

Лекция 6

Силы и энергия сцепления атомов в кристалле



*1) УЧИМСЯ ХОДИТЬ В СУМРАК
ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА*

*2) Ионная связь и матч
ЦДКА-Динамо 1948 года... что общего?*

НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

- Любое взаимодействие между атомами может быть сформулировано на едином и общем языке законов квантовой механики
- Детализация картины электронно-ядерных взаимодействий уводит довольно далеко в сторону от традиционных структурных теорий, построенных на фундаментальных понятиях атома и химической связи
- Мы будем рассматривать химические связи в кристаллах согласно их традиционной классификации, а затем будем постепенно вводить усложнения, связанные с существованием промежуточных и смешанных типов химических связей

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

• Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов

• В молекуле $M^{z+}X^{z-}$ заряды взаимодействуют

• с силой

$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

• с энергией

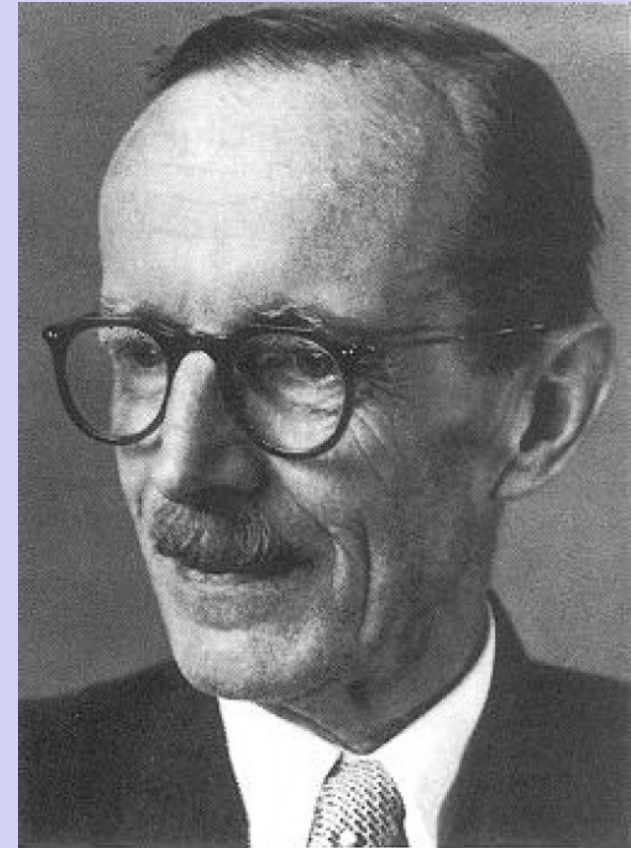
$$-\frac{z^2 e^2}{R}$$

• в кристалле типа NaCl кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться:

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

Эрвин Маделунг 1881-1972 немецкий физик-теоретик.

Основные научные работы относятся к области физики твёрдого тела и математической физики. Установил связь между упругими константами кристалла и частотами колебаний его атомов. Ввёл «постоянную Маделунга», характеризующую энергию электростатического взаимодействия в ионных кристаллических решётках. Предложил (1926) гидродинамическую трактовку квантовой механики («уравнение Маделунга») и правило $n+l$ (1936).



ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

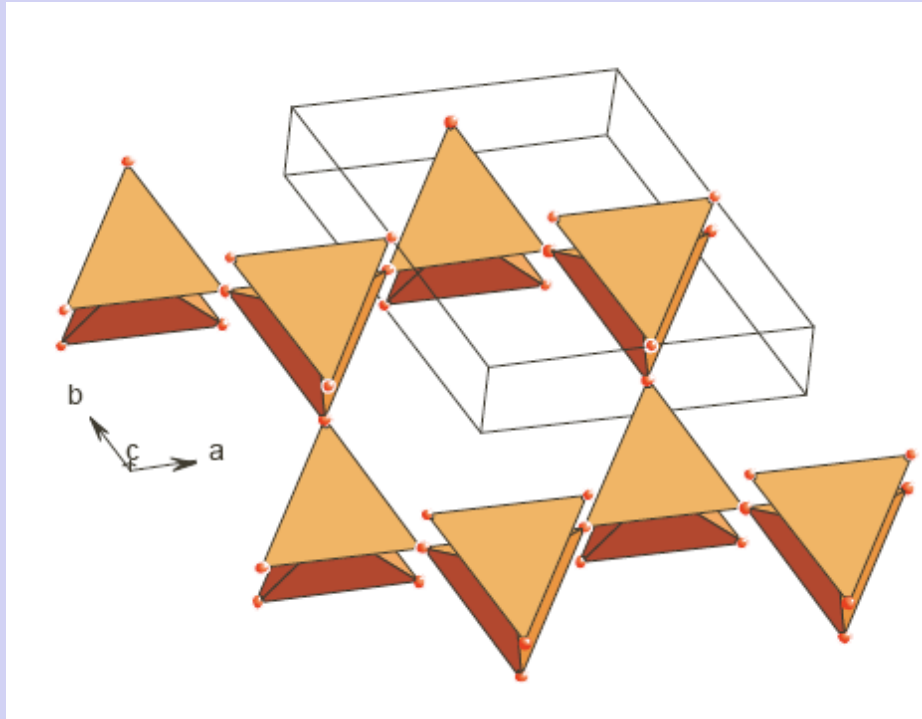
- Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга*
- A является геометрической характеристикой *структурного типа*, а не конкретного кристаллического вещества
- Чтобы найти кулоновскую энергию всей структуры, нужно умножить потенциал на число ионов в грамм-молекуле $M \times 2N$ (N - число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}$$

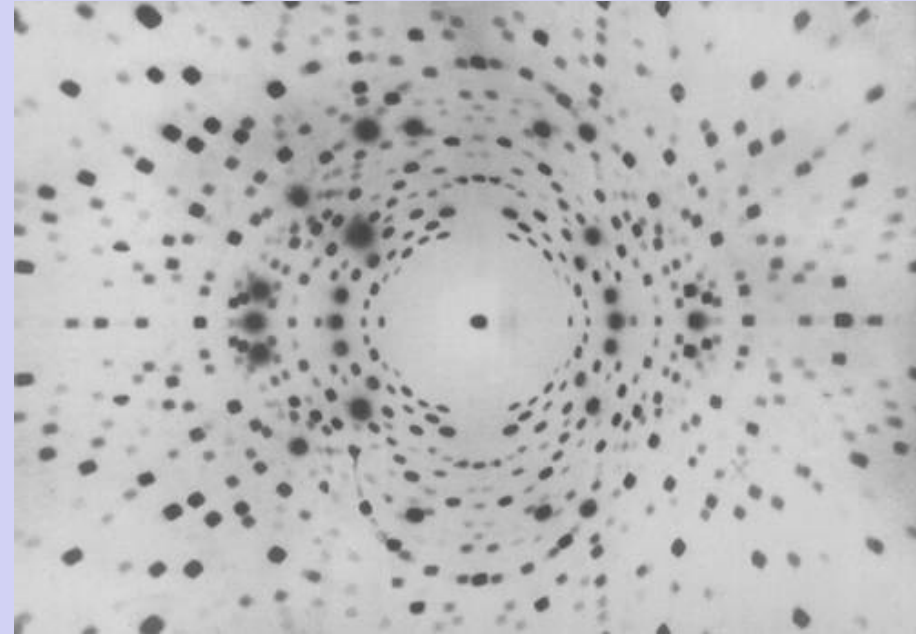
- Для краткости обычно опускают постоянный множитель Ne^2

