

Занятие 2

• **Характеристики атомов (ионов), влияющие на межатомные взаимодействия:**

• Электроотрицательность.

• Жесткость

• Размерные характеристики атомов.

• **Характеристика межатомных взаимодействий**

Теория валентности связи.

Модифицированное 2 правило Полинга. Метод валентности связи. BondVal. Отклонения от универсального уравнения

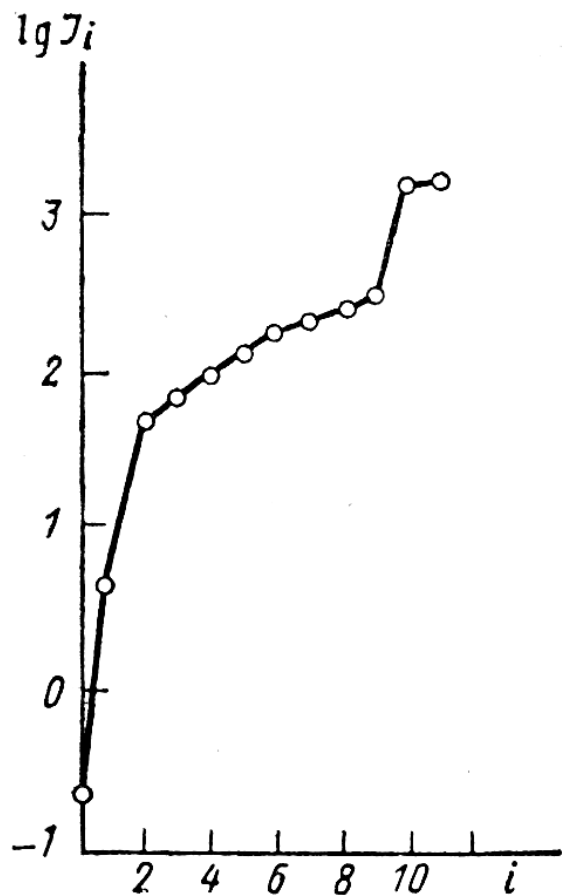
Кристаллохимически значимые электронные постройки могут образовывать такие анионы, сила связи которых с катионами составляет значимую величину, способную конкурировать по величине с силой связи в классическом катионном полиэдре. Только в этом случае анионоцентрированные тетраэдры могут определять характер направленных свойств (таких как твердость, электропроводность, термическое расширение и т. д.), которые характеризуются силами связей в кристалле и, конечно, зависят от направления.

Характеристики связи зависят от характеристик образующих ее атомов (ионов).

- Электроотрицательность.
- Жесткость
- Размерные характеристики атомов.

Электроотрицательность

Электроотрицательность атома



Если нанести на график логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома магния, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n .

Однако при данном n зависимость $\lg I_i$ от i почти линейна.

Это означает, что в пределах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом.

Электроотрицательность атома

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots$$

(a , b , c ...—эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами:

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Число удаленных электронов i есть не что иное, как заряд иона.

Электроотрицательность атома

Тогда производная энергии атома по его заряду $\frac{d\Delta E}{di}$

может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Эта функция получила название **орбитальной электроотрицательности**. Величина χ определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше χ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион.

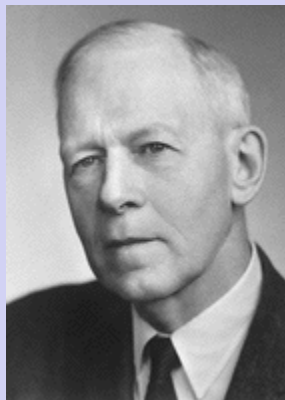
Орбитальная электроотрицательность (ЭО) не константа, а функция состояния ионизации атома.

Особый интерес представляет значение $\chi(1)$, характеризующее электроотрицательность нейтрального атома и измеряемое полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Такое определение ЭО было впервые введено американским химиком **Р. Малликеном** еще в 1934 г.



$$\chi(1) = (1/2)(I + F)$$

(это – формула Малликена!!!)



МАЛЛИКЕН (Mulliken), Роберт Сандерсон

7 июня 1896 г. – 31 октября 1986 г.

Американский химик

Нобелевская премия по химии, 1966 г.

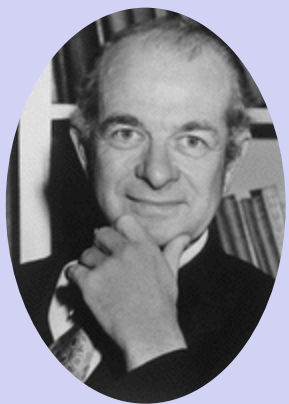
За фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей. Существовавшие ранее идеи исходили из представления, что образование химических связей **зависит** от взаимодействия между внешними электронами. Метод молекулярных орбиталей, напротив, опираясь, на положения квантовой механики, **учитывает взаимодействия между всеми электронами молекулы и всеми атомными ядрами.** «Этот метод внес чрезвычайно важный вклад в понимание нами качественного аспекта образования химических связей и электронной структуры молекул».

Соотношение шкалы Полинга и ЭО Малликена

$$\chi_M(1) = (1/2)(I + F)$$

$$\chi_{\text{Pol}} = \chi_{\text{Mal}} \cdot 2,8 \text{ (эВ!!)}$$

Шкала ЭО Полинга – эмпирическая и безразмерная
(ЭО F=4; ЭО Li=1)



ПОЛИНГ (Pauling), Лайнус Карл

28 февраля 1901 г. – 19 августа 1994 г.

Нобелевская премия по химии, 1954 г.

Нобелевская премия мира, 1962 г.

Американский химик и кристаллохимик

В 1954 г. Нобелевская премия по химии «за исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений». Полинг предсказал, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в т. ч. на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах и строгое применение новых структурных принципов, и что благодаря этой технологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».

