

УДК 537.32

Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

ПРО ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ПОЛІМОРФНИХ МОДИФІКАЦІЙ ЗАЛІЗА

Запропоновано комплексний підхід до вивчення нових термоелектричних матеріалів на основі скутерудитів, до складу яких входить залізо. Робоча модель вибиралася із врахуванням експериментальної інформації про термодинамічні властивості системи, розрахунків структурних змін поліморфних модифікацій, силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку заліза, що дає можливість оптимізувати характеристики одержуваного матеріалу.

Ключові слова: хімічний зв'язок, силові й енергетичні характеристики, матеріалознавство.

An integrated approach to studying new skutterudite-based thermoelectric materials which include iron was proposed. The operating model was chosen with regard to experimental information on the thermodynamic properties of the system, calculations of structural changes of polymorphous modifications, the force and energy characteristics of iron chemical bond which allows performance optimization of the resulting material.

Key words: chemical bond, force and energy characteristics, material science.

Вступ

Питання створення нових термоелектричних матеріалів із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей ставить перед матеріалознавством завдання створення теорії, що відкриває можливість обґрунтованого розв'язання цієї проблеми з позицій хімічного зв'язку.

Такі матеріали повинні мати високу електропровідність і низьку теплопровідність, а також комплекс фізико-хімічних властивостей, що обмежують варіанти вибору вихідних компонентів для їхнього синтезу. З однієї сторони одержувані матеріали повинні мати періодичну структуру для електронних хвиль, довжина яких у десятки раз перевищує міжатомні відстані ($\lambda_{el} \sim 10^6$ см), у той час як коливання ґратки мають довжину хвилі ($\lambda_{sp} \sim 10^8$ см). Ця відмінність λ_{el} і λ_{sp} робить можливим створити в ґратці кристала такі неоднорідності, які були б ефективними для розсіювання фононів і практично не розсіювали електронних хвиль (не знижували рухливість носіїв струму). Такі неоднорідності й створюються шляхом введення в ґратку домішкових атомів або створення твердих розчинів на основі хімічних сполук, які кристалізуються в подібних ґратках, утворюючи надґратки – періодичні напівпровідникові структури.

Особливого значення набувають розробки методів дослідження речовин, що характеризуються декількома поліморфними модифікаціями, а також напівпровідникових матеріалів на основі елементів перехідної групи таблиці Менделєєва, до яких належить залізо. Термоелектричні матеріали на основі скутерудитів кристалізуються в структурі деформованого перовскіту AB_3 з порожниною в центрі кластера об'ємно-центрованої кубічної ґратки. Одним з методів оптимізації термоелектричних характеристик такого матеріалу є розміщення атомів металу в цих порожнечах для створення заповнених скутерудитів. Атоми, які заповнюють порожнечі, можуть виступати як донори або акцептори, а також як центри, сильно розсіюючі фонони. На основі антимонідів $La_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_3Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ отримані

напівпровідникові матеріали як *n*- так *p*-типу [1–5]. Як проводити оптимізацію термоелектричних властивостей у таких матеріалах? Яка динаміка формування хімічного зв'язку? Яка природа поліморфних перетворень? Як змінюється валентність? Відповіді на ці та пов'язані з ними питання можна знайти в даній роботі, яка присвячена комплексному розгляду особливостей структури хімічного зв'язку заліза, як базового компонента нових матеріалів. Для розв'язання цього завдання необхідно об'єднати формалізм теорії хімічного зв'язку з моделями теорії плавлення, термодинаміки й статистичної фізики, теорії пружності й мікроскопічної теорії кристалічної ґратки. Такий підхід дає можливість пояснити природу поліморфних перетворень, динаміку формування хімічних зв'язків, а отже й властивостей матеріалів, одержуваних на основі заліза.

Розроблені моделі мають враховувати різні види руху й взаємодії атомів, що утворюють хімічні зв'язки, відтворювати залежність термодинамічних функцій від видів руху і взаємодій, а також динаміку формування хімічних зв'язків із переходом з рідкого стану у твердий і навпаки (фазових переходів першого роду), відтворювати динаміку поліморфних перетворень як у рідкому, так і у твердому стані (фазових переходів другого роду).

У зв'язку з цим у пропонованій роботі зроблено узагальнення методів теорії коливального плавлення з врахуванням коливального й прецесійно-обертowego видів руху атомів, що утворюють хімічні зв'язки в наближенні моделі ангармонічного осцилятора. Оцінка внеску прецесійно-обертowego руху здійснювалася за допомогою розв'язку оберненої задачі шляхом порівняння результатів розрахунків з експериментальними значеннями температурної залежності теплоємності й узагальнення статистичних моделей.

Хімічний зв'язок і статистичні моделі

Аналізуючи властивості заліза, слід зазначити поліморфізм цього елемента, завдяки якому відбувається його термообробка, без якої залізо як основа сталі й багатьох інших матеріалів, не одержало б такого широкого поширення. До температури 912 °С залізо наявне в α -модифікації з об'ємноцентрованою кубічною кристалічною ґраткою, за більш високої температури – γ -заліза із гранецентрованою кубічною ґраткою, вище 1394 °С знову міняється тип ґратки на об'ємноцентровану кубічну.

Механізм і швидкість поліморфних перетворень визначаються енергетичними характеристиками вихідних і кінцевих структур, що залежить від типу хімічного зв'язку й способу розміщення атомів у структурі.