• *Осталось сущие пустяки – просуммировать бесконечный ряд...*

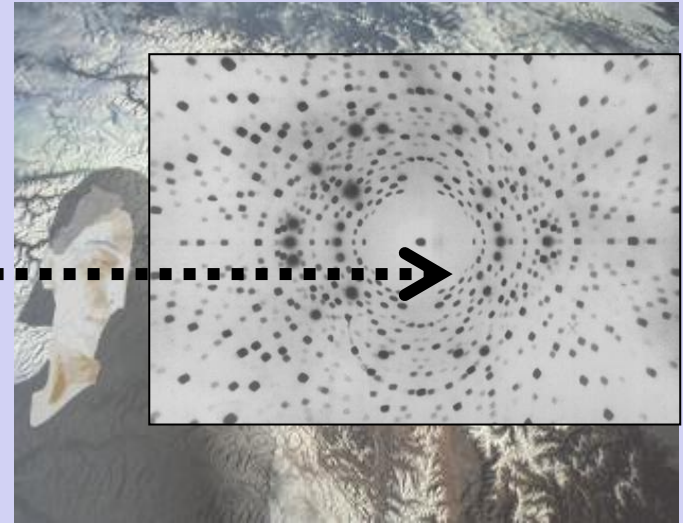
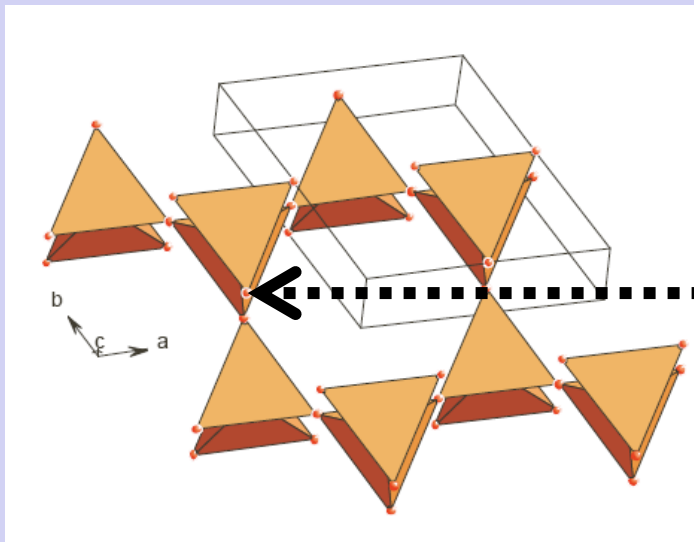
Пространство прямое и обратное



Миру в котором мы живем
(прямое пространство)



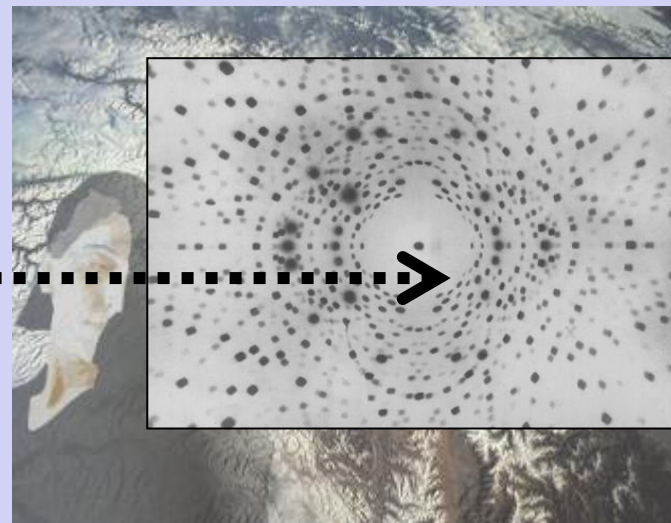
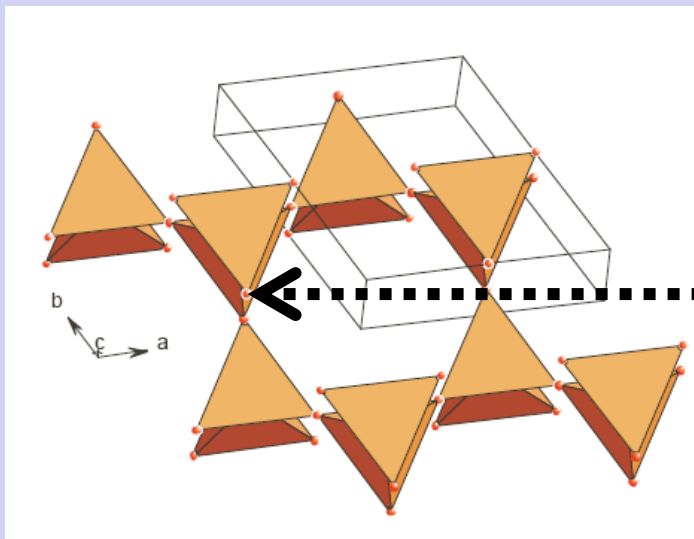
Соответствует инверсный сумрак –
(обратное пространство)



Обратная решётка и её свойства.

\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , перпендикулярны координатным плоскостям исходной решётки и равны по величине $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$, где d - соответствующие межплоскостные расстояния. Индексы узлов обратной решётки равны индексам плоскостей в прямой решётке

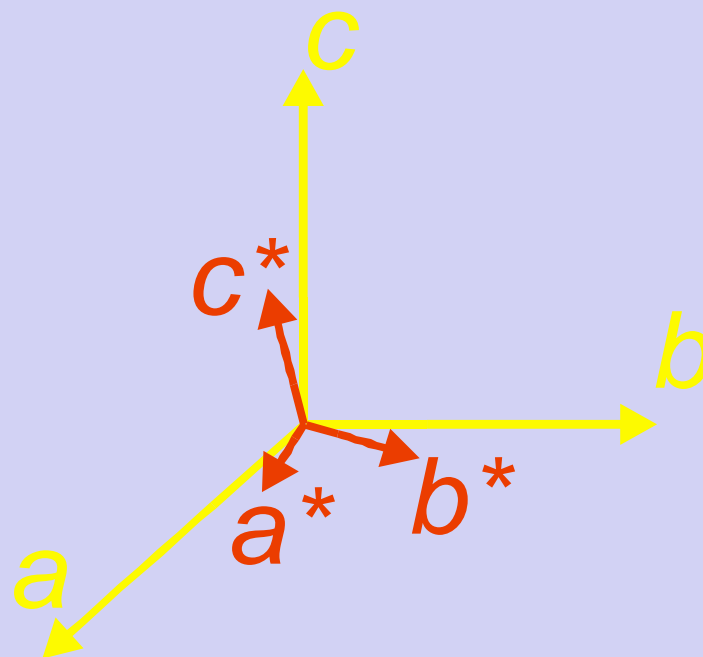
скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.

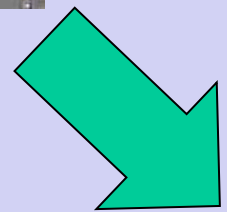
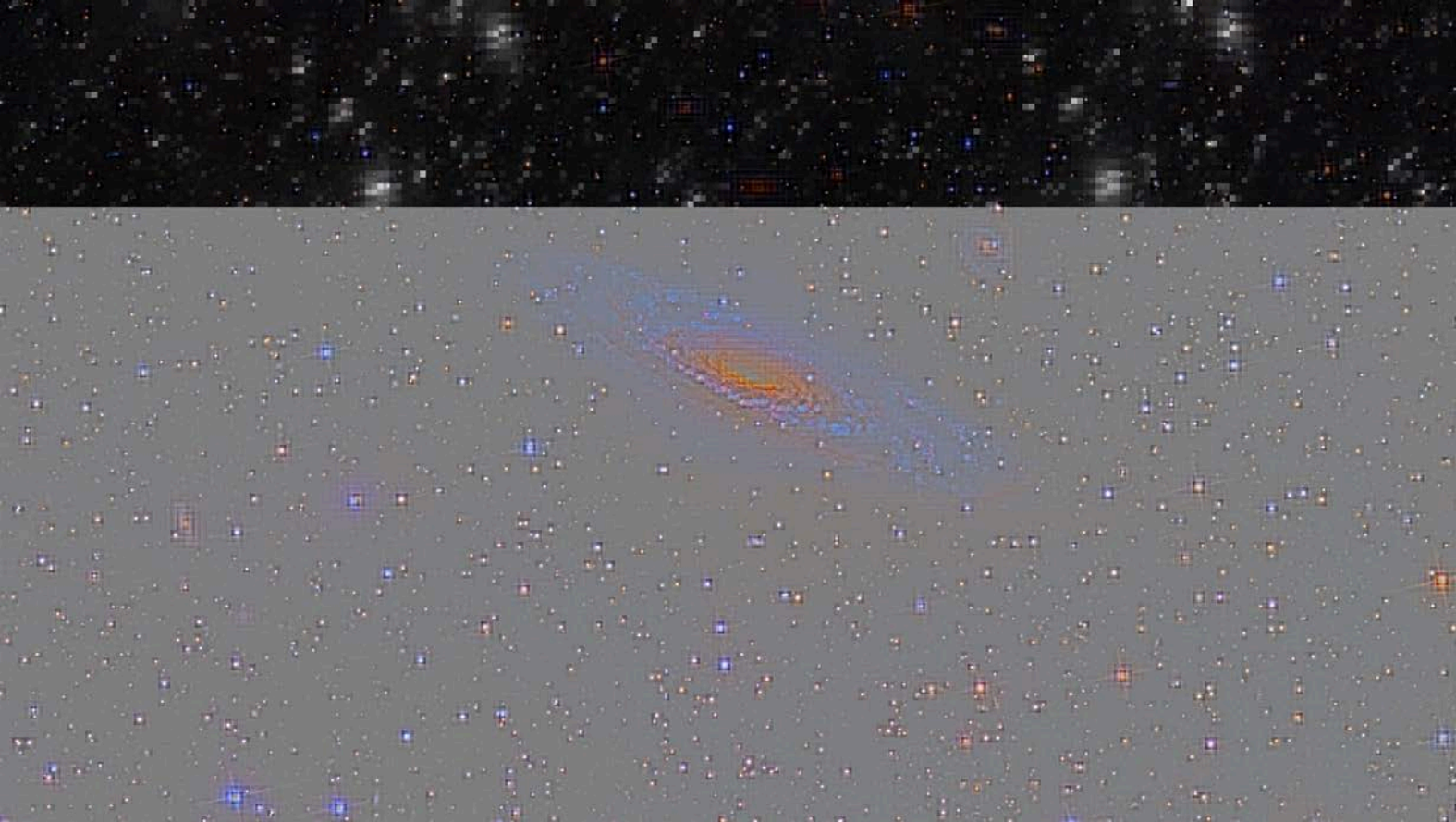


Если углы между векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} прямые, то углы между векторами \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* тоже прямые, а направления векторов совпадают.

