

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Определение ионных радиусов из рефрактометрических измерений

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки: 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», 03.03.02 «Физика»

Нижний Новгород
2017

УДК 621.38
ББК 32.852

Определение ионных радиусов из рефрактометрических измерений:
Авторы: Курильчик Е.В., Сдобняков В.В. Практикум. – Нижний Новгород:
Нижегородский госуниверситет, 2017. – 9 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент Перов А.А.

Пособие направлено на знакомство с методикой определения ионных радиусов через определение показателя преломления рефрактометром и вычисление поляризуемости.

Практикум предназначен для студентов физического факультета ННГУ для подготовки по курсам «Физика конденсированного состояния».

Ответственный за выпуск:
председатель методической комиссии
физического факультета ННГУ, к.ф.-м.н., доцент Сдобняков В.В.

УДК 621.38
ББК 32.852

© Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 2016

Цель работы: Изучение основных методов определения ионных и атомных радиусов. Установление связи между удельной рефракцией и поляризуемостью. Определение ионных и атомных радиусов, исходя из экспериментальных значений показателей преломления и плотностей исследуемых веществ.

Методика определения атомных размеров

Природа распределения электронов вокруг ядра в атоме не позволяет дать точное определение понятий “размер атома”, “атомный” или “ионный радиус”. За размер изолированного атома или иона можно принять радиус области, где электронная плотность падает до нуля. В кристаллическом состоянии атому можно приписать некоторый размер, измеряя межатомные расстояния.

Существует множество различных систем атомных и ионных радиусов для различных семейств структур. Системы атомных радиусов для ковалентных и металлических кристаллов разработали Л. Поллинг и Г. Бокий, для ионных кристаллов – Х. Гольдшмит, Л. Поллинг, В. Захариасен.

Атомные радиусы r для кристаллов простых веществ могут быть определены непосредственно из данных рентгеноструктурного анализа. Для этого достаточно определить кратчайшее расстояние между атомами и поделить его пополам. Так, например, кратчайшее расстояние между атомами меди $d_{Cu} = 2,55 \text{ \AA}$, $r = \frac{d}{2} = 1,27 \text{ \AA}$; между атомами германия $d_{Ge} = 2,44 \text{ \AA}$, $r = 1,22 \text{ \AA}$.

На величину атомных размеров сильное влияние оказывают такие факторы, как координационное число, тип химических связей, ионное отталкивание, степень ионности и т.д. В зависимости от характера связи и координационного числа различают радиусы атомов “металлические”, “ковалентные” и “вандерваальсовские”.

Металлические радиусы определяются для веществ, имеющих координационные числа 12 и 8 и характеризующихся наличием металлической связи. Для веществ, имеющих низкие координационные числа, например, 4, и обладающих ковалентным типом связи, вводится понятие “ковалентный” радиус.

Если атомы имеют полностью заполненные валентные подболочки (например, в кристаллах инертных газов), тогда вводится понятие “вандерваальсовских” радиусов.

Размеры ионов нельзя определить непосредственно с помощью рентгеноструктурного анализа. Из рентгеновских данных мы можем определить только межионные расстояния (r), которые можно представить как сумму радиусов катиона (r_k) и аниона (r_a). Однако отсюда нельзя сказать, какая часть приходится на долю r_k , какая на долю r_a . Заранее можно предположить, что размер анионов будет, в общем случае, больше размера катионов, т.к. анионы имеют, по сравнению с нейтральными атомами, лишние электроны, в то время как катионы содержат меньшее число электронов, чем нейтральные атомы. Кроме того, очевидно, что при переходе от одного элемента к другому

внутри одной подгруппы периодической системы элементов Менделеева будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера. Определить размеры ионов можно следующим образом. Если взять вещества с малыми катионами и большими анионами, то можно ожидать, что межплоскостные расстояния кристаллов будут обусловлены только размерами анионов. Маленькие же катионы будут располагаться в пустотах между анионами. Этот случай будет иметь место тогда, когда анионы касаются друг друга (см. рис. 1).

