

УДК

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИЙ ОТ ДЛИН СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

© 2008 С.С. Бацанов\*

*Центр высоких динамических давлений, Менделеево, Московская область**Статья поступила 9 июня 2007 г.*

Установлена зависимость в рамках уравнения Ми энергий связей в молекулах и кристаллах от межатомных расстояний вблизи положения равновесия с использованием силовых констант молекул и модулей упругости твердых тел. Для оценки сил отталкивания использовали для молекул функцию Морзе, а для ионных кристаллов — подход Борна—Ланде́.

**Ключевые слова:** молекула, кристалл, энергия связи, межатомное расстояние, силовая константа, модуль упругости, наследование структуры.

## ВВЕДЕНИЕ

Для изучения изменения характера химической связи при изменении термодинамических условий или при вариации состава в ряду родственных молекул и кристаллов необходимо знать, как зависит энергия связи при изменении ее длины вблизи положения равновесия. Учитывая сложность указанной задачи, часто используют приближенные выражения этой зависимости в виде уравнений типа

$$E = -A/R^n, \quad (1)$$

где  $A$  — константа вещества и структуры;  $R$  — межатомное расстояние;  $n$  принимают равным 1 для ионных кристаллов [1] и 2 для ковалентных тел [2]. По Филлипсу [3] энергия ковалентной связи должна быть пропорциональна  $R^{-2.5}$ . Однако в работах [4, 5] при использовании экспериментальных значений энергий и длин связей по уравнению (1) вычислено:  $n \approx 5$  для С—О, 3,3 для С—С,  $2 \div 7$  для связей М—О и  $n = 4,6$  для переходных металлов. В нашей статье [6] значения этого параметра, определенные по измерениям сжимаемости или изменениям энергии связи при нагревании металлов, колебались от 2 до 5 ( $\bar{n} = 3,8$ ) и от 1 до 2 ( $\bar{n} = 1,4$ ) соответственно, а для кристаллических соединений МХ значения  $n$ , вычисленные по измерениям сжимаемости, изменялись от 1 до 6,  $\bar{n} = 3,2$ .

Формула (1) может использоваться для интерпретации экспериментальных данных изоструктурных соединений и при изоморфном изменении их структур при близком характере связей. Однако при этом не учитывается изменение сил отталкивания при вариации межатомных расстояний, и потому значение  $n$  оказывается завышенным, что неизбежно скажется на количественных оценках с использованием этих величин для веществ другой структуры. Более корректной для описания потенциальной энергии химической связи является функция Ми [7]

$$E = -a/R^n + b/R^m, \quad (2)$$

где первый член характеризует притяжение, а второй — отталкивание;  $a$  и  $b$  — константы вещества; и  $m > n$ . Частными случаями такого выражения являются: потенциал Кратцера [8] для описания ковалентных связей, где  $n = 1$  и  $m = 2$ ; потенциал Борна—Ланде́ [9] для ионного

---

\* E-mail:

взаимодействия, где  $n = 1$  и  $m = 5 \div 12$ ; потенциал Леннарда-Джонса с  $n = 6$  и  $m = 12$  [10] для описания ван-дер-ваальсовых сил.

В уравнении (2) учитывается взаимодействие только ближайших атомов в молекулярных и атомных структурах, что оправдывается большей прочностью внутримолекулярных связей по сравнению с межмолекулярными контактами. В кристаллических структурах многочастичные взаимодействия атомов "учтены" в самих экспериментальных значениях длин и энергий связей, и поэтому, например, в уравнениях состояния, описывающих изоморфное сжатие вещества при высоких давлениях, используются только характеристики атомов, входящих в состав кристалла [11, 12].