Их величины:

$$a^* = 1/a, b^* = 1/b, c^* = 1/c.$$

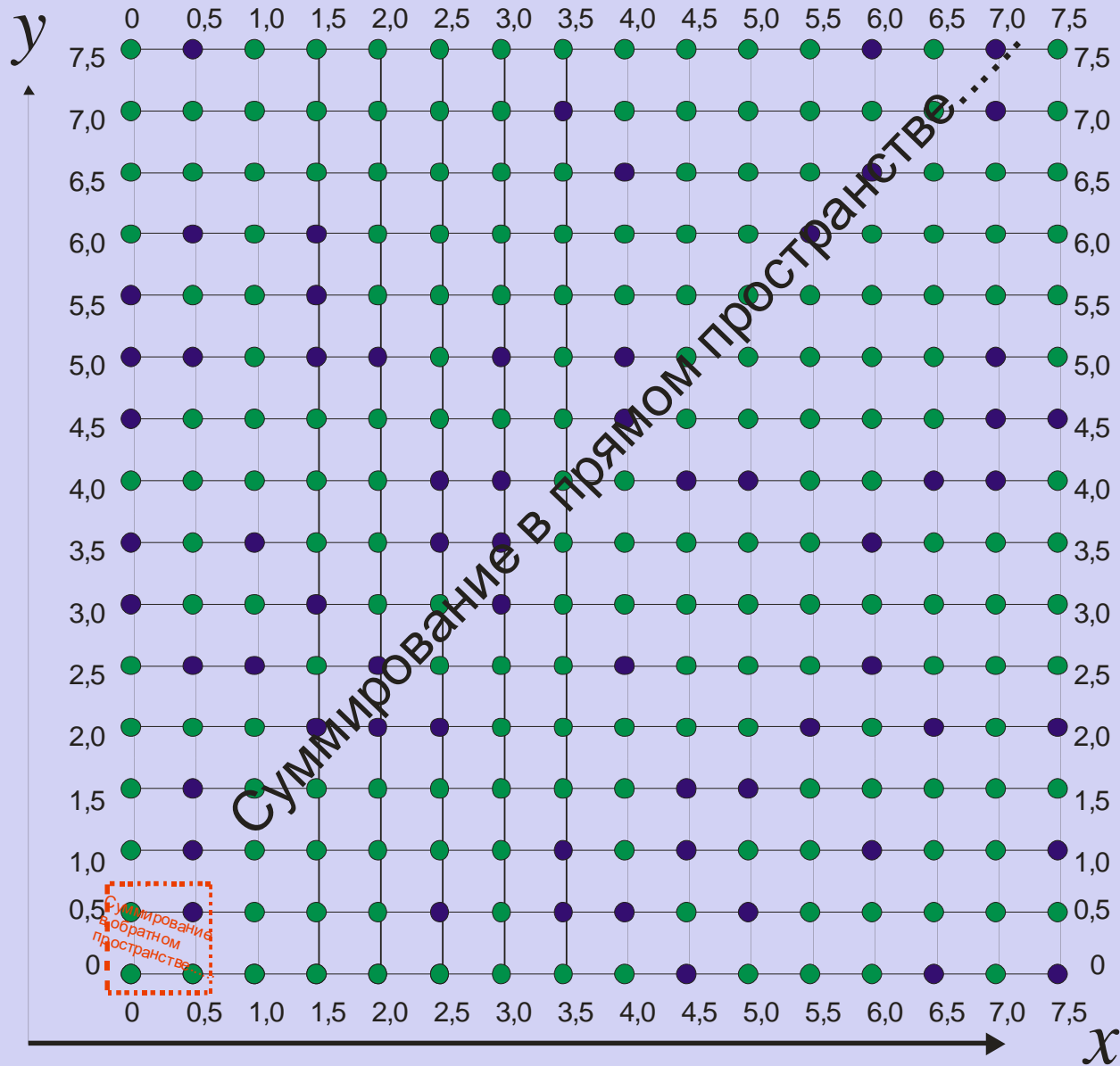




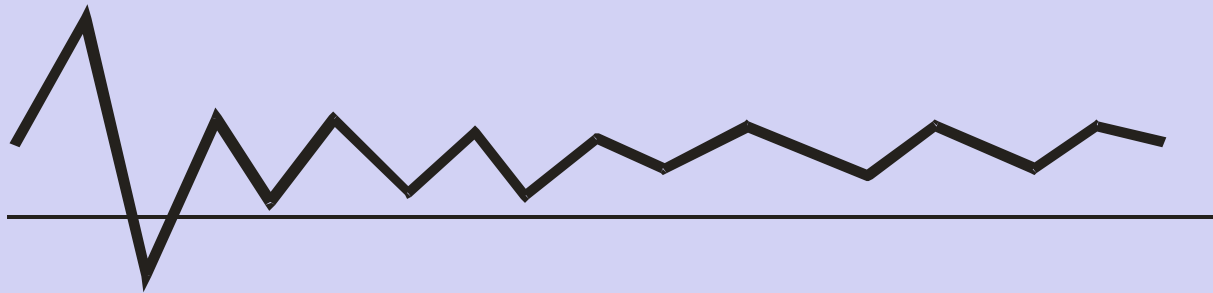
Здорово...



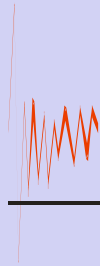
А для чего это нам надо?



О пользе сумрака. Метод Эвальда



В прямом



В обратном

**Атавизм - существовал бросивший вызов сумраку
Эвье и его прямой метод расчета решеточных сумм!**

$$U = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i = -\frac{1}{2} \sum \frac{\alpha_i z_i^2}{R} = -\frac{(k+l)z_M z_X \alpha}{2R}$$

$$\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X},$$

α - приведенная константа
Маделунга.

$m = (k+l)$ - число ионов в формульной единице.
Очевидно, при $k = l = 1$, $m = 2$, и для кристалла
MX $A = \alpha$.

Приведенные константы Маделунга некоторых распространенных структурных типов

Структурный тип и симметрия	КЧ и полиэдры	α
CsCl куб.	8, куб	1,763
NaCl куб.	6, октаэдр	1,748
NiAs $c/a = 1.30$ гекс.	6, октаэдр и триг. призма	1,665
ZnS куб.	4, тетраэдр	1,638
ZnS $c/a = 1.33$ гекс.	4, искаженный тетраэдр	1,641
PtS $c/a = 1.0$ тетр.	4, плоский квадрат	1,605
CaF ₂ куб.	8, куб.; 4, тетраэдр	1,639
Al ₂ O ₃ гекс.	6, октаэдр; 4, тетраэдр	1,616
TiO ₂ тетр.	6, октаэдр; 3, треугольник	1,590
Cu ₂ O куб.	2, гантель; 4, тетраэдр	1,481
SiO ₂ триг	4, тетраэдр; 2, мостик	1,468
CdI ₂ гекс.	6, октаэдр; 3, треугольник	1,461

Например

Рассчитать КМ для структуры CsCl в приближении 2 ой координационной сферы центрального атома

Решение

- 1) Вспоминаем структурный тип и правильно определяем первую и вторую координационную сферу
- 2) Определяем на сколько вторые соседи дальше, подставляем в формулу
- 3) Обрываем ряд на 2-ом слагаемом и пишем ответ