Сравнивая межатомные расстояния d двух соединений, кристаллизующихся в структуре NaCl ($d_{\text{Mg-O}}=2,10 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Mn-O}}=2,22 \text{ \AA}$), можно сделать вывод, что ион марганца больше, чем ион магния.

Возьмем анион большего размера, чем кислород, например, селен. Тогда соответствующие межатомные расстояния будут: $d_{\text{Mg-Se}}=2,73 \text{ \AA}$, и $d_{\text{Mn-Se}}=2,73 \text{ \AA}$.

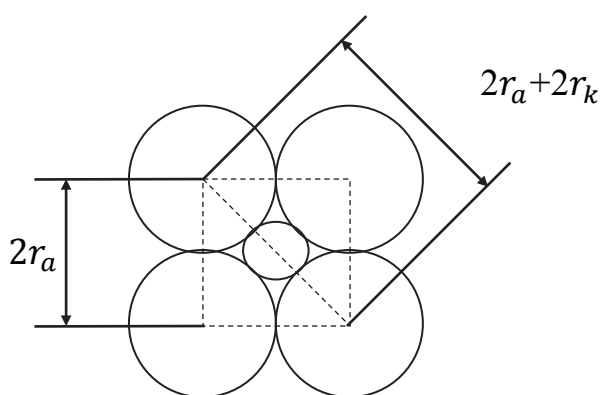


Рис. 1. Схема определения радиуса иона

Очевидно, что в этих структурах межатомные расстояния обусловлены только размерами иона селена. Он равен $d \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,73 \text{ \AA}$ (см. рис. 1). Зная же размеры хотя бы одного аниона, можно определить радиусы других ионов. Для этого необходимо выбрать структуры, в которые входит анион и у которых межатомные расстояния обусловлены суммой радиусов $r_a + r_k$. Таким путем можно определить радиусы всех ионов. Так, например, $\text{Ca-Se}=2,96 \text{ \AA}$, откуда $\text{Ca}^{2+}=1,04 \text{ \AA}$; $\text{Ca-O}=2,38 \text{ \AA}$, откуда $\text{O}^{2-}=1,34 \text{ \AA}$.

Впервые такая работа была выполнена Гольдшмитом в 1926 г. Он использовал для этих целей не радиус селена, а радиус ионов фтора и кислорода: $\text{F}=1,33 \text{ \AA}$ и $\text{O}^{2-}=1,32 \text{ \AA}$, полученными из рефрактометрических измерений.

Рефрактометрический метод определения ионных радиусов является простым и наиболее распространённым.

Методика определения показателя преломления, удельной и молекулярной рефракции

Рефрактометрические методы определения ионных и атомных радиусов основаны на измерении показателя преломления вещества. Показатель преломления принадлежит к числу немногих физических констант, которые можно измерить с очень высокой точностью при небольшой затрате времени, располагая малым количеством вещества. Зная показатель преломления и плотность вещества, можно найти его молекулярную рефракцию, связанную с электронной поляризуемостью. Поляризуемость является фундаментальной характеристикой вещества и зависит от его атомной и электронной структур. Поэтому с помощью рефрактометрических измерений можно решать такие задачи, как определение координации и размеров атомов, изучение природы химического взаимодействия и т.д.

Теоретические исследования связи между плотностью вещества (d) и его показателем преломления (n), а также опытные данные приводят к прямо пропорциональной зависимости $f(n)$ от плотности d :

$$f(n) = t \cdot d. \quad (1)$$

Постоянный коэффициент t характерный для данного вещества, называют удельной рефракцией.

В отличие от n и d удельная рефракция не зависит от внешних условий и агрегатного состояния вещества (точнее, изменяется очень незначительно). Ньютон считал, что $f(n) = n^2 - 1$. Математический вывод этой функции был дан Лапласом и формула удельной рефракции

$$t = \frac{n^2 - 1}{d} \quad (2)$$

называется формулой Ньютона-Лапласа.