Электроотрицательности в безразмерной шкале Полинга

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	V ^V	1,9	Rb	0,8	Re ^V	1,9	Tl ^{III}	1,9
Li	1,0	Cr ^{II}	1,5	Sr	1,0	Re ^{VII}	2,1	Pb ^{II}	1,8
Be	1,6	Cr ^{III}	1,6	Y	1,2	Os ^{III}	2,0	Pb ^{IV}	2,1
B	2,0	Cr ^{IV}	2,4	Zr	1,4	Os ^{IV}	2,1	Bi ^{III}	2,0
C	2,6	Mn ^{II}	1,4	Nb	1,6	Os ^{VIII}	2,4	Bi ^V	2,2
N	3,0	Mn ^{III}	1,5	Mo ^{IV}	1,7	Te	2,3	Po	2,2
O	3,1	Mn ^{IV}	2,1	Mo ^{VI}	2,3	I	2,6	At	2,3
F	4,0	Mn ^{VII}	2,5	Tc ^V	1,9	Cs	0,7	Fr	0,7
Na	0,9	Fe ^{II}	1,8	Tc ^{VII}	2,3	Ba	0,9	Ra	0,9
Mg	1,2	Fe ^{III}	1,9	Ru ^{III}	2,0	La	1,1	Ac	1,1
Al	1,6	Co ^{II}	1,8	Ru ^{IV}	2,1	Lu	1,2	U ^{IV}	1,4
Si	1,9	Ni ^{II}	1,8	Rh	2,1	Hf	1,4	U ^{VI}	1,9
P	2,2	Cu ^I	1,8	Pd	2,1	Ta	1,5		
S	2,6	Cu ^{II}	2,0	Ag	1,9	Ir	2,1		
Cl	3,2	Zn	1,6	Cd	1,7	Pt ^{II}	2,1		
K	0,8	Ga	1,7	In	1,8	Pt ^{IV}	2,2		
Ca	1,1	Ge	2,0	Sn ^{II}	1,8	Pt ^{VIII}	2,6		
Sc	1,3	As	2,1	Sn ^{IV}	2,0	Au	2,3		
Ti ^{II}	1,4	Se	2,5	Sb ^{III}	1,9	Hg	2,0		
V ^{IV}	1,7	Br	3,0	Sb ^V	2,2	Tl ^I	1,4		

Жесткость

Жесткость характеризует сопротивляемость системы перетоку заряда. Определяется как вторая производная по числу электронов (или первая производная химического потенциала)

$$\eta = [d^2E/dN^2]_{v\text{const}}$$

$$\eta = [d\mu/dN]_{v\text{const}}$$

Для ионов возможными характеристиками их мерой жесткости ионные *потенциалы Картледжа или ЭКи* и *ВЭКи Ферсмана*

$$\Phi_K = Z/r$$

$$Z^2/2r$$

$$Z/2r$$

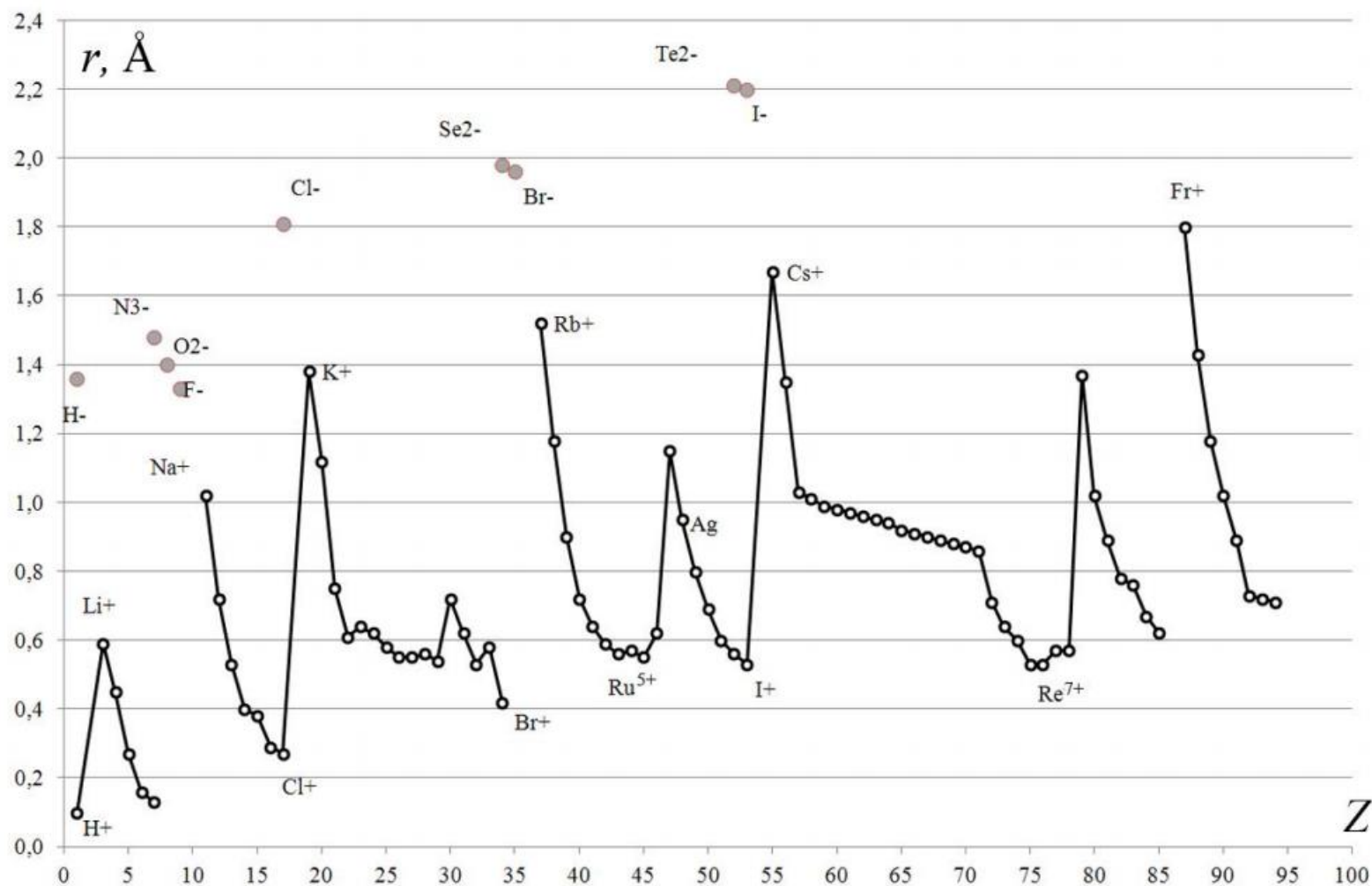
Часто для демонстрации кислотно-основных свойств атомов используют зависимость I_1 от орбитального радиуса

Атом (ион)	Электроотрицательность (по Полингу)	Электроотрицательность (по Алону)	Жесткость (по Пирсону)
O	3,5	3,50	6,08
N	3,0	3,07	7,23
F	4,0	4,10	6,08
Cl	3,0	2,83	4,68
Br	2,8	2,74	4,22
I	2,4	2,21	3,69
S	2,5	2,44	4,14
Na ⁺	0,9	1,01	21,08
K ⁺	0,8	0,91	13,64
Cu ⁺	-	1,75	6,28
Ag ⁺	-	1,42	6,96
Tl ⁺	-	1,44	7,16
Be ²⁺	1,5	1,47	67,84
Mg ²⁺	1,2	1,23	32,55
Ca ²⁺	1,0	1,04	19,52
Sr ²⁺	1,0	0,99	16,3
Mn ²⁺	-	1,6	9,02
Fe ²⁺	-	1,64	7,24
Ni ²⁺	-	1,75	8,50
Cu ²⁺	-	1,75	8,27
Zn ²⁺	-	1,66	10,88
Sn ²⁺	1,7	1,72	7,94
Hg ²⁺	-	1,44	7,7
Pb ²⁺	-	1,55	8,46
B ³⁺	2,0	2,01	110,72
Al ³⁺	1,5	1,47	45,77
Sc ³⁺	1,3	1,20	24,36
Y ³⁺	1,3	1,11	20,6
La ³⁺	-	1,08	15,39
Lu ³⁺	-	1,14	12,12

Размерные характеристики атомов и ионов

**Для кристаллов с перетоком заряда –
система ионных радиусов**

Периодическая зависимость ионных радиусов положительно заряженных ионов (КЧ=6, максимальная степень окисления – белые кружки) и отрицательно заряженных ионов (серые кружки).



