

UOT 546.19.23

$A^{III}B^{VI}C^{VII}$ və $A^VB^{VI}C^{VII}$ SİSTEMLƏRİNİN XASSƏLƏRİNİN ÖNCƏDƏN TƏYİNİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ ƏSASLARI

S.M.Hacıyev, S.E.Mirzəliyeva, Ü.A.Quliyeva

Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç.,23, e-mail:info@bsu.az

Kompyuter modelləşmə üsulu ilə III A, VA qrup xalkohalogenidlərin fiziki-kimyəvi xassələri onları təşki edən kvaziatomların valent elektronlarının enerjisini ifadə edən Çebişev əmsallarına əsasən hesablanmışdır. Alınmış nəticələr xassələrin atom miqyaslı qiymətlərinə görə analoq birləşmələr üçün davamlılıq, tərkib, fiziki-kimyəvi xassələri öncədən müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: $\Delta S_{f,298}^0$ standart entropiya, $E-k$ –enerji-impuls asılılığı, kvaziatom

Müqayisəli analiz üsulu ilə [1,2] xassələrin öncədən birmənalı təyini geniş tətbiq tapmışdır. Bu üsullar ancaq analoq siniflər birləşmələri üçün müsbət nəticələr verir. Üsulların tətbiq sahəsi isə heç də geniş olmayıb, dövrü sistemin ayrı-ayrı qrup, yarımqrupları elementlərinin birləşmələrinin, fiziki-kimyəvi xassələrini öncədən müqayisəli formada hesablamağa imkan verir.

Müqayisəli analiz üsullarının tətbiqi xassələri qeyri-məlum, yaxud qismən tədqiq edilmiş sistemlər üçün daha məqsədyönlüdür. Lakin tənlilərə daxil edilən inkrementlərin

fiziki mənalı sayının artırılması birləşmələrin xassələri arasında əlaqənin yaradılması ilə daha geniş imkanlar açmış olardı.

Fiziki-kimyəvi xassələrin modelləşmə üsulu ilə $A^{III}B^{VI}C^{VII}$, $A^VB^{VI}C^{VII}$ xalkogenidlərinin (A^{III} - Ga, In, Tl; A^V - As, Sb, Bi; B^{VI} - S, Se, Te; C^{VII} - F, Cl, Br, I) kvaziatomlarının həm stexiometrik ($A^{III}B^{VI}C^{VII}$, $A^VB^{VI}C^{VII}$), həm də qeyri-stexiometrik ($Ga_8S_9Cl_{11}$, $Sb_8O_{11}Br_2$) tərkiblərində valent elektronları enerjiləri - Çebişev əmsalları, Fermi enerjisi qiymətlərinə görə $E-k$ diaqramları qurulmuşdur.

Dalğa funksiyası tarazlaşdırılmış statik şəraitdə:

$$\left\{ \frac{n}{2m} \Delta + r(k_1 r) \right\} \psi_n(k, r) = E_n(k) \varphi_n(k, r)$$

tənlilə ifadələnmişdir. Burada $v(k, r)$ - elektron təsir edən potensial sahə; $E_n(k), n, k, h$ - kvant ədədləri olub enerjinin

məxsusi qiymətlərini səciyyələndirən kəmiyyətlərdir; k - dalğa vektorudur.

Uyğun birləşmələr üçün formul vahidlərinin sayı, kristal qəfəsin quruluşu və ölçüləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

$A^{III}, (A^V) - B^{VI} - C^{VII}$ birləşmələri	Simmetriya	Qəfəs sabitləri	Formul vahidləri sayı	Sıxlıq ($D, kg \cdot m^{-3} \cdot 10^3$)	
				Rentgen	Piknom.
$InSBr$	Heksoqanal O_{3d}^5	$a = 3,82A^0$ $c = 1879A^0$ $c/a = 4,87A^0$	2.68	4.83 ($n = 3$)	4.32
$As_4Te_5I_2$	Monoklin. C_2, Cm	$a = 1458A^0$	$z = 2$	-	5.51

		$b=4,0A^0$ $c=1226A^0$ $\beta = 95,0$			
$Bi_5O_4Cl_2$	Monoklin.	$a=1852A^0$ $b=5,640A^0$ $c=5,691A^0$ $\beta = 91,30(3)$	$z = 4$	8.15	8.14
$SbTeJ$	Monoklin.	$a=14549A^0$ $b=4,232A^0$ $c=137A^0$ $\beta = 81^0,12(10)$	$z = 8$	5.99	5.98

Birləşmənin quruluşunun dəqiq hesablanması çox böyük həcmli hesablamalar tələb edir. Ona görə də kütləvi hesablamalar üçün bu işdə zonalar quruluşunun elementlərinin sadələşdirilmiş üsulla $E(n)$ enerjisinin kvaziimpulsdan k - dan asılılığının elektronların baş ($n=1,2,3$), orbital l (s,p,d,f) və maqnit ($m=0,1,2\dots$) kvant ədədlərinin qiymətlərinə görə aparılmışdır. Məlum m kvant ədədinin parçalanması zamanı p zolağı iki - p_0 və p_1 səviyyələrinə, d zolağı üç - d_0, d_1, d_2 səviyyələrinə ayrılır. $E(k)$ əyrilərini kompüter modelləşmə üsulu ilə $k_{\max}=2\pi(k/4\pi)^{2/3}$ qiymətinə qədər enerjinin $E_n=-2.0\div 1.0$ intervalında hesablamaq mümkündür.

