

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.Е. АРБУЗОВА КАЗАНСКОГО
НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

КОНТРОЛЬНЫЙ ПИСЬМЕННЫЙ ПЕРЕВОД НАУЧНОГО ТЕКСТА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition © 2010 P.W. Atkins, T.L.
Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong All rights reserved.

ISBN 978-1-42-921820-7

Published in Great Britain by Oxford University Press This edition has been authorized
by Oxford University Press for sale in the United States and Canada only and not for export
therefrom. First printing W. H. Freeman and Company, 41 Madison Avenue, New York, NY

10010 www.whfreeman.com

Page numbers:75-76;101-104

Выполнил:

аспирант лаборатории МКС

Сахапов Ильяс Фаридович

Научный руководитель:

Д.х.н., доцент, в.н.с. лаборатории МКС

Яхваров Дмитрий Григорьевич

Проверил:

доцент кафедры «Иностранные языки

в профессиональной коммуникации»

Казанского национального исследовательского
технологического университета

Романов Дмитрий Александрович

Казань 2015

Сплавы (75 – 76 страница)

Сплав – смесь металлических элементов приготовлена смешиванием расплавленных компонентов и затем охлаждением смеси с образованием металлического твердого тела. Сплавы могут быть гомогенными – твердыми растворами, в которых атомы одного металла распределены беспорядочно по атомам другого, или это может быть соединения определенного состава и внутренней структуры. Сплавы типично образуются из двух электроположительных металлов так, что они скорее всего располагаются в районе нижнего левого угла на треугольнике Кетелаара.

Твердые растворы классифицируются как твердые растворы замещения или как промежуточные растворы. Твердые раствор замещения – твердый раствор, в котором атомы растворенного металла занимают некоторые участки атомов металла – растворителя. (рис 3.26, а) Твердый раствор внедрения – твердый раствор, в котором атомы занимают промежутки (полости) между атомом растворителя (рис. 3.26в) Однако это различие не обязательно фундаментальное, потому что промежуточные атомы располагаются в определенном потоке (рис. 3.26 с), и поэтому могут рассматриваться как замещенные версии другой структуры. Некоторые классические примеры сплавов: латунь (до 38 атомных процентов Zn в меди), бронза (металлы другие нежели Zn или Ni в меди, литая бронза, например, это 10 атомных процентов олова и 5 процентов свинца) и нержавеющая сталь (около 12 атомных процентов хрома в железе).

Твердые растворы замещения.

Основные моменты: в твердом растворе замещения происходит замещение одного типа атомов металла в структуре другими.

Твердые растворы замещения обычно образуются, когда 3 критерия выполняются:

- 1.) Атомный радиус элементов составляет примерно 15% друг друга.
- 2.) Структуры кристаллов двух чистых металлов схожи, иначе было бы более вероятным образование соединений, где электроны переносятся между частицами.
- 3.) Электроположительный характер двух компонентов сходен, в противном же случае, формирование соединения, в котором электроны передаются между собой, было бы более возможно

Таким образом, хотя натрий и калий химически подобны и имеют ОЦК структуры, атомный радиус натрия равен 191 пикметров, то на 19 % меньше, чем у калия (235 пм), и два металла не образуют твердый раствор. Медь и никель, однако, двое соседей из нижнего d-уровня, имеют похожий электроположительный характер, подобные кристаллические структуры (оба КПК), и подобные атомные радиусы (Ni 125pm., Cu128

pm, только на 2,3% различие), и образуют продолжительный ряд твердых растворов, в диапазоне от чистого никеля, до чистой меди. Цинк, другой сосед меди из 4 периода, имеет подобный атомный радиус (137 pm, на 7% больше), но они образуют ГПУ, не КПК. Например, цинк и медь образуют твердые растворы, известные как «альфа-латуни» состава $Cu_{1-x}Zn_x$ с $x =$ от 0 до 0,38 и той же структуры как чистая медь.

Твердые растворы внедрения неметаллов.

Ключевые моменты: в твердом растворе внедрения, добавленные маленькие атомы занимают пустоты в решетке первоначальной структуры металлов.