ИТОГО

1) Наиболее электроотрицательными являются F, O, N, Cl

2) Наиболее жесткими являются F, O, N

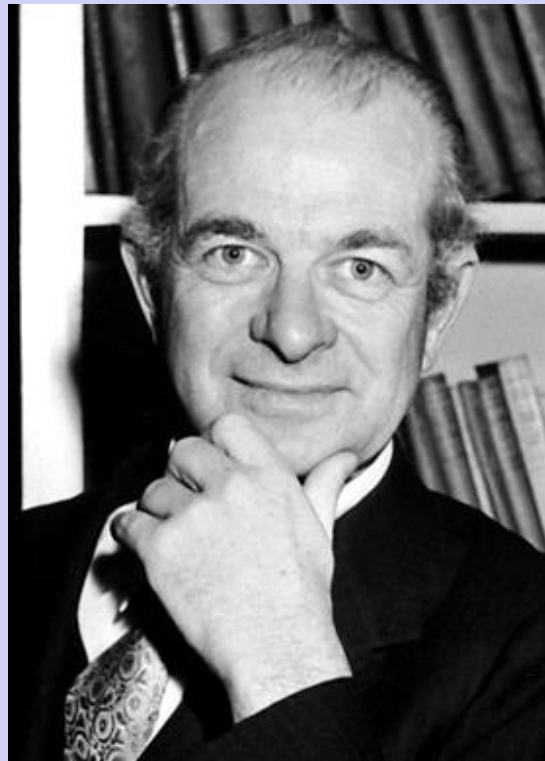
3) Наиболее заряженными анионами являются O, N

4) Самые мелкие – F⁻ и O²⁻

В кристалле валентность
аниона делится
между ближайшими
соседями
поэтому переходим ко
второй части

Теория валентности связи

2-ое правило Полинга и его современная трактовка



ОПРЕДЕЛЕНИЕ:

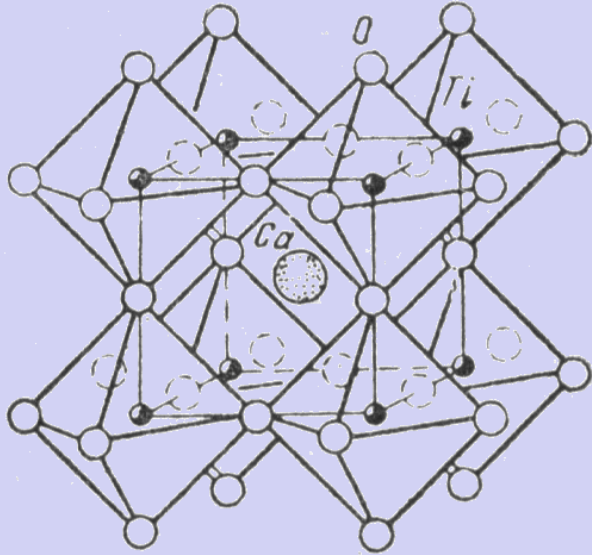
- Сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона *или более точно: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы*

$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / \text{КЧ}_i \quad z^- \text{ - заряд аниона}$$

v_i - валентное усилие i -катиона, равное отношению его заряда к КЧ

- Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно.

Перовскит CaTiO_3



• Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен:

• двумя Ti^{4+} (КЧ = 6):

• четырьмя Ca^{2+} (КЧ=12)

• валентные усилия которых равны $\nu_{\text{Ti}}=4/6=2/3$ и $\nu_{\text{Ca}}=2/12=1/6$.)

• Сумма валентных усилий равна $2(2/3)+4(1/6)=2$ и точно соответствует заряду аниона

• Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур

• Полинг считал, что для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от его правила не должно превышать $\pm 10\%$

- В первоначальной формулировке Полинга *валентные усилия катиона распределялись поровну* между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион - анион
- Это верно только для правильных КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны
- Для *искаженных КП валентные усилия катиона должны* распределяться между анионами не равномерно, а каким-то образом *зависеть от величины расстояния катион - анион*

- Еще в конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (**цоизит**, **бадделейт**), что «пересыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «недосыщенные», наоборот, более длинными

- Позже появились попытки количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием

Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

- Попытки количественного выражения обратной зависимости между величиной пая валентности и межатомным расстоянием

$$v = k/R^\lambda$$

k - эмпирический коэффициент, λ - показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Его находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду

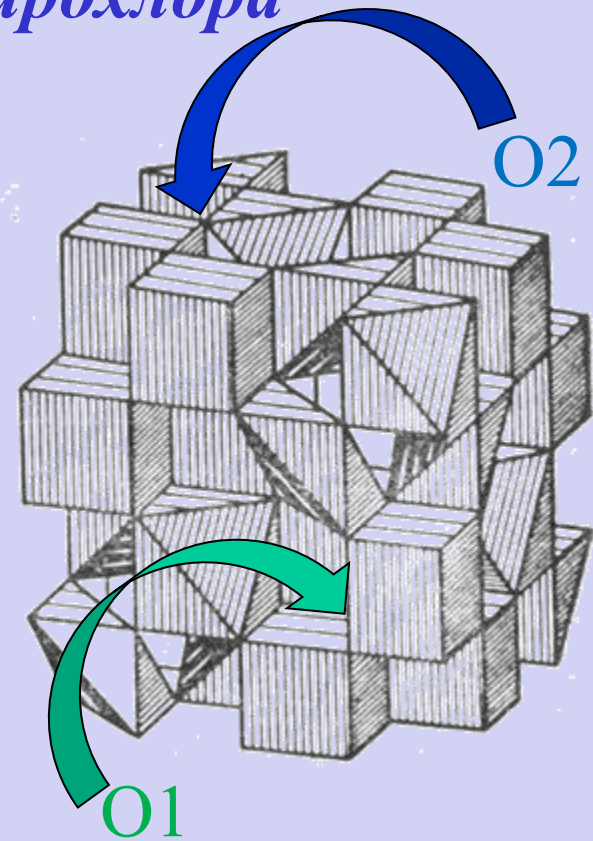
$$k = z_i^+ / \sum_j (1 / R_{ij}^\lambda)^j$$

