

Лекция 8

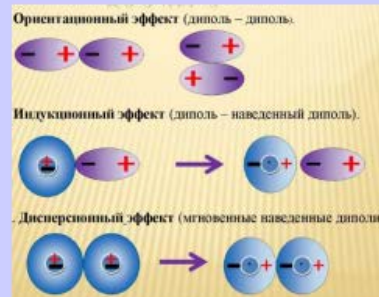
Металлическая связь

Структуры металлов



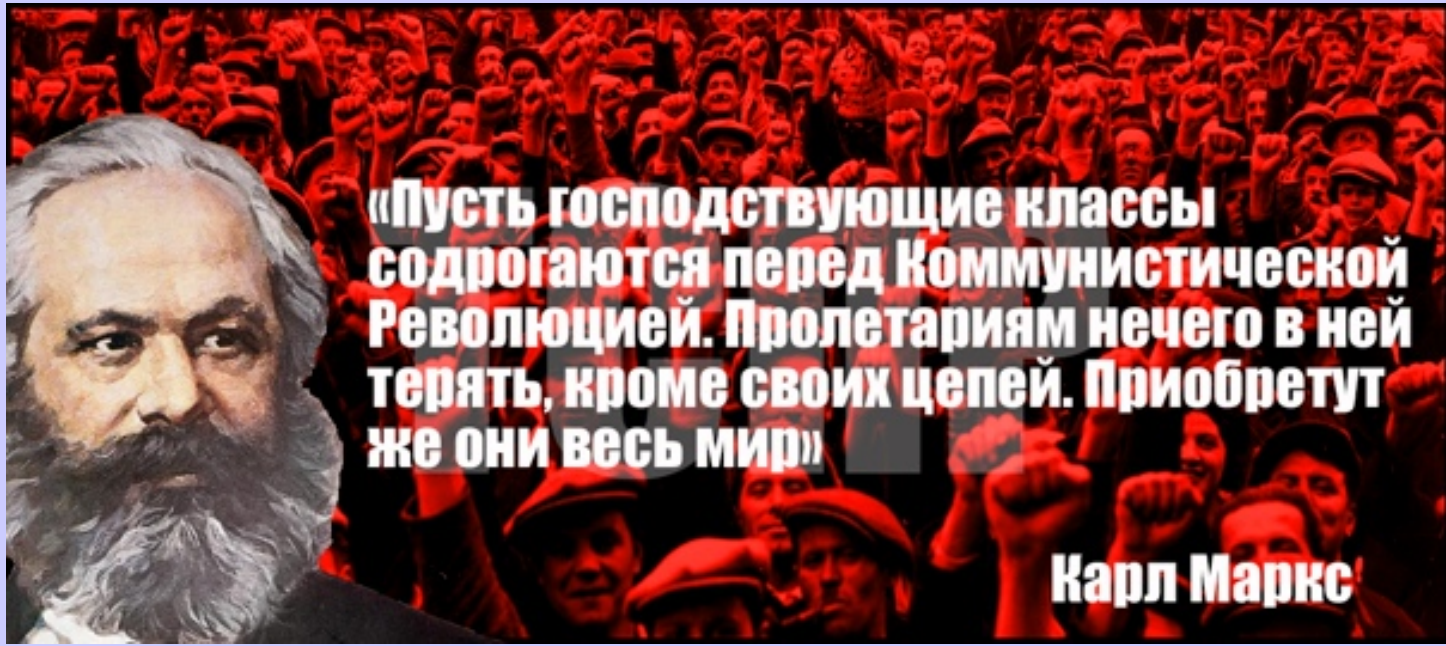
В-д-В связь

Водородная связь



Металлическая связь

- Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно **заряженные остовы атомов (пролетарии)** «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**

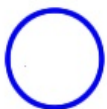


Металлическая связь
ненаправленная
и ненасыщаемая

Легенда:



КПУ



ГПУ



ОЦК

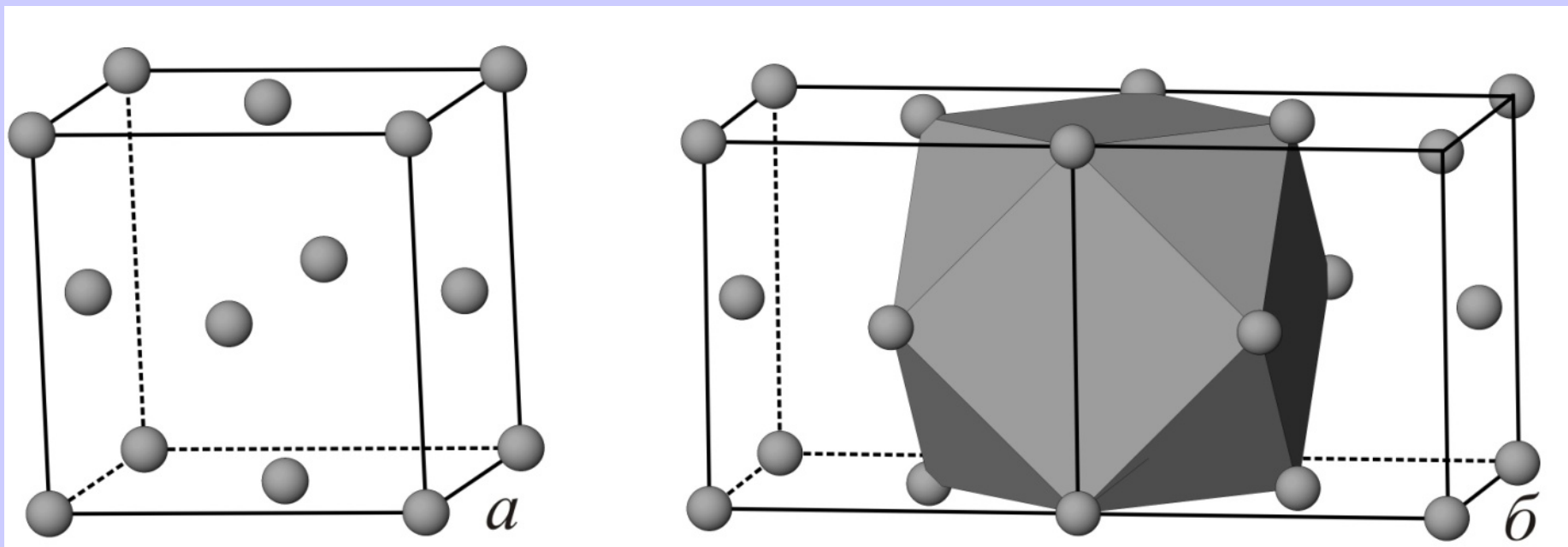


Многослойные упаковки



Другие структуры

Стабильные при стандартных условиях кристаллические структуры элементов-металлов Периодической системы



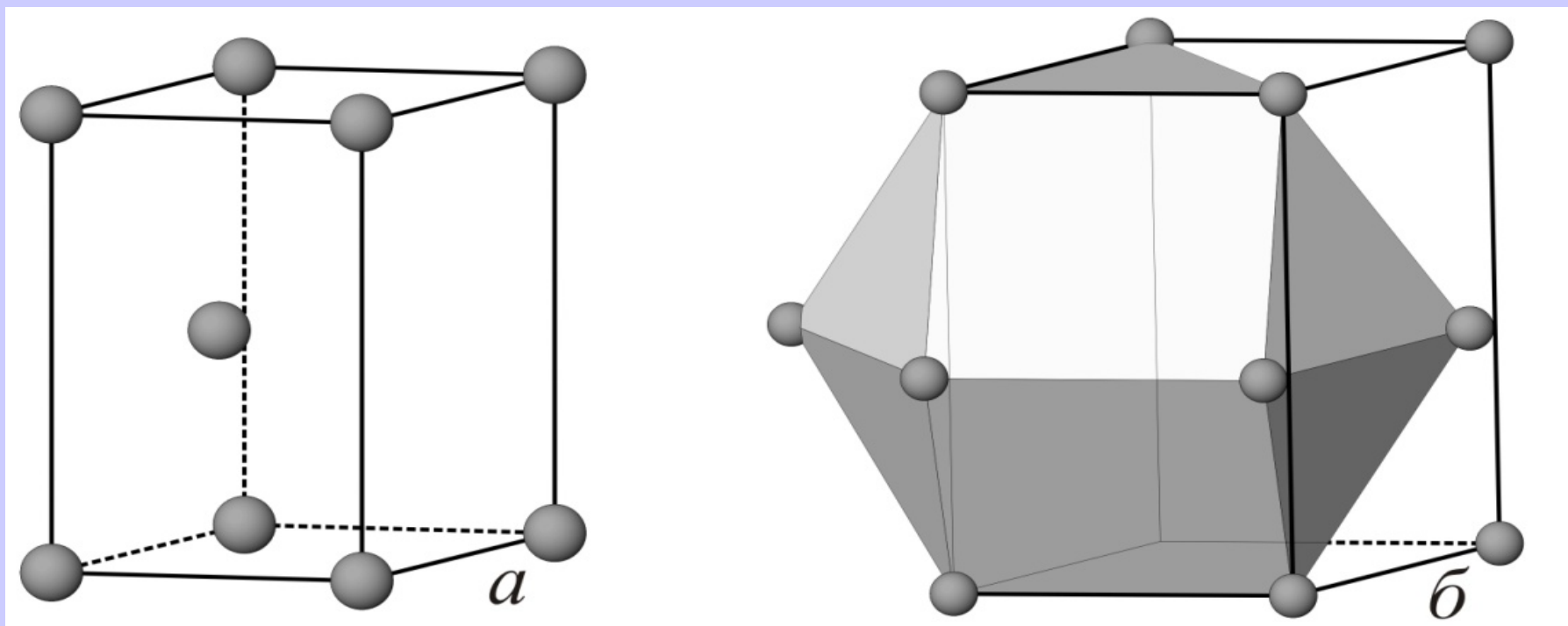
1) CT **Cu** ($\Gamma\text{ЦК}$)

Ag; код =52257; $a= 4,0855 \text{ \AA}$	Ne; код =24602 ; $a= 4,52 \text{ \AA}$
Al; код =53774; $a= 4,046 \text{ \AA}$	Ni; код =41508; $a= 3,45 \text{ \AA}$
Ar; код =24788; $a= 5,256 \text{ \AA}$	Pb; код =52253; $a= 4,9496 \text{ \AA}$
Au; код =52249; $a= 4,0781 \text{ \AA}$	Pd; код =64914; $a= 3,991 \text{ \AA}$
Ca; код =44348; $a= 5,5884 \text{ \AA}$	Pt; код =41525; $a= 3,97 \text{ \AA}$
Ce; код =150482; $a= 5,14 \text{ \AA}$	Rh; код =52252; $a= 3,8043 \text{ \AA}$
Cu ; код =52256; $a= 3,615 \text{ \AA}$	Sr; код =77368; $a= 6,061 \text{ \AA}$
Fe(γ); код =53449; $a= 3,6544 \text{ \AA}$	Th; код =53787; $a= 5,12 \text{ \AA}$
Ir; код =53813; $a= 3,815 \text{ \AA}$	Xe; код =43428; $a= 6,1317 \text{ \AA}$
Kr; код =43726; $a= 5,638 \text{ \AA}$	Yb; код =653477; $a= 5,4847 \text{ \AA}$

[karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html](https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html) - крупнейшая в мире база данных достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. База данных создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ (Германия) и в настоящее время содержит около двухсот тысяч расшифрованных кристаллических структур неорганических соединений. Обновления базы проводятся дважды в год (весной и осенью), когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников. Ежегодно к ICSD добавляется около 6000 структур.

