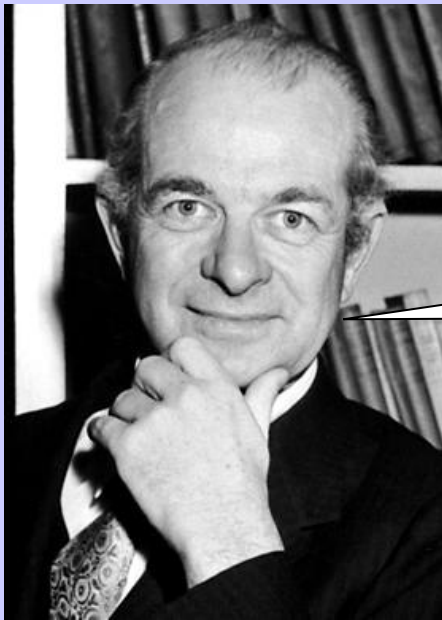


Второе правило Полинга и его современная трактовка



Такого
структурного типа
быть не может!

Конструируем
безумные составы..

2-ое правило Полинга.

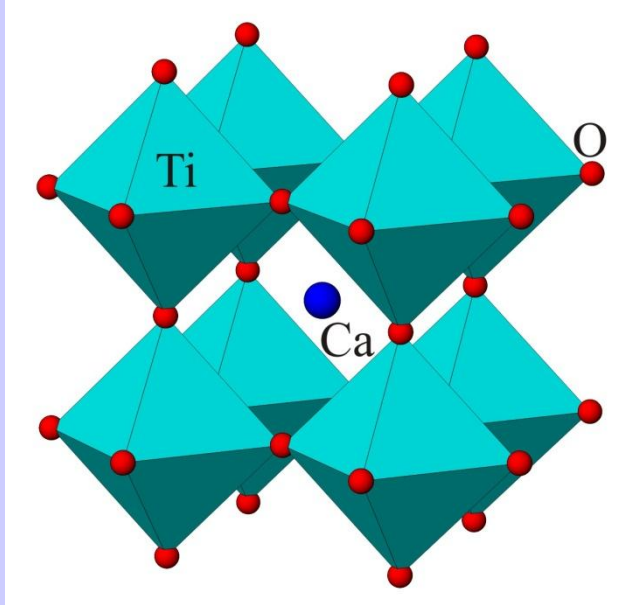
- Сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона *или более точно: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой 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 $v_{\text{Ti}} = 4/6 = 2/3$ и $v_{\text{Ca}} = 2/12 = 1/6$.)

- 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

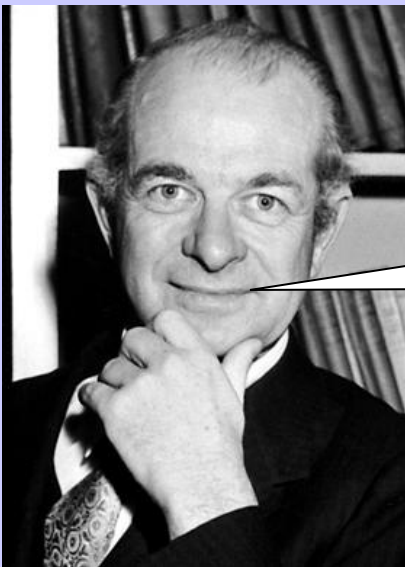
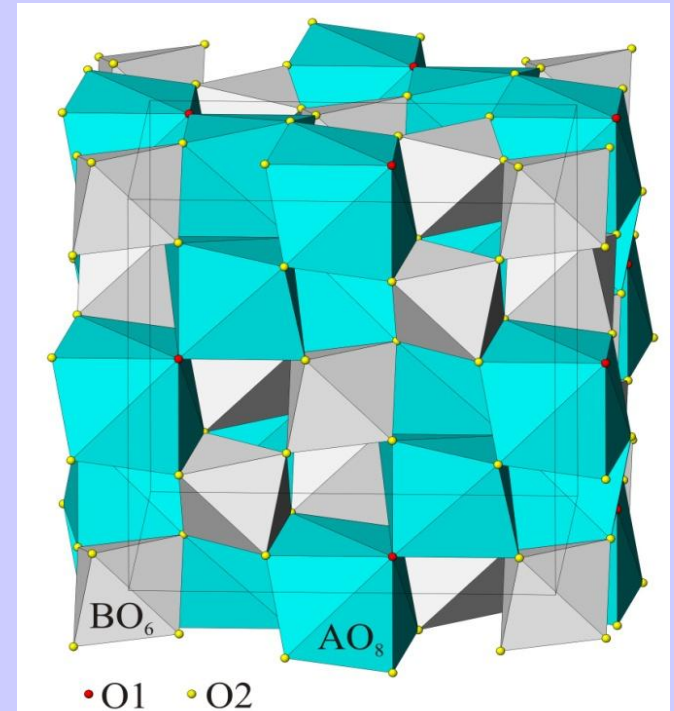
- Полинг считал, что для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от его правила не должно превышать $\pm 10\%$

Пироклор. Считаем по Полингу

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

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

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

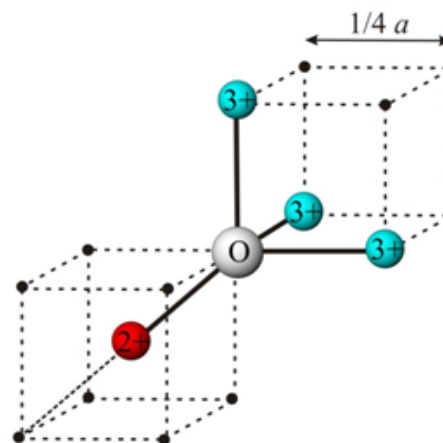
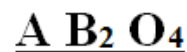


Такого структурного типа
быть не может!

Шпинель
нормальная

Шпинель
обращенная

Шпинель
 $\tau=0,5$



Нормальная шпинель:

О окружен 3 B⁽³⁺⁾ + 1 A⁽²⁺⁾

Сумма валентностей равна $3 \cdot 3/6 + 2/4 = 2,0$

- 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**, *бадделеит*), что «недосыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», 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 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

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

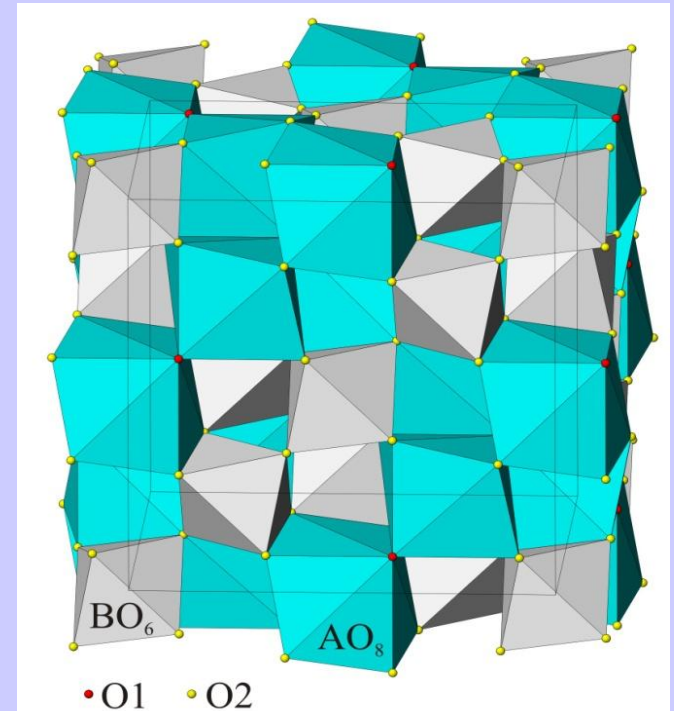
- В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%

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 восьмивершинника вокруг атомов A^{2+} ($\nu = 2/8$), а каждый O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ($\nu = 2/8$) и двум октаэдрам ($\nu = 5/6$)

Пироклор. Считаем по Пятенко и Шеннону

- Однако, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пироклора.
- Все шесть расстояний В-О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией $-3m$. Следовательно, ν (В) остается равным $5/6$.
- Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ два расстояния Cd-O1 равны $2,25 \text{ \AA}$, а остальные шесть расстояний Cd-O2 составляют $2,73 \text{ \AA}$.
- Величина k для Cd равна 6, отсюда найдем, что валентное усилие в связи Cd-O1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd-O2 только 0,16.

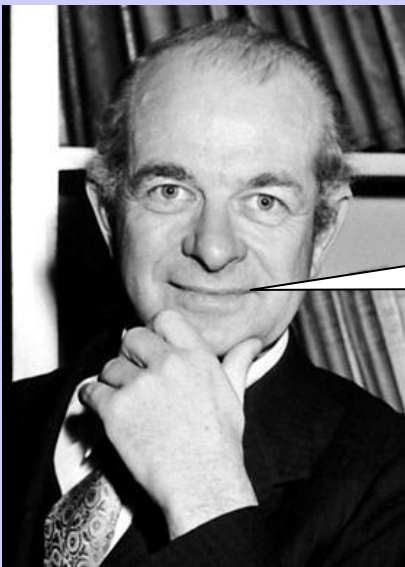
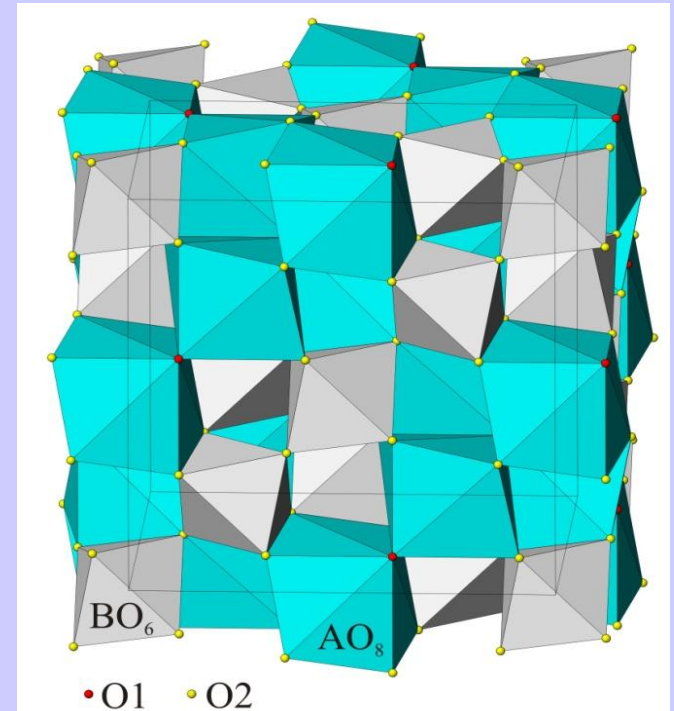


Пироклор. Считаем по Пятенко и Шеннону

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

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

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



Какой славный структурный тип!