- В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%

Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

Рассмотрим такое модифицированное второе правило Полинга на примере соединений $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$, принадлежащих структурному типу *пирохлора*

В этой структуре $KЧ(A)=8$, $KЧ(B)=6$. Атомы кислорода занимают две позиции - **O1** и **O2**. На каждом атоме **O1** сходятся только четыре восьмигранника вокруг атомов A^{2+} ($\nu = 2/8$), а каждый **O2** принадлежит одновременно двум восьмигранникам ($\nu = 2/8$) и двум октаэдрам ($\nu = 5/6$)

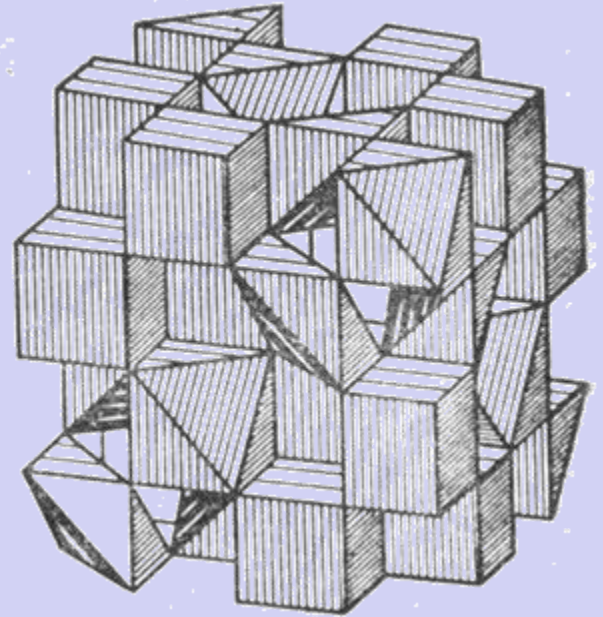


Структура пирохлора. Считаем по Полингу

$$O1 = 4 \times (2/8) + 0 \times (5/6) = 1.00$$

$$O2 = 2 \times (2/8) + 2 \times (5/6) = 2.17$$

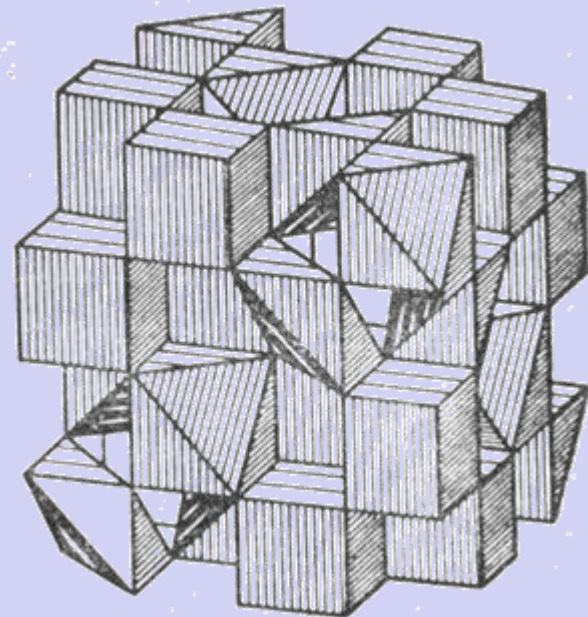
Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.



Такого структурного типа
быть не может!

Структура пирохлора. Считаем по Пятенко и Шеннону

Анализ конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора показывает: все шесть расстояний в октаэдре $V^{5+}-O$ в ней точно равны друг другу, так как V занимает правильную систему точек с симметрией $\bar{3}m$. Следовательно, валентное усилие от каждого пятивалентного катиона $\nu(V)$ остается равным $5/6$.



Однако A -восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $Cd_2Nb_2O_7$ два расстояния $Cd-O1$ равны $2,25 \text{ \AA}$, а остальные шесть расстояний $Cd-O2$ составляют $2,73 \text{ \AA}$.

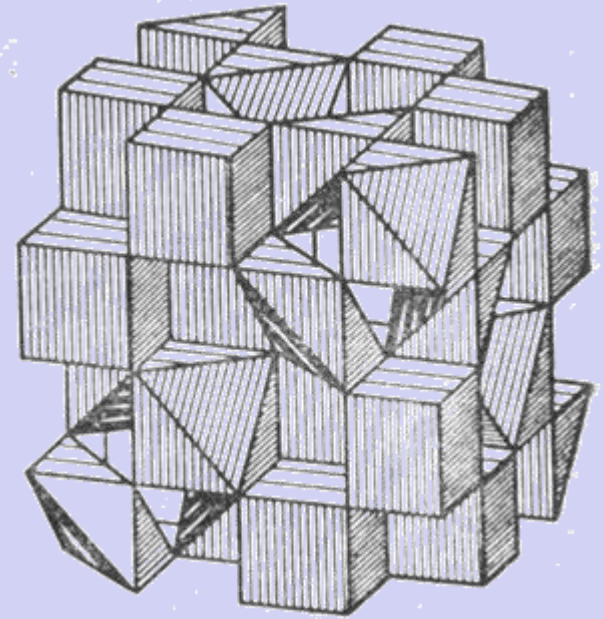
Для Cd $k=6$, валентное усилие в связи $Cd-O1$ оказывается равным $0,52$, а в связи $Cd-O2$ только $0,16$.

Пирохлор. Считаем по Пятенко и Шеннону

$$O1 = 4 \times (0.52) + 0 \times (5/6) = 2.08$$

$$O2 = 2 \times (0.16) + 2 \times (5/6) = 1.99$$

Оба новых значения весьма близки к формальной валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.



Какой славный структурный тип!

Современные формулы:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_1 - R_{ij}}{b}\right) \quad (1)$$

$$R_{ij} = R_1 - b \ln s_{ij} \quad (2)$$

R_1 и b – подгоночные параметры,

R_1 – некая гипотетическая длина связи, обеспечивающая при данной формуле

валентность = 1

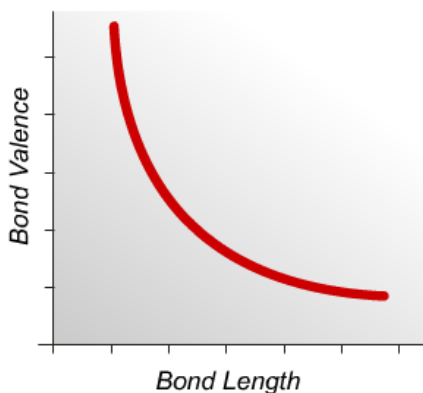
Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals

BY I. D. BROWN*

BOND VALENCE MODEL

WHAT IS IT ?