Поскольку в химической связи всегда одновременно действуют силы притяжения и отталкивания, измерения любых физических характеристик молекул и кристаллов не дают информацию о параметрах  $m$  и  $n$  в отдельности, а только значения суммы  $(m + n)$  или произведения  $(m \cdot n)$  этих параметров [13]. В настоящей работе вычислены из экспериментальных данных значения параметра  $n$  уравнения (2) для случая  $m = 2n$ , соответствующего преобразованию уравнения Ми в функцию Морзе (см. [13]), хорошо описывающую ковалентные и молекулярные вещества, или использован коэффициент отталкивания Борна-Ланде́ для определения  $n$  в ионных кристаллах.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $n$ В УРАВНЕНИИ МИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ

При равновесном межатомном расстоянии ( $R_e$ ) силы притяжения и отталкивания равны, т.е.

$$-\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_e} = 0, \quad (3)$$

откуда получаем

$$\frac{na}{R_e^n} = \frac{mb}{R_e^m}, \quad (4)$$

что позволяет преобразовать уравнение (2) в форму

$$E = \frac{E_e}{n-m} \left[ n \left( \frac{R_e}{R} \right)^m - m \left( \frac{R_e}{R} \right)^n \right], \quad (5)$$

где индекс  $e$  означает равновесное состояние.

Поскольку силовая константа связи в двухатомной молекуле

$$f = \left( \frac{d^2E}{dR^2} \right), \quad (6)$$

двойное дифференцирование уравнения (5) по межатомному расстоянию при небольшом отличии  $R$  от  $R_e$  приводит к выражению

$$\frac{fR^2}{E_e} = mn. \quad (7)$$

Принимая  $m = 2n$ , получаем

$$n = \sqrt{\frac{fR^2}{2E_e}}. \quad (8)$$

В табл. 1—3 приведены значения силовых констант  $f$  (в мдин/Å) молекул типа  $A_2$  и  $MX$  из [14—17], энергии диссоциаций  $E$  в кДж/моль и длины связей  $R$  в Å из [18]. Для вычисления  $n$  по уравнению (7) все характеристики должны быть отнесены к изолированной молекуле. Практически, член  $fR^2/E_e$ , где все компоненты выражены в указанных выше единицах, надо умножить на 602,2, чтобы получить значение  $n$  при длине связи  $R$  в Å. Знание  $n$  определяет величину  $m$ . Независимые определения этих параметров для молекул  $H_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$  дали значения соответственно 1,5 и 3, 2,8 и 6, 3,0 и 5 [13], что равно или близко к нашим данным.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные характеристики ковалентных молекул и значения  $n$  функции Ми

$A_2$	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$n$	$A_2$	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$n$
H <sub>2</sub>	5,75	0,7414	436	1,5	V <sub>2</sub>	4,33	1,766	266	3,9
Li <sub>2</sub>	0,26	2,673	110	2,2	Nb <sub>2</sub>	4,84	2,078	529	3,4
Na <sub>2</sub>	0,17	3,079	72,0	2,6	N <sub>2</sub>	22,95	1,098	945	3,0
K <sub>2</sub>	0,10	3,924	53,2	2,9	P <sub>2</sub>	5,56	1,893	490	3,5
Rb <sub>2</sub>	0,08	4,170	48,9	2,9	As <sub>2</sub>	4,07	2,103	382	3,8
Cs <sub>2</sub>	0,07	4,648	43,9	3,2	Sb <sub>2</sub>	2,61	2,342	299	3,8
Cu <sub>2</sub>	1,33	2,220	195	3,2	Bi <sub>2</sub>	1,84	2,660	200	4,4
Ag <sub>2</sub>	1,18	2,530	163	3,7	O <sub>2</sub>	11,77	1,208	498	3,2
Au <sub>2</sub>	2,12	2,472	221	4,2	S <sub>2</sub>	4,96	1,889	425	3,5
B <sub>2</sub>	3,52	1,36	297	2,6	Se <sub>2</sub>	3,45	2,166	333	4,9
Al <sub>2</sub>	0,65	2,701	133	3,3	Te <sub>2</sub>	2,29	2,557	260	3,8
Ga <sub>2</sub>	0,56	2,06	111	2,5	Cr <sub>2</sub>	3,54	1,679	155	4,4
Y <sub>2</sub>	0,90	2,65	159	3,5	F <sub>2</sub>	4,70	1,412	159	4,2
C <sub>2</sub>	12,16	1,242	607	3,0	Cl <sub>2</sub>	3,23	1,988	243	4,0
Si <sub>2</sub>	2,15	2,246	319	3,2	Br <sub>2</sub>	2,46	2,281	193	4,5
Sn <sub>2</sub>	1,21	2,746	187	3,8	I <sub>2</sub>	1,72	2,666	151	4,9
Pb <sub>2</sub>	0,745	2,927	86,6	4,7	Fe <sub>2</sub>	1,48	2,02	111	4,0
Ti <sub>2</sub>	2,35	1,942	148	4,2	Ni <sub>2</sub>	1,36	2,155	200	3,1
Zr <sub>2</sub>	2,51	2,241	294	3,6	Pt <sub>2</sub>	2,66	2,208	303	3,6

