

Лекция 9

**Силы и энергия сцепления
атомов в кристалле**

**Структурные особенности
ионной связи**



*1) УЧИМСЯ ХОДИТЬ В СУМРАК
ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА*

*2) Ионная связь и футбол в 1948 году
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

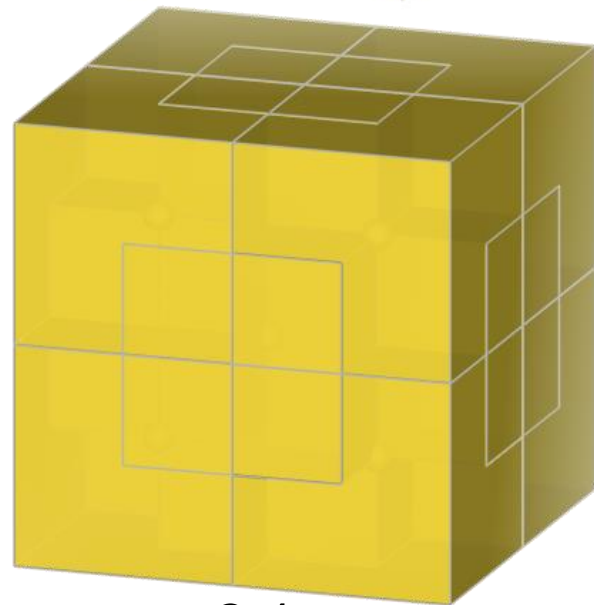
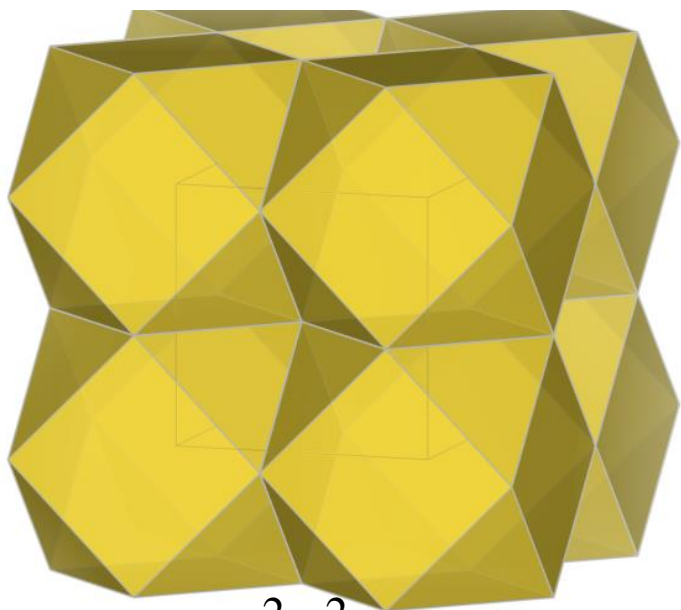
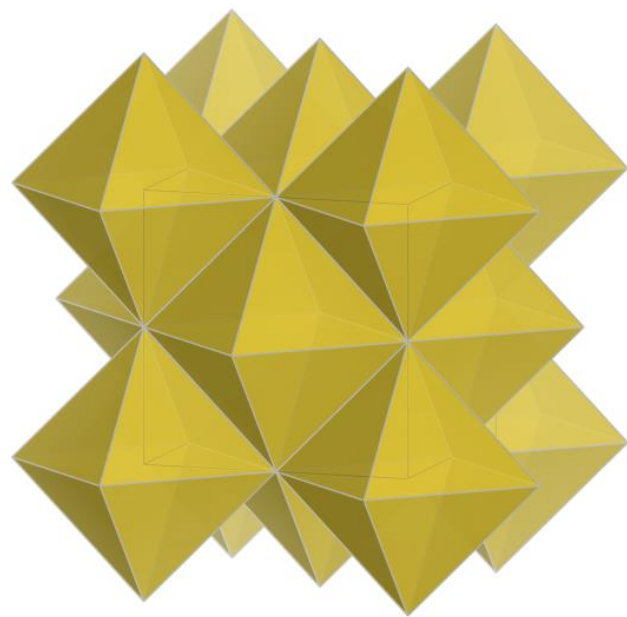
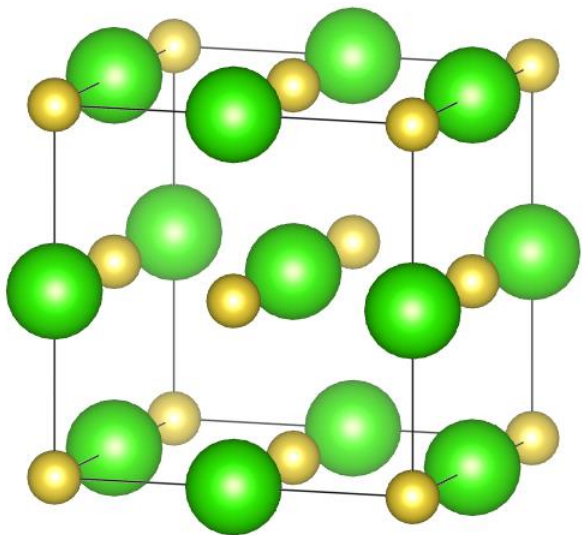
$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

- с энергией

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

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

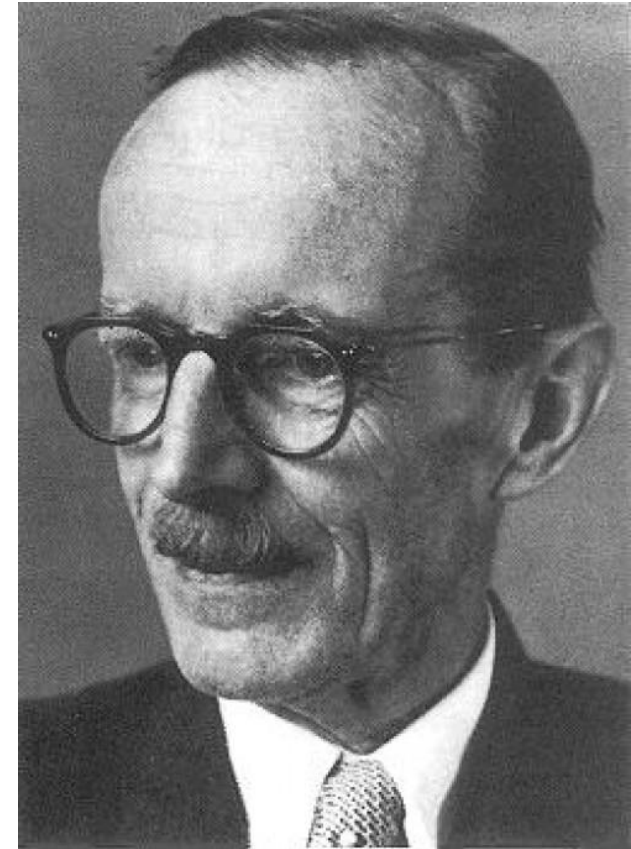
$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$