Donnay, Allmann (1970) considered functional forms :



$$s_{ij} = \left(R_{ij} / R_1 \right)^{-N}$$

Формула
не получила
распространение

s_{ij} - bond valence
 R_{ij} - bond length R_1 - empirical (unit) length
 N - second empirical parameter (4...8)

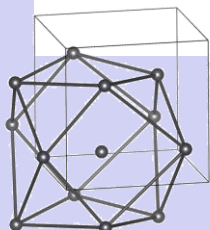
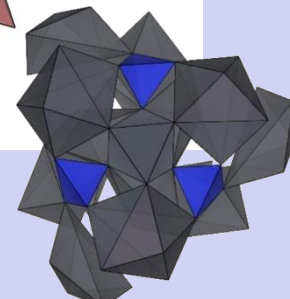
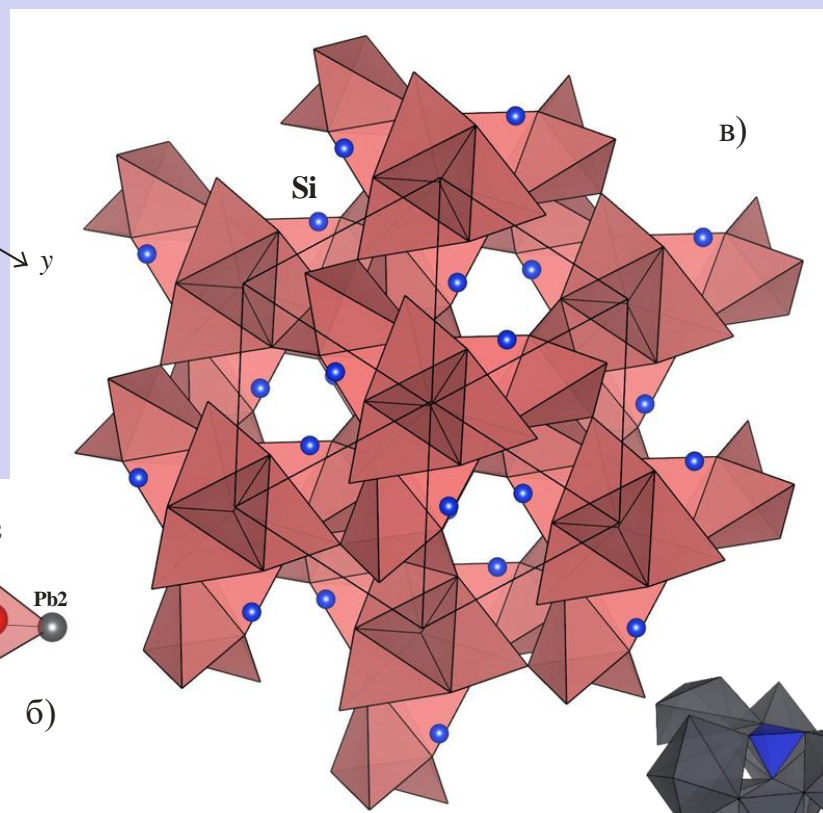
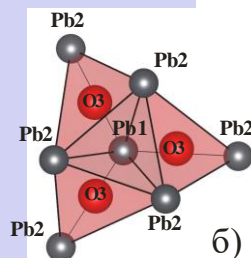
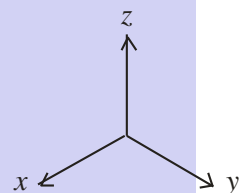
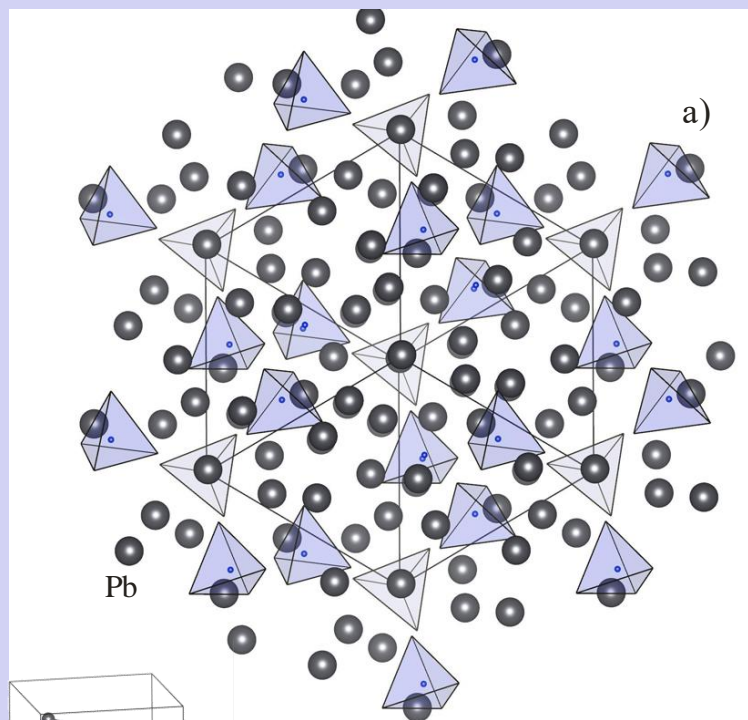
Brown and Altermatt (1985) suggested exponential form :