Такий розгляд елемента дає можливість пояснити ряд його властивостей. Однак для створення нових матеріалів на основі заліза необхідна додаткова інформація про механізми формування хімічного зв'язку, тому що це може призводити до створення матеріалу як *n*- так і *p*-типу.

На відміну від загальновідомих методів структурної хімії [6], коли спочатку розглядається електронна будова атомів, вибирається тип гібридизації, а потім порівнюються отримані результати з експериментом, у пропонованій роботі розв'язана обернена задача: за експериментальними даними рентгеноструктурного аналізу визначені координати атомів елементарної комірки й знайдені просторові кути між напрямками зв'язків атомів [7–9]. Гібридні функції атомів, наприклад, у наближенні найпростішої *sp*-гібридизації [7], записували у вигляді системи лінійних комбінацій *s*- і *p_x*, *p_y*, *p_z*-орбіталей відповідно:

$$\varphi_i = a_i + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z, \quad (1)$$

де *a_i*, *b_i*, *c_i*, *d_i* – коефіцієнти розкладання гібридних орбіталей.

Якщо гібридні орбіталі представлені в загальному вигляді (1), то кут між ними Θ_{ij} визначається (як кут між двома векторами φ_i і φ_j) умовою [8]:

$$\cos\Theta_{ij} = -\frac{a_i \cdot a_j}{\sqrt{1-a_i^2} \cdot \sqrt{1-a_j^2}}. \quad (2)$$

Позначення ті ж, що й у формулі (1). Підставляючи чисельні значення просторових кутів Θ_{ij} у формулу (2) і записуючи (2) для всіх можливих значень i та j , що допускаються симетрією задачі, була отримана система рівнянь для знаходження коефіцієнтів a_i . Для знаходження коефіцієнтів b_i , c_i , d_i використовували умови ортонормування функцій:

$$\begin{cases} |\varphi_i|^2 = 1, \\ (\varphi_i \cdot \varphi_j) = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Підставляючи в (3) усі можливі значення i й j та знайдені раніше значення коефіцієнтів a_i , отримали систему рівнянь для знаходження невідомих коефіцієнтів b_i , c_i , d_i , що у свою чергу дало можливість знайти розподіл електронної густини між атомами, яка відповідає реальним міжатомним відстаням і кутам між напрямками зв'язків. Наявність такої інформації робить можливим скоротити степінь секулярних рівнянь у розрахунках зонної структури досліджуваної речовини. Аналогічно проводиться врахування p -, d -, f -оболонки. Побудована в такий спосіб реальна модель заліза дала можливість здійснити врахування найменших міжатомних відстаней заліза не відповідних найменшим міжатомним відстаням ідеальних ґраток. Схему міжатомних відстаней і хімічних зв'язків ідеальної й реальної ОЦК ґратки α -Fe і ГЦК ґратки γ -Fe наведено на рис. 1, 2.

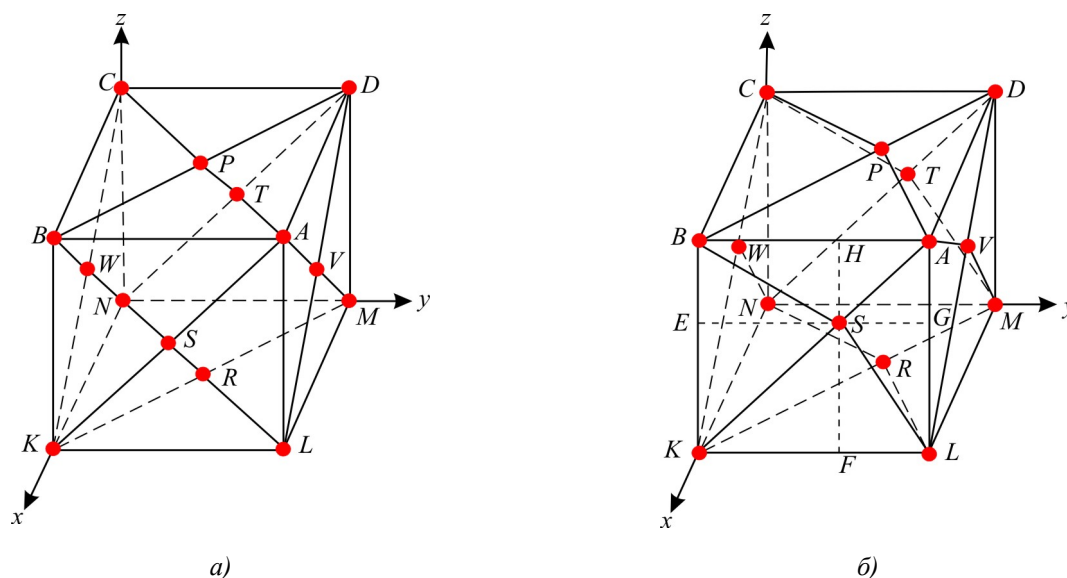


Рис. 1. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів:
 а) ідеальної ГЦК-ґратки заліза; б) реальної ГЦК-ґратки заліза
 (перших сусідів - $r_1 = SA$, $r_2 = SB$, $r_3 = SL$, $r_4 = SK$ і
 других сусідів - $r_5 = 2 \cdot SH$, $r_6 = 2 \cdot SG$, $r_7 = AB$, $r_8 = 2 \cdot SE$, $r_9 = 2 \cdot SF$).

