



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ЕРЕМИН
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
БУЛГАКОВА АЛЕКСАНДРА ДМИТРИЕВИЧА



Содержание

1. Лекция №1. Атом как объект кристаллохимического анализа	5
Форма и протяженность электронных оболочек	5
Радиальное распределение электронного облака	7
Порядок заполнения электронных оболочек	9
Редкоземельные элементы, лантаноиды	10
Актиноиды	11
2. Лекция №2. Размерные характеристики свободных атомов	13
Размерные характеристики свободных атомов	13
Потенциалы ионизации и сродство к электрону	14
Единицы измерения энергии	16
Электроотрицательность атома	17
Валентное состояние и гибридизация орбиталей	19
3. Лекция №3. Некоторые свойства свободных атомов	21
Конфигурационная энергия валентной оболочки	21
Поляризуемость атомов и ионов	22
Магнитные свойства атомов и ионов	23
Разновидности магнетизма в кристаллах	25
Кислотно-основные свойства атомов	27
4. Лекция №4. Атомы в кристаллах. Часть 1.	29
Размерные характеристики атомов в кристаллическом состоянии	29
Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов	30
Факторы влияющие на величину ионных радиусов	34
5. Лекция №5. Атомы в кристаллах. Часть 2.	37
Ван-дер-Ваальсовы радиусы	37
Радиусы атомов в несвязывающих контактах	37
Кристаллические радиусы атомов	38
Заряды атомов в кристалле	40
Способы определения эффективного заряда	42
6. Лекция №6. Ионная связь.	44
Ионная модель и энергия решётки	44
Прямое и обратное пространство	45
Цикл Борна-Габера	48
Правила Магнуса-Гольдшмидта. 1-ое правило Полинга.	50
7. Лекция №7. Ковалентная связь и её структурные особенности.	53
Ковалентная связь	53
Правило Юм-Розери	54
Степень ионности связи	56
Теория направленных валентностей	57
Нормальные валентные соединения	58

8. Лекция №8. Металлическая связь. Структуры металлов и интерметаллидов.	59
Металлическая связь	59
Переход к металлической связи от ковалентной	60
Зонная энергетическая структура кристалла	60
Полупроводники	61
Структуры некоторых интерметаллидов	63
9. Лекция №9. Остаточная и водородная связи.	67
Ван-дер-Ваальсовы силы	67
Диполь-дипольное взаимодействие	68
Водородная связь	70
Заключение	72

1. Лекция №1. Атом как объект кристаллохимического анализа

Когда мы говорим об атомах, язык
можно использовать лишь
поэтический

Нильс Бор

Некоторые вводные замечания:

- Кристаллохимия рассматривает атом в кристалле как безусловную реальность.
- Если в физике или квантовой химии твердого тела кристалл представляется как коллектив ядер и электронов, то для кристаллохимии он прежде всего коллектив атомов.
- Изложение теоретических основ кристаллохимии необходимо начать с рассмотрения свойств свободных атомов и ионов, чтобы проследить в дальнейшем, как эти свойства преобразуются при переходе атома в ту или иную кристаллическую структуру.

Форма и протяженность электронных оболочек

- Электроны в атоме находятся в сферически симметричном кулоновском поле положительно заряженного ядра и отталкиваются друг от друга за счет электростатических сил.
- Решение задачи об устойчивости такой системы дается волновой механикой, согласно которой стационарные состояния электронов в атоме описываются волновыми функциями Ψ (решениями уравнения Шредингера)
- Строго решается только задача для одноэлектронного атома (водород), а для многоэлектронных систем используют приближенные методы.
- Каждое из стационарных решений характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел: **главного квантового числа n** , **орбитального квантового числа l** и **магнитного квантового числа m** .
При данном квантовом числе n возможны столько комбинаций в соответствии со следующей схемой: $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$; $m = 0, 1, \dots, l$
Таким образом, задавая n , мы можем понять, сколько у нас решений для определённого главного квантового числа.
- Состояния с $l=0, 1, 2, 3$ и т. д. обозначаются соответственно буквами s, p, d, f и т. д.
- Кроме того, состояние электрона описывается одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом: $m_s = \pm \frac{1}{2}$

- Принцип запрета Паули: В одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одним и тем же набором квантовых чисел n , l и m , или, иначе говоря, находящихся на одной атомной орбитали и обладающих противоположными спинами.
- Волновая функция состоит из радиальной R и угловой Y частей:
$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

В зависимости от набора квантовых чисел может иметь различную **симметрию**. Последняя определяется видом угловой составляющей и описывается одной из предельных групп симметрии Кюри.

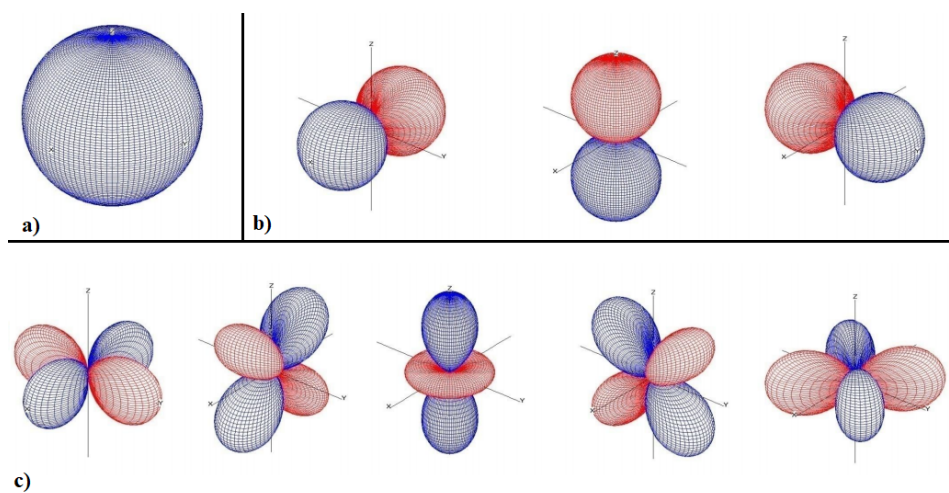


Рис. 1.1. Симметрия s , p и d -орбиталей

s -орбитали ($l = 0$) сферически симметричны (см. рис. 1.1 а)). При этом следует понимать, что электронная орбиталь размыта в пространстве и не ограничивается нарисованной сферой.

p -орбитали ($l = 1$) обладают цилиндрической симметрией (см. рис. 1.1 б)). При этом каждая из p -орбиталей антисимметрична, т.е. меняет знак при отражении в одной из плоскостей симметрии (например, p_x - орбиталь относительно плоскости yz), и симметрична относительно двух других плоскостей. В свободном атоме p -орбитали вырождены по энергии - т.е. электрону всё равно на какую из них садиться (p_x, p_y или p_z).

Угловые части волновых функций пяти d -состояний с $l=2$ (см. рис. 1.1 с)) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях либо вдоль осей координат в плоскости xy и в плоскости xz . Они все также вырождены по энергии (в свободном атоме).

Ещё более сложный вид имеют f -орбитали с $l = 3$ (см. рис. 1.2). Все f -орбитали вырождены по энергии (свободном атоме).

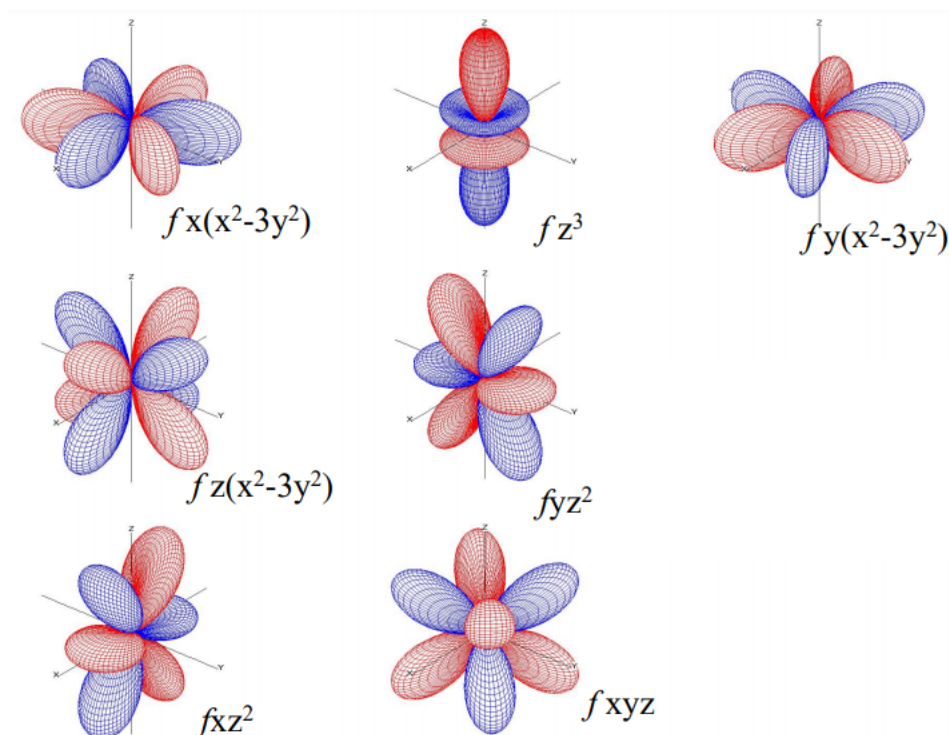


Рис. 1.2. Симметрия f -орбиталей

Орбитали с $l = 4$ (g -орбитали) и выше нам не интересны, т.к. их очень сложно получить, они будут существовать в малом количестве атомов и очень недолго. Расчеты показали, что впервые электрон сможет разместиться на этой орбитали у химического элемента №125. Эти элементы не смогут претендовать даже в отдаленном будущем на какую-либо заметную роль в кристаллохимии неорганических соединений.

Радиальное распределение электронного облака

Удобно перейти от радиальной составляющей волновой функции $R(r)$ к плотности вероятности нахождения электрона $D(r)$, которая определяется **квадратом модуля волновой функции** (т.к. исчезает угловая составляющая). Это будет уже вещественная величина:

$$D_{nl}(r) = e_0 4\pi r^2 R_{nl}^2(r) \quad (1.1)$$

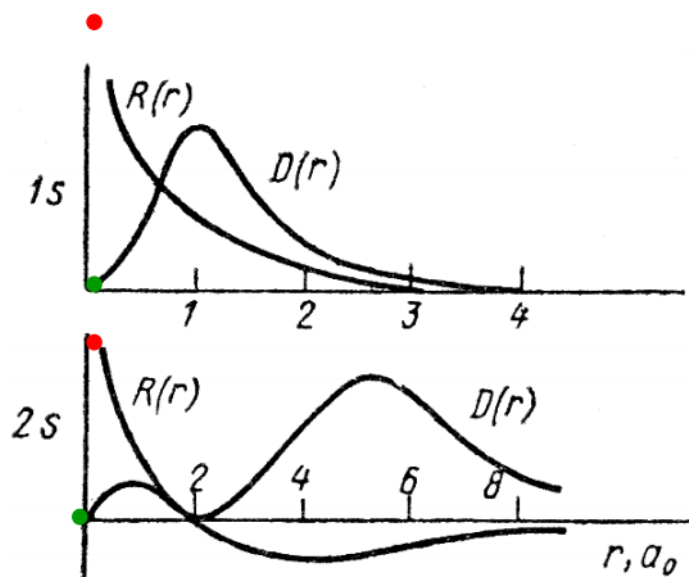


Рис. 1.3. Соотношение между радиальной составляющей волновой функции $R(r)$ и радиальным распределением $D(r)$

Для основного состояния атома водорода ($n = 1$, $l = 0$) максимум $1s$ -орбитали находится на расстоянии $r_0 = a_0 = 0,529177 \text{ \AA}$, которое называется боровским радиусом и является атомной единицей длины (см. рис. 1.3). Другие состояния электрона в атоме водорода гораздо более диффузны, их максимумы находятся на значительных удалениях от ядра.

Распределение электронной плотности имеет несколько максимумов и минимумов: Минимумы $= n - l - 1$, Максимумы $= n - l$

При увеличении l в оболочке с одним и тем же n последний максимум функции распределения приближается к ядру.

Описанные выше характеристики атомных орбиталей (угловая конфигурация и пространственная протяженность) строго находятся из решения уравнения Шредингера только для атома водорода. Задача атома с многими (и даже с двумя) электронами аналитически абсолютно точно не решается. Однако разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи, основанные на том предположении, что движение электрона в многоэлектронном атоме рассматривается как движение в поле, созданном всеми остальными электронами вместе с ядром (модель самосогласованного поля).

Порядок заполнения электронных оболочек

- Современное объяснение заполнения электронных оболочек элементов Периодической Системы основывается на двух правилах: требовании **минимума энергии** и **принципе Паули**.
- Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения, которая описывается **правилом Хунда**, согласно этому правилу электроны стараются занимать разные орбитали так, чтобы **количество нескомпенсированных спинов было максимально** (для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания). Здесь полезна аналогия со студенческим общежитием: сначала заселяют всех по одному, а подселяют только когда все места заканчиваются.

d и особенно f электроны испытывают сильное межэлектронное отталкивание, потому что они заполняются уже после дальше расположенных от ядра s и p электронов, и поэтому $4s$ состояние энергетически более выгодно, чем $3d$, и заселяется раньше него.

В целом эта закономерность описывается **правилом суммы главного и орбитального квантовых чисел** (см. рис. 1.4): Орбитали занимаются электронами в порядке увеличения суммы квантовых чисел ($n+l$), и при этом орбиталь с меньшим значением n занимает первой (правило Маделунга или правило Клечковского).

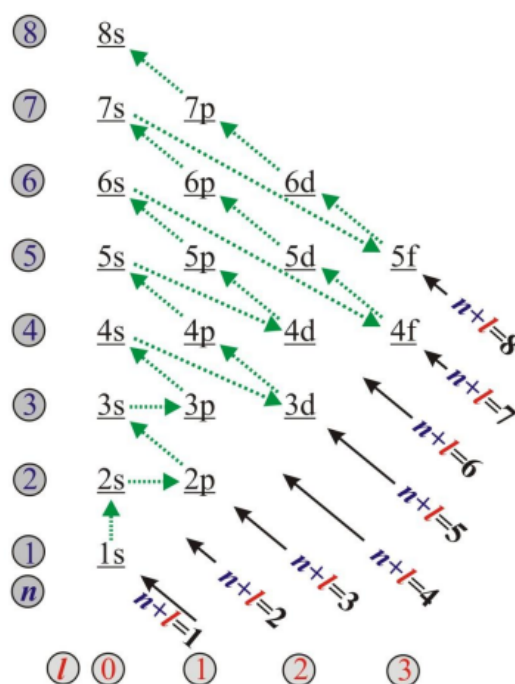


Рис. 1.4. Иллюстрация правила ($n + l$)

Следует обратить внимание, что иногда разрыв по энергии очень большой (как между $1s$ и $2s$), а иногда (как в случае $4s$ и $3d$) разрыв невелик и может возникать конкуренция и нарушение правила $(n + l)$ (см. 1.2)

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p \quad (1.2)$$

По признаку того, какой из внешних уровней заполняется, элементы делятся на s , p , d ($3d$, $4d$ и $5d$ -элементы в 4, 5 и 6 периодах соответственно) и f -элементы (лантаноиды и актиноиды в 6 и 7 периодах соответственно).

Редкоземельные элементы, лантаноиды

Редкоземельные элементы - 17 хим. элементов III гр.: скандий, иттрий, лантан и лантаноиды. Элементы Ce-Eu называют легкими лантаноидами, элементы Gd-Lu называют тяжелыми лантаноидами.

Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Церий	Ce	$4f^2 6s^2$	3, 4	Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$	3, 4
Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	3, 4	Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$	3, 4
Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	3	Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$	3
Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	3	Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$	3
Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	2, 3	Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$	2, 3
Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	2, 3	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	2, 3
Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3

Рис. 1.5. Лантаноиды

Лантаноидное сжатие - явление уменьшения ионных радиусов химических элементов, входящих в группу лантаноидов (см. рис. 1.6)

Лантаноидное сжатие происходит из-за недостаточного экранирования заряда ядра электронами $4f$ -орбитали. В системах с одним электроном, среднее расстояние между ядром и электроном определяется электронной орбиталью, на которой находится электрон. Это расстояние уменьшается с ростом заряда ядра, следовательно, атомный радиус становится меньше. В атомах с более чем одним электроном, уменьшение атомного радиуса вследствие увеличения заряда ядра ослабляется из-за увеличения электростатического отталкивания между электронами.