Твердые растворы внедрения, часто образованные между металлическими и маленькими атомами (такими как бор, углерод и азот), могут замещать пустоты внутри структуры. Маленькие атомы входят в твердую структуру гостя с сохранением кристаллической структуры исходного металла и без перекося электронов ионных частиц. Существует либо простое целочисленное отвлечение металла и атомов внедрения (такие как карбид вольфрама) или маленькие атомы распределены беспорядочно по доступным участкам или пустотам в структуре между упакованными атомами. Первоначальные вещества – настоящие вещества и последние, могут быть рассмотрены как твердые растворы внедрения, или в расчете на разновидность атомного соотношения двух элементов, нестехиометрические вещества. (секция 3,17)

Рассмотрение размеров может помочь решить, где произойдет вероятно, образование твердого раствора внедрения. Т.о., самый большой растворенный атом, который может входить в плотноупакованное твердое вещество без искажения структуры, предпочтительно тот, который подходит по размерам к октаэдрической полости, которая, как мы видим, имеет радиус 0,414r. Для маленьких атомов, таких как бор, углерод или азот, атомные радиусы возможного металлического центра, такие как у d-металлов, важный класс материалов такого типа состоит из карбоновых сталей, в которых атомы углерода занимают некоторые из октаэдрических полостей ОЦК решетки железа. Карбоновые стали содержат от 0,2 до 1,6 атомных процентов углерода. С увеличением содержания углерода они становятся прочнее и тверже, но менее ковкими.

Интерметаллиды.

Ключевые моменты: интерметаллиды – это сплавы, в которых образованная структура отличается от структуры одного из металлических компонентов. Есть материалы, образованные из 2х металлов, которые рассматривают как истинные соединения, несмотря на схожесть в электроположительной природе. Например, когда некоторые жидкие смеси металлов охлаждены, они образуют фазы с определенными структурами, которые часто не связаны с первоначальной структурой. Эти фазы называются интерметаллидами.

Они включают *бета*-латуни (CuZn), соединения состава MgZn_2 , Cu_3Au , NaTl и $\text{Na}_5\text{Zn}_{21}$. Имейте в виду, что некоторые из этих интерметаллидов содержат более электроположительный металл в комбинации с менее электроположительным металлом (как например цинк и натрий) и в треугольнике кетелаара располагается над истинными сплавами. Такие комбинации называются цинтл фазами. Эти соединения не полностью ионные (хотя они часто хрупкие) и имеют некоторые металлические свойства, включающие металлический блеск. Классический пример Цинтл – фазы – KGe , структура которого показана на рисунке 3.28

Электронная структура твердых тел (101 – 104)

В предыдущих разделах были рассмотрены концепции, связанные со структурами и энергетическими свойствами ионных твердых тел, в которых необходимо рассматривать почти бесконечное количество ионов и взаимодействия между ними. Аналогично понимание электронных структур твердых тел и полученные свойства таких как электрическая проводимость. Магнитные свойства и другие оптические эффекты, нужны для рассмотрения взаимодействия электронов друг с другом и рассмотрения широкого множества ионов. Один простой подход заключается в отношении твердого тела к одной крупной молекуле и к расширению идей теории молекулярных орбиталей, которая представлена во второй главе, до очень большого числа орбиталей. Подобные концепции использованы в последующих главах для понимания других ключевых свойств большого трехмерного потока электронно-взаимодействующих центров, таких, как ферромагнетизм, сверхпроводимость и цвета твердых тел.

Проводимость неорганических твердых тел.

Металлический проводник – вещество с электрической проводимостью, которая уменьшается с увеличением температуры, а полупроводник – вещество с электрической проводимостью, которая увеличивается с увеличением температуры.

Теория молекулярных орбиталей маленьких молекул может быть расширена до расчета свойств твердых тел, которые являются агрегатами почти бесконечного числа атомов. Такой подход поразительно удачен для описания металлов; он может быть использован для объяснения свойственного и характеристического блеска, хорошей электрикой и термической проводимостью и ковкостью. Все эти свойства происходят от способности атомов отдавать электроны в «общее море». Блеск и электрическая проводимость произрастают от подвижности электронов, действием либо осциллирующего электрического поля, падающего луча, либо от разности потенциалов. Высокая термическая проводимость – это такие результаты движения электронов, потому что электроны могут сталкиваться с вибрирующими (колеблющимися) атомами, получать

его энергию и переходить в любой другой атом твёрдого тела. Простота, с которой металлы могут быть механически деформированы – другой аспект электронной подвижности, потому что «электронное море» может быстро подрегулировать деформацию твёрдого тела и продолжить связывать атомы вместе.