İlkin məlumatlar olan r_s , x_0 , p_s , s və t_s dəyişənlərinin hesablanması (hansı ki, enerji səviyyələrini müəyyən edir) aşağıdakı kimi aparılır:

r_s radiusu Viqner-Zeyts yuvacığının həcmnin 4 atom real kristala uyğun gələn və $4/3 \pi r_s^3 = V/(a \cdot b)$ qiymətinə görə hesablanmışdır. Burada V - yuvacığının həcmi, a

- formul vahidinin sayı, b - birləşmədəki atomların sayıdır.

x_0 - sadə yuvacığının radiusu aşağıdakı tənlikdən müəyyən olunur:

$$x_0 = r_s z^{1/3} (a_0 \cdot a)$$

Burada $a = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{2/3} = 0.8858$;
 $a_0 = 0.01529$ nm olub Bor radiusu adlanır.

s və t_s isə aşağıdakı tənliklərdən müəyyən edilmişdir.

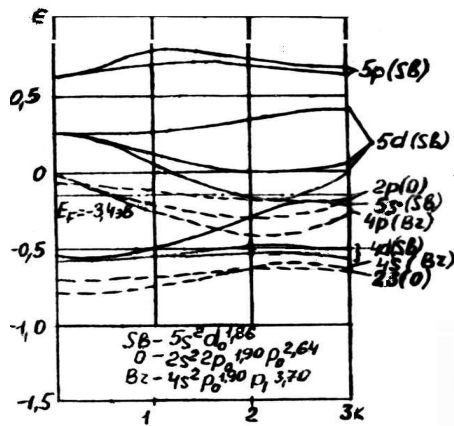
$$s' = 2a^2 z^{-2/3}; t_s = 2a_0 z^{2/3}$$

Kristal qəfəsin növü, onun əsas göstəriciləri və formul vahidləri kristallokimyəvi məlumatlara əsasən seçilmişdir. Cədvəl 2-də $Sb_8O_{11}Br_2$ -in molekulyar xassələri verilmişdir.

Yuxarıdakı kristalloqrafik xassələrdən, kvaziatomların Çebışev əmsallarından istifadə edərək sürmənin göstərilən oksobromidi üçün valent elektronları enerjisinin kvaziimpulsdan asılılığı $E_n = f(k)$ qurulmuşdur (şəkil).

Cədvəl 2.

Birləşmə	Simmetriya	Qəfəs sabitləri	Formul vahidləri sayı	Sıxlıq ($D, kg \cdot m^{-3} \cdot 10^3$)
$Sb_8O_{11}Br_2$	Monoklin	$a=19,10A^0$ $b=4,07A^0$ $c=10,47A^0$ $\beta=110^0$	$Z=2$	5,63



Şəkildən görüldüyü kimi valent elektronları kvaziatomların s və p₀(d₀), p₁(d₁) zolaqlarında yerləşirlər. Atomların sıra nömrəsi artdıqca s-, d- səviyyələr “0” enerjisinə nisbətən daha kiçik enerjili səviyyələri tutur. Fermi enerjisinin sıçrayışla dəyişməsi elementlərin kvaziatomlarının səviyyələrinin Fermi səviyyəsinə qədər bir atom üçün deyil, onların toplusu üçün dolması ilə izah olunur. Xalkohalogenidlərin standart termodinamiki və fiziki xassələri kompyuter modelləşdirmə təcrübələri ilə hesablanaraq aşağıdakı tənliklə ifadə olunmuşdur:

$$(-\Delta H_{298,f}^0, kc / mol) = 1165516 \cdot P_0^{(1)}(c_{kv.at.}) - 6348604 \cdot P_0^{(2)}(c_{kv.at.}) + 63,27(c_{kv.at.})$$

$$(-\Delta S_{298,f}^0, c / mol \cdot k) = -1178,68 \cdot P_0^{(1)}(c_{kv.at.}) + 27924,5 \cdot P_0^{(3)}(c_{kv.at.}) + 55,198.$$

Cədvəl 3-də $\Delta S_{298,f}^0$ -in qiymətləri uyğun birləşmələr üçün ədəbiyyatda məlum

nəticələrlə müqayisəli formada dəqiqlik xətalari ilə verilmişdir.