Все лантаноиды встречаются совместно и образуют т.н. спектрохимический ряд лантаноидов. Однако содержание европия в конкретном образце может конкретно отклоняться от ожидаемого. Этот эффект называется **европиевая аномалия**. Причина этой аномалии состоит в том, что европий, помимо валентности 3 также может проявлять валентность 2, в которой он ведёт себя совершенно по-другому.

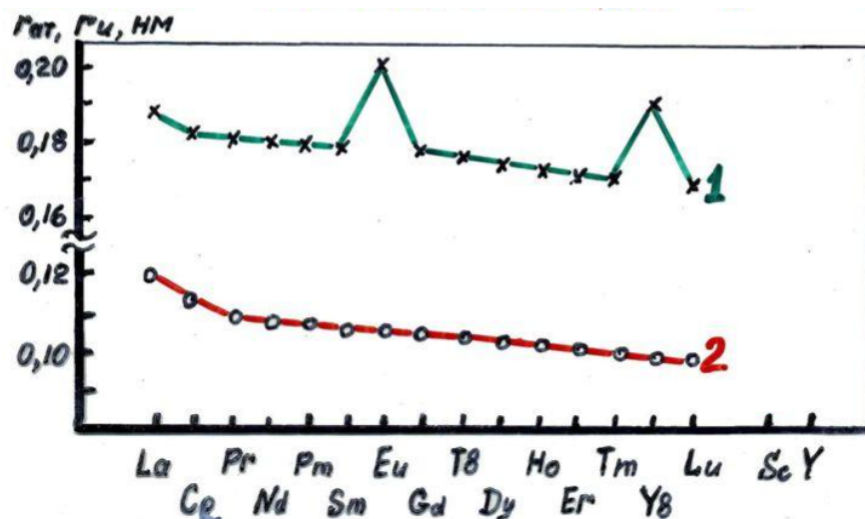


Рис. 1.6. Атомные (1) и ионные (2) радиусы лантаноидов

Актиноиды

Актиноиды - семейство радиоактивных химических элементов, состоящее из актиния и 14 подобных ему (см. рис. 1.7).

Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Торий	Th	$5f^2 7s^2$	3, 4	Берклий	Bk	$5f^9 7s^2$	3, 4
Протактиний	Pa	$5f^2 7s^2$	3, 4, 5	Калифорний	Cf	$5f^{10} 7s^2$	2, 3
Уран	U	$5f^6 6d^1 7s^2$	3, 4, 5, 6	Эйнштейний	Es	$5f^{11} 7s^2$	2, 3
Нептуний	Np	$5f^5 7s^2$	3, 4, 5, 6	Фермий	Fm	$5f^{12} 7s^2$	2, 3
Плутоний	Pu	$5f^6 7s^2$	3, 4, 5, 6, 7	Менделевий	Md	$5f^{13} 7s^2$	2, 3
Америций	Am	$5f^7 7s^2$	2, 3, 4	Нобелий	Nb	$5f^{14} 7s^2$	2, 3
Кюрий	Cm	$5f^7 5d^1 7s^2$	3, 4	Лоуренсий	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	3

Рис. 1.7. Актиноиды

В природе в заметных количествах встречаются только торий и уран, все остальные - продукты человеческой деятельности. Актиноиды также уменьшаются по размерам от лёгких к тяжёлым.

Все актиноиды радиоактивны. **Радиоактивный распад** — явление спонтанного превращения атомного ядра в другое ядро, с испусканием частиц (электронов, нейтрино, альфа-частиц, фотонов).

Таким образом торий и уран представляют собой особый интерес, связанный с **геохронологией**: по наличию конкретных начальных и конечных продуктов радиоактивного распада в образце можно судить о времени его происхождения.

Методы геохронологии:

- Уран - свинцовый метод и уран - торий - свинцовый метод (позволяет определить возраст кристаллизации или торий-содержащего минерала)
- Калий - аргоновый метод
- Рубидий - стронциевый метод

2. Лекция №2. Размерные характеристики свободных атомов

Размерные характеристики свободных атомов

Не следует путать размеры атомов/ионов в кристалле и в свободном состоянии. Для атомов, находящихся в кристалле, существует по меньшей мере 8 различных систем оценки размеров.

Орбитальные радиусы - рассчитанные методами квантовой механики **радиусы главных (дальних) максимумов** радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов. Обозначается как r_0 .

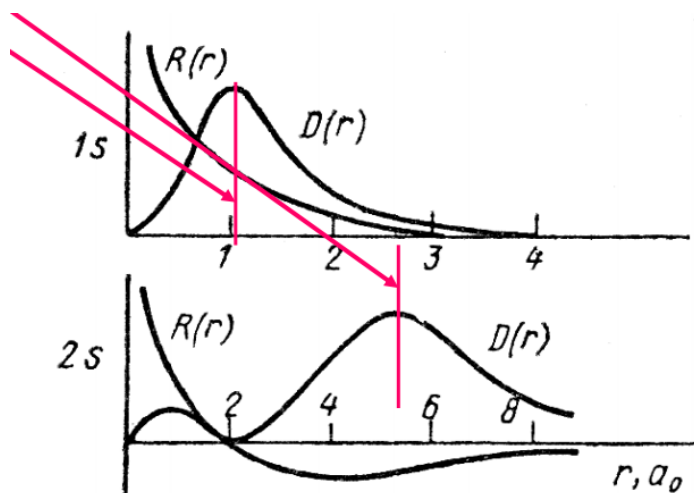


Рис. 2.1. Орбитальные радиусы для 1s и 2s-уровней атома водорода

Как видно, орбитальный радиус не является границей распространения электронной плотности в данном состоянии, а указывает только на наибольшую вероятность встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра.

Средний радиус орбитали nl определяется по формуле 2.1:

$$\langle r \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} r^3 |R(r)|^2 dr \quad (2.1)$$

Так как электроны могут вращаться и с очень большими (сопоставимыми со скоростью света) скоростями, начинают сказываться релятивистские эффекты, что приводит к дополнительным поправкам: уровни s и p при $Z = 100$ сжимаются почти на 30%. Релятивистские эффекты меньше влияют на размеры d -орбиталей, а для f -орбиталей скорее характерно небольшое (на несколько %) относительное расширение.

Если в атоме несколько электронов, то **орбитальный радиус атома (иона)** = орбитальный радиус **внешней** электронной оболочки атома (иона). Аналогично определяются средние атомные (ионные) радиусы. Их физический смысл: размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. **до образования ими химической связи**.

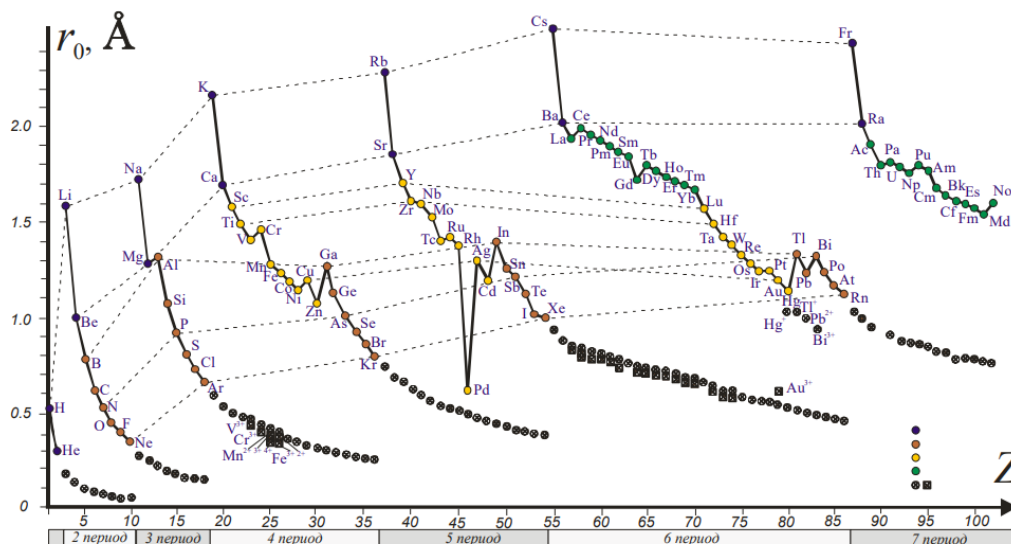


Рис. 2.2. Орбитальные радиусы атомов и ионов

Рис. 2.2 показывает орбитальные радиусы атомов и ионов разных периодов таблицы Менделеева.

Основные особенности:

- Резкое уменьшение орбитального и среднего радиусов нейтральных атомов от начала к концу каждого периода.
- В начале периода находится щелочной элемент с максимальным радиусом, в конце периода - инертный газ с минимальным радиусом.
- Скачкообразное увеличение радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду.

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Потенциал ионизации атома или иона - работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на **бесконечно большое расстояние**. По абсолютной величине он равен потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак.

Потенциал ионизации I является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом. При отрыве от атома первого, второго..., i -электрона говорят о первом (I_1), втором (I_2)..., i -потенциалах ионизации (I_i). Неравенства $I_1 < I_2 < \dots < I_i$ очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом $+i$, чем с зарядом $+(i+1)$.

Так для атома кремния: $I_1 = 7$ эВ, $I_2 = 13$ эВ, $I_3 = 24$ эВ, $I_4 = 56$ эВ. Сумма всех потенциалов ионизации равна: $\sum_{i=1}^4 I_i = 103,12$ эВ.

Особенно характерными являются именно **первые потенциалы ионизации**, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят многие его химические и кристаллохимические свойства. На рис. 2.3 показана зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера Z .

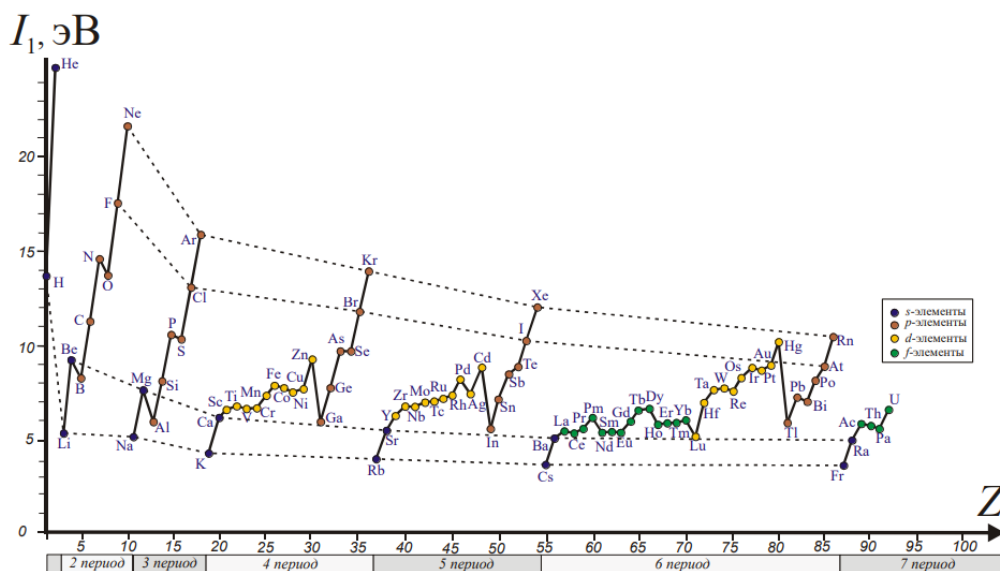


Рис. 2.3. Первые потенциалы ионизации I_1 атомов в зависимости от порядкового номера Z

Основные особенности:

- Самые маленькие потенциалы ионизации у щелочных металлов
- Первые потенциалы ионизации увеличиваются вдоль периода от первой группы до восьмой.
- В соответствии с правилом Гунда наиболее устойчивой является наполовину заполненная конфигурация (p^3 , d^5 и т.д).
- Относительно устойчива конфигурация с заполненными ns^2 оболочками (He и вторая группа элементов).

- Потенциалы ионизации уменьшаются в *a* подгруппах элементов сверху вниз. Для *b* подгрупп характерно некоторое увеличение I_1 для более тяжелых элементов – эффект лантаноидного сжатия ($I_1(Au) > I_1(Ag)$, $I_1(Hg) > I_1(Cd)$).
- Особое положение водорода по величине его потенциала ионизации между первой и седьмой группами.
- **Зеркально антисимметричное соотношение** между орбитальными радиусами (рис. 2.2) и потенциалами ионизации. Произведение этих величин приблизительно постоянно для всех элементов Периодической Системы т.е. приближённо выполняется такое равенство: $I_1 \approx \frac{e^2}{2r_0}$.

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы. Поэтому вводят также понятие **сродства к электрону** (F).

Сродство к электрону - это энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от отрицательного иона.

Следует также обратить внимание на то, что ионы O^- , S^- , N^- и другие не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения F для них отрицательны. Это значит, что таких многозарядных ионов, как O^{2-} , S^{2-} , N^{2-} **не существует в свободном состоянии**. Этот факт нужно иметь в виду, встречая в литературе символы многозарядных анионов, которые могут использоваться **скорее как обозначение валентности, чем заряда**.

Единицы измерения энергии

Выше упоминалась внесистемная единица измерения эВ (электрон-вольт).

1 эВ - это энергия, равная кинетической энергии электрона, ускорившегося под действием разности потенциалов 1 В. $1 \text{ эВ} \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Это очень маленькая величина.

Но в химии, когда пишется эВ, подразумевается отношение: эВ/атом, или, если речь идёт о макроскопических измерениях кристаллического состояния, эВ/моль.

Итого: $1 \text{ эВ/атом} = 23.045 \text{ ккал/моль} = 96.42 \text{ кДж/моль}$.

Электроотрицательность атома

Если нанести на график логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома магния, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n , а в пределах одного и того же квантового числа n - линейная зависимость (см. рис. 2.4).

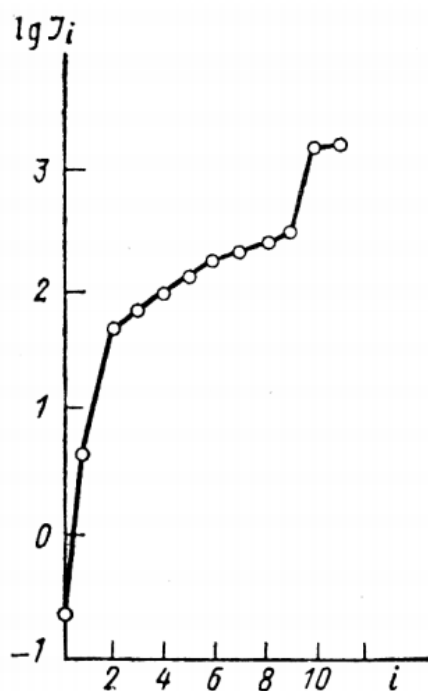


Рис. 2.4. График зависимости логарифма потенциалов ионизации от порядка ионизации

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

$$\Delta E(i) = a \cdot i + b \cdot i^2 + c \cdot i^3 + \dots \quad (2.2)$$

$a, b, c, \dots$ — эмпирические константы.

С достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами:

$$\Delta E(i) = a \cdot i + b \cdot i^2 \quad (2.3)$$

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

Тогда производная энергии атома по его заряду: $\frac{d\Delta E}{di}$ может рассматриваться как **потенциал**, который действует на электрон на данной орбитали, а функция (2.3) получила название **орбитальной электроотрицательности** и обозначается буквой χ .

Величина χ определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше χ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион. Орбитальная электроотрицательность (ЭО) - не константа, а функция состояния ионизации атома.

Особый интерес представляет значение $\chi(1)$, характеризующее электроотрицательность нейтрального атома и измеряемое полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону (формула Малликена).

$$\chi(1) = \frac{I_1 + F}{2}. \quad (2.4)$$

Метод ЕЕМ (Electronegativity Equalization Method) - Метод выравнивания электроотрицательности. Часто используется для органических молекул. Его суть в том, что если у пары атомов в молекуле разная электроотрицательность, один атом начинает ионизировать другой. У положительно заряженного иона электроотрицательность растёт, а у отрицательно заряженного уменьшается. Когда электроотрицательности выравниваются, перенос заряда прекращается и можно рассчитать заряды на атомах в этой молекуле.