Электронная проводимость – так же характеристика полупроводников. Критерий различия металлического проводника от полупроводников – температурная зависимость электрической проводимости. Есть так же случаи (но не критерии различия), где проводимости металлов при комнатной температуре больше чем у полупроводников. Типичные значения даны на рисунке 3.60. Твёрдый изолятор – субстанция с очень низкой электрической проводимостью. Однако, когда проводимость может быть измерена, было определено, что она увеличивается с увеличением температуры, так же, как и у полупроводников. Поэтому для некоторых целей возможно пренебрежение классификацией изолятора. И можно называть все твёрдые тела либо металлами, либо полупроводниками. Полупроводники – особый класс материалов, который имеет нулевое электрическое сопротивление ниже критической температуры. Связи, образованные перекрыванием атомных орбиталей. Центральной идеей, лежащей в основе электронных структур твёрдых тел, являются валентность электронов, поставляющихся атомами, разбросанными по всей структуре. Эта концепция выражается более формально созданием простого расширения теории молекулярных орбиталей, в которой с твёрдыми телами обращаются как с бесконечно большими молекулами. В физике твёрдого тела, этот подход называется приближение местных связей. Описание этого термина в отношении делокализованных электронов может быть также использовано для описания неметаллических соединений. Поэтому мы начнем показывать, как металлы описываются методом молекулярных орбиталей. Когда уровень состоит только из двух атомов, есть связывающая и не связывающая молекулярная орбиталь. Когда третий атом присоединяется к ним, образуется три молекулярные орбитали. Центральная орбиталь набора – несвязывающая и две внешние, имеющие меньшую и большую энергию соответственно. Орбиталь, с меньшей энергией не имеет узлов с соседними атомами. Орбиталь с высшей энергией образует узел с парой соседних. Оставшиеся орбитали имеют последовательно 1,2, ... межъядерные узлы и соответствующий диапазон энергии между двумя противоположными орбиталями.

Общая ширина уровня, которая остается конечной, если N стремится к бесконечности, то зависит от силы взаимодействия соседних атомов. Чем больше сила взаимодействия (в широком смысле чем больше степень перекрывания соседних атомов), тем больше энергия связывающих и не связывающих орбиталей. Однако, какое бы ни было число

атомных орбиталей использовано для образование молекулярных орбиталей, существует только конечный разброс по орбитальным энергиям. Из этого следует, что разделение энергии между соседними орбиталями должно достигать нуля, по мере того, как N достигает бесконечности, иначе диапазон орбитальных энергий может быть конечным. Т.о. зона состоит из исчисляемого числа, но почти последовательного континуума уровней энергии. Описанные уровни – образованы из s орбиталей и называются s уровни. Если p орбитали доступны, то p уровень может быть получен перекрыванием. Так как p орбитали находятся выше по энергии, чем s орбитали той же валентной оболочки между s и p уровнями есть энергетическая щель. Однако, когда уровни охватывают широкий диапазон ж-ий и атомные энергии s и p уровней похожи (как часто происходит) из этого следует, что два уровня перекрываются. D -уровень аналогично образуется перекрыванием d -орбиталей. Образование уровней не ограничено для одного типа АО и уровни могут быть образованы в соединениях путем комбинации разного типа орбиталей, например d -орбитали атомов металла могут перекрываться с p орбиталями соседних атомов.

Уровень Ферми.

Уровень Ферми – наивысший занятый энергетический уровень в твердых соединениях при $T=0$.

При $T=0$, электроны занимают индивидуальные молекулярные орбитали на уровнях в соответствии с принципом заполнения. Наивысшая заполненная орбиталь при $T=0$ – Уровень Ферми- лежит рядом с серединой уровня. Когда уровень не полностью заполнен, электроны близкие к уровню Ферми могут быть легко перенесены на ближайшие пустые уровни. Как результат, они подвижны и могут двигаться относительно стабильно по твердому телу и вещество – электрический проводник.

Твердое тело 0 практически металлический проводник. Мы вводили критерии металлической проводимости и уменьшение электрической проводимости регулируется возбуждением электронов выше Ферми уровня конкурирующий эффект может быть определен пока мы знаем, что способность электрона переходить гладко через твердое тело по уровню проводимости. Зависит от однородности объединения атомов. Атом, колеблющийся бурно на стороне эквивалентен. На чистоте, которая портит порядок в орбиталях. Уменьшение однородности уменьшает способность электронов путешествовать от одного угла твердого вещества к другому, так что проводимость твердого тела меньше чем при $T=0$. Если мы считаем, что электрон двигался через твердое тело то мы бы, сказали, что он рассеян атомными колебаниями.

