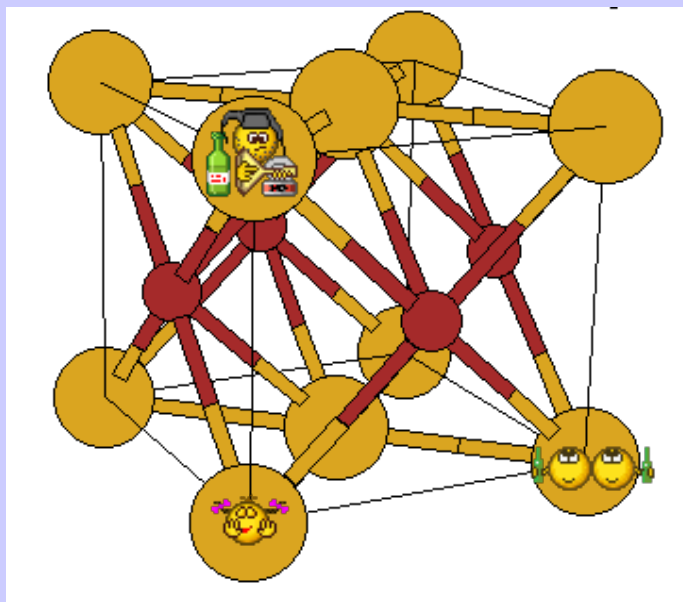


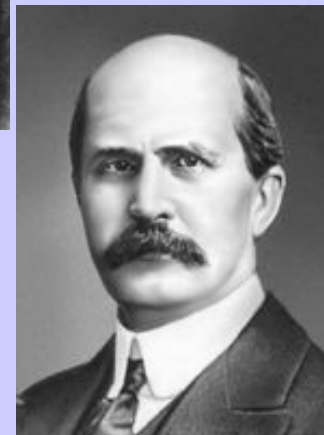
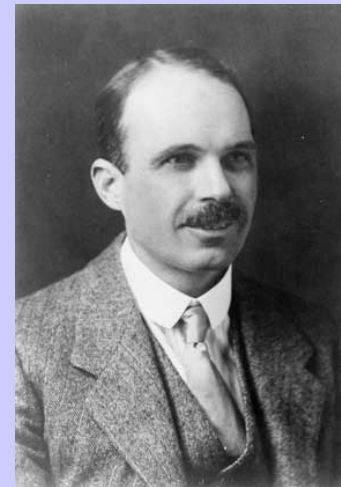
Лекция.

Атом в кристалле



ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ. Атомные радиусы

- Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В. Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле.
- Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние.
- Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S-S в пирите



Атомные радиусы

- Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS, O из ZnO и т. п.).
- Оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов.
- Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Коссея, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее.

Атомные радиусы

- Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоновоподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра + 9.
- Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.
- К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает *принципу максимального перекрывания* электронных плотностей валентных оболочек Слейтера - Полинга.

Атомные радиусы

- Можно ожидать, что *атомные радиусы* должны быть близки к орбитальным радиусам атомов r_0
- Дж. Слейтер построил свою систему атомных радиусов. Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å). *По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом **ковалентной или металлической связью**.*
- Однако, как подчеркнул Слейтер, общая природа химической связи допускает использование той же системы и для кристаллов с любым типом химической СВЯЗИ.

Атомные радиусы

- Среднее отклонение межатомных расстояний, рассчитанных с использованием радиусов от экспериментальных, составляет для кристаллов самого различного типа $\pm 0.12 \text{ \AA}$.
- Можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее
- Так были построены системы **ковалентных радиусов** (Хаггинс, 1926; Гольдшмидт, 1927-1929)
- Так были построены системы **тетраэдрических радиусов** для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз - сфалерит - халькопирит (Полинг, Хаггинс, 1934)

Атомные радиусы

- *Ковалентные радиусы* могут быть получены в принципе тем же путем, что и металлические, т.е. делением пополам межатомного расстояния между одинаковыми атомами в тех ковалентных кристаллах, в которых атомы связаны друг с другом одинарной σ -связью.

Влиянии кратности связи на ковалентные радиусы:

	C	N	O	Si	P	S
Радиус в простой связи, Å	0,77	0,72	0,66	1,17	1,09	1,04
Радиус в двойной связи, Å	0,665	0,60	0,55	1,07	1,00	0,94
Радиус в тройной связи, Å	0,60	0,55	0,50	1,00	0,93	0,87

- Зависимость ковалентного радиуса атома r от кратности (порядка) связи n может быть представлена полуэмпирическим уравнением Полинга (1947):

$$2r_{\text{к}}(n) = 2r_1 - b \ln(n)$$

где r_1 - ковалентный радиус для простой (ординарной связи), b – эмпирическая постоянная, равная примерно 0.31 Å

Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов

- Распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно:
 - 1) оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому,
 - 2) Наличие минимума электронной плотности по линии связи.

Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов

- Располагая только суммой экспериментальных данных по межатомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов - *ионные радиусы*
- Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х годах, когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.
- Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (1920).

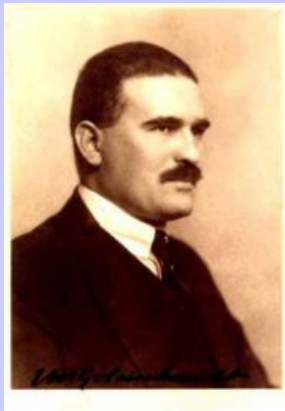


Альфред Ланде

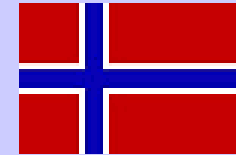


(1888-1976) немецкий физик, работавший в области квантовой теории и спектроскопии.

1920

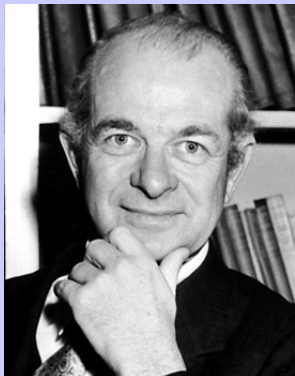


В.М.Гольдшмидт



(1888-1947) норвежский ученый, один из основоположников геохимии и кристаллохимии.

1926



Л.К. Полинг



(1901-1994) американский химик, кристаллограф, лауреат двух Нобелевских премий: по химии (1954) и премии мира (1962),

1927

Сравнение 3 систем ионных радиусов

- В 1987 г. Полинг вспоминал, что
- В 1920 г. Ланде нашел для иона I^- значение радиуса $2,14 \text{ \AA}$
- Через три года Вазашерна определил величину этого радиуса как $2,19 \text{ \AA}$
- Еще через четыре года он сам нашел для него промежуточное значение $2,16 \text{ \AA}$
- Это совпадение не могло не произвести большого впечатления на современников и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую

объективную реальность

Модель Ланде

- Ланде предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами.
- Доказательство: в следующих парах соединений Mg и Mn со структурой типа NaCl:
 - MgO 2,10; MnO 2,24; $\Delta = 0,14$;
 - MgS 2,60; MnS 2,61; $\Delta = 0,01$;
 - MgSe 2,73; MnSe 2,73; $\Delta = 0,00$.
- Для сульфидов и тем более для селенидов Mg и Mn меж-атомные расстояния практически одинаковы
- Размеры катионов перестают влиять на период ячейки, который контролируется только расстоянием анион - анион, равным $R\sqrt{2}$
- Отсюда $r(\text{S}^{2-}) = 1,83 \text{ \AA}$, $r(\text{Se}^{2-}) = 1,93 \text{ \AA}$. итд

Модель Гольдшмидта

- В 1926 г. В. М. Гольдшмидт использовал данные финского ученого Вазашерны (1923), который разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям рефракции электронной конфигурации ионов.
- Протон, лишенный электронной оболочки, не дает вклад в рефракцию водного раствора, следовательно, ее можно отнести целиком за счет аниона. Так, Вазашерна установил, что радиус O^{2-} равен $1,32 \text{ \AA}$, а радиус F^- $1,33 \text{ \AA}$.
- Для Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести полную систему ионных радиусов
- В последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась (В. Захариасен, 1931; Е. Кордес, 1940; Л. Аренс, 1952; Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, 1954; и др.). *Наиболее обоснованной и подробной является система Шэннона и Прюитта (1970)*

Модель Полинга

- Полинг (1927) предположил, что в таких кристаллах, как Na^+F^- , K^+Cl^- , Rb^+Br^- , Cs^+I^- , состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональны эффективным зарядам ядра, действующим на внешние электронные оболочки.
- Этим путем Полинг определил «одновалентные» радиусы многих ионов, т. е. такие радиусы, которыми они обладали бы в структуре типа хлористого натрия, состоящей из одновалентных ионов.
- Затем он ввел поправку на сжатие в кристаллическом поле катиона или расширение аниона с зарядом z и вывел свою систему радиусов.

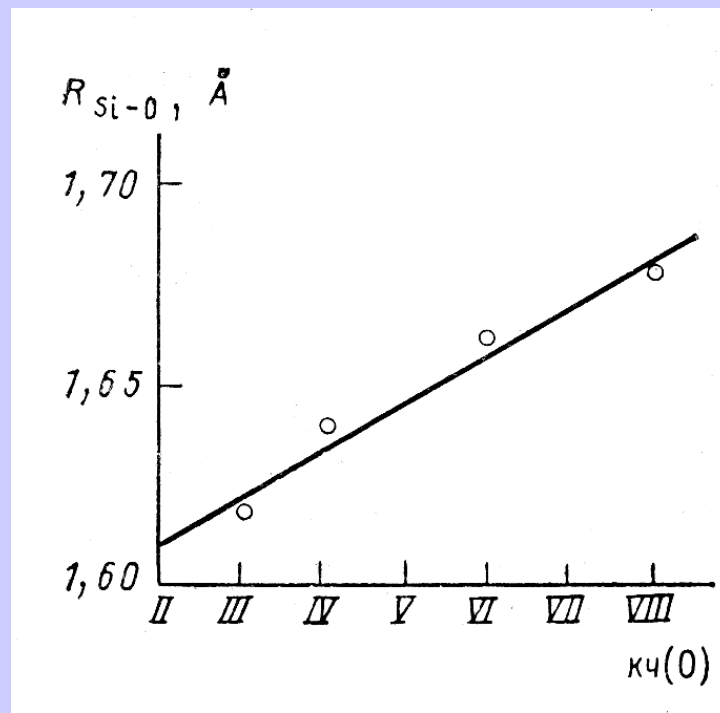
Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

- Радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ = 6, то для других КЧ следует ввести такие приближенные поправки: умножить их на 1,03 для перехода к КЧ = 8 и на 0,93-0,95 для перехода к КЧ = 4. Для катионов можно записать:

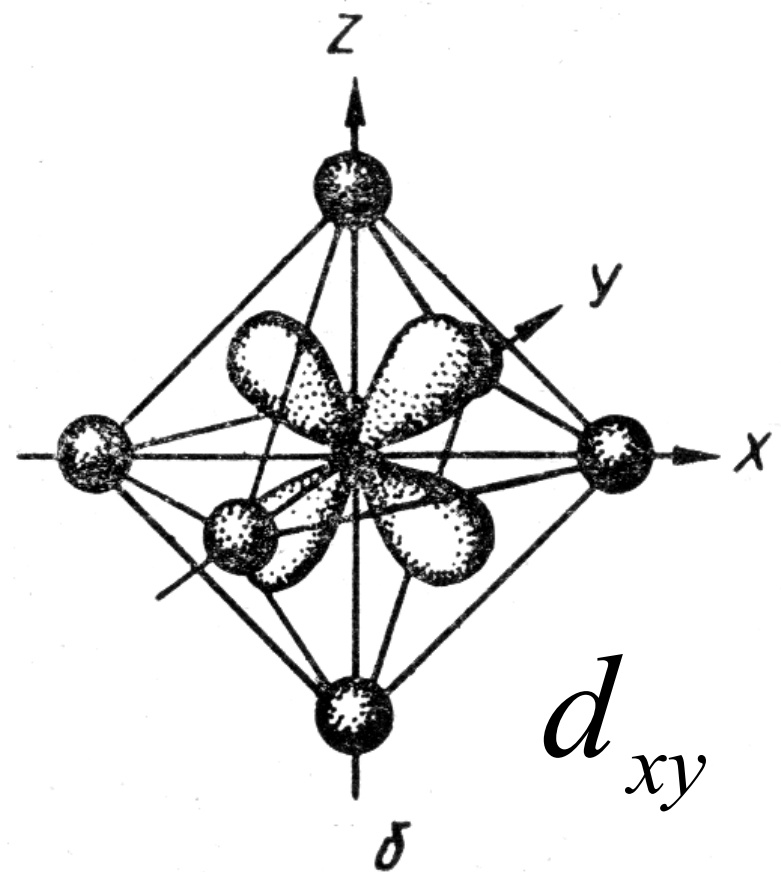
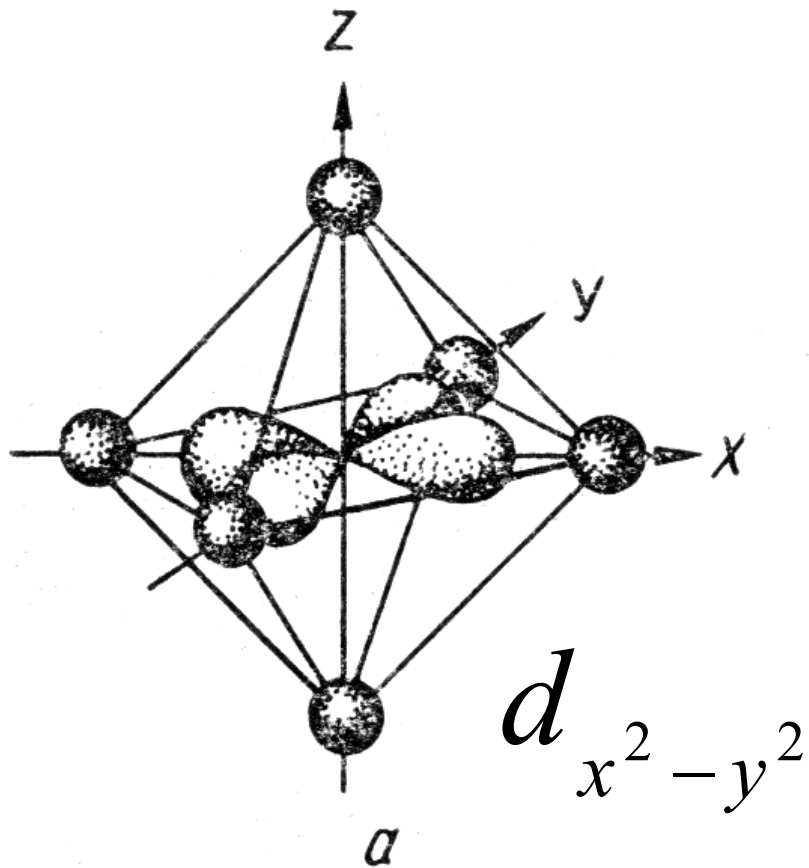
$$r = r_0 + (0,08 - 0,04r_0)\nu$$

- Для анионов подобная зависимость гораздо слабее, но ее нельзя не учитывать

- На рис. показана зависимость расстояния Si-O от КЧ(O) при неизменном КЧ(Si) = 4, т. е. предположительно при постоянном радиусе последнего

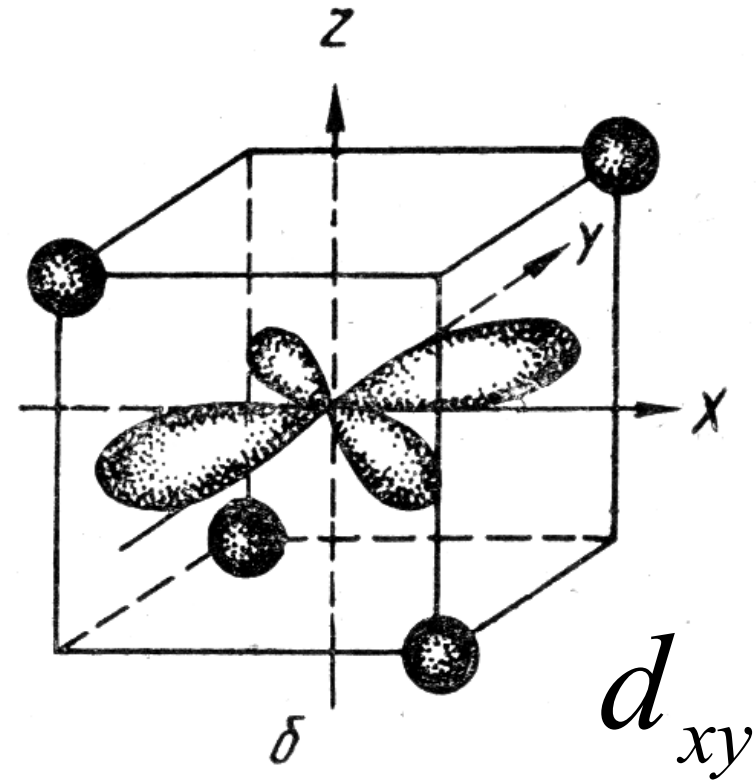
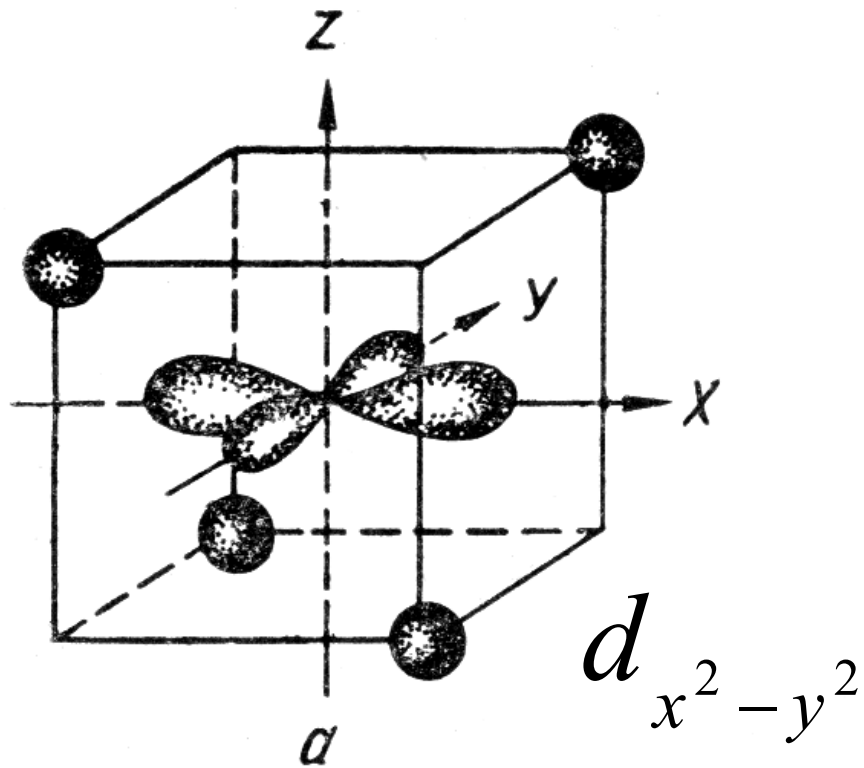


Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



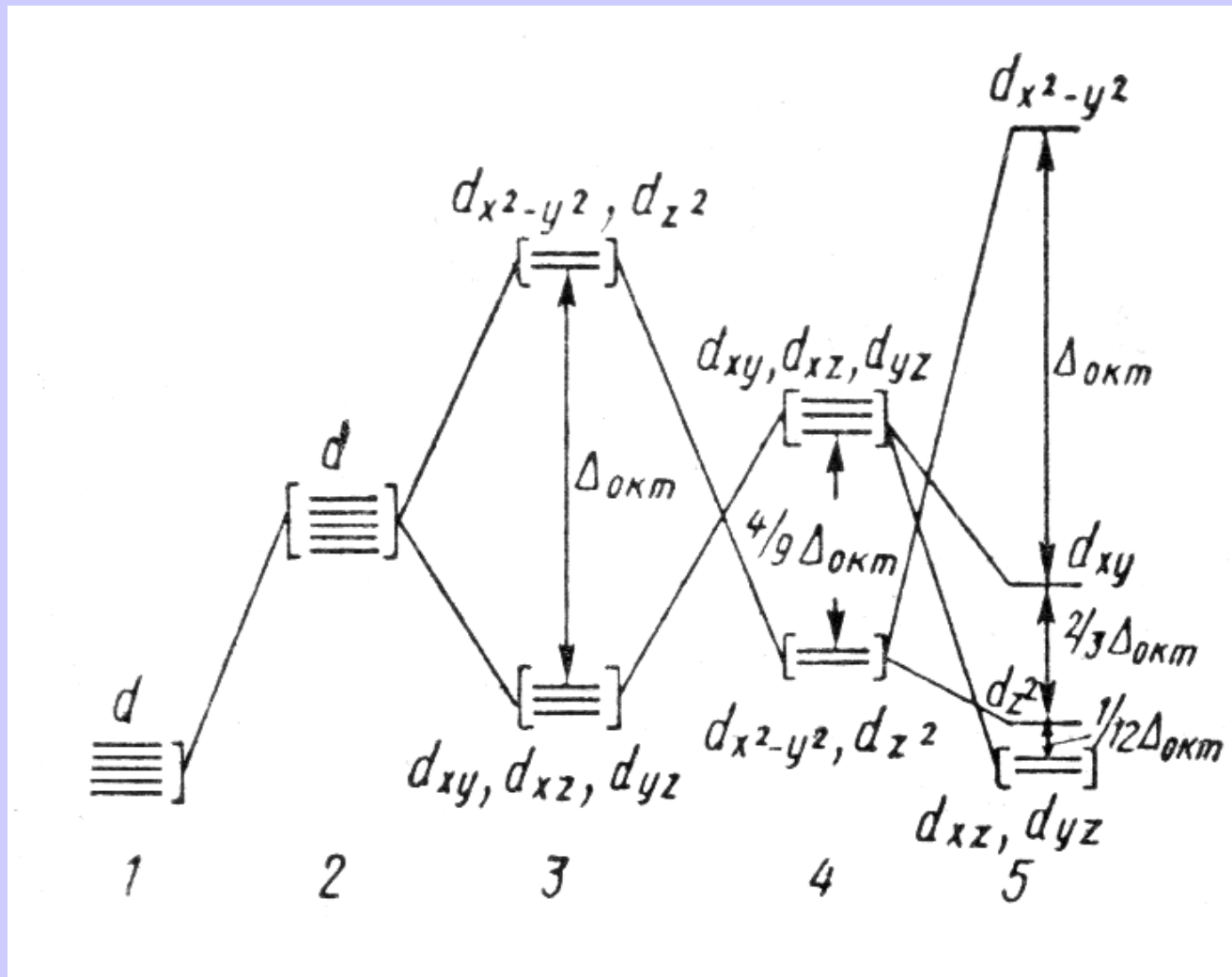
d - орбитали в октаэдрическом поле лигандов

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



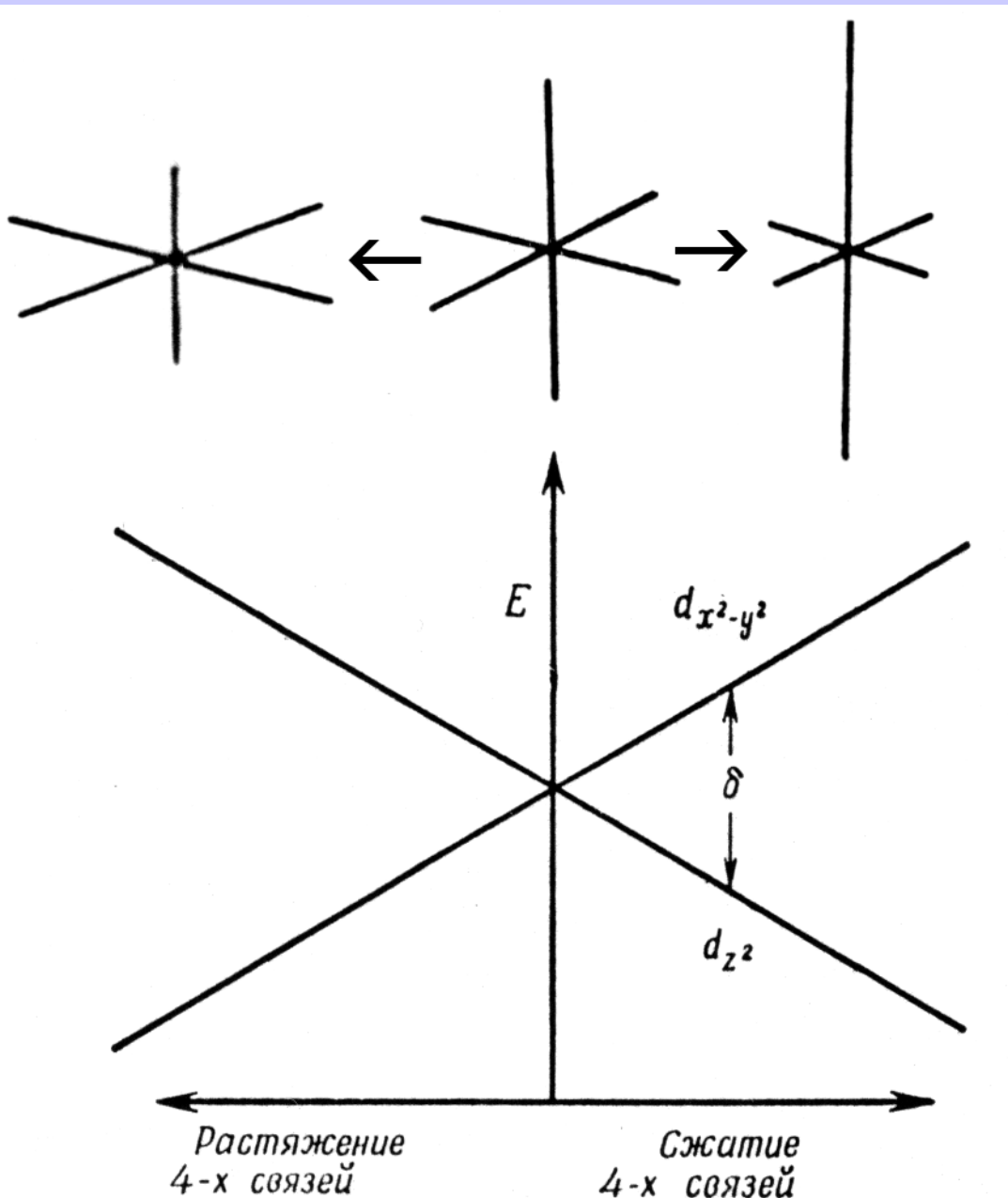
d - орбитали в тетраэдрическом поле лигандов

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



Расщепление d-уровней кристаллическим полем разной симметрии:
 1- свободный ион, 2-ион в сферическом, 3- в октаэдрическом, 4 – в тетраэдрическом, 5 – в квадратном поле.

Эффект Яна-Теллера

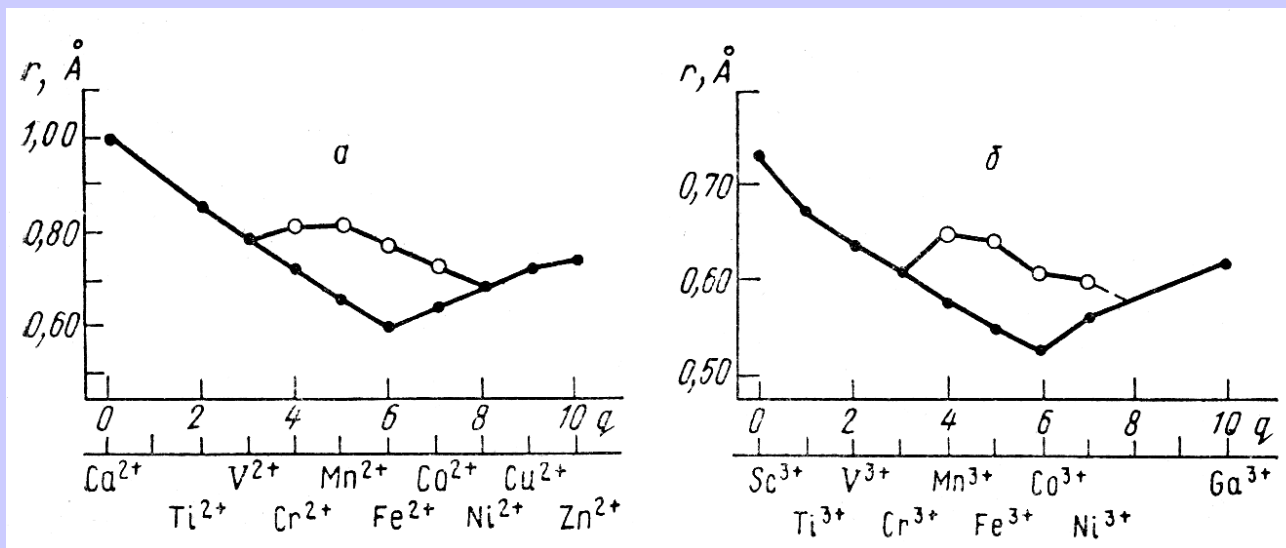


Относительное изменение энергии двух e_g - орбиталей в зависимости от двух типов искажения октаэдрической координации иона переходного металла. Стрелка налево показывает тетрагональное сжатие, а стрелка направо — тетрагональное удлинение октаэдра.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

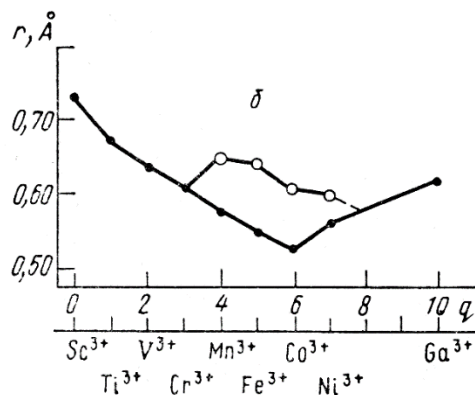
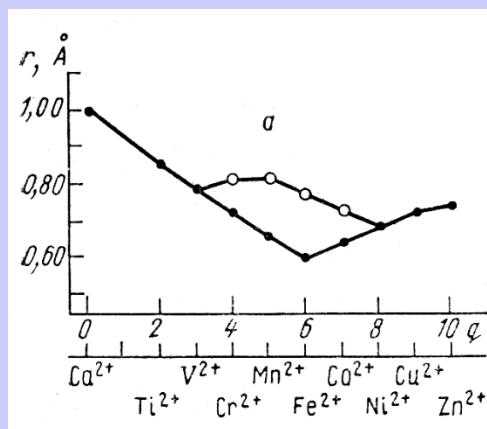
Радиус иона весьма сильно зависит от его заряда

- Так, для Mn^{2+} он равен 0,97 (КЧ = 6), для Mn^{4+} - 0,68 (КЧ = 6), для Mn^{6+} - 0,41 (КЧ = 4) и Mn^{7+} - 0,40 Å (КЧ = 4).
- Для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов — в высоко- (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях (см. главу III). На рис. показаны эмпирические радиусы двух- и трехвалентных $3d$ -элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.



Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

- Минимумы на нижних кривых приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т. е. на ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях
- Максимумы на верхних кривых приходятся на Mn^{2+} и Fe^{3+} , т. е. ионы с пятью d -электронами, которые в высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их d -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях.



- Fe^{2+} в высокоспиновом (*пирротин FeS*) и низкоспиновом (*пирит FeS_2*) состояниях. При одинаковом КЧ=6 расстояния Fe - S различны в этих кристаллах: в пирротине 2,45, в пирите - 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) переходного металла в сильном кристаллическом поле.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

Влияние ковалентности

- Необходимо иметь в виду сильное влияние ковалентности на межатомные расстояния, а значит, и радиусы ионов .
- С ростом ковалентности разность между наблюдаемой длиной связи и суммой радиусов уменьшатся

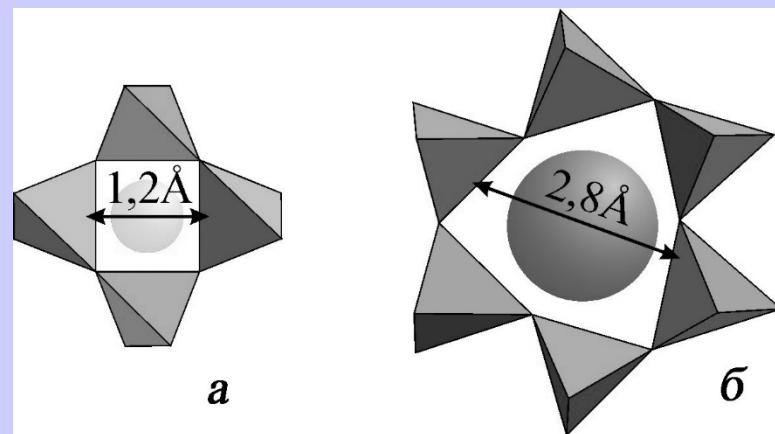
Ван-дер-ваальсовы радиусы

- 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

- 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.
- диаметр D окна в зависимости от n :

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



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ» РАДИУСЫ АТОМОВ

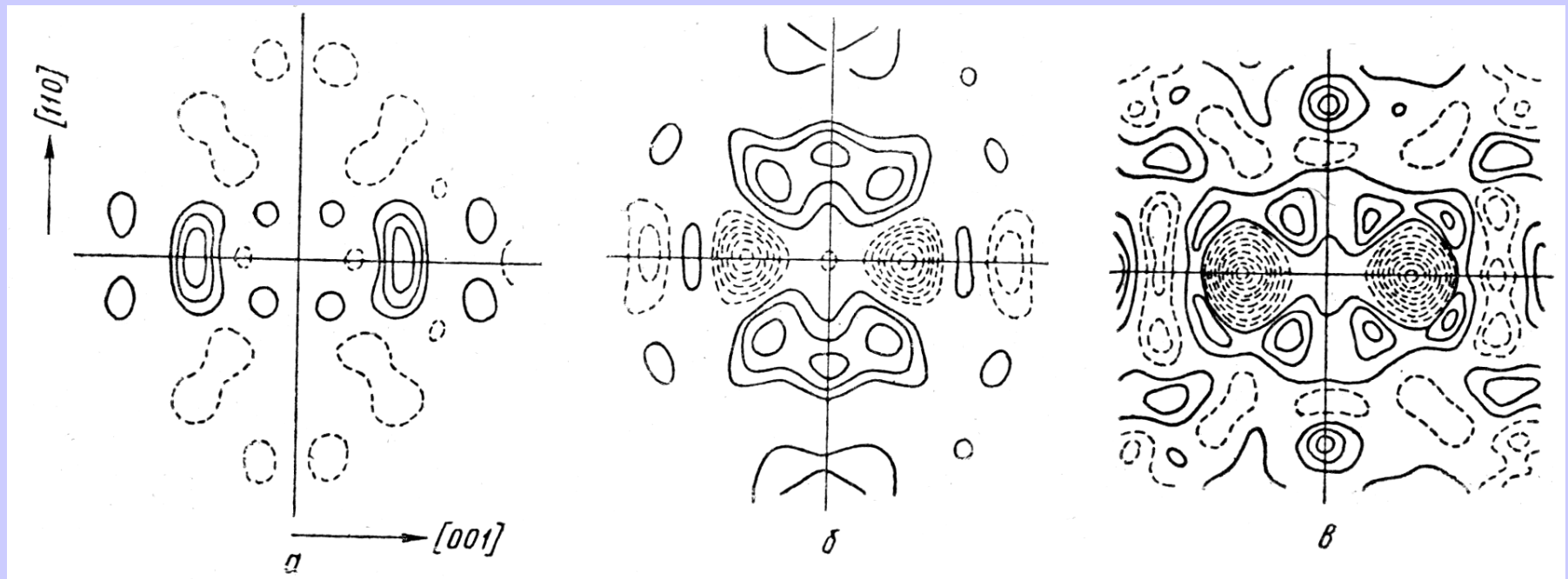
- Можно сделать определенный вывод, что $r_{\text{кр}}$ щелочных и щелочноземельных катионов приблизительно на 0,2 Å больше, а анионов - на эту же величину меньше, чем классические ионные радиусы $r_{\text{и}}$.
- Это указывает на расширение катионов и сжатие анионов в кристаллическом потенциале
- Катион в кристалле попадает в центр отрицательного потенциала, создаваемого всеми другими ионами структуры, а анион - в подобное поле положительного потенциала
- Вследствие этого все электроны катиона, включая самые внутренние, будут как бы «выталкиваться» кристаллическим полем наружу, т.е. дестабилизироваться (уменьшать свою энергию), а электроны аниона, наоборот, будут как бы «втягиваться» полем вовнутрь. Это означает, что *катион в кристалле будет увеличиваться в размере («расширяться») по сравнению со свободным состоянием, а анион, наоборот, уменьшаться («сжиматься»).*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ» РАДИУСЫ АТОМОВ

- Еще одним важным следствием стабилизации аниона и дестабилизации катиона в электростатическом поле является принципиальная возможность существования многозарядных анионов в кристалле
- Квантовомеханические расчеты допускают стабильное существование O^{2-} в чисто ионном кристалле

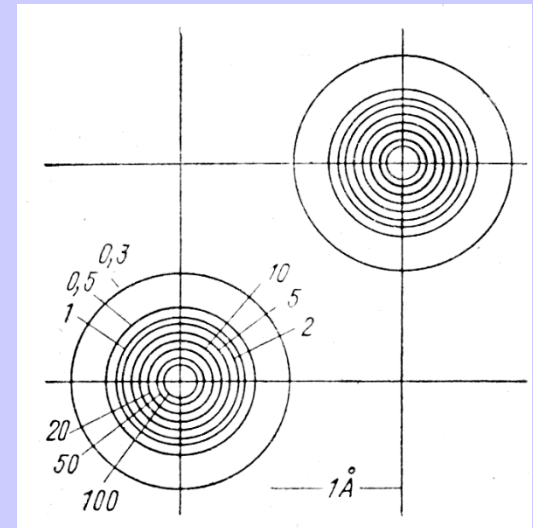
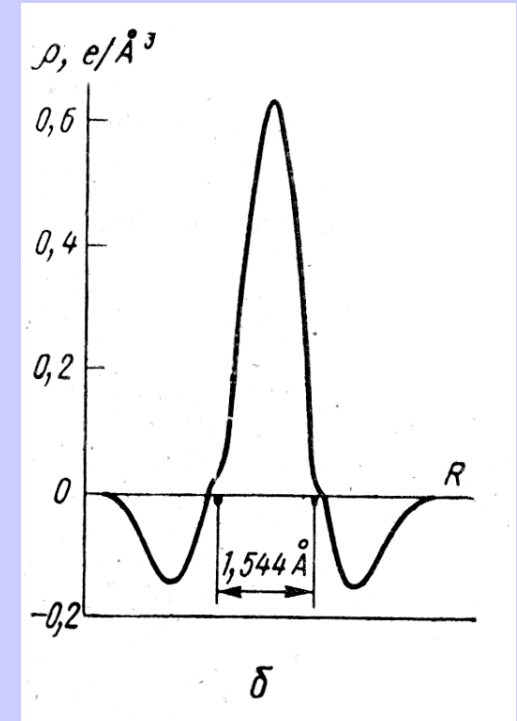
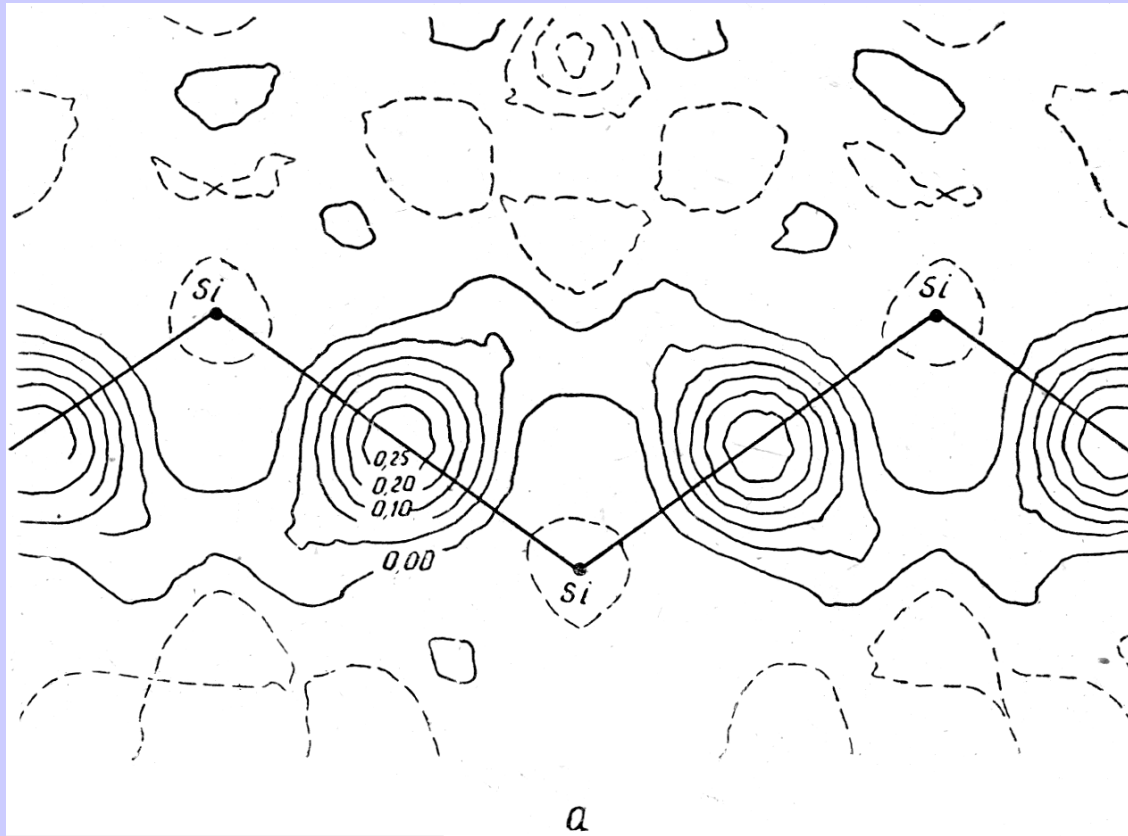
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