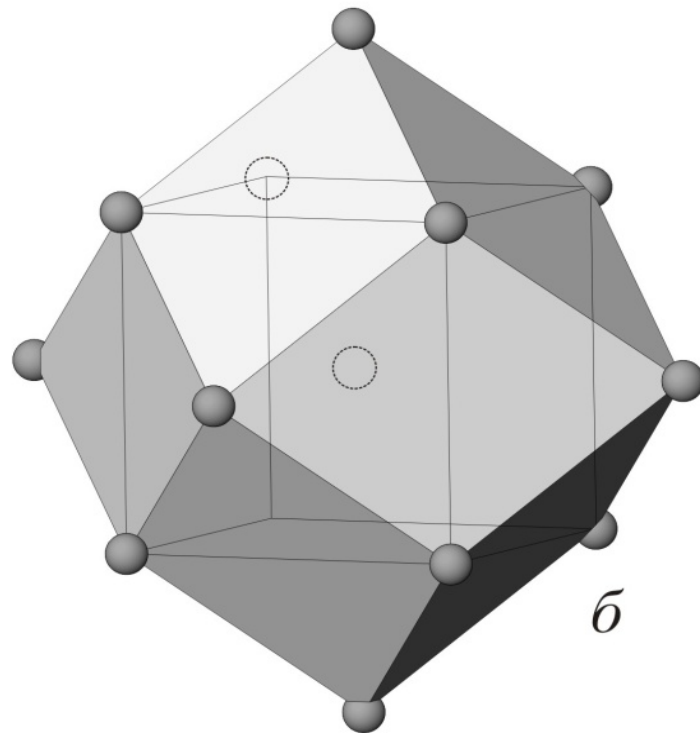
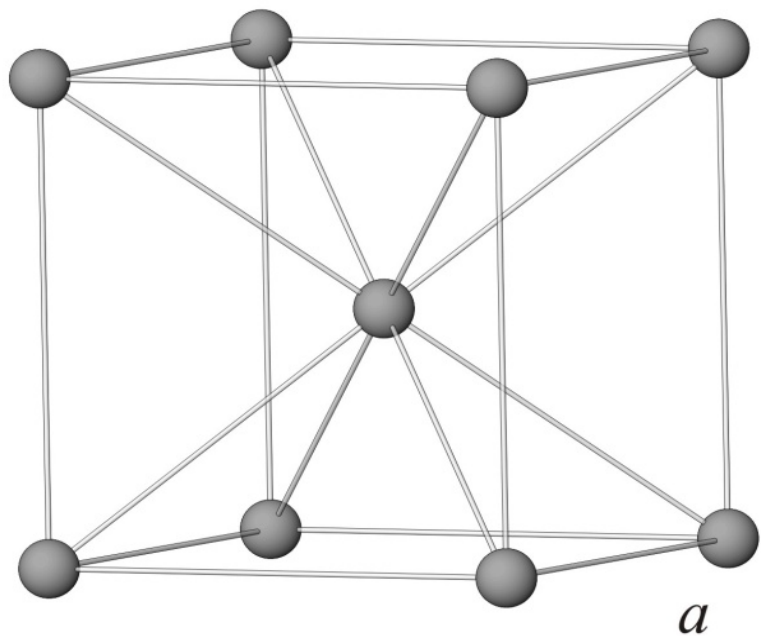
Оконный интерфейс ICSD современен, прост в использовании и обеспечивает разнообразные возможности поиска необходимой информации. Каждый набор данных содержит полную информацию о структуре неорганического кристаллического соединения. Карточка содержит также библиографическую информацию о структуре и, в большинстве случаев, также ссылку на соответствующий полнотекстовый первоисточник информации. Возможен поиск по физическим и химическим свойствам соединения.

The screenshot displays the 'Search ICSD' web interface. At the top, there are tabs for 'Chemistry', 'Crystal Data', 'Reduced Cell', 'Symmetry', and 'Reference'. The main area features a periodic table where elements are color-coded: green for H, D, T, Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, B, C, N, O, F, Ne, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, and Lr. A search box at the top right contains the text 'MET TRM NOM TRU ALE CHA'. To the right of the periodic table, there are search filters: 'AND' (selected) and 'OR', 'Element Count' (a range selector), 'Element Subscript' (a range selector), and 'Oxidation State' (a range selector). Below these filters is a 'Selected Elements' section with a text box and a 'Search' button. At the bottom, there are 'Reset' and 'Clear Page' buttons.



2) СТ Mg (ГПУ- плотнейшая
гексагональная упаковка

Формула	ICSD код	a , Å	c , Å	c/a
Ru	40354	2,7508	4,2819	1,557
Be	1425	2,2858	3,5843	1,568
Ho	56226	3,5773	5,6158	1,570
Er	53387	3,5588	5,5874	1,570
Y	660002	3,6474	5,7306	1,571
Tm	43584	3,5372	5,5619	1,572
Dy	53357	3,5903	5,6475	1,573
Mg	52260	3,3085	5,2106	1,575
Os	40323	2,724	4,295	1,577
Tb	52495	3,601	5,6936	1,581
Lu	44909	3,5031	5,5509	1,585
Ti	43416	2,95111	4,68433	1,587
Gd	43579	3,631	5,777	1,591
Zr	53785	3,23	5,14	1,591
Sc	52411	3,3088	5,268	1,592
Tl	77372	3,4566	5,5248	1,598
Tc	52498	2,743	4,4	1,604
He	44396	3,531	5,693	1,612
Re	40355	2,76	4,458	1,615
Ce	53776	3,66	5,92	1,617
Co	53806	2,514	4,105	1,633
Hf	53786	3,32	5,46	1,645
Zn	53769	2,67	4,966	1,860
Cd	53770	2,966	5,606	1,890



3) СТ α -Fe
 (ОЦК- объемноцентрированная
 кубическая упаковка)

Li; код =53752; $a= 3,507 \text{ \AA}$	Cr; код =44731; $a= 2,88494 \text{ \AA}$
Na; код =44757; $a= 4,235 \text{ \AA}$	V; код =151408; $a= 3,0338 \text{ \AA}$
K; код =53754; $a= 5,21 \text{ \AA}$	Nb; код =151406; $a= 3,2941 \text{ \AA}$
Rb; код =44755; $a= 5,605 \text{ \AA}$	Ta; код =151407; $a= 3,2959 \text{ \AA}$
Cs; код =44754; $a= 6,067 \text{ \AA}$	Mo; код =643959; $a= 3,1403 \text{ \AA}$
Ba; код =44719; $a= 5,01 \text{ \AA}$	W; код =653433; $a= 3,1585 \text{ \AA}$
Fe; код =52258; $a= 2,8665 \text{ \AA}$	Eu; код =44498; $a= 4,582 \text{ \AA}$

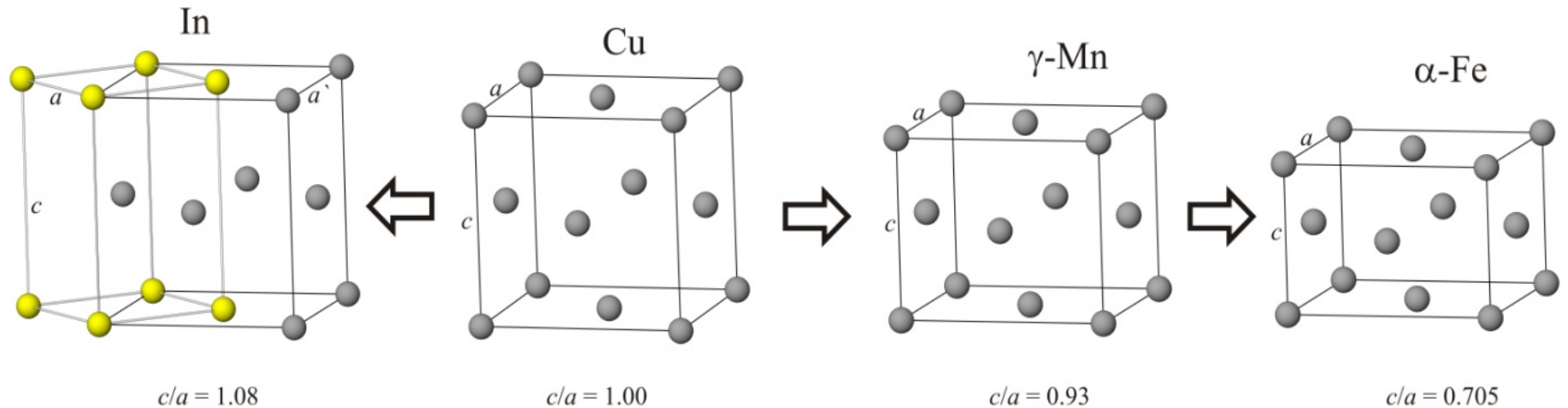
Структуры с многослойными упаковками

Формула	ПУ	ICSD код	a , Å	c , Å
La	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	641380	3,77	12,159
Pr	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	649183	3,672	11,834
Nd	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	645585	3,658	11,799
Am	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	609752	3,473	11,232
Cm	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	622376	3,52	11,356
Bk	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	617264	3,412	11,06
Cf	4 ($\kappa\epsilon$) ₂	622351	3,38	11,025
Sm	9 ($\kappa\epsilon\epsilon$) ₃	76031	3,621	26,25

**Переход к
металлической связи
от ковалентной**

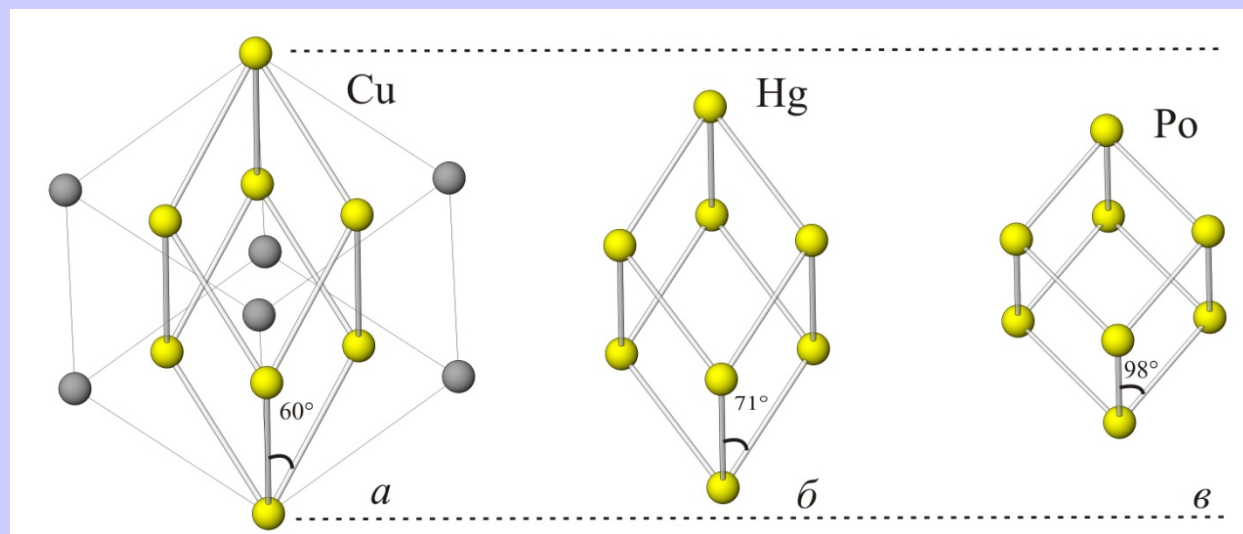
Переход к металлической связи от ковалентной

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

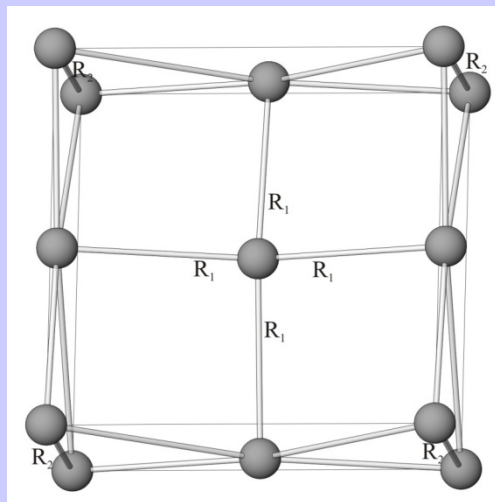


Структура
ртути в
сравнении со
структурой
меди

(увеличение КЧ)



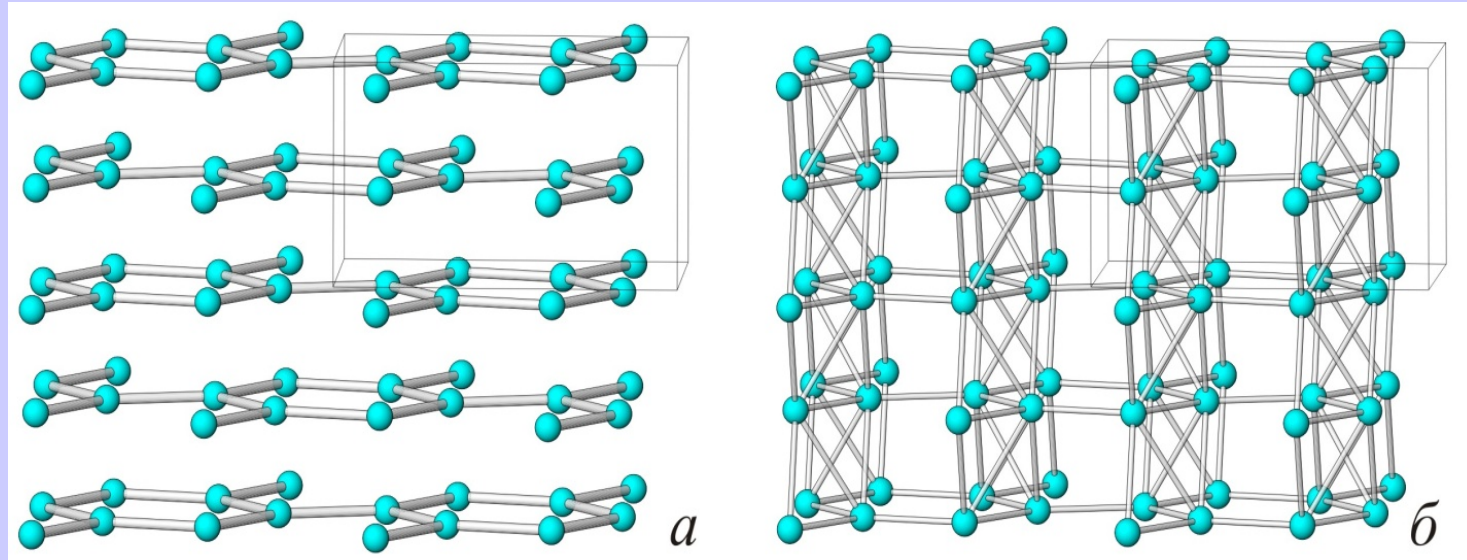
Переход от металлической связи к ковалентной



Структура белого
олова

В результате «сжатия» СТ алмаза тетраэдр сильно сплющивается, и кроме четырех атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще два атома вдоль оси L_4 . Четыре кратчайших расстояния Sn-Sn равны 3,03 Å, два следующих 3,18Å и еще четыре соседа располагаются на расстояниях 3,76Å, отличающихся от самых коротких на 20%. Итак, координационное число белого Sn может быть представлено в виде $4+2+4=10$.

