

Лекция 5

Свойства атомов в кристалле (часть 2)

Системы радиусов

- Ионные
- Ковалентные
 - Ковалентные- тетраэдрические
 - Металлические
 - Ван-дер-Ваальсовы
 - Несвязывающие
 - Кристаллические
(переменные) радиусы

Ван-дер-Ваальсовы радиусы

- Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояния между ними определяются так называемыми *ван-дер-ваальсовыми радиусами* :
- Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то такие радиусы близки к соответствующим ионным радиусам.
- В-Д-В радиусы близки к ионным радиусам (ср. O^{2-} , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек .
- Радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся в-д-в радиусы .

Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов, Å

АТОМ	<i>Полинг,</i> 1939	<i>Зефиоров,</i> <i>Зоркий, 1989</i>	АТОМ	<i>Полинг,</i> 1939	<i>Зефиоров,</i> <i>Зоркий, 1989</i>
H	1,2	1,15	Ar	-	1,91
He		1,22	As	2,0	-
C	1,7	1,71	Se	2,0	-
N	1,5	1,50	Br	1,95	1,97
O	1,4	1,36	Kr	-	1,98
F	1,35	1,40	Sb	2,2	-
Ne	-	1,60	Te	2,2	-
P	1,9	-	I	2,15	2,15
S	1,85	1,84	Xe	-	2,18
Cl	1,8	1,90			

В таблице приведены найденные Полингом в 1939 г. как округленные ионные радиусы некоторых электроотрицательных атомов, для которых характерны межатомные (межмолекулярные) Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. К ним добавлены половины межатомных расстояний в кристаллах элементов инертных газов, которые измеряют, очевидно, Ван-дер-Ваальсовы (В-д-В) радиусы последних.

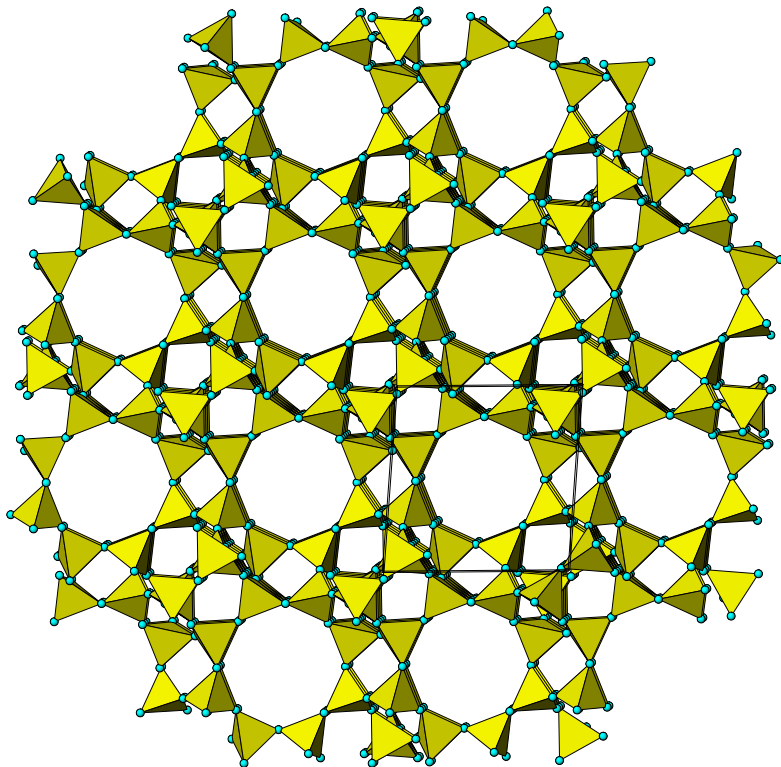
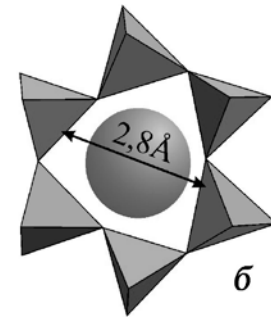
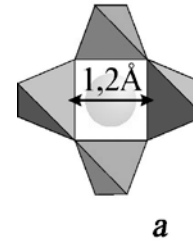
Сравнение данных таблиц В-д-в и ионных радиусов показывает, что В-д-В радиусы действительно близки к ионным радиусам (O^{2-} , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек.

Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся В-д-В радиусы, и В-д-В радиусы водорода и галогенов действительно очень близки к радиусам следующих за ними элементов нулевой группы.

Ван-дер-ваальсовы радиусы

- Системы в-д-в радиусов позволяют достаточно точно оценить размеры и форму полостей и каналов в некоторых кристаллических структурах, а также размеры и форму молекул, способных в них внедряться
- Один из наиболее распространенных и известных классов таких молекулярных сит и мембран, находящихся весьма широкое применение в практике, представляют цеолиты.
- В структурах этих минералов и их синтетических аналогов имеются более или менее обширные каналы, образованные кольцами из n сцепленных между собой кислородными вершинами SiO_4 -тетраэдров.

N	4	5	6	8	10	12
$D, \text{Å}$	1,2	2,0	2,8	4,5	6,3	8,0



Очевидно, величина D определяет размер атомов (ионов) и молекул, способных проникать в каналы структуры того или иного цеолита

Каналы различного размера в структуре природного цеолита шабазита

Радиусы атомов в несвязывающих контактах

Ионная модель строения неорганического кристалла концентрирует внимание, в первую очередь, на непосредственных контактах между собой катионов и анионов (так называемых ближайших, или первых, соседей) и, во вторую очередь, на контактах более крупных анионов друг с другом (вторых соседей).

Радиусы атомов в несвязывающих контактах

Если к тому же предполагается плотнейшая укладка анионов и размещение катионов в пустотах такой упаковки, то непосредственные контакты катионов между собой должны, казалось бы, отсутствовать. Эта полезная абстракция имеет, однако, очевидные границы применимости.

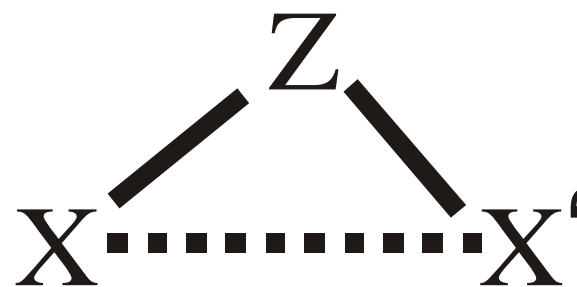
Например, Cs^+ больше по размеру, чем F^- , а Ba^{2+} - того же размера, что и O^{2-} .

Поэтому вполне допустимо считать, что в кристалле CsF плотнейшая кубическая упаковка создается катионами Cs^+ , а более мелкие анионы F^- находятся в октаэдрических пустотах такой упаковки.

Тогда вторые соседи катионов – тоже катионы - оказываются в прямом контакте друг с другом. В кристалле ВаО на равных правах можно усмотреть две плотнейшие кубические упаковки – анионную и катионную, и поскольку ионные радиусы Ba^{2+} и O^{2-} очень близки друг к другу, то если анионы O^{2-} вступают в контакт друг с другом, столь же правомочно допускать и непосредственные контакты между катионами Ba^{2+} .