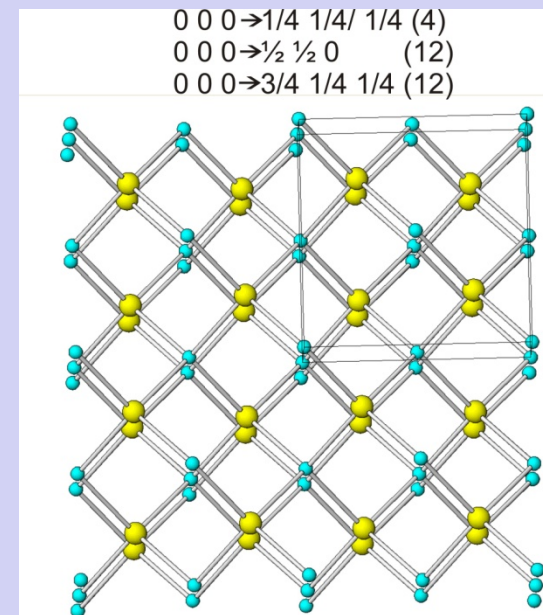
$$= -\frac{8}{1} + \frac{\sqrt{3} * 6}{2} = -2,80$$

Еще

**Рассчитать КМ для структурного типа сфалерита в
приближении
3-ей координационной сферы катиона**

Решение

- 1) Вспоминаем структурный тип и правильно определяем первую, вторую **и третью** координационные сферы
- 2) Определяем на сколько вторые соседи дальше, подставляем в формулу



Еще

**Рассчитать КМ для структурного типа сфалерита в
приближении
3-ей координационной сферы катиона**

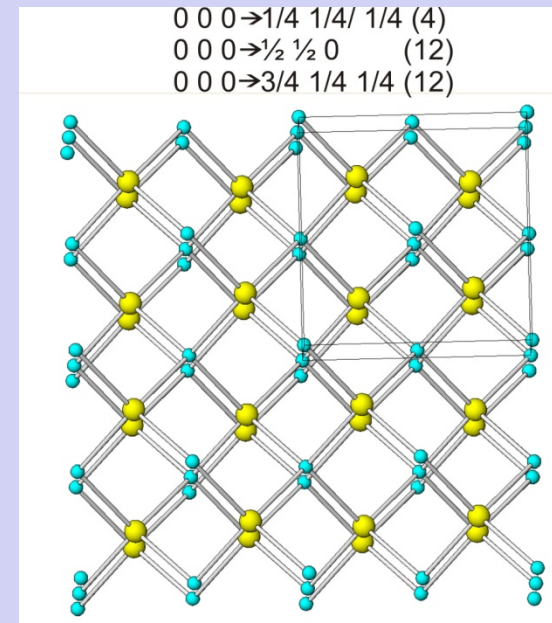
Решение

3) Определяем на сколько трети соседи дальше, подставляем в формулу

4) Обрываем ряд на 3-ем слагаемом и пишем ответ:

$$-4/1 + 12/1,633 - 12/1,915 = -2,918$$

Тренируем пространственное воображение!



ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Значение U , вычисленное таким образом, было бы правильной оценкой *энергии решетки*, которая выделяется при образовании кристалла из газа *невзаимодействующих ионов*, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики нулевого радиуса (материальные точки)

- Однако, все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то полное и точное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики
- Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Обратной-степенной потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

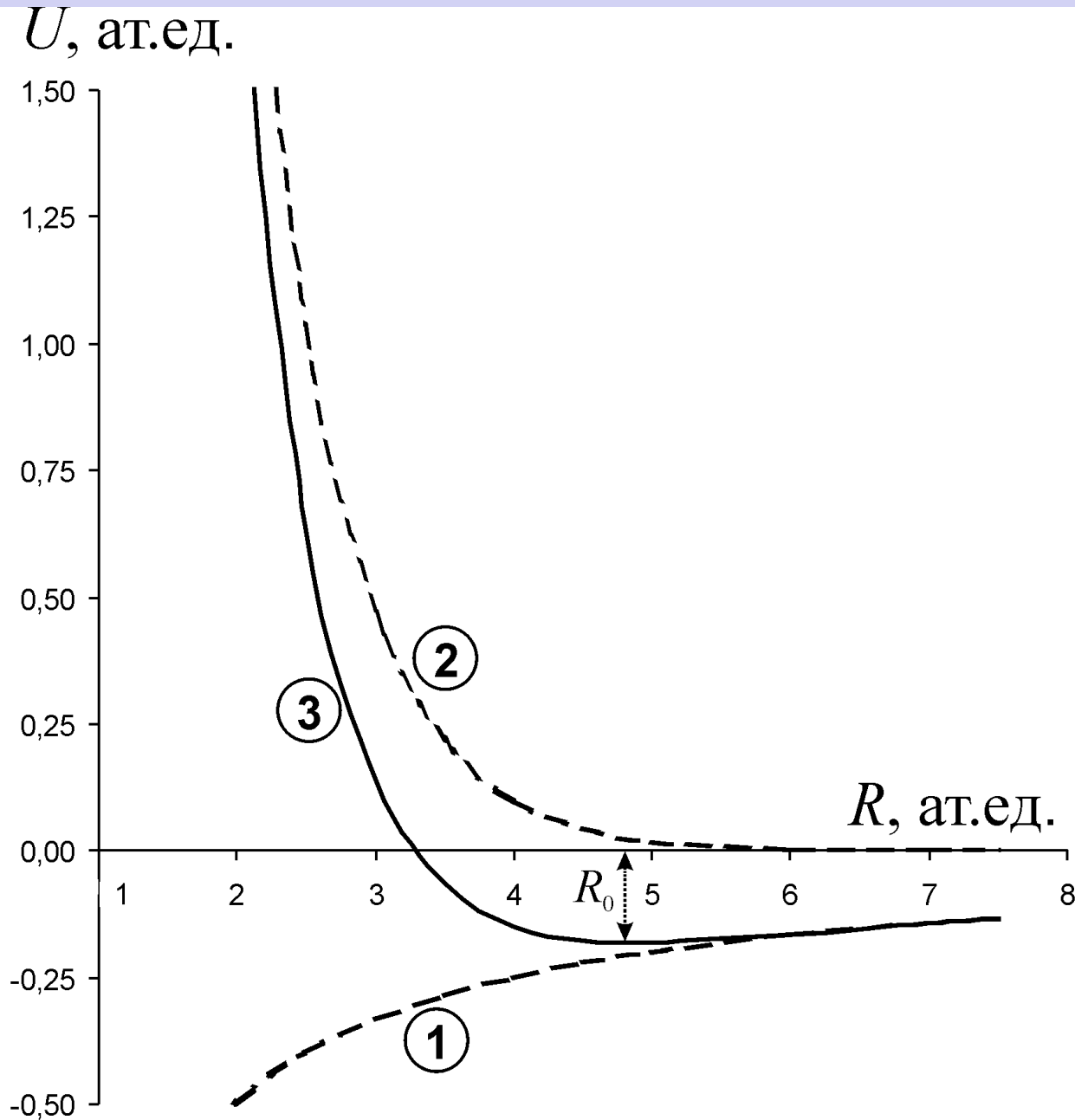
- Экспоненциальный потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + B \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right)$$

- В состоянии статического равновесия энергия решетки (при 0 К – температуры нет вообще) минимальна

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ



- Потенциальная кривая для кристалла KCl.
 - 1- кулоновское притяжение,
 - 2- отталкивание,
 - 3 – суммарная кривая.
- Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 *хартри* = e^2/a_0
= 627,5 ккал/моль
= 2625 кДж/моль
= 27,212 эВ.