- Деформационная электронная плотность (ДЭП) - разность между наблюдаемым распределением и суммарной плотностью сферически симметричных атомов, колеблющихся таким же образом, как и атомы в кристалле



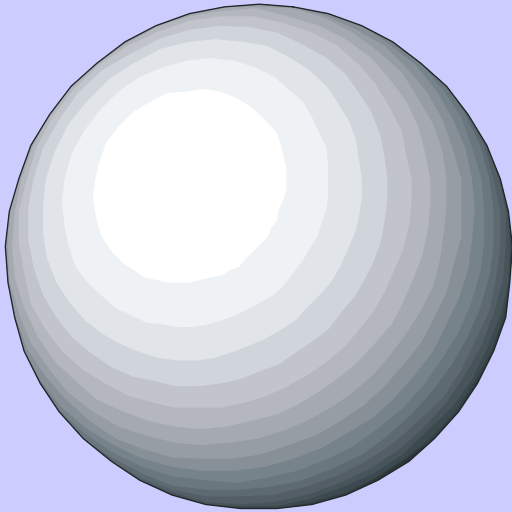
- ДЭП в кристаллах MnO (а), CoO (б) и NiO (в). Пунктиром показана область отрицательной ДЭП.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

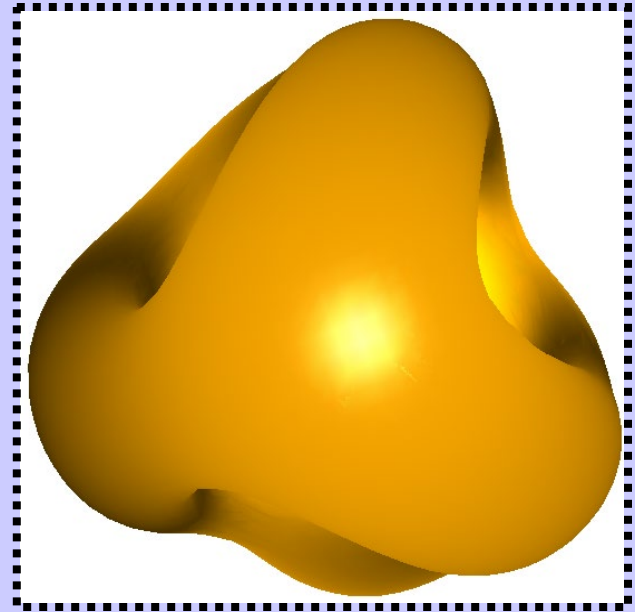


- Сечение ДЭП в кристалле кремния (a); избыточная плотность валентных электронов вдоль направления связи С-С в кристалле алмаза (б)
- Электронная плотность ($e\text{\AA}^{-3}$) металлического алюминия в плоскости (110).

Все в мире относительно!!
Термин радиус применяйте аккуратно!



Увы, атом в
кристалле
не такой



А
такой

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.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

- Наиболее высокие заряды Si отмечены во фторсиликатах, например в Na_2SiF_6 $z\epsilon(\text{Si}) = 2,7 - 2,9$. В силикатах заряд Si меньше, чем в кварце, как следует из химических сдвигов
- Правило взаимного влияния связей: *чем более ионной является связь A - X в A - X - B, тем более ковалентна связь X - B и наоборот.*
- Наименьшими химическими сдвигами (и наименьшими зарядами) Si характеризуются силикаты щелочных металлов (например, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или эвкрипит LiAlSiO_4): высокая степень ионности связи Na-O (Li-O) повышает ковалентность связи Si-O.
- Многочисленные факты указывают на то, что заряд кислорода в большом количестве оксидов и кислородных соединений близок к -1 и изменяется в пределах от -0,7 (SiO_2) до -1,1 (Na_3PO_4).

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

- В последнее время особенно интенсивно изучается РЭП в оксидах и силикатах. Средний эффективный заряд кислорода в оксидах щелочноземельных металлов составляет $-1,0 \pm 0,5$, но заряды катионов заметно растут в ряду от Mg к Ba. Для MnO, CaO и NiO : +1,51, +1,40 и 0,91, соответственно.
- Из ДЭП кварца для Si и O были определены заряды +1,22 и -0,61 соответственно, для изоструктурного ему берлинита $AlPO_4$: Al +1,4, P +1,0, O -0,6
- В корунде Al_2O_3 атомы Al и O характеризуются соответственно следующими значениями зарядов: +1,32 и -0,88.
- В диаспоре $AlO(OH)$ Al +1,47, O(1) -1,08, O(2) -0,59. Различие зарядов O(1) и O (2) объясняется тем, что атом O (2) участвует в образовании более ковалентной связи O-H: эффективный заряд H составляет лишь +0,20

Ионная связь

Чем больше разность
электроотрицательностей, тем более ионный
характер приобретает связь

Ее характерные черты:

ненаправленность и ненасыщенность

КЧ определяется только соотношением радиусов, те, в целом
будут характеризоваться **большими координационными
числами катионов в окружении крупных анионов.**

С увеличением КЧ заряд будет расти!!!

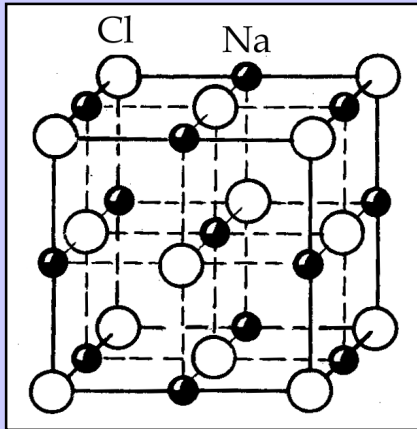


Типичные ионные структуры

Координация определяется Правилами Полинга

Кристаллическая структура галита NaCl

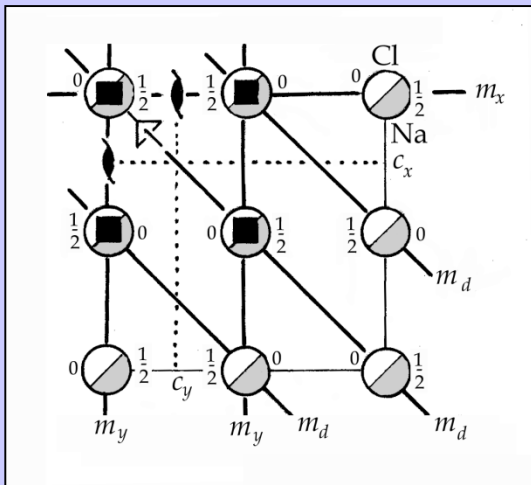
пр.гр. $Fm \bar{3} m$ $a = 5.64 \text{ \AA}$



Позиция атомов Cl

4 (a) $m \bar{3} m$

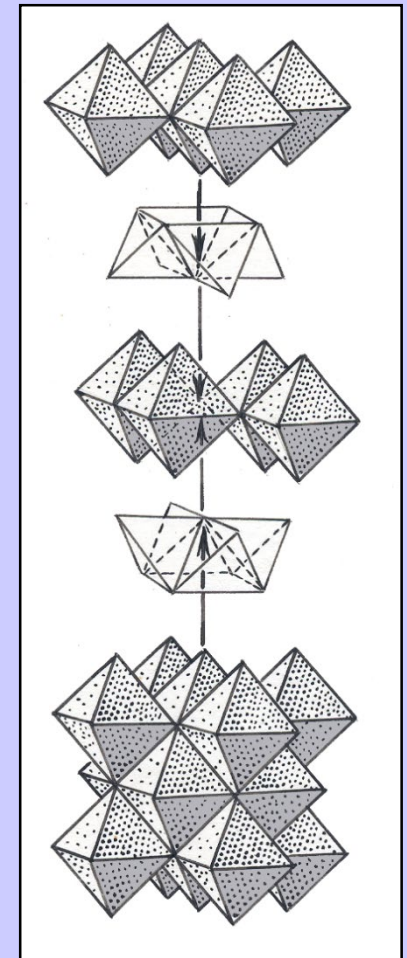
0 0 0,
0 1/2 1/2,
1/2 0 1/2,
1/2 1/2 0



Позиция атомов Na

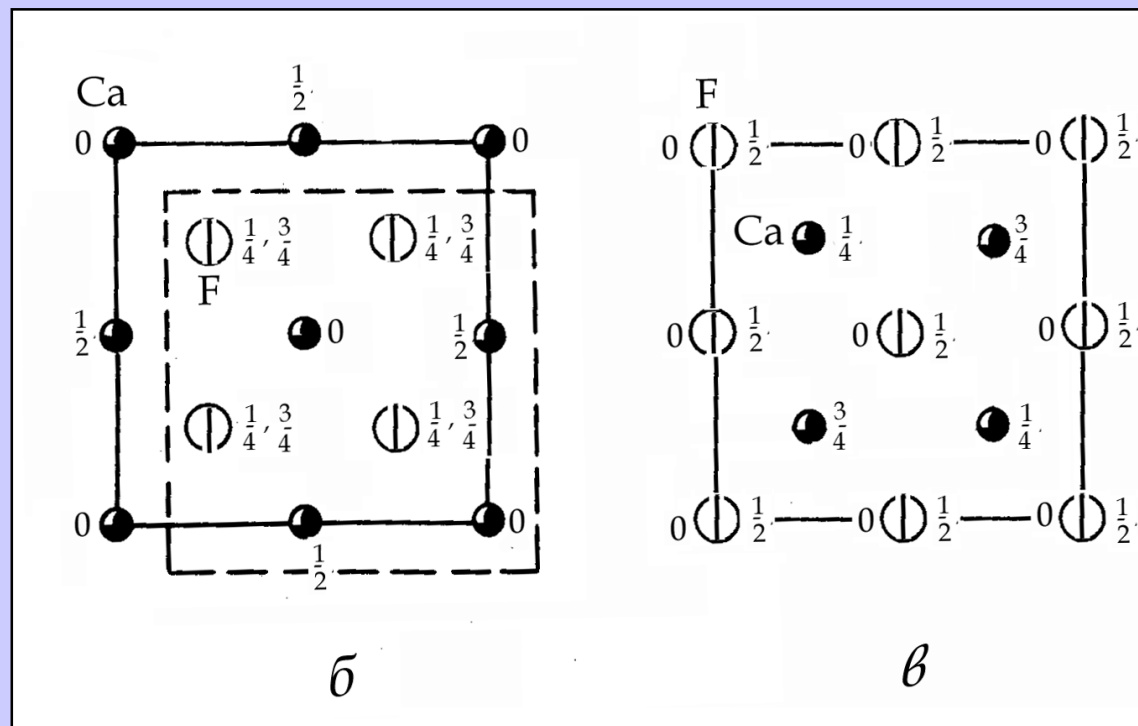
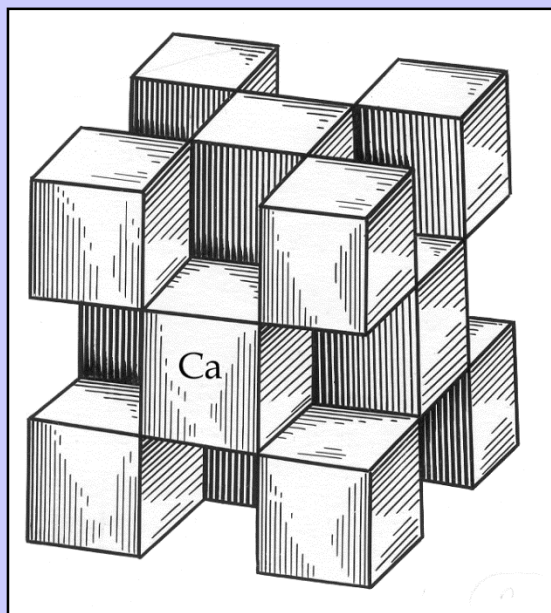
4 (b) $m \bar{3} m$

1/2 1/2 1/2,
1/2 0 0,
0 1/2 0,
0 0 1/2



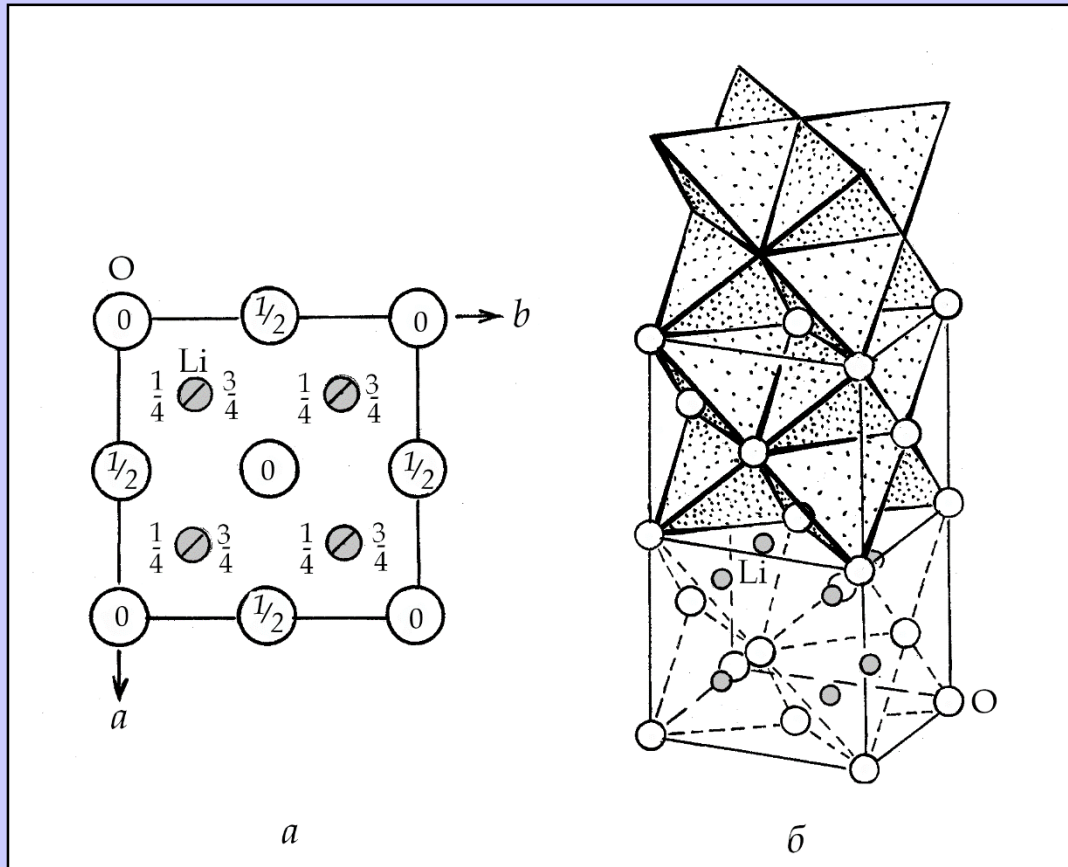
LiCl, KCl, AgCl, RbCl, MgO (периклаз), FeO (вюстит), CaO (известь),
SrO, BaO, PbS (галенит)

Кристаллическая структура флюорита CaF_2



Ионы F^- располагаются в вершинах малых кубов,
ионы Ca^{2+} центрируют половину кубов в шахматном порядке.

Кристаллическая структура Li_2O пр.гр. $Fm \bar{3} m$ $a = 5.64\text{\AA}$



Позиция атомов O

4 (a) $m \bar{3} m$ 0 0 0
 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$
 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

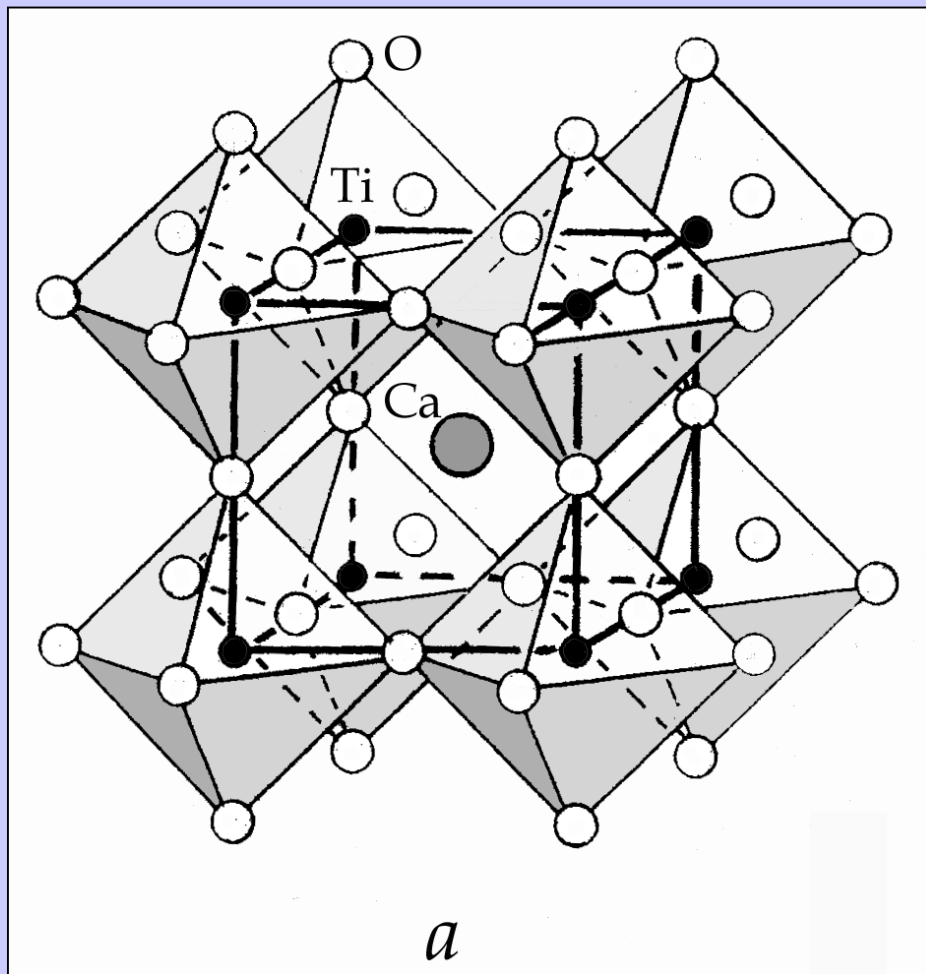
Позиция атомов Li

8 (c) $\bar{4} 3 m$ $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
 $+(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
 $+(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$
 $+(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

Ионы O^{2-} создают кубическую плотнейшую упаковку, ионы Li^+ заполняют все тетраэдрические пустоты, в структуре флюорита CaF_2 позиции O заняты Ca, а позиции Li – ионами F.