Еще более очевидной становится возможность прямых *несвязывающих контактов* атомов друг с другом в неплотно упакованных структурах или отдельных их фрагментах. Поэтому имеет смысл рассмотреть закономерности, которым подчиняются такие контакты и, в первую очередь, решить вопрос, существует ли постоянство длин таких контактов и *нельзя ли выразить их с помощью некоторой специальной системы радиусов*, т.е. снова использовать простой принцип аддитивности.

Такая идея была впервые
высказана в 1960 г. Бартеллем
при анализе геометрии
мостиков типа

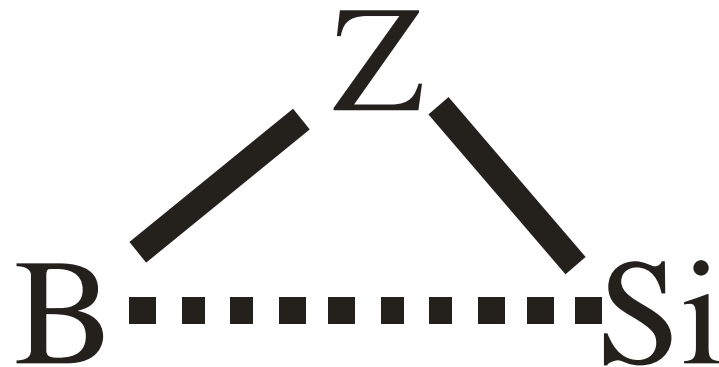


Bartell L.S. (1960) On the effects of
intramolecular van der Waals forces // J.
Chem. Phys. V. 32, pp. 827–831; (1968)
Molecular geometry: bonded versus non-
bonded interactions. J. Chem. Ed., V. 45,
pp. 754-767.



Независимо от автора этой идеи В.Л. Брэгг заметил, что в пяти различных типах цепочек $\{\text{SiO}_3^{2-}\}_\infty$, встречающихся в структурах трех пироксенов (клиноэнстатит, пижонит и диопсид) расстояние $\text{Si}\dots\text{Si}$ остается постоянным ($3,06 \text{ \AA}$) для всех трех структур. Однако дальнейшие выводы из этого факта тогда не были еще сделаны.

Постоянство *несвязывающих радиусов* и их аддитивность сохраняются и в том случае, если атомы X и X' различны, как, например, в группе



Расстояние B....Si может быть представлено в виде суммы несвязывающих радиусов

$$R_{(B...Si)} = r_{\text{НС}}(\text{B}) + r_{\text{НС}}(\text{Si}).$$

Расстояние В...Si может быть представлено в виде суммы несвязывающих радиусов $R_{(B...Si)} = r_{НС}(B) + r_{НС}(Si)$. Полученная в результате анализа подобных структур система несвязывающих радиусов $r_{НС}$ ряда элементов (*О'Кифф и В.Хайд*, 1981) дана в таблице, в сравнении с типичной длиной связи в соответствующем тетраэдре R . Обратим внимание на то, что наименьшими значениями характеризуются типичные анионы (F, O, N), тогда как типичные катионы (Li, Be, Mg, Al, Si и др.) значительно крупнее их по направлениям несвязывающих контактов. **Другими словами, несвязывающие радиусы изменяются скорее подобно атомным, а не ионным радиусам.**

Несвязывающие радиусы $r_{\text{НС}}$ атомов, длины связей R (Å) и их отношения.

Атом	$r_{\text{НС}}$	R	$r_{\text{НС}}/R$
Li	1,50	1,97	0,76
Be	1,35	1,65	0,82
B	1,26	1,49	0,85
C	1,25	1,28	0,98
N	1,14	1,22	0,94
O	1,12		
Na	1,68	2,37	0,71
Mg	1,66	1,95	0,85
Al	1,62	1,77	0,92
Si	1,53	1,64	0,93
P	1,46	1,55	0,94
S	1,45	1,50	0,97
Zn	1,65	1,98	0,83
Ga	1,63	1,85	0,88
Ge	1,58	1,77	0,89
As	1,54	1,71	0,90

Если вторые соседи сближаются на расстояние, заметно меньшее, чем сумма их несвязывающих радиусов, то в структуре должны возникнуть дестабилизирующие напряжения.

Так, сравнение двух часто встречающихся конфигураций из SiO_4 - тетраэдров-колец - из трех (Si_3O_9) и четырех (Si_4O_{12}) тетраэдров - показывает, что вторая конфигурация должна быть более благоприятной.

Действительно, Si...Si расстояния в случае четверных колец из правильных тетраэдров с длиной связи Si-O равной 1,60 Å, составляют от 3,00 до 3,15 Å (в зависимости от поворотов тетраэдров друг относительно друга), что близко к $2r_{\text{НС}}(\text{Si}) = 3,06 \text{ Å}$, а в случае тройного кольца они существенно меньше (2,90 Å) и соответственно меньше величина мостикового угла.

Это приводит к тому, что, во-первых, четверные (двухэтажные четверные Si_8O_{20}) кольца, и кольца большей размерности встречаются чаще тройных,

А во-вторых, в тех случаях, когда существуют тройные кольца, **они сопровождаются аномально длинными расстояниями Si-O** (растянутыми под действием отталкивания вторых соседей) в изогнутых мостиках Si-O-Si.

Например, в структуре бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ мостиковая связь $\text{Si-O} = 1,65 \text{ \AA}$, что примерно на $0,02-0,03 \text{ \AA}$ больше среднего расстояния.

Примечательно, что в структурах ближайших аналогов силикатов – германатов – **тройные кольца встречаются чаще**, что отвечает меньшему значению $r_{\text{НС}}(\text{Ge})/R(\text{Ge-O}) = 0,89$ по сравнению с $r_{\text{НС}}(\text{Si})/R(\text{Si-O}) = 0,93$ и относительному уменьшению угла мостиковых связей.

Приведенные выше примеры показывают, что концепция несвязывающих радиусов, в сочетании с более широко распространенными системами радиусов (ковалентных, ионных, ван-дер-ваальсовых и др.) *может оказаться очень полезной при кристаллохимическом анализе массива структурных данных.* Как и в других случаях, правильное использование этой концепции требует осторожности и знания границ ее применимости.