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

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

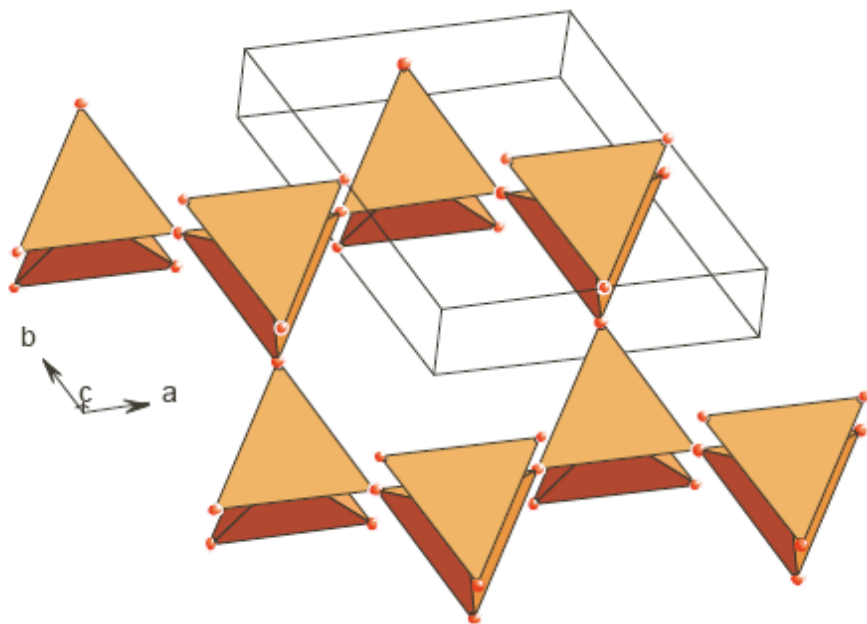
- Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга*
- A является геометрической характеристикой *структурного типа*,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

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

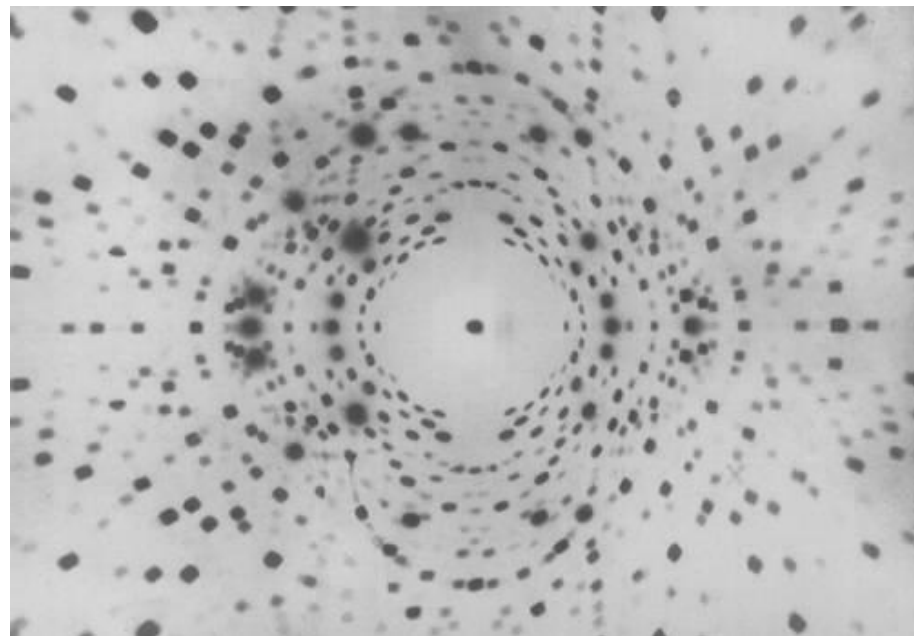
- Для краткости обычно опускают постоянный множитель Ne^2

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

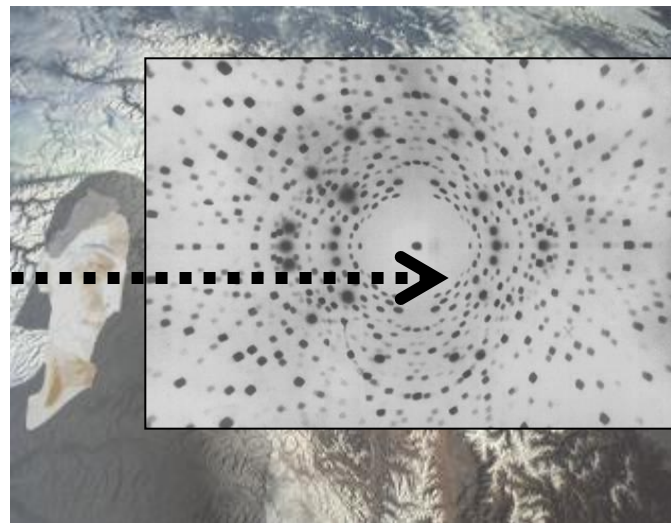
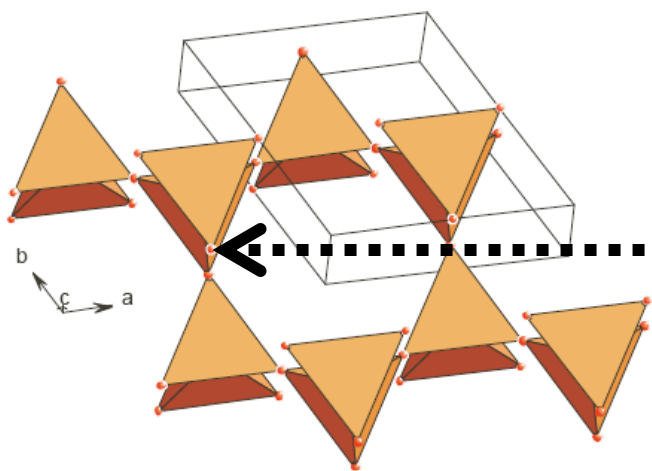
Пространство прямое и обратное