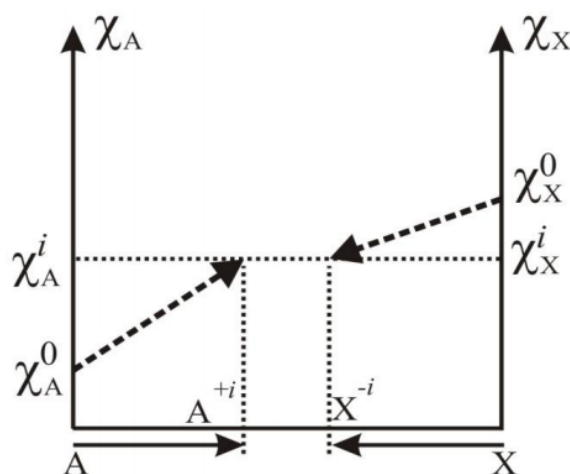


Рис. 2.5. Схема, поясняющая метод выравнивания электроотрицательностей (ЕЕМ)

Заметим, что большое распространение в кристаллохимии получила **безразмерная эмпирическая шкала электроотрицательностей Л. Полинга**. Полинг сказал, пусть у лития будет электроотрицательность 1, а у фтора 4, а электроотрицательность всех остальных элементов будет сравниваться с литием и фтором.

Связь электроотрицательности по Поллигу и Маликену:

$$\chi_{\text{Малликен}} = \chi_{\text{Полинг}} \cdot 2.8 \text{ эВ} \quad (2.5)$$

Валентное состояние и гибридизация орбиталей

До сих пор атомы рассматривались только в **основном состоянии**, обладающем наименьшей энергией. Однако в целом ряде случаев основное состояние атома не обеспечивает для него той валентности, с которой он вступает в химическое соединение.

В таких случаях необходимо обратиться к анализу некоторых **виртуальных** возбужденных состояний атомов, называемых **валентными состояниями**. Хотя такие состояния проявляются только в процессе образования химической связи, их свойства можно представить, используя характеристики свободных атомов.

Все атомы с электронными конфигурациями, в которых нет неспаренных электронов (например, элементы второй группы Периодической Системы) в основном состоянии химически инертны и не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке ns^2 на одной орбитали спарены два s -электрона.

Чтобы эти атомы повысили валентность, один из пары внешних s -электронов должен с затратой значительной энергии перейти в p -состояние, например для углерода: $C\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^2 + 4\text{ эВ} \rightarrow C^*\ 1s^2\ 2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$

Но валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны, и три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой, что противоречит экспериментальным данным (алмаз, метан). Так возникло понятие **смешанных**, или **гибридных орбиталей**.

В случае углерода и других элементов IV группы образование смеси из одной s и трех p -орбиталей называется sp^3 -гибридизацией; она приводит к четырем орбиталям, направленным к вершинам тетраэдра под углом 109.5° друг к другу.

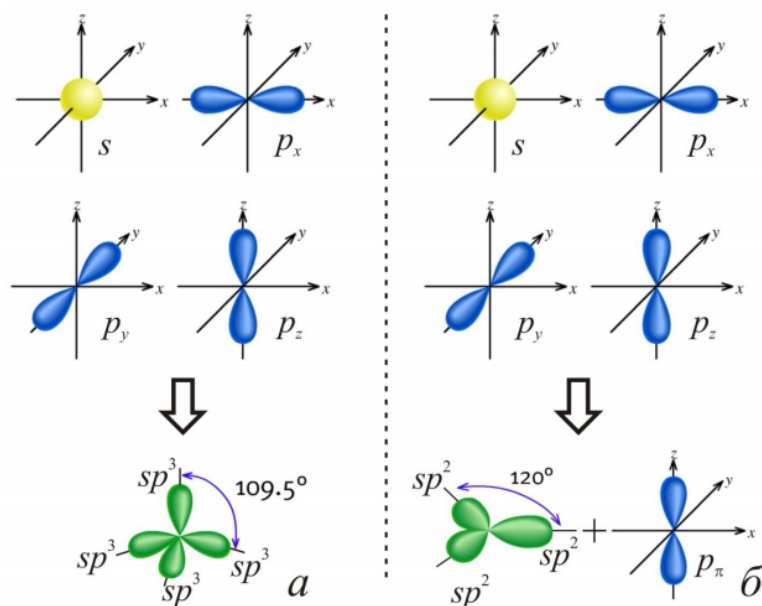


Рис. 2.6. Схемы образования sp^3 (а) и sp^2 (б) гибридных атомных орбиталей

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
sp	2	Линейная
dp	2	Линейная
sp^2	3	Тригональная плоская
dp^2	3	Тригональная плоская
d^2s	3	Тригональная плоская
sp^3	4	Тетраэдрическая
d^3s	4	Тетраэдрическая
dsp^2	4	Тетрагональная плоская
dsp^3	5	Тригональная бипирамидальная
d^3sp	5	Тригональная бипирамидальная
d^4s	5	Тетрагональная пирамидальная
d^2sp^3	6	Октаэдрическая
d^4sp	6	Тригонально-призматическая
d^5p	6	Тригонально-призматическая
d^3p^3	6	Тригонально-призматическая

Рис. 2.7. Таблица гибридных орбиталей

3. Лекция №3. Некоторые свойства свободных атомов

Конфигурационная энергия валентной оболочки

Существуют определённые трудности, которые возникают при вычислении энергетических параметров **валентных** состояний атомов (например потенциалов ионизации). Они приводят к неоднократным попыткам найти более простые или прямые способы характеристики таких состояний.

Одной из них является оценка так называемой конфигурационной энергии валентной оболочки атома E_k , в расчете на один электрон.

$$E_k = \frac{(mI_p + nI_s)}{m + n} \quad (3.1)$$

где m и n – числа валентных s - и p -электронов, а I_p и I_s являются усредненными по всем разрешенным спектроскопическим состояниям потенциалами ионизации s - и p -орбиталей.

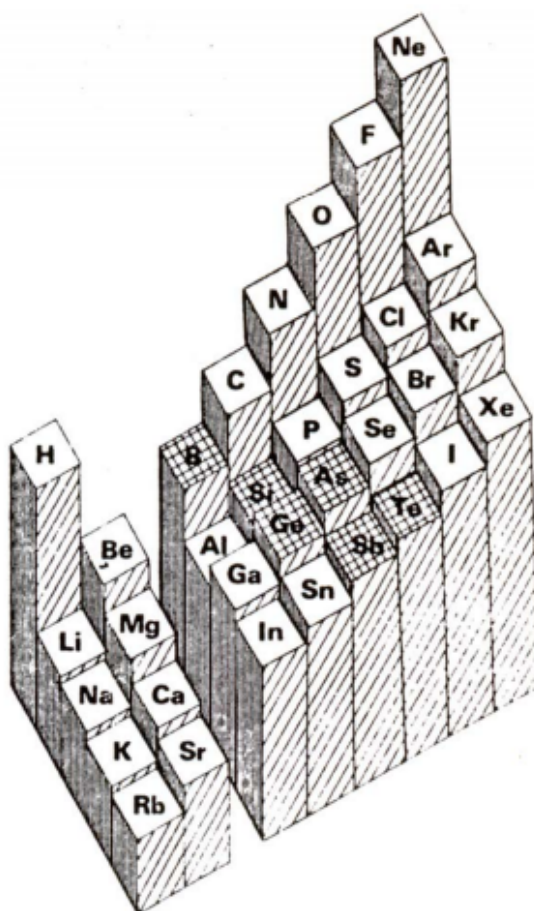


Рис. 3.1. Конфигурационная энергия валентных состояний атомов sp подгрупп. Высота столбиков показывает величину E_k .

Основные особенности:

- Особое положение E_k водорода: оправдывает те варианты Периодической Системы, в которых он условно помещается и в первую, и в седьмую группы
- Можно выделить **металлоидный пояс** элементов с промежуточными E_k . Он занимает диагональное положение в Периодической Системе (от В в третьей группе к Si и Ge в четвертой, As и Sb в пятой и Te в шестой).
- Выше металлоидного пояса находятся атомы-неметаллы (легкие элементы VIb, VIIb-подгрупп и нулевой группы), а ниже – металлы (элементы I, II и III групп).

Поляризуемость атомов и ионов

Если у нас атом не свободный, а находится в кристалле, на него будет действовать электрическое поле. Вектор напряженности электрического поля будет как-то деформировать электронную оболочку.

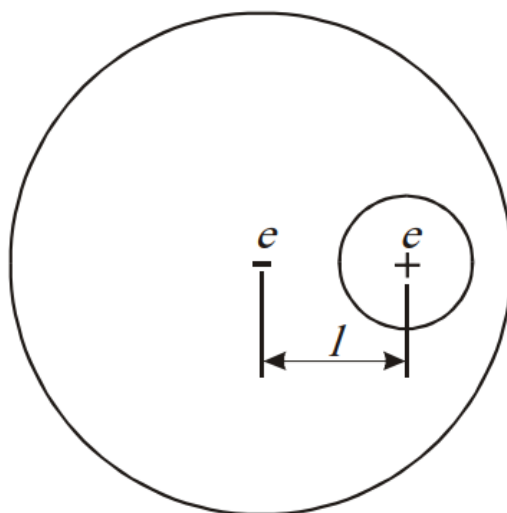


Рис. 3.2. Поляризация иона в модели «жесткой сферы». Смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова под действием электростатического поля: l – длина образующегося диполя, e – заряд

Под действием электромагнитных полей (в частном случае, электростатического потенциала кристалла) происходит смещение электронных оболочек атомов и ионов так, что внешняя и более слабо связанная электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля. Такое смещение может быть охарактеризовано **электронной поляризуемостью** α .

$$el = \mu = \alpha P \quad (3.2)$$

μ – индуцированный дипольный момент,
 P – напряженность электрического поля.

Давно было замечено, что величины α близки к атомным объемам $V_{\text{ат}}$ (рис.3.3). Если определить атомный объем как $V_{\text{ат}} = \frac{4}{3}\pi r_0^3$, где r_0 орбитальный радиус внешней электронной оболочки, то для водорода H: $\alpha_H = \frac{4}{3}\pi r_0^3 = 4.19r_0^3 = 0.62 \text{ \AA}^3$

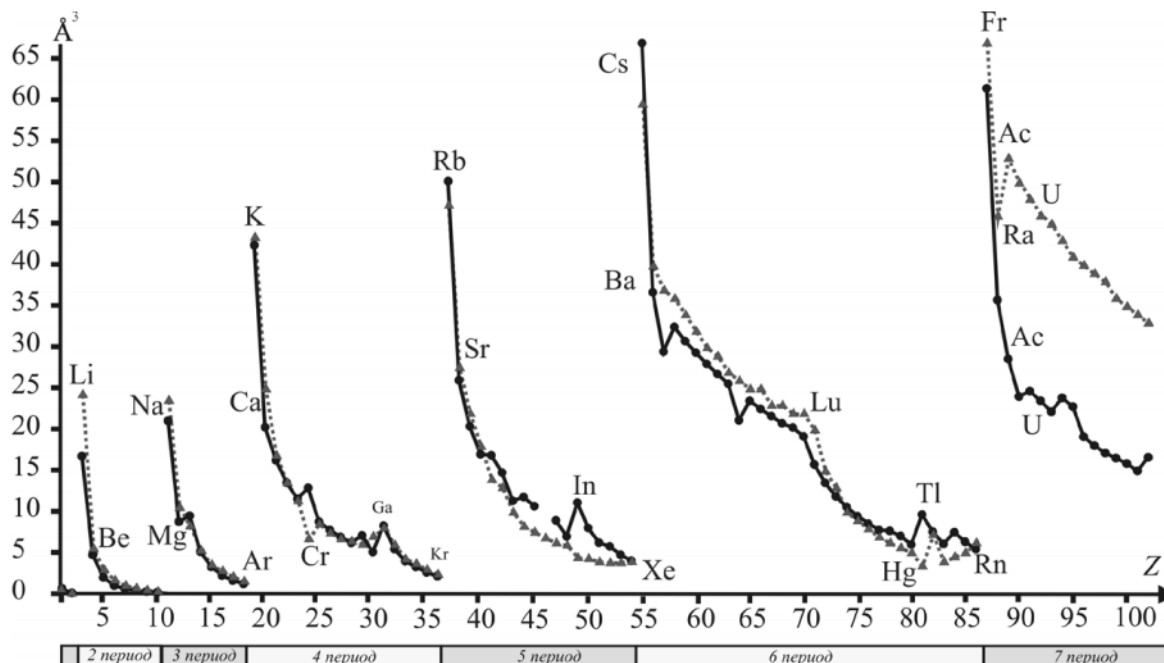


Рис. 3.3. Атомные объемы (кружки) в сравнении с полярizуемостями атомов (треугольники)

Магнитные свойства атомов и ионов

Магнетизм — форма взаимодействия **движущихся** электрических зарядов, осуществляемая на расстоянии посредством магнитного поля. Наряду с электричеством, магнетизм — одно из проявлений электромагнитного взаимодействия.

Магнитные свойства невозможно рассматривать для атомов и ионов в свободном состоянии.

Все атомы делятся по их магнитным свойствам на:

- **Диамагнитные**, в которых в отсутствие поля магнитные моменты равны нулю. Диамагнитные атомы и ионы имеют завершенные электронные оболочки, т. е. все инертные газы и ионы с электронной конфигурацией инертных газов:
1) все ионы с завершенными *d* или *f*-оболочками (Ag^+ , Cd^{2+} , W^{6+} и др.),
2) ионы содержащие выше заполненных оболочек еще ns^2 -электроны (Pb^{2+} , P^{3+} , Se^{4+}).
- **Парамагнитные**, в которых существуют постоянные магнитные моменты. К парамагнитным относятся ионы и атомы с незавершенными электронными оболочками, т.е. все переходные *d* и *f* элементы.

В магнитном поле **любые атомы** (ионы, молекулы), независимо от того, парамагнитны они или нет, обнаруживают диамагнитный эффект, направленный против поля и не зависящий от температуры.

В постоянный магнитный момент парамагнитных атомов дают свой вклад как движение электрона вокруг ядра (**орбитальный магнитный момент**), так и его собственное вращение (**спиновый магнитный момент**).

Орбитальным магнитным моментом атома называется геометрическая сумма орбитальных магнитных моментов всех электронов атома.

Единица измерения магнитного момента – магнетон Бора μ_B , равный: $\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e}$, где $\hbar$ - постоянная Планка, m_e - масса электрона.

Орбитальный магнитный момент для электрона с квантовым числом l равен: $\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$

Спиновый магнитный момент составляет для одного электрона в первом приближении: $\mu_s = \sqrt{3}\mu_B \approx 1.73\mu_B$ (такое значение имеют легкие атомы и ионы с одним неспаренным электроном: H , Li , Be^+ , B и др.).

С учетом так называемого спин-орбитального взаимодействия (возникающего благодаря изменению относительных ориентаций спинового и орбитального магнитных моментов в атоме), постоянный магнитный момент равен (в единицах μ_B):

$$\mu_{ls} = g\sqrt{I(I+1)} \quad (3.3)$$

где полный момент электронов $I = L + S$,

L - полный орбитальный момент,

S - полный спин электронов,

g - так называемый фактор Ланде.

Фактор Ланде можно посчитать по следующей формуле (3.4)

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} \quad (3.4)$$

$g = 1$ для чисто орбитального момента ($S = 0$, $I = L$),

$g = 2$ для чистого спина ($L = 0$, $I = S$).

Парамагнетизм переходных ионов в основном обусловлен спинами электронов т.е. $\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$

Разновидности магнетизма в кристаллах

Выше рассматривались одиночные атомы. Значительно интереснее посмотреть, что будет происходить когда атом находится в кристалле. Когда атомов много, у них могут по-разному ориентироваться магнитные моменты относительно соседних атомов и из-за этого сильно увеличивается количество разновидностей магнетизма (рис. 3.4).