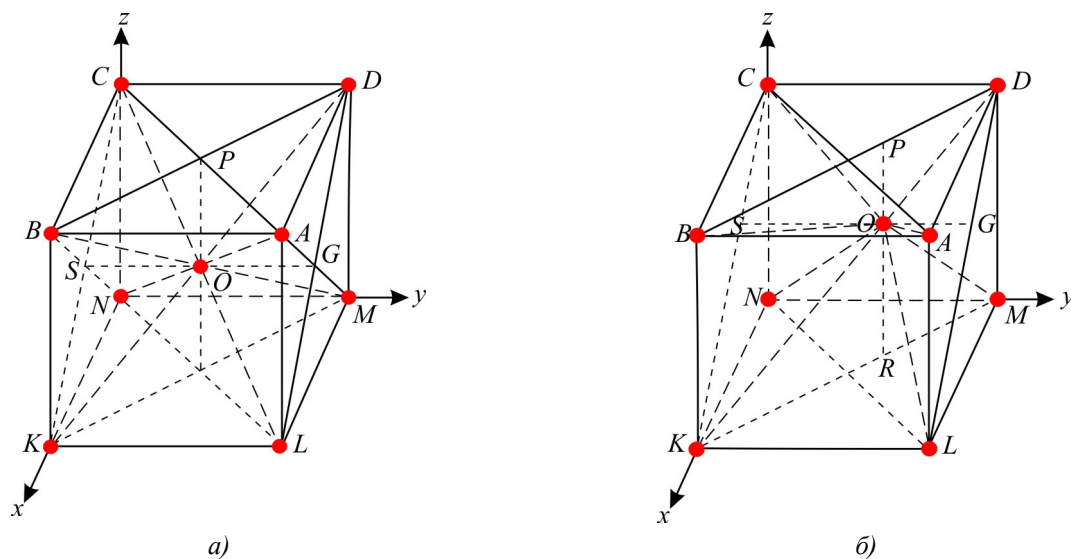


Рис.2. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів:
 а) ідеальної ОЦК-ґратки заліза; б) реальної ОЦК-ґратки заліза
 (перших сусідів – $r_1 = OD, r_2 = OM, r_3 = OL, r_4 = OC, r_5 = ON, r_6 = OK$ і
 других сусідів – $r_7 = 2 \cdot OG, r_8 = AB, r_9 = 2 \cdot OS, r_{10} = 2 \cdot OP, r_{11} = 2 \cdot OR$).

Оцінку силових постійних хімічних зв'язків заліза здійснено методом [10], з використанням експериментальних чисельних значень пружних модулів [11]. При цьому у випадку ГЦК структури γ -Fe враховувалося 9 нееквівалентних відстаней, а у випадку ОЦК α -Fe – 11 міжатомних відстаней і силові постійні наведені відповідно в табл. 1, 2.

Для прогнозування можливих особливостей поведінки досліджуваних модифікацій заліза в процесах плавлення, кристалізації, поліморфних перетворень необхідно мати енергетичні параметри, що характеризують хімічні зв'язки. У нашому випадку – це характеристичні частоти коливань атомів уздовж хімічних зв'язків, описуваних нееквівалентними гібридними орбіталями.

Задача знаходження характеристичних частот вирішувалася методом теорії коливань [12]. У її розв'язуванні вихідними були вирази для кінетичної й потенціальної енергії коливань, як квадратичної функції швидкостей і координат, на основі яких і відбулися рівняння коливального руху.

Розрахунки характеристичних частот зводилися до розв'язку секулярних рівнянь у випадку ГЦК – структури 9-го порядку, а у випадку ОЦК – 11 порядку. Результати цих розрахунків наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Міжатомні відстані, силові й енергетичні характеристики хімічного зв'язку γ -Fe.

Параметри	$r_i, \text{Å}$	$f_b, \text{Н/м}$	$\omega_i \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_b, \text{К}$
i				
1	2.41	75	5.7	1652
2	2.508	69.25	5.47	1584
3	2.6458	62.23	5.18	1501.8
4	2.7354	58.2	5.012	1452.62
5	3.3092	39.8	4.14	1200.7
6	3.50448	35.56	3.917	1135
7	3.637	32.93	3.77	1092.52
8	3.76952	30.65	3.64	1054
9	3.9648	27.7	3.46	1002

Таблиця 2

Міжатомні відстані, силові й енергетичні характеристики хімічного зв'язку α -Fe.

Параметри	$r_i, \text{Å}$	$f_b, \text{Н/м}$	$\omega_i \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_b, \text{К}$
i				
1	2.41	54	4,8271	1400.9
2	2.435	52.9	4.78	1385.7
3	2.4598	51.8	4.73	1371.6
4	2.508	49.86	4.638	1346
5	2.532	48.9	4.59	1332.6
6	2.5559	47.857	4.54	1318
7	2.69831	43	4.3	1249.68
8	2.86645	38.08	4.05	1175.66
9	3.03459	34	3.83	1111.9
10	3.99394	19.6	2.9	843.54
11	4.1136	18.53	2.828	820.24

Наведений вище підхід дав можливість розв'язати низку технологічних завдань, пов'язаних із процесами плавлення й кристалізації досліджуваних матеріалів з позицій хімічного зв'язку.

Детальний розгляд показав, що процес плавлення залежить від структури кристалічних тіл, а різноманітність кристалохімічних властивостей обумовлює неоднозначність законів плавлення [13 – 14]. При вивченні взаємозв'язку між кристалічною будовою й плавленням слід якомога повніше описати структуру кристала, розплаву, методи й моделі, що описують перехід із твердого стану в рідкий. У зв'язку із цим у цій роботі розглянуто математичні моделі, що дозволяють описати характер руху мікрочастинок і термодинамічні властивості, обумовлені як гармонічними так і ангармонічними коливаннями, а також модель ротатора, у якій за низьких температур наявні гармонічні коливання, а з підвищенням температури амплітуда цих коливань зростає доти, поки не буде подоланий енергетичний бар'єр, що відповідає найменшій енергії хімічного зв'язку найбільш віддалених атомів, описуваних нееквівалентними гібридними орбіталями (характеризуються найменшою енергією зв'язку).