Миру в котором мы живем
(прямое пространство)



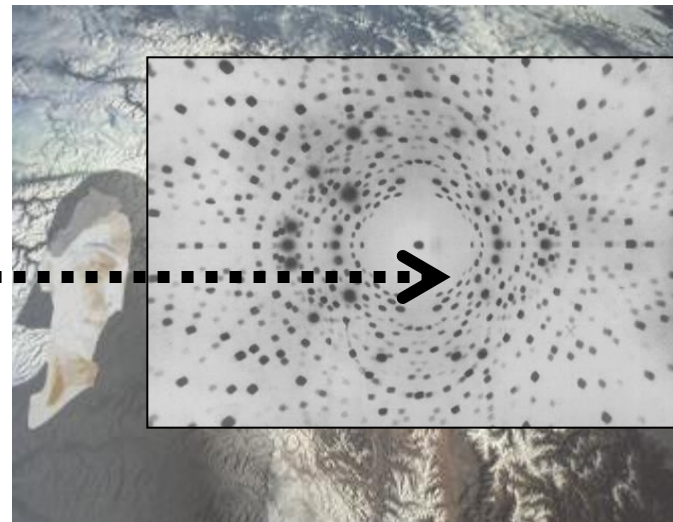
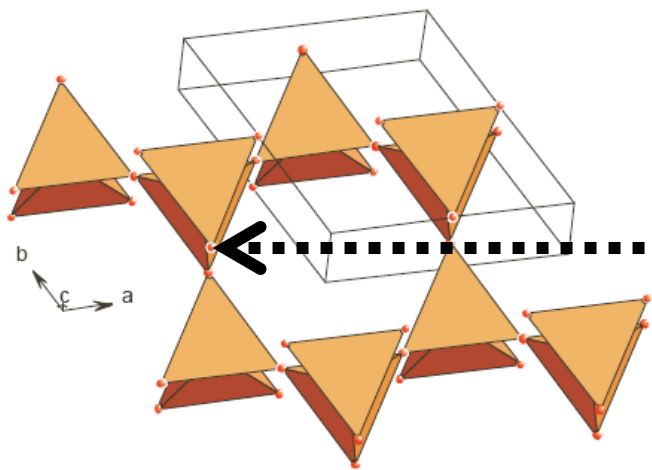
Соответствует инверсный сумрак —
(обратное пространство)



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

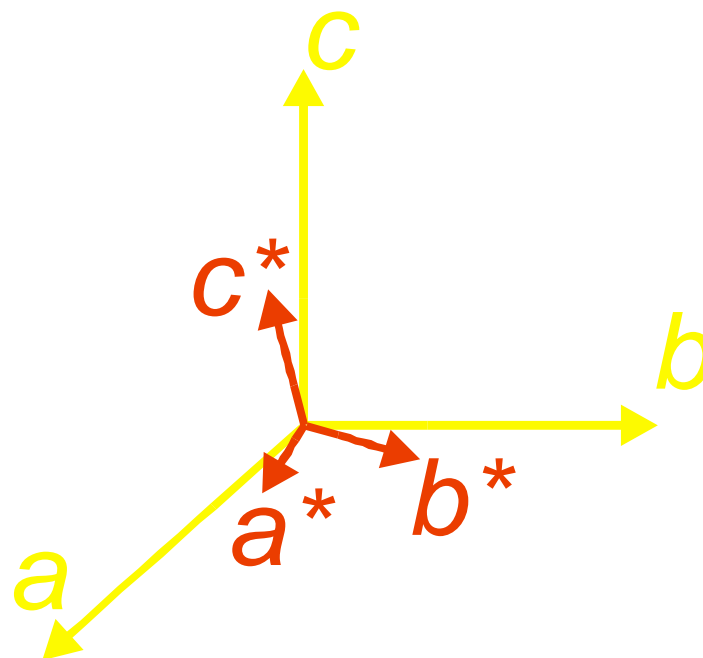
скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.

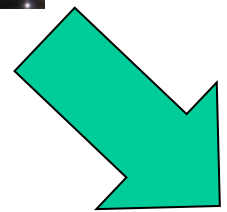


Если углы между векторами
a, **b** и **c** прямые,
 то углы между векторами
a*, **b*** и **c*** тоже прямые,
 а направления векторов
 совпадают.

Их величины:

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

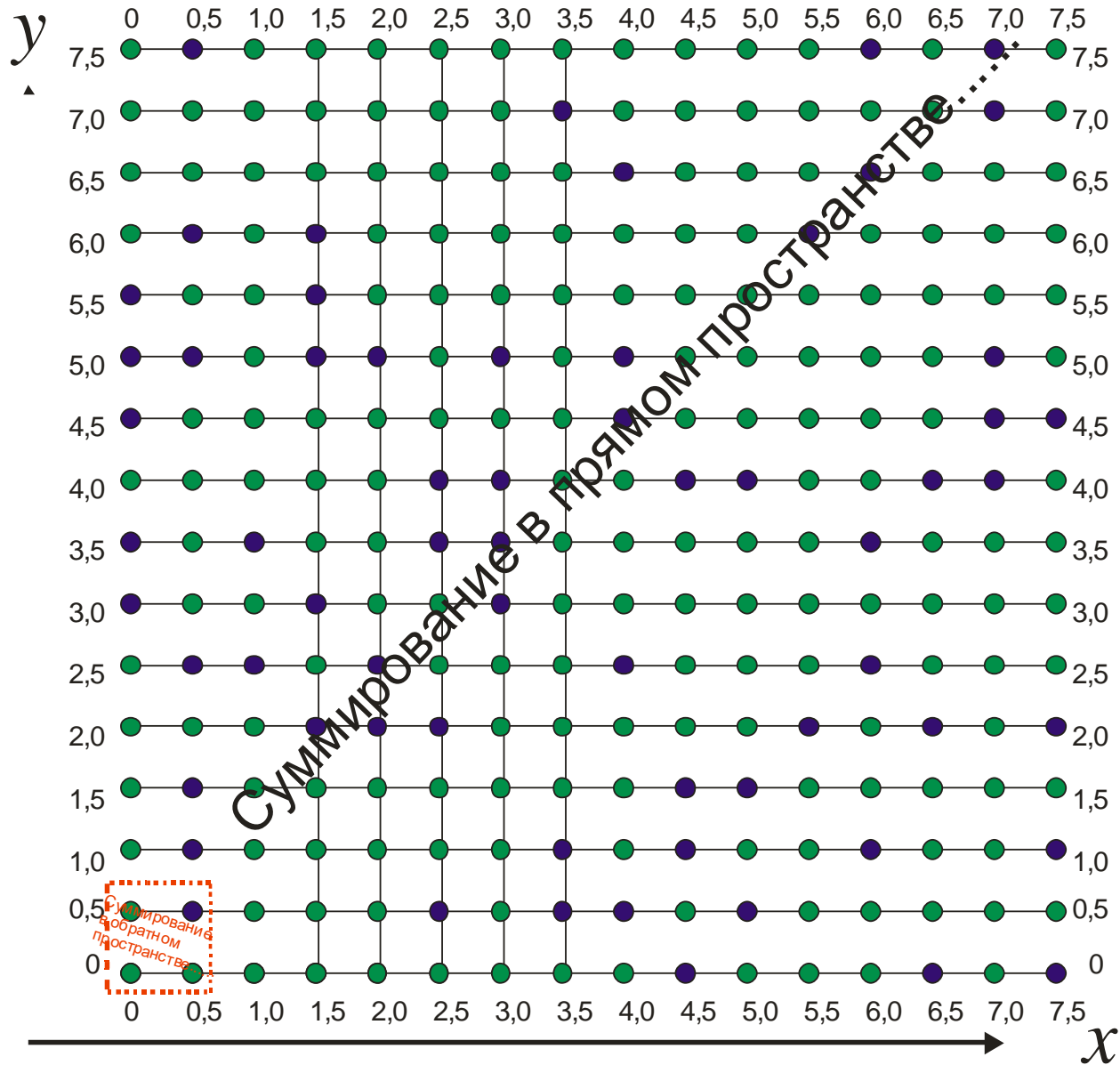




Здорово...



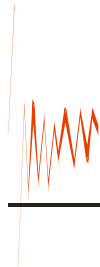
А для чего это нам надо?



О пользе сумрака. Метод Эвальда



В прямом



В обратном

Приведенные (нормированные на атом) 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

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

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

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

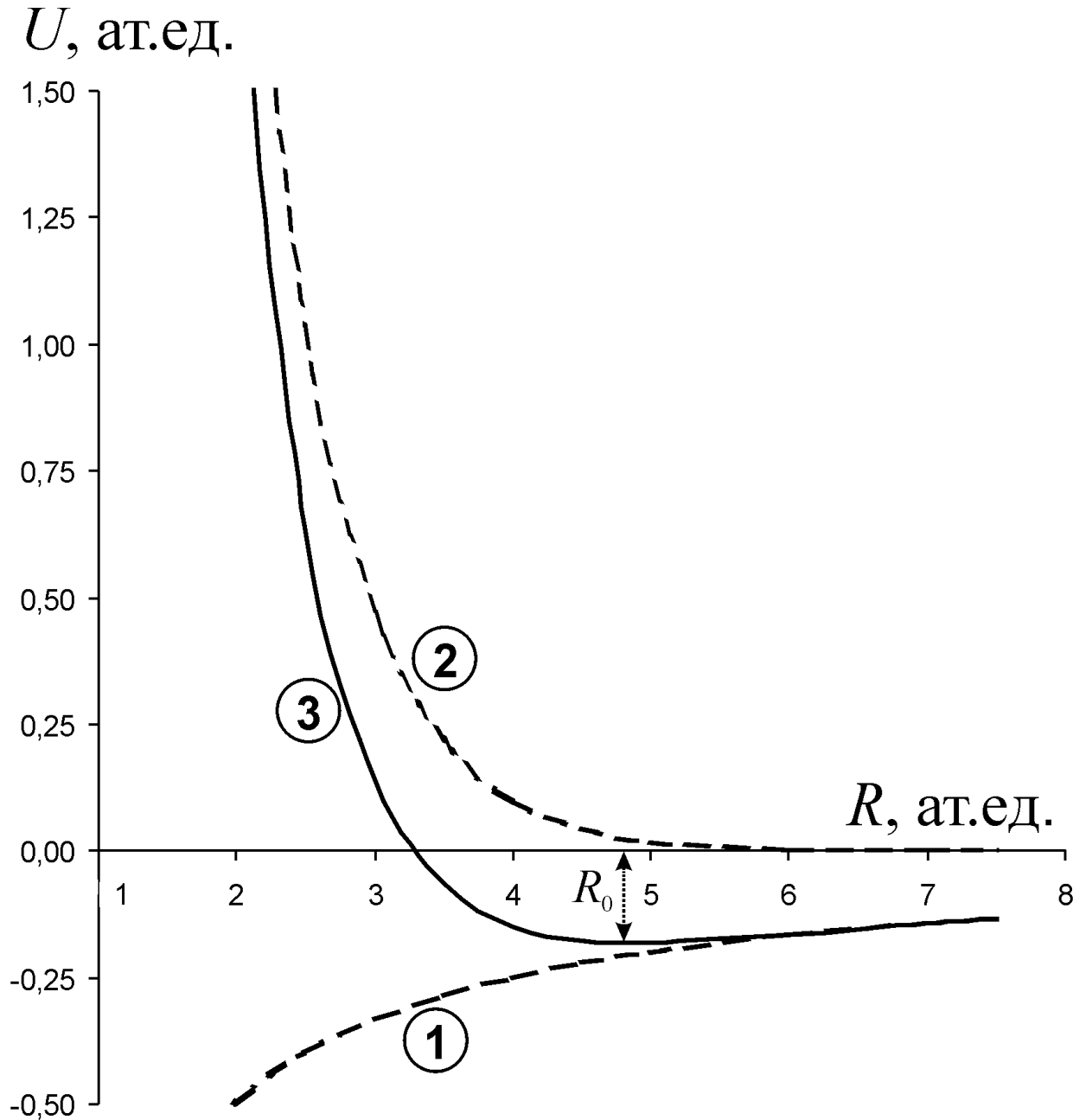
- Экспоненциальный потенциал отталкивания