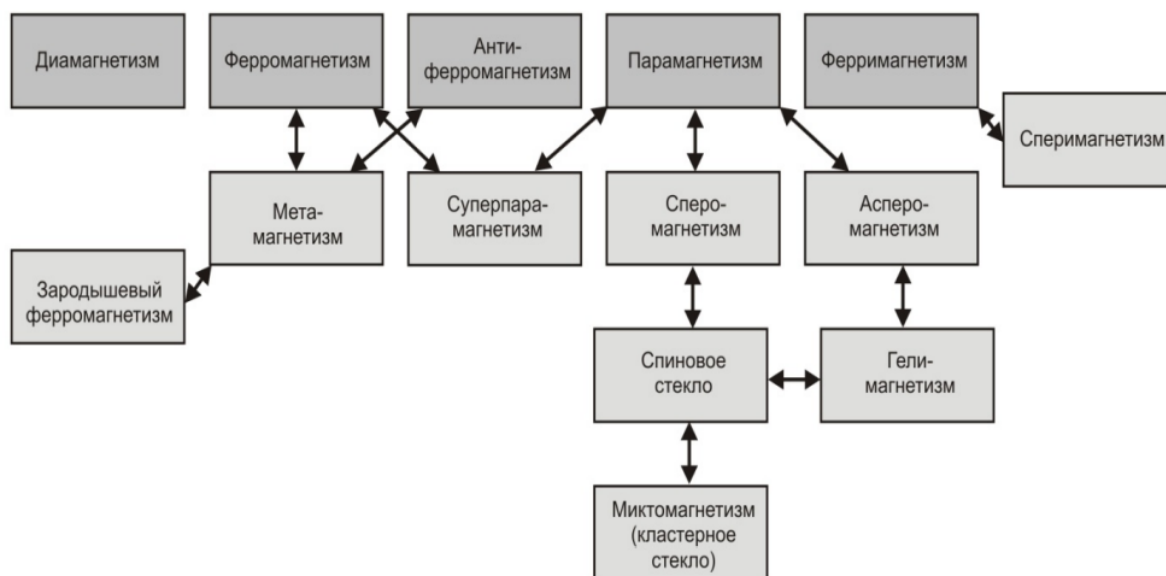


Рис. 3.4. Разновидности магнетизма в кристаллах

Ферромагнетизм – явление усиления внешнего магнитного поля в миллионы раз. Особенность заключается в том, что после удаления внешнего поля атомы сохраняют параллельную ориентацию магнитных моментов, т.е. становятся постоянными магнитами. Природа явления состоит в том, что возникает особое (обменное) взаимодействие между электронами внутренних незаполненных подуровней у атомов в кристаллах. Электроны перестают быть привязанными к определенным атомам и коллективизируются.

Ферромагнетизм присущ многим элементам при низкой температуре, при высокой температуре - переход в парамагнитное состояние. Температура превращения ферромагнетик→парамагнетик называется **температурой Кюри**.

Ферримагнетизм возникает при усилении обменного взаимодействия, приводящего к тому, что магнитные моменты соседних атомов частично упорядоченно устанавливаются антипараллельно друг другу, но **суммарный магнитный момент не равен 0**. Примеры: ферриты со структурным типом шпинели ($MgAl_2O_4$).

Антиферромагнетизм возникает при усилении обменного взаимодействия, приводящего к тому, что магнитные моменты соседних атомов упорядоченно устанавливаются антипараллельно друг другу и **суммарный магнитный момент** = 0. Температура превращения антиферромагнетик → парамагнетик называется **температурой Нееля**. Примеры: MnO , FeO , NiS , MnF_2 .

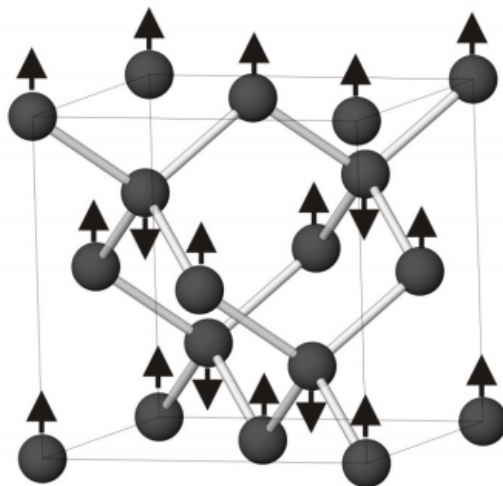


Рис. 3.5. Положение атомов кобальта в структуре $CoAl_2O_4$. Стрелками обозначены ориентации магнитных моментов

Магнитные свойства описываются в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии). Группа антисимметрии — группа, состоящая из преобразований, которые могут менять не только геометрическое положение объекта, но также его **некоторую двухзначную характеристику**. Такой двухзначной характеристикой может быть, например:

- заряд (плюс-минус)
- цвет (чёрный-белый)
- направление спина или магнитного момента

Группы антисимметрии называются также группами магнитной симметрии, а также группами чёрно-белой симметрии.

Тот факт, что для ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных кристаллов характерна упорядоченная ориентация магнитных моментов атомов в элементарной ячейке, позволяет использовать для описания магнитных свойств таких объектов аппарат черно-белой симметрии.

Кислотно-основные свойства атомов

С точки зрения обобщенной теории кислот и оснований Льюиса - Бренстеда - Усановича:

- **Кислотой** является всякое вещество, способное отдавать катионы и **присоединять электроны** или анионы.
- **Основанием** - любое вещество, способное **отдавать электроны** или анионы и присоединять катионы.

Важное замечание: Кислотно-основные свойства всегда **относительны** - мы должны мерить наше вещество относительно другого вещества: в одном случае наше вещество может выступать в роли основания, а в другом - в роли кислоты.

Существуют различные способы для установления шкалы кислотности-основности. Наиболее естественный из них - использование для этих целей системы ЭО (электронных конфигураций, конфигурационных энергий валентных оболочек).

ЭО близко связана с величинами потенциалов ионизации I и поэтому последние часто используются в качестве характеристик кислотности - основности. Чем больше потенциал ионизации атома или иона (или конфигурационная энергия), тем обычно более выражены его кислотные свойства.

Например в реакции $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ кислотой является Cl ($I = 10.5$ эВ), а основанием Fe ($I = 7.9$ эВ).

Кислотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости. Чем меньше поляризуемость (размер атома или иона), тем выше кислотность и наоборот. Поэтому синонимом понятия «слабости» кислоты является ее «мягкость» (большая поляризуемость), а «силы» кислоты - ее «жесткость» (малая поляризуемость): малые по размеру и обладающие часто высокими зарядами катионы с малой поляризуемостью - жесткие кислоты (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и др.), крупные анионы с большой поляризуемостью - мягкие основания (I^- , Br^- , S^{2-} , Te^{2-} и др.).

Для тех же целей оказывается удачным одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Как уже отмечалось ранее, потенциалы ионизации I и радиусы атомов и ионов r_0 обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости.

Их отношение будет наиболее резко изменяющейся периодической функцией порядкового номера Z :

$$\gamma = \frac{I}{r_0} \quad (3.5)$$

γ имеет размерность силы и может быть названа «силовой характеристикой».

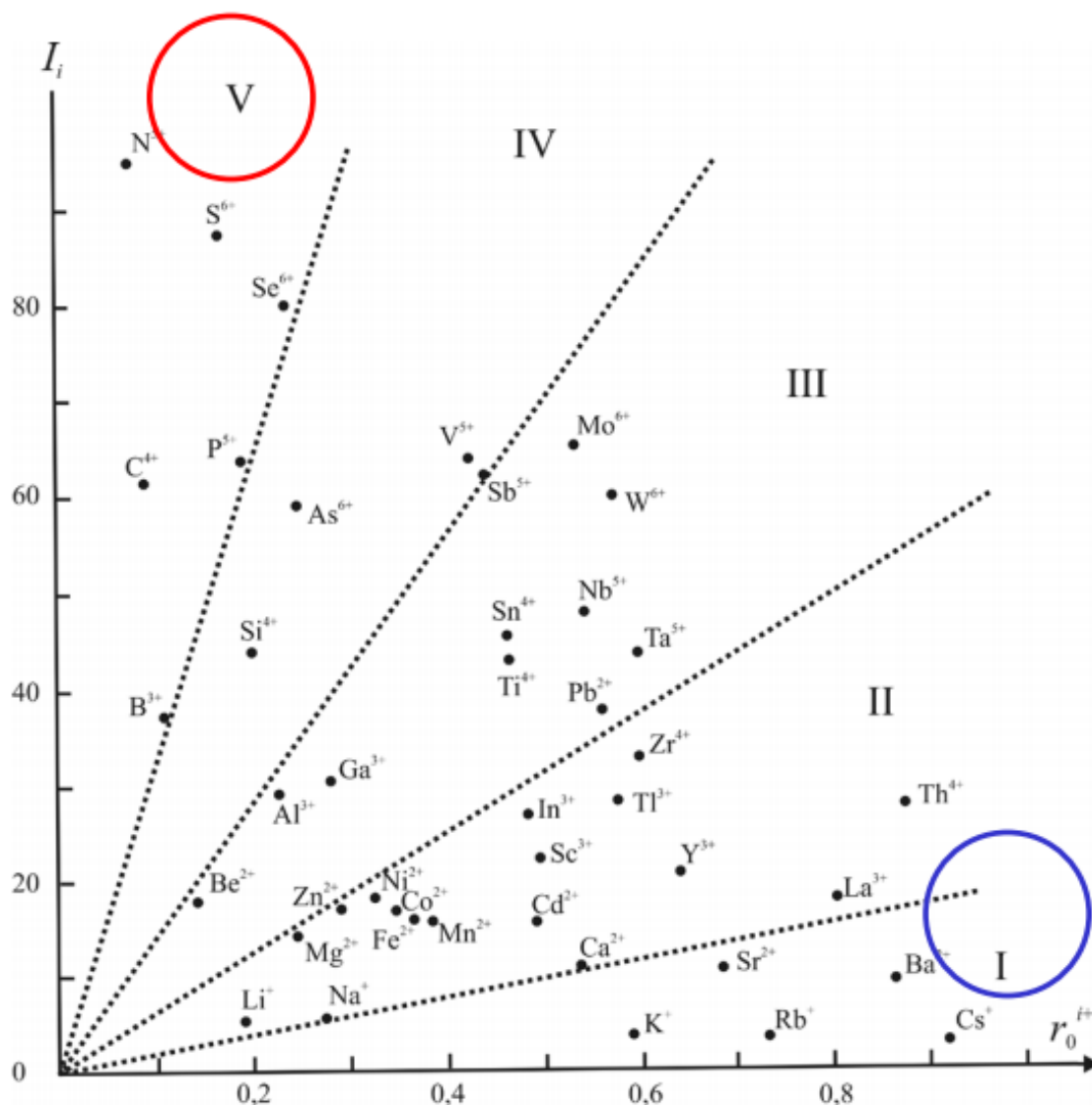


Рис. 3.6. Кисотно-основные свойства катионов в зависимости от I_i (эВ) и r_0 (Å).

Катионы, образующие в водном растворе (рис. 3.6):

- I - щелочи
- II – основания
- III – амфотерные частицы
- IV – слабые кислоты
- V – сильные кислоты

4. Лекция №4. Атомы в кристаллах. Часть 1.

Размерные характеристики атомов в кристаллическом состоянии

Системы радиусов:

- Ионные
- Ковалентные
- Ковалентные- тетраэдрические
- Металлические
- Ван-дер-Ваальсовы
- Несвязывающие
- Кристаллические (переменные) радиусы

Однако эти системы плохо согласуются между собой. Путаница с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам и в наши дни.

Одним из методов определения радиуса атома в кристалле является **рентгено-структурный анализ**: способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние. Это проделал В. Л. Брэгг в 1920 г.

Оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов. Это вступало в противоречие с представлениями **ионной модели Косселя**, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее. Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоноподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра + 9. Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.

К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает **принципу максимального перекрытия** электронных плотностей валентных оболочек Слейтера - Полинга.

Дж. Слейтер построил свою систему **атомных радиусов**. Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å). По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом **ковалентной или металлической связью**.

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

Также были построены системы **тетраэдрических радиусов** для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз - сфалерит - халькопирит.

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

Рис. 4.1. Влиянии кратности связи на ковалентные радиусы:

Зависимость ковалентного радиуса атома r_k от кратности (порядка) связи n (рис. 4.1) может быть представлена полуэмпирическим уравнением Полинга (формула 4.1):

$$2r_k(n) = 2r_1 - b \ln(n) \quad (4.1)$$

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

Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов

Распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно:

- Оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому
- Наличие минимума электронной плотности по линии связи

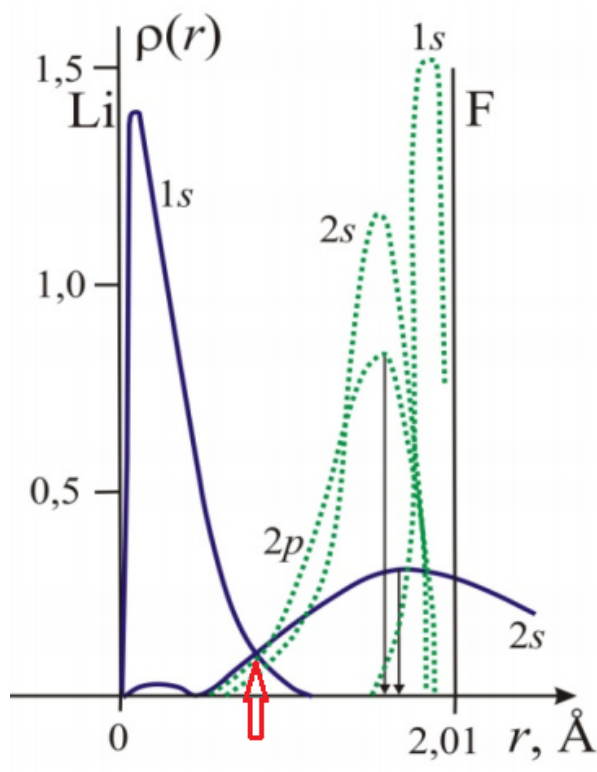


Рис. 4.2. Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора. Вертикальными линиями показаны положения атома лития и фтора, расположенных на меж-атомном расстоянии друг от друга. Синим цветом показаны атомные орбитали лития, зелёным пунктиром - фтора.

Из рис. 4.2 видно, что $2s$ -орбиталь лития намного ближе ко фтору, чем к самому литию. Это и есть перенос электрона от катиона Li^+ к аниону F^- . Красной стрелкой показан минимум электронной плотности, который можно считать границей между ионами. Оказывается, что ион Li^+ значительно (примерно вдвое) меньше по размеру, чем ион F^- .

Располагая только суммой экспериментальных данных по межатомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов - **ионные радиусы**. Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х годах, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.

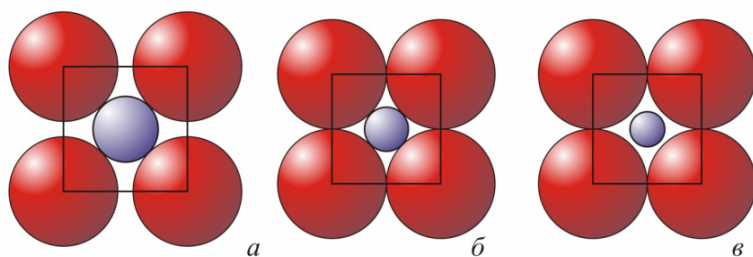


Рис. 4.3. Кристаллическая структура по Ланде

Согласно А. Ланде кристаллическая структура НЕ может быть как на рис. 4.3 (а) - «погремушка» плохой вариант. Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми рис. 4.3 (б), (в), т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами рис. 4.3 (в).

Это предположение действительно подтверждается сопоставлением межатомных расстояний, например, в соединениях Mg и Mg . Оказывается, что уже для сульфидов и тем более для селенидов Mg и Mn межатомные расстояния практически одинаковы. Это означает, что **размеры катионов перестают влиять на период ячейки, который контролируется только расстоянием анион - анион.**

Отсюда, из геометрических соображений, нетрудно вычислить и радиус аниона как половину этого расстояния: в нашем примере $r(S^{-2}) = 1,83 \text{ \AA}$, $r(Se^{-2}) = 1,93 \text{ \AA}$. Этих значений вполне достаточно для того, чтобы вывести далее полную систему ионных радиусов из некоторой совокупности межатомных расстояний.

В. Гольдшмидт и А. Вазашерна вычислили некоторые значения радиусов из найденных им поляризуемостей (рефракций) анионов в водных растворах солей и кислот, используя давно известную пропорциональность между поляризуемостью и объемом иона (атома). Рефракции анионов Вазашерна нашел из допущения, что поляризуемость протона (H^+), равна 0 (у протона нет геометрических размеров - точечная частица), следовательно, рефракцию можно отнести целиком за счет аниона. Таким образом Вазашерна установил радиусы O^{2-} и F^- . Для Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести из экспериментальных значений межатомных расстояний полную систему ионных радиусов

Л. Полинг развил другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как Na^+F^- , F^+Cl^- , Rb^+Br^- , Cs^+I^- , состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne , Ar , Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональны эффективному заряду ядра, действующим на внешние электронные оболочки. С учетом экранирования эффективный заряд ядра $Z_{эф} = Z - S$, где Z - порядковый номер элемента, S - константа экранирования, зависящая от числа и типа внутренних электронов. Для ионов с одинаковой электронной оболочкой значение S будет одинаковым.