Переход от металлической связи к ковалентной



Своеобразной ромбической (псевдотетрагональной) структурой отличается кристаллический **галлий**. Формально в нем можно выделить искаженные графитоподобные слои с тремя ближайшими соседями, однако в отличие от графита кратчайшие расстояния между атомами в слое (в среднем 2,62 Å) лишь немного меньше, чем между «слоями» (в среднем 2,76 Å). За счет соседних слоев КЧ становится равным 7, и структуру в общем нельзя рассматривать как слоистую.

Переход от металлической связи к ковалентной

Кристалл	R_1 (КЧ ₁)	R_2 (КЧ ₂)	R_2/R_1	КЧ ₁ +КЧ ₂
S	2,02 (2 - в кольце)	3,30 (4 между кольцами)	1,63	6
Se	2,36 (2 - в цепи)	3,21 (4 между цепями)	1,36	6
Te	2,84 (2 - в цепи)	3,39 (4 между цепями)	1,19	6
Po	3,36 (6)	4,40 (6)	1,31	12

В ряду S-Te (Po) происходит переход от типично молекулярной структуры ромбической серы (молекула S₈ с расстоянием S-S внутри молекулы 2,11, а между ними 3,27 Å) до структуры полуметаллического полония, близкой к структурному типу ртути (КЧ = 6), описанному выше как искажение плотнейшей кубической упаковки

Переход от металлической связи к ковалентной

Кристалл	R_1 (КЧ ₁)	R_2 (КЧ ₂)	R_2/R_1	$\frac{\text{КЧ}_1 + \text{КЧ}_2}{\text{Ч}_2}$
As	2,51 (3 – в слое)	3,15 (3 – между слоями)	1,25	6
Sb	2,87 (3 – в слое)	3,37 (3 – между слоями)	1,17	6
Bi	3,10 (3 – в слое)	3,47 (3 – между слоями)	1,12	6

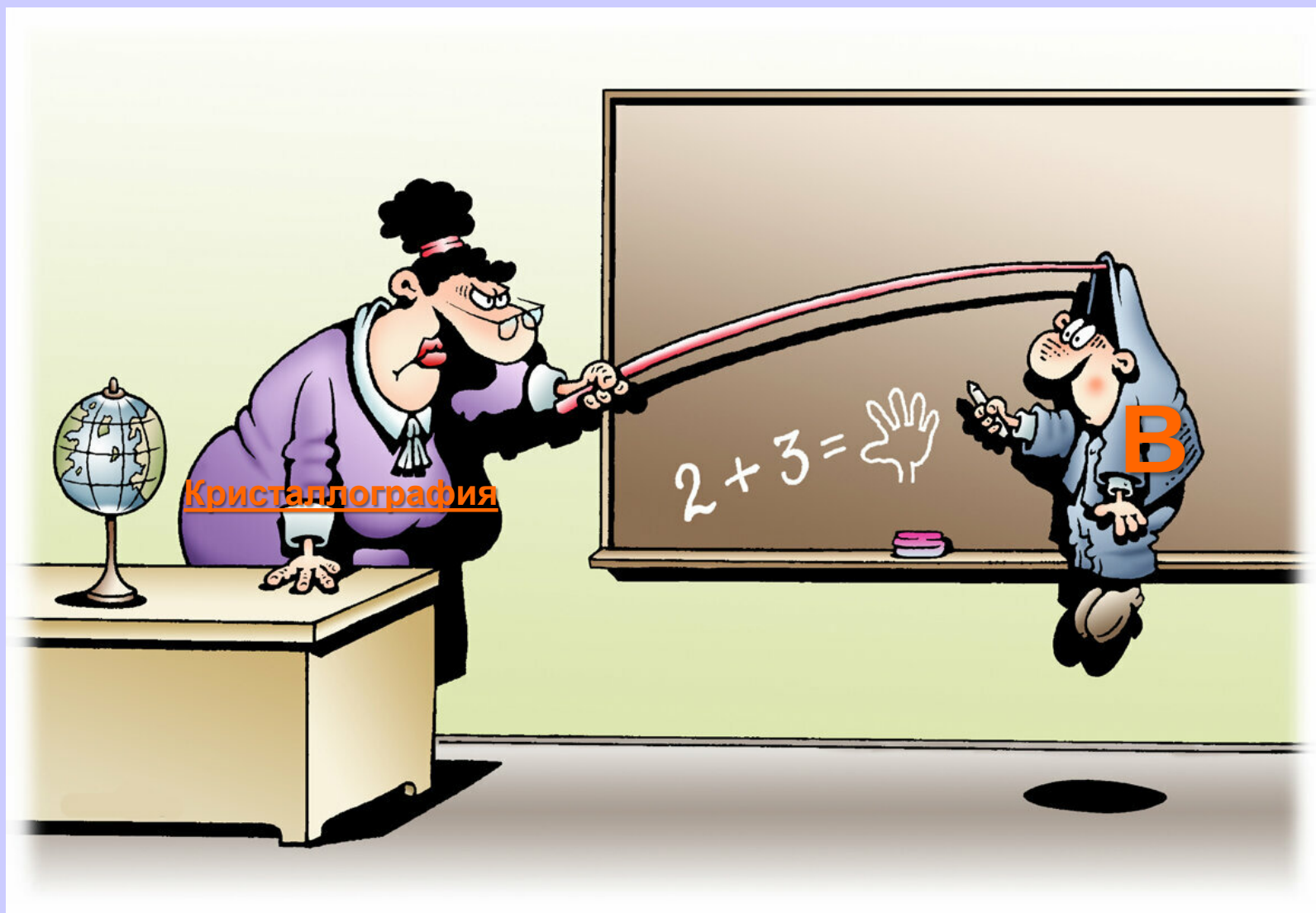
Разница в расстояниях внутри слоя и между слоями постепенно уменьшается, и в случае полуметаллического **Bi** составляет лишь 12 %

Переход от металлической связи к ковалентной

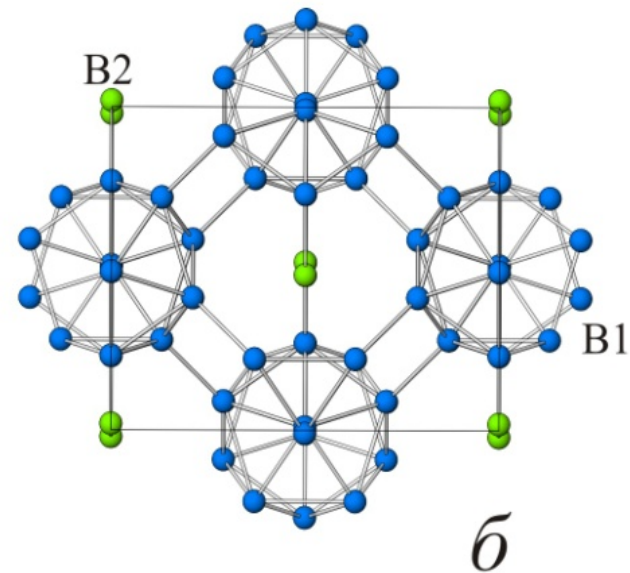
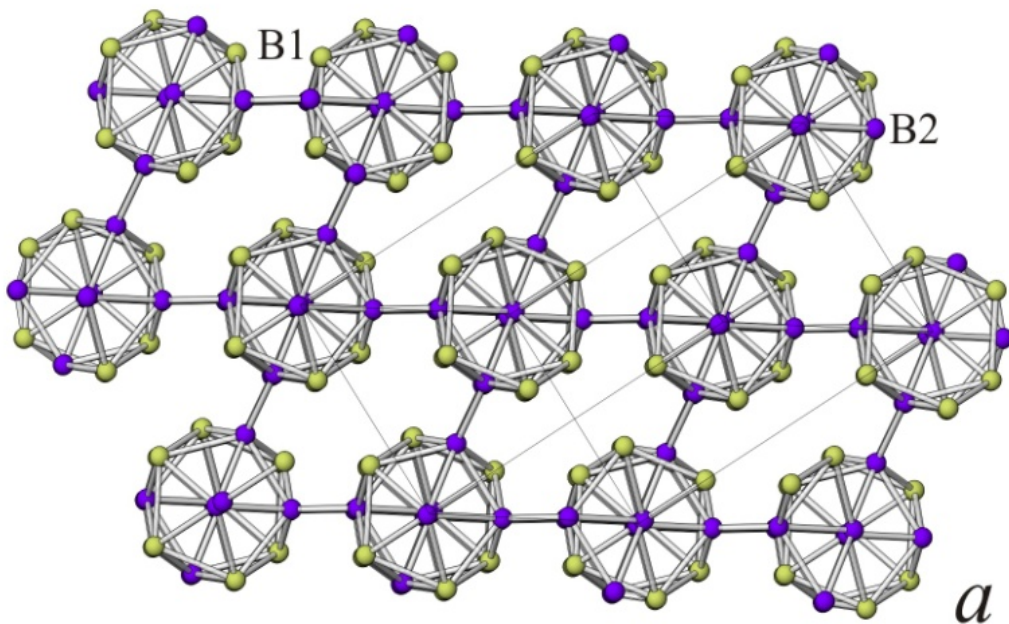
В целом, благодаря усилению металлических свойств сверху вниз и справа налево в Периодической Системе, полуметаллы (металлоиды) образуют *диагональный пояс*, передвигаясь от третьей (В, Ga), к четвертой (β -Sn), пятой (Sb, Bi) и шестой (Ta, Po) группам. Слева от них располагаются типичные металлы, а справа – неметаллы.

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



Бор не учил кристаллографию... в этом его проблемы



Кристаллические структуры бора:

а) α -B модификация б) γ -B₂₈ модификация

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

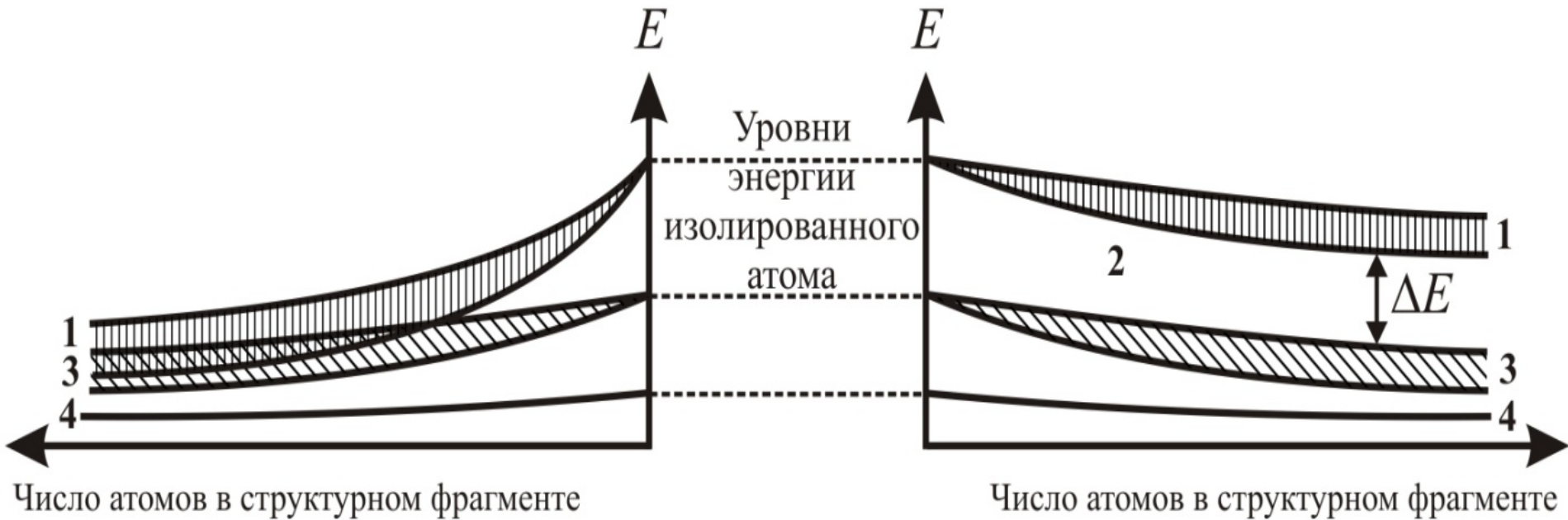


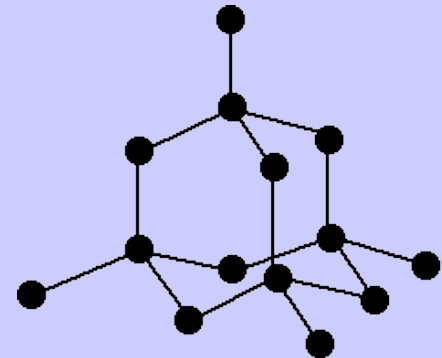
Схема взаимного расположения энергетических зон:
слева - металл, справа - полупроводник или диэлектрик;
1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона,
3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень,
 ΔE – ширина запрещенной зоны (2)

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. При -33°C скорость превращений становится максимальной. Причём соприкосновение серого олова и белого приводит к «заражению» последнего.