- Если место Cd в структуре пирохлора занимает более электроотрицательный атом Hg, для которого $k = 7$, перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше ($\Delta R = 0,36 \text{ \AA}$ вместо $0,48 \text{ \AA}$).
- Наоборот, в случае более электроположительных атомов Ca ($k = 3$) в A-позиции локальный баланс достигался бы лишь при ($\Delta R \sim 1 \text{ \AA}$). Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими препятствиями, и кристаллизация $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в структурном типе пирохлора **оказывается невозможной**.
- Постоянное присутствие в природных пирохлорах Na и Ca **компенсируется одновременным замещением O на F**, что требует меньших значений v катионов.

- Хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, можно думать, что условие локального баланса валентностей должно быть еще более сильным для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $v_{\text{Zn}} = 1/2$ и $=4 \cdot 1/2 = 2$, что равно валентности S.

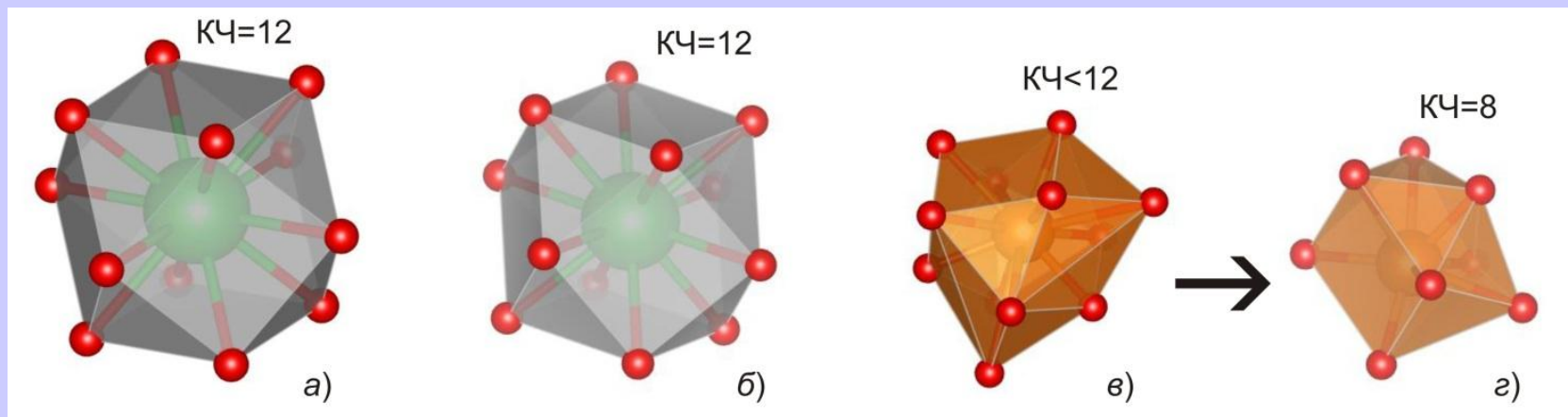
- Однако в этих случаях, по существу, более правильно использовать не валентное усилие катиона, **а порядок (кратность) ковалентной связи**. Самое простое определение порядка связи *есть отношение валентности к координационному числу*. Тогда порядок связи в структуре сфалерита $k=1/2$, и правило Полинга вновь будет выполняться.

• Условие локального баланса валентностей служит *хорошим критерием выбора КЧ в тех случаях, когда приходится иметь дело с сильно искаженным КП и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний.*

Формула фергюссонита $Y^{[8]}Nb^{[4]}O_4^{[3]}$ при КЧ (Nb)=4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила. Однако Пятенко показал, что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ(Nb)=6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ(Nb)=4

Анион	$\nu (Y^{3+})$	$\nu (Nb^{5+})$		С.в.ус	Δ
O1	0,39+0,34	{	1,12(4) 0,98+0,31(6)	1,85 2,02	0,15 0,02
O2	0,37+0,40	{	1,38(4) 1,21(6)	2,15 1,98	0,15 0,02

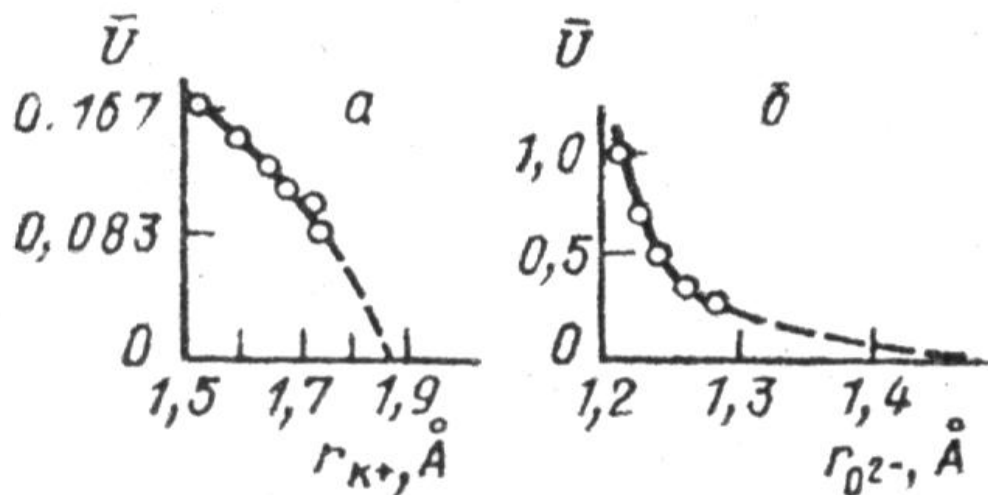
ВСПОМНИМ



2 независимых теоретических подхода (**метод валентности связи** и метод пересекающихся сфер указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что **MgSiO₃-бриджманит** не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «структурный тип **GdFeO₃**». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе CaGeO₃, LuFeO₃, SeCuO₃, TeCoO₃

- Донней и Альманн (1970) предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения v_i , - для разных КЧ, отложенные против соответствующих значений ионного радиуса r_i

- Так, для K^+ и O^{2-} полученные таким способом $r_{\text{макс}}$ равны 1,88 и 1,45 Å



Зависимость среднего валентного усилия $\bar{v}_i$ в КП от ионного радиуса K^+ (а) и O^{2-} (б). Экстраполяция к нулю дает предельное значение радиуса.

- Значит, расстояние К - О = 3,33 Å является критическим для первой координационной сферы. Эти критические значения в среднем на 0,25 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

В последние несколько десятилетий активно развивается *метод валентности связей* (MBC), в котором с помощью компьютера для конкретной топологической модели кристаллической структуры решается система линейных уравнений, основанная на модифицированном втором правиле Полинга. Теоретические основы MBC были разработаны в серии работ [например, *Brown and Shannon, 1973; Brown, 1981; O'Keeffe, 1989*]. Детальное полуэмпирическое обоснование метода было приведено Урусовым [Урусов, 1995, 1996], а его возможности и достигаемая точность были проанализированы в работе [Урусов и Орлов, 1997] с помощью банка структурных данных для неорганических кристаллов (ICSD).

Метод валентности связи

В основе метода лежит условие соблюдения локального баланса «валентностей связей», согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приблизительно выполняться равенство

$$V_j = \sum_i s_{ij}$$

Т.е. формальная валентность атома j , равна сумме s_{ij} — так называемых «валентностей связей» i - j .

«Валентность связи» между атомами i и j зависит от межатомного расстояния R_{ij} с помощью эмпирического уравнения

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

Значения эмпирических параметров b и R_1 этого уравнения для многих пар связей i - j были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных по неорганическим структурам и табулированы

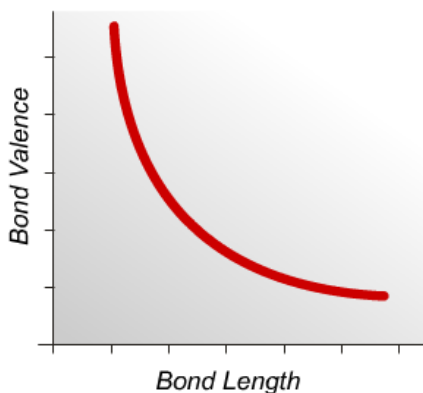
Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals

BY I. D. BROWN*

BOND VALENCE MODEL

WHAT IS IT ?