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные характеристики молекулярных галогенидов и значения  $n$  функции Ми

$MX$	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$n$	$MX$	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$n$
HF	9,66	0,917	570	2,1	CsF	1,22	2,345	519	2,0
HCl	5,16	1,275	432	2,4	CsCl	0,756	2,907	441	2,1
HBr	4,12	1,414	365	2,6	CsBr	0,658	3,068	389	2,2
HI	3,14	1,609	298	2,9	CsI	0,543	3,315	337	2,3
LiF	2,48	1,564	577	1,8	CuF	3,34	1,747	413	2,7
LiCl	1,415	2,021	469	1,9	CuCl	2,31	2,051	383	2,8
LiBr	1,19	2,170	419	2,0	CuBr	2,07	2,173	334	3,0
LiI	0,962	2,392	345	2,2	CuI	1,74	2,338	289	3,1
NaF	1,76	1,926	519	1,9	AgF	2,51	1,983	354	2,9
NaCl	1,10	2,360	412	2,1	AgCl	1,855	2,281	341	2,9
NaBr	0,960	2,504	367	2,2	AgBr	1,66	2,393	293	3,1
NaI	0,763	2,792	304	2,4	AgI	1,465	2,545	234	3,5
KF	1,38	2,171	498	2,0	AuF	4,42	1,918	355	3,7
KCl	0,865	2,668	433	2,1	AuCl	2,60	2,199	302	3,5
KBr	0,702	2,825	380	2,1	AuBr	2,34	2,318	286	3,6
KI	0,612	3,050	325	2,3	AuI	2,12	2,472	277	3,7
RbF	1,29	2,269	494	2,0	TlF	2,33	2,084	441	2,6
RbCl	0,767	2,785	428	2,0	TlCl	1,43	2,485	373	2,7
RbBr	0,699	2,944	381	2,2	TlBr	1,25	2,618	334	2,8
RbI	0,577	3,170	319	2,3	TlI	1,04	2,814	274	3,0

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные характеристики молекулярных окислов и халькогенидов и значения  $n$  функции Ми

MX	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$n$	MX	$f$ , мдин/Å	$R$ , Å	$E$ , кДж/моль	$N$
CuO	3,08	1,724	279	3,1	SnO	5,62	1,832	529	3,3
CuS	2,16	2,051	273	3,2	SnS	3,53	2,209	460	3,4
CuSe	1,89	2,108	248	3,2	SnSe	3,06	2,326	401	3,5
CuTe	1,60	2,349	229	3,4	SnTe	2,44	2,523	292	4,0
BeO	7,51	1,331	440	3,0	PbO	4,55	1,922	382	3,6
BeS	4,13	1,742	372	3,2	PbS	3,02	2,287	337	3,8
MgO	3,50	1,748	338	3,1	PbSe	2,60	2,402	303	3,9
MgS	2,28	2,142	234	3,7	PbTe	2,09	2,595	251	4,1
CaO	3,61	1,822	383	3,1	CrO	5,82	1,621	435	3,2
CaS	2,24	2,320	338	3,3	CrS	4,51	2,071	331	4,2
SrO	3,40	1,920	415	3,0	MnO	5,15	1,648	369	3,4
SrS	2,09	2,440	339	3,3	MnS	2,87	2,068	301	3,5
BaO	3,79	1,940	559	2,8	FeO	6,82	1,619	406	3,6
BaS	2,20	2,507	400	3,2	FeS	3,63	2,04	319	3,8
NiO	5,04	1,627	390	3,2	PtS	4,24	2,04	407	3,6