Кристаллическая структура перовскита CaTiO_3

пр.гр. $P m \bar{3} m$ $a = 5.4 \text{ \AA}$



Ca 1(b) $m \bar{3} m$ $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Ti 1(a) $m \bar{3} m$ 0 0 0

O 3(d) $4/m m m$ $\frac{1}{2} 0 0$,
 $0 \frac{1}{2} 0$,
 $0 0 \frac{1}{2}$

Критерии устойчивости структурного типа для ионных кристаллов

Критерии устойчивости структурного типа. Правила Магнуса - Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)

- Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа.
- Эти правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер изменения структуры при заданном изменении состава, т. е. указать место и тип морфотропного перехода
- На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел **пять правил**, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры **существенно ионных кристаллов**
- Отметим, что первое из этих правил суммирует более ранние *правила Магнуса (1922) - Гольдшмидта (1926)*.

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.

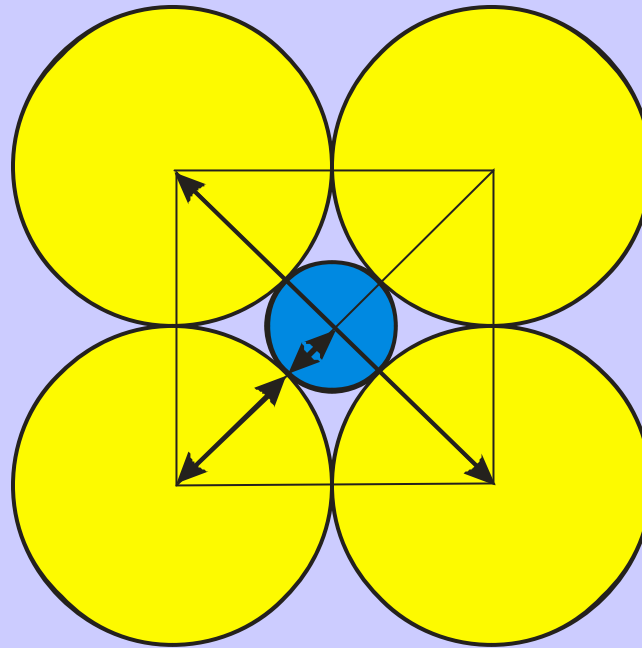
- **Определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении**

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)

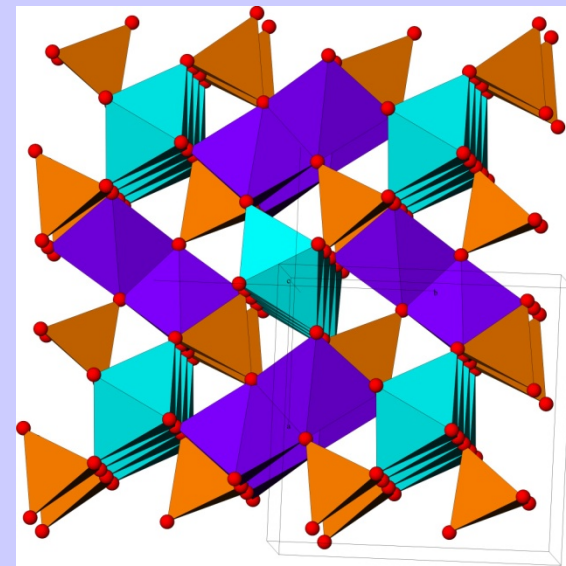
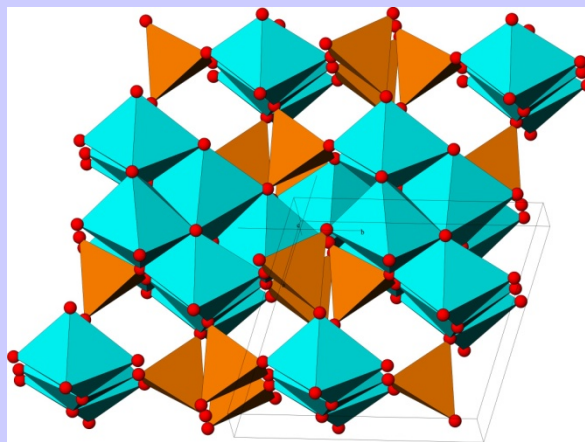
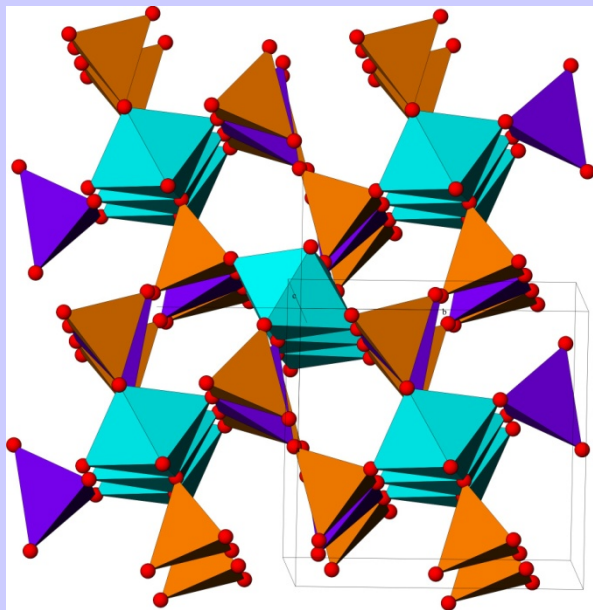
1-ое правило Полинга

- 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 B с отношениями $r^+/r^- = 0,4$ и $0,2$ соответственно.
- В трех модификациях Al_2SiO_5 (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

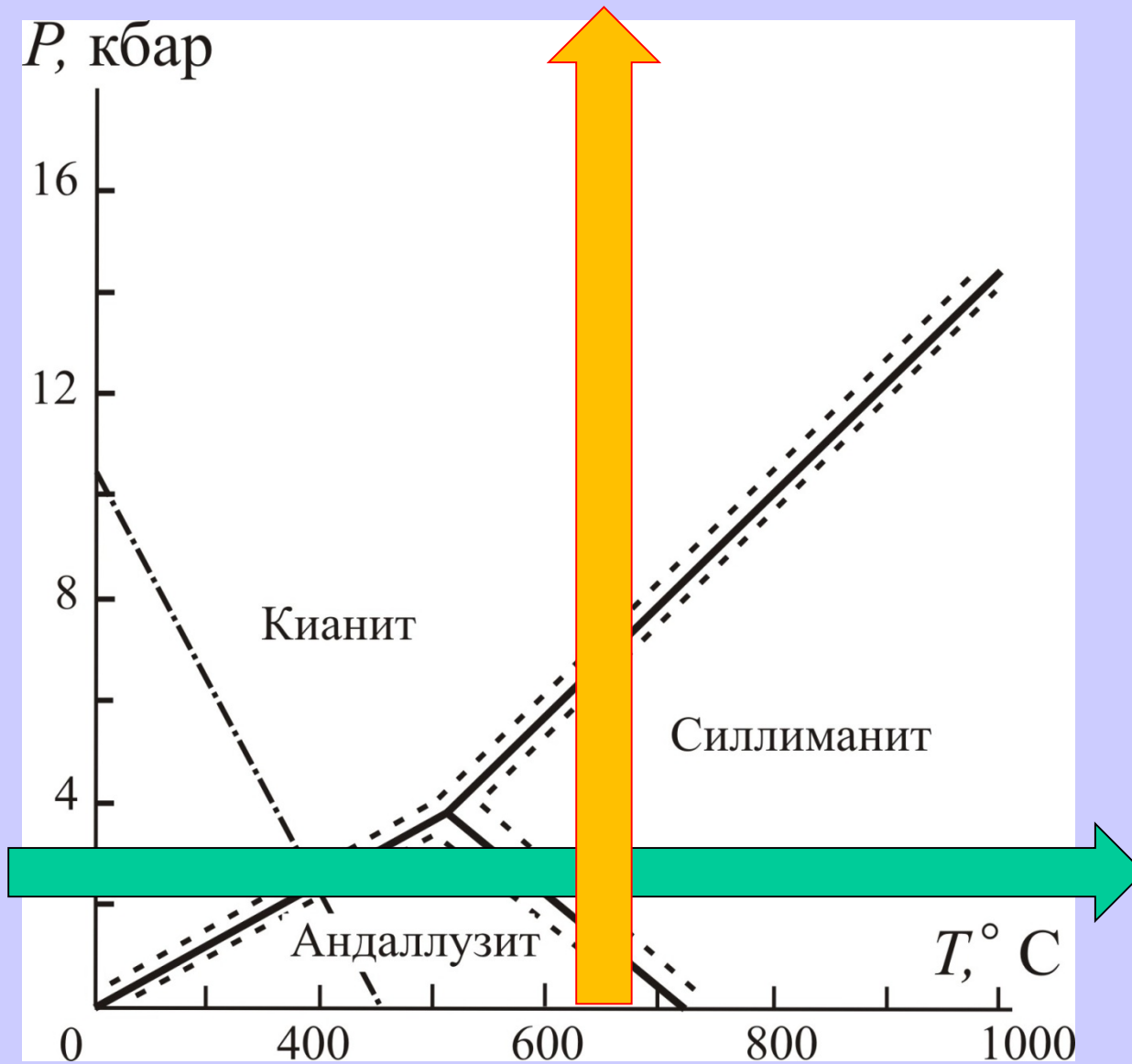
1-ое правило Полинга

Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

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



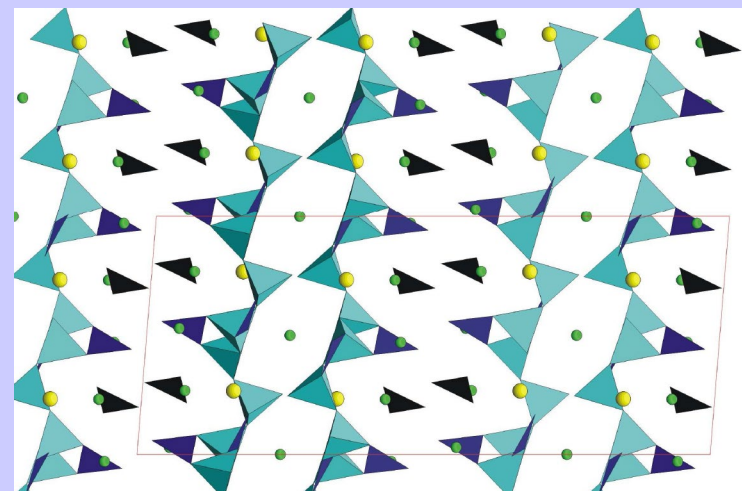
1-ое правило Полинга



1-ое правило Полинга

- Вспомним про изоморфное замещение Si на Al в алюмосиликатах

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



- Двуокись германия GeO_2 ($r^+/r^- \approx 0,4$) **диморфна**: она имеет полиморфные модификации со структурами кварца (КЧ = 4) и рутила (КЧ = 6)(**аргутит**).

2-ое правило Полинга.

- *2-ое Правило Полинга* - **сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона**

Это правило Полинга считается наиболее важным из пяти, поэтому будет рассматриваться подробно отдельно на следующей лекции.

3-4 правила Полинга.

- *3-е Правило Полинга* - **устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП** (тут вспомним про кажущееся противоречие – рутил)
- *4-ое Правило Полинга* - **высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов** (тут вспомним опять про кажущееся противоречие – рутил)
- Третье и четвертое правила тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах.

3-4 правила Полинга.

- Так, расстояния, между центрами октаэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как 1:0,71:0,58, а тетраэдров соответственно 1:0,53:0,33. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой.
- По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами. Более крупные TiO_6 -октаэдры могут иметь по два (**рутил**), три (**брукит**) и четыре (**анатаз**) общих ребра, но только рутил является стабильной модификацией TiO_2 .

3-4 правила Полинга.

- Если КП вокруг катионов с большим зарядом все-таки вынуждены иметь общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше
- Это достигается за счет уменьшения длины общих ребер КП (рутил, корунд – отразить в атласе!).
- Известно, что стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет 2,7-2,9 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного (или ван-дер-ваальсового) радиуса кислорода.
- Длина ребер октаэдров в корунде Al_2O_3 , которые окаймляют обобществленные между ними грани, уменьшается почти до 2,5 Å.

5 правило Полинга

- **5-ое Правило Полинга** - число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму
- Пятое правило Полинга иногда называют «правилом экономичности» (**парсимонии**).
- Оно имеет столь большое число исключений, что, по мнению Н. В. Белова, от него приходится отказаться и воспринимать лишь как тенденцию.
- Примерами таких исключений являются **четыре (!)** неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции Fe^{III} в синтетическом гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_2^{[6]}\text{Fe}^{[4]}\text{O}_{12}$ и т. п.

Основной закон кристаллохимии Гольдшмидта



Итоговое эмпирическое обобщение
многочисленных наблюдений над атомным
строением существенно ионных кристаллов
выражено В. М. Гольдшмидтом в форме
«основного закона кристаллохимии»:

*Структура кристалла определяется
количественным соотношением его
структурных единиц, отношением их размеров и
их поляризационными свойствами.*

Фактор толерантности. Модельные структуры.

- **Правила Магнуса-Гольдшмидта** – указывают условия образования устойчивого КП из 2 различных по размерам ионов

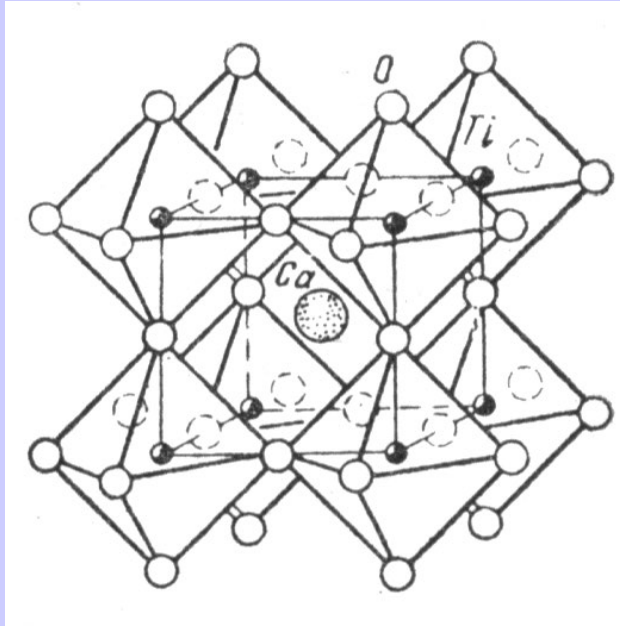
- КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов.

КЧ	КП	$r+/r-$
12	кубооктаэдр	$>1,000$
9	«триг. призма»	$>0,732$
8	куб	$>0,732$
8	кв антипризма	$>0,645$
7	октаэдр с 1 ц.гр	$>0,592$
6	октаэдр	$>0,414$
4	тетраэдр	$>0,215$
3	треугольник	$>0,155$

- *Эти правила* - только для простых бинарных соединений совпадают с геометрическими критериями устойчивости структурного типа.
- *Если кристалл состоит из КП разного сорта* - ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом.
- *Пример решения* такой задачи привел В. М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



- Структура имеет кубическую или псевдокубическую ячейку

- Ионы А расположены в ее вершинах, В - в центре, а Х - в центре граней; $KЧ(A) = 12$ (кубооктаэдр), $KЧ(B)=6$ (октаэдр), $KЧ(X)=6(4A+2B)$

- Для куба, А - Х в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В- Х, т. е

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

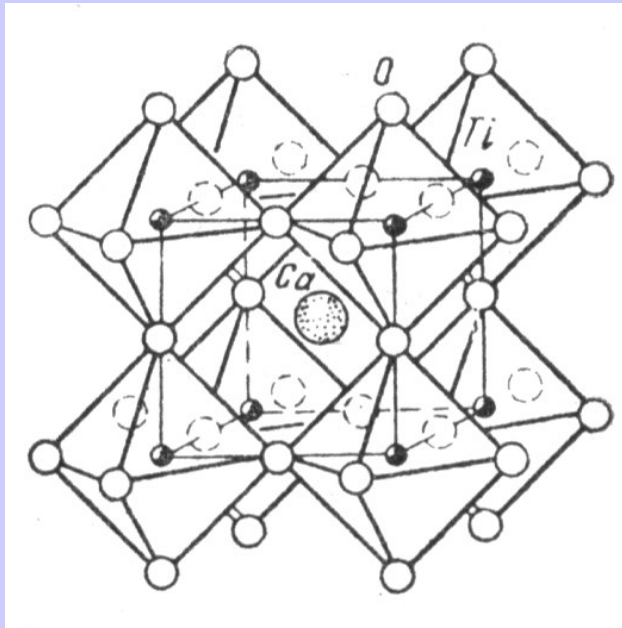
- Поскольку большинство перовскитов некубические, то в общем виде

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

- где t - **фактор толерантности** (приспособляемости), учитывающий искажение структуры.

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



- Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ = 6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0
- Для истинно кубического представителя перовскитов *таусонита* SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9)
- Если учесть, что расстояние А-Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Рассмотрим смену структурных типов в ряду *ильменит* → *перовскит* → *кальцит* → *арагонит* → RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

Фактор толерантности.

- Если использовать стандартные ионные радиусы для $KЧ = 6$, то t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0

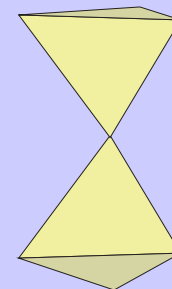
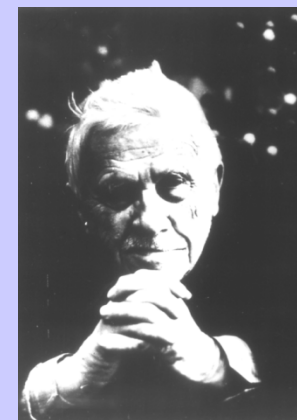
Минерал	t	Структурный тип; КЧ
$MgTiO_3$ <i>гейкилит</i> $FeTiO_3$, <i>ильменит</i> $MnTiO_3$ <i>пирофанит</i>	0,76 0,78 0,80	<i>ильменит</i> 6:6:4
$CaTiO_3$, <i>перовскит</i> $SrTiO_3$ <i>таусонит</i> $BaTiO_3$	0,86 0,91 0,99	<i>перовскит</i> 12:6:6
$MgCO_3$ <i>-магнезит</i> $MnCO_3$ <i>родохрозит</i> $CaCO_3$ <i>кальцит</i>	1,20 1,26 1,35	<i>кальцит</i> 6:3:3
$CaCO_3$ <i>арагонит</i> $SrCO_3$ <i>стронцианит</i> $BaCO_3$ <i>витерит</i>	1,35 1,47 1,56	<i>арагонит</i> 9:3:4
$RbNO_3$ $CsNO_3$	1,65 1,75	<i>RbNO₃</i> 12:3:5

Фактор толерантности.

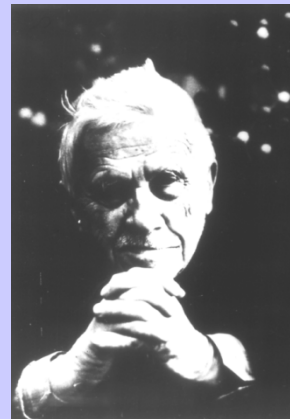
- Заметим, что на границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита.
- Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях
- Морфотропные ряды, подобные указанным в табл., указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.

Фактор толерантности.

- Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами длиной 2,7-2,9 $\text{\AA}$ хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 $\text{\AA}$.
- «**Вторая глава**» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем **Н. В. Белова**, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$).
- В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 $\text{\AA}$ и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится **диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$** - два связанных «мостиком» тетраэдра
- Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 $\text{\AA}$ - соизмерима с ребром $(\text{Ca, Na, TR})\text{O}_6$ -октаэдра.