«Оловянная чума».



Хрупкий неметалл.

Кстати, почему? Это же структура алмаза!

металл

Сказки интернета



Гроза 12-ого года настала...
Кто тут нам помог?
Остервененье ли народа?
Барклай? Зима?
Иль русский бог?





*Но бог помог - стал ропот ниже,
И скоро силою вещей
Мы очутились в Париже,
А русский царь главой царей.*

Какие 2 вывода из этого отрывка Евгения Онегина
можно сделать?

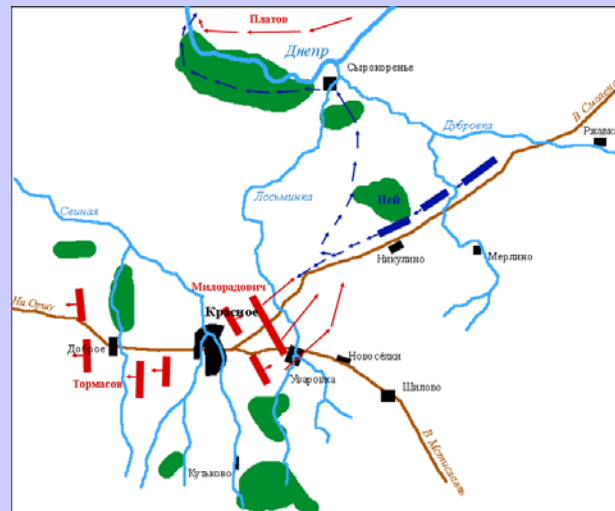
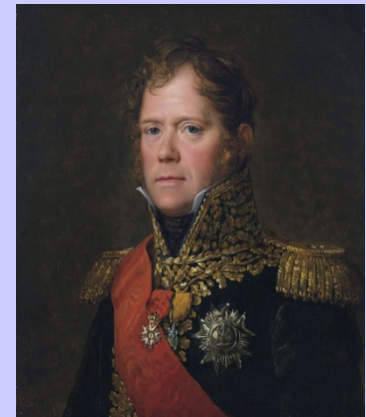
- 1) Пушкин не изучал в царскосельском лицее кристаллохимию,
иначе точно бы придумал рифму про
 β - α оловянный переход...*
- 2) Полиморфные переходы **якобы** творят историю государств и
континентов. Отнесемся к ним уважительно.
(Но преувеличивать нужно в меру.. – до Смоленска было не особо
холодно, кстати)*

К слову, о водородной связи (сегодня чуть позже)

Сражение под Красным 15-18 ноября 1812 г.

Есть показания о командовании Нея в критический момент. Нея сказал своим офицерам: *«Продвигаться сквозь лес! Нет дорог? Продвигаться без дорог! Идти к Днепру и перейти через Днепр! Река ещё не совсем замёрзла? Замёрзнет! Мари!»*

Нея с остатком корпуса в 3 тысячи человек ушёл на север **и по тонкому льду переправился через Днепр, потеряв множество людей утонувшими в полыньях.** Преследуемый казаками, он добрался 20 ноября до расположения Наполеона в Орше, сохранив лишь **500 - 600 человек.**



Мишель Ней (1769 – 1815)



Когда Наполеон возвратился с острова Эльбы, Ней перешёл на сторону Наполеона. При открытии кампании 1815 года Ней из рук Наполеона принял начальство над 1-м и 2-м корпусами. При Ватерлоо с большой храбростью руководил центром.

Под ним было убито пять лошадей, но Ней в изодранном мундире, с лицом, почерневшим от пороховой гари, всё ещё пытался собрать оставшихся солдат для атаки с криком: «Смотрите, как умирает маршал Франции!». Был арестован 19 августа и привезён в Париж. 7 декабря 1815 года Ней был расстрелян. Своим расстрелом руководил сам.



Михаил Милорадович (1771 – 1825)



Милорадович разрешил врачам извлечь пулю, пробившую ему лёгкое и увидев, что она выпущена из пистолета, он воскликнул: «О, слава Богу! Это пуля не солдатская! Теперь я совершенно счастлив!».

Перед самой смертью он продиктовал свою последнюю волю. Среди прочего там значилось: «Прошу Государя Императора, если то возможно, отпустить на волю всех моих людей и крестьян». Всего по завещанию Милорадовича были освобождены от крепостной зависимости порядка 1500 душ.



Еще один интернет-миф про оловянную чуму (это уже вранье
полное) – источник <http://ru.wikipedia.org/wiki>

«Оловянная чума» — одна из причин гибели экспедиции Скотта к Южному полюсу в 1912 г. Она осталась без горючего из-за того, что топливо просочилось через запаянные оловом баки



Роберт Фалкон Скотт
англ. Robert Falcon Scott



17 января 1912 года.



Рӯаль Амундсен



14 декабря 1911 года.



Осмелимся заверить, что если эти факты даже и имели место в действительности, то они явились абсолютно *третьестепенными по отношению к истинным причинам развития этих исторических событий*; они не оказали (и не могли оказать) абсолютно никакого влияния на их общий ход. Заинтересовавшимся читателям стоит порекомендовать обратиться к серьезным первоисточникам, таким как

- Тарле Е.В. «Нашествие Наполеона на Россию», Воениздат, 1992
- Болотников Н.Я., ред. «Последняя экспедиция Скотта», Географгиз, 1955
-

и меньше доверять открытым непроверенным источникам информации.

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

- Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости. Этому случаю отвечает образование *диэлектриков* и *полупроводников*. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF_2 (12 эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз (5,3 эВ).
- На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ).
- Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), Si (1,12), AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ).



Еще типичные полупроводники

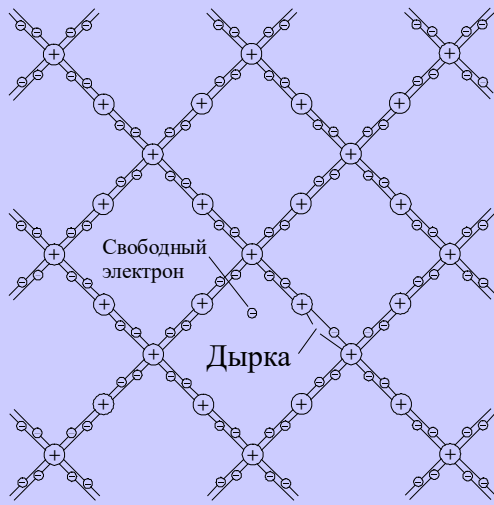


$$\Delta E \text{ в Ge} = (0,75 \text{ эВ}),$$
$$\Delta E \text{ в Si} = (1,12 \text{ эВ})$$

В кристалле полупроводника имеется два рода заряда

Они способны создавать в кристалле полупроводника электрический ток. Такой механизм проводимости называется **электронно-дырочной проводимостью** или **собственной проводимостью**.

Полупроводники



Электропроводность чистых (без примесей) полупроводников невелика из-за относительно небольшого содержания в них свободных электронов и дырок (концентрация дефектов $\sim 10^{-5}$).

Ситуация меняется, если в кристалл чистого полупроводника добавить незначительное количество атомов другого элемента с большей или меньшей валентностью атомов.

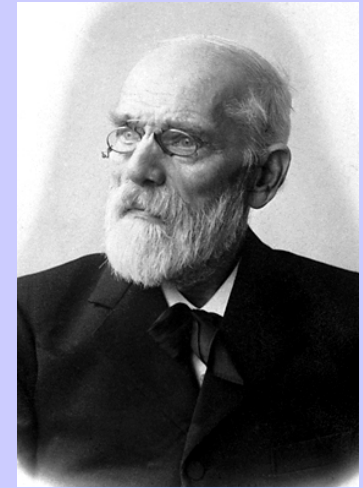
Возникает **Примесная проводимость**

Ge (примесь Sb) — избыток e^- — электронная или проводимость *n-типа*.

Ge (примесь In) — недостаток e^- — дырочная или проводимость *p-типа*

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

В 1878 г. голландский физик Йоханнес Ван-дер-Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами.



Силы Ван дер Ваальса действуют 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 (1927-1930)

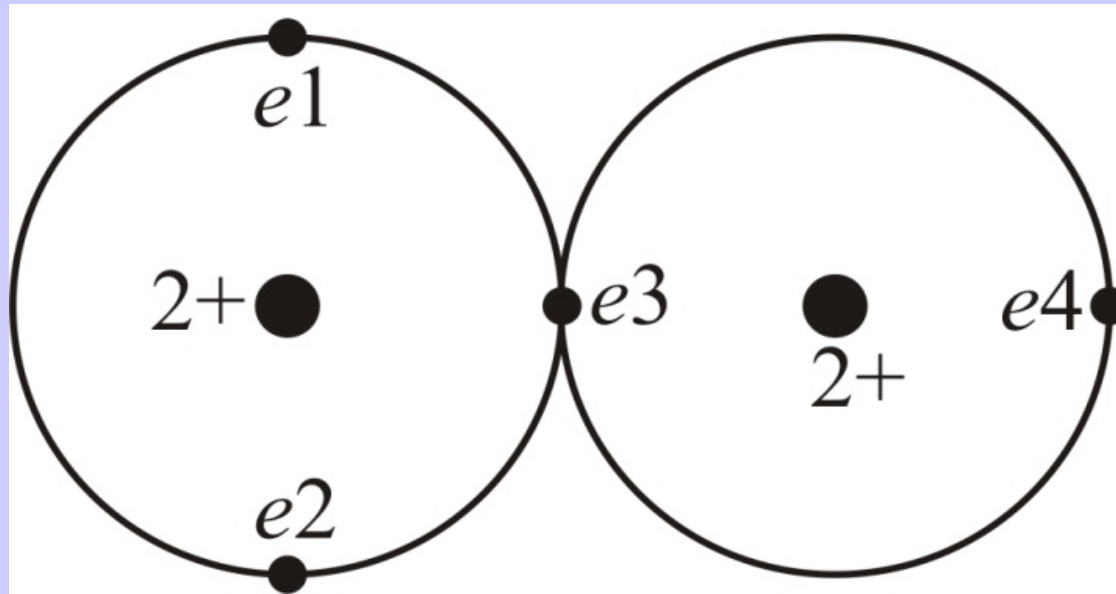
Ранняя работа Лондона

Heitler W., London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik (нем.) // Zeitschrift für Physik : 1927. Н. 44. S. 455-472.



написанная совместно с Вальтером Гайтлером, являлась первой в мире статьей по квантовой химии. В статье впервые была правильно объяснена связь в гомоядерных молекулах, таких как H_2 .

В 1930 году он дает объяснение взаимодействию между атомами двух инертных газов, которое состоит в притяжении на больших расстояниях, и в отталкивании на малых.



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 и отталкивания.

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!!

Атомы инертных газов не могут образовать между собой ковалентные связи из-за того, что переход к валентному состоянию требовал бы затраты слишком большой энергии. Однако известно, что 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)
- В 60-х годах прошлого века были открыты соединения тяжелых инертных газов типа XeF_2 , XeF_4 , XeO_4 , благодаря чему представления об их валентности были расширены.