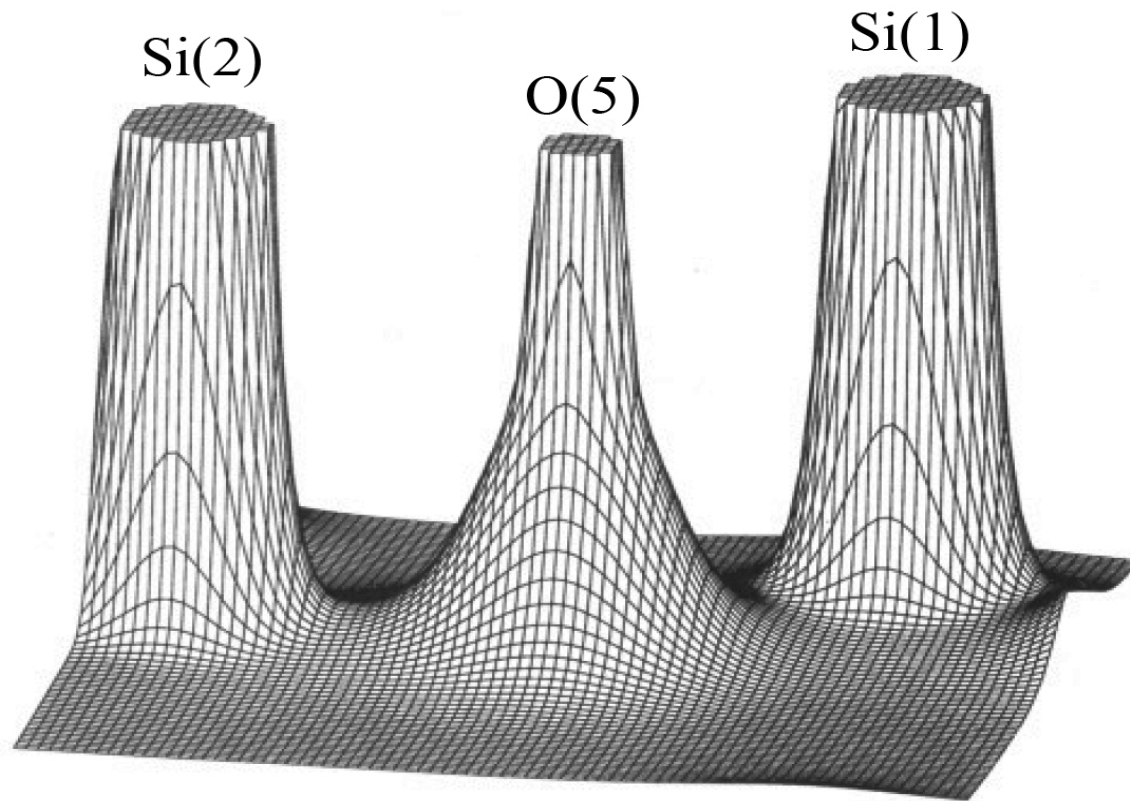
**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ
ПЛОТНОСТИ
И
«КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ»
РАДИУСЫ АТОМОВ**

С помощью рутинного рентгеноструктурного анализа кристаллохимик получает основные сведения об атомном строении кристалла - координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа и т. п.

Из этих данных можно сделать достаточно определенные выводы о свойствах атома в кристалле, о его размерах, форме, характере химической связи и др.

Однако благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются при прохождении через кристалл электронами, более прецизионный рентгеноструктурный анализ способен дать сведения и о распределении электронной плотности, в том числе о распределении валентных электронов в кристалле. Более того, он является единственным прямым экспериментальным методом для изучения картины *распределения электронной плотности* в области между атомами, т.е. в области химической связи.

Расстояние от ядра атома до минимума электронной плотности часто называют *радиусом наилучшего разделения*, а иногда «*физическим радиусом*» (см. Современная кристаллография, т. 2, 1979), или «*кристаллическим радиусом*» (Шеннон и Прюитт, 1969, Урусов, 1987). Еще один синоним этого же понятия – *радиус по линии связи*, или *связывающий радиус* (bonded radius, Гиббс и др. 1992).

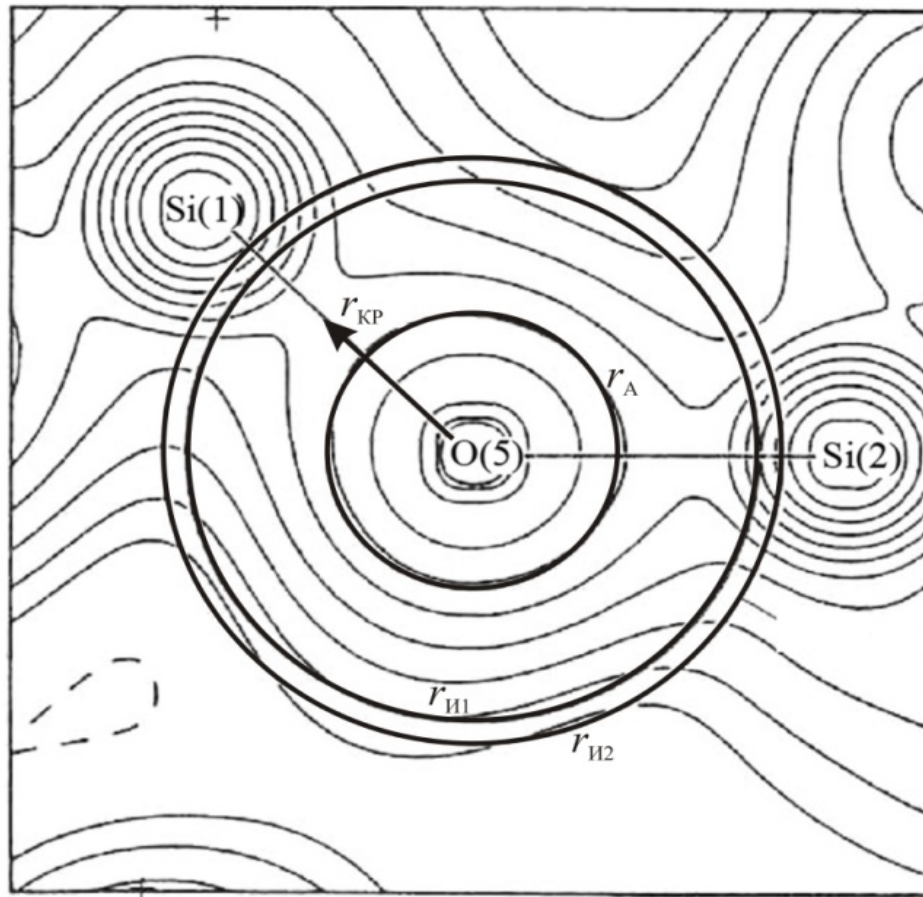


Полная электронная плотность в области связей
Si1—O5—Si2 в структуре кварца SiO_2 ,
согласно. *Downs J.W.* (1995). Вершины пиков
электронной плотности «срезаны» на уровне 15
 $e/\text{\AA}^3$

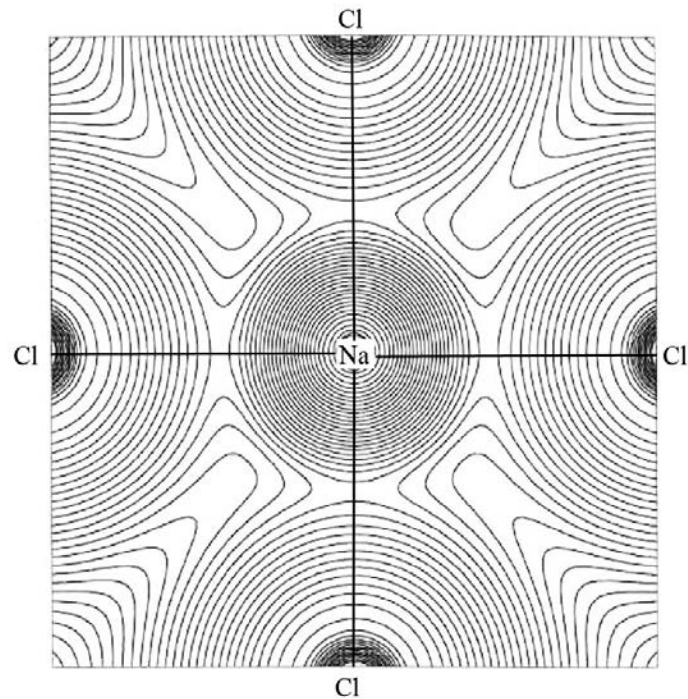
Можно видеть, что электронная плотность образует мощные максимумы вокруг тех позиций структуры, где расположены ядра атомов, и спадает в стороны от них, по направлениям к соседним атомам. Нетрудно понять, что на фоне этих пиков выявить характерные особенности электронной плотности в глубоких «долинах» между ними очень непросто. Эта задача предъявляет к рентгеноструктурному эксперименту чрезвычайно высокие требования.