Donnay, Allmann (1970) considered functional forms :



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

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 :

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

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

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

Some Typical Bond Valence Parameters R_I (in $^\circ \text{A}$) for metal-oxides:

<i>Bond</i>	<i>R_I ($^\circ \text{A}$)</i>	<i>Bond</i>	<i>R_I ($^\circ \text{A}$)</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>		

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

BOND VALENCE SUM EXAMPLES

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

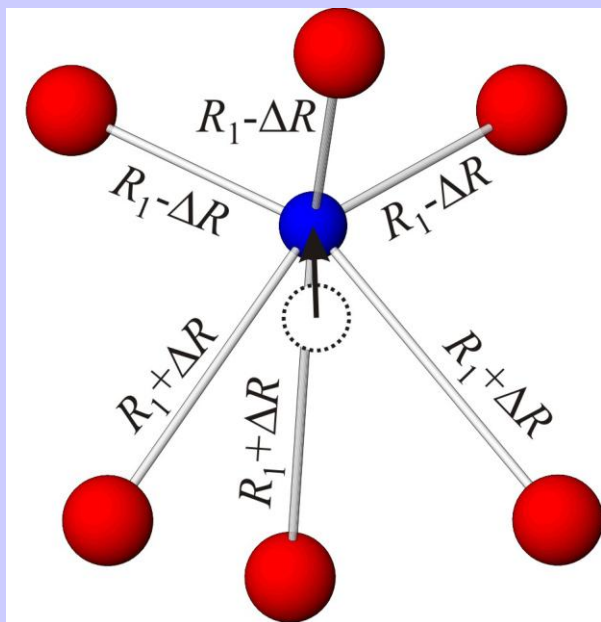
Mineral/Site	Oxygen Coordination	V _{sum}	V _{formal}
Cu₂O (cuprite)			
Cu(I)	2 @ 1.849 ° A	1.002	1
CuO (tenorite)			
Cu(II)	2 @ 1.951 ° A, 2 @ 1.961 ° A, 2 @ 2.784 ° A	1.993	2
FeO (ferrous oxide)			
Fe(II)	6 @ 2.1387 ° A	2.010	2
Fe₂O₃ (hematite)			
Fe(III)	3 @ 1.946 ° A, 3 @ 2.226 ° A	2.955	3
Mn₃O₄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

Было продемонстрировано, что в большинстве случаев значение b может быть приравнено к универсальной величине $0.37 \text{ \AA}$. Тогда в уравнении остается только один эмпирический параметр - R_1 . Такое однопараметрическое уравнение с b в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/0,37]$$

Решим задачу

В структуре некоторого оксида расстояния М-О в октаэдре равны 3×1.850 и 3×1.976 Å. Рассчитайте валентные усилия связей, учитывая, что $b = 0.37$ Å, а R_1 (R_0) для этого металла = 1.651 Å. Определите валентность металла.



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

	R_0		
Me-O	1.651		
		s	3s
$R1$	1.850	0.584	1.752
$R2$	1.976	0.415	1.246
		Итого	2.998

Метод валентности связи

В последнее время стало очевидным, что существует значительное количество атомных пар, для которых в силу специфики конкретного межатомного взаимодействия (например, наличия неподеленных электронных пар, эффектов Ян-Теллера и др.) универсальный параметр $b=0,37 \text{ \AA}$ не в состоянии корректно описать наблюдаемые валентности атомов. Отсюда появились специфические базы данных параметров.

- Burns P.O., Ewing R.C, Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1997. V. 35. P. 1551.
- Krivovichev S.V., Brown I.D. // Z. Kristallogr. 2001. Bd 216. S. 245.
- Gagne O.C., Hawthorne F.C. // Acta Cryst. 2015. B71. P. 562.

В частности, в последней работе были предложены уточненные на основании статистических обобщений большого массива экспериментальных данных (31489 координационных полиэдров, 180194 межатомных расстояния) параметры уравнения для катион-кислородных взаимодействий.

Программа BondVal.

- Программа BONDVAL - разработана на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического ф-та МГУ
- Программа предназначена для теоретического расчета межатомных расстояний в неорганических кристаллах методом валентности связей (МВС), основанным на модифицированном втором правиле Полинга

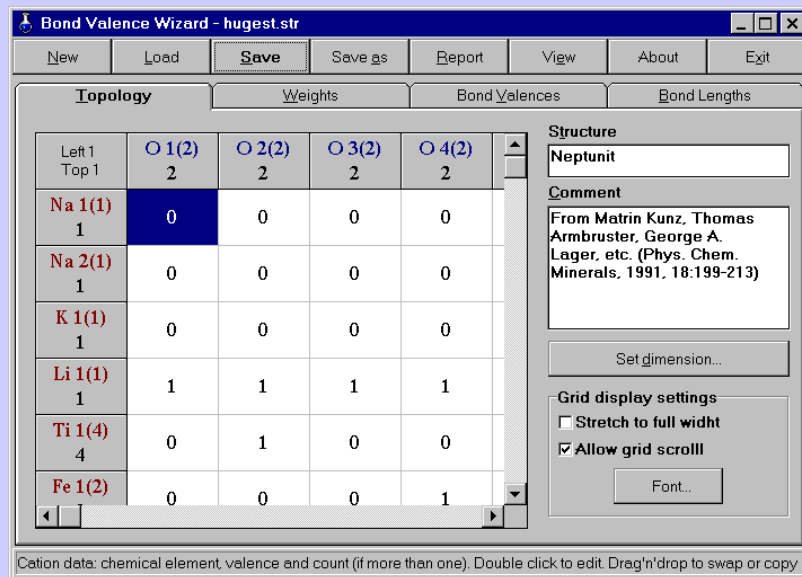


Уравнение с универсальным множителем 0,37 сейчас широко используется в МВС для анализа выполнения локального баланса валентностей в кристаллах самых различных типов, вне зависимости от характера химической связи. Оно позволяет, например:

- 1) локализовать положение протонов в структуре,
- 2) указать в случае сильного отклонения рассчитанных валентностей от реальных на неточность в структурной расшифровке,
- 3) определить позиции, в которых произошло замещение O^{2-} на одновалентные ионы F^- и OH^- . Заметим, что последний случай представляет определенные трудности для рентгеноструктурного анализа из-за близости атомных факторов рассеяния O, OH и F.

Программа BondVal.

- Основой метода является модифицированное второе правило строения ионных кристаллов Л.Полинга.



Валентное усилие (валентность связи) s_{ij} является функцией расстояния обратно-степенной (экспоненциальной) формы

- Для счета необходимо знать:
 - топологию структуры**
 - число и тип катионов и анионов,
 - кратность позиций,
 - координационные числа.

Немного о топологии

Ряд методов описания наиболее характерных и важных черт распределения химических связей в кристаллической структуре пришел в кристаллохимию из структурной химии (стереохимии) и является общим для этих родственных наук.

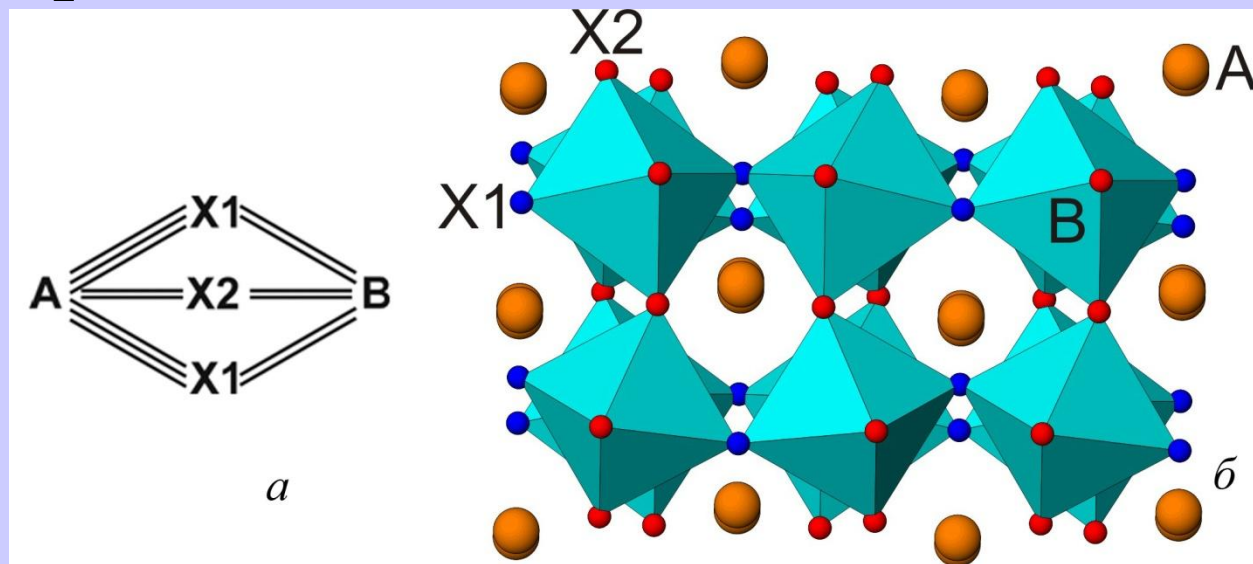
Немного о топологии

Топология кристаллической структуры, т. е. основные геометрические черты ее строения без учета метрики (параметров ячейки, длин и углов связей), может быть представлена как бесконечный трехмерный *граф межатомных связей*, в котором вершины соответствуют атомам, а линии - межатомным взаимодействиям.

Чтобы свести задачу к меньшей размерности и изобразить основные топологические характеристики структуры на плоскости, удобно использовать метод сведения бесконечного трехмерного графа связей к *приведенному, или свернутому графу*.