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

Энергия сцепления молекулярных кристаллов, ккал/моль

Кристалл	U выч	U эксп	Кристалл	U выч	U эксп
He	0.07	-	N ₂	1.59	1,86
Ne	0.39	0.46	O ₂	1.46	2.06
Ar	1.77	1.87	Cl ₂	7.0	6.4
Kr	3.0	2.85	CH ₄	2.42	2.70
Xe	3.8	3.85	CO	1.82	2.09

Диполь-дипольные взаимодействия

Иногда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями

Силы, действующие между диполями, называются *ориентационными*

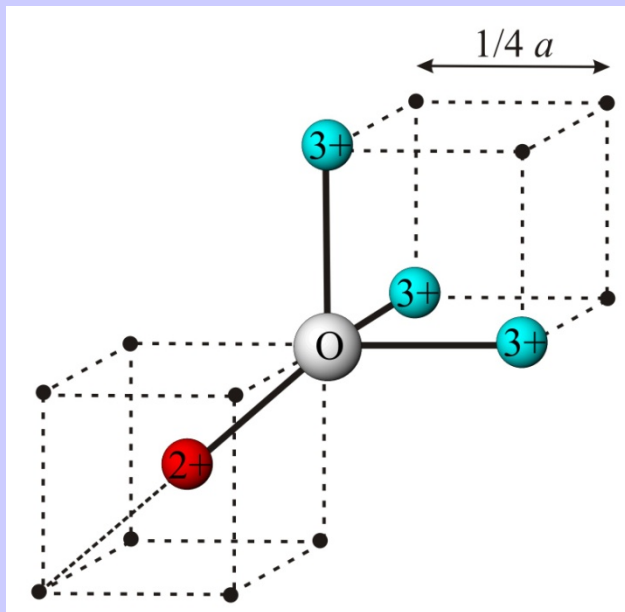
В 1929 г. П. Дебай показал, что диполь может *индуцировать* в другой молекуле другой диполь. Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними



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,

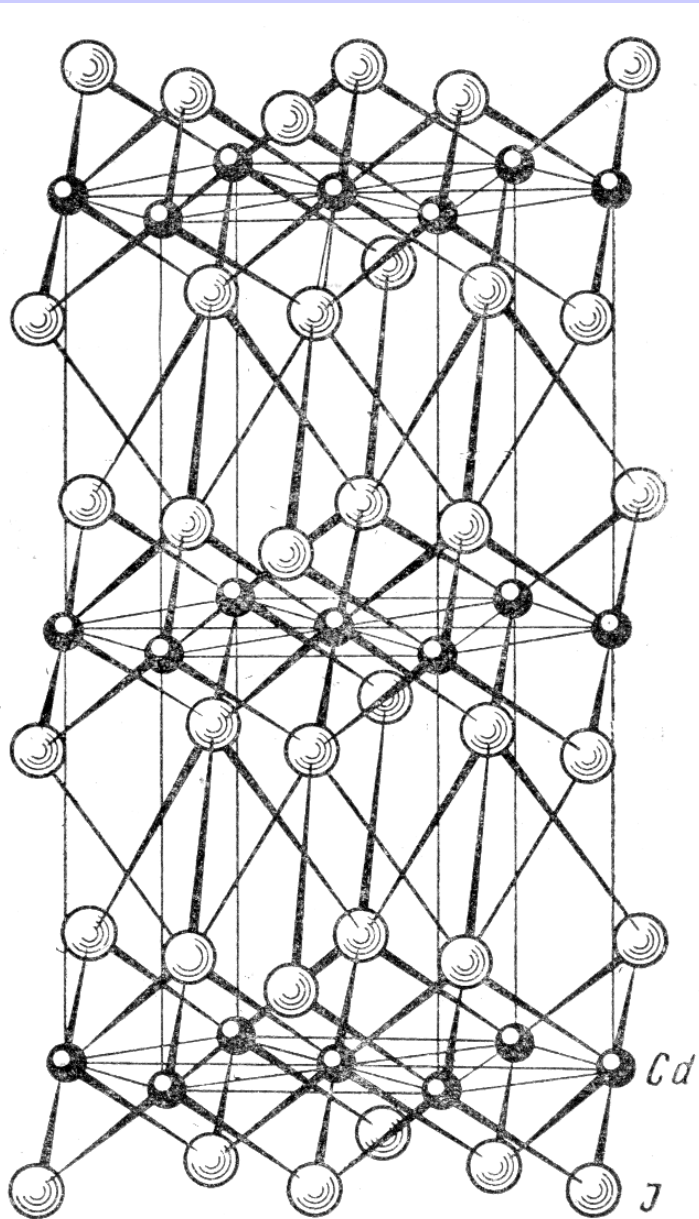
В - октаэдрический катионы

ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Расчеты показывают, что для нормальной структуры кислородной шпинели энергия анионной поляризации составляет около 6% полной энергии структуры. Почти 2% - вклад поляризации кислорода в энергию структуры рутила TiO_2 (для фторидов ZnF_2 , MnF_2 со структурой типа рутила он составляет около 0,4%). Для корунда Al_2O_3 добавка к энергии решетки за счет анионной поляризации около 0,7%.

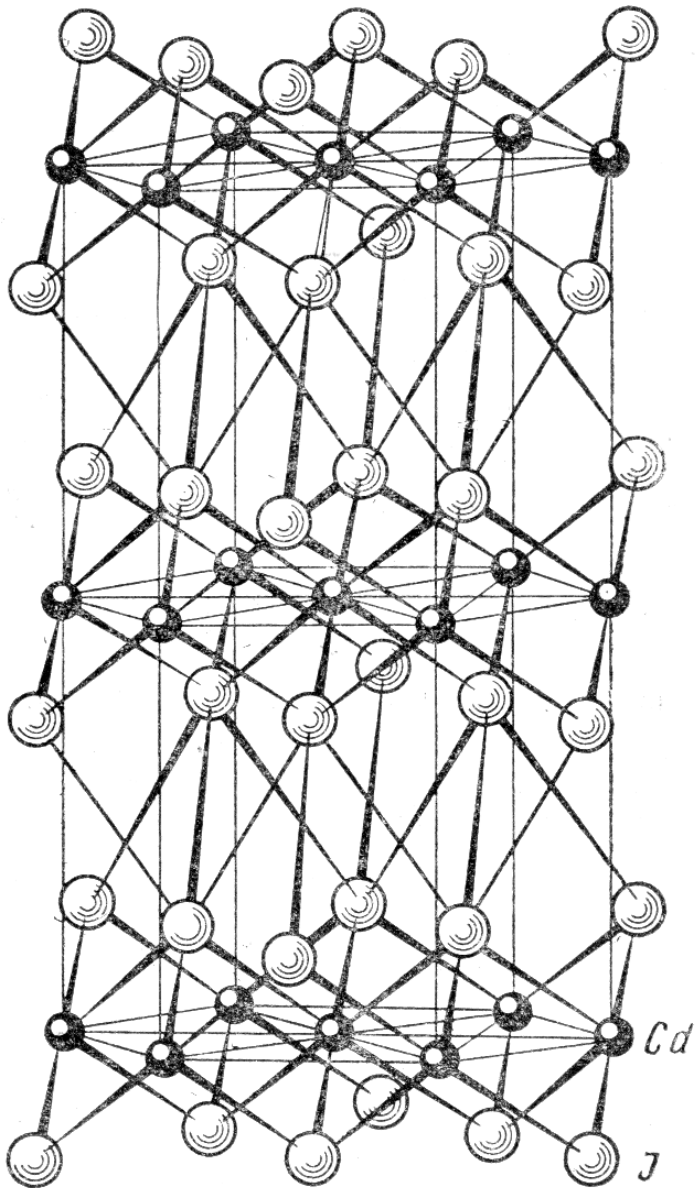
АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



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



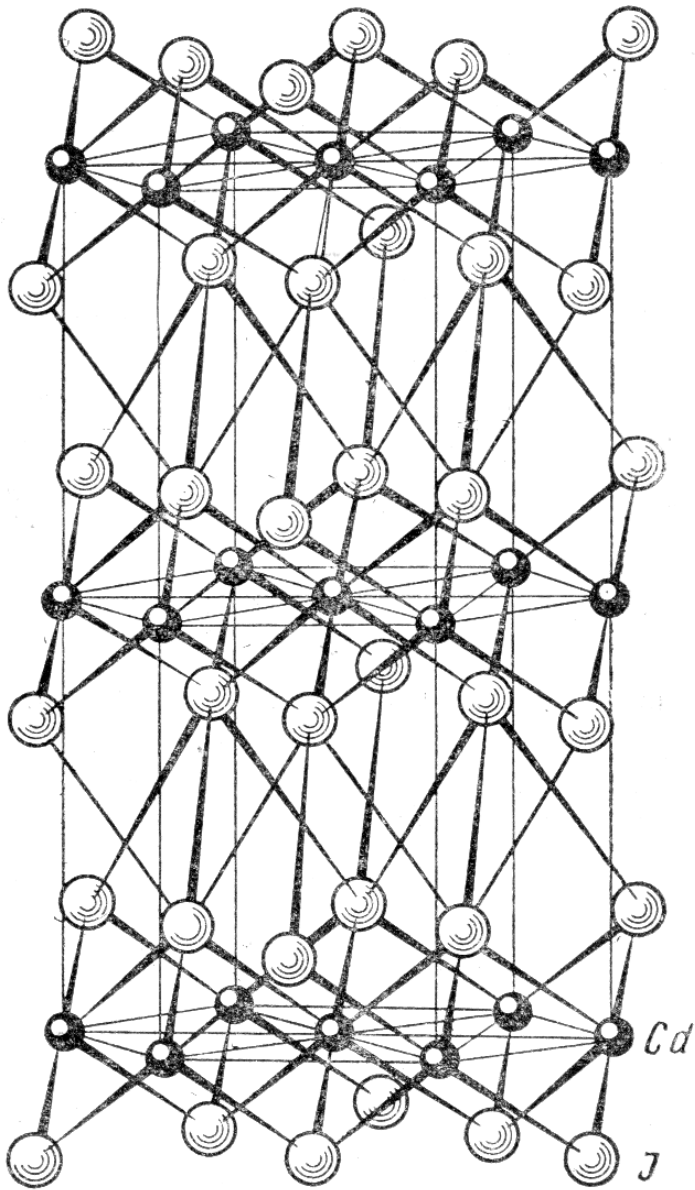
АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



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

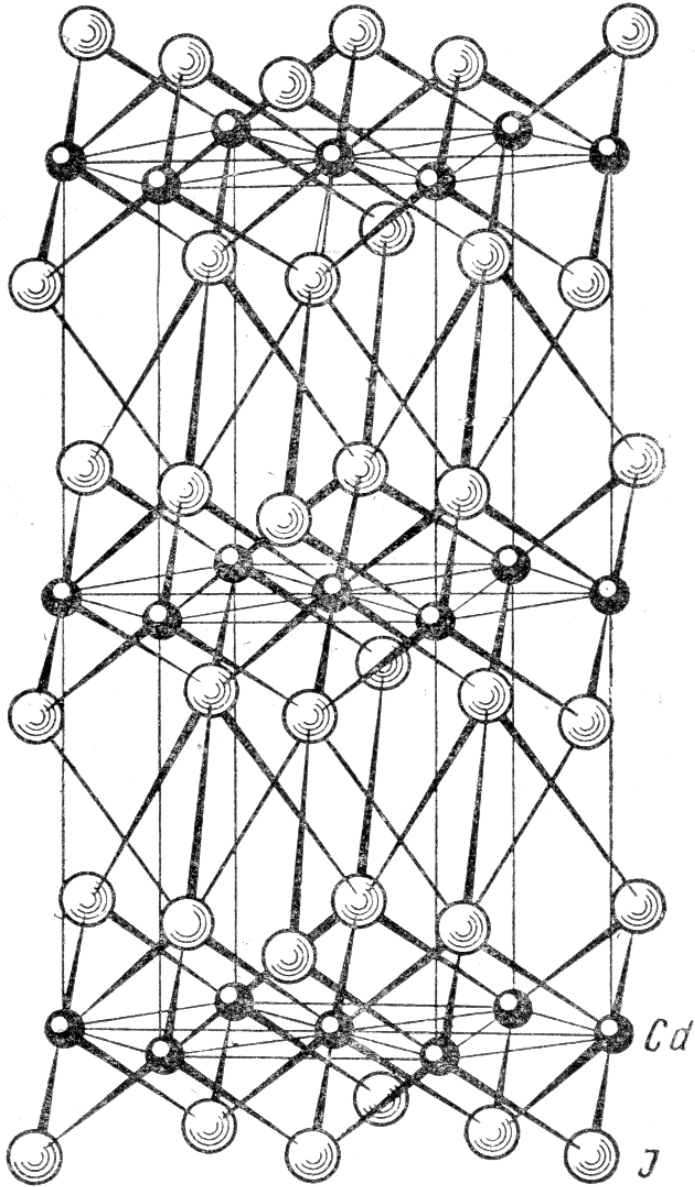
Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей.

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



По этой причине они часто обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона в высшей степени асимметрично, что способствует его поляризации. Так, в структуре типа CdI_2 каждый ион йода окружен шестью ионами йода в той же плоскости и тремя ионами йода в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются три иона кадмия в том же пакете.

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей. Они ориентированы перпендикулярно к плоскости слоя.

Громоздкое суммирование взаимодействий типа ион-диполь и диполь-диполь в таких структурах может быть заменено некоторой добавкой ΔA к постоянной Маделунга A

АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Кристалл	NiI_2	NiCl_2	CdI_2	Cd(OH)_2	Ca(OH)_2
Структурный тип	C19	C19	C6	C6	C6
c/a	1,683	1,665	1,616	1,344	1,366
A	4,431	4,335	4,388	4,636	4,644
ΔA	0,9	0,7	0,8	0,6	0,6
$A+\Delta A$	5,3	5,1	5,2	5,2	5,2

Можно видеть, что поправка ΔA составляет от **13 до 20%** к величине A .