- 1) точности измерения интенсивностей отражений,
- 2) введения всех возможных поправок при получении из них структурных амплитуд,
- 3) анализа допустимых погрешностей и т. д.

Только в последние несколько десятилетий удалось преодолеть многочисленные трудности, стоявшие на этом пути, и изучение распределения электронной плотности сделалось одним из важных разделов современной рентгенографии.



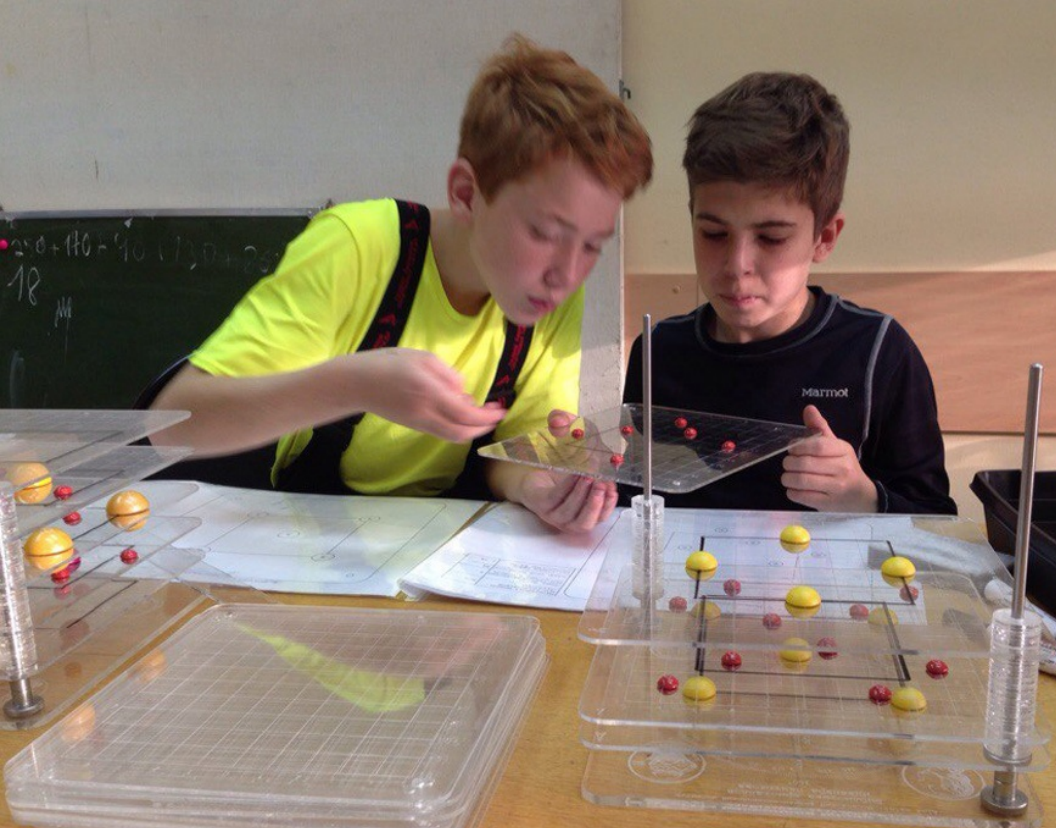
Карта ПЭП в структуре коэсита SiO_2 , согласно Гиббсу и др. 1992. Стрелкой отмечен кристаллический радиус $r_{\text{кр}}$, r_{A} – атомный радиус O (по Слейтеру), $r_{\text{и1}}$ и $r_{\text{и2}}$ – ионные радиусы (в шкале Шеннона и Гольдшмидта, соответственно)



В 1992 году Гиббс с соавторами уточнили картину распределения электронной плотности в NaCl. На приведенных ими картах ПЭП можно обнаружить отчетливые минимумы электронной плотности, по которым фиксируются кристаллические радиусы ионов ($1,17 \text{ \AA}$ для Na^+ и $1,64 \text{ \AA}$ для Cl^-).

Сравнение кристаллических радиусов ионов $r_{\text{КР}}$ в оксидах и силикатах с ионными $r_{\text{И}}$ и атомными $r_{\text{А}}$ радиусами (Å)

Ион	$r_{\text{И}}$	$r_{\text{КР}}$	$r_{\text{А}}$	Ион	$r_{\text{И}}$	$r_{\text{КР}}$	$r_{\text{А}}$
Li ⁺	0,74	0,83	1,45	Co ²⁺	0,74	1,09	1,35
Mg ²⁺	0,72	0,92	1,50	Ni ²⁺	0,69	1,08	1,35
Ca ²⁺	1,00	1,32	1,80	Al ³⁺	0,53	0,81	1,25
Sr ²⁺	1,18	1,27	2,00	Ti ⁴⁺	0,61	0,94	1,40
Ba ²⁺	1,35	1,49	2,15	Si ⁴⁺	0,40	0,95	1,16
Mn ²⁺	0,83	1,15	1,40	O ²⁻	1,40	1,10- 1,30	0,60
Fe ²⁺	0,78	1,12	1,40				



Зрительное восприятие готовой модели учениками, например MgO , может привить у школьной аудитории представление о том, что катион в структуре существенно больше аниона, хотя накопленный кристаллохимией огромный теоретический и экспериментальный материал **позволяет с уверенностью утверждать обратное**

Концепция переменных радиусов

Имеется много аргументов в пользу тех представлений, которые рассматривают размер атома в данном валентном состоянии и при постоянном координационном числе как функцию его окружения в кристалле, т.е. исходят из той предпосылки, что радиус не является некоторой определенной константой атома. Такая предпосылка не противоречит точке зрения создателей классических систем ионных радиусов (Л.Полинг, В.Гольдшмидт), которые рассматривали их не как строго определенные, *а скорее как эффективные величины.*

Концепция переменных радиусов имеет долгую историю и ее исходные идеи были сформулированы еще в 50-60 годы прошлого века (А.С. Поваренных, С.С. Бацанов). С тех пор накоплено много экспериментальных и теоретических данных, которые следует включить в современный базис теоретической кристаллохимии, по крайней мере, на равных правах с ее классическими моделям, основанными на применении тех или иных систем радиусов атомов и ионов.

Большой шаг в развитии концепции переменных радиусов атомов был сделан на основе результатов экспериментального и теоретического изучения распределения электронной плотности в кристаллах. Как уже говорилось, эксперименты по прецизионному рентгеноструктурному определению электронной плотности в ионных кристаллах подтвердили теоретическое предсказание о расширении катионов и сжатии анионов в кристалле по сравнению с размерами, которые им приписывала классическая ионная теория.

