

УДК 543.4:544.2

Д. И. Куликова

МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ Р-ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Ключевые слова: кластеры, молекулярные структуры, квантово-размерные эффекты.

Рассмотрены влияние химической связи между атомами р-элементов V группы на структуру кластеров, их свойства в твердом, жидком, газообразном состояниях. Обобщены зависимость структуры и устойчивости кластерных единиц Э₂, Э₄ от электронной структуры и размера атома, от типа взаимодействия между ними, изменения различия в энергии валентных ns- и –np-орбиталей атома. Работа представляет интерес с целью получения кластеров различной структуры и свойств, многокомпонентных сплавов различного типа, электролитических покрытий сурьмы аморфной и кристаллической структуры, комплексных соединений в бионеорганической, органической, металлорганической химии, их применения в наукоемком высокотехнологичном производстве.

Keywords: clusters, molecular structure, quantum size effects.

The effect of the chemical bond was considered between the atoms of p-elements of V group on the structure of the clusters and their properties in the solid, liquid and gaseous states. Summarizes the dependence of the structure and stability of the cluster units Э₂, Э₄ on the electronic structure and the size of the atom, the type of interaction between them, the change in the difference in the energy of the valence ns-and-np-orbitals of the atom. The work is of interest in order to obtain clusters with different structures and properties of various types of multi-component alloys, electroplating antimony amorphous and crystalline structures of complexes in bioinorganic, organic, metal-organic chemistry, and their applications in high-end manufacturing.

Систематизация знаний о связях между атомами металл - металл в химии непереходных элементов развивают представления о химической связи, периодичности их свойств и необходимы для изучения направленного влияния на свойства новых функциональных материалов, их получение [1]. Использование современной квантово-механической теории электронного строения атомов, молекул, ионов позволяет обосновать особенности химии элементов, периодичность их свойств, термодинамические и кинетические свойства соединений.

Квантово-размерные эффекты молекулярных структур Э₂, Э₄ р-элементов V группы зависят от особенностей электронной конфигурации их атомов. Различие свойств молекулярных структур Э₂, Э₄ в пятой группе элементов обусловлено немонотонным характером, проявлением вторичной периодичности в изменении радиусов атомов, различия в энергии валентных ns- и –np-орбиталей ($\Delta E = E_{np} - E_{ns}$), энергии ионизации, сродства к электрону при переходе от азота к висмуту [2-4] (табл. 1).

С увеличением заряда ядра атомов р-элементов пятой группы (табл. 1) при одинаковой структуре их внутренних электронных слоев происходит немонотонное увеличение радиусов атомов (Δr), уменьшение энергии ионизации, увеличение значения $\Delta E = E_{np} - E_{ns}$ от азота к висмуту, что приводит к «инертности» 6s² электронов атома висмута.

Использование кластеров сурьмы в качестве ультрадисперсных проводников обусловлено тем, что они обладают новыми уникальными электрическими и оптическими эффектами. Как известно, в

ряду р-элементов пятой группы металлические признаки простых веществ увеличиваются. Сурьма проявляет свойства полупроводникового элемента во многих важнейших соединениях, некоторые модификации фосфора и мышьяка также обладают полупроводниковыми свойствами. Полупроводниковые свойства мышьяка и сурьмы зависят от их агрегатного состояния, свойств и структуры простого вещества. Электропроводность элементов (Hg=1) в ряду мышьяк – сурьма – висмут уменьшается [5]. В твердом состоянии электросопротивление висмута и сурьмы значительно выше, чем в жидком состоянии. Висмут, проявляя металлические свойства, образует важнейшие многокомпонентные сплавы различного назначения с более близкими ему по свойствам, с сурьмой и мышьяком.

Таблица 1 - Основные характеристики свойств атомов элементов р-элементов пятой группы

Элемент	⁷ N 2s ² 2p ³	¹⁵ P 3s ² 3p ³	³³ As 4s ² 4p ³	⁵¹ Sb 5s ² 5p ³	⁸³ Bi 6s ² 6p ³
E ₁ , эВ	14,02	10,49	9,82	8,64	7,29
₀ r, А	0,74	1,10	1,21	1,41	1,52
Δ r	0,40		0,11	0,20	0,11
Δ E, эВ	5,85	5,66	6,79	6,51	10,88
ЭО (По Полингу)	3,06	2,06	2,20	1,82	1,67
Ширина Запрещ. зоны, Δ E', эВ	-	P _(черн) 1,5	As _(сер) 1,2	Sb _(сер) 0,12	-
Электро- проводность (Hg=1)	-	-	2,7	2,5	0,8

Кинетика и механизм формирования частиц, структурная самоорганизация молекулярных кластеров Э₂, Э₄ р-элементов V группы обуславливают их различную устойчивость, физико-химические свойства, агрегатное состояние. Основные характеристики структурных единиц Э₂, Э₄ представлены в табл. 2 [2, 6, 8].