Із цього моменту починаються поліморфні перетворення, які супроводжуються змінами структури й термодинамічних властивостей.

При цьому радіус прецесійної орбіти, що визначає величину обертового моменту атомів розглянутої нееквівалентної орбіталі, а отже й магнітні властивості й параметри доменів, безпосередньо пов'язані результатами калориметричних вимірювань і тим самим одержуємо можливість оцінити внески в термодинамічні функції (зокрема, в теплоємність, ентропію і т.д.) за рахунок збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні з неколивним, а також поздовжнє розтягання нееквівалентних гібридних орбіталей, пов'язане зі збільшенням об'єму.

Узгодженість між значеннями величин, отриманих за допомогою розрахунків оберненої задачі з використанням результатів калориметричних вимірювань, підтверджує правильність молекулярних моделей, на яких базуються формули статистичної механіки.

Модель теорії механічного плавлення Ліндеманна й поправки до моделі жорсткого ротатора й ангармонічного осцилятора

Нестабільність кристалічних ґраток за нагрівання пов'язана зі структурними змінами. Спроби

вивчення цих змін, що призводять до плавлення, привели до появи низки теорій, які можна розділити на 2 групи:

- ті, у яких основна увага приділена наслідкам збільшення об'єму;
- ті, у яких головна роль відведена коливанням кристалічної ґратки.

Перші використовуються в статистичних термодинамічних моделях об'ємного розширення й дають можливість зв'язати ентропію плавлення молекулярних кристалів зі структурою молекул.

Другі приводять до висновку, що плавлення включає певне посилення теплового руху. Ця ідея вперше одержала конкретний математичний вираз у запропонованій Ліндеманном теорії коливальної нестабільності кристалічних ґраток, що призводить до плавлення. Ліндеманн одержав рівняння [13]

$$T_{КОЛ} = c v_E^2 V_K^{\frac{2}{3}} M. \quad (4)$$

Воно зв'язує характеристичну частоту v_E в "ідеальному" кристалі з температурою коливального плавлення $T_{КОЛ}$, молекулярним об'ємом V_K і атомною масою M , c – константа. Результати оцінки температур коливального плавлення нееквівалентних хімічних зв'язків α - і γ -модифікацій заліза наведено в табл.1, 2.

Передбачалося, що константа c має однакові значення для кристалів подібної будови й підраховувалася по температурі плавлення якої-небудь однієї речовини.

Однак відхилення значень параметра Ліндеманна були значні навіть у випадку простих металів. Вихідна модель не дала можливості побудувати однофазну теорію коливального плавлення.

У той же час модель Ліндеманна зручно використовувати для знаходження «кооперативних» залежностей між різними фізичними властивостями твердих тіл, пов'язаних із $T_{пл}$. Одна із причин полягає в тому, що енергія позиційного розупорядкування кристала тісно пов'язана з відтворюючими силами, що діють при коливаннях кристалічної ґратки; кожен із цих величин можна використовувати для опису інших фізичних властивостей кристала.

Слід також зазначити, що втрата стійкості певними типами коливань кристалічної ґратки цілком слухні за поліморфних перетворень, що призводять до зміни структури кристала. Тому що механізми плавлення навіть у найпростіших кристалів можуть бути різними, а співвідношення $T_{пл} \geq T_{КОЛ}$, що визначають характер плавлення, залежать від випадку, – необхідна «кооперативна» реалістична модель.

Така модель повинна задовільно описувати ангармонічні ефекти, щоб установити, чи може який-небудь механізм коливань викликати процес плавлення, випереджаючи за деякого тиску різні термодинамічні механізми розупорядкування.

Інша особливість такої моделі полягає в переході від квазікристалічного до квазірідкого стану системи, які характеризуються коливальними прецесійно-обертальними, обертальними й поступальними видами руху мікрочастинок; відображати з єдиних позицій взаємозв'язок цих видів руху з термодинамічними характеристиками розглянутої системи, такими як теплоємність, ентропія і т.д.

Створення такої моделі вимагає детального розгляду вихідних положень теорії з позицій хімічного зв'язку. Таким чином, побудова реалістичної моделі призводить до узагальнення різносторонньої експериментальної інформації про властивості фізико-хімічної системи, розрахунків структурних змін, силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку й далі, шляхом розв'язку обернених задач системи термодинамічних рівнянь, розрахувати технологічні параметри одержуваних матеріалів, що у свою чергу веде до становлення інформаційно-енергетичного підходу, який дозволяє змінювати характеристики одержуваного матеріалу в потрібному напрямку.

У зв'язку з цим формулу (4) зручно використовувати для знаходження залежності між фізичними властивостями, пов'язаними з температурою руйнування окремих хімічних зв'язків.