В последующие годы многочисленные подобные эксперименты, анализ которых проводился с помощью теории критических точек связи Бейдера, дали основания считать, что даже в одном и том же кристалле можно обнаружить разные размеры атома в различных связях и координационных полиэдрах.

Так, например, атомы кислорода в данбурите $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ изменяют свои радиусы в разных связях приблизительно на $0,3 \text{ \AA}$ (Даунс и Своуп, 1992).



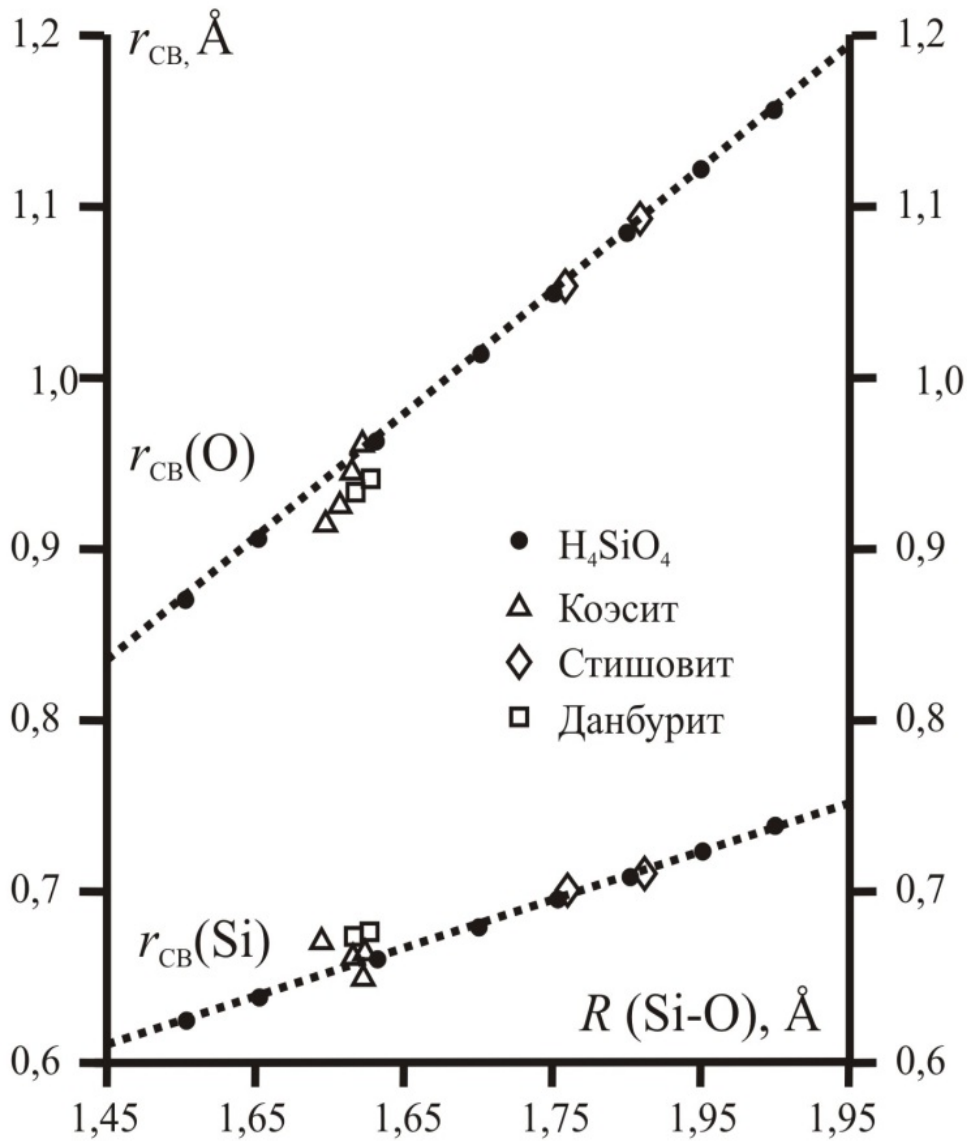
Downs J.W., Swope R.J. (1992) The Laplacian of the electron density and the electrostatic potential of danburite, $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ The Journal of Physical Chemistry, 96(12).

В структуре этого минерала три кристаллографически неэквивалентных атома О связаны с тремя различными катионами в тетраэдрах VO_4 и SiO_4 и семивершиннике CaO_7 . В направлении связи В-О кислород обнаруживает радиус около 0,97-1,00 Å, в направлении Si-О его размер близок к 0,94 Å, тогда как в связи Ca-О его радиус почти на 0,3 Å больше: 1,18-1,23 Å.

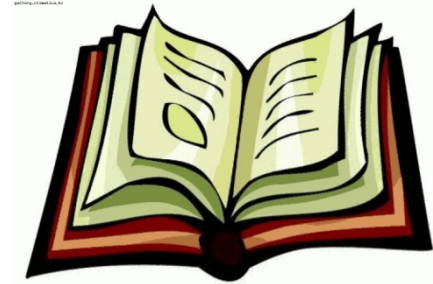
Катионы в этом кристалле также обнаруживают переменные радиусы, но их изменчивость намного меньше.

На этом основании можно сделать определенный вывод, что атомы и ионы в кристалле, во всяком случае, что касается анионов, имеют несферическое электронное распределение и их размеры не могут быть адекватно переданы с помощью одного значения радиуса.

Наиболее интенсивное и исчерпывающие исследования проблемы переменных размеров атомов в молекулах и кристаллах проводили на рубеже веков Гиббс (*G.V.Gibbs*) и его соавторы. Эта группа ученых использовала параллельно два независимых подхода: теоретический анализ результатов прецизионного рентгеноструктурного определения электронной плотности кристаллов и квантово-химические расчеты электронной структуры молекулярных фрагментов (либо кристаллических кластеров).



Зависимости связевых радиусов $r_{\text{CB}}(\text{O})$ и $r_{\text{CB}}(\text{Si})$ от длины Si-O связи (согласано Дж. Николь и др. 1994).



Bond length and radii variations in fluoride and oxide molecules and crystals Physics and Chemistry of Minerals 20(8):617-624

Заключение О'Киффа (1979):
*«кажется совершенно ясной
невозможность приписать иону
некий постоянный радиус, особенно
таким анионам, как O^{2-} и N^{3-} »*
(добавим от себя и всем другим
анионам).

В заключение следует задать себе вопрос: следует ли сохранять представление о радиусах атомов, если сейчас не вызывает сомнений, что размер атома в гетероатомных соединениях может находиться где-то между двумя предельными значениями: его радиусом для гипотетического чисто ионного состояния (эффективным ионным радиусом) и ковалентным (или металлическим) радиусом.