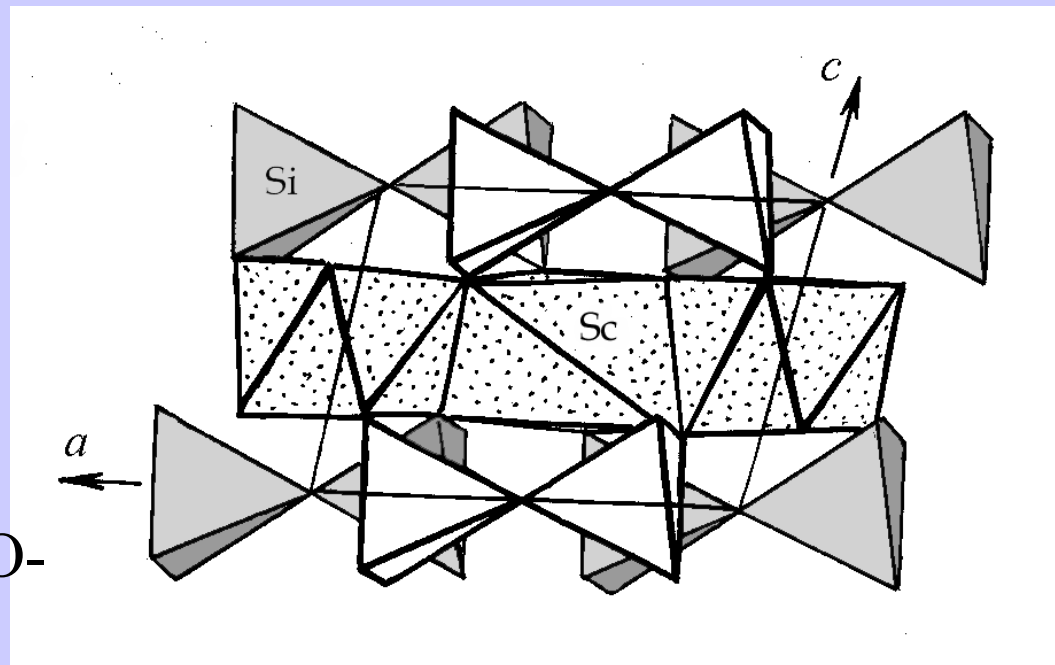
Тортвейтит



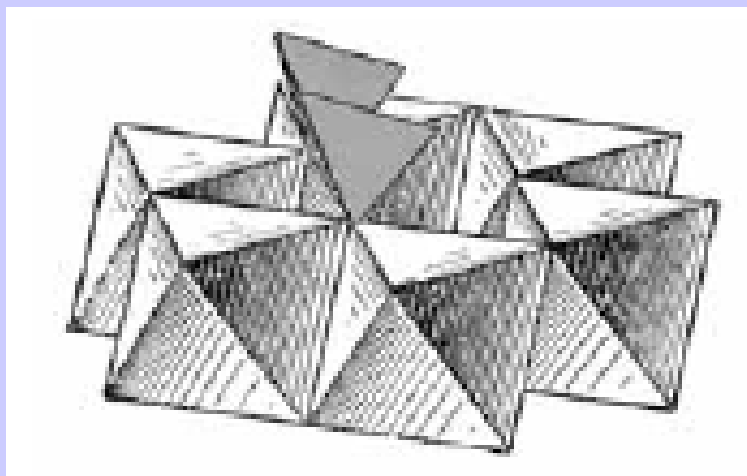
(c) Thomas Witzke + Abraxas Verlag

катионы Sc^{3+} (некрупные)
оказались в октаэдрической
координации

Ребра Sc-октаэдра
несоизмеримы с ребрами Si-O-
тетраэдров. Это приводит к
конденсации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров с
образованием диортогрупп -
ошибка!

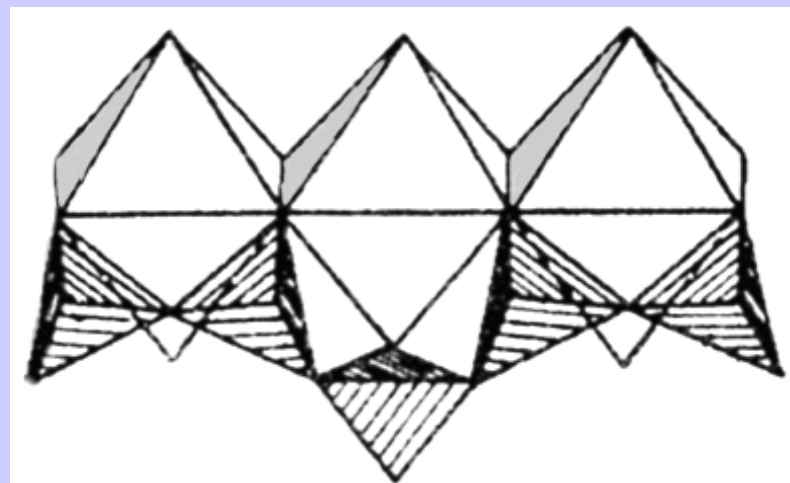


Тортвейтит



Сочленение
шестиленных колец из
октаэдров с помощью
диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в
структуре тортвейтита

Волластонит



Чередование диортогрупп
 Si_2O_7 с тетраэдром SiO_4 в
структуре волластонита как
результат приспособления
цепи к Ca-октаэдру

Фактор толерантности

- Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа.

Например, известны:

- перовскиты: KIO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , KNiF_3 ;
- шпинели MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$,
- нитраты (LiNO_3), карбонаты (MgCO_3), бораты (ScBO_3) со структурой кальцита и т. д.
- Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление *о кристаллохимических аналогах*, или

Модельных структурах

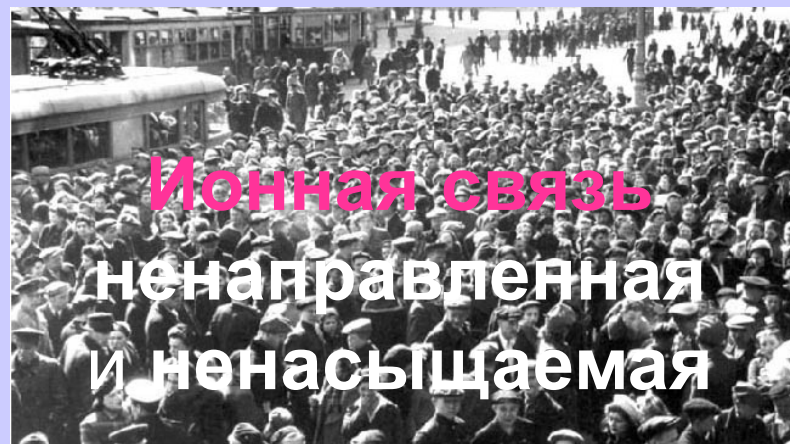
Модельные структуры Гольдшмидта

- Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты.
- В структуре оливина кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4
- Значение модельных структур состоит в том, что **с ними** часто **гораздо легче экспериментировать**, чем с моделируемыми объектами.
- Фторбериллаты - более легкоплавки и растворимы, чем силикаты.
- Германаты - легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях.
- (Диморфизм GeO_2 (структуры кварца и рутила) и Mg_2GeO_4 (структуры оливина и шпинели), - прототипы переходов кварца SiO_2 в стишовит и оливина $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ в **силикатную шпинель (рингвудит)** при высоких давлениях.

Ковалентная связь. Теория
направленных валентностей.
Критерии устойчивости
структурного типа для ковалентных
кристаллов.



БЕРЦЕЛИУС
(Berzelius), Йёнс Якоб
20 августа 1779 г.
– 7 августа 1848 г.



Научные исследования Берцелиуса охватывали все главные проблемы общей химии первой половины XIX в.

В 1812-1819 гг. Берцелиус разработал электрохимическую теорию сродства, согласно которой причиной соединения элементов в определённых отношениях является электрическая полярность атомов. В своей теории Берцелиус важнейшей характеристикой элемента считал его электроотрицательность; химическое сродство рассматривалось им как стремление к уравниванию электрических полярностей атомов либо групп атомов.

Ковалентная связь

- Одной из причин отказа от электрохимической гипотезы Берцелиуса явилось то, что она была не в состоянии объяснить связывание двух одинаковых по природе атомов (например, водорода в молекуле H_2 или углерода в алмазе).

Поэтому в середине XIX века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Термин «валентность» ввел в 1852 г. Э. Франкланд как способность атома к насыщению, т.е. способность его присоединить определенное число других атомов или групп атомов.

Ковалентная связь

- В течение всего XIX столетия валентную связь изображали просто чертой между символами двух химических элементов, а физическая природа связывания была совершенно неизвестна.
- Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой химии, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в молекуле водорода H_2 появлением так называемого *обменного взаимодействия* в результате *коллективизации двумя ядрами обоих электронов*.

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

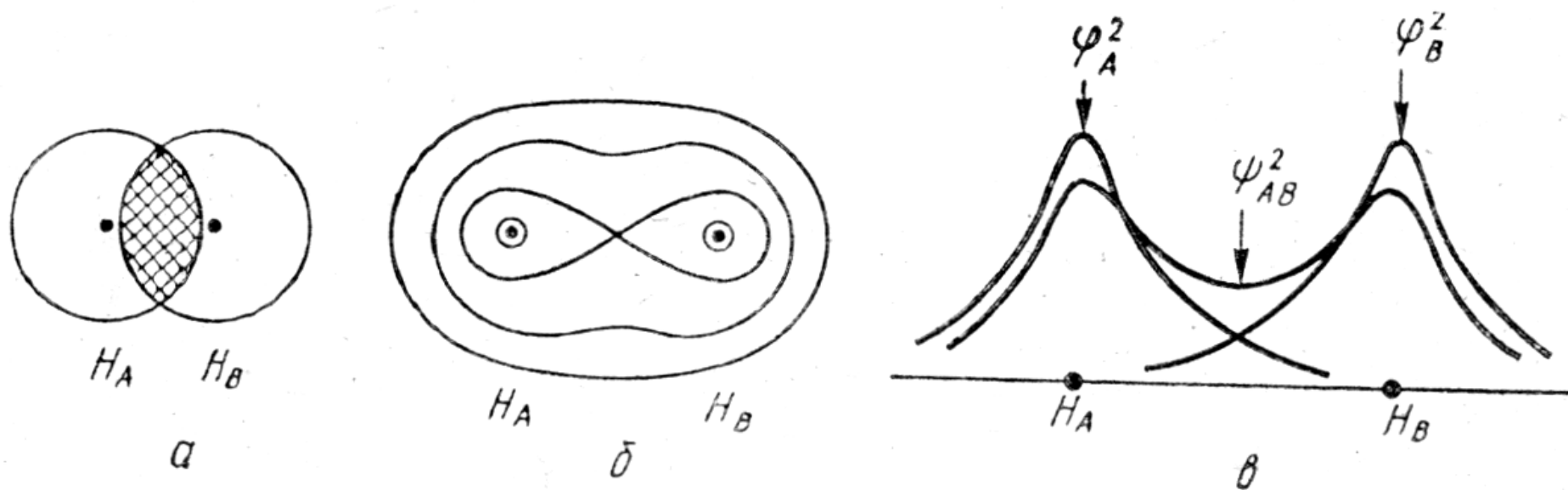


Схема образования ковалентной связи между атомами водорода:

а - перекрывание электронных оболочек;

б - карта электронной плотности; в – сечение атомных и молекулярной электронных плотностей вдоль оси молекулы.

Накопление электронной плотности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания.

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

- Наиболее простое объяснение происхождения плотности перекрывания можно дать на основе метода молекулярных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)

$$\psi_{AB} = \varphi_A + \varphi_B$$

$$\psi_{AB}^2 = \varphi_A^2 + \underbrace{2\varphi_A\varphi_B}_{\text{bonding density}} + \varphi_B^2$$

- Именно эта добавочная электронная плотность центрируется в области между атомами, и если атомы А и В химически одинаковы, то точно посередине между ними .

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

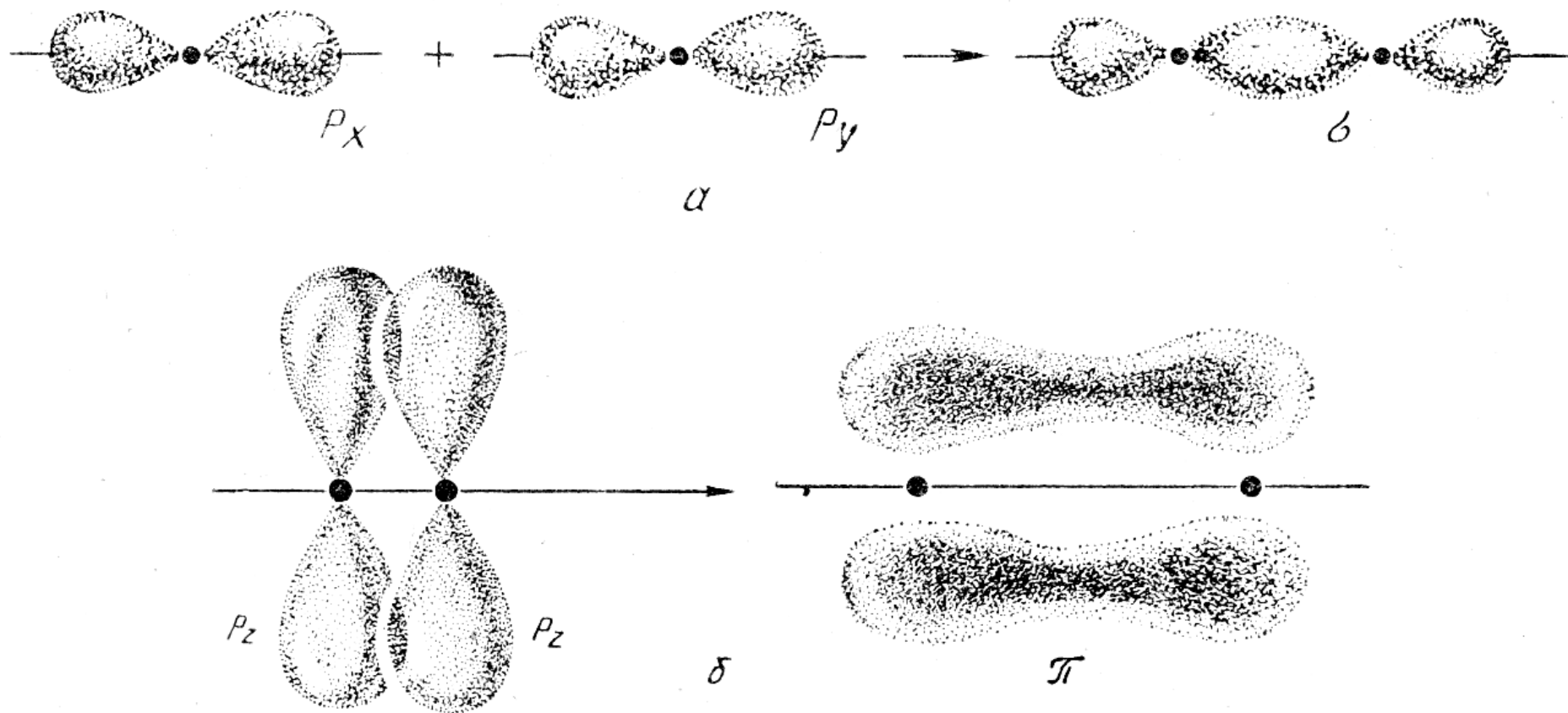


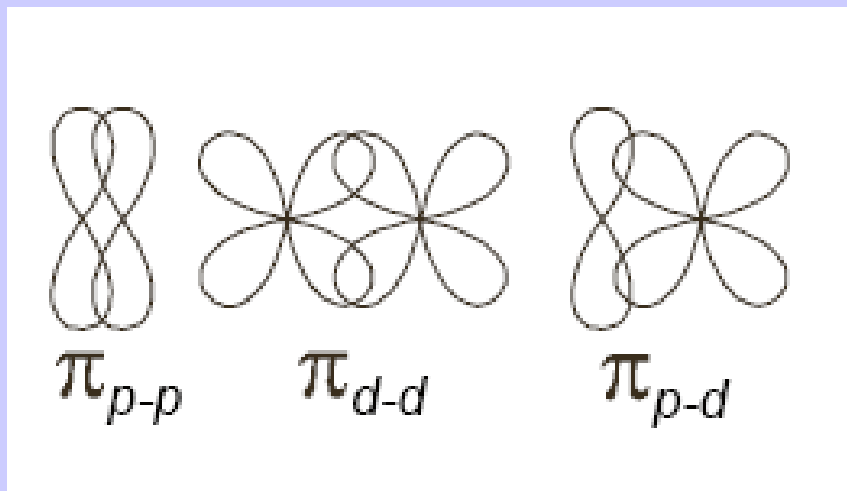
Схема перекрывания и распределения валентных p -электронов:

а - образование σ -связи;

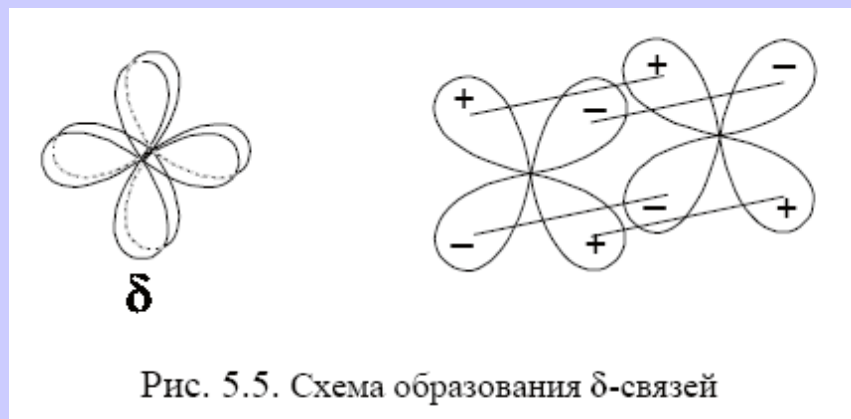
б - боковое перекрывание двух p -орбиталей при образовании π -связи

Ковалентные связи образуются обычно за счет сильного перекрывания атомных орбиталей и в случае участия p - и d -функций имеют строго **направленный** характер.

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей



образование различных типов π -связи



образование δ -связи

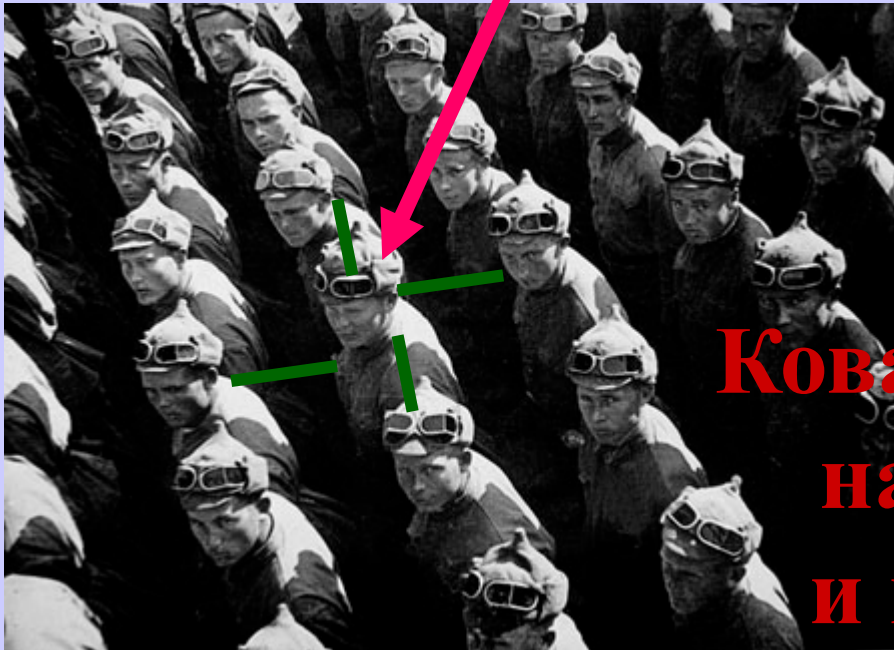
Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

Механизм образования связи за счет электронных облаков с антипараллельными спинами называется обменным.

Кроме обменного известен еще донорно-акцепторный механизм образования ковалентных связей. В этом случае ковалентная связь может образовываться не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков, но и за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого (акцептора).