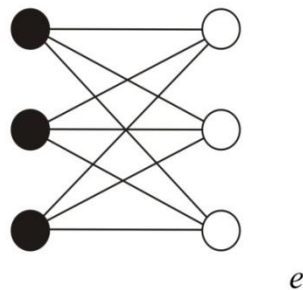
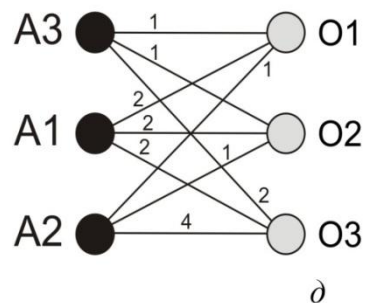
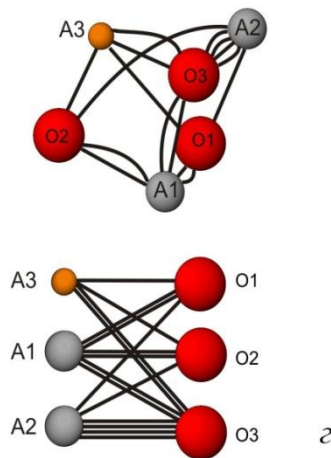
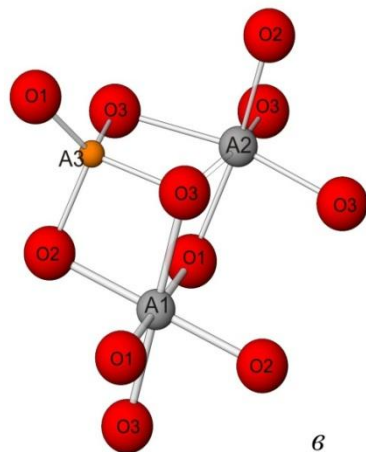
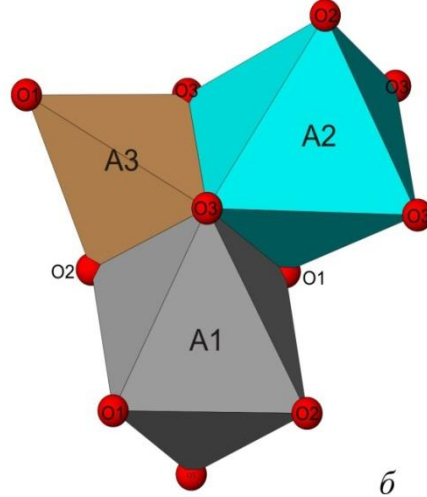
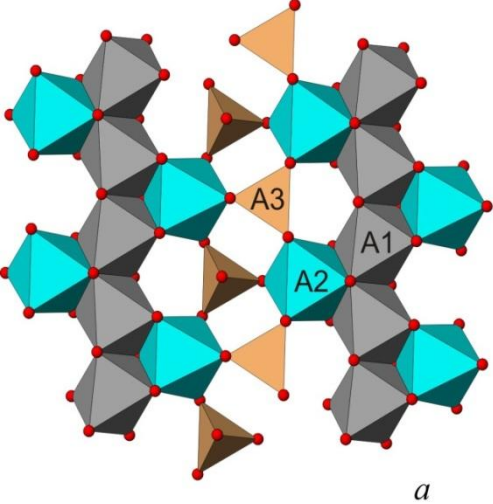
Немного о топологии

Так, например, можно простым способом с использованием такого приведенного графа связей изобразить ближайшую координацию атомов в структуре с кристаллохимической формулой $A^{[8]}B^{[6]}X1_2^{[5]}X2^{[4]}$.



Приведенный граф связей (а) и перовскито-подобный каркас из FeO_6 -октаэдров (В) в структуре **GdFeO₃** (б).

Атомы Gd (А) показаны в полостях структуры в виде шаров

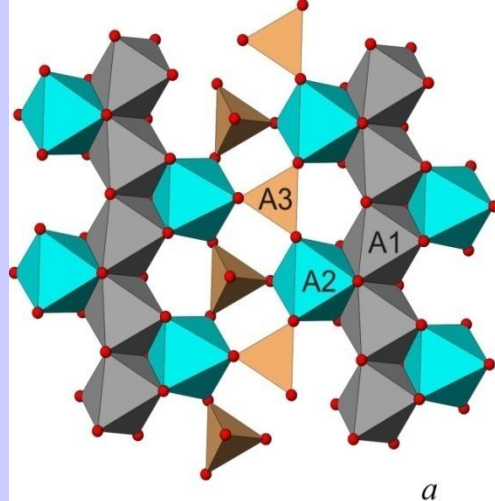


**Анализ топологии
структурного типа
оливина:**
a – фрагмент
кристаллической
структуры,
б – структурный кластер,
в – система
неэквивалентных связей
в кластере,
г – замыкание связей на
атомы внутри кластера,
д – мультиграф,
е – простой
двусторонний граф.

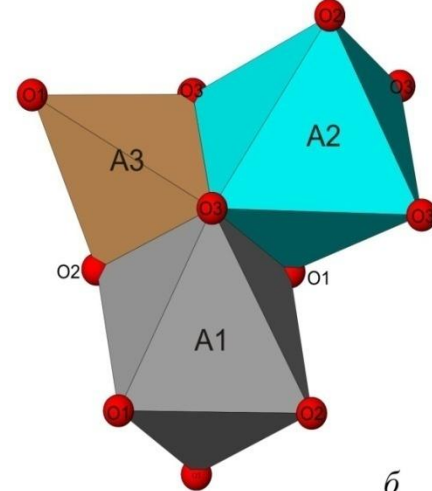
Поиграем с программой

Оливин

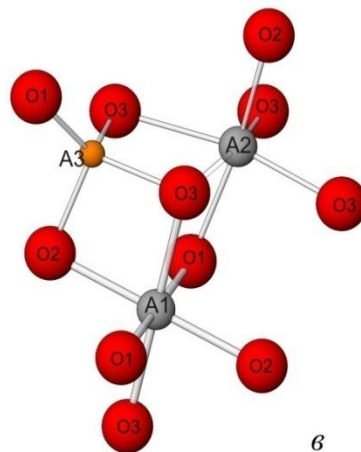
Анализ топологии
структурного типа оливина:
a – фрагмент кристаллической
структуры,
б – структурный кластер,
в – система неэквивалентных
связей в кластере,
г – замыкание связей на атомы
внутри кластера,
д – мультиграф,
е – простой двусторонний
граф.



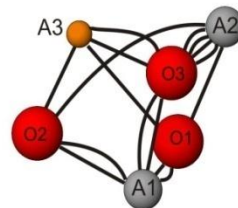
a



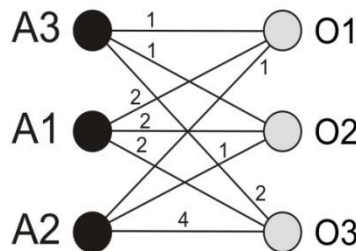
б



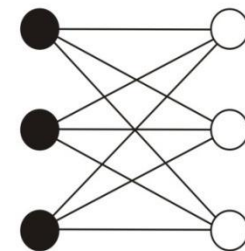
в



г



д



е

Для целей кристаллохимического анализа бывает удобным использовать другие формы таких матриц, в которых содержалась бы существенная часть кристаллохимической информации. Например, если указываются числа связей атомов между собой, то такая матрица будет называться *матрицей связанности*. В нашем случае она имеет вид

АТОМЫ	Mg1	Mg2	Si1	O1	O2	O3×2
Mg1	0	0	0	2	2	2
Mg2	0	0	0	1	1	4
Si1	0	0	0	1	1	2
O1	2	1	1	0	0	0
O2	2	1	1	0	0	0
O3×2	2	4	2	0	0	0

Поиграем с программой Оливин

Bond Valence Wizard

New Load Save Save as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	0	0	0
Mg 2(2) 2	0	0	0
Si 1(4) 4	0	0	0

Structure
Comment

Set dimension...

☐ Hide zero elements

Grid display settings
☒ Stretch to full width
☐ Allow grid scroll

Font...

Number of bonds between corresponding cation and anion (may be 0). Double click to edit

Bond Valence Wizard

New Load Save Save as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	2	2	2
Mg 2(2) 2	1	1	4
Si 1(4) 4	1	1	2

Structure
Comment

Set dimension...

☐ Hide zero elements

Grid display settings
☒ Stretch to full width
☐ Allow grid scroll

Font...

Bond Valence Wizard

New Load Save Save as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	2.0995	2.0995	2.0995
Mg 2(2) 2	2.0995	2.0995	2.0995
Si 1(4) 4	1.6240	1.6240	1.6240

Structure
Comment

Set dimension...

☐ Hide zero elements

Grid display settings
☒ Stretch to full width
☐ Allow grid scroll

Font...

This grid cell is unused

Bond Valence Wizard

New Load Save Save as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Al 1(3) 3	1.8765	1.8765	1.8765
Al 2(3) 3	1.8765	1.8765	1.8765
Be 1(2) 2	1.6375	1.6375	1.6375

Used unit lengths (Ro)

Kation	Anion	Ro
Al 3	0 2	1.620
Be 2	0 2	1.381

Modify unit length...

Reset from database

Display with bond lengths
☒ Nothing ☐ Weights
☐ Topology ☐ Valences

This is structure grid. Data it contains depends on selected tab

Поиграем с программой

Перовскит

Bond Valence Wizard

New

Load

Save

Topology

Ca 1(2)

2

Ti 1(4)

4

Bond length values calculated by valen

Bond Valence Wizard

New

Load

Save

Topology

Ca 1(2)

2

Ti 1(4)

4

Bond length values calculated by valen

Bond Valence Wizard

New

Load

Save

Save as

Report

View

About

Exit

Topology

Weights

Bond Valences

Bond Lengths

0 1(2) x3

6

Ca 1(2)

2

Sn 1(4)

4

2,6300

2,0550

Used unit lengths (Ro)

Kation	Anion	Ro
Ca 2	0 2	1,967
Sn 4	0 2	1,905

Modify unit length...