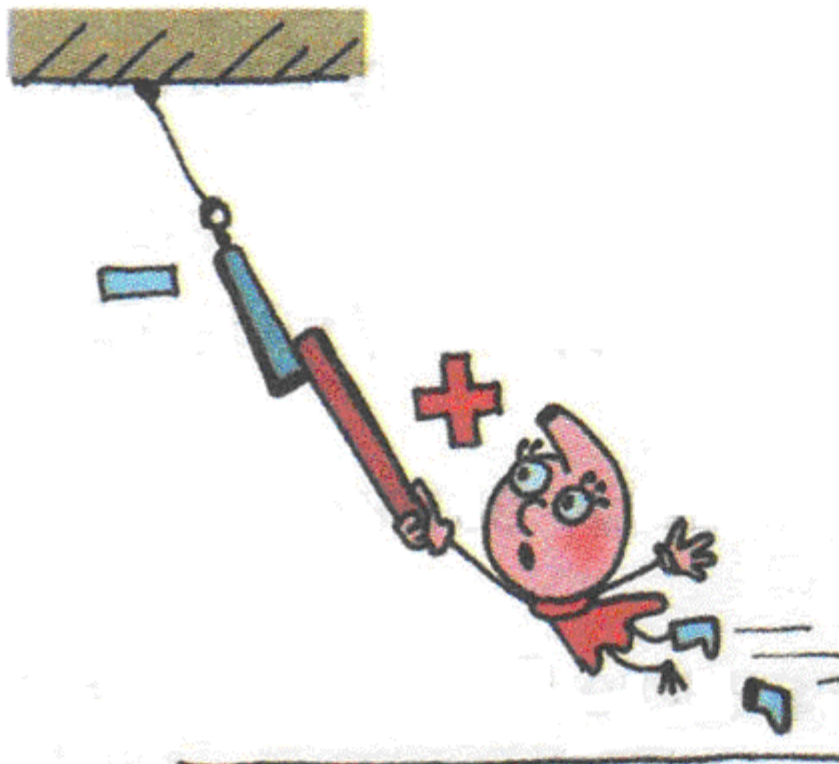
Однако полный переход к концепции переменных радиусов связан с утратой наиболее привлекательной стороны идеи использования системы радиусов как основной «разменной монеты» кристаллохимии - **возможности с помощью относительно небольшого набора чисел (порядка числа химических элементов) передать и предсказать многие тысячи и даже миллионы расстояний между атомами в кристаллах.**

Это привело бы к отказу от одного из наиболее простых приемов, которые кристаллохимия дает в руки любого учащегося или исследователя, знакомого с ее аппаратом.

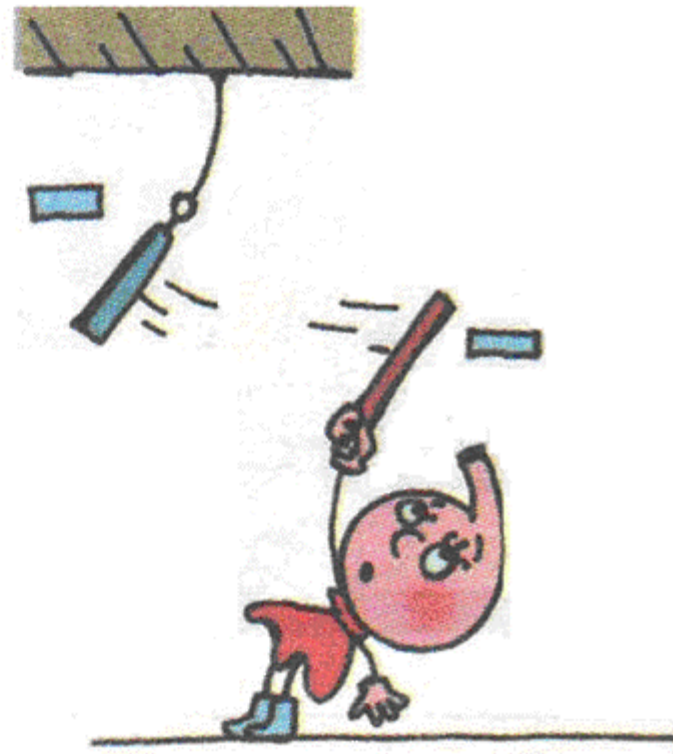
Необходимо, конечно, отдавать себе отчет в границах применимости таких приемов и

- 1) не вносить в них не присущего им физического смысла**
- 2) требовать от них точности, которую они не в состоянии обеспечить по их природе.**

Заряды атомов в кристалле



Разноименные
заряды
притягиваются



Одноименные
заряды
отталкиваются

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

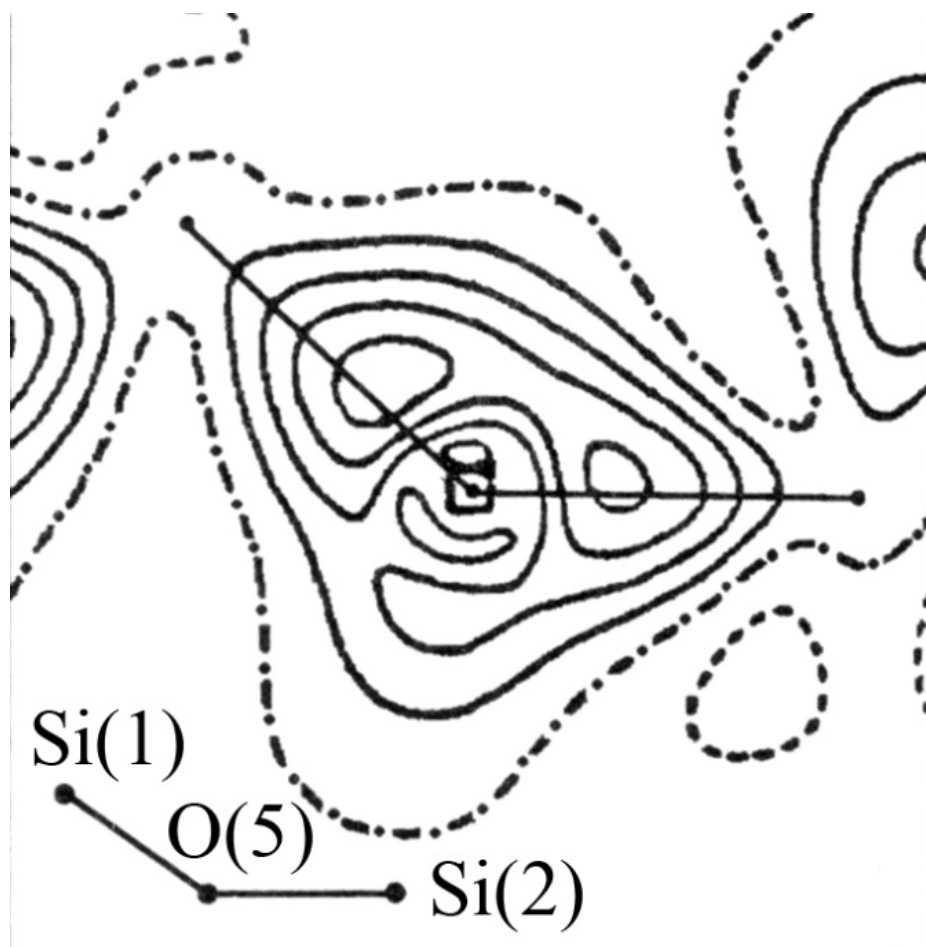
- Если известно распределение валентной электронной плотности в кристалле, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, **какое число электронов относится к каждому из них.**
- Разность между числом электронов, реально принадлежащих **окрестности атома**, и числом электронов в нейтральном атоме называют ***эффективным зарядом атома***
- Рентгеноструктурные исследования являются единственным прямым экспериментальным способом, которым можно определить такие характеристики атома в кристалле, как его заряд и размер,
- Часто прибегают к другим, косвенным, но менее трудоемким методам определения эффективных зарядов атомов.