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

Число соседей центрального атома в ковалентной связи и геометрия окружения строго определяется взаимной ориентацией орбиталей, их заселенностью и не зависит от соотношения геометрических размеров атомов



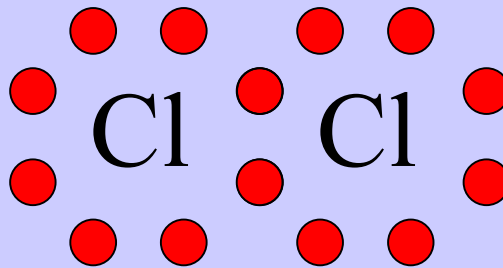
**Ковалентная связь
направленная
и насыщаемая**

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

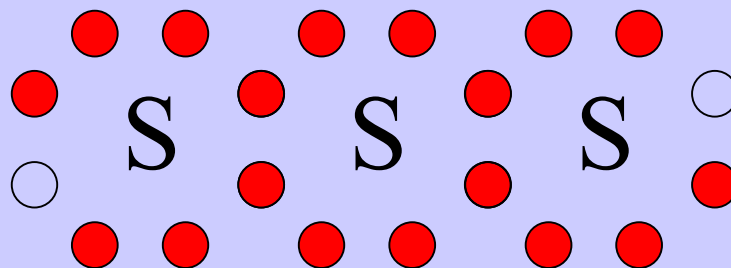
Каждая ковалентная химическая связь имеет определенные качественные или количественные характеристики. К ним относятся:

1. **Насыщаемость.**
2. Энергия связи.
3. Длина связи.
4. Полярность связи.
5. Кратность связи.
6. **Направленность связи.**

А как определить число соседей?



У атома Cl 7e $\rightarrow$ ему необходим 1 электрон, чтобы путем обобществления его достроить свою оболочку до завершённой $\rightarrow$ если сосед тоже Cl (простые в-ва) то сосед нужен 1



У атома S 6e $\rightarrow$ ему необходимо 2 электрона, чтобы путем обобществления их достроить свою оболочку до завершённой $\rightarrow$ если сосед тоже S (простые в-ва) то соседей надо 2 $\rightarrow$ КЧ цепь или кольцо

Правило Юм-Розери:
(простые вещества с ковалентной связью)

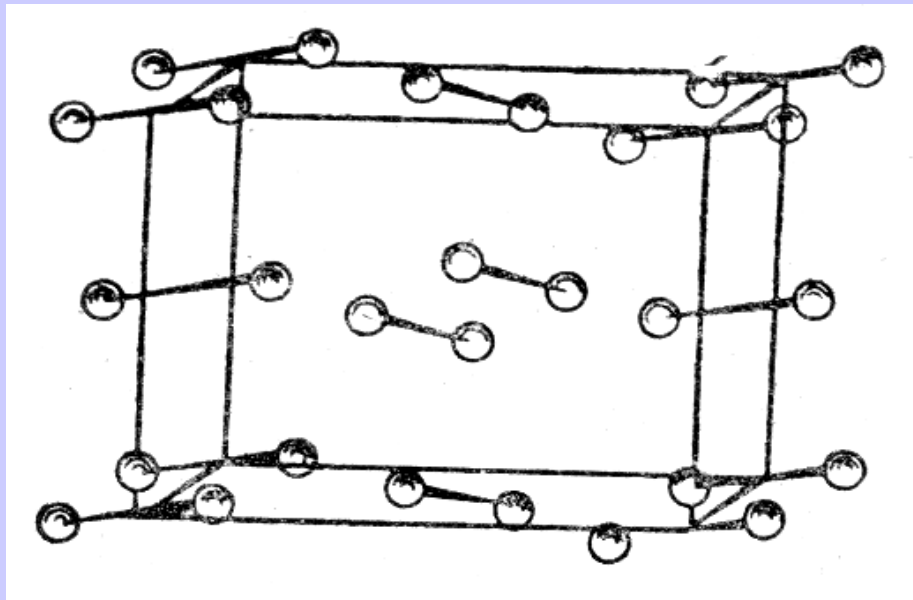
Число ближайших соседей

$$\text{КЧ} = 8 - N$$

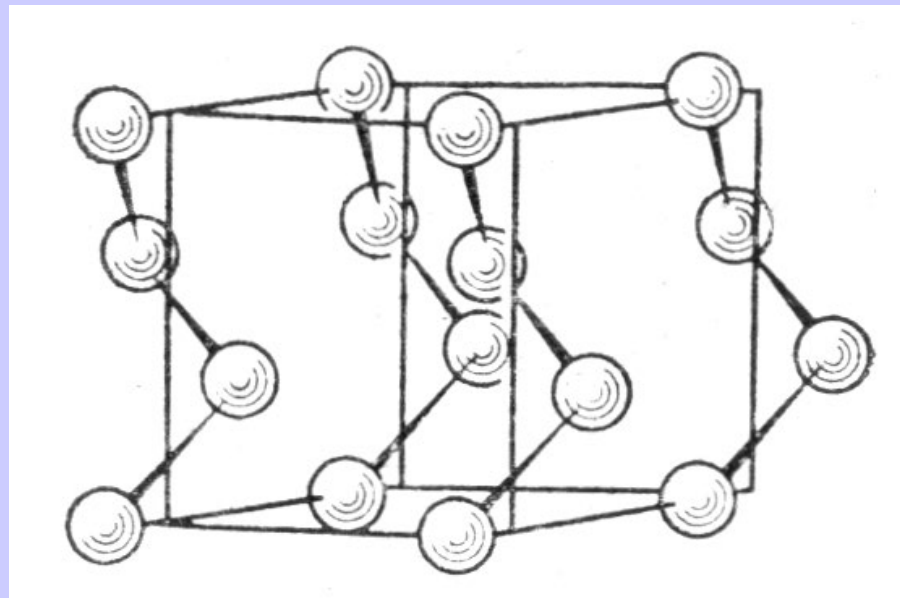
правило Юма-Розери



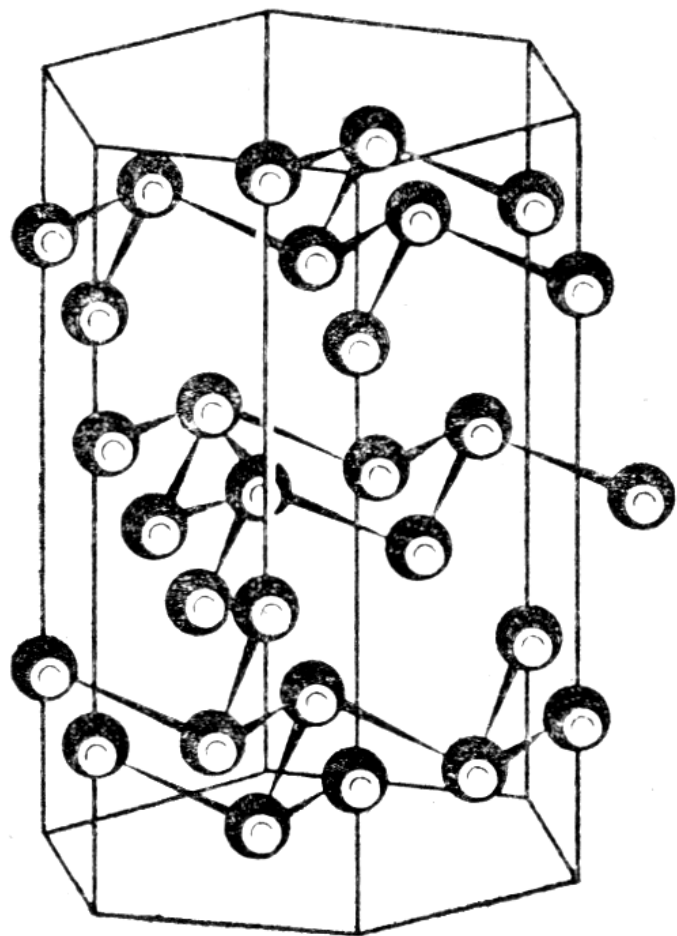
Юм-Розери, Уильям (англ. William Hume-Rothery, 1899-1968) английский металловед, внесший значительный вклад в изучение кристаллического строения металлов и сплавов. Установил, что кристаллическая структура сплавов определяется соотношением радиусов атомов компонентов, числом валентных электронов и разницей электро-отрицательностей, что позволило сформулировать правила Юм-Розери, определяющие закономерности образования твердых растворов.



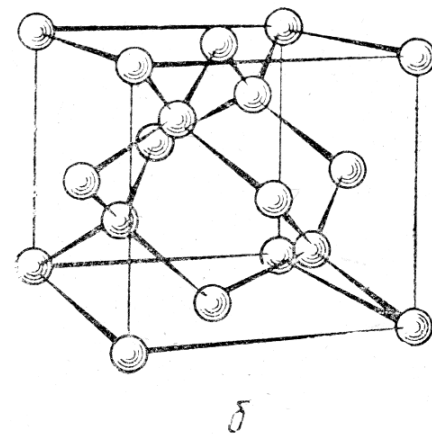
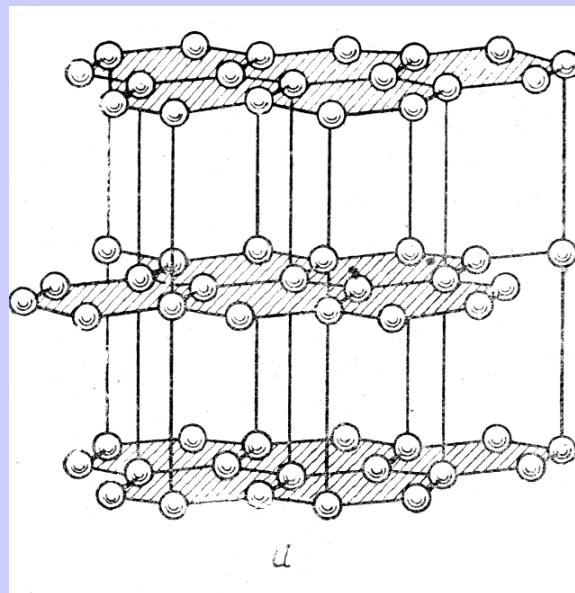
Структура
кристаллического **хлора**
($N=7$; $KЧ=1$)



Структура **селена** ($N=6$;
 $KЧ=2$)



Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)



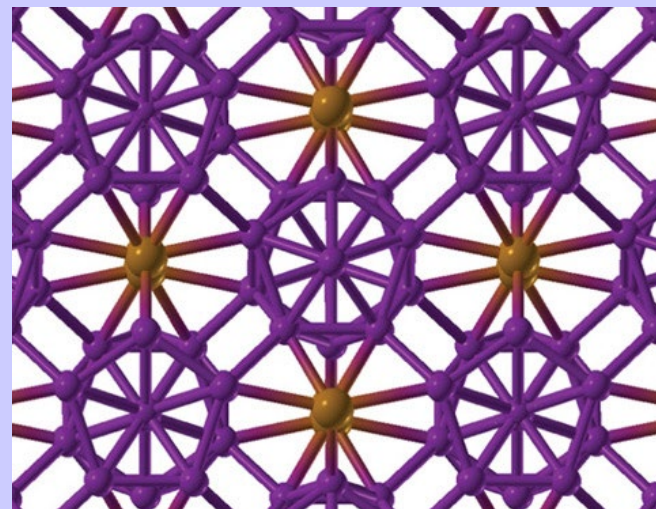
Структура **графита** (а), структура
алмаза (б) ($N=4$; $KЧ=4$)

Есть еще неметалл в 3 группе В....
Итак, **5 соседей? L_5 ?**

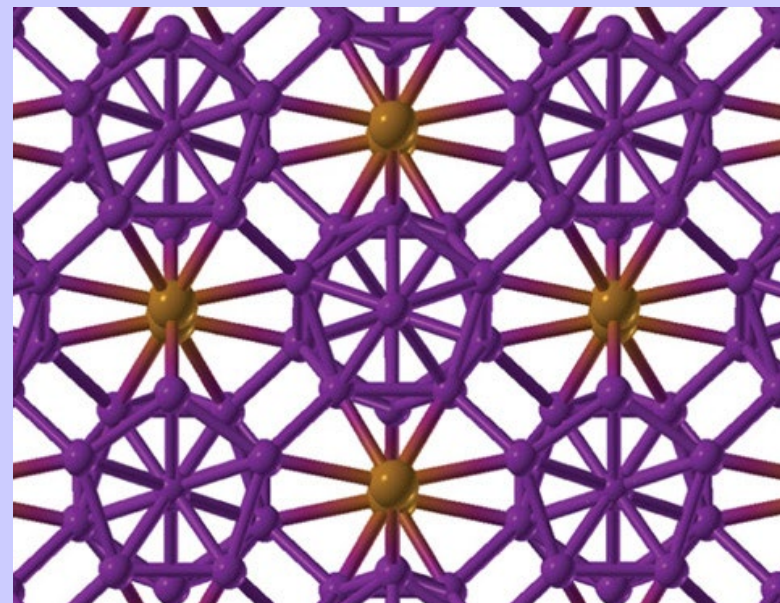
Соединение, устроенное и ведущее себя будто сложное (то есть "собранное" из разных элементов), но на деле состоящее всего из одного элемента периодической таблицы, синтезировала и изучила международная группа специалистов из России, США, Италии и Китая под руководством Артёма Оганова



Новое соединение — это борид бора. Его химическая формула — B_{28} , а существует оно только при очень высоких давлениях и температуре (свыше 190 тысяч атмосфер и 1400 градусов Цельсия).



В отличие от известных крупных молекул из одного элемента (например *фуллеренов*), где все атомы равноправны, здесь имеются две отличные структурные единицы: икосаэдрический кластер B_{12} и кластер B_2 , которые, чередуясь, формируют кристаллическую решётку, схожую по форме с таковой у хлорида натрия. Одна ячейка такой системы насчитывает в сумме 28 атомов бора — отсюда и формула



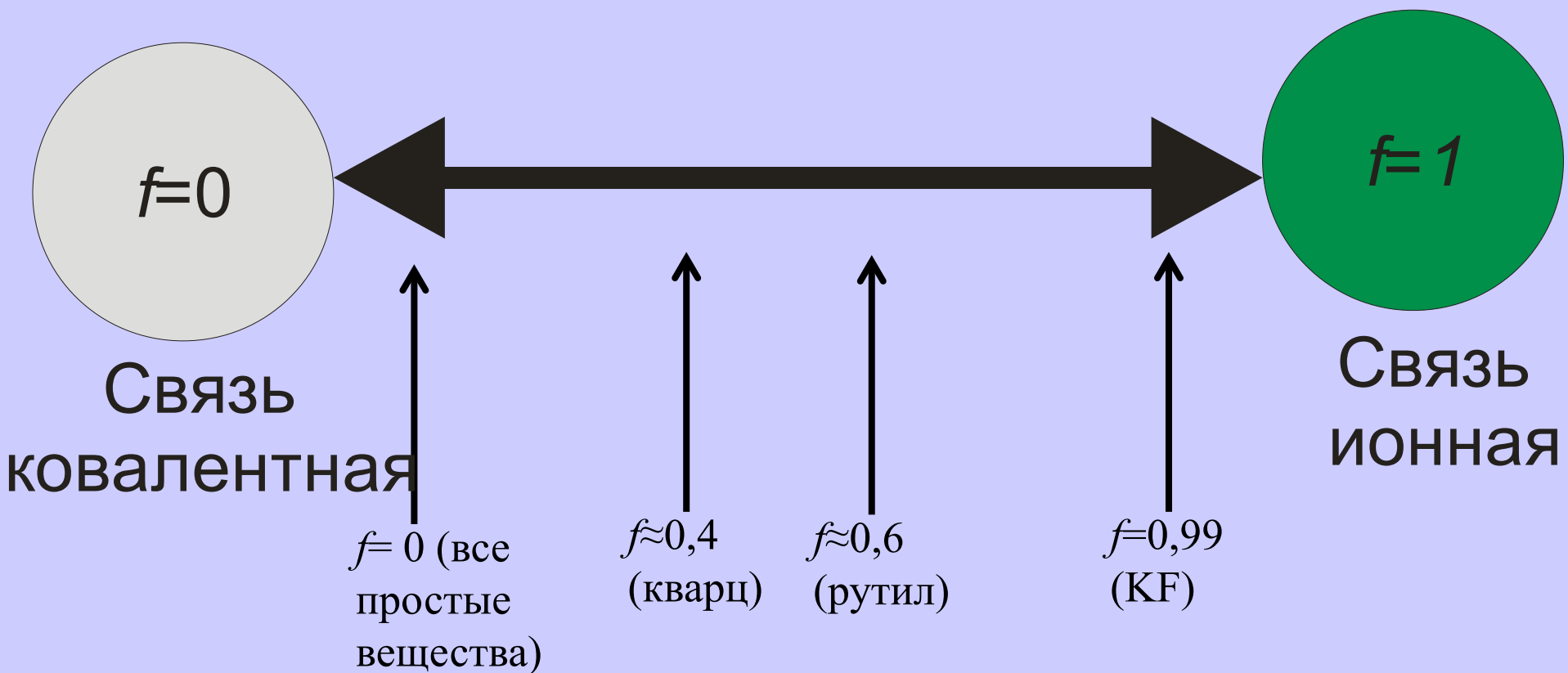
Новое состояние бора авторы работы называют частично ионизированной фазой, поясняя, что у кластеров B_{12} и B_2 — различные электронные свойства, так что в общей структуре между ними происходит перенос заряда, как это было бы между двумя разными химическими элементами. При этом такое перераспределение влияет на свойства получающегося вещества — его диэлектрическую константу, степень поглощения инфракрасного излучения и так далее.

<http://www.nature.com/nature/journal/v457/n7231/full/nature07736.html>

Степень ионности связи

- Связи между неодинаковыми атомами и поэтому не могут быть предельно ковалентными: электронная пара в большой степени должна принадлежать одному из партнеров. Это справедливо во всех случаях, когда свойства связанных друг с другом атомов различны. Только если такое различие очень велико (свойства атомов полярны), возникает ионная связь.
- Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел в 1933 г. понятие *степени ионности f* химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для первого случая до 0 - для второго

Ионно-ковалентная связь



Степень ионности связи

- Напомним, что Полинг построил термохимическую шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом, чтобы ЭО элементов второго периода от Li до F находились в диапазоне от 1,0 до 4,0
- Между ЭО Полинга и орбитальной ЭО Малликена существует приближенная пропорциональность:

$$\chi_{\text{М}} / \chi_{\text{П}} \cong 2,8 \text{ эВ}$$

Степень ионности связи

Сопоставление различных оценок степени ионности некоторых кристаллов АВ

К-лл	ε'_{II}	ε'_{y}	ε_{Φ}	К-лл	ε'_n	ε'_{y}	ε_{Φ}
BN	0.39	0.27	0.256	CuCl	0.82	0.87	0.746
BeO	0.81	0.63	0.602	SrO	0.93	0.84	0.926
LiF	0.98	0.97	0.915	GaAs	0.26	0.37	0.310
MgO	0.88	0.79	0.841	ZnSe	0.57	0.57	0.676
AlP	0.25	0.39	0.307	CdS	0.59	0.61	0.685
NaCl	0.94	0.95	0.935	AgCl	0.82	0.89	0.85
KF	0.99	0.98	0.955	InSb	0.25	0.37	0.321
ZnS	0.59	0.58	0.623	RbI	0.92	0.96	0.95

Правила для ковалентных кристаллов.

- *Для ковалентных* – в отличие от ионных кристаллов, в которых сферическое кулоновское поле приводит к делокализации электронных пар и отсутствию четко направленных связей, ведущим фактором становится **направленность** химических связей, которая обуславливает как КЧ, так и геометрическую конфигурацию ближайшего окружения - тип КП.
- *В качестве меры* направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число $\bar{n}$ самых наружных занятых электронных оболочек.

- *По мере увеличения $n^\sim$ - атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность.*

- *Однако это свойство зависит не только от $n^\sim$, но и от разности электроотрицательностей атомов - партнеров $\Delta\chi$.*

- *По мере возрастания $\Delta\chi$ связи становятся все более ионными, т. е. ненаправленными, вне зависимости от величины $n^\sim$. Диаграмма $n^\sim$ - $\Delta\chi$, характеризующая поля устойчивости в этих координатах определенных структурных типов называется диаграммой **Музера-Пирсона***

- На диаграмме $n^{\sim}-\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюртцит) занимают свои поля.