$$s_{ij} = \exp \left[(R_1 - R_{ij}) / b \right]$$

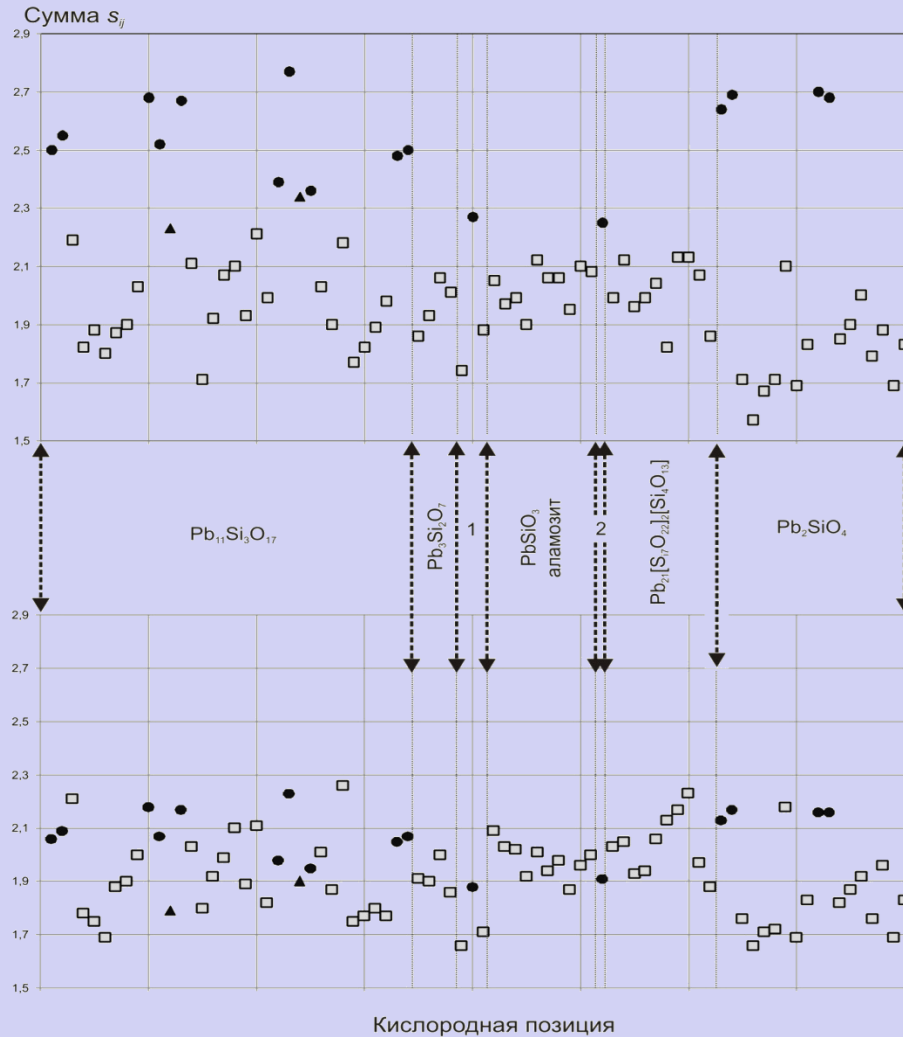
Формула
получила
распространение

where R_{ij} is the bond distance between atoms i and j and R_1 and b are parameters to be determined empirically.

Структура нового кубического силиката свинца (I) в проекции вдоль [111], атомы Pb даны шарами, даны Si-тетраэдры (а); кластер $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, из трех $(OPb_4)^{6+}$ -тетраэдров (б), анионоцентрированный каркас $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$, атомы Si даны шарами (в).



Суммы s_{ij} на ионах кислорода в силикатах свинца: сверху - расчет по стандартной формуле [Brown and Altermatt, 1985]; снизу - расчет с параметрами из [Gagne and Hawthorne, 2015].



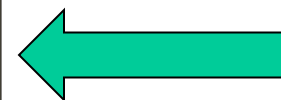
Статистический анализ позволил приравнять $b = 0,37$ и перейти к однопараметрическому уравнению

Preferred the exponential form, because there seemed to be a **universal value for the empirical parameter b** :

$$b = 0,37 A$$

Which makes a ***One-Parameter Model*** relating Formal Valence V , coordination number N , and bond distance R :

$$V_i = \sum_{j=1}^N \exp \left[(R_1 - R_{ij}) / 0.37 \right]$$



Altermatt and Brown (1985) analyzed ~15000 cation environments from the Inorganic Crystal Structure Database, and determined reliable bond valence parameters R_l for ~150 bonds, mostly metal-oxygen, and metal-sulfur.

Примеры R_0



Some Typical Bond Valence Parameters R_l (in ° A) for metal-oxides:

<i>Bond</i>	<i>R_l (Å°)</i>	<i>Bond</i>	<i>R_l (Å°)</i>
<i>Cu(I)-O</i>	<i>1.593</i>	<i>Cu(II)-O</i>	<i>1.679</i>
<i>Fe(II)-O</i>	<i>1.734</i>	<i>Fe(III)-O</i>	<i>1.759</i>
<i>Mn(II)-O</i>	<i>1.790</i>	<i>Mn(III)-O</i>	<i>1.760</i>
<i>Mn(IV)-O</i>	<i>1.753</i>		

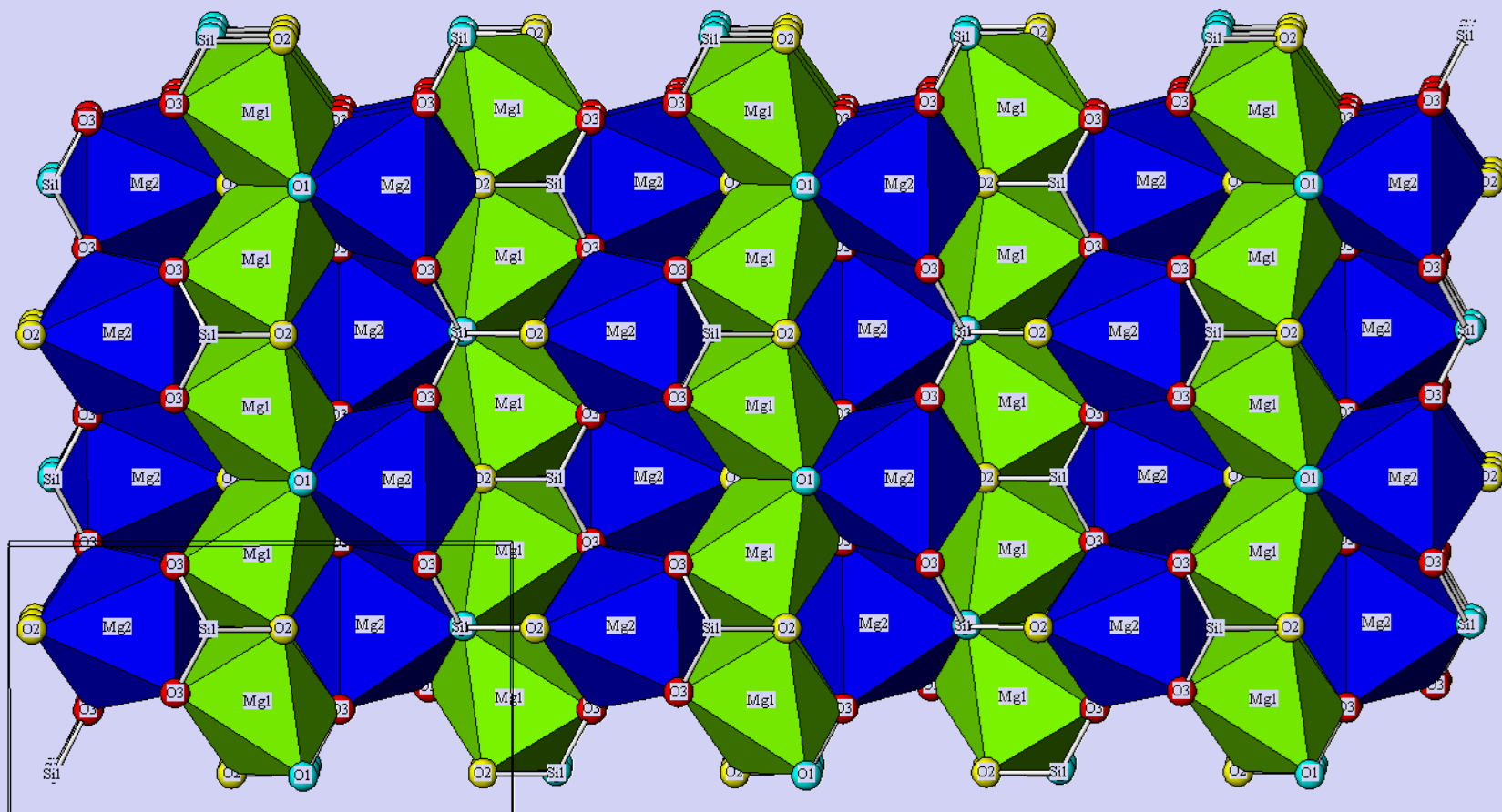
Breese and O'Keefe (1991) and others have tabulated additional bond valence parameters for more than 1500 pairs...