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- При равновесии наблюдается равенство сил притяжения и отталкивания (первые производные по энергии)
- Из этого равенства можно получить окончательные выражения энергии решетки

- Уравнение Борна-Ланде

$$U_{B-L} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Уравнение Борна-Майера

$$U_{B-M} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

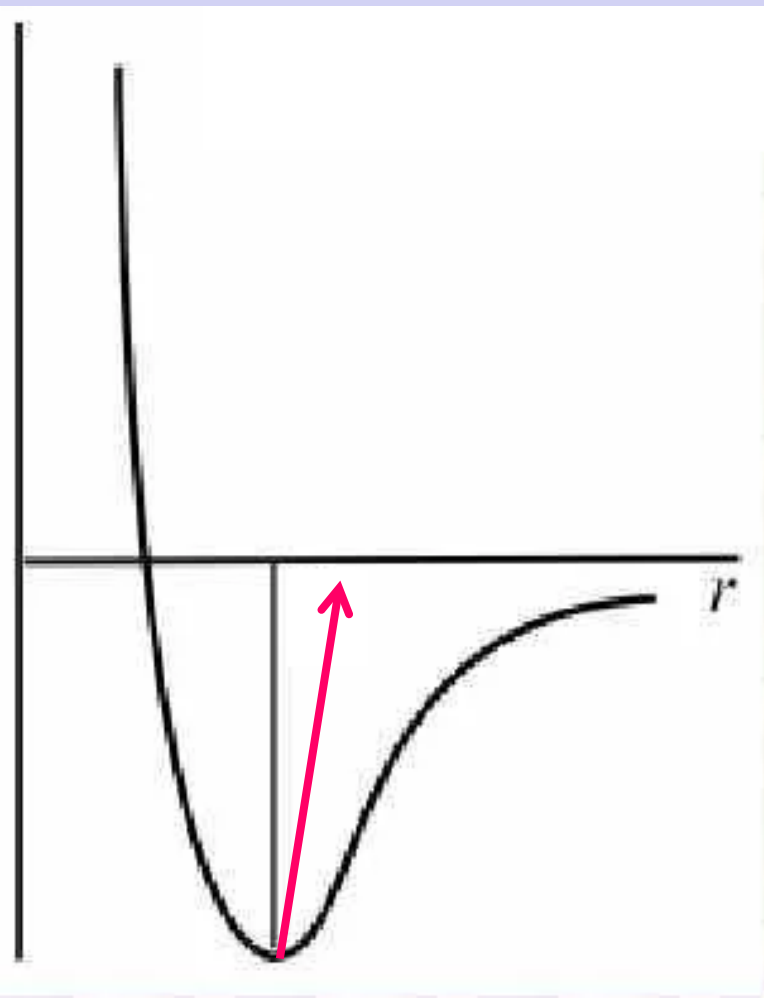
Поздравляю! Теперь мы обладаем сомнительным умением описывать энергию кристаллической решетки в приближении, что ионы – сферические шарики и температуры нет вообще.

Но хоть что то...

Что будет, если ввести температуру?

Приближение гармоническое

Ангармонизм тепловых колебаний



Как поумничать?

**Причина термического
расширения твердых
тел...**



Цикл Борна-Габера

- Величиной *энергии решетки U* измеряется та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно разреженного ионного газа (в нем ионы не взаимодействуют друг с другом). Вопрос можно ли ее померять?

- *Цикл Борна - Габера*

- Ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами.

- Первый - взаимодействие металлического натрия и газообразного хлора, при котором *выделяется энтальпия образования*

$$\Delta H_f$$

Цикл Борна-Габера

- Второй :
 - Металл Na переводится в одноатомный пар, - **затрачивается энергия сублимации S** ;
 - Диссоциация молекулы Cl_2 на атомы, - **затрачивается энергия диссоциации D** , (в расчете на один грамм-атом $(1/2) D$).
 - Отрыв электрона от атома Na - **затрачивается потенциал ионизации I** ,
 - Присоединить электрон к Cl – **выделяется** сродство к электрону F .
 - Образование кристалла с **выигрышем** энергии решетки U

Цикл Борна-Габера

$$\Delta H_f = S + (1/2)D + I - F + U$$

$$U_{B-\Gamma} = \Delta H_f - S - (1/2)D - I + F$$

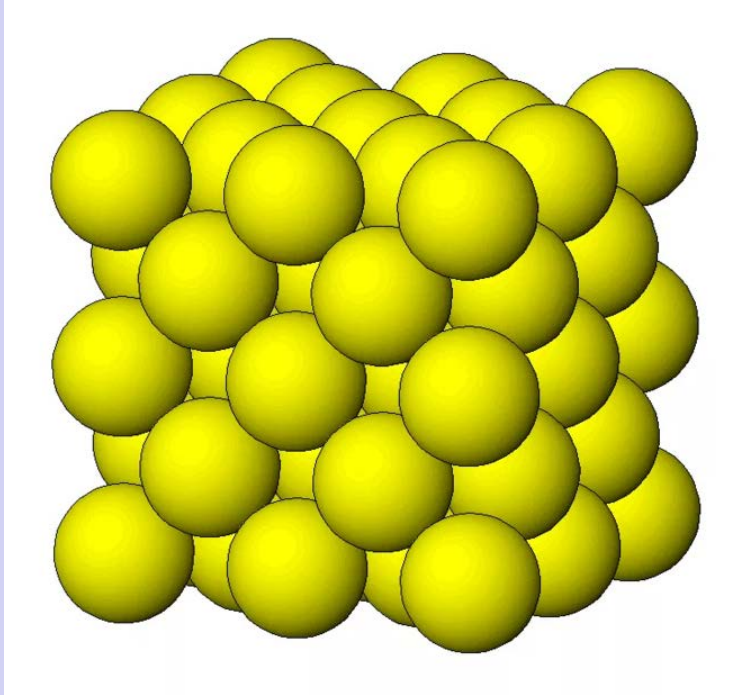
$$U_{B-\Gamma} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{am} - \sum_k I + \sum_l F$$

Цикл Борна-Габера

Сравнение рассчитанных $U_{Б-Л}$ и $U_{Б-М}$ и экспериментальных $U_{Б-Г}$ энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$U_{Б-Л}$	$U_{Б-М}$	$U_{Б-Г}$
LiCl	193	196	199
NaF	214	220	215
NaCl	179	182	183
KCl	163	166	166
KBr	157	158	159
RbI	143	143	145
CsI	148	150	155

Для понимания структурных особенностей ионной связи нам потребуется машина времени. Летим в 1948 год



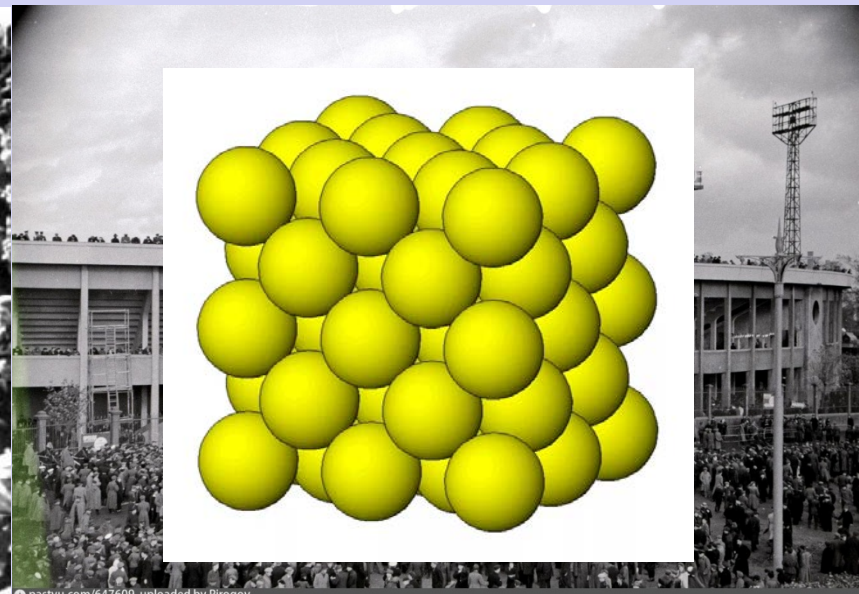
Тогда народ валом валил на футбол, стадионы трещали по швам и ночами стояли очереди у билетных касс.

На топовых матчах на «Динамо» присутствовало то 80, то 90, а то и 100 тысяч зрителей, хотя, как известно, стадион этот вмещал 55 тысяч.

ЦДКА -Динамо

Стадион трещали по швам и ночами стояли очереди у билетных касс. Динамовский стадион бывал заполнен до отказа и об имеющемся «лишнем билетике»

*страшновато было объявить во
всеуслышание –
могли в свалке легко намять бока*



ЦДКА –Динамо. 1948 год. 24 сентября

Благословенные времена, о которых до сих пор вздыхают на московских трибунах! Никаких иных сомнений кроме «ЦДКА или „Динамо“?» Все остальные клубы, и даже «Торпедо», «Спартак», тбилисское и киевское «Динамо», служили им фоном. Оба лидера послевоенной поры признавали только атакующий футбол. В том сезоне в 26 матчах динамовцы забили 85 голов, а армейцы – 82. Больше чем по три гола в одном матче!