Reset from database

Display with bound lengths

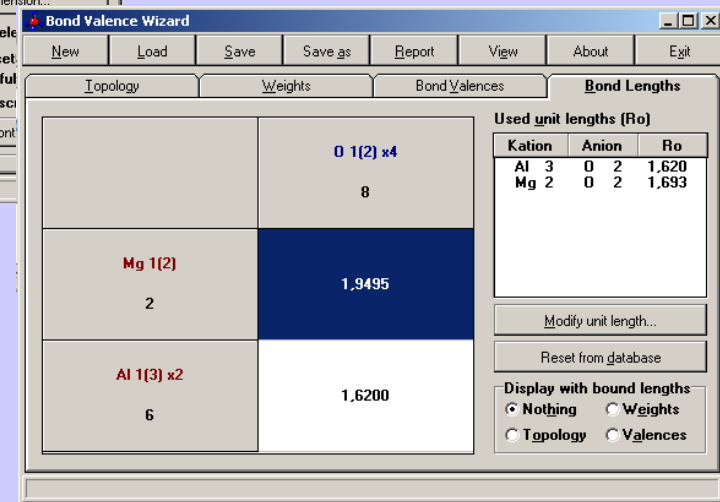
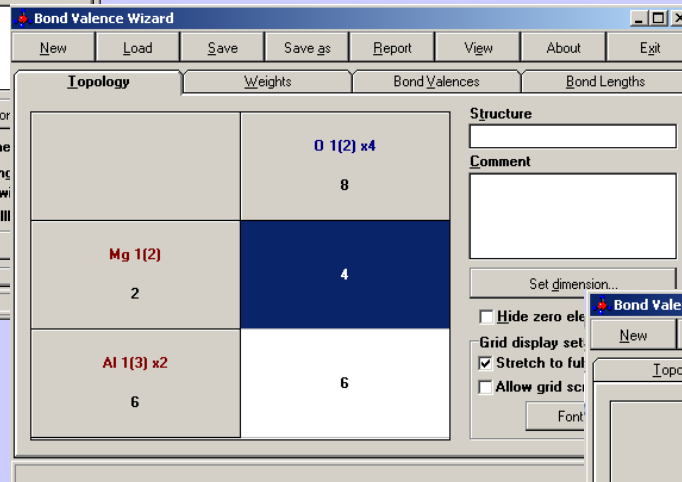
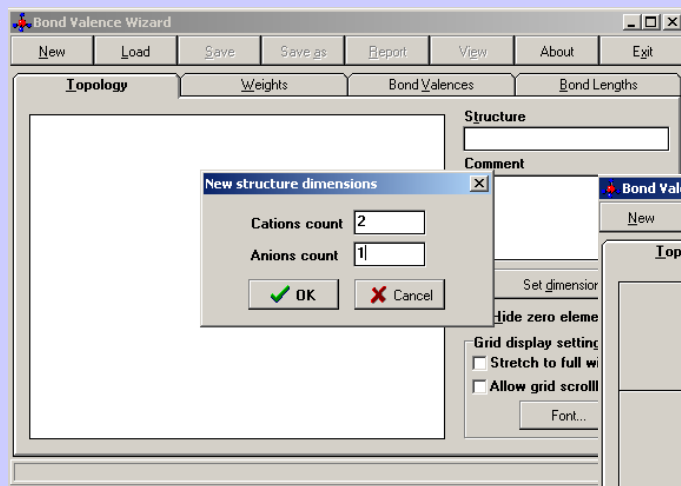
☒ Nothing
 ☐ Weights

☐ Topology
 ☐ Valences

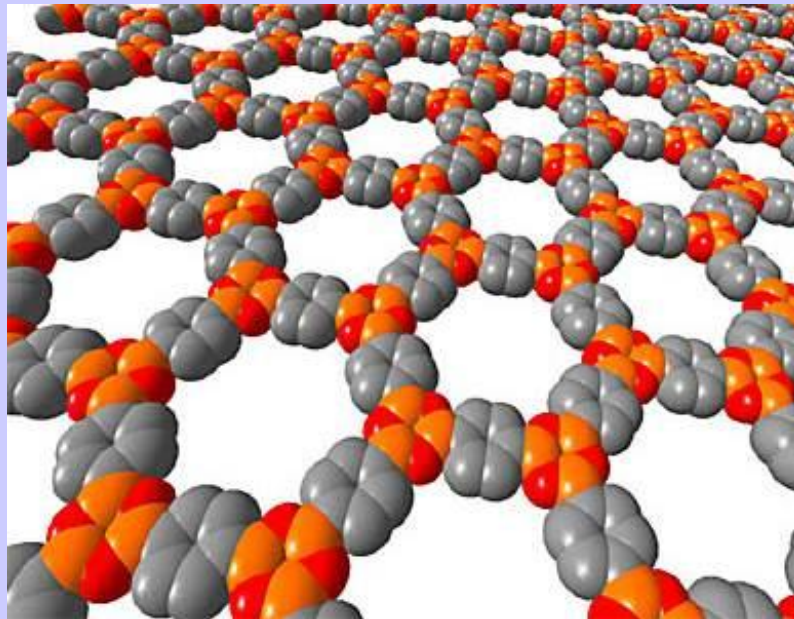
Bond length values calculated by valence strengths

Поиграем с программой

Шпинель



КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРНОГО ТИПА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С СУЩЕСТВЕННО КОВАЛЕНТНОЙ ИЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

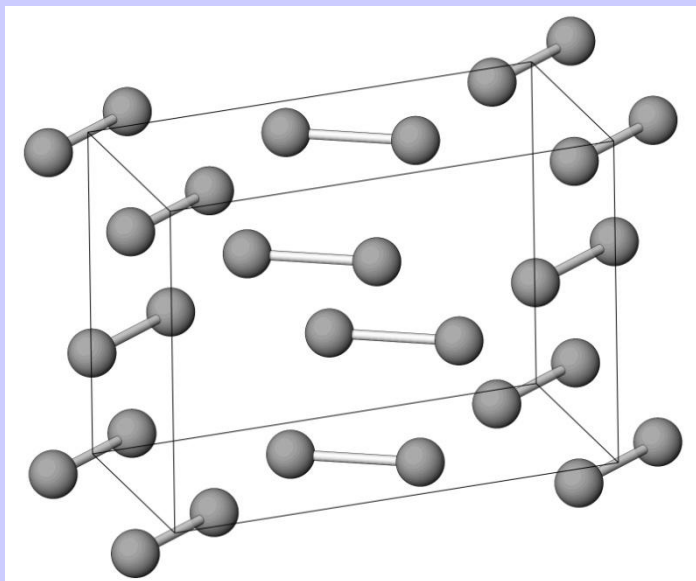




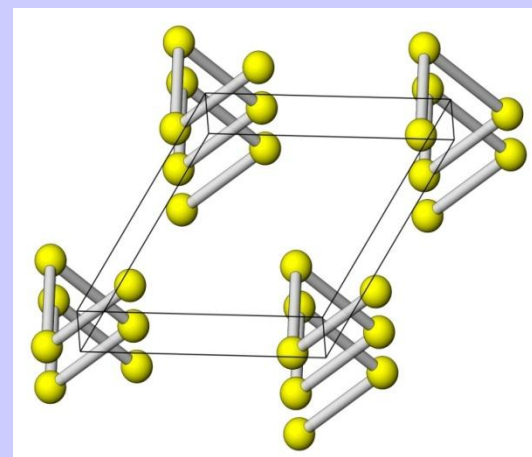
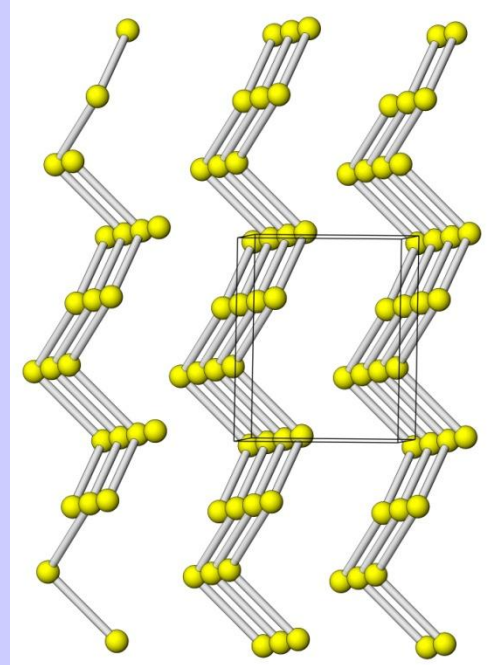
Правило Юм-Розери -
простейший случай
так называемой серии
правил ОКТЕТА
(греч. Окта – 8)



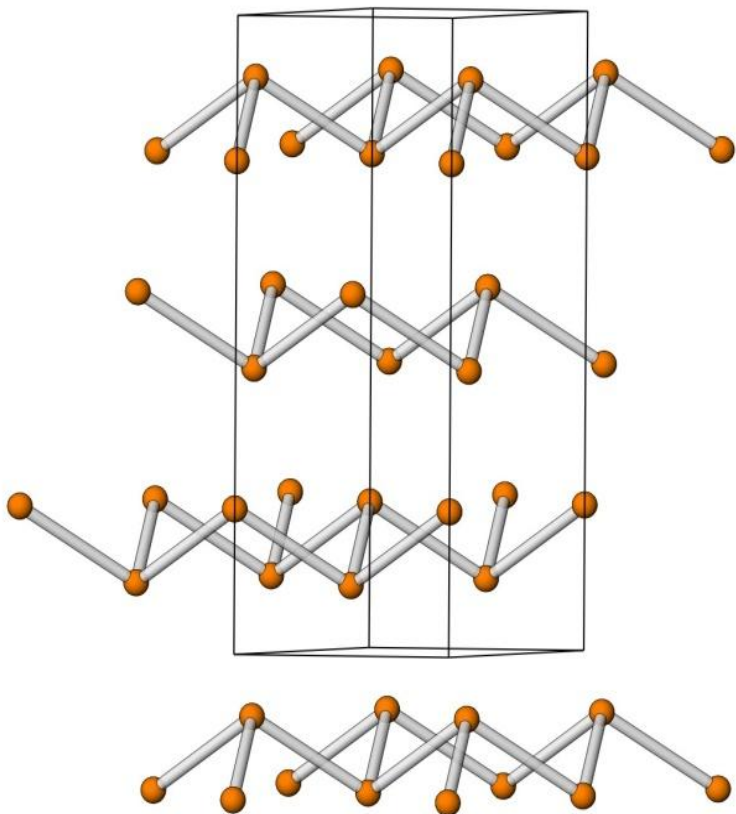
Отметим, что правило Юм-Розери навязывает определенный СТ лишь внутри конкретной группы элементов Периодической Системы, следовательно, число изоструктурных простых веществ в этом случае не может превышать 3-4 (например, As – Sb – Bi, или C(алмаз) - Si - Ge - α -Sn). СТ α -C(графит) вообще представлен одним представителем.