Рассеяние носителя увеличивается с увеличением температуры, по мере того, как колебание решетки увеличиваются, увеличение относится к рассмотренной обратной температурной зависимости проводимости металлов.

Плотности состояний.

Плотность состояний неоднородная через связь, в больших случаях состояния наиболее плотные, близки к центру зоны числа энергетических уровней – энергетический диапазон. Разделенный шириной диапазон называется плотностью состояния. Плотность состояния неоднородная через зону, потому что энергетические уровни, собранные вместе, более близко при некоторых энергиях, чем другие. Это изменение, кажущееся даже в одном объеме, для сравненного с его краями центры уровня относительно разбросанные по орбиталям. (как это видно на рисунке 3.63). В трех измерениях изменение в плотностях состояний более похоже на то, что изображено на рисунке 3,69, с наибольшей плотностью состояний, вблизи центра уровня, и с наименьшей плотностью по краям. Причина этого поведения может быть отнесена к числу путей образования определенных линейных комбинаций атомных орбиталей. Существует еще один путь образования полностью связывающий молекулярных орбиталей (нижней край зоны) и только один путь образования полностью не связывающей орбитали (верхний край). Однако, есть способы (в трехмерном потоке атомов) образования МО с энергией соответствующей внутренне стороне зоны. Плотность состояний равна нулю на ширине запретной зоны – здесь нет энергетических уровней в этой зоне. В определенных особых случаях, однако, полная зона и пустая зона может совпадать по энергии, но с нулевой плотностью состояний и их сопряжением (рисунок 3.70). Твердые вещества со структурой этой зоны – полуметаллы. Важный пример – графит, который является полуметаллом в направлениях, параллельных плоскостям атомов углерода.

Изоляторы.

Твердое тело является изолятором в случае, когда имеется достаточное количество электронов для заполнения уровня полностью имеется значительная энергетическая зона, до того, как пустая орбиталь становится доступной. В кристалле хлорида натрия, например, хлор минус ион находится в контакте с их $3s$ и $3p$ валентные орбитали перекрываются с образованием узкой зоны, содержащей $4N$ уровни. Ионы натрия плюс, так же почти в контакте и так же образуют зону. Электроотрицательность хлора на много больше натрия, то уровень хлора лежит гораздо ниже уровня натрия, и ширина запретной зоны примерно равна 7 eV . Общее число $8N$ электронов размещено 7 от каждого атома хлора, и 1 от каждого атома натрия. Эти $8N$ электронов входят в нижнюю зону хлора, заполняют её и оставляют зону натрия пустой. Так как энергия термического движения

доступна при комнатной температуре где kT примерно равны $0,03 \text{ eV}$ (k - константа Больцмана), очень мало число электронов имеет достаточную энергию для заполнения орбиталей с уровня натрия.

В изоляторе уровень с наивысшей энергией, который содержит электроны (при $T = 0$) обычно называется валентной зоной. Есть следующая более зона (которая пустая при $T = 0$) – называется зоной проводимости. На NaCl зона отличная от хлор-орбиталей – валентная зона и зона, отличная от орбиталей натрия – зона проводимости.

Мы обычно считаем, что ионные или молекулярные твердые тела содержат дискретные ионы или молекулы. В отношении только что приведённой картины, однако, они могут быть рассмотрены как носители структуры зоны. Две картины могут быть наложены, потому что есть возможность, что полностью заполненная зона эквивалентна сумме плотностей локализованных электронов. NaCl , например, полная зона построенная из орбиталей хлора, эквивалентна наборам дискретных хлор с минусом ионов.

Полупроводимость.

Характеристические, физические свойства полупроводника таковы, что электрическая проводимость увеличивается с увеличением температуры. При комнатной температуре проводимости полупроводников – типично промежуточным между проводимостью металлов и изоляторов. Разделительная черта между изоляторами и полупроводниками зависит от размера ширина запретной зоны. (таблица 3,13); сама по себе, проводимость ненадежный критерий, потому что по мере увеличения температуры, данное тело может иметь низкую промежуточную и высокую проводимость. Значения ширины запретной зоны берутся как определяющие полу проводимости в большей степени чем изоляция, зависящая от рассмотренного применения.