Дослідження механізмів взаємодії між атомами, молекулами й іншими елементарними системами [15] показали, що зміна об'єму має проявлятися, по-перше, у зміні дипольного моменту молекул на величину $\Delta P = \alpha F$, де α – їх поляризованість (куди входить, крім іонної, також і електронна складова), а по-друге, – у зменшенні частоти внутрішньомолекулярних коливань іонів у молекулах на деяку величину, пропорційну напруженості локального поля F , що є мірою тієї частини енергії зв'язку між молекулами, яка відповідає їхній дипольній взаємодії. Це зменшення частоти ν може бути обчислене, якщо відомий коефіцієнт ангармонічності g у виразі енергії, що враховує внесок ангармонічних коливань у термодинамічні властивості [15]

$$\Delta U = \frac{1}{2} \nu x^2 - \frac{1}{8} g x^3, \quad (5)$$

який визначає залежність потенціальної енергії молекули від зміни її довжини x . Розрахунки термодинамічних функцій являють собою складну задачу, яка зводиться до обчислення статистичних сум [16]. Тому в цьому випадку використовують різні модельні представлення гамільтоніанів. Розрахунки термодинамічних функцій у наближенні ідеального газу значно спрощуються, однак вони не відображають реальних взаємодій у досліджуваних матеріалах.

Тому доводиться ускладнювати розглянуті моделі. Однією з перших таких спроб були розрахунки статистичної суми гармонійного одномірного осцилятора, де вже враховувалася пружна взаємодія між двома частками. Така модель дала можливість установити залежність частоти від температури, побудувати термодинамічні функції. Однак вона не відображає особливостей взаємодій у системі, пов'язаних із процесами плавлення й кристалізації. У цій моделі неможлива дисоціація молекули.

Ускладнення моделі у пропонованій роботі здійснено шляхом урахування впливу ангармонізму, обумовленого коливально-обертальним рухом атомів і врахуванням впливу енергії дисоціації на формування хімічного зв'язку поліморфних модифікацій заліза.

Розрахунки класичної обертальної статистичної суми здійснювались у наближенні, що нееквівалентні орбіталі формують тверде тіло й виконуються закони класичної механіки. Енергія такої двоатомної «молекули» дорівнює сумі енергії прецесійно-обертального руху атомів масою m_a і m_b по кругових орбітах, зображених на рис. 3, зі швидкістю $\frac{d\varphi}{dt}$ й енергії обертання молекул у цілому зі швидкістю $\frac{d\theta}{dt}$.

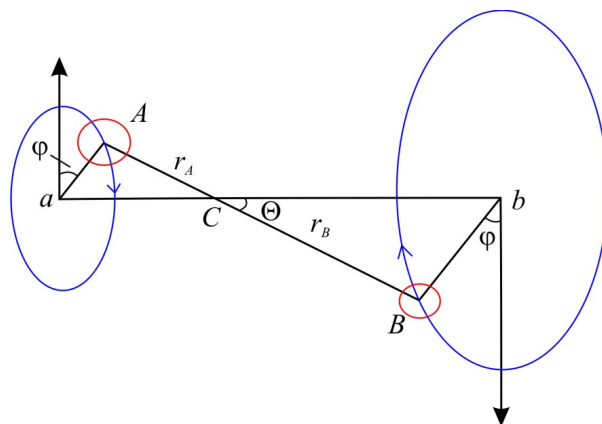


Рис. 3. Модель жорсткого ротатора для розрахунків класичної обертальної статистичної суми.

При цьому вираз для енергії набуде вигляд:

$$E = \frac{1}{2I} \left(P_{\theta}^2 + \frac{P_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right), \quad (6)$$

де P_{θ} , P_{ϕ} – моменти кількості руху, пов'язані з кутами θ і ϕ . I – момент інерції розглянутої «молекули».

З урахуванням (5) вираз для статистичної суми обертання двохатомної молекули має вигляд

$$Z_{об} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \quad (7)$$

де k – постійна Больцмана, а h – постійна Планка. Загальний розв'язок для молекул із трьома й більше атомами має більш складний вигляд. При цьому обертальна енергія має вигляд

$$\varepsilon_{об} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}, \quad (8)$$

де I_a , I_b , I_c – головні моменти інерції уздовж осей a , b , c , а P_a , P_b , P_c – відповідні їм компоненти обертального моменту кількості руху.

Обчислення статистичної суми в цьому випадку дає:

$$Z_{об} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma h^3} (8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}} (I_a I_b I_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

де σ – число, що характеризує симетрію молекули.

Слід зазначити, що коли рівні обертальній енергії близькі й можна застосувати наближення безперервного спектра, то в цьому випадку квантово-механічна обертальна статистична сума збігається із класичною і її можна застосовувати для розрахунків теплоємності, ентропії й низки інших термодинамічних функцій. Наведені результати добре описують термодинамічні функції в певних інтервалах температур. Однак вони не враховують збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні із жорстким (неколивним), а також поздовжніх подовжень окремих хімічних зв'язків. У зв'язку із цим необхідно розглянути відповідні додаткові поправки. Крім того, вони не описують процеси плавлення й кристалізації, тому що в розглянутих моделях не враховується дисоціація молекули.

У пропонованій роботі усунуті зазначені недоліки шляхом урахування поправок до моделі жорсткого ротатора й гармонійного осцилятора.

Коливання двохатомної молекули недостатньо розглядати як прості гармонійні, тому що в цій моделі неможлива дисоціація. Морзе [15] запропонував наступну потенціальну функцію, більш відповідну до реальної ситуації:

$$u(r) = D_c \{1 - \exp[-\beta(r - r_c)]\}^2. \quad (10)$$

Тут D_c – енергія дисоціації молекули; β – емпірична константа; r – відстань між ядрами двох атомів; r_c – її рівноважне значення.