Таблица 2 - Основные характеристики молекулярных кластеров Э₂ и Э₄

Э ₂ (линейная структура)	N ₂	P ₂	As ₂	Sb ₂	Bi ₂
Энергия диссоциации Э ₂ , кДж/моль	953	485	395	293	180
d _{Э-Э} , нм	0,110	0,189	0,251	0,287	0,310
Э ₄ (тетраэдр. структура)	N ₄	P ₄	As ₄	Sb ₄	Bi ₄
Энергия образования Э ₄ , кДж/моль	-	1203,84	1003,2	881,98	581,81
d _{Э-Э} , нм	-	0,221	0,244	-	-
T _{пл} , °C	-	44,1 (α – форма)	814	603,5	271,3
Плотность, г/см ³	-	1,82	5,777	6,6888	9,798

Физико-химические свойства молекулярных структур Э₂ обусловлены значительным уменьшением величины энергии связи (табл. 2) от N₂ в которой атомы связаны тройной ковалентной связью к P₂, в которой ковалентная связь немного более, чем одинарная за счет дополнительного π-взаимодействия. Свойства N₂ как основного элемента биоты обусловлены его химической инертностью, заметная термическая диссоциация молекулы N₂ на атомы наступает лишь свыше 3000⁰C. Величина энергии диссоциации молекул As₂ и Sb₂ занимает промежуточное положение между P₂ и Bi₂. Значение энергии диссоциации наименьшее у молекулы Bi₂, что объясняется наличием одинарной σ-связи между атомами при полном отсутствии π-взаимодействия. Диамагнитные молекулы Э₂ с электронной структурой $[\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_{x,y}^4 \sigma_z^2]$ в реакциях комплексообразования могут выполнять функцию донора за счет свободной электронной пары в σ-состоянии и акцептора за счет свободных π*-орбиталей. Наиболее сильные донорные свойства проявляет N₂, первый комплекс молекулы диазота получен в 1965 г. при восстановлении хлорида рутения(IV) гидратом гидразина. Синтез комплексов, содержащих N₂ в качестве лиганда, открывает возможности прямой фиксации азота из атмосферы.

Значение и широта применения молекулярных образований Э₄ также зависит от их структуры и свойств. Бесцветный (белый) фосфор в газообразном, жидком, кристаллическом состояниях представляет собой нейтральный кластер P₄, который более устойчив при комнатной температуре. При 800⁰C P₄ распадается с образованием молекул P₂.

Тетраэдрическую молекулу P₄ можно описать с помощью локализованных σ-связей. Три направления связей, идущих от каждого ядра фосфора, совпадают с ребром куба, в который вписан тетраэдр (<PPP =60⁰); связи образуются только за счет р-орбиталей. Меньший угол между связями в молекуле по сравнению с тетраэдрическим 109⁰28' обусловлен образованием изогнутых связей при наличии у каждого атома неподеленной электронной пары. За счет изгиба связей происходит уменьшение энергии связывания на 96 кДж/моль, вследствие чего молекула P₄ дестабилизирована и крайне реакционноспособна. Простейшая молекула типа клетки обнаружена именно для белого фосфора P₄.

В нейтральной газовой фазе с помощью масс-спектрологии и расчетами молекулярной динамики обнаружено, что основной структурной единицей сурьмы является Sb₄. Также из Sb₄, имеющих тетраэдрическое строение, состоят тонкие кластерные пленки сурьмы. Кристаллические структуры желтого цвета, построенные из молекул As₄ и Sb₄, очень неустойчивые.

Мышьяк (в отсутствии воздуха) возгоняется при 615⁰C; при этом пар состоит из молекул As₄ с небольшой долей молекул As₂ (0,03%). Дальнейшее нагревание приводит к диссоциации молекул на атомы. Пары сурьмы и висмута при температуре кипения имеют следующее соотношение частиц: 49% Sb₄, 49% Sb₂, 2%Sb и 49% Bi₂, 51%Bi, соответственно.