Тогда отношение радиусов Na^+ и F^- должно быть равно: $\frac{r_{Na}}{r_F} = \frac{9-4,52}{11-4,52} = \frac{4,48}{6,48} = 0,69$. Привлекая экспериментальное значение межатомного расстояния $R(Na - F) = r_{Na} + r_F = 2,31 \text{ \AA}$, нетрудно разделить его в найденной пропорции и получить такие значения ионных радиусов: $r_{Na} = 0,95 \text{ \AA}$, $r_F = 1,36 \text{ \AA}$.

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде.

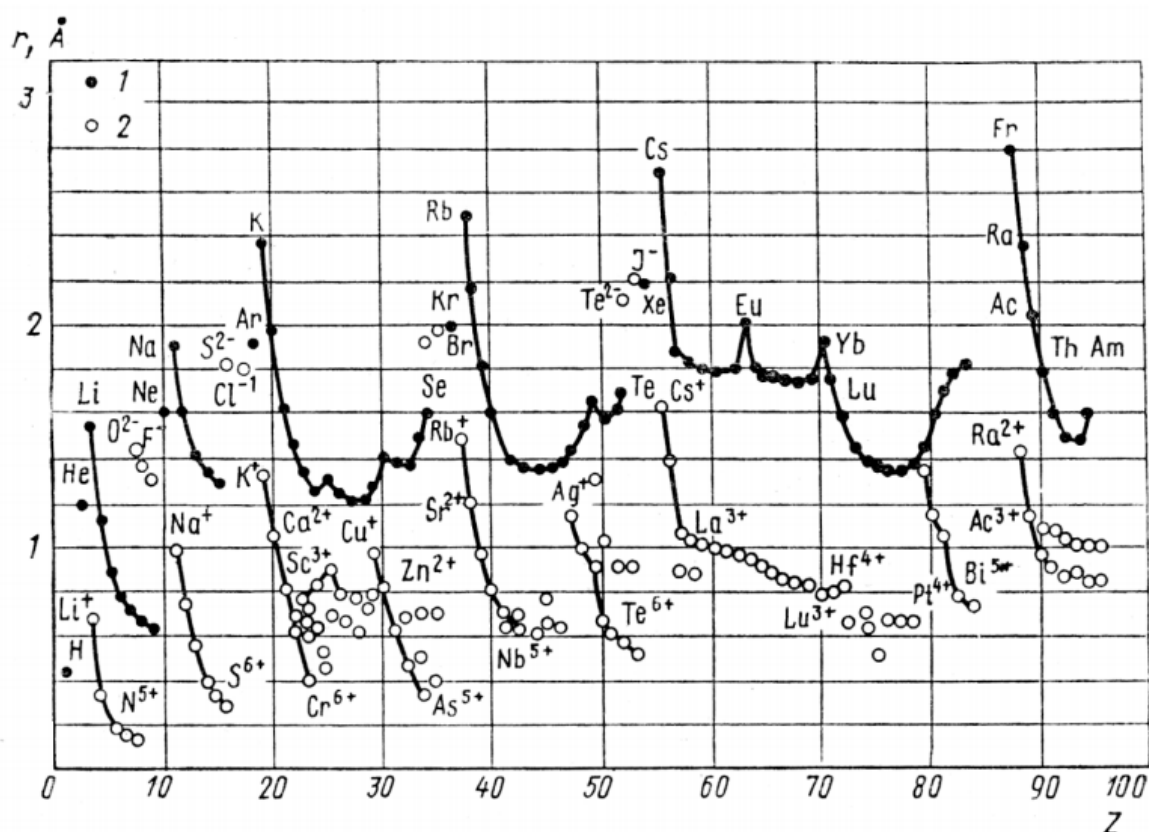


Рис. 4.4. Периодическая зависимость атомных (1) и ионных (2) радиусов от порядкового номера элемента Z

Основные особенности:

- Уменьшение размеров катионов от начала к концу каждого периода.
- Крутое падение размеров ионов от низковалентных (щелочные металлы) к высокозаряженным (N^{5+} , Cr_{6+} и т.п.).
- Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

- Ионы несферичны (особенно актуально для частично ковалентной связи и ионов переходных металлов) - размеры отличаются в разных направлениях.

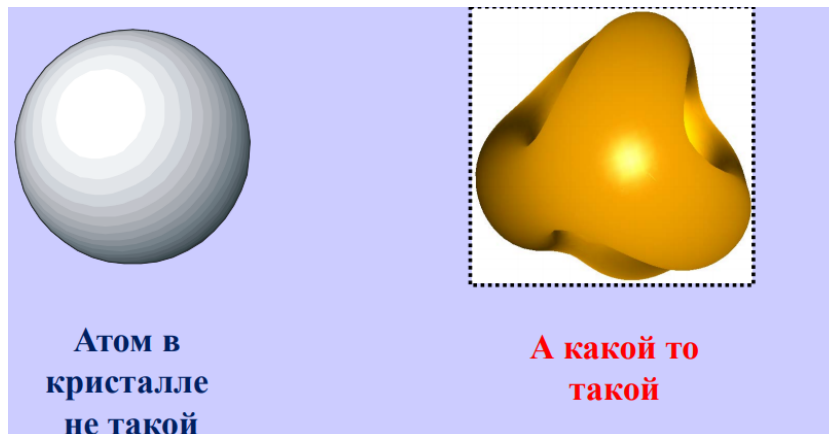


Рис. 4.5. Несферичность атомов в кристалле

- Радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона.
- Радиус иона сильно зависит от его заряда. При увеличении заряда катиона значения орбитальных и ионных радиусов асимптотически сближаются, т. е. электростатическое поле кристалла стягивает ионы вплоть до соприкосновения максимумов электронной плотности их оболочек
- Радиус иона сильно зависит от его **спинового состояния**. Для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов – в высоко- (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях. На рис. 4.6 показаны эмпирические радиусы двух- и трехвалентных 3d-элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.

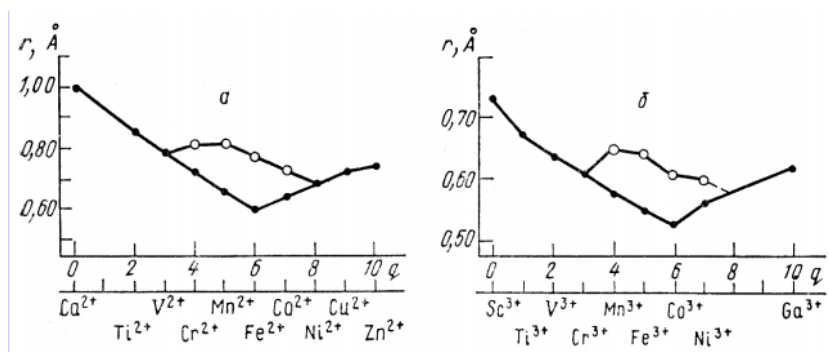


Рис. 4.6. Эмпирические радиусы элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.

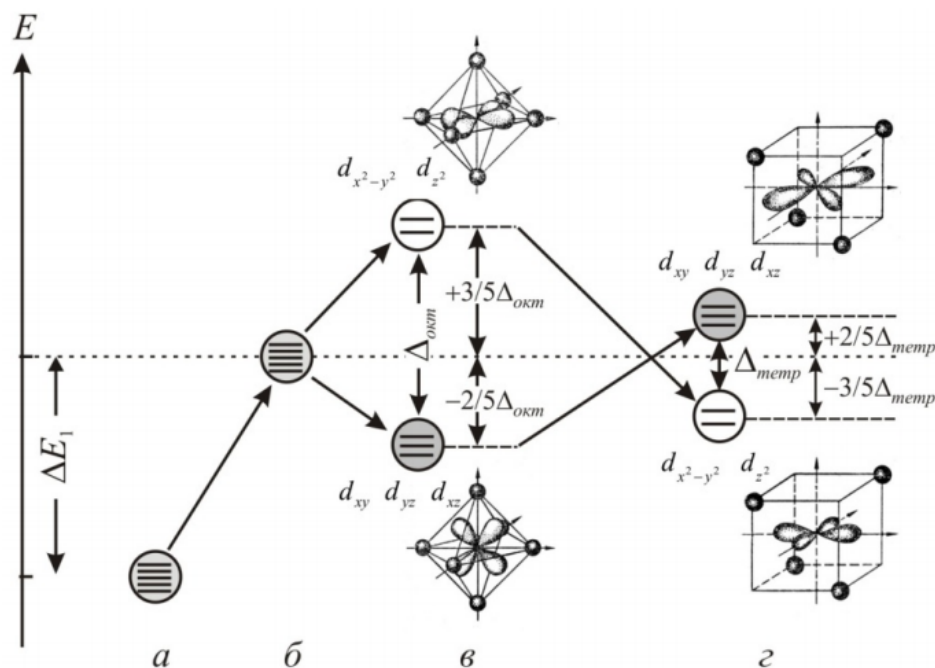


Рис. 4.7. Расщепление d -уровней кристаллическим полем разной симметрии: а - свободный ион, б - ион в сферическом поле, в - ион в октаэдрическом поле, г - ион в тетраэдрическом поле.

Распределение по уровням d -электронов переходного металла в кристалле (рис.4.7) управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами (обозначим его энергию через π) заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Хунда, а расщепление уровней в кристаллическом поле Δ благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней.

Число d -электронов	ЭСКП	ЭСКП	$\Delta E_{\text{окт}}$
ионы	октаэдр	тетраэдр	
1 (Ti ³⁺ , V ⁴⁺)	-0,4	-0,3	-0,1
2 (Ti ²⁺ , V ³⁺)	-0,8	-0,5	-0,3
3 (V ²⁺ , Cr ³⁺)	-1,2	-0,35	-0,85
4 (Cr ²⁺ , Mn ³⁺)	-0,6	-0,2	-0,4
5 (Mn ²⁺ , Fe ³⁺)	0	0	0
6 (Fe ²⁺ , Co ³⁺)	-0,4	-0,3	-0,1
7 (Co ²⁺ , Ni ³⁺)	-0,8	-0,5	-0,3
8 (Ni ²⁺)	-1,2	-0,35	-0,85
9 (Cu ²⁺)	-0,6	-0,2	-0,4
10 (Cu ⁺ , Zn ²⁺)	0	0	0

Рис. 4.8. Энергия предпочтения октаэдрической координации в слабом кристаллическом поле

Из таблицы 4.8 можно сделать вывод, что во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10} , ионы переходных металлов должны предпочтительно находиться в октаэдрической координации, так как значения $\Delta E_{\text{окт}}$ для них отрицательны.

5. Лекция №5. Атомы в кристаллах. Часть 2.

Ван-дер-Ваальсовы радиусы

Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояния между ними определяются так называемыми **ван-дерваальсовыми радиусами**. В-Д-В радиусы близки к ионным радиусам, которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек.

Системы в-д-в радиусов позволяют достаточно точно оценить размеры и форму полостей и каналов в некоторых кристаллических структурах, а также размеры и форму молекул, способных в них внедряться.

Радиусы атомов в несвязывающих контактах

Ионная модель строения неорганического кристалла концентрирует внимание, в первую очередь, на непосредственных контактах между собой катионов и анионов (так называемых ближайших, или первых, соседей) и, во вторую очередь, на контактах более крупных анионов друг с другом (вторых соседей).

Еще более очевидной становится возможность прямых **несвязывающих контактов** атомов друг с другом в неплотно упакованных структурах или отдельных их фрагментах. Поэтому имеет смысл рассмотреть закономерности, которым подчиняются такие контакты и, в первую очередь, решить вопрос, существует ли постоянство длин таких контактов и нельзя ли выразить их с помощью некоторой **специальной системы радиусов**, т.е. снова использовать простой принцип аддитивности.

Такая идея была впервые высказана в 1960 г. Бартеллем при анализе геометрии мостиков типа рис. 5.1

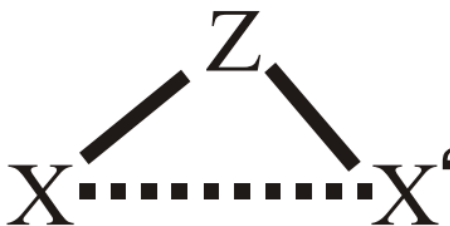


Рис. 5.1. Прямой несвязывающий контакт

Постоянство несвязывающих радиусов и их аддитивность сохраняются и в том случае, если атомы X и X' различны, как, например, в группе рис. 5.2

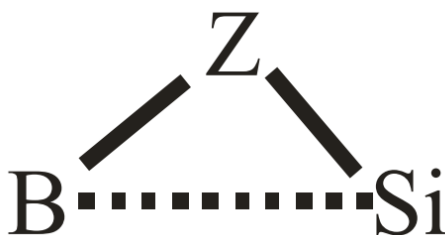


Рис. 5.2. Прямой несвязывающий контакт

Несвязывающие радиусы изменяются скорее подобно атомным, а не ионным радиусам.

Если вторые соседи сближаются на расстояние заметно меньшее, чем сумма их несвязывающих радиусов, то в структуре должны возникнуть дестабилизирующие напряжения.

Кристаллические радиусы атомов

Система кристаллических радиусов атомов получена непосредственно из рентгеновского эксперимента.

Рентгеноструктурный анализ → Координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа и т.п. → Свойства атома в кристалле: его размер, форма, характер химической связи и др.

Благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются при прохождении через кристалл электронами, более прецизионный рентгеноструктурный анализ способен дать сведения и о распределении электронной плотности, в том числе о распределении валентных электронов в кристалле. Более того, он является **единственным прямым экспериментальным методом** для изучения картины **распределения электронной плотности** в области между атомами, т.е. в области химической связи.

Радиус наилучшего разделения (также «физический радиус», «кристаллический радиус», радиус по линии связи, связывающий радиус) - расстояние от ядра атома до минимума электронной плотности.

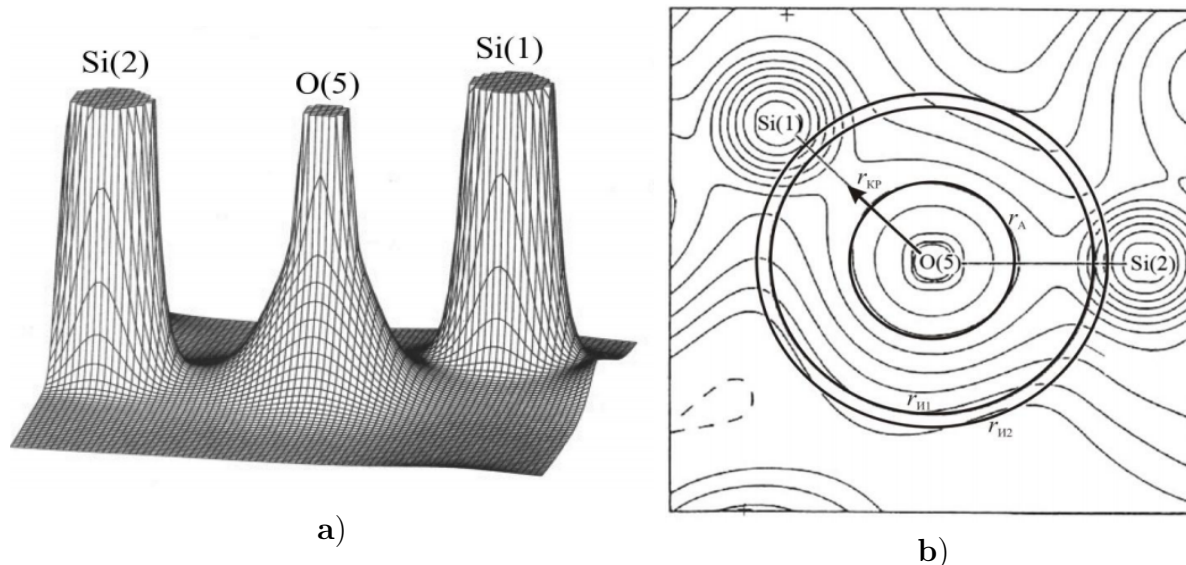


Рис. 5.3. а) Полная электронная плотность в области связей $Si(1)-O(5)-Si(2)$ в структуре коэсита SiO_2 . Вершины пиков электронной плотности «срезаны» на уровне $15e/\text{\AA}^3$ б) Карта полной электронной плотности в структуре коэсита SiO_2 . Стрелкой отмечен кристаллический радиус $r_{кр}$, r_A – атомный радиус (по Слейтеру), r_{H1} и r_{H2} – ионные радиусы (в шкале Шеннона и Гольдшмидта, соответственно)

Можно видеть (из рис. 5.3 (а)), что электронная плотность образует мощные максимумы вокруг тех позиций структуры, где расположены ядра атомов, и спадает в стороны от них, по направлениям к соседним атомам. Из рис. 5.3 (б) отмечаем, что кристаллический радиус занимает промежуточное положение между атомным и ионным значением. Чем более ионный характер носит взаимодействие, тем кристаллический радиус ближе к ионному. Чем более ковалентный характер носит взаимодействие, тем кристаллический радиус ближе к атомному.