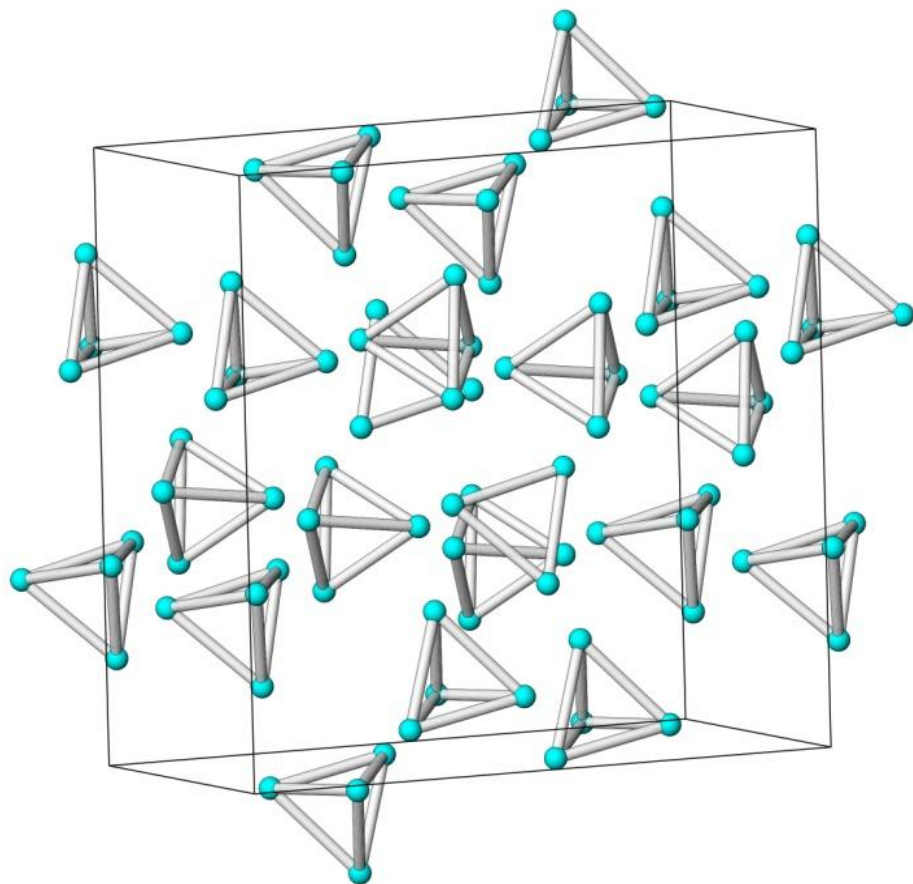
Структура кристаллического
хлора ($N=7$; $KЧ=1$)



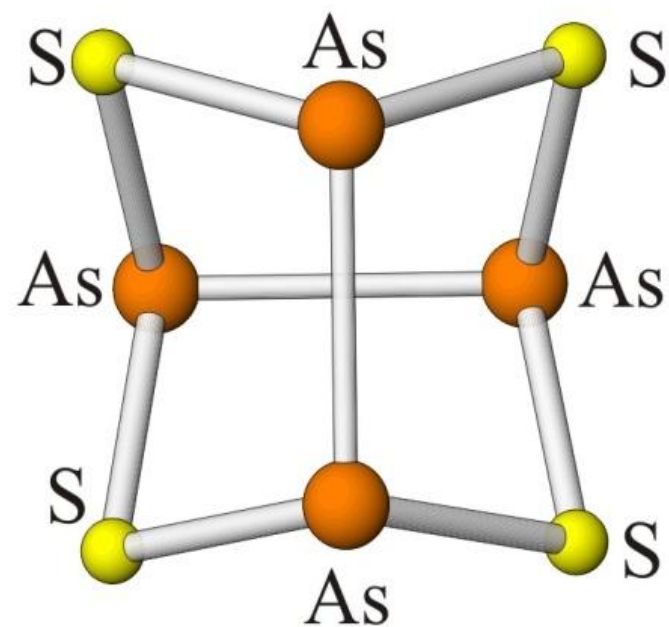
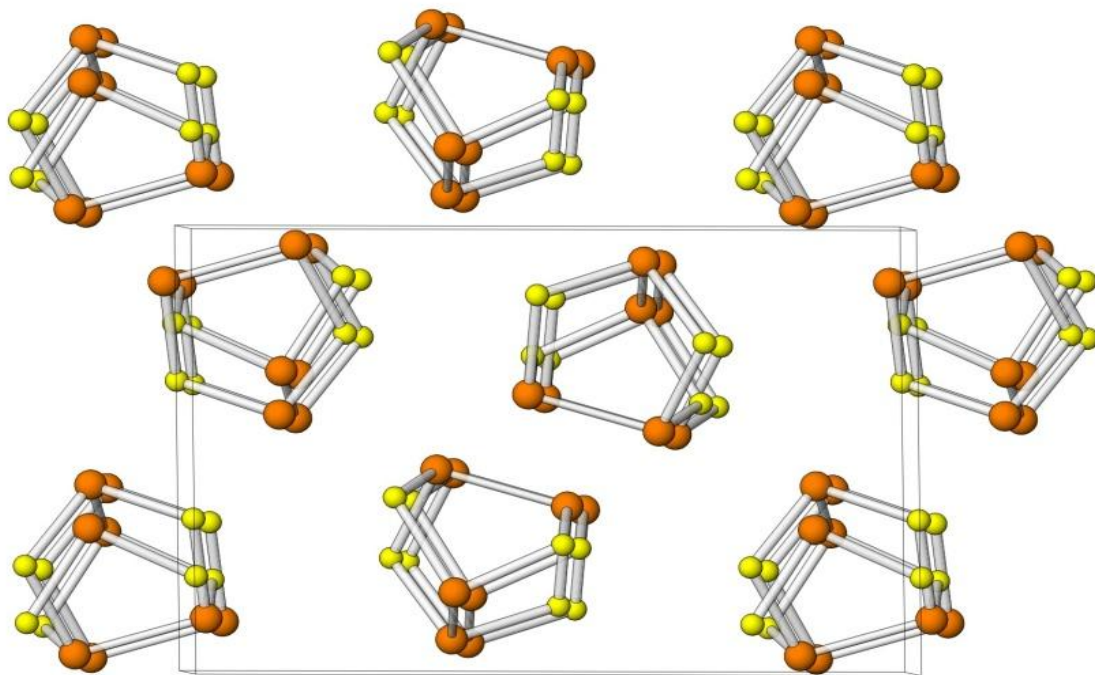
Структура **селена** ($N=6$;
 $KЧ=2$)



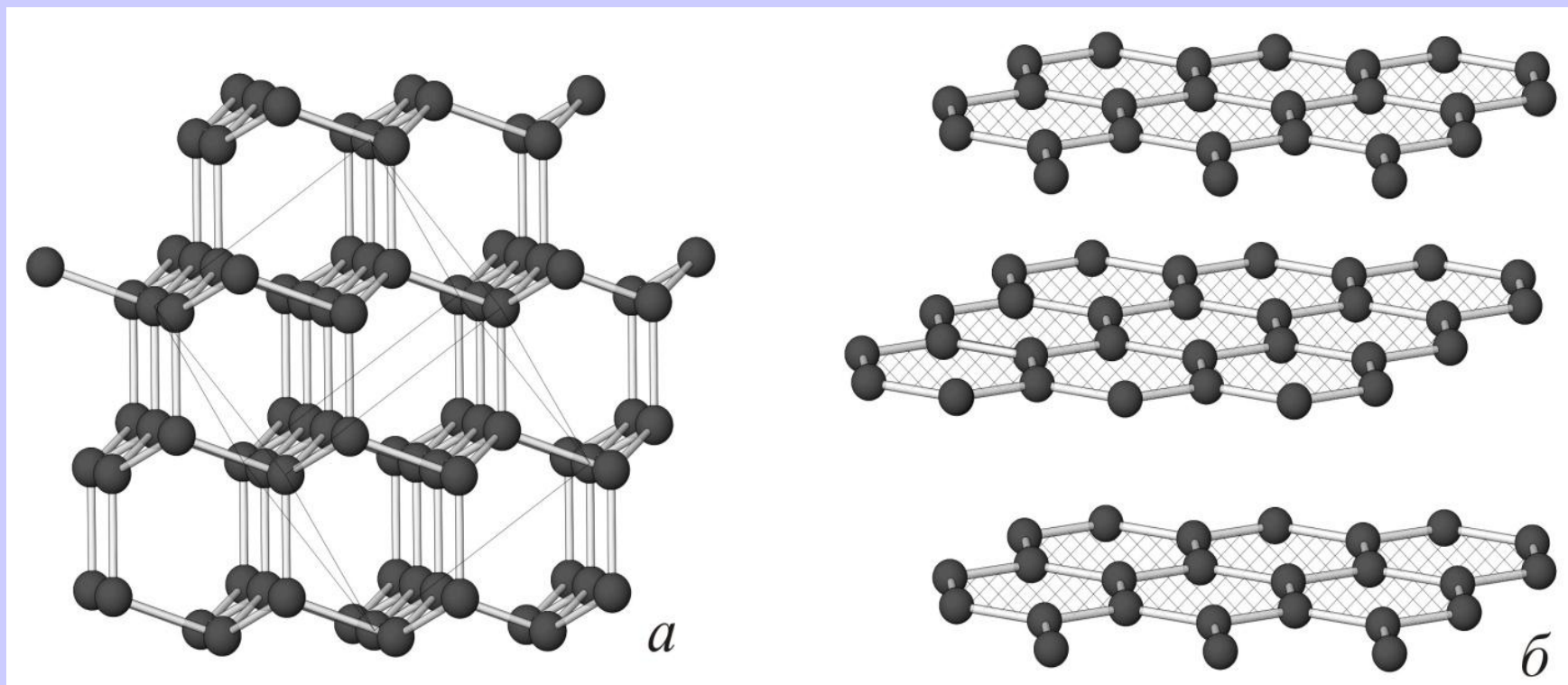
Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)



Структура **белого фосфора**
($N=5$; $KЧ=3$)