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

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

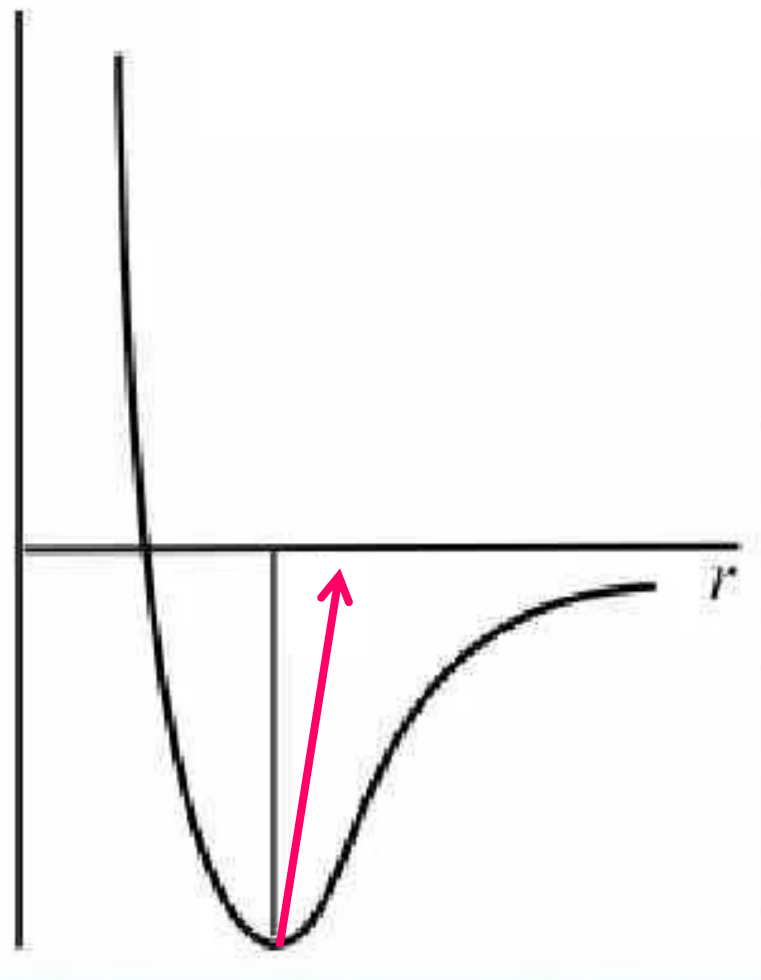
Поздравляю! Теперь мы обладаем сомнительным умением описывать энергию кристаллической решетки в приближении, что ионы – сферические шарики и температуры нет вообще.

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 померить?

- *Цикл Борна - Габера*

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

Цикл Борна-Габера

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

- Второй** :
- 1) металлический Na переводится в одноатомный пар, - **затрачивается энергия сублимации S** ;
 - 2) Диссоциация молекулы Cl_2 на атомы, - **затрачивается энергия диссоциации D** , (в расчете на один грамм-атом $(1/2) D$).
 - 3) Отрыв электрона от атома Na - **затрачивается энергия, равная потенциалу ионизации I** ,
 - 4) Присоединение электрона к Cl – **выделяется энергия, равная сродству к электрону F** .

Образование кристалла с **выигрышем** энергии решетки U

Цикл Борна-Габера

ИТОГО:

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

ОТСЮДА:

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

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ БОРНА_ГАБЕРА:

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

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

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 (для ионных структур!)**

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*

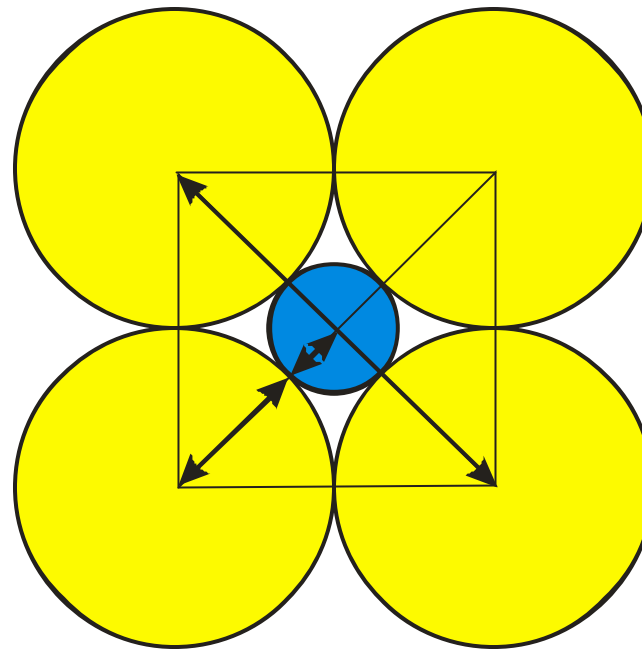
Решение (графическим построением).

1) Рисуем сечение октаэдра:

2) Проводим необходимые расчеты:

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

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

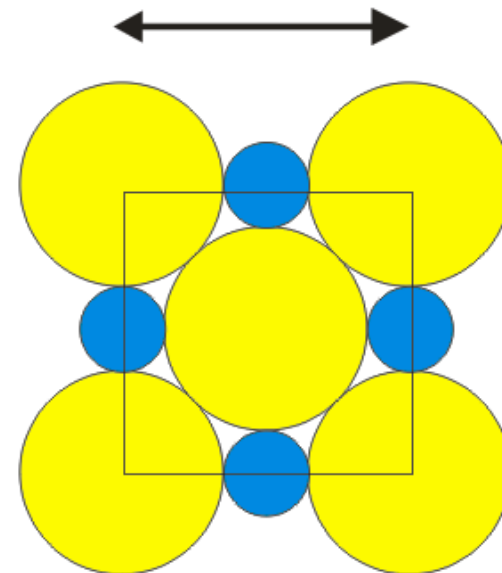


3) Итого: $R(\text{кат})/R(\text{ан}) = 0,4142$ (Это отношение, при котором атомы касаются – если меньше, то катион будет «болтаться» - и переходит в меньшую координацию)

В кристаллической структуре MgO (изоструктурного NaCl) параметр элементарной ячейки равен 4,22 Å.

Определите (с точностью до одной сотой Å) ионный радиус магния.