Концепция переменных радиусов: размер атома в данном валентном состоянии является функцией его атомного окружения и не может адекватно быть передан одним числом.

Так, например, атомы кислорода в данбурите $CaB_2Si_2O_8$ изменяют свои радиусы в разных связях приблизительно на $0.3 \text{ \AA}$.

Однако полный переход к концепции переменных радиусов связан с утратой возможности с помощью относительно небольшого набора чисел (порядка числа химических элементов) передать и предсказать многие тысячи и даже миллионы расстояний между атомами в кристаллах. Поэтому мы не отказываемся от систем радиусов, но обозначаем правила пользования ими:

- Не вносить в них не присущего им физического смысла
- Не требовать от них точности, которую они не в состоянии обеспечить по их природе

Заряды атомов в кристалле

- Если известно распределение валентной электронной плотности в кристалле, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, **какое число электронов относится к каждому из них**.
- **Эффективный заряд атома** - разность между числом электронов, реально принадлежащих **окрестности атома**, и числом электронов в нейтральном атоме.
- Рентгеноструктурные исследования являются **единственным прямым экспериментальным способом**, которым можно определить такие характеристики атома в кристалле, как его заряд и размер,

Рентгеновский эксперимент позволяет не только зафиксировать положения центров атомов в трехмерном пространстве с целью структурной расшифровки, но и восстановить **функцию распределения электронной плотности (РЭП)** в кристалле. РЭП в молекуле или кристалле определяют не только характер химической связи, но и все без исключения физические и химические свойства соединения.

При анализе распределения электронов в области между атомами в кристалле обычно прибегают к построению карт или сечений **деформационной электронной плотности (ДЭП)**, которая представляет собой разность между измеренной экспериментально **полной** электронной плотностью (ПЭП) и теоретической электронной плотностью «прокристалла», построенного наложением электронных плотностей свободных атомов, помещенных в те же позиции и колеблющихся точно так же, как реальные атомы в кристалле.

Замечания:

- Физический смысл ДЭП - перераспределение электронной плотности относительно нейтральных атомов при образовании химической связи.
- Если проинтегрировать по объёму элементарной ячейки полную электронную плотность - получим суммарное число электронов у всех атомов, если же проинтегрировать деформационную электронную плотность - получим ноль.

В качестве примера на рис.5.4 показана карта ДЭП того же фрагмента коэсита.

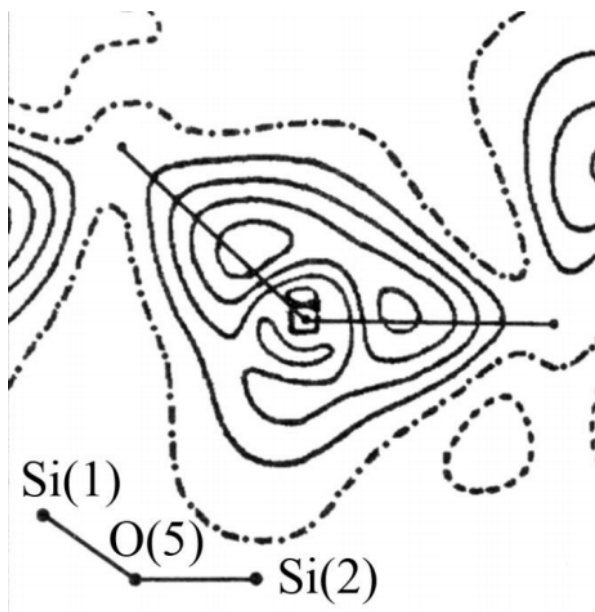


Рис. 5.4. Распределение ДЭП в сечении, проходящем через связи $Si(1)-O(5)-Si(2)$ кристалла коэсита. Шаг изолиний $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Нулевая изолиния показана штрих-пунктирной линией.

Если РЭП в кристалле известно, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, какое число электронов относится к каждому из них. К сожалению, точно определенных «экспериментальных» величин зарядов атомов в кристалле не существует. Это связано с тем, что процедура их извлечения из данных о распределении электронной плотности сталкивается с проблемой ее **разделения на индивидуальные атомные вклады**, которая не имеет в принципе единственно верного однозначного решения.

Такой вопрос впервые был поставлен В. Л. Брэггом при расшифровке им вместе с Дж. Вестом структуры берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Брэгг и Вест нашли, что в области Si находится не 10, как для иона Si^{4+} , и не 14, как для нейтрального атома Si^0 , а около 12,5 электронов. Эффективный заряд Si в берилле оказался близким к $+1.5$, Al - к $+1.6$, O - к -1.0 . Из принципа электронейтральности кристалла следует, что эффективный заряд Be должен быть очень близок к $+2$, т.е. формальному заряду иона. В 1929 г. В. Л. Брэгг оценил заряд Si в диопсиде $CaMgSi_2O_6$ величиной около $+2$.

Недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» связана с присутствием в ее определении слов «окрестность» атома либо «область» атома. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. В настоящее время существует десятки способов разделения перекрывающейся части электронной плотности между соседними атомами.

Способы определения эффективного заряда

- Одним из наиболее обоснованных является **метод Бейдера**, который основан на анализе топологии функции $\rho(x, y, z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного домена.

Функция $\rho(x, y, z)$ имеет конкретное значение в каждой точке пространства и представляет собой скалярное поле, вид которого обусловлен силами, действующими на электронную плотность со стороны ядер атомов, входящих в состав вещества. Бейдер показал, что топологические свойства этого поля в области каждого атома можно охарактеризовать с помощью **критических точек, в которых первые производные $\rho(x, y, z)$ равны нулю**. Таким образом, критические точки определяют положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности и именно по ним было предложено ограничивать области зарядовой ответственности каждого атома.

- Другой известный способ выделения атомных фрагментов принадлежит **Хиршфельду** – так называемый рецепт «**держателя акций**», когда плотность перекрывания делится между соседями пропорционально электронному распределению в свободных атомах.

Эффективные заряды атомов в кварце SiO_2 , изоструктурном ему берлините $AlPO_4$ и корунде Al_2O_3 были получены из прецизионного анализа деформационной электронной плотности (ДЭП). Так, из ДЭП кварца для Si и O были определены заряды $+1.22e$ и $-0.61e$ соответственно, для изоструктурного ему берлинита: $Al +1.4e$, $P +1.0e$, $O -0.6e$.

В силикатах заряд Si меньше, чем в кварце. Здесь действует **взаимное влияние связей**, которое подчиняется следующему **правилу**: чем более ионной является связь А-Х в цепочке связей А-Х-В, тем более ковалентной становится вторая связь Х-В, и наоборот. Отсюда становится понятным, почему наименьшими зарядами Si характеризуются силикаты щелочных металлов (например, альбит $NaAlSi_3O_8$ или эвкрипит $LiAlSiO_4$): высокая степень ионности связи $Na - O$ ($Li - O$) повышает ковалентность связи $Si - O$.

Замечание: Большой разброс данных неизбежно ставит вопрос о точности прямых методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления между собой результатов различных методов. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. Дополнительную трудность для рентгенографического метода вносят отклонения от сферичности атомных и ионных электронных плотностей. В этой связи получаемые величины зарядов нельзя воспринимать как абсолютно точные цифры.

- Новой альтернативой прецизионному рентгеновскому эксперименту как источнику информации о величинах эффективных зарядов атомов в кристалле стали в последние десятилетия бурно прогрессирующие как по точности, так и по скорости вычислений расчеты, в первую очередь **квантовохимические**.

Квантовохимические теоретические методы имеют на настоящий момент свои сложности и ограничения.

- Поэтому исследователи часто прибегают к **косвенным методам** определения эффективных зарядов атомов. Ими являются **зарядово-чувствительные методы**: определение термохимических характеристик (теплоты образования, теплоты сублимации), значений дипольных моментов, диамагнитной восприимчивости и других физических характеристик, связанных с величинами зарядов на атомах.

Этот неполный перечень демонстрирует огромное разнообразие подходов к обсуждаемой проблеме. Изложить их сколько-нибудь полно (и вместе с тем сжато) не представляется возможным в рамках данного курса.

Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов.

6. Лекция №6. Ионная связь.

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 решётки

- Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов.
- В молекуле $M^{z+}X^{z-}$ заряды взаимодействуют с силой $\frac{z^2e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2e^2}{R}$
- В кристалле типа $NaCl$ кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться потенциалом:
$$\varphi = -\frac{z^2e^2}{R} \cdot \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = -A \frac{z^2e^2}{R}$$
- 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** и 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 - на $2N$, т.к. в одной молекуле 2 частицы (N - число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2e^2}{R} \quad (6.1)$$

Для краткости обычно опускают постоянный множитель Ne^2 .

Теперь нужно просуммировать знакопеременный ряд A .

Прямое и обратное пространство

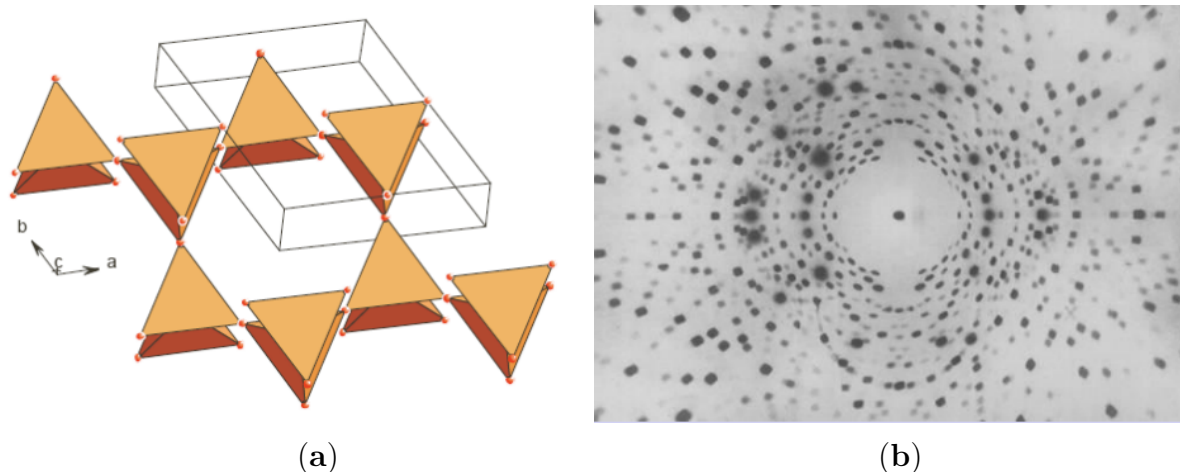


Рис. 6.1. Миру в котором мы живем (прямое пространство (a)) Соответствует инверсный сумрак – (обратное пространство (b))

Обратное пространство также называют **пространством волновых векторов**. Существует взаимосвязь между прямым и обратным пространством: Если углы между векторами прямого пространства $\vec{a}, \vec{b}$ и $\vec{c}$ прямые, то углы между векторами обратного пространства $\vec{a}^*, \vec{b}^*$ и $\vec{c}^*$ тоже прямые, а направления векторов совпадают. Их величины: $a^* = \frac{1}{a}$, $b^* = \frac{1}{b}$, $c^* = \frac{1}{c}$.

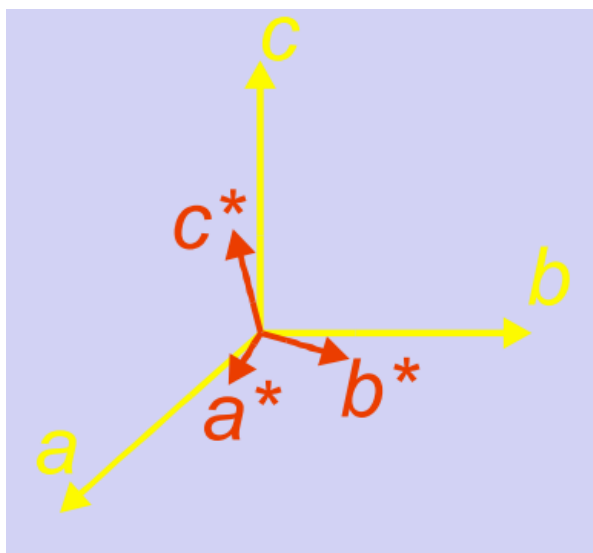


Рис. 6.2. Координатный базис в прямом и обратном пространствах

Скалярное произведение **одноимённых** векторов прямого и обратного пространств равно 1, **разноимённых** - равно 0. Если система координат прямоугольная, то $\vec{a}^*$

обратного пространства будет перпендикулярен векторам $\vec{b}$ и $\vec{c}$ прямого пространства, а с вектором $\vec{a}$ будет совпадать (если косоугольная система координат - будет острый угол между $\vec{a}$ и $\vec{a}^*$).

Метод Эвальда: вместо суммирования ряда A в прямом пространстве, мы переходим в обратное и суммируем его там с заранее заданной точностью и за конечное (очень малое) время. А затем переходим назад в прямое пространство.

Также существует метод подсчёта этого ряда в прямом пространстве - **метод Эвьена**. Суть метода в ограничении пространства электронейтральными кубами. Недостатки метода: не всегда у нас сингония кубическая и не всегда можно подобрать электронейтральные кубы - метод Эвьена работает не для всех структурных типов.

Тот факт, что у нас не всегда бинарное соединение (коэффициенты при катионе и анионе отличны от 1) требует перехода к **приведённой константе Маделунга**: $\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X}$, где $m = (k + l)$ - число ионов в формульной единице. Очевидно, при $k = l = 1$, $m = 2$, и для кристалла MX $A = \alpha$.

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

Рис. 6.3. Приведенные константы Маделунга некоторых распространенных структурных типов

Значение U , вычисленное по формуле (6.1), было бы правильной оценкой энергии решетки, которая выделяется при образовании кристалла из газа не взаимодействующих 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. 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:

- Обратнo-степенной потенциал отталкивания: $U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$
- Экспоненциальный потенциал отталкивания: $U = -\frac{Az^2}{R} + B \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right)$
- Считаем что в состоянии статического равновесия энергия решетки (при 0 К – температуры нет вообще) минимальна: $\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)\bigg|_{R_0} = 0$

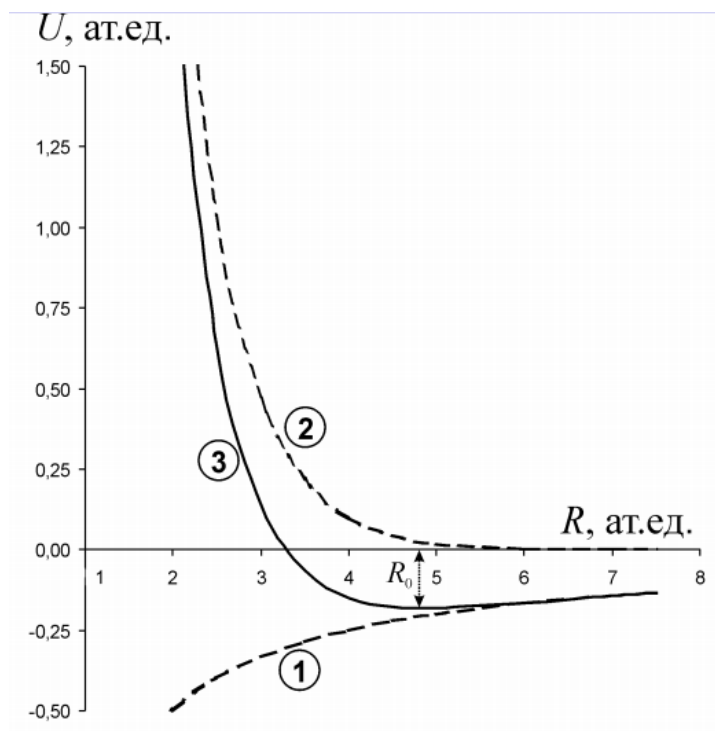


Рис. 6.4. Потенциальная кривая для кристалла KCl . 1 - кулоновское притяжение, 2 - отталкивание, 3 – суммарная кривая. Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 хартри = $\frac{e^2}{a_0} = 627.5$ ккал/моль = 2625 кДж/моль = 27.212 эВ.