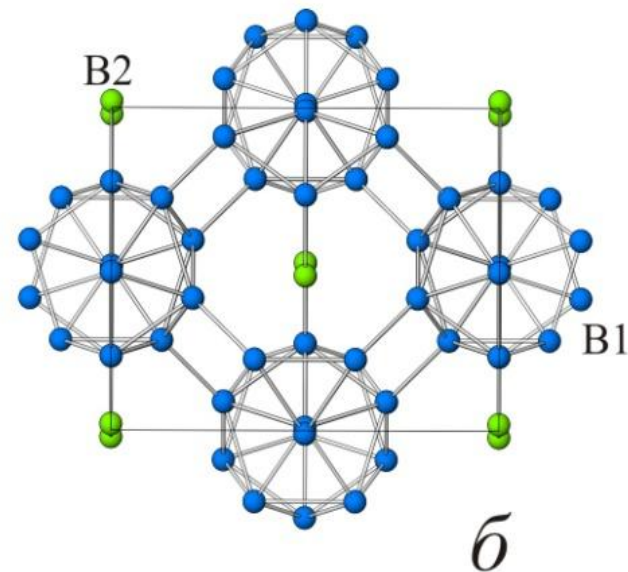
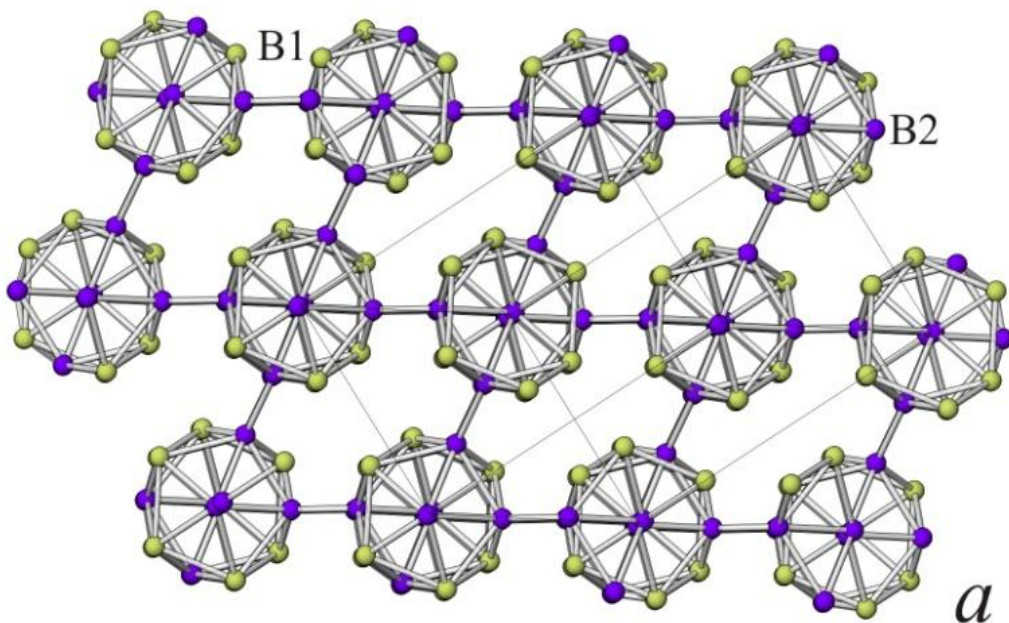


Кристаллическая структура **реальгара AsS** (As_4S_4) (*a*);
молекула As_4S_4 в структуре реальгара (*б*).



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

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



Кристаллические структуры бора:
а) α -В модификация б) γ -В₂₈ модификация

Если не простое
вещество
а бинарное
соединение?

- *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 *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 $\tilde{n}$ - $\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюрцит) занимают свои поля.

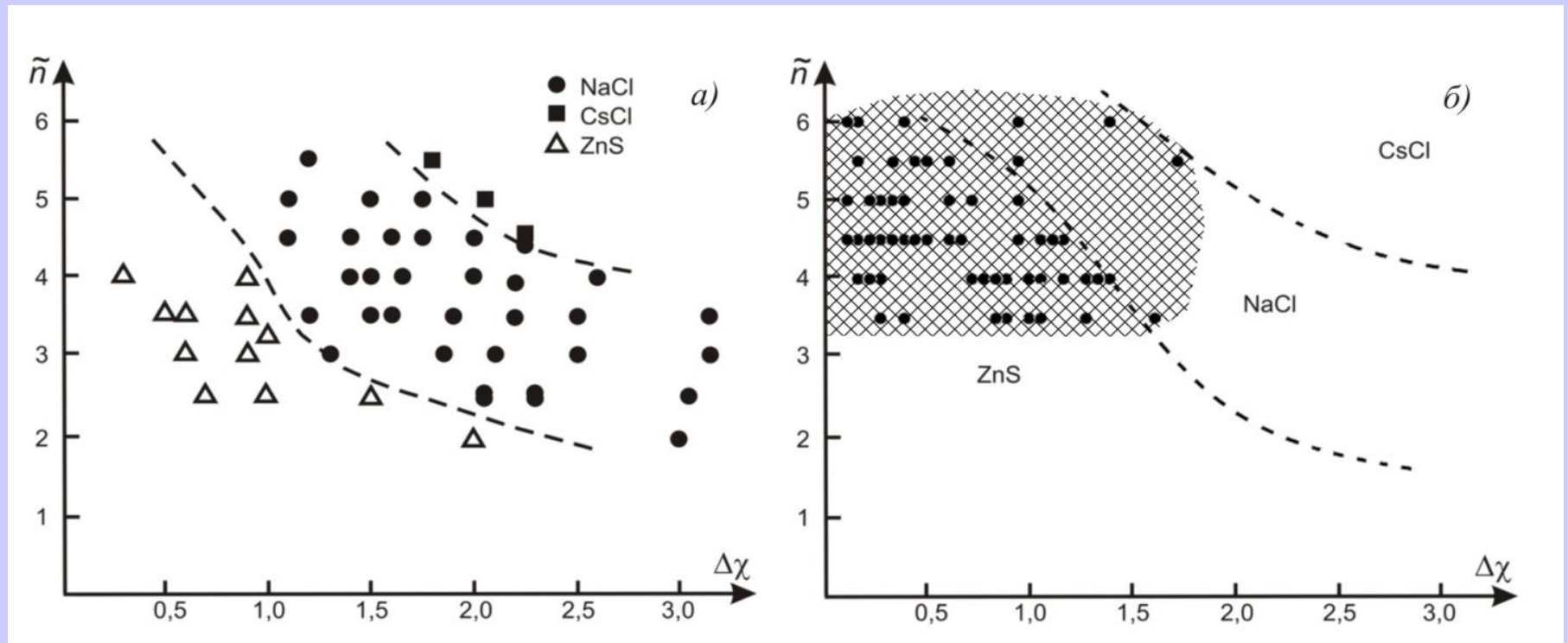
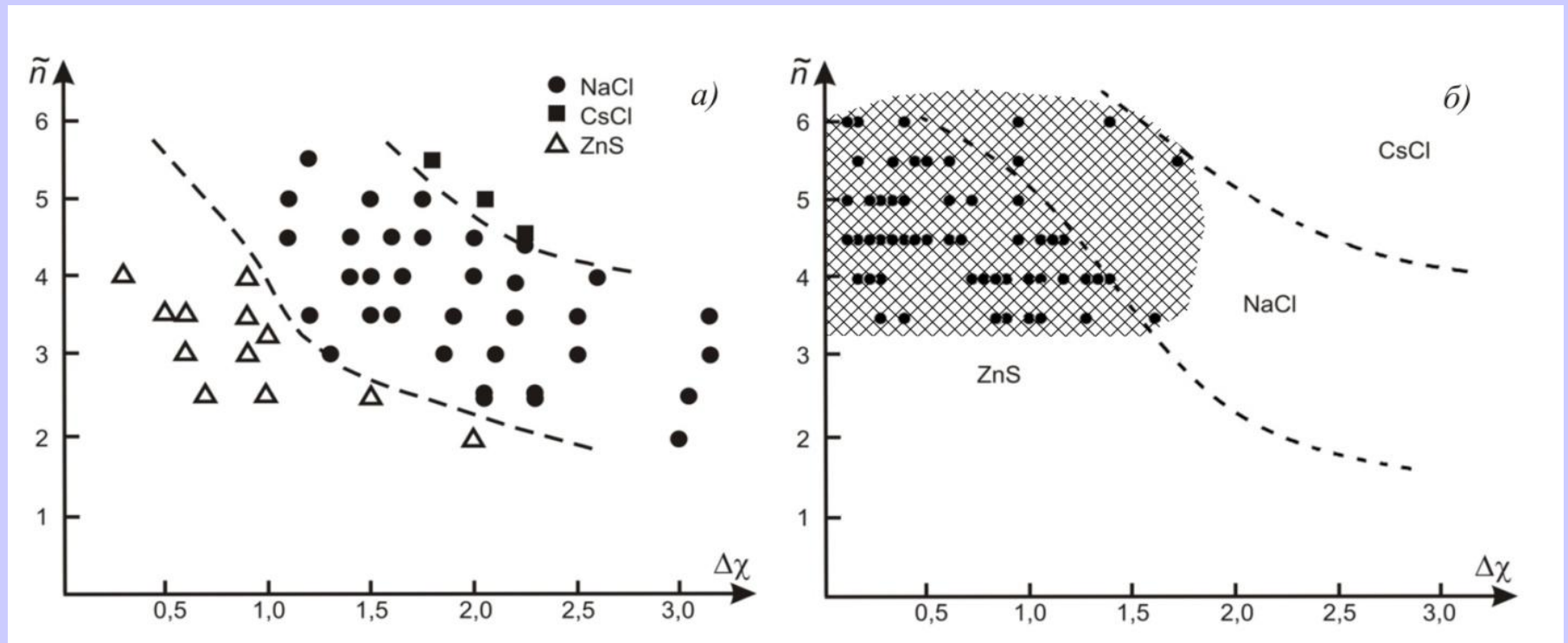
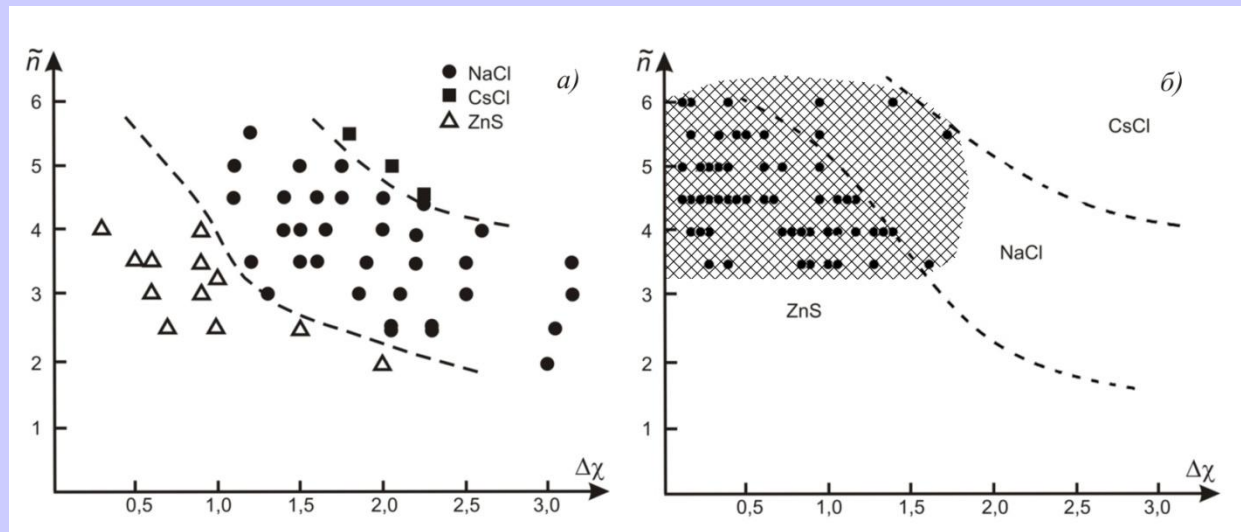