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА  $n$  В УРАВНЕНИИ МИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Определение произведения параметров уравнения Ми для твердого тела может быть осуществлено с помощью экспериментального модуля объемной упругости ( $B$ ), который согласно Борну и Ланде [9] равен

$$B = V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right). \quad (9)$$

Двойное дифференцирование уравнения (5) по объему (при близких значениях  $R$  и  $R_e$ ) приводит к соотношению

$$\frac{9BV}{E} = mn, \quad (10)$$

где  $B$  выражено в Гпа;  $V$  — объем конденсированного вещества в см<sup>3</sup>/моль;  $E$  — энергия атомизации в кДж/моль.

Для вычисления  $n$  из уравнения (10) мы не использовали функцию Морзе, применимость которой к ионным кристаллам экспериментально не установлена, а воспользовались подходом Борна и Ланде для определения параметра  $m$  в кристаллических соединениях, который для ионов с электронной оболочкой типа He равен 5, типа Ne = 7, типа Ar и Cu<sup>+</sup> = 9, типа Kr и Ag<sup>+</sup> = 10, типа Xe и Au<sup>+</sup> = 12. Параметры  $n$  в табл. 4—6 определены с использованием борновских коэффициентов отталкивания  $m$  как среднеарифметическое значений для пары катион-анион. В случае металлов, атомные радиусы которых равны ковалентным радиусам, увеличенным поправкой на координационное число, химические связи в них являются ненаправленными ковалентными, и мы также использовали в расчетах "ковалентное" выражение  $m = 2n$ . В табл. 4—6 приведены необходимые экспериментальные данные и результаты вычислений  $n$  для кристаллов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Приведенные данные показывают, что для молекул параметр  $n$  уравнения Ми больше, чем в кристаллах такого же состава, что он увеличивается при повышении валентности элементов и при переходе от  $a$ - к  $b$ -подгруппам, что согласуется с общепринятыми представлениями о влиянии структуры и ионности связи на характер функции  $E = f(R)$ .

Т а б л и ц а 4

*Экспериментальные характеристики и значения  $n$  функции Ми для металлов*

M	$B_0$	$V_0$	$E$	$n$	M	$B_0$	$V_0$	$E$	$n$
Li	11,8	13,02	159,3	2,1	Ge	75,8	13,64	374,5	2,8
Na	6,5	23,65	107,3	2,5	Sn	54,2	16,29	301,2	2,6
K	3,0	45,61	89,0	2,6	Pb	43,9	18,27	195,2	3,1
Rb	2,3	55,92	80,9	2,7	Ti	105	10,62	473,6	2,3
Cs	1,8	69,74	76,5	2,7	Zr	89	14,02	610,0	1,8
Cu	142	7,11	337,6	3,7	Hf	109	13,50	619,2	1,8
Ag	116	10,27	284,1	4,3	V	160	8,38	514,2	2,6
Au	171	10,22	368,2	4,6	Nb	170	10,88	721,3	2,3
Be	119	4,88	324	3,2	Ta	195	10,85	781,6	2,0
Mg	35	14,00	146,4	4,3	Cr	180	7,23	397,5	3,3
Ca	17,6	26,28	178,2	2,6	Mo	267	9,38	658,5	3,4
Sr	11,7	33,92	164,0	2,2	W	322	9,55	851,0	2,7
Ba	9,3	37,94	182	1,4	Mn	158	7,35	283,3	4,1
Zn	56	9,16	130,4	3,9	Tc	281	8,61	656,9	3,3
Cd	43	12,91	111,8	4,5	Re	368	8,85	774,9	3,1
Hg	36	13,95	61,4	6,1	Fe	170	7,10	415,5	2,9
B	187	4,62	560	2,8	Co	199	6,67	428,4	3,1
Al	75,2	10,00	329,7	3,3	Ni	183	6,58	430,1	2,8
Ga	56	11,73	272	2,4	Ru	316	8,17	651,4	3,6
In	42	15,76	242,7	2,4	Rh	269	8,23	553,1	3,6
Tl	34	17,11	181,0	2,4	Pd	184	8,85	376,6	3,9
Sc	60	15,06	377,9	2,4	Os	410	8,38	788,3	3,3
Y	40	19,98	424,7	1,7	Ir	364	8,52	669,4	3,5
La	22,6	22,53	431,0	0,9	Pt	280	9,10	564,8	3,4
C	456	3,416	716,6	3,9	Th	60	19,85	575,3	1,5
Si	97,8	12,06	450,0	3,4	U	113	12,48	523,0	2,0