При равновесии наблюдается равенство сил притяжения и отталкивания (первые производные по энергии). Из этого равенства можно получить окончательные выражения энергии решетки:

- Уравнение Борна-Ланде (для обратнo-степенного потенциала):
 $U_{Б-Л} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$
- Уравнение Борна-Майера (для экспоненциального потенциала):
 $U_{Б-М} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$

Теперь введём температуру - атомы начнут колебаться вблизи положения равновесия. Будем считать, что колебания малые, но гармоническими они не будут - будет присутствовать **ангармонизм тепловых колебаний**.

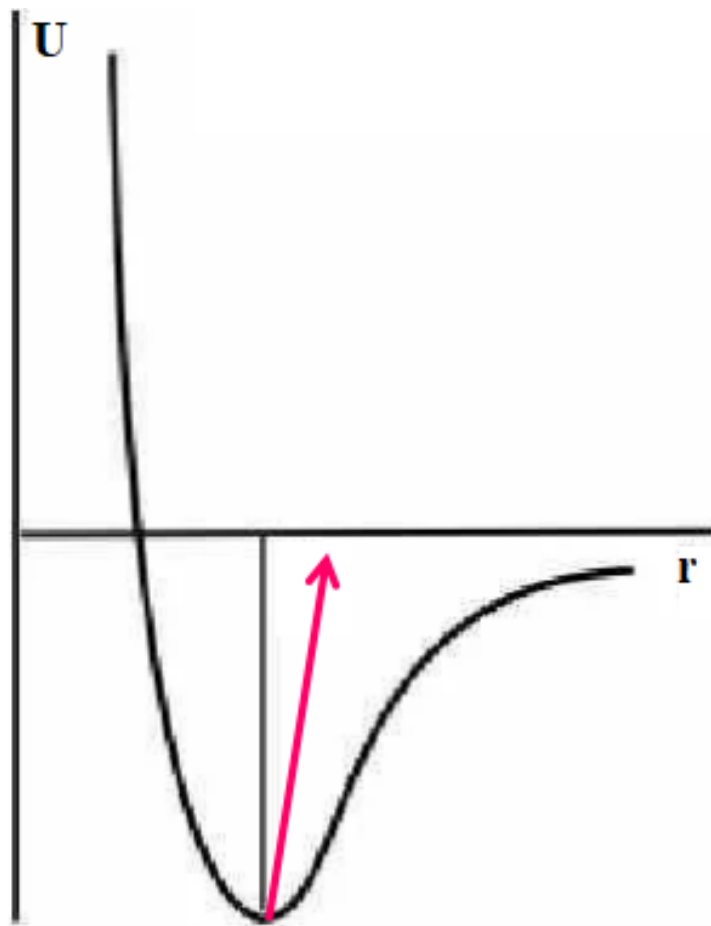


Рис. 6.5. Ангармонизм тепловых колебаний

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 измерить?

Ионный кристалл, например $NaCl$, можно получить двумя различными способами:

- Первый: взаимодействие металлического натрия и газообразного хлора, при котором выделяется **энтальпия образования** ΔH_f .
- Второй :
 - Металл Na переводится в одноатомный пар, - затрачивается энергия сублимации S ;

- Диссоциация молекулы Cl_2 на атомы, - затрачивается энергия диссоциации D , (в расчете на один грамм-атом $\frac{1}{2}D$);
- Отрыв электрона от атома Na - затрачивается потенциал ионизации I ;
- Присоединить электрон к Cl – выделяется сродство к электрону F ;
- Образование кристалла с выигрышем энергии решетки U .

Приравниваем первый и второй способы:

$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2}D + I - F + U \quad (6.2)$$

Тогда получаем:

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - S - \frac{1}{2}D - I + F \quad (6.3)$$

Описанный выше метод определения энергии решётки называется **Циклом Борна-Габера**

Итоговая формула:

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_m^{ат} - \sum_k I_k + \sum_l F_l \quad (6.4)$$

где $\Delta H^{ат}$ - энтальпия атомизации (энергия образования простого вещества из элементов в стандартном состоянии).

Энергии решётки, высчитанные разными методами, хорошо согласуются:

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

Рис. 6.6. Сравнение рассчитанных $U_{Б-Л}$, $U_{Б-М}$ и экспериментальных $U_{Б-Г}$ энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов.

Правила Магнуса–Гольдшмидта. 1-ое правило Полинга.

Итого по ионной связи: чем больше разность электроотрицательностей, тем более ионный характер приобретает связь. Её характерные черты: ненаправленность и ненасыщенность.

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

1-ое Правило Полинга - расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением.

Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены на рис. 6.7 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	$>0,155$

Рис. 6.7. Отношения радиусов катионов и анионов

Замечания:

- Отметим, что «критические» значения из рис. 6.7 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.

Вспомним про изоморфное замещение Si на Al в алюмосиликатах. Алюминий с ионным радиусом $0.57\text{\AA}$ ($\frac{r_{Al}}{r_O} \approx 0.42$) как следует из рис. 6.7 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). В трех модификациях Al_2SiO_5 (кианите, андалузите и силлиманите) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4.

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.

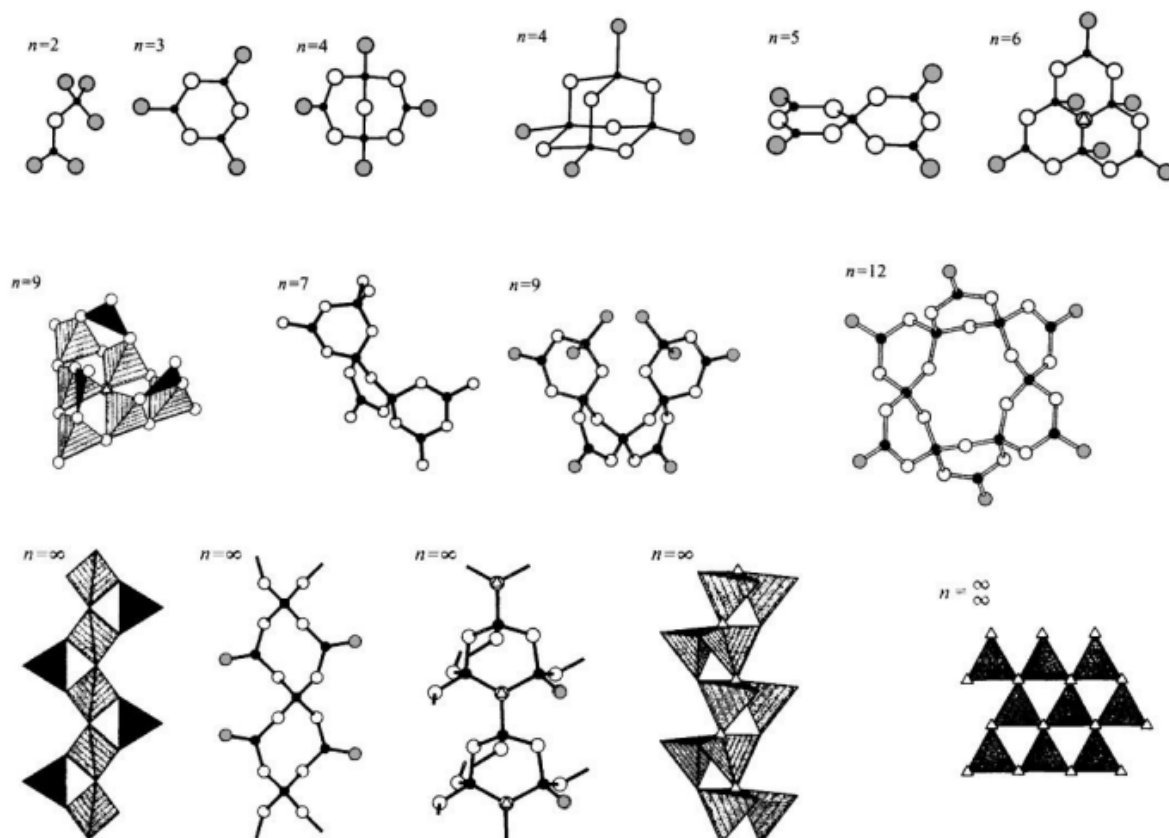


Рис. 6.8. Примеры полимеризации $B-O$ -полиэдров в конечные группы из n полиэдров и бесконечные цепи ($n = \infty$) и слои.

Заметим, что в настоящее время известны примеры структур боратов синтезированных при высоком давлении, где полимеризация тетраэдров BO_4 осуществляется по ребрам $O-O$. Эта новая топологическая возможность вносит в кристаллохимию боратов еще большее многообразие.

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 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)
---	---	---	---	---

Рис. 6.9. Морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2

7. Лекция №7. Ковалентная связь и её структурные особенности.

Ковалентная связь

В 1812-1819 гг. Берцелиус разработал электро-химическую теорию сродства, согласно которой причиной соединения элементов в определённых отношениях является электрическая полярность атомов. В своей теории Берцелиус важнейшей характеристикой элемента считал его электроотрицательность, химическое сродство рассматривалось им как стремление к уравниванию электрических полярностей атомов либо групп атомов. Однако теория Берцелиуса **не объясняла механизм связывания двух одинаковых атомов**.

Одной из причин отказа от электрохимической гипотезы Берцелиуса явилось то, что она была не в состоянии объяснить связывание двух одинаковых по природе атомов (например, водорода в молекуле H_2 или углерода в алмазе). Поэтому в середине XIX века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Термин «валентность» ввел в 1852 г. Э.Франкланд как способность атома к насыщению, т.е. способность его присоединить определенное число других атомов или групп атомов.

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

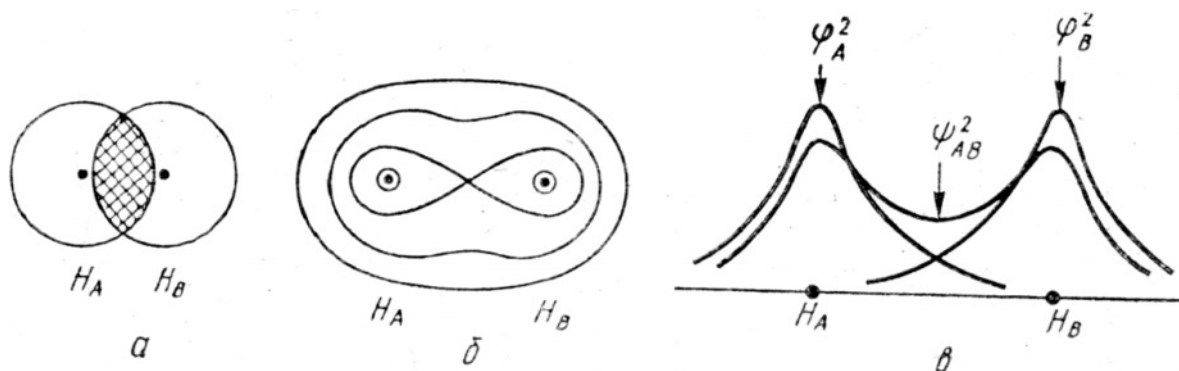


Рис. 7.1. Схема образования ковалентной связи между атомами водорода:

а - перекрывание электронных оболочек;

б - карта электронной плотности;

в – сечение атомных и молекулярной электронных плотностей вдоль оси молекулы.

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

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

$$\Psi_{AB} = \varphi_A + \varphi_B \quad (7.1)$$

Тогда, возводя в квадрат:

$$\Psi_{AB}^2 = \varphi_A^2 + 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2 \quad (7.2)$$

Именно эта добавочная электронная плотность (среднее слагаемое в правой части формулы (7.2)) центрируется в области между атомами, и если атомы А и В химически одинаковы, то точно посередине между ними.

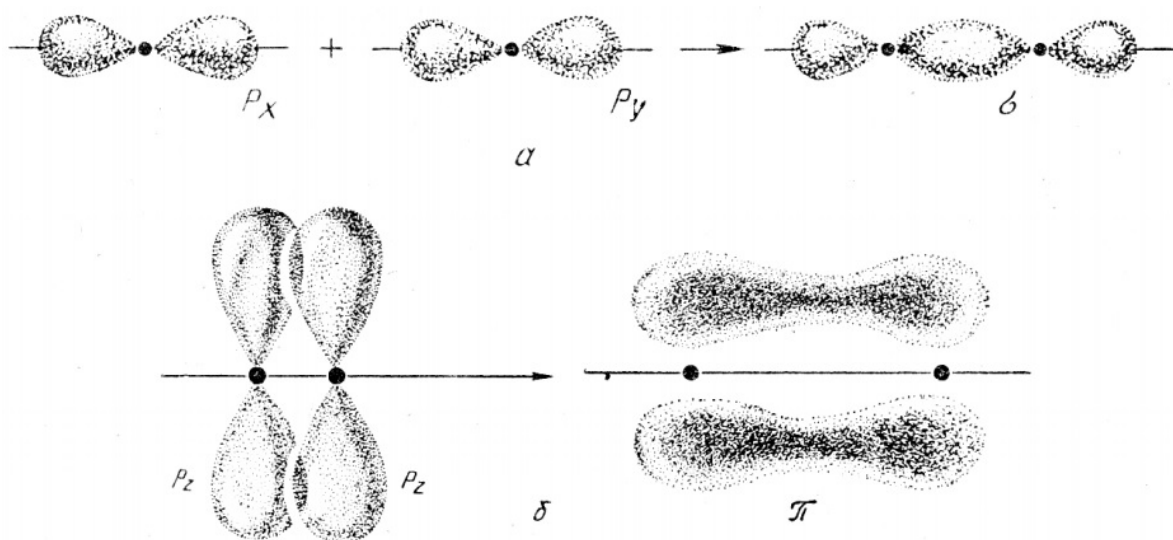


Рис. 7.2. Схема перекрывания и распределения валентных *p*-электронов:
а - образование σ -связи;
б - боковое перекрывание двух *p*-орбиталей при образовании π -связи

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

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

Правило Юм-Розери

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

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

Правило Юм-Розери для простых веществ с одинарной ковалентной связью:
 $KЧ = 8 - N$, где N - номер группы элемента в таблице Менделеева.

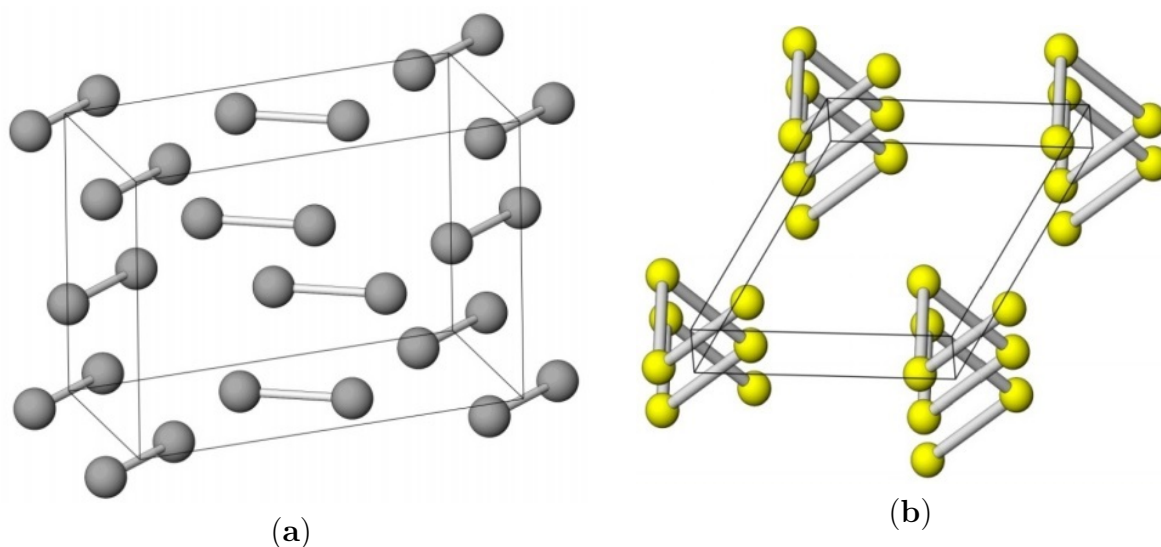


Рис. 7.3. (a) - Структура элемента 7-й группы: *Cl*, *Br* или *I*. (b) - Структура элемента 6-й группы: *Se*.