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. а) поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

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



б) Положение на диаграмме соединений структурного типа NiAs (заштрихованная область, данные работы [Еремин и др., 2019]).



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

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

NaCl	AX	32	Алабандин, Алтаит, Бромаргирит, Бунзенит, Карсбергит, Кароббиит, Хлораргирит, Киноварь, Клаусталит, Колорадоит, Кубоаргарит, Галенит, Грайсит, Галит, Хаулеит, Кейлит, Хамрабаевит, Известь, Манганозит, Монтепонит, Нинингерит, Ниобокарбид, Ольдгамит, Осборнит, Периклаз, Шапбахит, Сильвин, Танталкарбид, Тиманнит, Уакитит, Виллиомит, Вюстит	Alabandite, Altaite, Bromargyrite, Bunsenite, Carlsbergite, Carobbiite, Chlorargyrite, Cinnabar, Clausthalite, Coloradoite, Cuboargyrite, Galena, Griceite, Halite, Hawleyite, Keilite, Khamrabaevite, Lime, Manganosite, Monteponite, Niningerite, Niobocarbide, Oldhamite, Osbornite, Periclase, Schapbachite, Sylvite, Tantalcarbide, Tiemannite, Uakitite, Villiaumite, Wuestite,
------	----	----	--	---

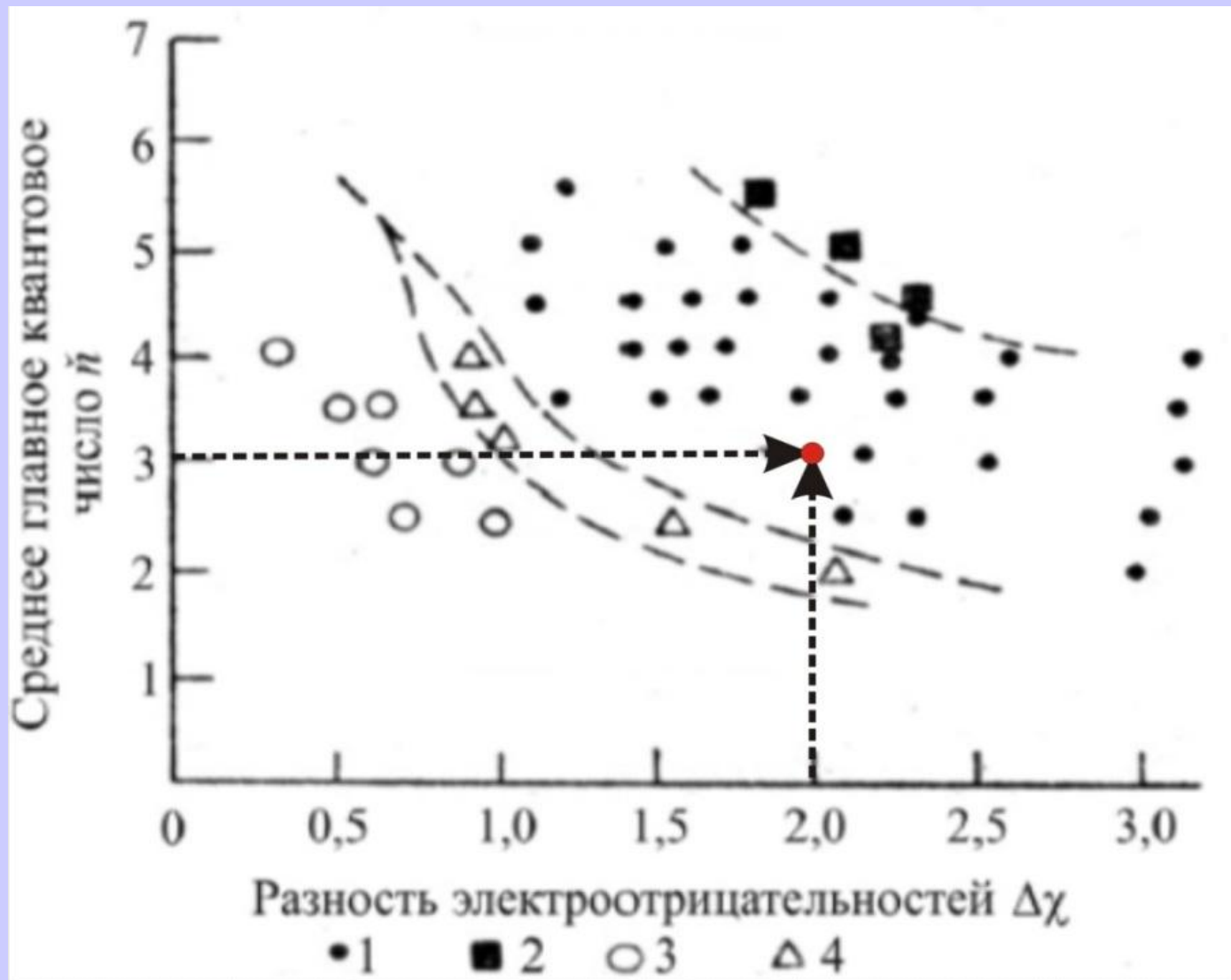
Nickeline#Ni As	AX	20	Ачавалит, Брейтгауптит, Краунингшилдит, Фребольдит, Джайпуриит, Котульскит, Куфарит, Миллерит, Никелин, Нигглиит, Плюмбопалладинит, Пирротин, Седерхолмит, Соболевскит, Соросит, Стистаит, Штумпфлит, Садбериит, Троилит, Юаньджиангит	Achavalite, Breithauptite, Crowningshieldite, Freboldite, Jaipurite, Kotulskite, Kufahrite, Millerite, Nickeline, Niggliite, Plumbopalladinite, Pyrrhotite, Sederholmite, Sobolevskite, Sorosite, Stistaite, Stumpflite, Sudburyite, Troilite, Yuanjiangite
--------------------	----	----	--	---

Практическое задание: Нанести на диаграмму Музера-Пирсона положение кристаллической структуры извести СаО и сделайте вывод о принадлежности этой структуры к определенному структурному типу.

Решение. Для решения задачи понадобится таблица электроотрицательностей химических элементов в безразмерной шкале Полинга.

$$\Delta\chi (\text{Са-О}) \text{ в шкале Полинга} = 3,1 - 1,1 = 2,0$$

$$n \text{ ср. СаО} = 4(n_{\text{Са}}) + 2 (n_{\text{О}}) = 3,0.$$



Построение точки с координатами 2,0 – 3,0 показывает, что она попадает в поле устойчивости структурного типа NaCl .

- *Правило Юма-Розери* для бинарных соединений трансформируется в *правило Х. Гримма и А. Зоммерфельда*

- *Правило Гримма и Зоммерфельда* - существует особая устойчивость структуры типа сфалерита (вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$.

Другими словами, атомы М и Х так расположены в Периодической системе, что атом М на столько клеток предшествует атомам IV группы Si, Ge, Sn, на сколько клеток позади них расположен атом Х

- *Отношение n_e/m можно назвать также «концентрацией валентных электронов» (VEC).*

Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными σ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона.

• Дальнейшим обобщением *правила октета* для существенно ковалентных соединений типа M_kX_l , обычно обладающих полупроводниковыми свойствами, является *правило Музера-Пирсона*

$$n_e/l = 8 - b$$

l - число анионов, b - число связей, образуемых между одноименными атомами.

$$n_e/l = 8 - b$$

Дано вещество ZnP_2 .

Что бы вы сказали о нем с точки зрения правила Музера-Пирсона?

В тетрагональной фазе ZnP_2 имеются спиральные цепочки из атомов Р. Следовательно, каждый атом Р связан с двумя другими и $b = 2$ (каждая связь принадлежит данному атому наполовину). Правило выполняется при $n_e = 12$, $l = 2$.

- *Обобщенному правилу Пирсона для сложных соединений* можно придать следующий вид:

$$(n_e + n_{\text{XX}} - n_{\text{MM}})/l = 8$$

n_e - сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения,

n_{XX} - число электронов, участвующих в связях анион - анион,

n_{MM} - число электронов, образующих связи катион - катион или остающихся на неподеленных L -парах.



Например:

1) В галените PbS из четырех валентных электронов Рб два остаются в качестве неподеленной пары.

Значит, $n_e = 6 + 4 = 10$, $n_{\text{ХХ}} = 0$, $n_{\text{ММ}} = 2$, $l = 1$,
и правило выполняется.

2) Для кристалла In_2Te_3 $n_e = 24$, $n_{\text{ХХ}} = n_{\text{ММ}} = 0$,
 $l = 3$,

и правило Пирсона также действует.

Спасибо за внимание!