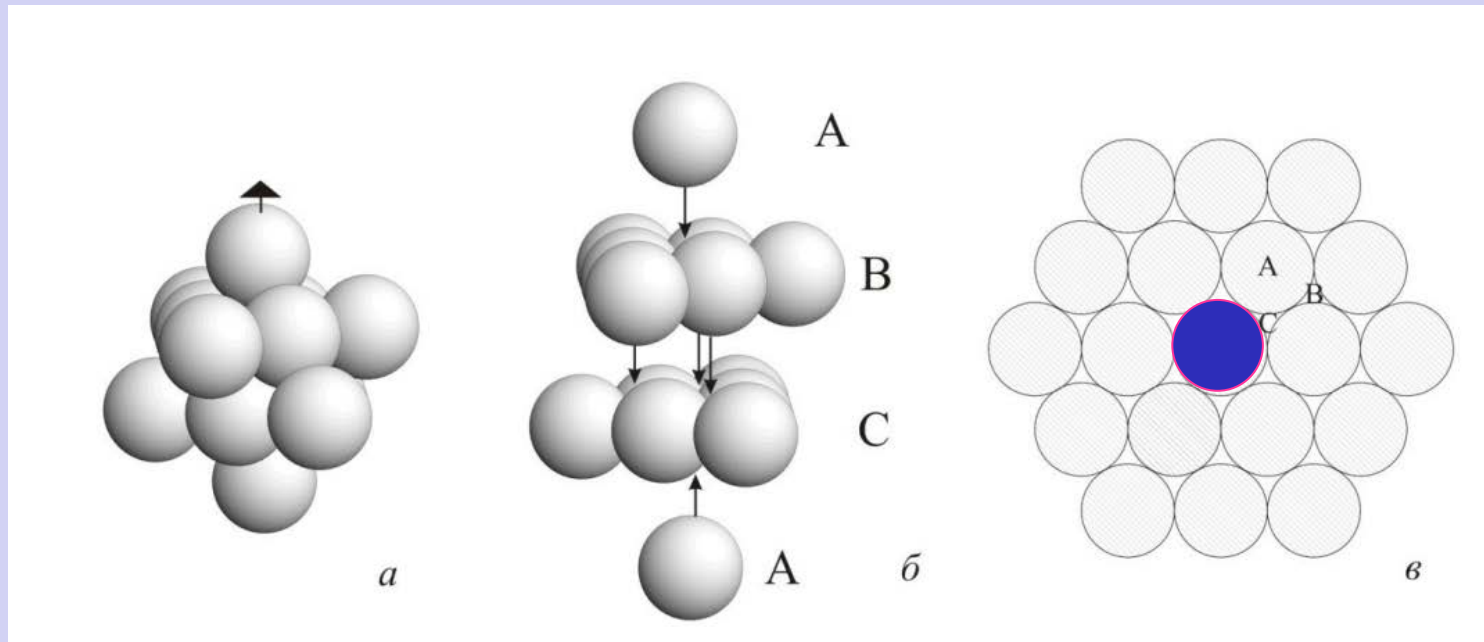
В тот раз ЦДКА имел 39 очков, «Динамо» – 40. Волею календаря их встреча оказалась последней..

Москва была взволнована и с неделю с замиранием сердца ждала этого дня



Ионная связь – ненаправленная и насыщаемая

В приближении сферических болельщиков



ЦДКА -Динамо

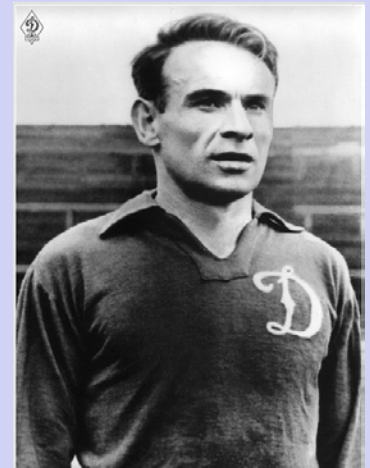
Матч сложился увлекательно, как по заказу. Сразу же Бобров забил гол, и тем самым чемпионом стал ЦДКА. Стадион еще переживал эту новость, как Бесков послал ответный мяч. Теперь чемпион – «Динамо». Тогда электрических табло еще не изобрели, цифры счета переворачивали вручную в круглых бойницах на башнях. Удар Николаева – все оборачиваются, чтобы увидеть, как выглянет двойка. Опять чемпион – ЦДКА.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



ЦДКА -Динамо

В начале второго тайма – трагедийная ситуация. Слева навесил Савдунин, и центральный защитник армейцев Кочетков, не имея терпения дождаться выбежавшего вратаря Никанорова, нелепо срезает мяч в угол своих ворот. Чемпион – «Динамо».

Даже динамовским болельщикам неловко открыто выразить радость – она отдавала бы злорадством. Оттого и затих, замер стадион...

Гонг: пять минут до конца.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



ЦДКА -Динамо

Кочетков кинулся вперед, отдал мяч на рывок В. Соловьеву. Сильный удар. Мяч отражен штангой, возле ворот «Динамо» столпотворение. Стадион на ногах, и тут возник Бобров... Один он, с его резиновой, чуткой ловкостью, с его игровым счастьем, был способен угадать и метнуться туда, куда отскочил мяч, и дослать его в ворота. Чемпион – ЦСКА. Теперь уже окончательно.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



Итого по ионной связи:

Чем больше разность
электроотрицательностей, тем более ионный
характер приобретает связь

Ее характерные черты:

ненаправленность и ненасыщенность

КЧ определяется только
отношением радиусов ионов,
т.е, в целом будут характеризоваться
максимально **большими**
координационными **числами**
катионов в окружении анионов.



Правила Магнуса – Гольдшмидта. 1-ое правило Полинга.

• *Правила Магнуса* (1922) - *Гольдшмидта* (1926) - **КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов.**



• *1-ое Правило Полинга* - **расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением**

Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в таблице для разных КЧ.

КЧ	КП	$r+/r-$
12	кубооктаэдр	$>1,000$
9	«триг. призма» (центр. 2 грани)	$>0,732$
8	куб	$>0,732$
8	квадратная антипризма	$>0,645$
7	октаэдр с 1 центр.гранью	$>0,592$
6	октаэдр	$>0,414$
4	тетраэдр	$>0,215$
3	Треугольник	$>0,155$

1 правило Полинга - Задача.

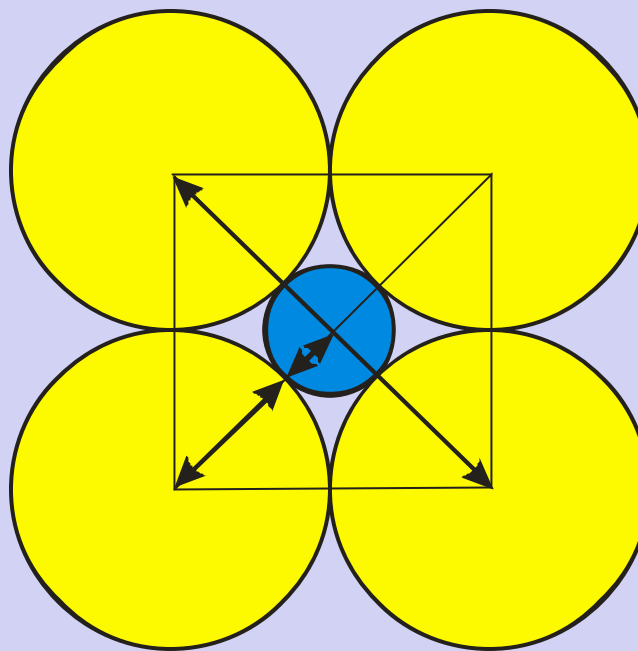
- *Определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении*

Решение (графическим построением).

- 1) Рисуем сечение октаэдра:
- 2) Проводим необходимые расчеты:

$$\text{Диагональ} = 2R(\text{ан}) + 2R(\text{кат})$$

$$\text{Диагональ} = \sqrt{2} (2R(\text{ан}))$$



- 3) Итого: $R(\text{кат})/R(\text{ан}) = 0,4142$ (Это отношение, при котором атомы касаются – если меньше, то катион будет «болтаться» - и переходит в меньшую координацию)

1-ое правило Полинга

- Отметим, что «критические» значения из таблицы не имеют смысла точных границ
- Но! использование «критических условий» Магнуса-Гольдшмидта позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях.
- К ним относятся Al и В с отношениями $r^+/r^- = 0,4$ и $0,2$ соответственно.