Считать атомы недеформируемыми сферами.



$$4,22 \cdot \sqrt{2} = 4 R(\text{O}) - \text{отсюда находим } R(\text{O}) = 1,49 \text{ \AA}$$

$$4,22 = 2 R(\text{O}) + 2 R(\text{Mg}) - \text{отсюда находим } R(\text{Mg}) = 0,62 \text{ \AA}$$

Пишем в поле ответ – 0.62

Значение: Между и

3-4 правила Полинга (для ионных)

- *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.

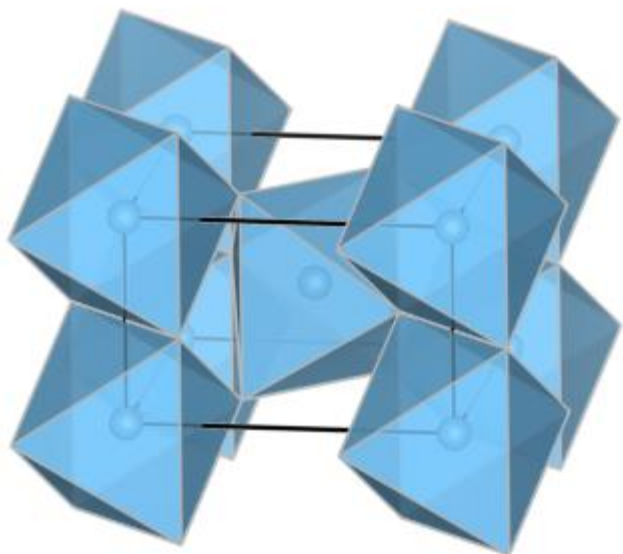
2-ому правилу Полинга. ОПРЕДЕЛЕНИЕ:

- 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*

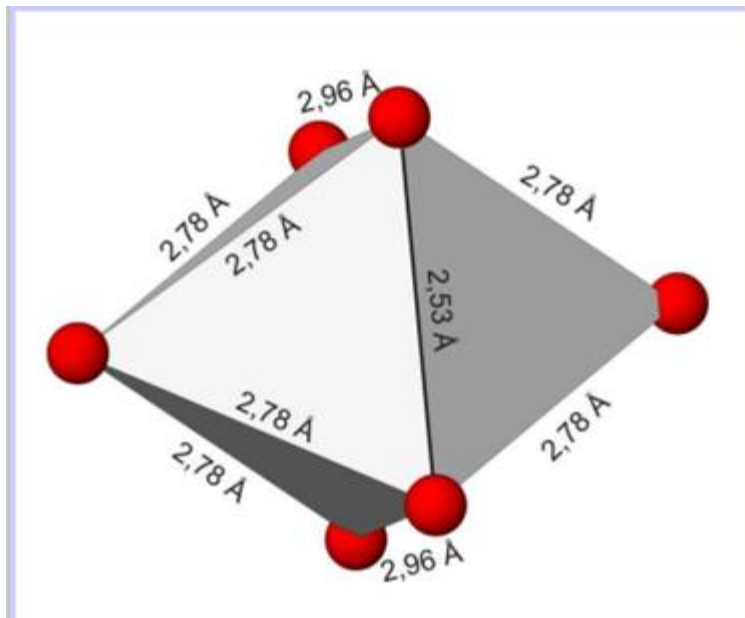
$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / \text{КЧ}_i \quad z^- \text{ - заряд аниона}$$

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

- **Правило работает для всех типов химической связи!**



Конформация Ti-октаэдра в
рутиле: укорочение общего ребра



5-ое правило Полинга – философское!

Пятое правило Полинга, которое также называют «правилом экономичности» или правилом *парсимонии* формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

Это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, по возможности максимально простой.

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.

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.

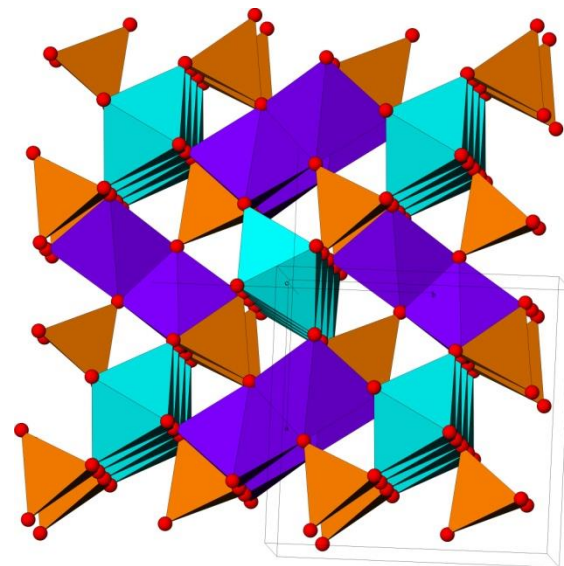
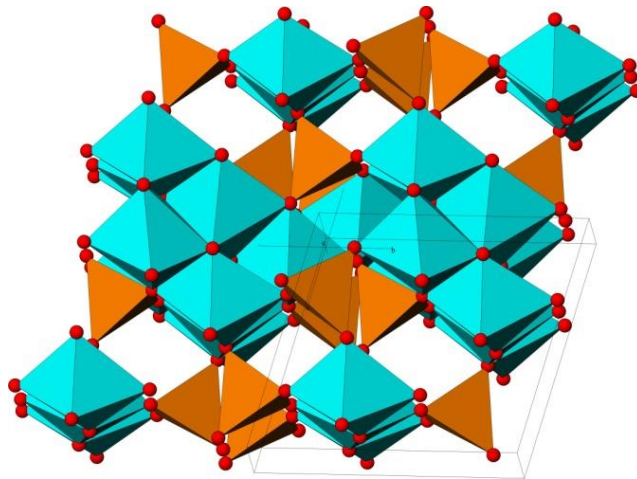
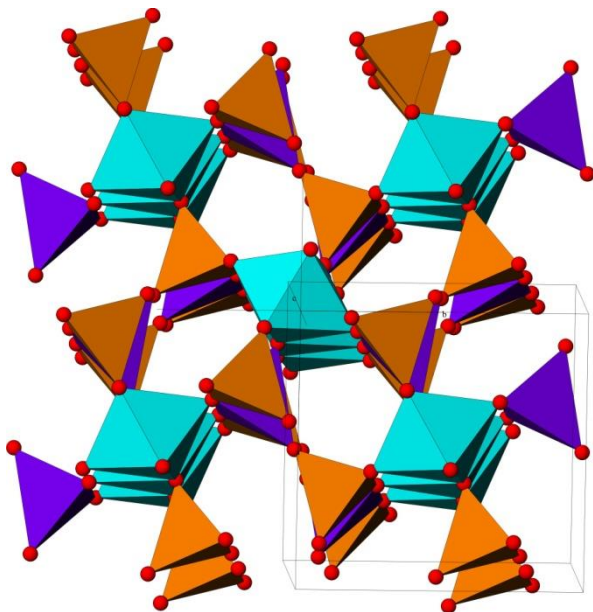
Эту кристаллохимическую «амфотерность» алюминия нагляднее всего можно наблюдать в кристаллических структурах силикатов, где алюминий входит как в тетраэдрический каркас, изоморфно замещая кремний, так и образует собственные координационные полиэдры с большими КЧ (5, 6).