Розкладаючи в ряд експоненту у виразі (10) і обмежуючись головним доданком у розкладанні потенціальної енергії для малих амплітуд коливань, знаходимо силу F :

$$F = -2D_c \beta^2 (r - r_c). \quad (11)$$

Рівняння руху для двох атомів з масами m_1 і m_2 , що перебувають на відстанях r_1 і r_2 від центру мас, мають вигляд

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= -2D_c \beta^2 (r_1 + r_2 - r_c) \\ m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= -2D_c \beta^2 (r_1 + r_2 - r_c) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Додаючи ліві й праві частини системи (12) і вводячи позначення

$$r_1 + r_2 = r \quad \text{è} \quad \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (13)$$

одержимо

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -2D_c \beta^2 (r - r_c). \quad (14)$$

Якщо на приведену масу діє квазіпружна сила, причому коефіцієнт жорсткості дорівнює $-2D_c \beta^2$, то ця маса здійснює коливання із частотою

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\beta^2 D_c}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Використовуючи співвідношення $\nu = c w_c$, де c – швидкість світла, w_c – хвильове число для коливань молекули щодо рівноважного положення, знаходимо вираз для емпіричної постійної

$$\beta = w_c \left(\frac{2\pi \mu c^2}{D_c} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Коли амплітуда коливань двохатомної молекули зростає, модель простого гармонійного осцилятора стає непридатною для точних розрахунків і слід урахувувати внесок ангармонічних коливань у термодинамічні властивості. Коливальні спектри двохатомних молекул часто емпірично подають рівнями енергії

$$\varepsilon_n = h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_c h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + y_c h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^3, \quad (17)$$

де n – коливальне квантове число, а параметри x_c, y_c називають ангармонічними константами.

З підстановкою потенціалу Морзе в рівняння Шредінгера отримуємо такий наближений вираз для дозволених рівнів енергії:

$$\varepsilon_n = h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_c)^2}{4D_c} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (18)$$

Порівнюючи (17) і (18) для ангармонічної константи, одержуємо вираз

$$\chi_e = \frac{h\nu_c}{4D_c} = \frac{hew_c}{4D_c}. \quad (19)$$

Враховуючи (18) і вводячи позначення $h\nu_c = u$, статистичну суму для ангармонічного

осцилятора можна записати у вигляді:

$$Z_{anz} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-u \left(n + \frac{1}{2} \right) + ux_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ \left(\frac{1}{4} x_c u - \frac{1}{2} u \right) + \left[-un + x_c un \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Розкладаючи експонентний член по x_c і підсумовуючи, одержуємо

$$Z_{anz} = \frac{\exp \left(\frac{1}{4} x_c u - \frac{1}{2} u \right)}{1 - e^{-u}} \left[1 + \frac{2x_c u}{(e^u - 1)^2} \right]. \quad (21)$$

Урахування збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні з неколивним (δ -доданок), а також поздовжнього подовження нееквівалентних гібридних орбіталей (γ -доданок) здійснюється шляхом додавання до логарифма статистичної суми зазначених доданків,

$$\ln Z_{\delta} = \frac{\delta}{e^u - 1}, \quad \ln Z_{\gamma} = \frac{8\gamma}{u}. \quad (22)$$

Де $\gamma = \frac{h}{8\pi^2 I w_c} = \frac{B_c}{w_c I}$ – момент інерції атомів, розміщених на рівноважних відстанях, що відповідають нееквівалентним орбіталям.

Враховуючи, що поправки до енергії й теплоємності становлять

$$E_{nonp} = NkT \frac{d \ln Z_{nonp}}{dT}, \quad \text{а} \quad C_{nonp} = \left(\frac{dE_{nonp}}{dT} \right), \quad (23)$$

одержуємо можливість урахувати вплив зазначених ефектів на процес формування хімічного зв'язку досліджуваних матеріалів.

Отримані результати було використано для уточнення моделі поліморфних перетворень α - і γ -модифікацій заліза з позицій хімічного зв'язку, теорії пружності, термодинаміки й статистичної фізики, мікроскопічної теорії механічних і теплових властивостей кристалів.

У випадку, коли гамільтоніан системи вибирали в наближенні моделі простого гармонічного осцилятора й тим самим ураховувався тільки коливальний рух атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків – розрахункові значення теплоємності виявлялися заниженими в порівнянні з експериментальними. Отже, така модель не відображала всієї складності взаємодій у системі. Врахування поряд з коливальним рухом атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків ще й прецесійно-оберткового руху нееквівалентних хімічних зв'язків навколо своїх рівноважних положень – дало можливість пояснити зміну властивостей при поліморфних перетвореннях, зв'язати величину магнітного моменту з радіусом прецесійної орбіти, а також описати термодинамічні властивості з позицій хімічних зв'язків і пояснити динаміку фазових переходів системи із твердого стану в рідкий й навпаки.

Уточнення параметрів розроблюваної «кооперативної» моделі досягалося в такий спосіб: було складено аналітичні вирази для термодинамічних функцій у наближенні розроблюваної моделі з урахуванням різних видів руху й складено відповідні системи рівнянь із використанням експериментальних значень термодинамічних функцій. Розв'язуючи цю систему щодо параметрів (обернену задачу), було знайдено параметри моделі κ_e , w_e , δ і γ , наведені в табл. 3, 4 (для α - і γ -Fe). Похибка при цьому перебувала в межах $\leq 4\%$.