Рентгеновский эксперимент позволяет не только зафиксировать положения центров атомов в трехмерном пространстве с целью структурной расшифровки, но и восстановить функцию распределения электронной плотности (РЭП) в кристалле.

РЭП в молекуле или кристалле определяют не только характер химической связи, но и все без исключения физические и химические свойства соединения.

При анализе распределения электронов в области между атомами в кристалле обычно прибегают к построению карт или сечений *деформационной электронной плотности* (ДЭП), которая представляет собой разность между измеренной экспериментально *полной электронной плотностью* (ПЭП) и теоретической электронной плотностью «прокристалла», построенного наложением электронных плотностей свободных атомов, помещенных в те же позиции и колеблющихся точно так же, как реальные атомы в кристалле.

В качестве примера на рис. показана карта ДЭП того же фрагмента коэсита.



Распределение ДЭП в сечении, проходящем через связи Si1-O5-Si2 кристалла коэсита. Шаг изолиний $0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$. Нулевая изолиния показана штрихпунктирной линией

Если РЭП в кристалле известно, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, какое число электронов относится к каждому из них. К сожалению, точно определенных «экспериментальных» величин зарядов атомов в кристалле не существует. Это связано с тем, что процедура их извлечения из данных о распределении электронной плотности сталкивается с проблемой ее разделения на индивидуальные атомные вклады, которая не имеет в принципе единственно верного однозначного решения.

Такой вопрос впервые был поставлен еще на заре рентгеноструктурного анализа, в 1926 г., В. Л. Брэггом при расшифровке им вместе с Дж. Вестом структуры берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. На построенных ими картах полной электронной плотности можно было выделить области, примыкающие к атомам Al и Si, а затем оценить числа электронов, принадлежащих каждой из этих областей.

Так Брэгг и Вест нашли, что в области Si находится не 10, как для иона Si^{4+} , и не 14, как для нейтрального атома Si^0 , а около 12,5 электронов.

Разность между числом электронов, реально принадлежащих окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют *эффективным зарядом атома*.

Эффективный заряд Si в берилле оказался близким к +1,5, Al - к +1,6, O - к -1,0. Из принципа электронейтральности кристалла следует, что эффективный заряд Be должен быть очень близок к +2, т.е. формальному заряду иона. В 1929 г. В. Л. Брэгг оценил заряд Si в диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ величиной около +2.

Конечно, эти работы имеют сейчас чисто исторический интерес, так как техника и методика рентгеноструктурного анализа в те времена далеко еще не достигла необходимого для таких исследований уровня. Однако интуиция такого крупнейшего ученого, как В.Л. Брэгг, не подвела его и на этот раз, и, как мы увидим позже, он получил весьма реалистичные оценки эффективных зарядов атомов в силикатах.

Повторим, что рентгеноструктурный анализ является единственным прямым экспериментальным методом, с помощью которого можно определить зарядовые характеристики атома в кристалле (*Цирельсон В.Г.*, 1986, *Tsirelson and Ozerov*, 1996). Однако, недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» связана с присутствием в ее определении слов «окрестность» атома либо «область» атома.



Цирельсон В.Г. (1986) Электронная кристаллохимия. Кристаллохимия. Т. 20. (Итоги науки и техники). М. Изд-во ВИНТИ..

Однако, недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» связана с присутствием в ее определении слов «окрестность» атома либо «область» атома. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. В настоящее время существует десятки способов разделения перекрывающейся части электронной плотности между соседними атомами.

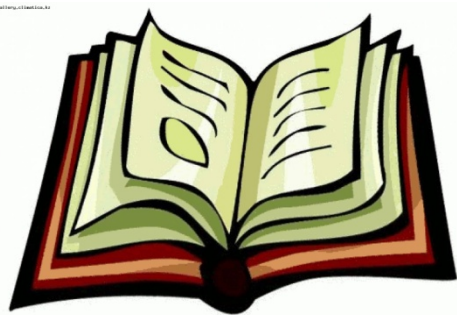
Одним из наиболее обоснованных является метод Бейдера (см., например, *Bader et al*, 1979), который основан на анализе топологии функции $\rho(x,y,z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного домена.



Bader R.F.W., Anderson S.G., Duke A.J. (1979) Quantum topology of molecular charge distribution // J. Amer. Chem. Soc. V.101, pp. 1389-1395.

Функция $\rho(x, y, z)$ имеет конкретное значение в каждой точке пространства и представляет собой скалярное поле, вид которого обусловлен силами, действующими на электронную плотность со стороны ядер атомов, входящих в состав вещества. Бейдер показал, что топологические свойства этого поля в области каждого атома можно охарактеризовать с помощью **критических точек, в которых первые производные $\rho(x, y, z)$ равны нулю.** Таким образом, критические точки определяют положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности и именно по ним было предложено ограничивать области зарядовой ответственности каждого атома.

Другой известный способ выделения атомных фрагментов принадлежит Хиршфельду – так называемый рецепт «держателя акций» (stockholder receipt), когда плотность перекрывания делится между соседями пропорционально электронному распределению в свободных атомах (*Hirshfeld, 1977*).



Hirshfeld F.L. (1977) Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // Th. Chim. Acta V.44, pp. 129-138.

Эффективные заряды атомов в кварце SiO_2 , изоструктурном ему берлините AlPO_4 и корунде Al_2O_3 были получены швейцарскими и американскими учеными из прецизионного анализа деформационной электронной плотности (ДЭП). Так, из ДЭП кварца для Si и O были определены заряды $+1,22e$ и $-0,61e$ соответственно, для изоструктурного ему берлинита: Al $+1,4e$, P $+1,0e$, O $-0,6e$.

В силикатах заряд Si меньше, чем в кварце. Здесь действует **взаимное влияние связей**, которое подчиняется следующему **правилу**: чем более ионной является связь А-Х в цепочке связей А-Х-В, тем более ковалентной становится вторая связь Х-В, и наоборот. Отсюда становится понятным, почему наименьшими зарядами Si характеризуются силикаты щелочных металлов (например, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или эвкриптит LiAlSiO_4): высокая степень ионности связи Na-O (Li-O) повышает ковалентность связи Si-O.

Обзор данных по зарядам атомов в силикатах, определенных различными методами обработки дифракционных данных проведен в работе Белоконевой (*Белоконева Е.Л.*, 1999). Согласно ее данным диапазон заряда кислорода в силикатах равен от -0.7 до $-1.1e$, а заряд кремния от $+1.1$ до $+1.8e$.



Белоконева Е.Л. (1999)
Электронная плотность и
традиционная структурная химия
силикатов // Успехи химии, Т.68
№4, стр. 331-348.

Большой разброс данных неизбежно ставит вопрос о точности прямых методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления между собой результатов различных методов. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. Дополнительную трудность для рентгенографического метода вносят отклонения от сферичности атомных и ионных электронных плотностей. В этой связи получаемые величины зарядов нельзя воспринимать как абсолютно точные цифры.

Новой альтернативой прецизионному рентгеновскому эксперименту как источнику информации о величинах эффективных зарядов атомов в кристалле стали в последние десятилетия бурно прогрессирующие как по точности, так и по скорости вычислений расчеты, в первую очередь квантовохимические.