1-ое правило Полинга

Вспомним про изоморфное замещение Si на Al в алюмосиликатах

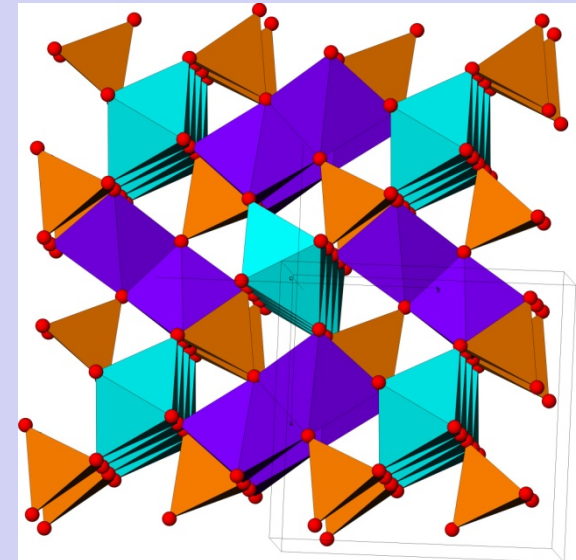
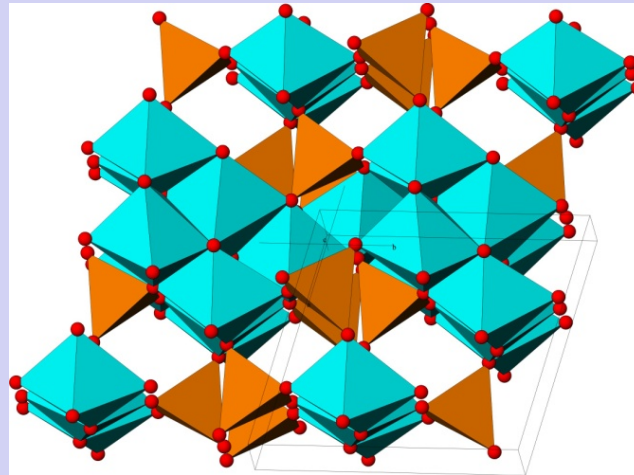
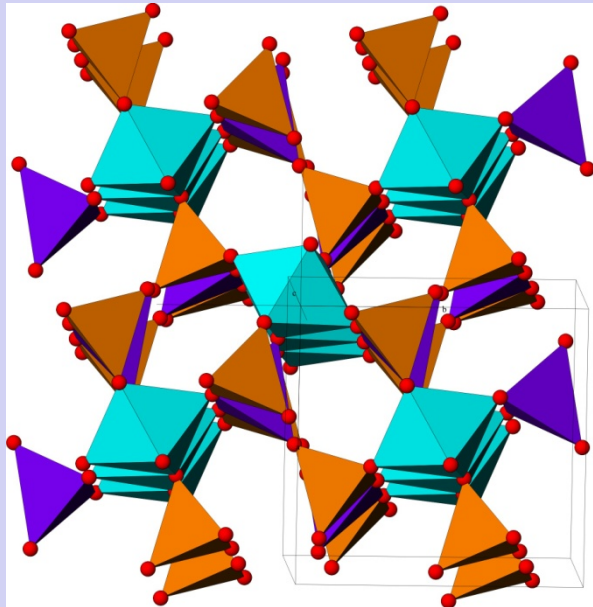
Алюминий с ионным радиусом $0,57\text{\AA}$ ($r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} \approx 0,42$) как следует из таблицы должен с одной стороны тяготеть к тетраэдрической кислородной координации, а с другой стороны уметь образовывать координационные кислородные полиэдры с большими координационными числами. Эту кристаллохимическую «амфотерность» алюминия нагляднее всего можно наблюдать в кристаллических структурах силикатов, где алюминий входит как в тетраэдрический каркас, изоморфно замещая кремний, так и образует собственные координационные полиэдры с большими КЧ (5, 6).

1-ое правило Полинга

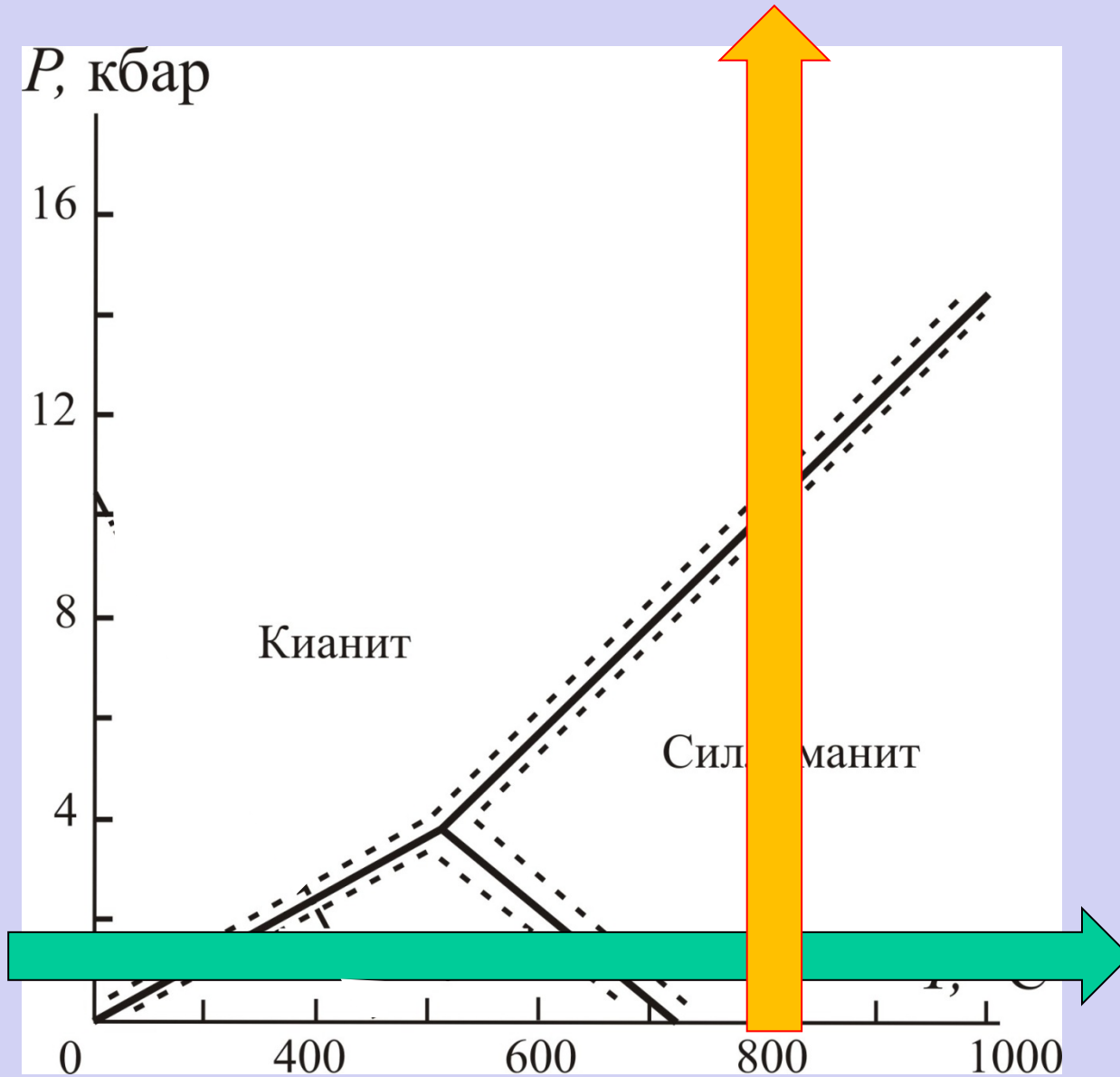
- В трех модификациях Al_2SiO_5 (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

Другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую, в кинаните - снова октаэдрическую, а в андалузите - необычную искаженную пятерную координацию