BOND VALENCE SUM EXAMPLES

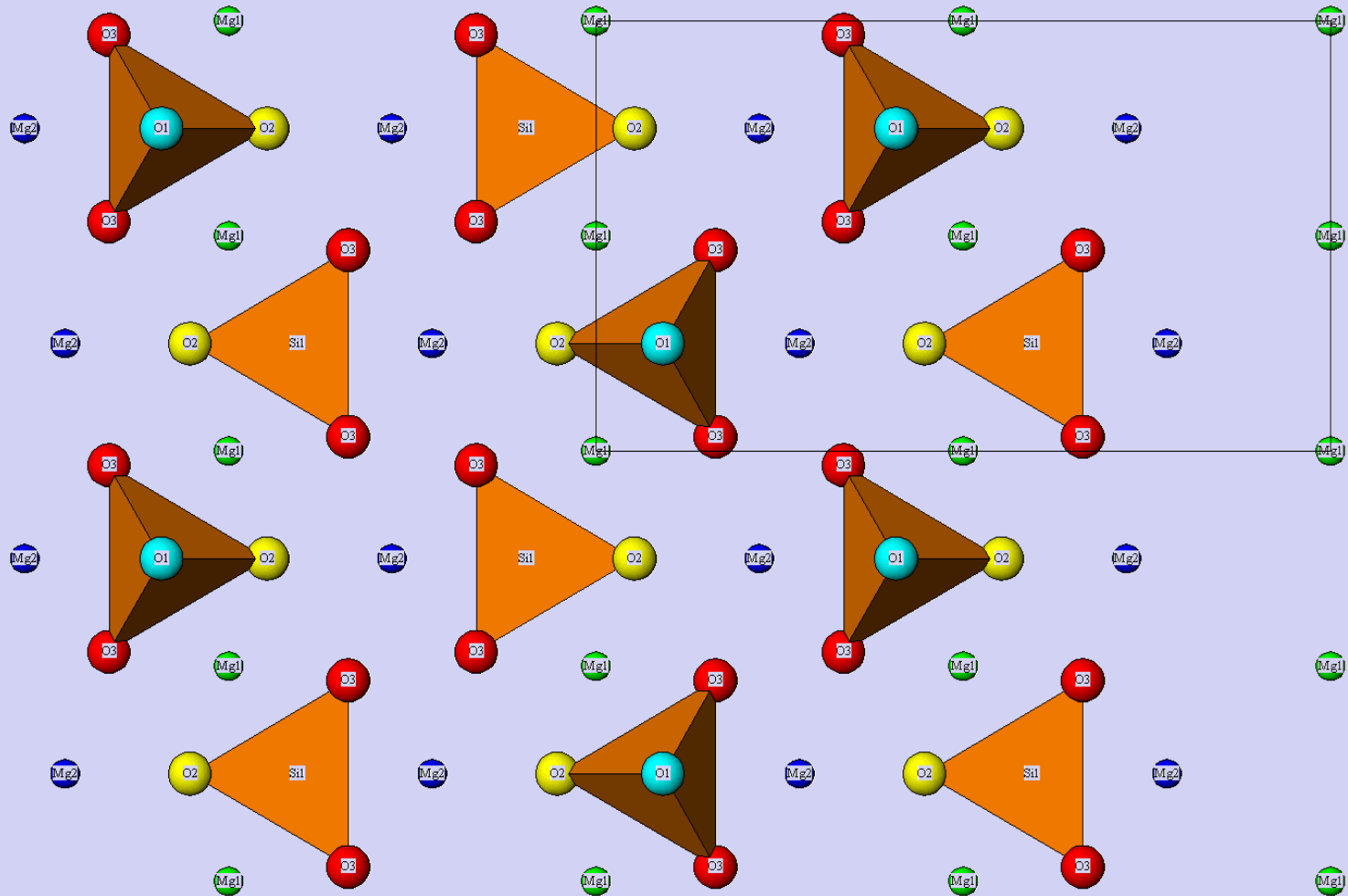
$$V_{\text{sum}} = \sum_{j=1}^N \exp \left[(R_1 - R_{ij}) / 0.37 \right]$$

Mineral/Site	Oxygen Coordination	V_{sum}	V_{formal}
Cu₂O (cuprite)			
Cu(I)	2 @ 1.849 ° A	1.002	1
CuO (tenorite)			
Cu(II)	2 @ 1.951 ° A, 2 @ 1.961 ° A, 2 @ 2.784 ° A	1.993	2
FeO (ferrous oxide)			
Fe(II)	6 @ 2.1387 ° A	2.010	2
Fe₂O₃ (hematite)			
Fe(III)	3 @ 1.946 ° A, 3 @ 2.226 ° A	2.955	3
Mn₃O₄ (hausmannite)			
Mn(II)	4 @ 2.044 ° A 2.013 2		
Mn(III)	4 @ 1.932 ° A, 2 @ 2.283 ° A	3.000	3