Т а б л и ц а 5

*Экспериментальные характеристики кристаллических соединений  $M^I X^{VII}$  и значения  $n$  функции Ми*

MX	$B_0$ , ГПа	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$U$ , кДж/моль	$n$	MX	$B_0$ , ГПа	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$U$ , кДж/моль	$n$
LiF	73,0	9,826	855	1,3	CsF	25,0	32,65	709	1,1
LiCl	32,4	20,44	689	1,2	CsCl	18,2	42,05	641	1,0
LiBr	24,7	25,06	622	1,2	CsBr	15,7	47,72	594	1,0
LiI	19,2	32,52	537	1,2	CsI	12,3	57,40	530	1,0
NaF	48,0	14,98	763	1,2	CuCl	39,3	23,78	616	1,5
NaCl	25,3	27,01	640	1,2	CuBr	38,7	27,74	552	1,8
NaBr	20,9	32,15	580	1,2	CuI	35,5	33,22	510	2,0
NaI	16,5	40,83	502	1,3	AgF	61	17,93	569	2,0
KF	31,7	23,01	726	1,1	AgCl	43,9	25,72	533	2,0
KCl	18,2	37,52	647	1,0	AgBr	40,6	28,99	497	2,1
KBr	15,8	43,22	595	1,1	AgI	24,0	40,83	454	1,8
KI	12,2	53,10	528	1,0	TlF	19,1	26,10	581	0,8
RbF	27,7	26,87	719	1,1	TlCl	23,5	34,15	508	1,3
RbCl	16,7	42,91	644	1,0	TlBr	21,6	37,85	467	1,4
RbBr	14,1	48,47	591	1,0	TlI	17,1	46,58	413	1,4
RbI	11,3	59,58	517	1,1					

Экспериментальные характеристики кристаллических соединений типа  $M^{\text{II}}X^{\text{VI}}$  и  $M^{\text{III}}X^{\text{V}}$   
и значения  $n$  функции  $Mn$