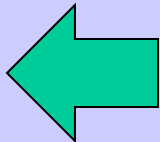
АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Это означает, что образование слоистых структур приводит к сильной электростатической стабилизации соединений с легко поляризуемыми анионами.

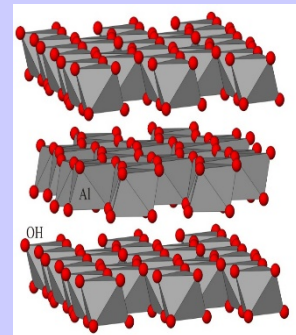
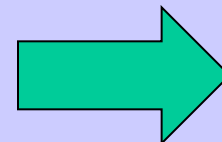
Обратим внимание также на то, что среди слоистых структур не встречаются фториды из-за низкой поляризуемости иона F^- и, наоборот, **очень часты гидрооксиды** благодаря тому, что близкий по размеру к F^- гидроксил-ион OH^- обладает постоянным диполем.



F^-



OH^-



АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

LiF кристаллизуется в структуре типа NaCl , а
 LiOH - в слоистой тетрагональной структуре

MgF_2 - в структуре типа рутила, а
брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - в гексагональной слоистой структуре
типа CdI_2

AlF_3 - в структуре типа ReO_3 ,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ - в слоистых структурах **гипсита** и **бемита**.

Дополнительная стабилизация слоистых структур
гидрооксидов достигается за счет образования
водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$

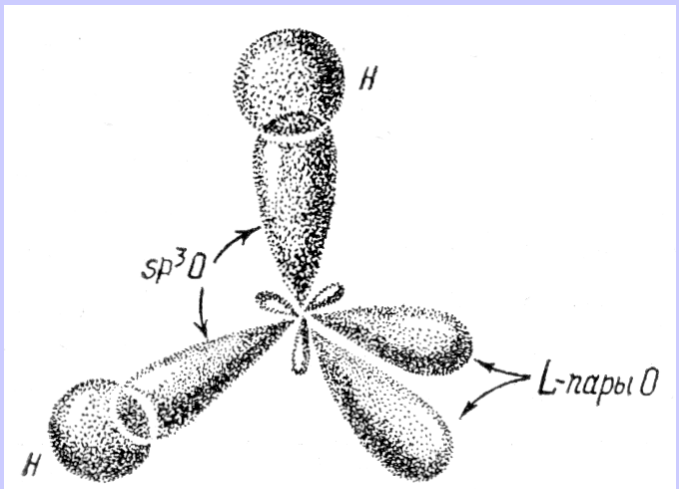
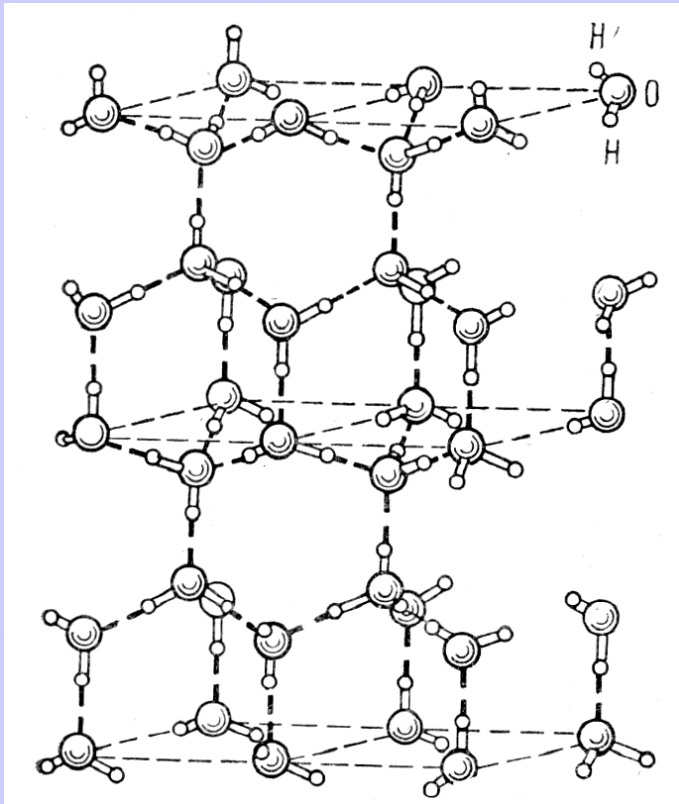
Водородная связь

- 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

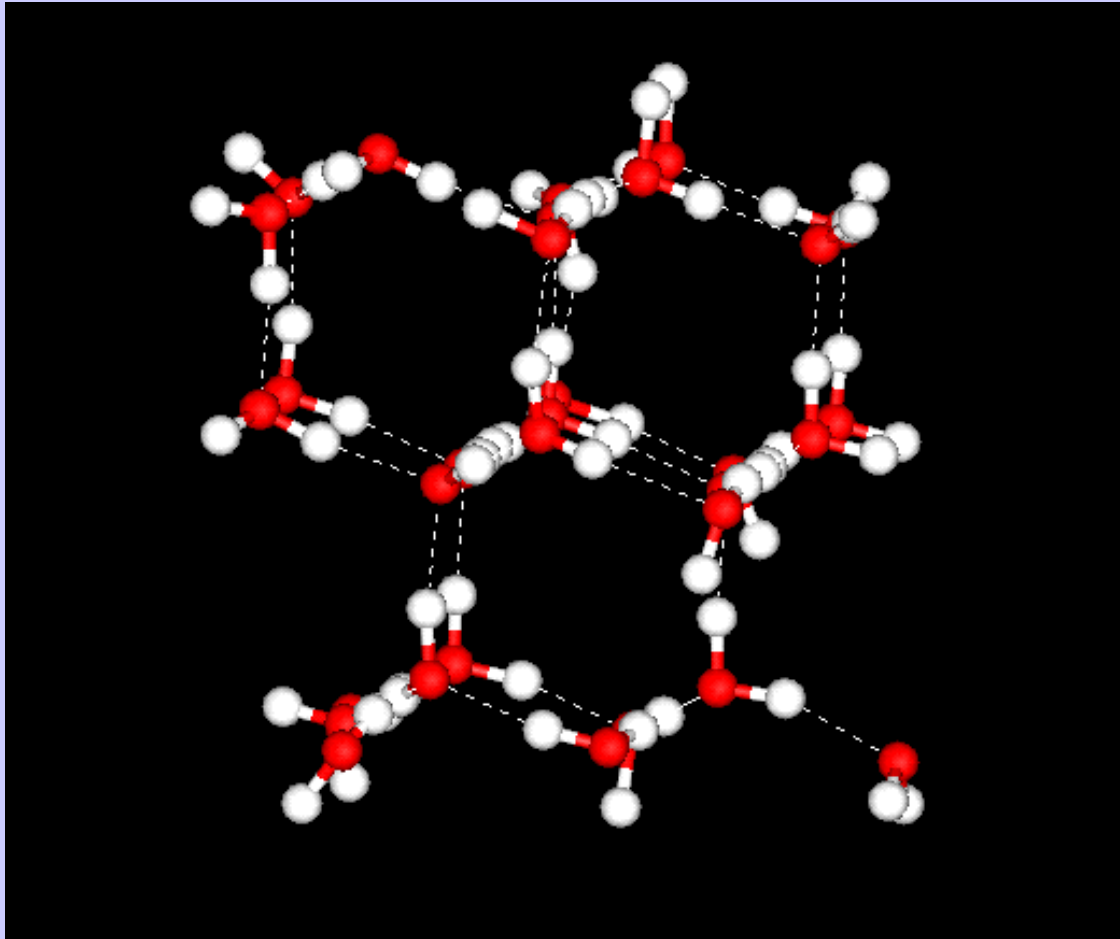
- Такое сближение действительно осуществляется, если партнером водорода является небольшой по размеру электроотрицательный атом (F, O, N, Cl).
- В подобных случаях, когда атом водорода связывается с *двумя* другими атомами, возникает так называемая **водородная связь**.
- Она была обнаружена еще в 1912 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



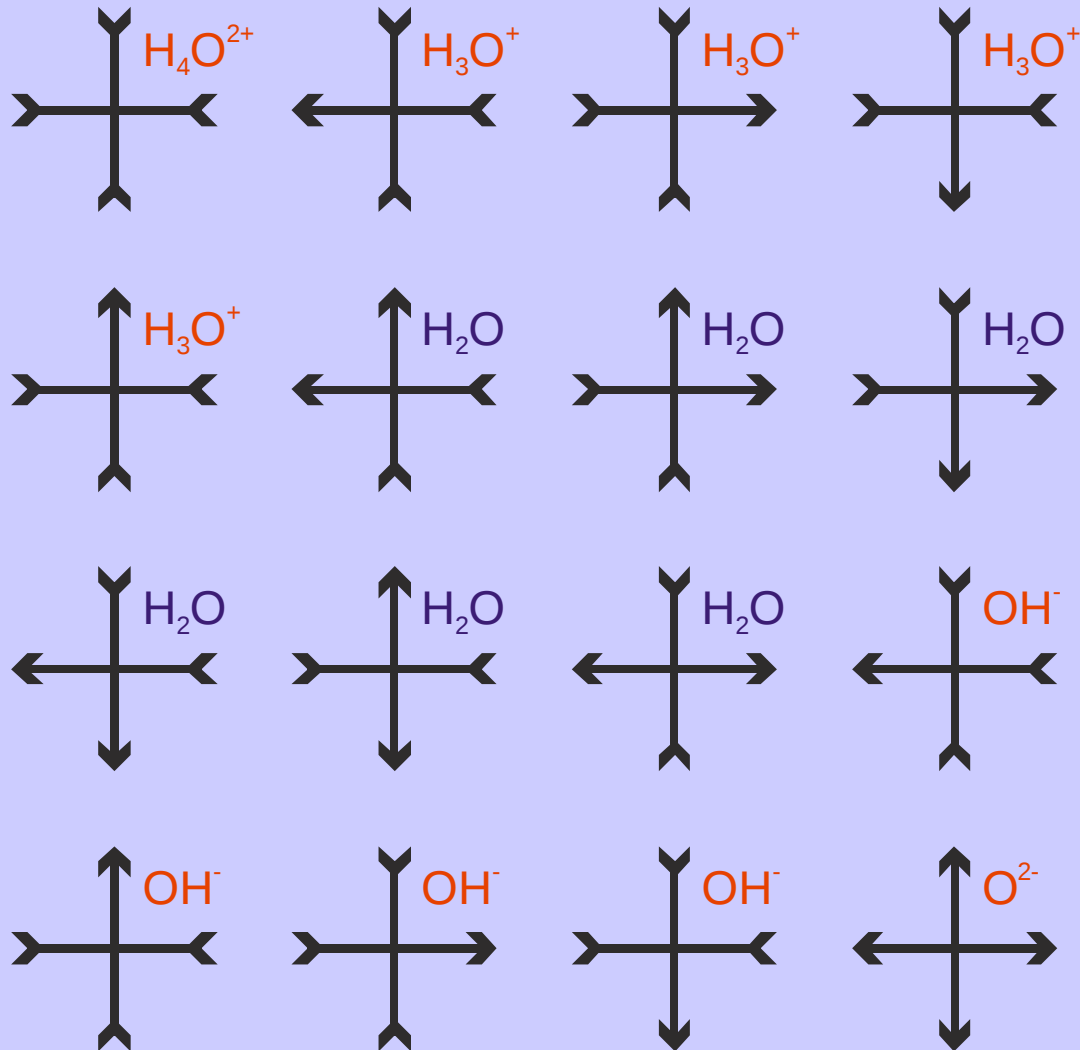
Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита. В результате этого структура льда очень рыхлая

Водороды, крутящиеся на шесте вокруг O



Т.е. структура 1Н льда – постоянно дышит и в ней происходит
постоянное вращение в соседних молекулах, причем
согласованное!!! Это танец на шесте!