Опытным данным для жидкостей и газов гораздо лучше соответствовало простое уравнение:

$$t = \frac{n-1}{d} \quad (3)$$

которое получило распространение под названием формулы Бера-Гладстона-Дэйла.

В 1879 г. Г. Лорентц и несколько ранее Л. Лоренц совершенно различными путями вывели формулу:

$$t = \frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4)$$

которая теперь известна под названием формулы Лорентца-Лоренца.

Это уравнение схематически может быть выведено из электромагнитной теории Максвелла следующим образом. Поместим неполярный диэлектрик в электрическое поле напряжённостью \vec{E} . Под его влиянием в веществе произойдёт смещение зарядов - поляризация \vec{P} , пропорциональная величине этого поля

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (5)$$

Если учесть, что в единице объёма содержится (n_1) молекул, каждая из которых обладает средним наведённым моментом

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}', \quad (6)$$

где \vec{E}' - поле, действующее на отдельную молекулу и не совпадающее с внешним полем \vec{E} , α – коэффициент пропорциональности, характеризующий деформированность частицы под действием поля, называется поляризуемостью.

$$\vec{P} = n_1 \cdot \vec{\mu} = n_1 \cdot \alpha \cdot \vec{E}'. \quad (7)$$

Внутреннее поле, действующее на шарообразную частицу, будет отличаться от внешнего на величину, пропорциональную поляризации окружающей данную молекулу среды

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}. \quad (8)$$

Отсюда можно записать

$$\vec{P} = n_1 \alpha (\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}). \quad (9)$$

Учитывая, что электрическое поле внутри диэлектрика можно охарактеризовать вектором электромагнитной индукции $\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E}$, где \vec{D} связан с вектором поляризации соотношением

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \cdot \vec{P}. \quad (10)$$

Отсюда

$$\varepsilon \cdot \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \cdot \vec{P} \quad \text{и} \quad \vec{P} = \frac{\vec{E}(\varepsilon-1)}{4\pi}. \quad (11)$$

Комбинация уравнений (9) и (11) даёт

$$\frac{\vec{E}(\varepsilon-1)}{4\pi} = n_1 \alpha \left[\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \frac{\vec{E}(\varepsilon-1)}{4\pi} \right], \quad (12)$$

или после не сложных преобразований

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4}{3} \pi n_1 \alpha. \quad (13)$$

Получили уравнение Клаузиуса-Моссотти. В области оптических частот для прозрачных диэлектриков

$$\varepsilon = n^2 \quad (14)$$

С другой стороны, число молекул в единице объёма (n_1) пропорционально плотности вещества (d):

$$n_1 = \frac{N_A}{M} d, \quad (15)$$

где N_A - число Авогадро, M - молекулярный вес.

Учитывая (14) и (15), можно преобразовать уравнение Клаузиуса - Моссотти в уравнение Лорентц - Лоренца:

$$\frac{1}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha = t \quad (16)$$

Кроме удельной рефракции, вводится понятие молекулярной рефракции

$$R = t \cdot M, \quad (17)$$

которая равна произведению удельной рефракции на молекулярный вес, тогда

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \cdot \alpha = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha. \quad (18)$$

При использовании формулы Лорентц - Лоренца следует иметь в виду, что она является лишь первым приближением, поскольку основана на упрощающих предположениях относительно внутреннего поля \vec{E}' . Более детальное и строгое рассмотрение вопроса о связи диэлектрической постоянной и показателя преломления с поляризуемостью молекул было проведено Онзагером (1936 г.) и Бетгером (1938-1946 гг.). Так, для чистого вещества (состоящего из одного типа молекул) Бетгер получил

$$\frac{(n^2-1)(2n^2+1)}{12\pi n^2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{N_A}{M} \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{r^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1}} \quad (19)$$

Таким образом, по Бетгеру функция $f(n)$ в выражении (1) не универсальна и содержит зависящий от свойств частиц параметр $\frac{\alpha}{r^3}$. Связано это с тем, что в отличие от представлений Лорентца внутреннее поле, действующее на данную частицу, зависит от ее природы (радиуса, поляризуемости) и для разных частиц различно.