Cədvəl 3.

№	A ^V B ^{VI} C ^{VII} birləşmələri	$\Delta S_{f,298}^0 (c / mol \cdot k)$		Y-hesablama- ədəb.fərqləri
		Ədəbiyyat	Modelləşdirmə	
1	SbSJ	113.000	143.000	-30.000
2	BiSeJ	140.000	143.000	-3.000
3	SbSBr	132.000	131.000	1.000
4	BiSCl	118.000	272.000	-154.000
5	BiTeJ	176.000	143.000	33.000
6	SbSeJ	130.000	132.000	-2.000
7	SbTeJ	176.000	174.000	2.000

Sıxlığın IIIA və VA yarımqrup elementlərinin xalkohalogenidləri üçün modelləşdirmə ilə təyini aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$D_{(kg \cdot m^{-3} \cdot 10^3)} = -34769d_0^{(2)} \cdot A_{kv.at.} + 6,05116d_1^{(2)} B_{kv.at} + 4,431$$

Burada $A_{kv.ab}$, $B_{kv.at}$ - A^{III}(A^V)-B^{VI}-C^{VII} kvaziatomlarıdır; $d_0, d_{(1)}, d_{(2)}$ -onların E-k birləşmələrində A^{III}, A^V və B^{VI} diaqramlarında uyğun valent elektronlarının enerjiləridir.

NƏTİCƏ

1. Müqayisəli analiz üsulları yalnız qabaqcadan təyinatı üçün daha məqsəduyğun analoq birləşmələr sırasında xassələrin və dəqiq tətbiq olunur.

2. Kompyuter modelləşmə üsulu ilə $A^{III}B^{VI}C^{VII}$ və $A^VB^{VI}C^{VII}$ xalkohalogenidlərini təşkil edən kvaziatomların valent elektronlarının Çebişev əmsalları əsasında

həmin birləşmələrin termodinamiki, fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir.

3. Alınmış nəticələr analitik asılılıqlarla ifadə olunmuş, ədəbiyyatdan məlum qiymətlərlə müqayisə edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.Наука. 1965.С.312-338.
2. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М. Химия. 1975.С.88-130.
3. Гаджиев С.М., Мустафаев А.Н., Мирзалиева С.Е. Моделирование физико-химических свойств халькогенидов A^{III}, A^V элементов. Сборник трудов IX Международной конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 22-23.04.2010. Санкт-Петербург. Россия. С.296.
4. Гаджиев С.М. Методы моделирования физико-химических свойств неорганических материалов. Баку. 2006. С.105.
5. Gadjiev S.M., Mustafayeva A.L., Rzayeva N.A. at al. //XVII Intern.conf. of chemical thermodynamic. Russia. Kazan. June 29 – July 3. 2009.
6. Gadjiev S.M., Mirzaliyeva S.E., Quliyeva Sh.H., Mamedova S.Ch. Principle of curie symmetric as the analogy in the formation of physical-chemical prop. of $GaB^{VI}C^{VII}$. “BDU-nun 90 illiyi konf. 30-31 okt. 2009. S.361.
7. Hacıyev S.M., Mustafayeva A.L., Rzayeva N.A., Mirzəliyeva S.E. “Kimyəvi termodinamika” Bakı-2010. 648 səh.(Dərs vəsaiti)
8. Гаджиев С.М., Казымова Е.Н., Мустафаева А.Л., Кулиева У.А. «Моделирование физико-химических свойств халькогенидов $A^VB^{VI}C^{VII}$. Азерб.хим.журнал. 2010. № 2. С.103.

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СИСТЕМ $A^{III}B^{VI}C^{VII}, A^VB^{VI}C^{VII}$

С.М.Гаджиев, С.Э.Мирзалиева, У.А.Кулиева

Методом компьютерного моделирования рассчитаны физико-химические свойства халькогалогенидов элементов IIIA, VA групп с использованием коэффициентов Чебышева, выражающих энергии валентных электронов составляющих их квазиатомов.

Ключевые слова: стандартная энтропия, квазиатом, халькогалогениды элементов IIIA, VA групп

PHYSICO – CHEMICAL PRINCIPLES OF THE FORECAST OF $A^{III}B^{VI}C^{VII}, A^VB^{VI}C^{VII}$ SYSTEMS PROPERTIES

S.M.Gadjiev, S.E.Mirzaliyeva, U.A.Guliyeva

Using computer modeling methods, physical –chemical properties of chalcogenides of III A, V A group elements have been identified to comply with Chebyshev coefficients that demonstrate energy of valence electrons of quasi-atoms.

Key words: standard entropy, quasi-atom, chalcogenides of III A, V A group elements