Заряды на атомах в фенаките и берилле, оцененные различными методами, *e*.

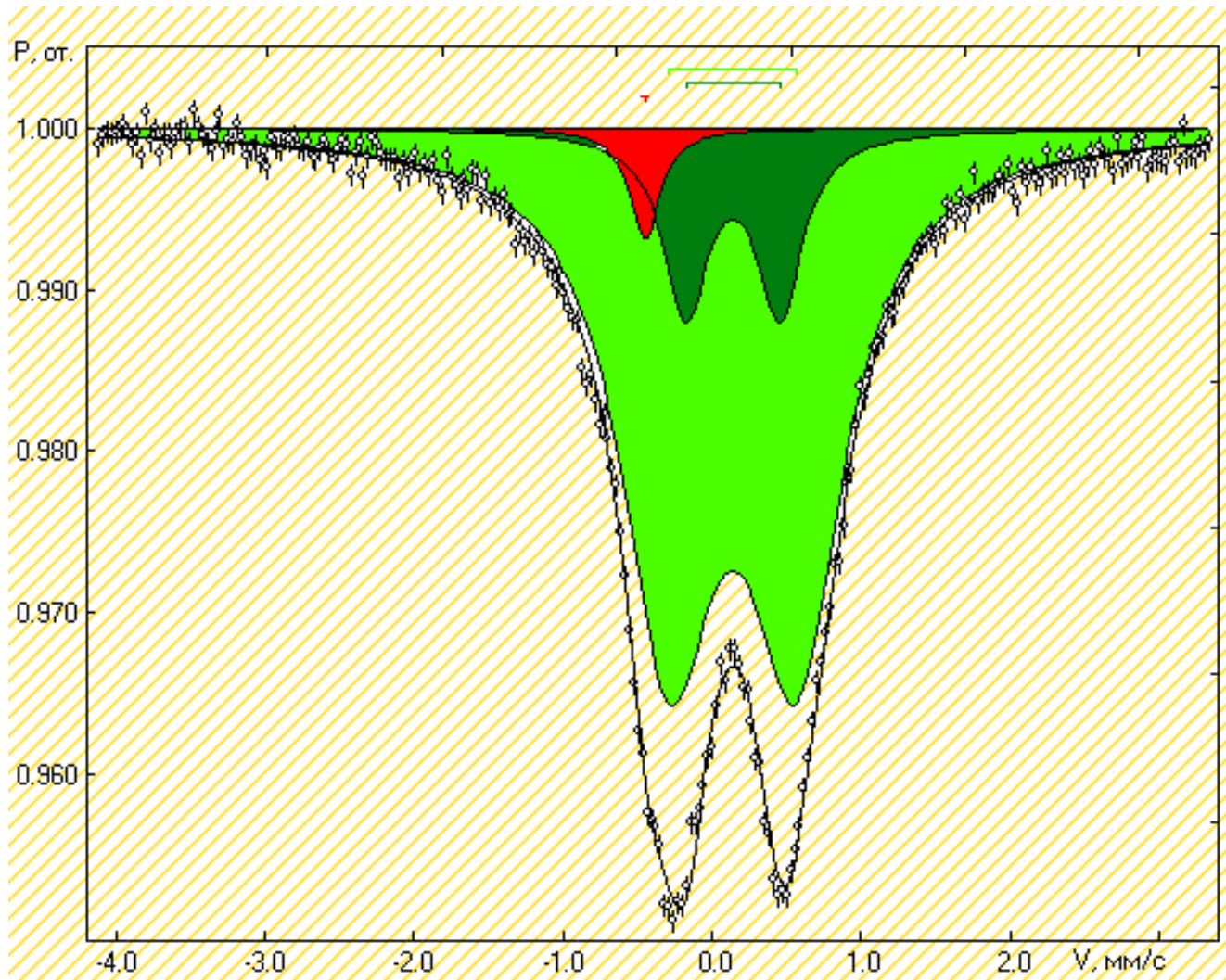
Фенакит				
Атом	Полуэмпирическая оптимизация E (Урусов и Еремин, 2012)	к-техника (Downs and Gibbs, 1987)	Мультипольный анализ заселенностей орбиталей (Иванов, 1998)	
Si	2,52	1,49	1,12	0,87
Be1	1,26	1,16	1,19	1,53
Be2	1,26	1,38	1,19	1,26
O1	-1,26	-0,92	-0,87	-0,90
O2	-1,26	-1,10	-0,88	-0,95
O3	-1,26	-0,91	-0,87	-0,91
O4	-1,26	-1,10	-0,89	-0,89
Берилл				
Атом	Полуэмпирическая оптимизация E (Урусов и Еремин, 2012)	<i>Ab-initio</i> расчет (Prencipe, 2002), (Prencipe and Nestola, 2005)		
Si	2,52	1,94	3,20	3,45
Be	1,26	1,65	1,86	1,78
Al	1,89	2,33	2,81	2,67
O1	-1,26	-0,96	-0,43	-1,73
O2	-1,26	-1,26	-0,98	-1,75

Хотя рентгеноструктурный эксперимент является единственным прямым экспериментальным способом, с помощью которого можно определить такие характеристики атома в кристалле, как его заряд и размер, он зачастую остается трудоемким, дорогостоящим и сложным для интерпретации. Квантовохимические теоретические методы тоже имеют еще на настоящий момент свои сложности и ограничения.

Поэтому исследователи часто прибегают к косвенным методам определения эффективных зарядов атомов. Важно подчеркнуть, что с этим обстоятельством связана принципиальная возможность использовать очень большое число методов для определения эффективных зарядов: не прямые экспериментальные методы, позволяющие измерить характеристики, так или иначе зависящие от значений зарядов на атомах, и различные теоретические полуэмпирические подходы.

Среди зарядово-чувствительных физических свойств кристалла можно выделить термохимические характеристики (теплоты образования, теплоты сублимации), значения дипольных моментов, диамагнитной восприимчивости, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие константы, рефракция(ю), термическое расширение, ИК-спектры поглощения и отражения, химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов.

Среди зарядово-чувствительных физических свойств кристалла можно выделить константы сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, *изомерные сдвиги в мессбауэровских спектрах* и т.д.). Для полупроводниковых соединений к этому набору добавляется ширина запрещенной зоны и т.д.



Мессбауэровский спектр

Этот неполный перечень демонстрирует огромное разнообразие подходов к обсуждаемой проблеме. Изложить их сколько-нибудь полно (и вместе с тем сжато) не представляется возможным. Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов. Для иллюстрации этого утверждения приведем сводку зарядов Z_n и S в сфалерите ZnS , полученных разными методами

Сравнение эффективных зарядов Zn и S в ZnS, полученных различными методами

Атом	Эффективный заряд, e	Метод
Zn	0,52	метод Сцигетти (диэлектрические свойства)
	0,85	ИК-спектры поглощения
	0,68	пьезоэлектрические константы
	0,51	тепловая ионизация примесей
	0,8	Спектры ЭПР примесных ионов
S	-0,85, -0,66, - 0,55	различные способы анализа рентгеновских эмиссионных спектров
Ср.: 0,67 (Zn); -0,67(S)		



В СЛЕДУЮЩИЙ РАЗ:

ИОННАЯ СВЯЗЬ

и

ее некоторые структурные особенности