Молекулярная рефракция является мерой средней поляризуемости молекул. В электромагнитном поле видимого света поляризуемость молекул практически целиком обусловлена смещением электронов и равна сумме эффектов смещения отдельных электронов. Последнее обстоятельство придаёт молекулярной рефракции химических соединений и растворов характер аддитивной константы. Например, для растворов

$$R = \sum_k x_k \cdot R_k \quad \text{и} \quad t = \sum_k P_k \cdot t_k, \quad (20)$$

где x_k и R_k - молекулярная доля и молекулярная рефракция компонента k , соответственно, R_k и x_k - весовая доля и удельная рефракция компонента k соответственно.

Определение размеров молекул, атомов и ионов из рефрактометрических измерений

Соотношение Лорентц-Лоренца было выведено, исходя из предположения о диэлектрике как совокупности изолированных друг от друга сферических частиц радиуса r с проводящей поверхностью. В этом случае

$$\alpha = r^3 \quad (21)$$

Однако гораздо более точно соблюдается пропорциональная зависимость между α и r^3 :

$$\alpha = k \cdot r^3$$

Коэффициент k остаётся постоянным в пределах некоторых групп веществ (например, элементов одной группы периодической системы).

Пропорциональность молекулярной рефракции объёму частиц оказалась весьма ценной для определения радиуса ионов.

Формула Лорентц-Лоренца устанавливает зависимость между размерами частиц и молекулярной рефракцией только через посредство величины

поляризуемости, связанной, в свою очередь, с размерами атомов, ионов или молекул.

Совершенно иное решение задачи об определении размеров частиц вытекает из современных более точных представлений о поляризации диэлектриков. Установленные Онзагером и Бетгером формулы содержат радиус частиц r в качестве независимого параметра, влияющего на соотношение между диэлектрической проницаемостью или показателем преломления и поляризуемостью частиц. Таким образом, появляется возможность, используя формулу (19), вычислить радиус частиц r по экспериментальным значениям показателей преломления, определяемым рефрактометром, и плотности.

Радиусы ионов, рассчитанные по формуле (19), оказались очень близкими к значениям по Гольдшмидту для кристаллических соединений.

Для самоконтроля

1. Понятие атомных и ионных радиусов.
2. Методы определения атомных и ионных радиусов.
3. Понятие удельной и молекулярной рефракции.
4. Поляризация диэлектриков.
5. Уравнение Клаузиуса-Моссотти.
6. Виды упругой поляризации твёрдых тел.
7. Частотная зависимость поляризуемости.
8. Определение размеров атомов и ионов из рефрактометрических измерений.
9. Соотношение Лорентц-Лоренца и Онзагера-Бетгера.

Задания

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы рефрактометра.
2. Определить показатель преломления и вычислить поляризуемость.
3. Вычислить радиус иона, используя формулы (18) и (19).
4. Используя вычисленный радиус, найти радиусы всех других элементов этой подгруппы периодической системы химических элементов (таблице Менделеева). Сравнить полученные данные с данными по Гольдшмидту.

Литература

1. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.
2. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983.
3. Иоффе Б.В. Руководство по рефрактометрии для химиков. Л.: ЛГУ, 1956.
4. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела. М.: Ленард, 2015.
5. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. М.: Физматгиз, 1978.

Определение ионных радиусов из рефрактометрических измерений

Практикум

Авторы:
Евгения Васильевна **Курильчик**
Виктор Владимирович **Сдобняков**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1. Уч.-изд. л. .
Заказ № . Тираж экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37
Лицензия ПД №18-0099 от 14.05.01