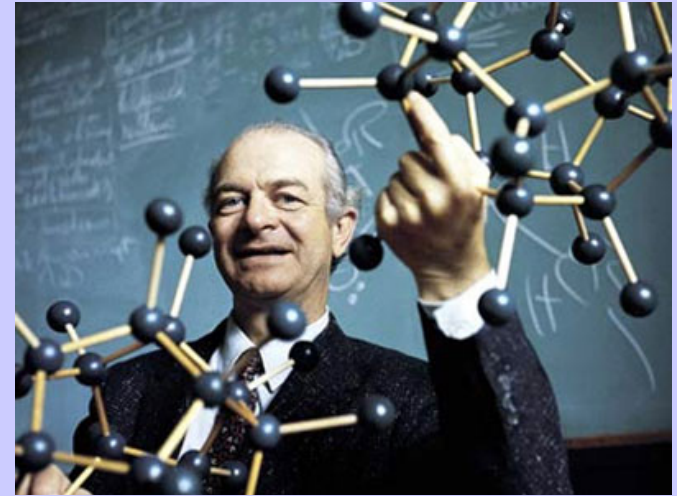
Водороды, крутящиеся на шесте вокруг O



«Законы льда» Полинга. Стрелки внутрь (наружу) указывают, что H находится в ближней (дальней) потенциальной яме

- Полное число разрешенных конфигураций равно произведению вероятностей

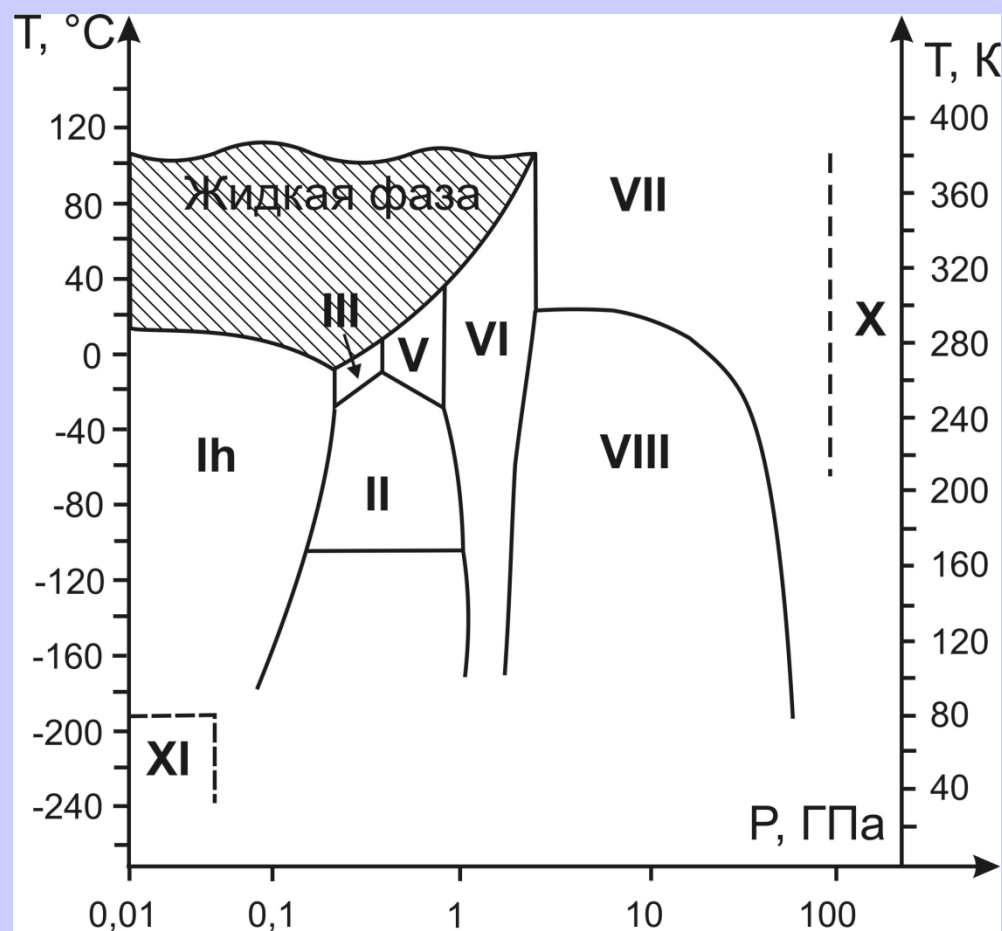
$$W = (6/16)^N 2^{2N} = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$



- Отсюда по уравнению Больцмана можно найти конфигурационную энтропию льда:

$$S = k \ln W = k N \ln(3/2) = 0.81 \text{ кал/моль градус}$$

- Экспериментальное значение остаточной (при 0K) энтропии равно 0.82 кал/моль град., что подтверждает *модель Полинга*.



Фазовая диаграмма льда. Давление (ГПа) дано в логарифмическом масштабе, температура слева — в градусах Цельсия, справа Кельвина, 1 — жидкая фаза. В природных условиях Земли вода кристаллизуется в одной модификации - **1H** с гексагональной симметрией

Водородная связь

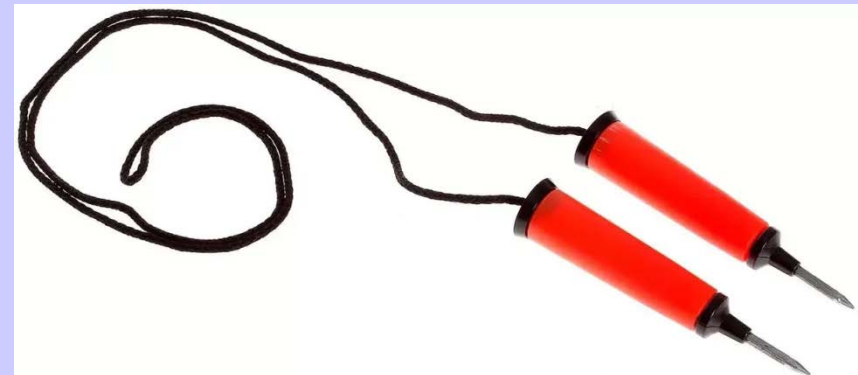
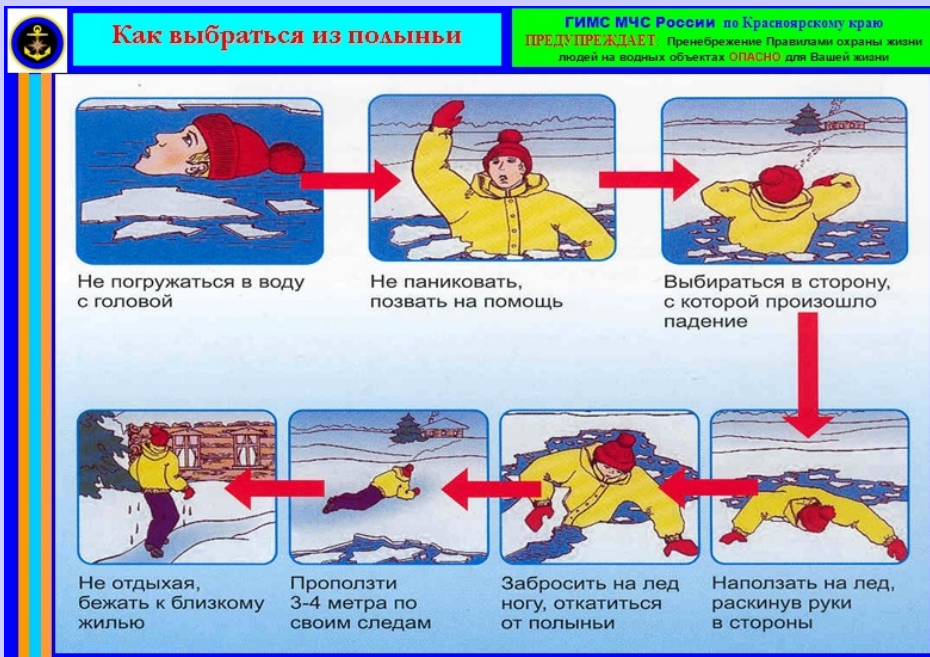
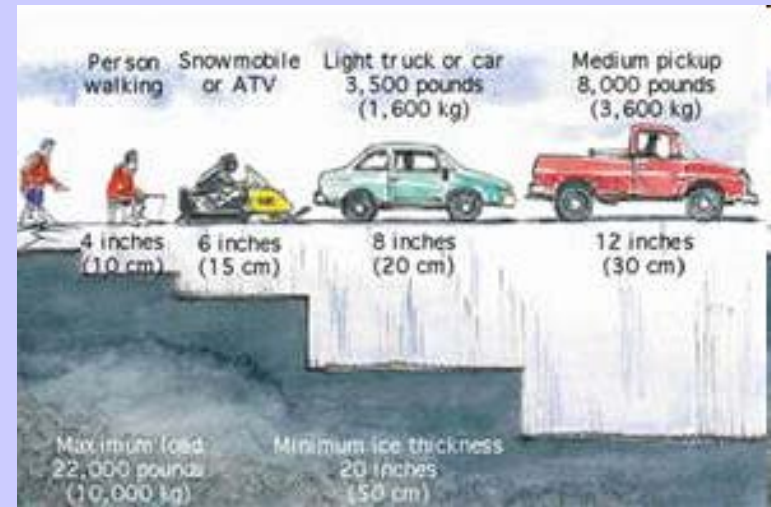
Типичные значения энергии водородной связи (ккал/моль):

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. Много это или мало?

Водородная связь

в О-Н-О исполнении она существенно больше остаточной!



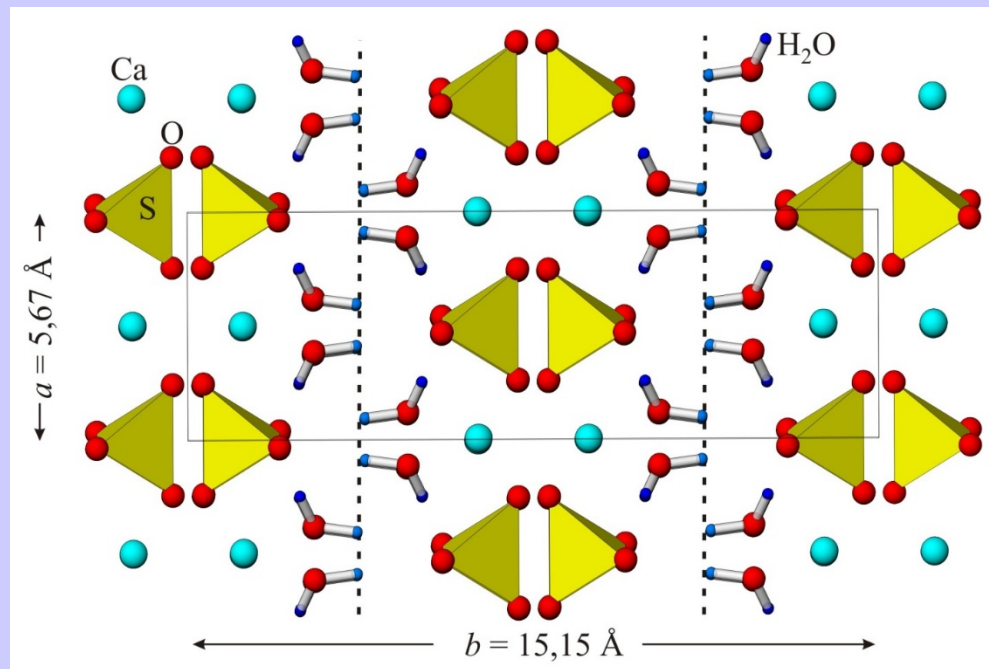
Водородная связь

Как утверждал Л. Полинг еще в 30-х годах 20-ого века, благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере. В частности, структуры многих *гипергенных минералов*, т.е. образующихся в Земной коре под действием таких агентов выветривания как вода, кислород, углекислота, и при участии солнечной энергии, включают фрагменты, скрепленные благодаря водородным связям.

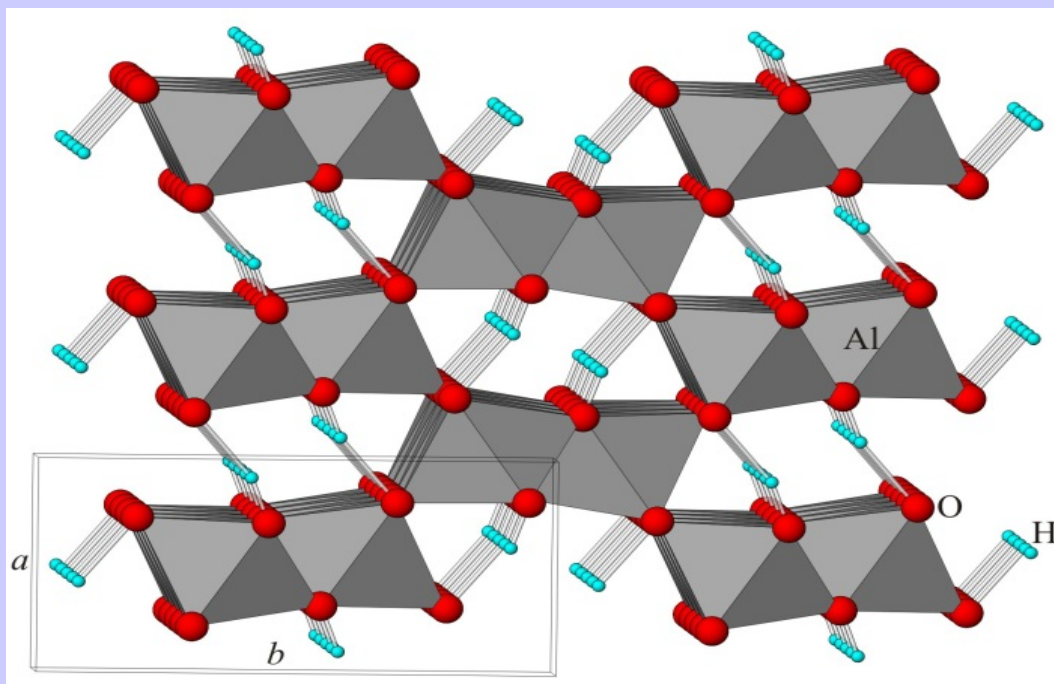
Водородная связь

В структуре **гипса** водородные связи между молекулами воды соединяют двойные слои из полиэдров $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ и тетраэдров SO_4 и отвечают за совершенную спайность вдоль этих плоскостей с водородными связями.