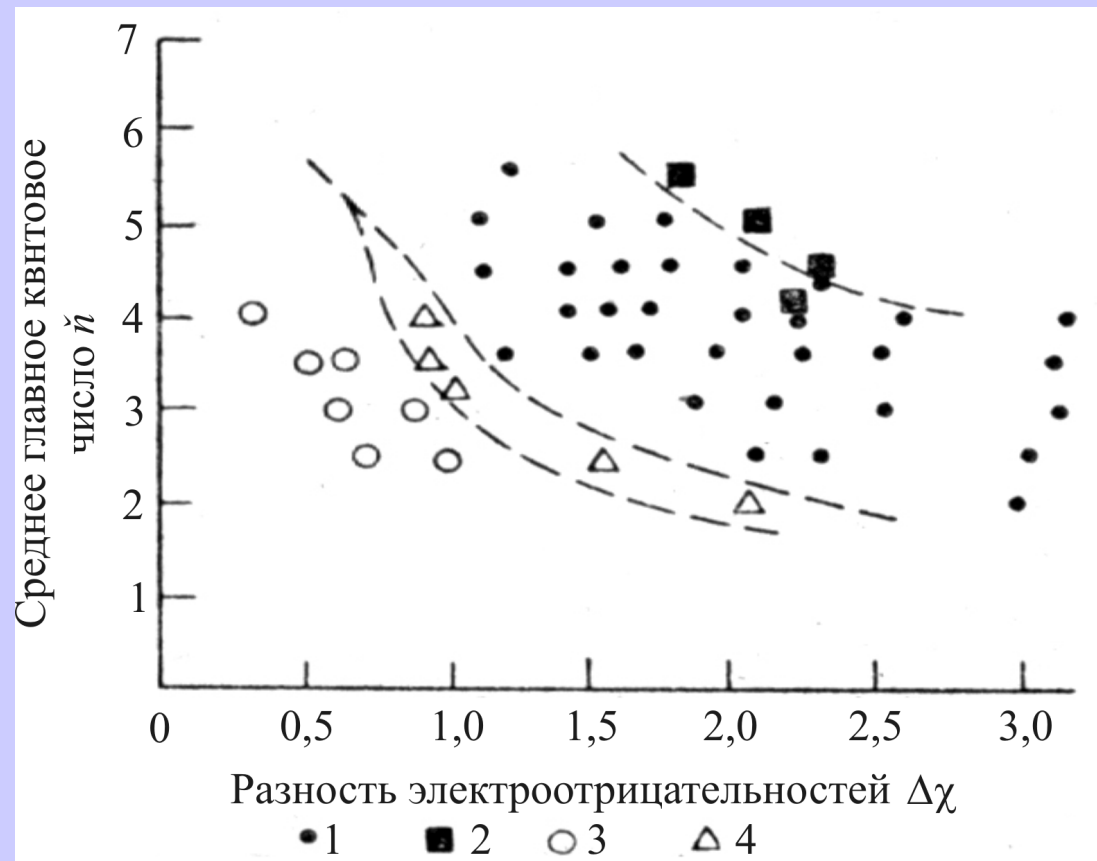


Диаграмма Музера-Пирсона для соединений MX: 1 - структура NaCl; 2 - структура CsCl; 3 - структура сфалерита; 4 - структура вюртцита.

Правее и выше (большие $n^{\sim}$ и $\Delta\chi$) находится область стабильности CsCl - структуры с высокими КЧ (8:8) и ионностью связи

- Левее и ниже других (малые $n^{\sim}$ и $\Delta\chi$) - область стабильности (сфалерит) с низкими КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи.

Правила для ковалентных кристаллов.

- На диаграмме $n \sim \Delta\chi$ важнейшие структурные типы MX_2 занимают свои поля.

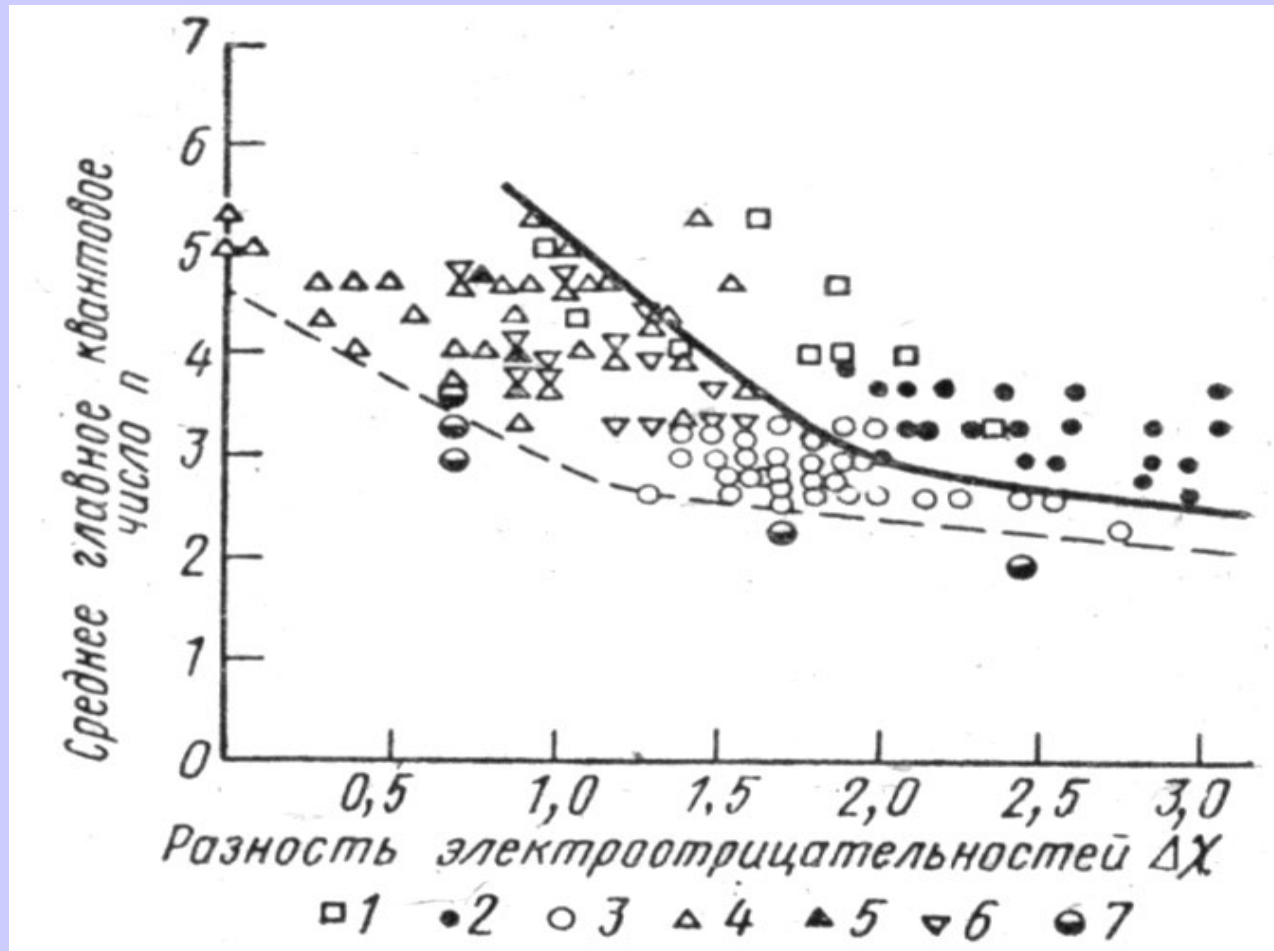


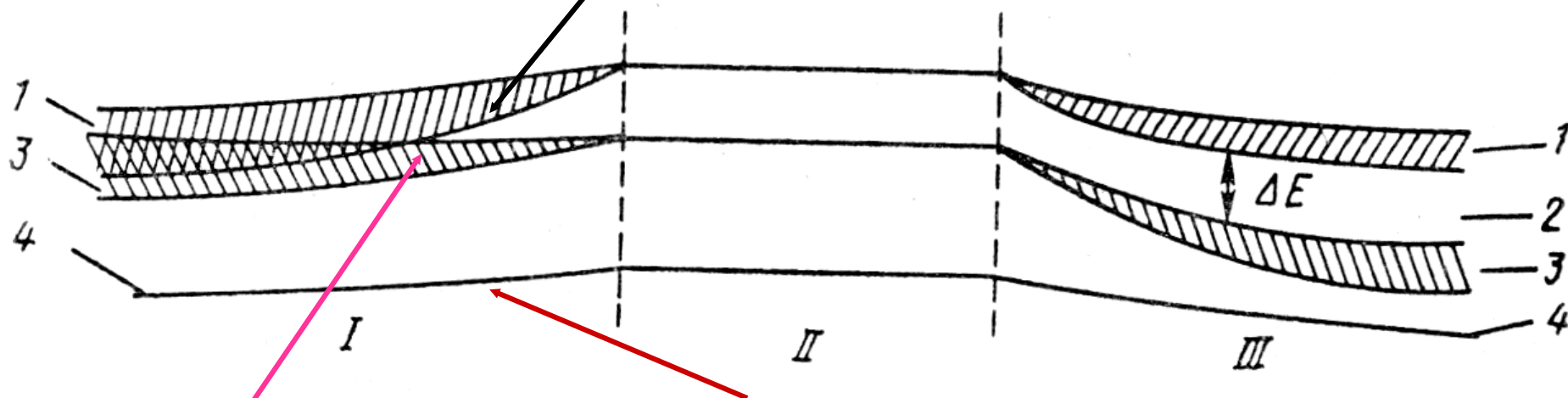
Диаграмма Музера-Пирсона для MX_2 . Структурные типы: 1 - котуннит $PbCl_2$, 2 - флюорит, 3 - рутил, 4 - CdI_2 , 5 - MoS_2 , 6 - $CdCl_2$, 7 - GeS_2 и различные модификации SiO_2 . КЧ катионов уменьшаются от 9 до 4 в этом ряду.

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и другие, очень похоже на строение молекулы H_2 : σ -связь между атомами осуществляется благодаря перекрыванию s -орбиталей атомов
- В парах атомы типичных металлов связываются друг с другом ковалентными связями. Энергия связи для них подчиняется общей для других ковалентных молекул зависимости от межатомного расстояния
- Иное положение возникает при конденсации таких молекул и образовании кристалла. Результатом является появление огромного числа нелокализованных, или **многоцентровых орбиталей**, которые захватывают весь кристалл
- Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу, **энергетическую зону**

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, - *зона проводимости*



Валентные электроны, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу - *валентную зону*

Внутренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их остоны мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется

I - металл, III – полупроводник (диэлектрик); II – изолированный атом
 ΔE – ширина запрещенной зоны (2).

1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона, 3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень.

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина ΔE существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре $\approx 0,1$ эВ).
- Этому случаю отвечает образование **диэлектриков** и **полупроводников**. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF₂ (12 эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз (5,3 эВ).
- Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), Si (1,12), AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ).
- На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ).

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Величина запрещенной зоны ΔE близка к тепловой энергии (серое олово со структурой алмаза).
- Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они коллективизируются всеми атомами кристалла

! При температурах ниже $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ устойчиво $\alpha\text{-Sn}$ (серое олово) кубической структуры типа алмаза; плотность $5,85\text{ г/см}^3$. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается превращением металла в порошок.

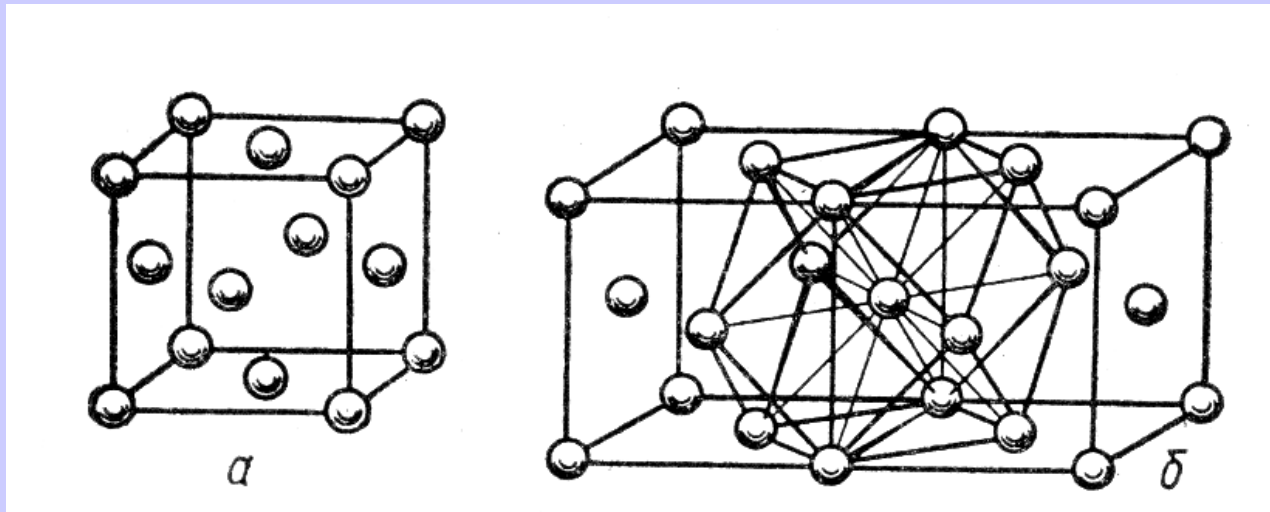


Металлическая связь



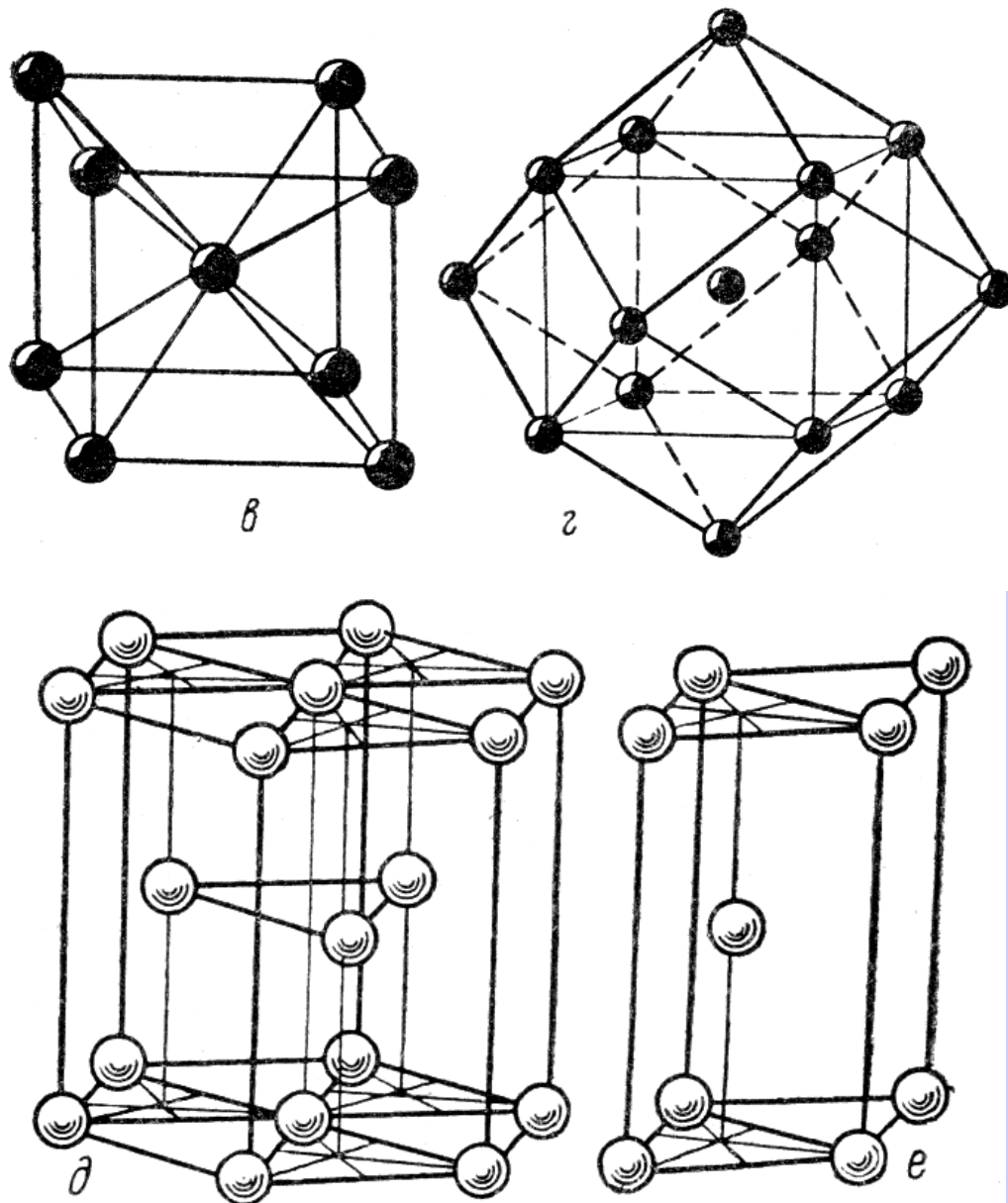
Металлическая связь

- Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно заряженные остовы атомов «плавают» в отрицательно заряженном «электронном газе» (общем!), оставаясь, однако, в узлах кристаллической решетки.
- Поэтому структура типичного металла не обнаруживает признаков направленности связи и либо подчиняется законам плотнейших упаковок, либо приближается к ним



Cu (ГЦК)

Металлическая связь



Типичные структуры металлов: **б, г** - α -Fe (ОЦК- объемно центрированная кубическая упаковка), на рис. **г** показаны 8 первых и 6 вторых соседей); **д, е** - Mg (ПГУ- плотнейшая гексагональная упаковка), **а, в, е** - элементарные ячейки

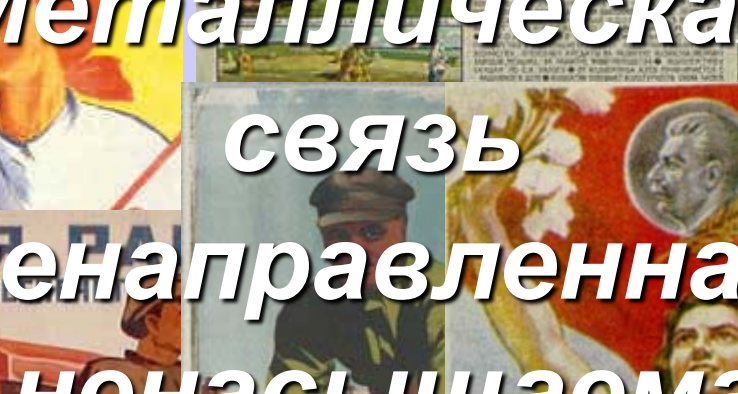
Металлическая связь

Metal Elements from the Periodic Table

Metal Elements from the Periodic Table

Li	Be														
Na	Mg											Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
		CCP	HCP			HCP			HC			?			
		(Cubic Close Packing)	(Hexagonal Close Packing)			(Body Centered Cubic)			(4H)			(Other)			

Металлическая связь



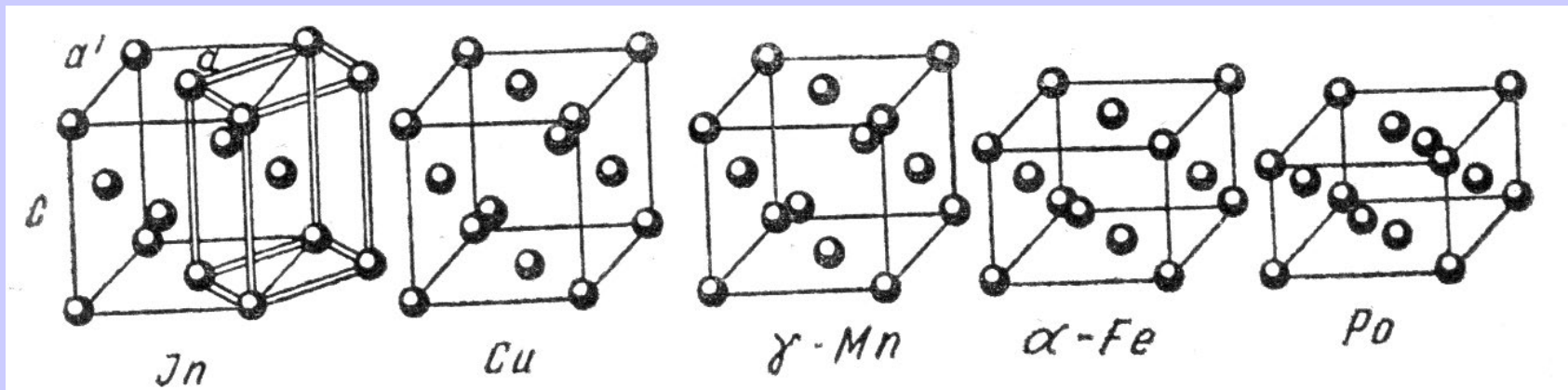
**Металлическая
связь
ненаправленная
и ненасыщаемая**



Переход к **металлической** связи от **ковалентной**

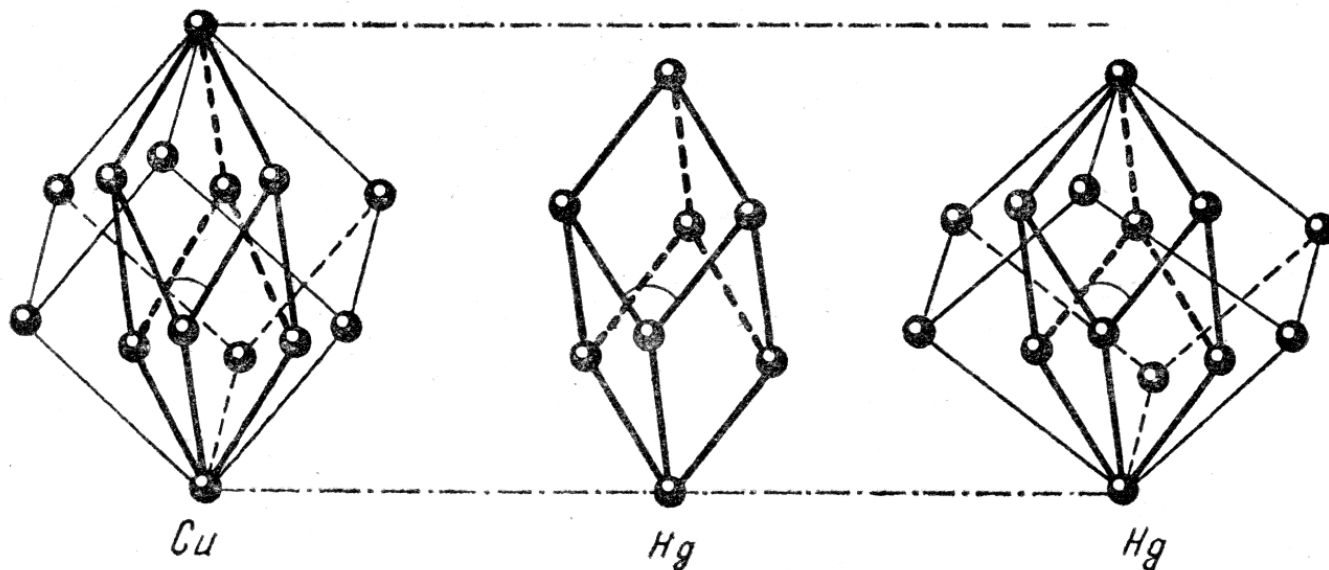
(ГПУ - структурный тип Mg) с идеальным отношением параметров элементарной ячейки $c/a = 1.633$ (α -Co)

Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1.57-1.65), как для структур Mg (1.62), β -Ca (1.64), Be (1.57) и др., то для структур **Zn** и **Cd** оно заметно увеличено и достигает 1.86 и 1.89 соответственно.