Структурный тип оливина AB_2X_4

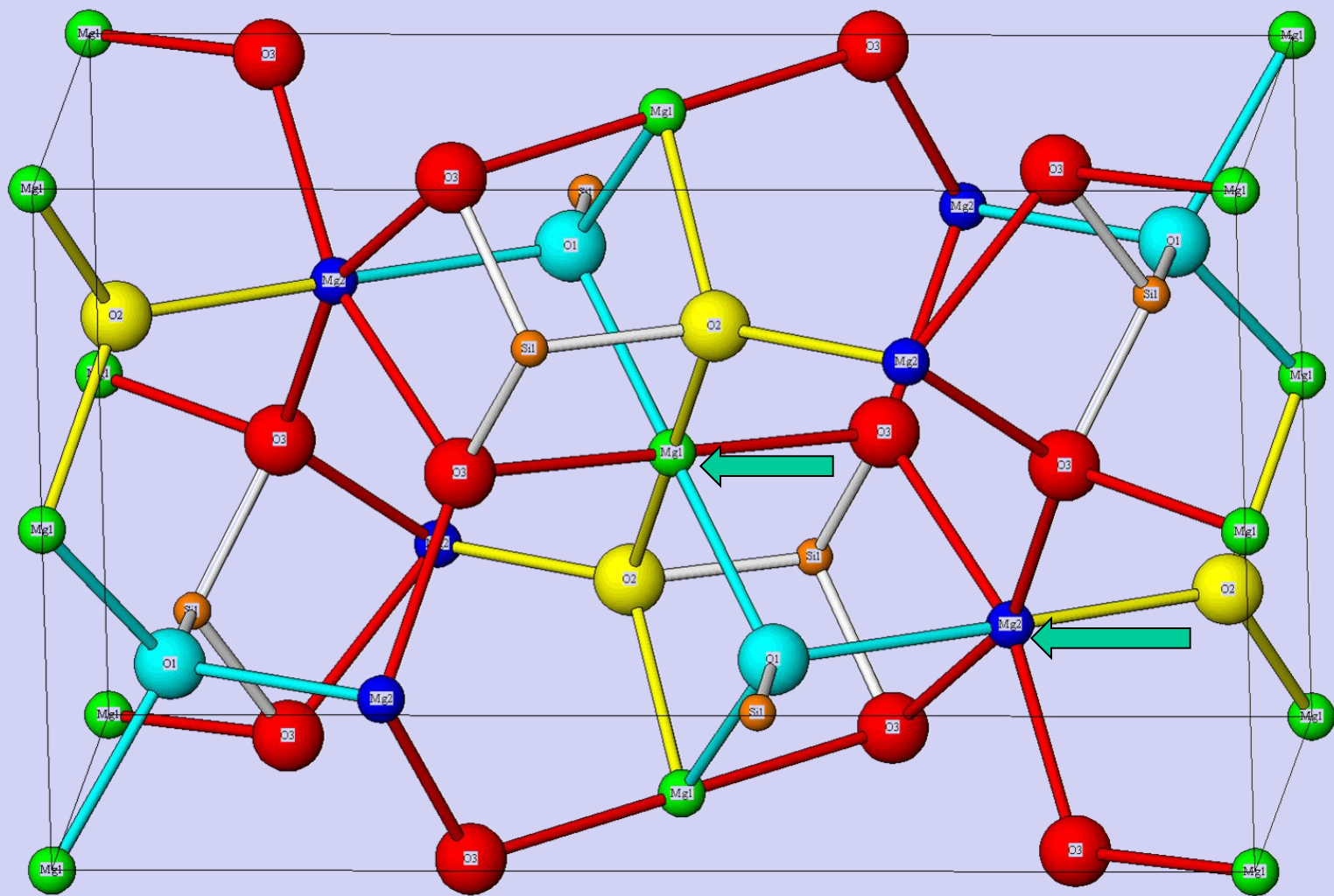


Структурный тип оливина AB_2X_4

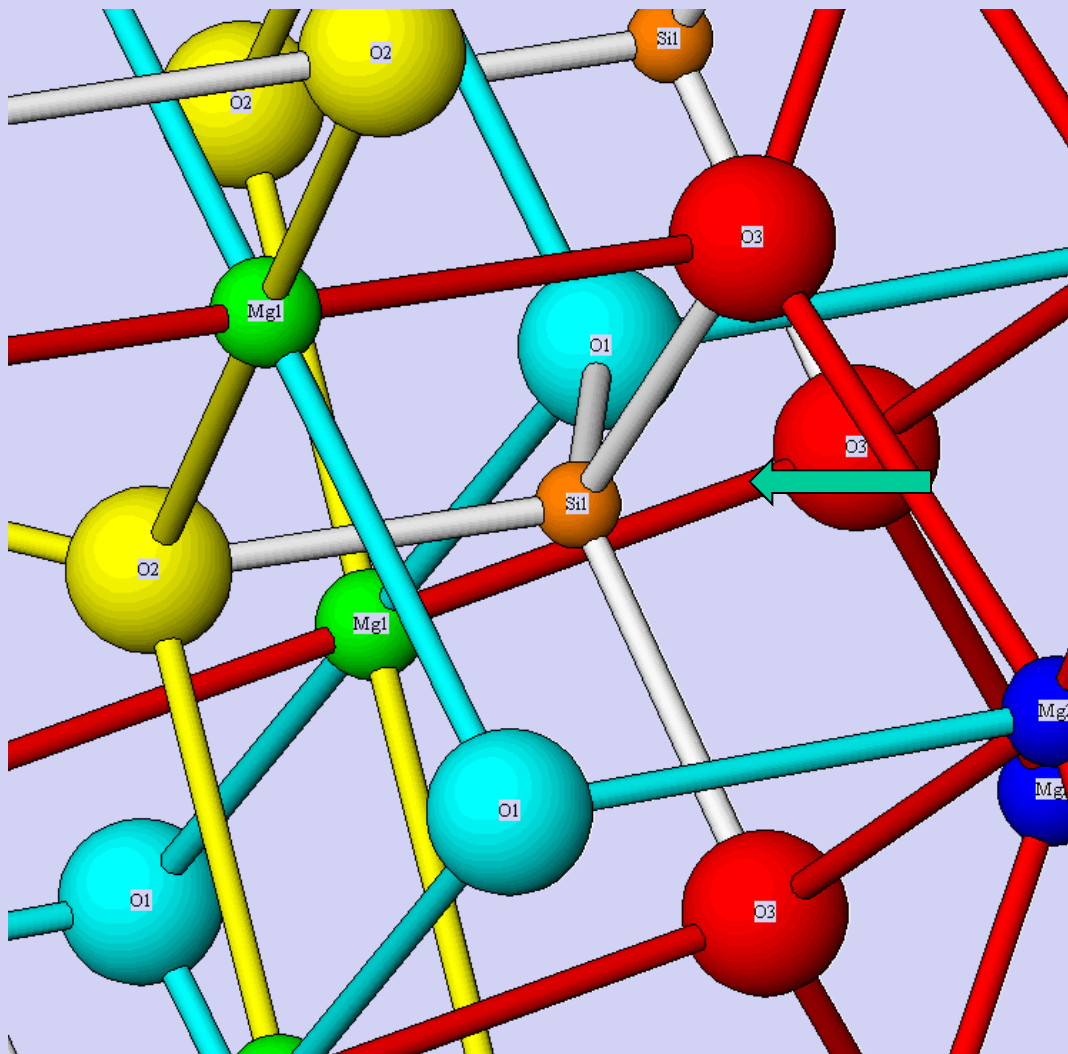


Программа BondVal.

Структурный тип оливина АВ₂X₄



Структурный тип оливина AB_2X_4



Граф связей