MX	$V_0$ , ГПа	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$U$ , кДж/моль	$n$	MX	$V_0$ , ГПа	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$U$ , кДж/моль	$n$
BeO	228	8,12	1182	2,3	SnTe	35,9	37,38	568	1,9
BeS	105	17,30	836	2,8	PbO	31	23,89	669	1,0
BeSe	92,2	20,41	717	3,1	PbS	53	31,47	573	2,5
BeTe	66,8	26,68	667	2,8	PbSe	50,0	34,54	515	2,7
MgO	163	11,24	998	2,4	PbTe	40,1	40,44	467	2,6
MgS	78,9	21,06	739	2,5	MnO	155,3	13,22	917	2,5
MgSe	55,2	24,55	662	2,2	MnS	72	26,58	775	2,5
MgTe	60,6	31,05	571	3,1	MnTe	54	30,07	611	2,3
CaO	114	16,76	1062	2,0	FeO	174	12,04	926	2,5
CaS	64	27,64	937	1,9	FeS	73	18,26	797	1,7
CaSe	51	31,30	770	2,0	NiO	191	10,96	882	2,7
CaTe	42	38,67	687	2,0	NiS	156	16,50	798	3,2
SrO	91	20,44	1004	2,0	NiTe	103	21,89	702	2,7
SrS	58	32,64	913	2,0	BN	380	7,118	1299	3,1
SrSe	45	36,44	784	1,9	BP	173	14,12	999	3,1
SrTe	40	44,47	691	2,1	BAs	148	16,39	907	3,2
BaO	68,5	25,59	979	1,7	AlN	200	12,54	1113	2,9
BaS	55,6	39,11	917	2,0	AlP	86	24,30	827	2,8
BaSe	41,5	43,06	800	1,8	AlAs	77	26,97	745	2,6
BaTe	35,8	51,64	711	1,9	AlSb	56	34,77	652	2,8
ZnO	141,4	14,25	730	3,1	GaN	188	13,70	907	3,2
ZnS	76,3	23,79	614	3,0	GaP	88,3	24,38	697	3,1
ZnSe	64,0	27,30	548	3,0	GaAs	75,0	27,20	667	2,9
ZnTe	50,0	34,20	465	3,1	GaSb	56	34,08	587	2,8
CdO	140	15,55	619	3,7	InN	144	18,64	683	4,2
CdS	64,3	29,86	551	3,3	InP	72,9	30,43	630	3,3
CdSe	55,0	33,34	480	3,4	InAs	58,4	33,48	606	2,9
CdTe	43,7	40,91	401	3,6	InSb	46,2	40,93	542	2,8
HgO	45	19,19	401	2,0	ThN	175	20,76	1439	2,4
HgS	68,6	30,20	369	4,8	ThP	137	29,78	1240	2,8
HgSe	53,8	33,73	352	4,2	UN	203	17,59	1284	2,6
HgTe	45,5	40,00	314	4,3	UP	102	26,62	1104	2,1
SnO	27,4	20,98	831	0,9	UAs	90	29,02	1044	2,0
SnS	63,7	29,01	685	2,6	USb	72,7	35,9	930	2,1
SnSe	50,3	32,55	619	2,4					

Найденные зависимости можно использовать для решения структурно-химических задач, например для интерпретации генезиса структур кристаллических соединений. В [19—22] отмечена их своеобразная "наследственность", когда атомы неметаллов внедряются в пустоты структуры металлов, изменяя расстояния при сохранении исходного структурного мотива в конечном продукте. Если эта модель верна и в металлах свободные валентные электроны сосредоточены в межатомных пустотах, то атомы X, попадая в них, просто присоединят к себе электроны, т.е. теплота образования MX должна быть близка к средству электронов  $A(X)$ . В табл. 7 приведены значения межатомных расстояний M—M в металлах подгрупп 1a и 1b ( $R_{MM}^c$ ) и в их

Т а б л и ц а 7

Расстояния М—М (Å) в металлах и кристаллах МХ ( $R_{MM}$ ), энергия деформации металлической подрешетки ( $\Delta E$ ), теплота образования МХ ( $\Delta H_f$ ) и сродство к электрону ( $A^*$ ) атомов Х (кДж/моль)

МХ	$R_{MM}^c$	$R_{MM}$	$\Delta E$	$A^*$	$\Delta H_f$
LiCl	3,040	3,634	15,6	344	409
LiBr		3,890	26,0	331	351
LiI		4,243	40,4	299	270
NaCl	3,709	3,988	3,0	347	411
NaBr		4,226	8,3	349	361
NaI		4,577	17,9	322	288
KCl	4,616	4,450	0,9	359	436
KBr		4,664	0,1	357	394
KI		4,996	3,1	336	328
RbCl	4,941	4,653	2,5	358	435
RbBr		4,846	0,2	357	395
RbI		5,192	1,3	338	334
CsCl	5,318	4,905	4,5	356	443
CsBr		5,110	1,0	356	406
CsI		5,414	0,2	339	347
CuCl	2,556	3,822	202,4	158	156
CuBr		4,024	223,4	134	106
CuI		4,273	244,3	95	68
AgCl	2,889	3,924	152,2	208	127
AgBr		4,083	170,2	187	100
AgI		4,577	211,0	129	62