1-ое правило Полинга

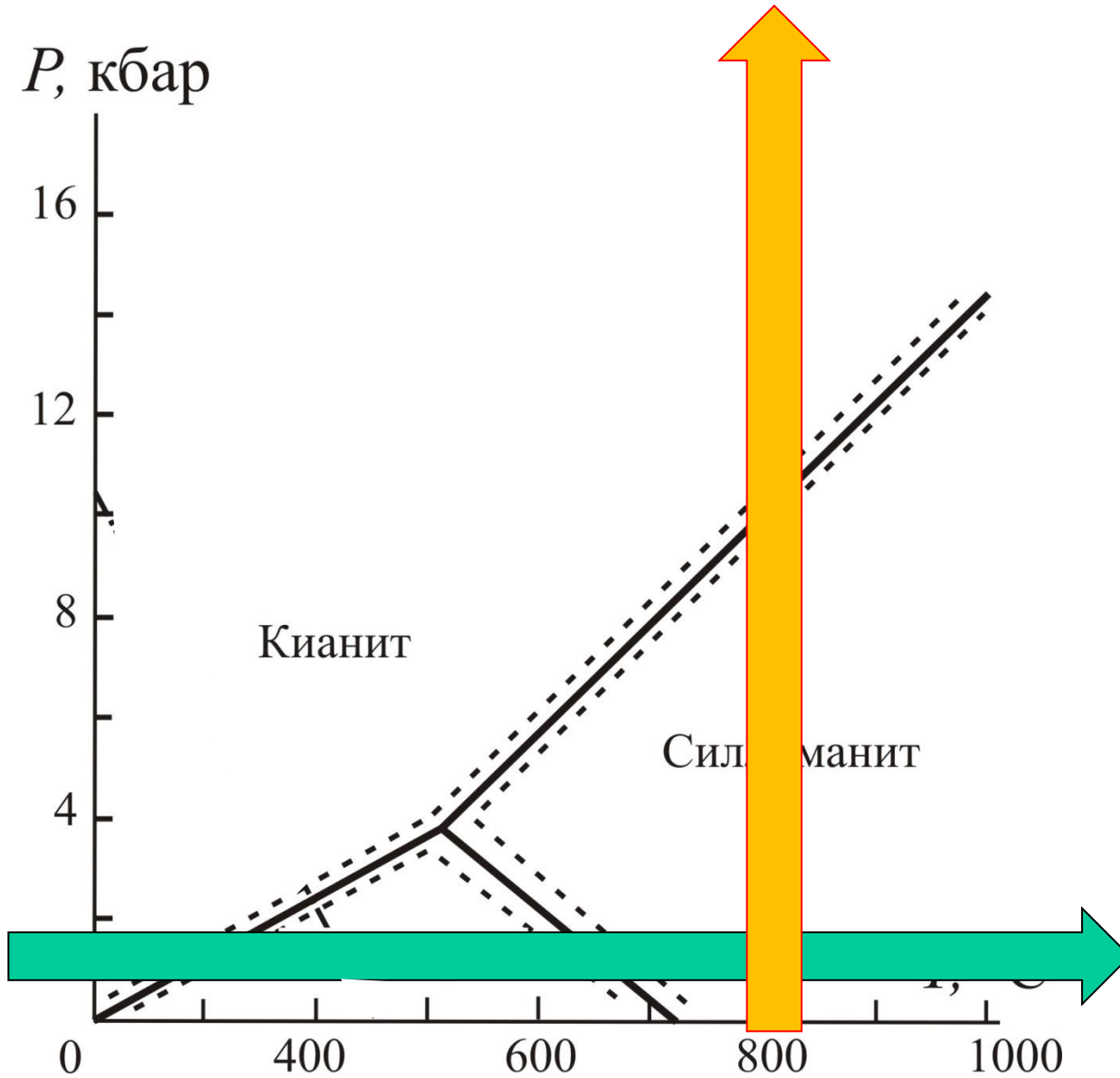
- В трех модификациях Al_2SiO_5 (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