Структура гипса $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в проекции на плоскость 001. Слои с водородными связями между молекулами воды показаны вертикальным пунктиром



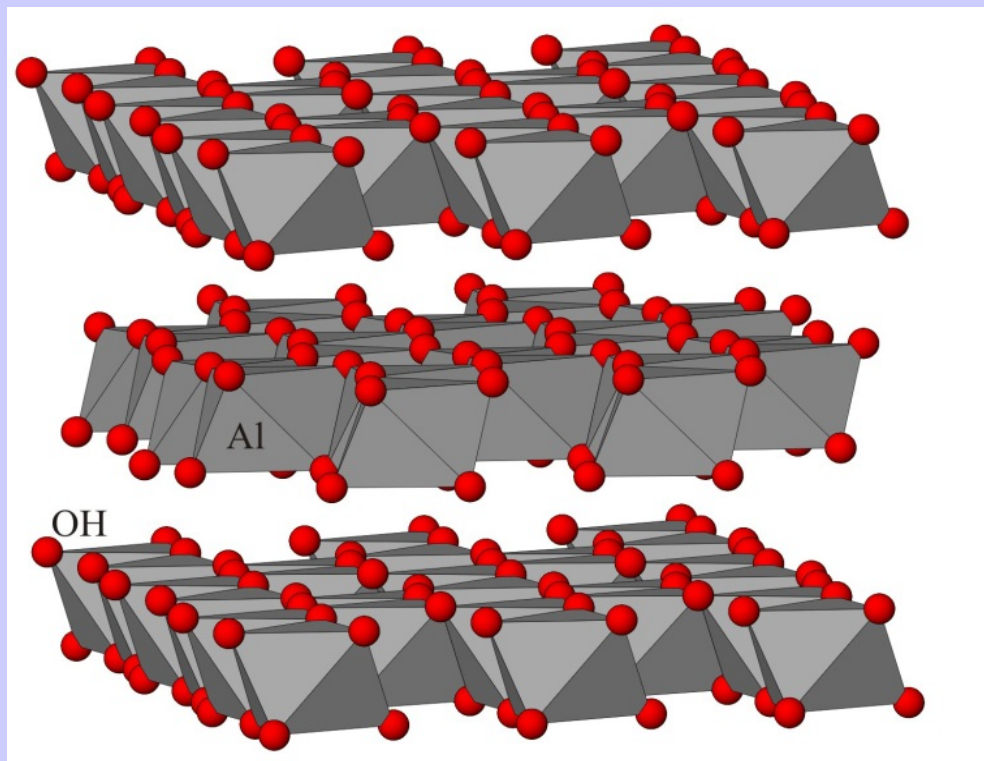
Водородная связь



Структура **диаспора**
 AlO(OH) в плоскости a - b

В структуре диаспора $\alpha\text{-AlOOH}$, в которой кристаллизуются также **гетит FeOOH** , **гроутит MnOOH** и другие минералы, двойные цепи из октаэдров Al(O,OH)_6 , вытянутые вдоль оси c , связаны друг с другом кислородными вершинами и сильными водородными связями.

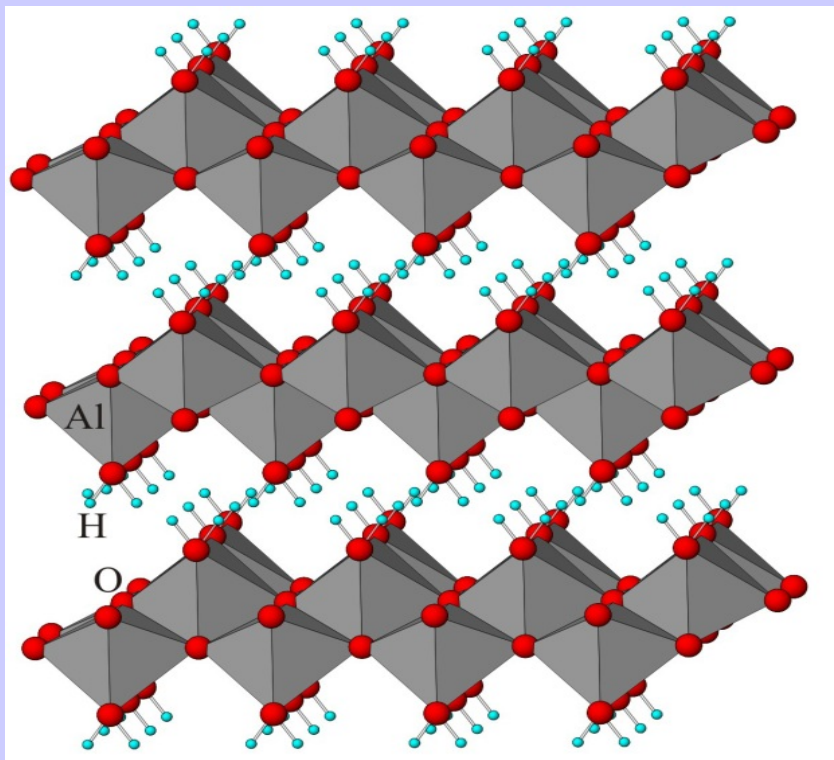
Водородная связь



Структура
гипбсита
 $\text{Al}(\text{OH})_3$

В структурах минералов группы *гипбсита* $\text{Al}(\text{OH})_3$ слои из октаэдров $\text{Al}(\text{OH})_6$, образующих шестичленные кольца, связаны между собой водородными связями.

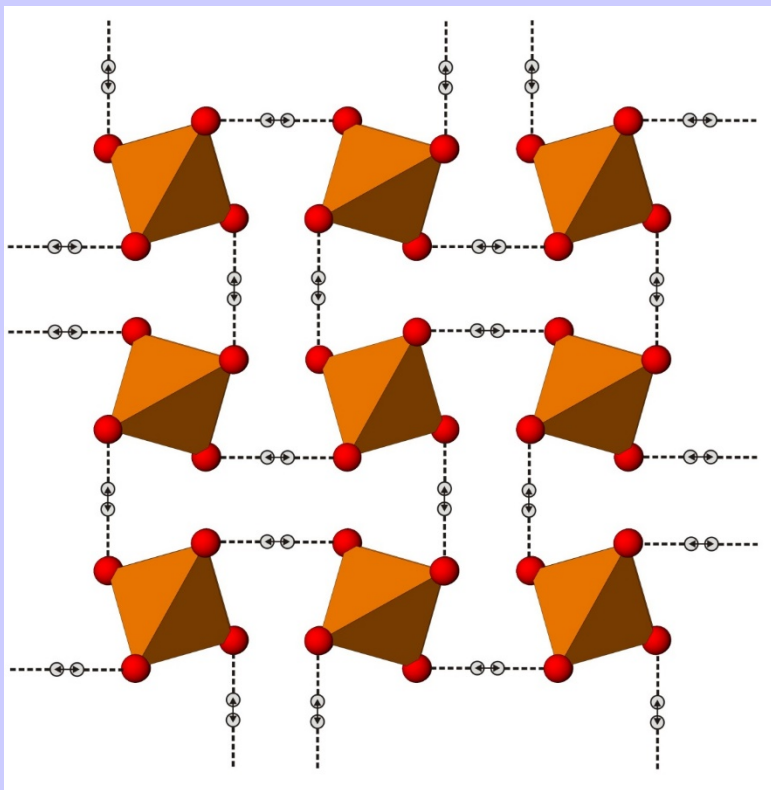
Водородная связь



Структура **бемита** $\gamma\text{-AlOOH}$,
состоящая из слоев,
лежащих в плоскости a - c .

В структурах **бемита** $\gamma\text{-AlOOH}$ и **лепидокрокита** $\gamma\text{-FeOOH}$ октаэдры $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ связываются ребрами в двойные слои, которые соединяются между собой водородными связями.

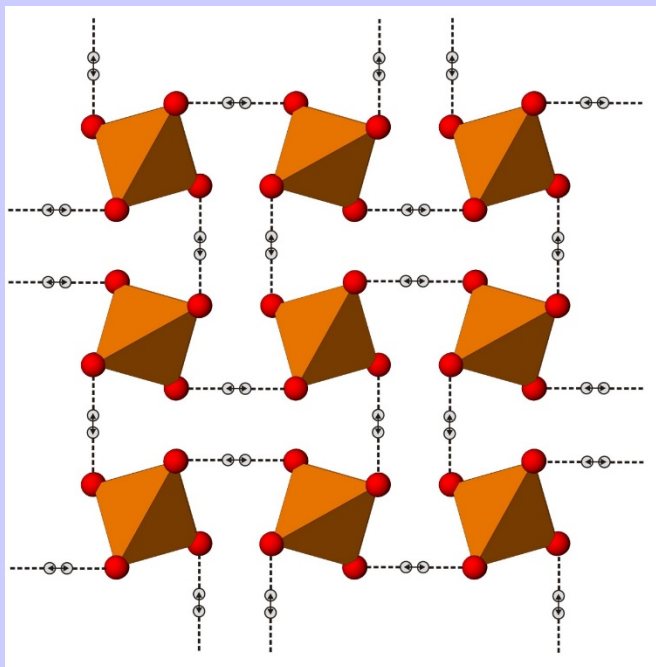
Водородная связь



Упаковка тетраэдров PO_4^{3-} в кристалле **КДП** **KH_2PO_4** . Водородные связи показаны пунктиром с указанием дальней (ближней) потенциальной ямы. Атомы К не показаны.

Ионы $(\text{PO}_4)^{3-}$ связаны с четырьмя ближайшими соседями при помощи атомов Н, которые могут находиться в двух положениях — на ближнем или дальнем конце каждой связи O—H—O .

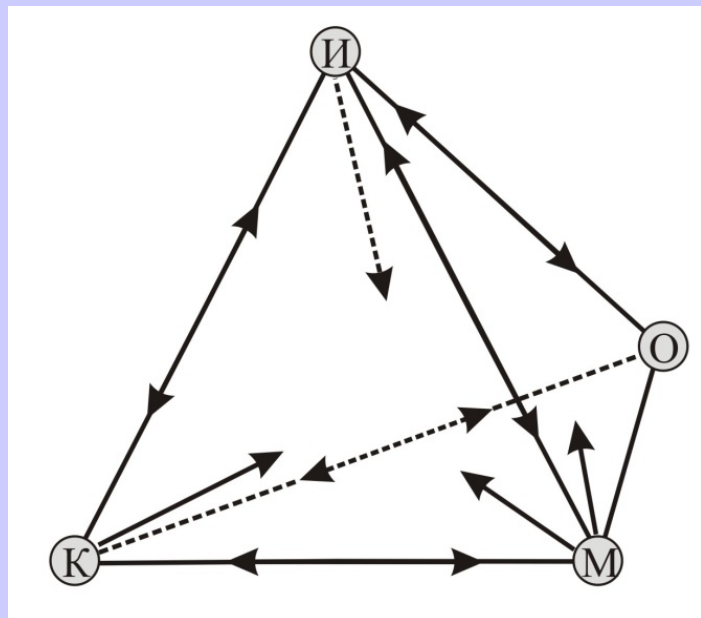
Водородная связь



Как и в предыдущем случае структуры льда, неупорядоченным конфигурациям протонов в КДП соответствует большая остаточная энтропия; значение последней точно такое же, как для гексагональной структуры льда.

Ось 4-го порядка в тетрагональной ячейке задает некоторое выделенное (особое) направление. Конфигурации, в которых атомы Н упорядочиваются вдоль главной оси являются более выгодными энергетически выгодными. Это приводит к спонтанной электрической поляризации всего кристалла и появлению его сегнетоэлектрических свойств.

Таким образом, рассмотрев большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, можно сделать общий вывод о единстве природы химической связи во всех случаях. Она заключается в электростатическом взаимодействии электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек.



Тетраэдр, образованный четырьмя крайними типами химической связи:

И - ионной,

К - ковалентной,

М - металлической,

О - остаточной.

Стрелками обозначены взаимные переходы



- 14 апреля – контрольная по структурам (письменно и наверное дистанционно).
- 19 апреля (воскресенье) - гребля индор. Старты с 10.30, проход и разминка с 9.30. Локация традиционная: школа 2086 (Университетский проспект, 3).



- 21 апреля – консультация по интерактивному зачету.