Таблиця 3

Поправки до моделей ангармонічного осцилятора γ -Fe

i	κ_e	$w_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	δ	γ
1	$4.374 \cdot 10^{-2}$	1900	0.4155	$1.856 \cdot 10^{-2}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$
2	$4.197 \cdot 10^{-2}$	1823	0.3837	$1.657 \cdot 10^{-2}$	$2.1048 \cdot 10^{-4}$
3	$3.975 \cdot 10^{-2}$	1726.7	0.3448	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.997 \cdot 10^{-4}$
4	$3.846 \cdot 10^{-2}$	1671	0.3225	$1.519 \cdot 10^{-2}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$
5	$3.177 \cdot 10^{-2}$	1380	0.2204	$1.256 \cdot 10^{-2}$	$1.597 \cdot 10^{-4}$
6	$3.005 \cdot 10^{-2}$	1305.67	0.1965	$1.185 \cdot 10^{-2}$	$1.505 \cdot 10^{-4}$
7	$2.893 \cdot 10^{-2}$	1256.67	0.1825	$1.143 \cdot 10^{-2}$	$1.452 \cdot 10^{-4}$
8	$2.793 \cdot 10^{-2}$	1213.3	0.1698	$1.102 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
9	$2.655 \cdot 10^{-2}$	1153.3	0.1535	$1.048 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 4

Поправки до моделей ангармонічного осцилятора α -Fe

i	κ_e	$w_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	δ	γ
1.	$3.704 \cdot 10^{-2}$	1609	0.4155	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.582 \cdot 10^{-4}$
2.	$3.668 \cdot 10^{-2}$	1593.3	0.407	$1.683 \cdot 10^{-2}$	$2.554 \cdot 10^{-4}$
3.	$3.63 \cdot 10^{-2}$	1576.7	0.3989	$1.666 \cdot 10^{-2}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$
4.	$3.559 \cdot 10^{-2}$	1546	0.3837	$1.634 \cdot 10^{-2}$	$2.482 \cdot 10^{-4}$
5.	$3.522 \cdot 10^{-2}$	1530	0.3765	$1.6187 \cdot 10^{-2}$	$2.46 \cdot 10^{-4}$
6.	$3.484 \cdot 10^{-2}$	1513.3	0.3694	$1.6033 \cdot 10^{-2}$	$2.44 \cdot 10^{-4}$
7.	$3.3 \cdot 10^{-2}$	1433.3	0.3315	$1.5188 \cdot 10^{-2}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$
8.	$3.108 \cdot 10^{-2}$	1350	0.2938	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$2.176 \cdot 10^{-4}$
9.	$2.939 \cdot 10^{-2}$	1276.7	0.262	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$2.052 \cdot 10^{-4}$
10.	$2.225 \cdot 10^{-2}$	966.67	0.1508	$1.024 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
11.	$2.17 \cdot 10^{-2}$	942.67	0.1426	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$

Аналіз ангармонічних констант χ_e , δ , γ , наведених у табл. 3, 4 показав, що відносна поправка на ангармонічність відповідальна за зсув характеристичних частот нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО).

Для оцінки величини зсуву характеристичної частоти ν_i , були представлені хвильовими числами w_i . При цьому $cw_e = \nu_e$, де c – швидкість світла. Далі згідно [17] було проведено оцінку зсуву характеристичних частот (хвильових чисел Δw_e) нееквівалентних гібридних орбіталей для α - і γ -Fe. На рис. 4, 5 наведено залежності χ_e , Δw_e , δ_e і γ_e від w_e . Характерним для всіх цих залежностей є те, що зі зростанням w_e ангармонічні константи й зсуви характеристичних частот зростають. Для різних НГО значення ангармонічних поправок відрізняються, що обумовлено як змінами форми руху (коливального, прецесійно-обертального) так і деформаційними ефектами (розтягання, вигин, зсув). Вплив цих складових на силові й енергетичні характеристики різних НГО дає можливість встановити динаміку формування хімічного зв'язку, що значно розширює технологічні можливості створення нових матеріалів на основі заліза.

На рис. 4, 5 наведено залежності параметрів моделі від типу НГО.