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

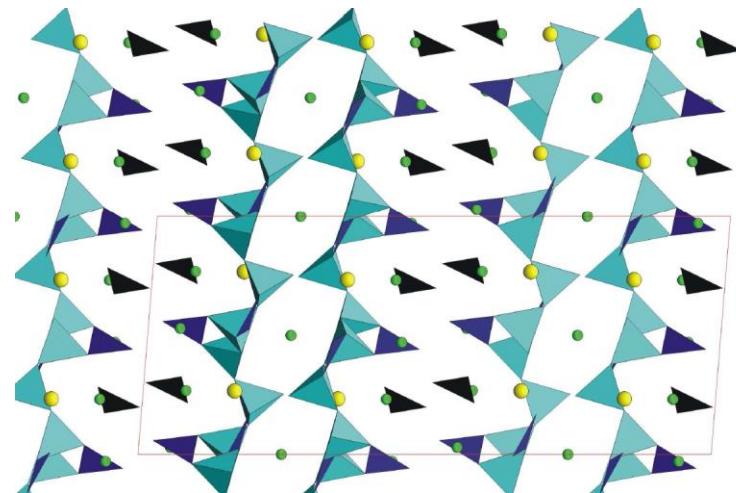


1-ое правило Полинга



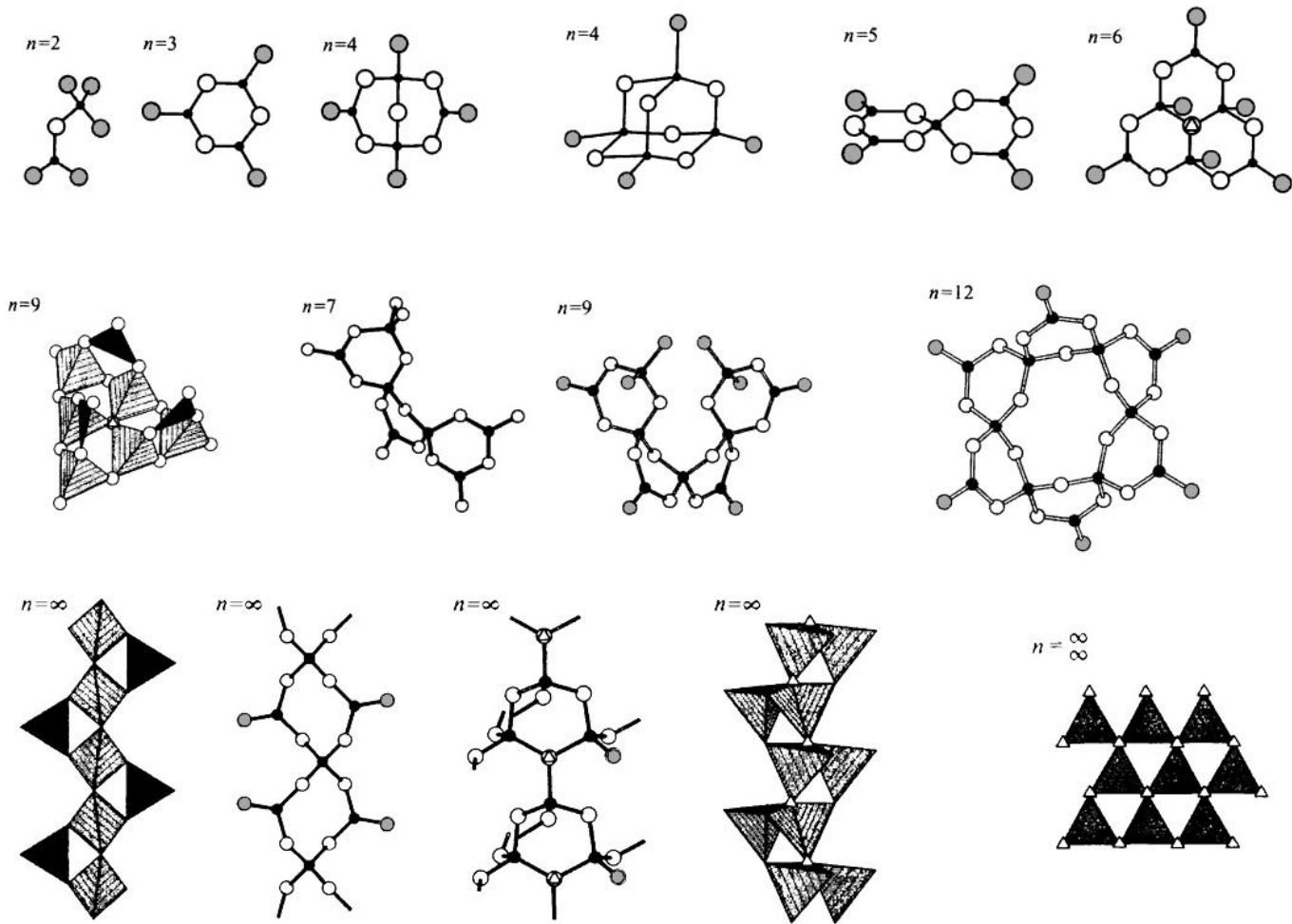
1-ое правило Полинга

- 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

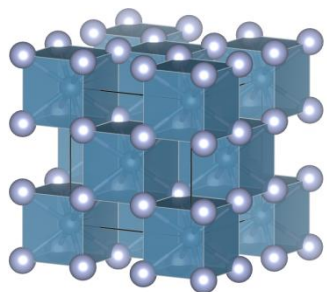
Поэтому переход к октаэдрической координации кремния возможен лишь при существенном росте давления (так, переход коэсит – стишовит осуществляется при $P=8$ ГПа, соответствующему глубине ~ 130 км в недрах Земли). Таким образом, соединения германия как бы «имитируют» поведение аналогичных соединений кремния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

1-ое правило Полинга

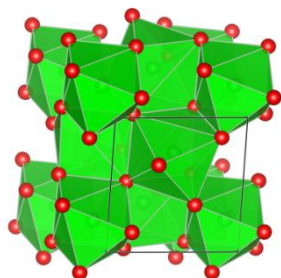
Все приведенные выше примеры подчеркивают исключительную важность первого правила Полинга для выбора той или иной координации катиона и, следовательно, формирования морфотропного ряда для соединений с определенной стехиометрической формулой. Например, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой 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)

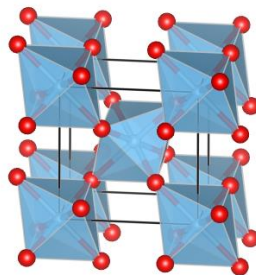
Морфотропный ряд оксидов MO_2



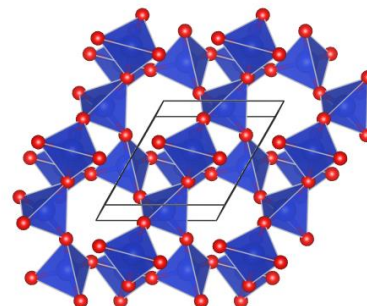
СТ
флюорита
КЧ = 8 : 4
 ThO_2 (0.70)



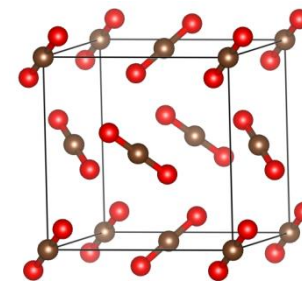
СТ
бадделеита
КЧ = 7 : 3,4
 ZrO_2 (0.60)



СТ
рутила
КЧ = 6 : 3
 TiO_2 (0.47)



СТ
кварца
КЧ = 4 : 2
 SiO_2 (0.29)



СТ
углекислоты
КЧ = 2 : 1
 CO_2 (0.11)

Изменение структурного типа с уменьшением радиуса катиона

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