Структуры металлов, которые получаются деформацией
ГЦК

Переход к **металлической** связи от **ковалентной**



Структура
ртути в
сравнении
со
структурой
меди

Продразверстка, раскулачивание атомов, (увеличение КЧ)



Переход от **металлической** связи к **ковалентной**

Структура белого олова наоборот –
понижение T к
уменьшению КЧ!!



Белая добровольческая армия уничтожает красный продотряд и
восстанавливает атомную собственность



Переход от **металлической** связи к **ковалентной**

Межатомные расстояния (Å) в слоистых структурах

некоторых элементов Vб подгруппы

Кристалл	R_1 внутри слоя	R_2 между слоями	R_2/R_1
As	2.51	3.15	1.25
Sb	2.87	3.37	1.17
Bi	3.10	3.47	1.12

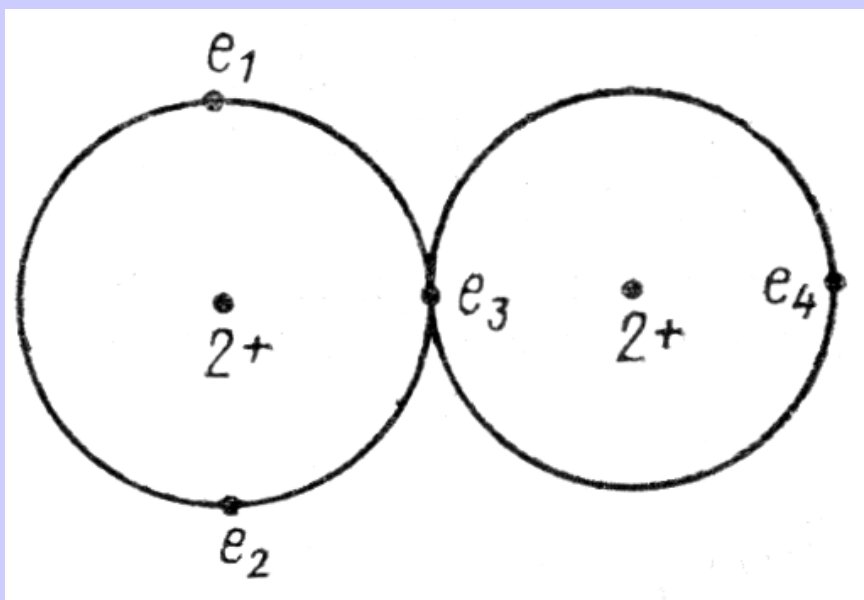
- разница в расстояниях внутри слоя и между слоями постепенно уменьшается, и в случае полуметаллического Bi составляет лишь 12 %
- В ряду S-Te (Po) происходит переход от типично молекулярной структуры ромбической серы (молекула S_8 с расстоянием S-S внутри молекулы 2.11, а между ними 3.27 Å) до структуры полуметаллического полония, близкой к структурному типу ртути ($KЧ = 6$)

Переход от **металлической** связи к **ковалентной**

- Очень сложные структуры имеют различные по симметрии полиморфные модификации кристаллического бора, первого элемента **металлоидного пояса**, с числом атомов в элементарной ячейке от 12 до 1708.
- В них $KЧ(B)=5$ и выше, а расстояния В-В колеблются в пределах от 1,72 до 1,92 Å.
- Такие структурные особенности указывают на сильное влияние направленности связи, так как $KЧ=5$ отвечает правилу октета. Однако более высокие значения $KЧ$ для некоторых других позиций В в этих структурах отражают вклад металлической составляющей связи

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

- Силы Ван дер Ваальса действуют также во всех кристаллах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками
- Первое объяснение происхождения сил сцепления в таких кристаллах принадлежит Ф. Лондону (1930)



Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит их взаимная ориентация

- Такая синхронизация движений электронов всегда приводит к тому, что между атомами возникают слабые силы притяжения.

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

В отличие от кулоновских сил, которые изменяются по закону R^{-2} , *дисперсионные силы* притяжения спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален R^{-6} .

Силы отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, их потенциал аппроксимируется функцией R^{-12}

В чистом виде силы действуют только в инертных газах.
Они не направлены!!

- При низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок.
- В твердом состоянии они имеют **кубическую** **гранецентрированную структуру** (только **ИЗОТОПЫ** **гелия** кристаллизуются также и в **плотнейшей** **гексагональной структуре**, и в **кубической** **объемноцентрированной**)

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

Дисперсионные взаимодействия
слабы

Молекулярные кристаллы
(He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, Cl₂, CH₄, CO)
легко превращаются в пар

Впрочем, таких кристаллов, в которых
межмолекулярные связи обусловлены только
дисперсионными силами, очень немного.

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

Диполь-дипольные взаимодействия

Иногда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями

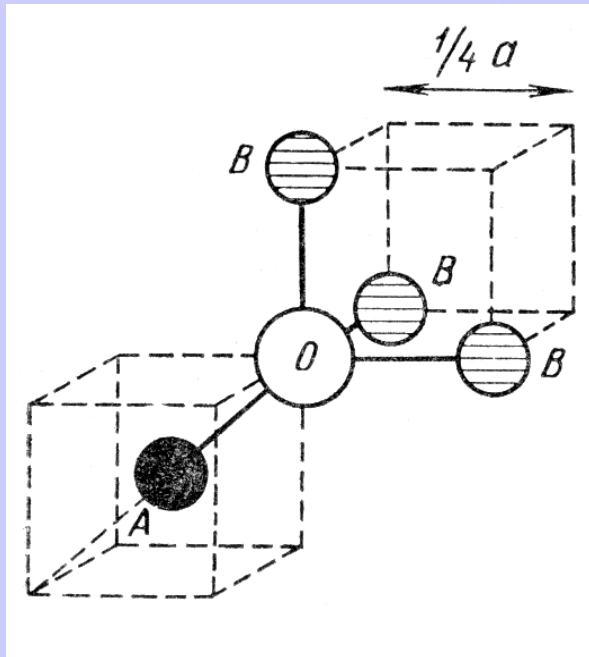
Силы, действующие между диполями, называются *ориентационными*

В 1929 г. П. Дебай показал, что диполь может *индуцировать* в другой молекуле другой диполь. Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия возникают всегда, когда в структуре существуют занятые атомами узлы с низкой локальной симметрией

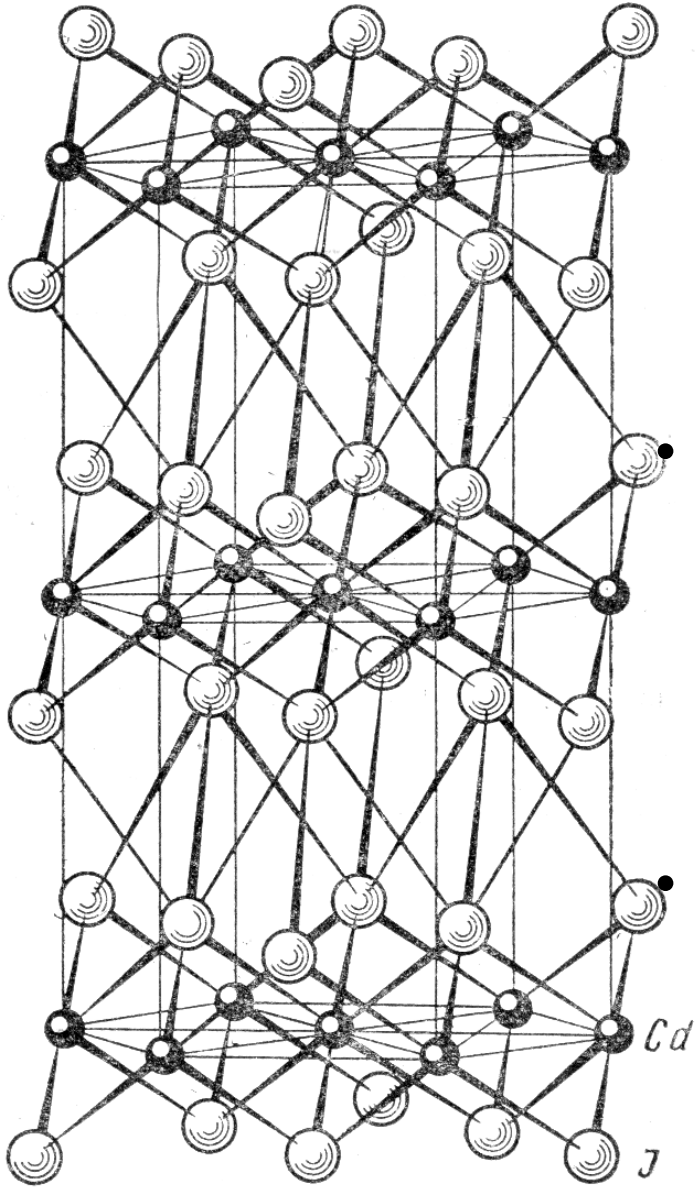


Ближайшее окружение ионов
кислорода в структуре
шпинели:

А – тетраэдрический,

В - октаэдрический катионы

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



Доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными легко поляризуемыми анионами (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}).

По этой причине они обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона асимметрично, что способствует его поляризации

Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей.

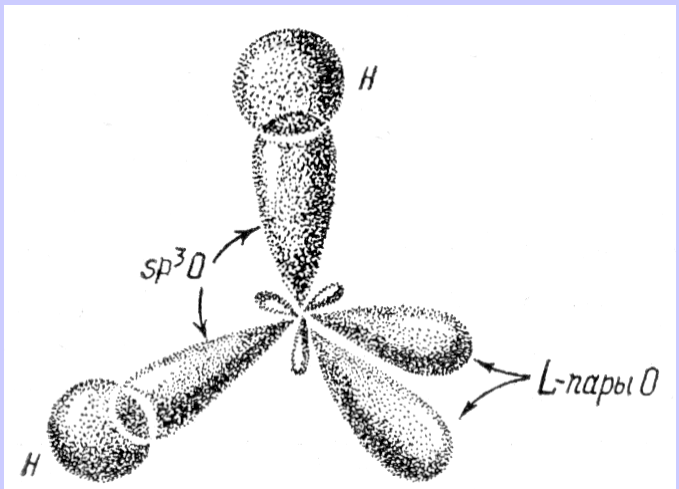
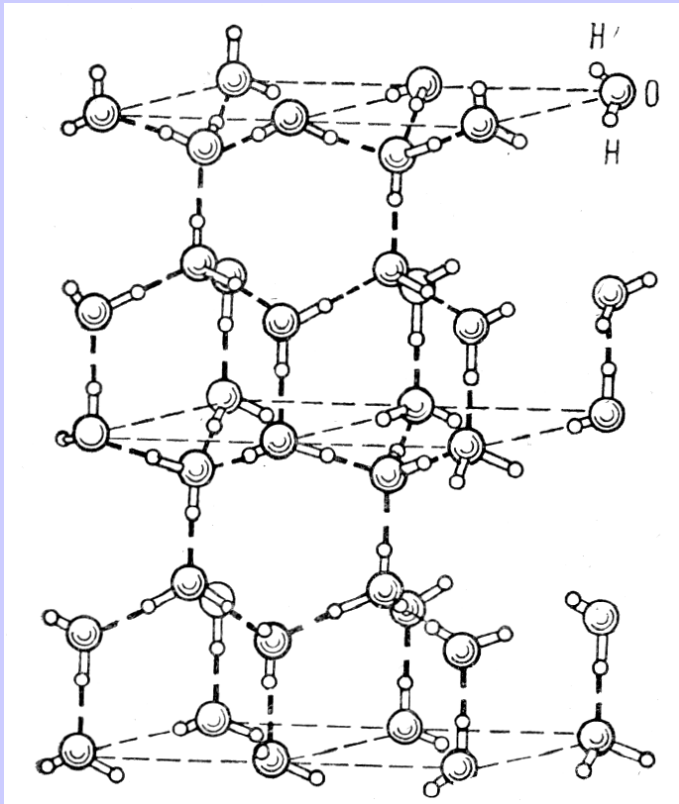
Водородная связь

- Атом водорода (дейтерия, трития), кроме уже отмеченного ранее промежуточного положения на шкале электроотрицательностей между металлами и неметаллами, обладает еще двумя особыми свойствами
- Его атомный радиус ($0,37 \text{ \AA}$) очень мал
- У него нет внутренних электронов
- В предельном (теоретическом) случае полной ионизации H^+ , т.е. протон, практически лишается геометрических размеров.
- В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая межэлектронного отталкивания.
ВООБЩЕ!!! (полностью раздели)

Водородная связь

- Такое сближение действительно осуществляется, если партнером водорода является небольшой по размеру электроотрицательный атом (F, O, N, Cl).
- В подобных случаях, когда атом водорода связывается с *двумя* другими атомами, возникает так называемая *водородная связь*.
- Она была обнаружена еще в 1912 г. в органических соединениях, но ее природа могла быть понята только с возникновением квантовой механики.
- Атом водорода находится не посередине между теми двумя атомами, которые он связывает (кроме твердого HF, в котором связь более чем на 60% ионная, и в кристаллах с комплексным анионом HF_2^- , таких как NaHF_2 , NH_4HF_2 и т. п.) Короткое плечо обозначено сплошной линией, а длинное - точками

Водородная связь



Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита. В результате этого структура льда очень рыхлая

Водородная связь

Типичные значения энергии водородной связи (ккал/моль):

O-H...O 3-7;

C-H...O 3;

O-H...N 4-7;

N-H...O 3-4;

N-H...N 3-5;

N-H...F 5;

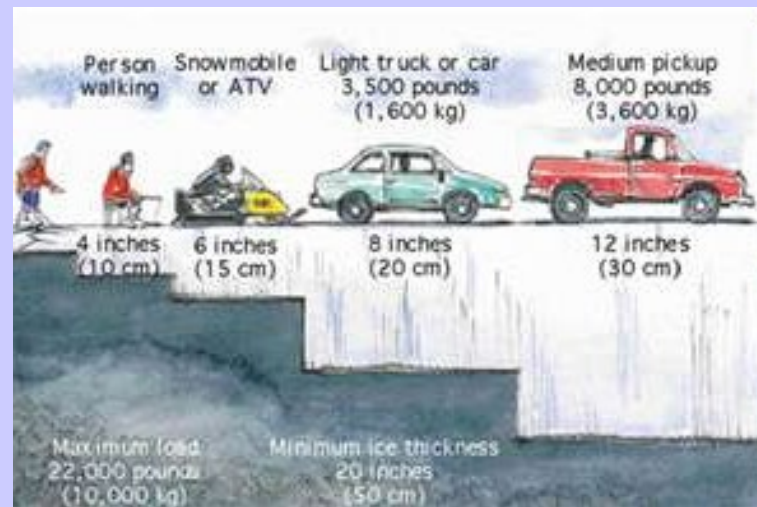
C-H...N 3-5;

F-H...F 6-8.

В общем энергии большинства водородных связей лежат в интервале 2-8 ккал/моль, что составляет около 1/10 от средней энергии электростатической или ковалентной связи

Водородная связь

но в О-Н-О исполнении она на порядок больше остаточной!



Как выбраться из полыньи

ГИМС МЧС России по Красноярскому краю
ПРЕДУПРЕЖДАЕТ: Пренебрежение Правилами охраны жизни людей на водных объектах **ОПАСНО** для Вашей жизни



Не погружаться в воду с головой



Не паниковать, позвать на помощь



Выбраться в сторону, с которой произошло падение



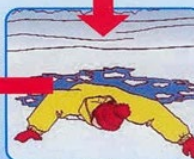
Не отдыхая, бежать к близкому жилью



Проползти 3-4 метра по своим следам

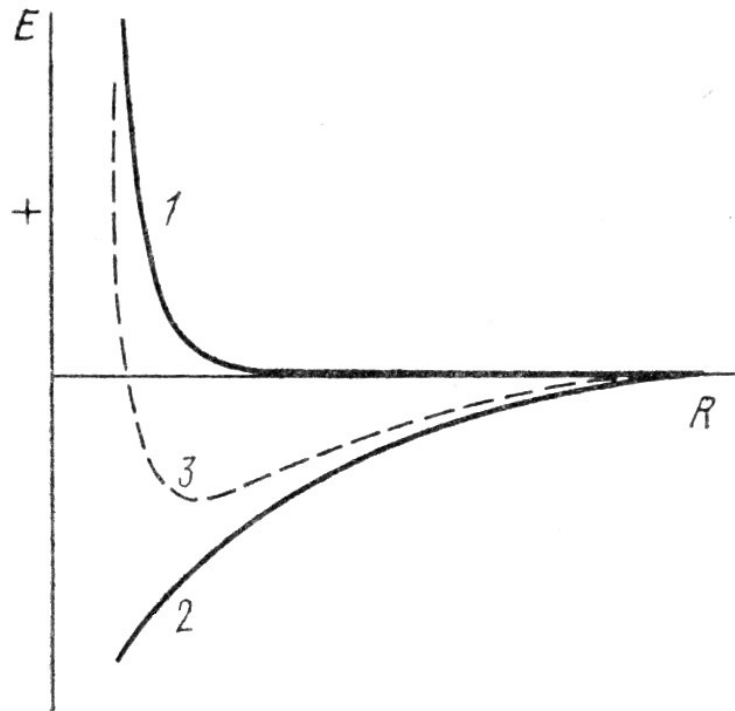


Забросить на лед ногу, откатиться от полыньи



Наползти на лед, раскинув руки в стороны

ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ



Общий вид функции потенциальной энергии в зависимости от межатомного расстояния:

1 - отталкивание, 2 - притяжение,
3-результатирующая кривая

Тетраэдр химической связи: 1 - ионная, 2 - ковалентная, 3 - металлическая, 4- остаточная. Стрелками обозначены взаимные переходы.