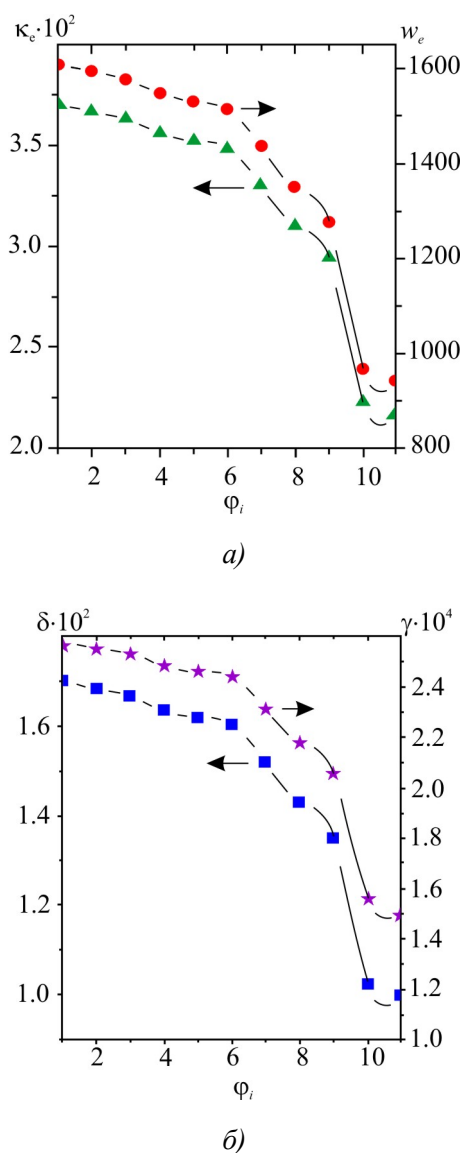
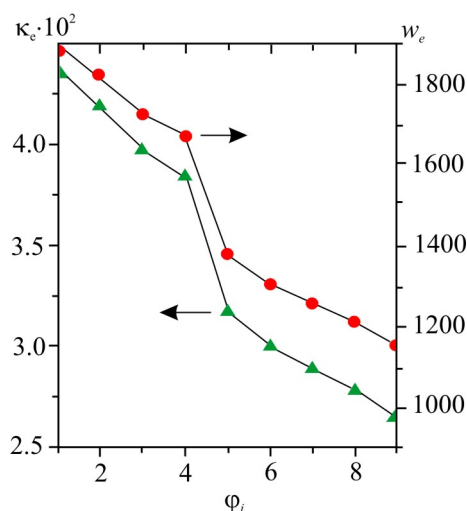
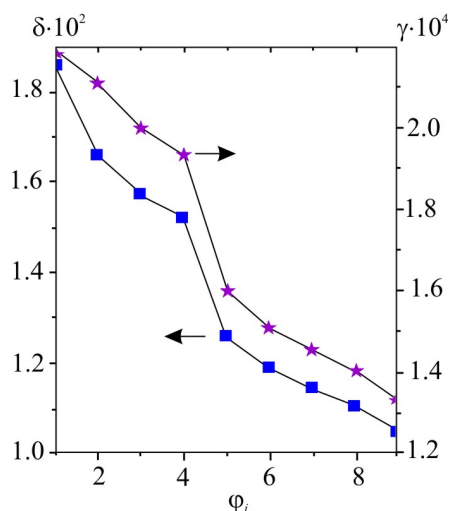


Рис 4. Залежність κ_e , w , δ і γ від типу НГО α -Fe.



a)



b)

Рис 5. Залежність κ_e , w , δ і γ від типу НГО γ -Fe.

Отримані результати дають можливість простежити динаміку кожної НГО за поліморфних перетворень α - і γ -Fe.

Висновки

1. Розроблено молекулярну модель із урахуванням коливального руху атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків й прецесійно-оберткового руху самих нееквівалентних хімічних зв'язків, їх енергії дисоціації.
2. Здійснено розрахунки силових і енергетичних характеристик хімічних зв'язків поліморфних модифікацій заліза як базових компонентів нових термоелектричних матеріалів на основі скутерудитів. Виявлена «тонка» структура плавлення й кристалізації цього елемента.
3. Встановлено взаємозв'язок поліморфних перетворень заліза зі зміною валентності, а також із процесами формування хімічного зв'язку в термоелектричних матеріалах n - і p -типу, до складу яких входить залізо. Отримані результати дають можливість виявити динаміку формування хімічного зв'язку досліджуваних матеріалів.

Література

1. Braun D.J. Preparation and structural investigations of antimonides with the $LaFe_4P_{12}$ structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // *J. Less-Common Met.* – 1980. – Vol. 72. – P. 147-156.
2. Braun D.J. Ternary arsenides with $LaFe_4P_{12}$ -type structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // *J. Solid State Chem.* – 1980. – Vol. 32. – P. 357-363.
3. Braun D.J. Thorium-containing pnictides with the $LaFe_4P_{12}$ structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // *J. Less-Common Met.* – 1980. – Vol. 76. – P. 33-40.
4. Nolas G.S. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications / G.S. Nolas, T.M. Tritt // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 29. – P. 89-116.
5. Uher C. Prospective Novel Thermoelectrics / C. Uher // *Semicond. Semimetals.* – 2000. – Vol. 69. – P. 139-253.
6. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс.-М.:Мир, 1971.– 304 с.
7. Ащеулов А.А. Молекулярная модель и химическая связь телура / А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2010. – Т. 89. – № 5-6. – С. 46 – 50.
8. Ащеулов А.А. Особливості хімічного зв'язку телуру / А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило // *Фізика і хімія твердого тіла.* - 2011. – Т. 12, № 2. – С. 389 – 394.
9. Manik O.M. Structure-energy peculiarities of *Se*, *Te*, *Sb* and *Fe* chemical bond / O.M. Manik, I.V. Gutsul, T.O. Manik, A.I. Savchuk, V.R. Bilinsky-Slotylo // *Journal of Thermoelectricity.* – 2011. - No. 3. – P. 29 – 34.
10. Ащеулов А.А. Особенности оптимизации материалов на основе *CdSb* / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* – 2010. Т. 1, № 2. – С 64 – 70.
11. Дриц Н.Е. Свойства элементов. Металлургия. – 1985. – М. 672 с.
12. Гуцул І.В. Дослідження концентраційних залежностей силових та енергетичних характеристик кристалів твердих розчинів *CdSb-ZnSb* / І.В. Гуцул, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило // *Термоелектрика.* - 2010. – № 4. – С.35 – 39.
13. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. Металлургия. – 1982. – М. 376 с.
14. Ащеулов А.А. Дослідження структури та хімічного зв'язку *FeSe* / А.А. Ащеулов, О.М. Маник, А.Й. Савчук, В.Р. Білінський-Слотило // *V українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-5».* - Ужгород, 9-15 жовтня 2011. – С. 400.
15. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. – 640 с.
16. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. – 1975. – 592 с.
17. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. — М.-Л.: Гостехтеоретиздат, 1949; М.: Наука, 1972.

Надійшла до редакції 12.05.2016.