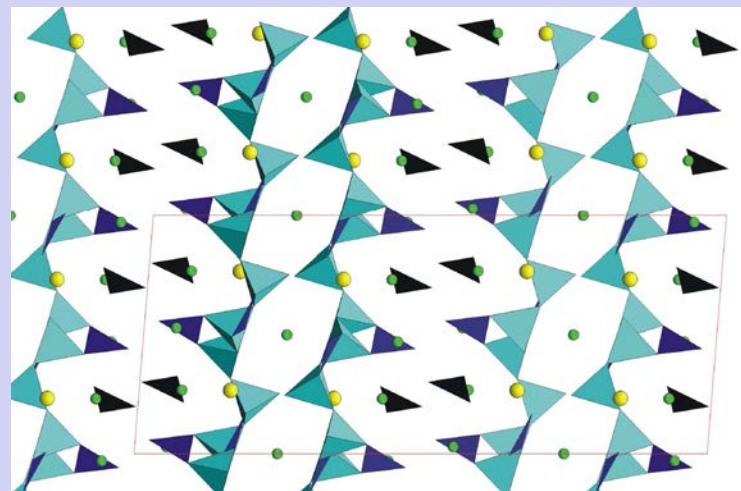


1-ое правило Полинга



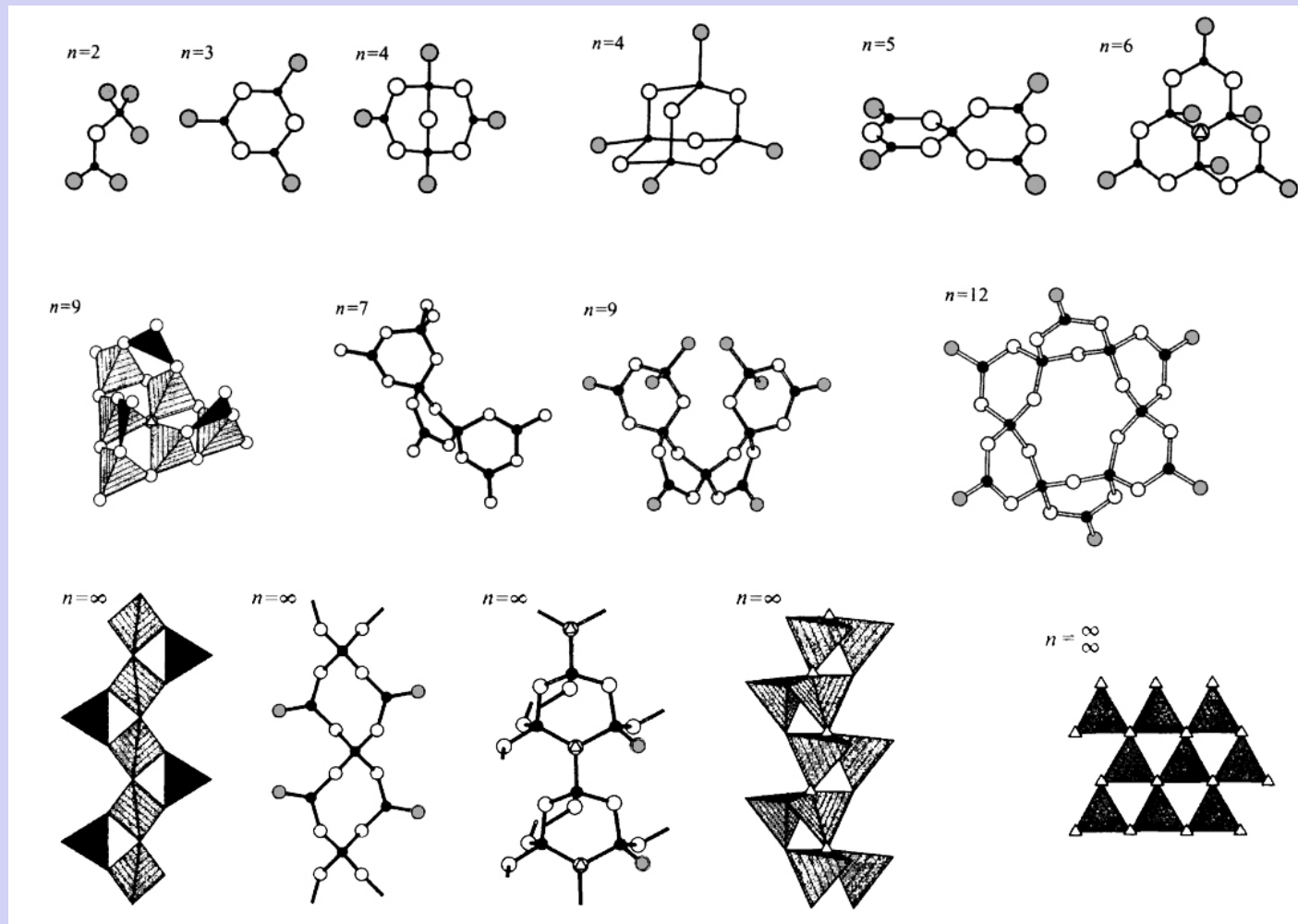
1-ое правило Полинга

- Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр).



- Несмотря на то, что заряд B^{3+} меньше, чем у Si^{4+} , его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия
- Силы отталкивания между соседними ионами B^{3+} также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов Si^{4+} в силикатах. В этой связи до недавнего времени считалось, что кислородные полиэдры бора могут связываться между собой тоже исключительно вершинами.

1-ое правило Полинга



Примеры полимеризации В-О-полиэдров в конечные группы из n полиэдров и бесконечные цепи ($n=\infty$) и слои

1-ое правило Полинга

Заметим, что в настоящее время известны примеры структур боратов синтезированных при высоком давлении, где **полимеризация тетраэдров BO_4 осуществляется по ребрам O-O:**

$\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$, $\text{Ho}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$,
серия $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и некоторые другие.

Эта новая топологическая возможность вносит в кристаллохимию боратов еще большее многообразие.

1-ое правило Полинга

Относительная близость ионного радиуса германия $0,44\text{\AA}$ ($r_{\text{Ge}}/r_{\text{O}} \approx 0,33$) к критической величине $0,41$ приводит к часто наблюдаемому диморфизму некоторых его кислородных соединений, например, двуокись германия GeO_2 имеет полиморфные модификации со структурами кварца (КЧ = 4) и рутила (КЧ = 6, аргутит). Заметим, что химический родственник германия - кремний с несколько меньшим ионным радиусом $0,39\text{\AA}$ ($r_{\text{Si}}/r_{\text{O}} \approx 0,29$) при нормальных условиях координируется всегда по тетраэдру, попадая своим отношением $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}}$ ровно в середину интервала $0,22-0,41$ таблицы ионных радиусов.

1-ое правило Полинга

Поэтому переход к октаэдрической координации кремния возможен лишь при существенном росте давления (так, переход коэсит – стишовит осуществляется при $P=8$ ГПа, соответствующему глубине ~ 130 км в недрах Земли). Таким образом, соединения германия как бы «имитируют» поведение аналогичных соединений кремния при повышении давления.

1-ое правило Полинга

Все приведенные выше примеры подчеркивают исключительную важность первого правила Полинга для выбора той или иной координации катиона и, следовательно, формирования морфотропного ряда для соединений с определенной стехиометрической формулой. Например, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2 можно представить с позиций критерия Магнуса-Гольдшмидта следующим образом (r_A/r_O в скобках):

СТ	СТ	СТ	СТ	СТ
флюорита	бадделеита	рутила	кварца	углекислоты
КЧ = 8 : 4	КЧ = 7 : 3,4	КЧ = 6 : 3	КЧ = 4 : 2	КЧ = 2 : 1
ThO_2 (0.70)	ZrO_2 (0.60)	TiO_2 (0.47)	SiO_2 (0.29)	CO_2 (0.11)

1-ое правило Полинга

Причинами, осложняющими простое применение 1-ого правила Полинга являются зависимость радиусов ионов от многих факторов (например, спинового состояния и валентности), несферичность самих ионов, частичная ковалентность химической связи, наличие постоянных диполей и склонность анионов к поляризуемости.

1-ое правило Полинга

В морфотропном ряду $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$ только периклаз MgO ($r_A/r_O = 0,54$) находится в соответствии с правилами Магнуса-Гольдшмидта, а CaO ($r_A/r_O = 0,76$) должен находиться на границе устойчивости структурного типа NaCl , SrO и BaO с $r_A/r_O > 0,80$ должны были бы иметь структуру типа CsCl (8:8). Объяснение этого кажущегося противоречия заключается в том, что «жесткой» можно считать только нижнюю границу устойчивости КЧ в таблице, но не верхнюю, поскольку «расталкивание» ионов, составляющих плотнейшую упаковку не только допустимо, но и весьма обычно. Напротив, «болтание» катиона в пустоте (r_A/r_O меньше критического значения) крайне невыгодно и приводит к переходу в КП с меньшим КЧ.

1-ое правило Полинга

Ионные радиусы Cd^{2+} ($r=0,99 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($r=1,04 \text{ \AA}$) близки друг к другу, поэтому *монтепонит* CdO имеет структуру типа NaCl в соответствии с правилами устойчивости.

Однако цинкит ZnO при радиусе Zn^{2+} ($r=0,80 \text{ \AA}$) несколько больше, чем радиус Mg^{2+} ($r=0,74 \text{ \AA}$), кристаллизуется в структуре типа вюртцита (КЧ=4) в противоречии с ожидаемой устойчивостью структуры типа NaCl . Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры типа сфалерита – вюртцита с низкими КЧ стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер.



В СЛЕДУЮЩИЙ РАЗ:

Ковалентная связь

и

ее некоторые структурные особенности