Таким образом, молекулярные кластеры Э₄ более характерны для фосфора, мышьяка и сурьмы, прочность которых уменьшается при переходе от P₄ к As₄, Sb₄ к Bi₄, в соответствии с изменением длины связи Э-Э (табл. 2). Квантрово-размерные эффекты молекулярных структур Э₄ согласуются с квантово-химическими расчетами электронного строения Э₄ и энергетической диаграммой орбиталей $[2a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e^4]$ [7]. Рассчитанная способность к перекрытию между атомами составляет 0,618; 0,771; 0,700; 0,396 для P₄, As₄, Sb₄ и Bi₄ соответственно, что отражает слабость связывания в Bi₄ по сравнению с более легкими аналогами этой группы и немонотонность их изменения [8].

Мышьяк и сурьма в аморфном состоянии являются полупроводниками, образуя двойные слои с координационным числом три (чешуйчатая структура). Ромбический мышьяк – полупроводник (ширина запрещенной зоны ΔE=0,26 эВ); мышьяк аморфной структуры в тонкопленочном состоянии имеет ΔE=0,64 эВ; для массивных образцов ΔE=0,75 эВ [5]. У сурьмы ширина запрещенной зоны меньше и составляет 0,12 эВ, проявляя полупроводниковые свойства в аморфном и жидком состояниях. Вследствие этого электролитические осадки сурьмы могут быть аморфными, аморфно-кристаллическими и кристаллическими [7,9]. Висмут, α-формы мышьяка и сурьмы обладают металлическим блеском и относятся к небольшому классу веществ, которые, как и вода, расширяются при затвердевании.

В кристаллическом состоянии мышьяк, сурьма, висмут имеют слоистую ромбоэдрическую решетку: в каждом слое атомы располагаются в двух параллельных плоскостях так, что атом одной плоскости имеет трех ближайших соседей во второй плоскости и трех соседей на большем расстоянии. Структуру сурьмы сравнивают со структурой черного фосфора. В ромбоэдрической модификации практически реализуется только один тип упаковки, в котором каждый атом имеет искаженное октаэдрическое окружение с шестью соседними атомами внизу, где силы взаимодействия между структурными единицами слабее, чем внутри самого слоя. Взаимодействие между слоями обусловлены не только Вандер-ваальсовыми, электростатическими силами, но и ковалентными связями за счет гибридизации валентных орбиталей атома сурьмы. Любая из гибридных орбиталей каждого атома может участвовать в образовании ковалентных связей не только с тремя соседями данного слоя, но и ближайшего слоя. Вклад гибридизации в общую энергию связи между атомами составляет не более 20%.

Переход сурьмы и мышьяка из аморфного в кристаллическое состояние сопровождается изменением расстояния между атомами соседних слоев, но практически не влияет на ближайшее окружение и не вызывает существенного изменения зонной структуры. В отличие от висмута и мышьяка с ростом давления концентрация носителей тока в сурьме увеличивается. Рентгенографическим методом было обнаружено [10], что это является не следствием изменения кристаллической решетки под давлением, а результатом специфического изменения зонной структуры сурьмы.

Благодаря близости свойств р-элементы V группы образуют многокомпонентные твердые растворы, как тройные InAsSb, четверные InAsSbP, которые используются для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) в спектральном диапазоне 2-5 мкм при 300 К. Как полупроводниковый элемент, сурьма используется при исследовании различных наносистем, как источник шероховатости поверхности многослойников типа Si/Ge [11]. При этом в области 250-650⁰С только монослой сурьмы устойчив на поверхности Si(100); энергия активации ее десорбции составляет 3,0 эВ.

Литература

1. N. Furuta. *analist.* 125. (2000) 1025.
2. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность/ Дж. Хьюи. -М.: Химия, 1987. -696с.
3. Кораблева, Т. Л. Теория периодической системы/ Т. Л. Кораблева, Д. В. Корольков.- СПб: СПбГУ, 2005. - 174с.
4. J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1523 (1980)
5. Угай, Я. А. Фазовые равновесия между мышьяком, сурьмой и висмутом/Я.А. Угай, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, В.Б. Лазарев. - М.: Наука, 1989. - 240с.
6. Турова, Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии/Н. Я. Турова. –Л.: Химия, 1977.- 114 с.
7. Hongxing Zhang, K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, 97 (5), 1992, pp 3437-3444
8. Куликова, Д. И./ Защита металлов. Д.И. Куликова, Д.М. Куликова, И.Н. Андреев, О.И. Ануфреев, О.И. Малючева – М.: Наука, 1994. –Т.30, №5, с.554-556.
9. Куликова, Д.И. Химия элементов. Периодичность свойств: учеб. пособие/Д. И. Куликова, Д. М. Куликова.- Казань: КГТУ, 2011.- 312 с.
10. *Phys. Lett. A.* 1969, vol. 30, №9, p. 512-513.
11. *J. Appl. Phys.*, 99, 124-301 (2006)