галогенидах МХ ( $R_{MM}$ ), а также разницы  $\Delta E = E_c - E$ , где значения  $E_c$  взяты из табл. 4, а значения  $E$  вычислены для измененных расстояний по уравнению (5) при условии  $m = 2n$ :

$$E = E_c \left( \frac{R_{MM}^c}{R_{MM}} \right)^n \left[ \left( \frac{R_{MM}^c}{R_{MM}} \right)^n - 2 \right]. \quad (11)$$

Значение  $\Delta E = E_c - E$ , вызванное изменением расстояний атомов в металлической подрешетке, нужно вычесть из величины сродства к электрону атома галогенов ( $A$ ) в валентном состоянии (для хлора, брома и иода 360,0, 344,4 и 339,6 кДж/моль соответственно [23, 24]), чтобы получить эффективное сродство к электрону атомов галогенов, внедренных в структуру металла,  $A^*$ . Как можно видеть из таблицы, несмотря на примитивность такой модели (все валентные электроны металлов присоединяются к атомам галогенов, а размер атомов металлов при образовании ионной связи не изменяется), значения  $A^*$  имеют правильный порядок цифр, отличаясь в среднем от  $\Delta H_f$  (МХ) на 15 %, что для термохимического обоснования "наследственности" структур можно считать вполне приемлемым.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустинский А.Ф. // Журн. общ. хим. – 1943. – 13. – С. 497 – 512.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: Мир, 1983.
3. Phillips J.C. // Rev. Modern Phys. – 1970. – 42. – P. 317 – 356.
4. Housecroft C.E., Wade K., Smith B.C. // Chem. Commun. – 1978. – P. 765 – 766.
5. Huges A.K., Wade K. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – 197. – P. 191 – 229.
6. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. – 2002. – 47. – С. 748 – 750.
7. Mie G. // Ann. Physik. – 1903. – 11. – S. 657.
8. Kratzer A. // Z. Physik. – 1920. – 3. – S. 289.

9. Born M., Landé A. // Verh. Dtsch. Physik. Ges. – 1918. – **20**. – S. 210 – 216.
10. Lennard-Jones J.E. // Proc. Roy. Soc. – 1925. – **A107**. – P. 636.
11. Schlosser H., Ferrante F., Smith J.R. // Phys. Rev. – 1991. – **B44**. – P. 9696 – 9699.
12. Holzapfel W.B. // Z. Krist. – 2001. – **216**. – S. 473 – 488.
13. Moelwyn-Huges E.A. Physical Chemistry. – L.: Pergamon Press, 1961.
14. Fang L., Chen X., Shen X. et al. // Физ. низк. темп. – 2000. – **26**. – С. 1011 – 1015
15. Jules J.L., Lombardi J.R. // J. Phys. Chem. – 2003. – **A107**. – P. 1268 – 1273.
16. Balfour W.J., Cao J., Jensen R.H., Li R. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **385**. – P. 239 – 243.
17. Бацанов С.С. // Журн. физич. химии. – 2005. – **79**. – С. 844 – 850.
18. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
19. Бацанов С.С. // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**. – С. 883 – 888.
20. O'Keefe M., Hyde B.G. // Structure and Bonding – 1985. – **61**. – P. 79 – 144.
21. Vegas A., Jansen M. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 38 – 51.
22. Vegas A., Santamaria-Perez D. // Z. Krist. – 2003. – **218**. – P. 466 – 469.
23. Hinze J., Jaffe H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – **84**. – P. 540 – 546.
24. Hinze J., Jaffe H.H. // J. Phys. Chem. – 1963. – **67**. – P. 1501 – 1506.