В полиморфной модификации углерода - графите $KЧ = 3$, $N = 4$. Правило Юм-Розери **не выполняется**, т.к. в нём не одинарная ковалентная связь (кратность связи в графите = $4/3$). А для структуры алмаза правило Юм-Розери выполняется $KЧ = 4$, $N = 4$.

По периоду энергия связи растёт:

	Na ₂	Si ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂
$E_{св}, \text{ккал/моль}$	17	35	39	42	57
$E_{св}, \text{кДж/моль}$	71.1	146.4	163.2	175.7	238.5

Рис. 7.4. Энергии связи вдоль периода

Сверху вниз (вдоль столбца) – уменьшается:

Энергии связей некоторых двухатомных молекул		
Молекула	$E_{\text{св}}$, ккал/моль	$E_{\text{св}}$, кДж/моль
H_2	103	430.95
Li_2	25	104.6
Na_2	17	71.1
K_2	12	50.2
Rb_2	11	46.0

Рис. 7.5. Энергии связи вдоль периода

Степень ионности связи

Связи между неодинаковыми атомами не могут быть предельно ковалентными: электронная пара в большой степени должна принадлежать одному из партнеров. Это справедливо во всех случаях, когда свойства связанных друг с другом атомов различны. Только если такое различие очень велико, как, например, для NaCl (свойства атомов полярны), возникает ионная связь.

Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел понятие **степени ионности** f химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для первого случая до 0 - для второго.

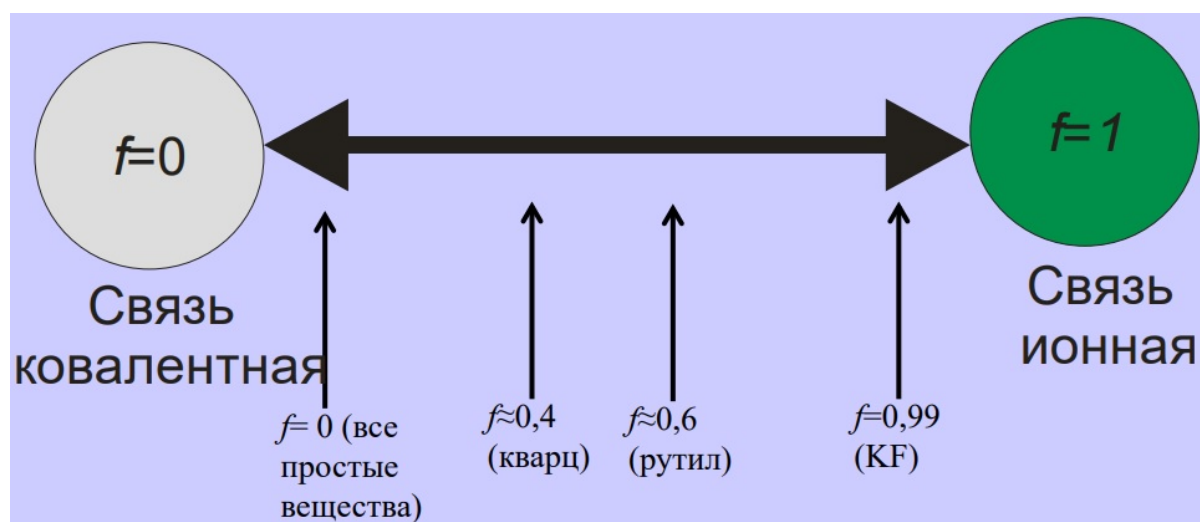


Рис. 7.6. Степень ионности связи для различных соединений

Полинг предложил следующее уравнение для оценки степени ионности связи (для молекулы АВ):

$$f(AB) = 1 - \xi = 1 - \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2] \quad (7.3)$$

где $\Delta\chi$ - разность электроотрицательностей в шкале Полинга, $\alpha \approx 0.2$ - эмпирический коэффициент.

Уравнение для оценки степени ионности связи (для кристалла):

$$f(AB) = 1 - (z/\nu) \cdot \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2] \quad (7.4)$$

где z - валентность, ν - координационное число в структуре.

Для ковалентных кристаллов – 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.

Теория направленных валентностей

В качестве меры направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число $\tilde{n}$ самых наружных занятых электронных оболочек. По мере увеличения $\tilde{n}$ - атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность.

Однако это свойство зависит не только от $\tilde{n}$, 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 $\tilde{n}$. Диаграмма $\tilde{n}\Delta\chi$, характеризующая поля устойчивости в этих координатах определенных структурных типов называется **диаграммой Музера-Пирсона**.

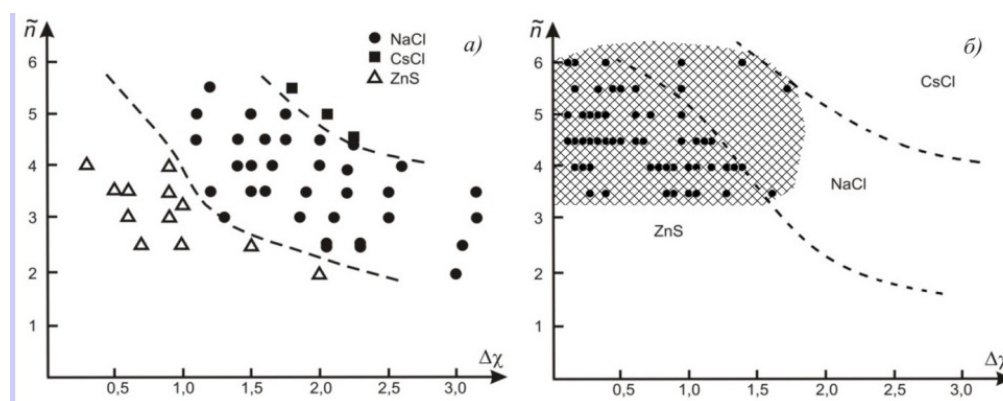


Рис. 7.7. Диаграмма Музера-Пирсона. (а) - поля устойчивости структурных основных типов: тип *NaCl* (соединения показаны кружками), тип *CsCl* (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники). (б) - Положение на диаграмме соединений структурного типа *NiAs* (заштрихованная область).

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

Правило Гримма - 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.

Отметим, что правило Гримма - Зоммерфельда не выполняется для соединений переходных металлов. Так, TiC и ScN имеют структуру типа $NaCl$, а не ZnS .

В более общей форме правило Гримма - Зоммерфельда можно выразить как:

$$n_e/m = 4 \quad (7.5)$$

где n_e - число валентных электронов, m - число атомов на формулу соединения. 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.

Нормальные валентные соединения

Согласно Э. Парте, бинарное соединение A_mX_n является нормальным валентным соединением в том случае, если число валентных электронов катионов в точности равно требуемому числу для завершения электронной оболочки анионов по правилу октета. Для этого требуется строгое соблюдение следующего арифметического соотношения:

$$m \times n_e(A) = n \times (8 - n_e(X)) \quad (7.6)$$

где m и n – коэффициенты в химической формуле катиона и аниона, соответственно, $n_e(A)$ и $n_e(X)$ - число валентных электронов у катионов и анионов соответственно.

8. Лекция №8. Металлическая связь. Структуры металлов и интерметаллидов.

Металлическая связь

Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно **заряженные остовы атомов** «плавают» в отрицательно заряженном **общем** «электронном газе», 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.

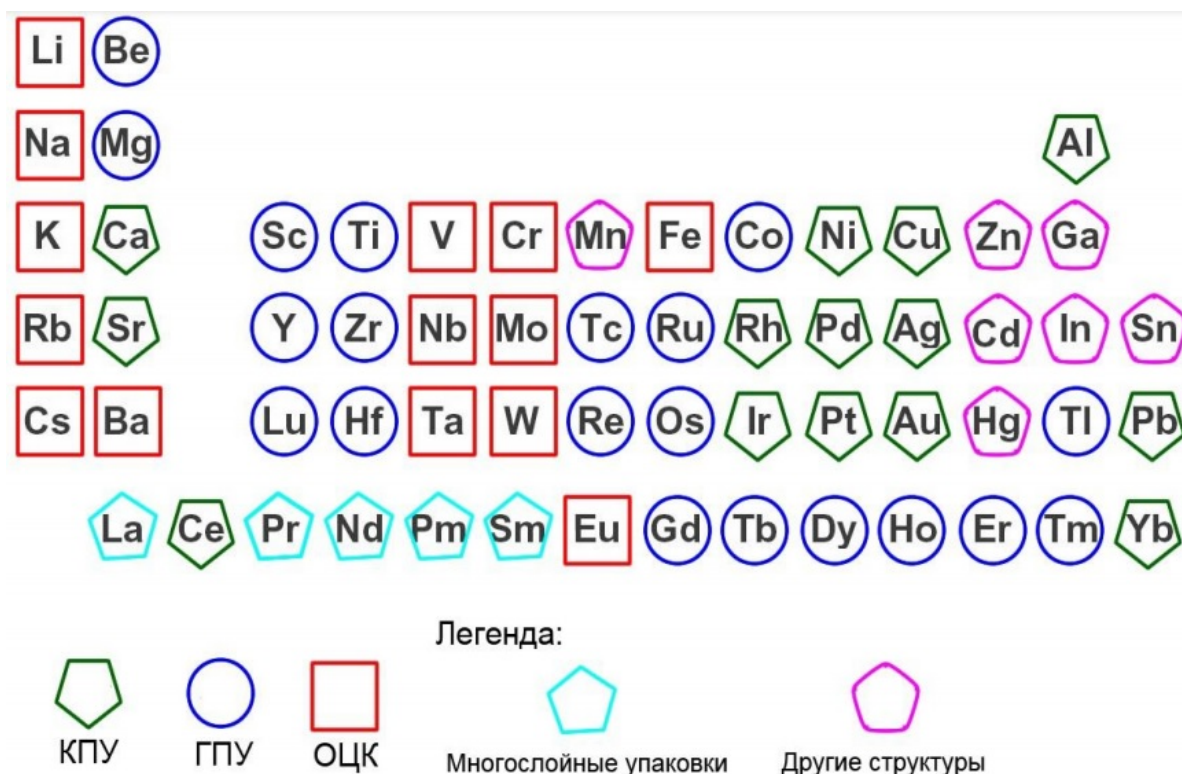


Рис. 8.1. Стабильные при стандартных условиях кристаллические структуры элементов-металлов Периодической системы.

В легенде рис. 8.1 всего 5 значков: КПУ - трёхслойная кубическая плотнейшая упаковка (например, медь *Cu*), ГПУ - двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (например, магний *Mg*), ОЦК - объёмно-центрированная кубическая упаковка - плотная упаковка (например, альфа-железо $\alpha - Fe$), а также многослойные упаковки (например, лантан *La* - четырёхслойная упаковка) и иные структуры.

Переход к металлической связи от ковалентной

Если мы от $KЧ = 12$, которое характеризует плотнейшие упаковки, переходим в структурный тип с меньшим $KЧ$, то металлические свойства будут **ослабевать**. При повышении $KЧ$ наоборот - металлические свойства **усиливаются**.

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

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 $B - B$ 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 бора в этих структурах отражают вклад металлической составляющей связи.

Зонная энергетическая структура кристалла

Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и других, 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 **много-центровых** орбиталей, которые захватывают весь кристалл. Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу - **энергетическую зону**.

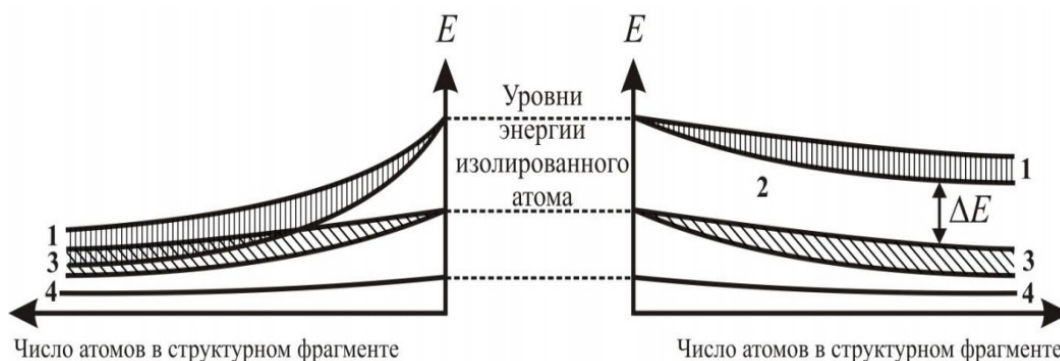


Рис. 8.2. Схема взаимного расположения энергетических зон: слева - металл, справа - полупроводник или диэлектрик; 1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона, 3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень, ΔE - ширина запрещенной зоны (2)

На рис. 8.2 в области с редкой штриховкой живут **валентные электроны**, которые привязаны к конкретному атому. Область с частой штриховкой - **зона проводимости** - это тот энергетический уровень, который должны достичь валентные электроны, чтобы выйти в пространство элементарной ячейки и перескакивать от одного атома к другому. Этого не происходит ни в свободных атомах, ни в диэлектриках, ни в проводниках, где есть **запрещённая зона**. В металлах валентная зона и зона проводимости пересекаются - ширина запрещённой зоны становится равной нулю, и электроны могут перемещаться от одного атомного остова к другому.

Величина запрещенной зоны ΔE близка к тепловой энергии. 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 α -Sn (серое олово) кубической структуры типа алмаза; плотность 5.85 г/см^3 . Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается превращением металла в порошок. При $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость превращений становится максимальной. Причём соприкосновение серого олова и белого приводит к «заражению» последнего. Этот переход носит название **«оловянной чумы»**.

Полупроводники

Случаю, когда валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, отвечает образование диэлектриков и полупроводников. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF_2 ($\Delta E = 12\text{ эВ}$), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз ($\Delta E = 5.3\text{ эВ}$). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC ($\Delta E = 3\text{ эВ}$).

Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge ($\Delta E = 0.75\text{ эВ}$), Si ($\Delta E = 1.12\text{ эВ}$), AsSb ($\Delta E = 1.60\text{ эВ}$), CdS ($\Delta E = 2.3\text{ эВ}$).

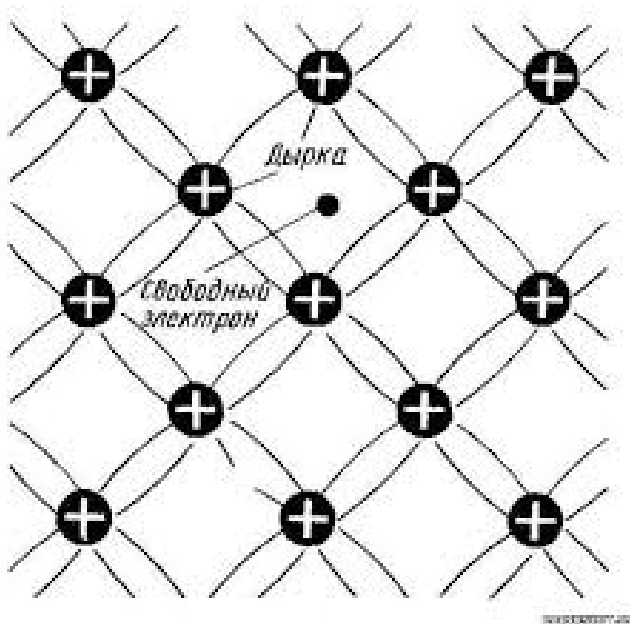


Рис. 8.3. Схема полупроводника

В кристалле полупроводника имеется два рода заряда - электроны и дырки (рис. 8.3). Они способны создавать в кристалле полупроводника электрический ток. Такой механизм проводимости называется **электронно-дырочной проводимостью** или **собственной проводимостью**. 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* с примесью *Sb* - избыток *e* - электронная проводимость или проводимость *n*-типа.
- *Ge* с примесью *In* - недостаток *e* - дырочная проводимость или проводимость *p*-типа.

Особый интерес представляют процессы, происходящие в контактах полупроводников с различным типом проводимости. Слой на границе раздела двух полупроводников *p* и *n*-типов принято называть *p* – *n* -переходом. Прибор, использующий один *p* – *n* -переход называется **полупроводниковым диодом** (рис. 8.4).



Рис. 8.4. (а) – структура полупроводникового диода, (б) – его условное обозначение

Транзистор - прибор с тремя выводами и двумя *p* – *n* -переходами, позволяющий входным сигналам управлять током в электрической цепи (рис. 8.5). Обычно используется для усиления, генерирования и преобразования электрических сигналов.

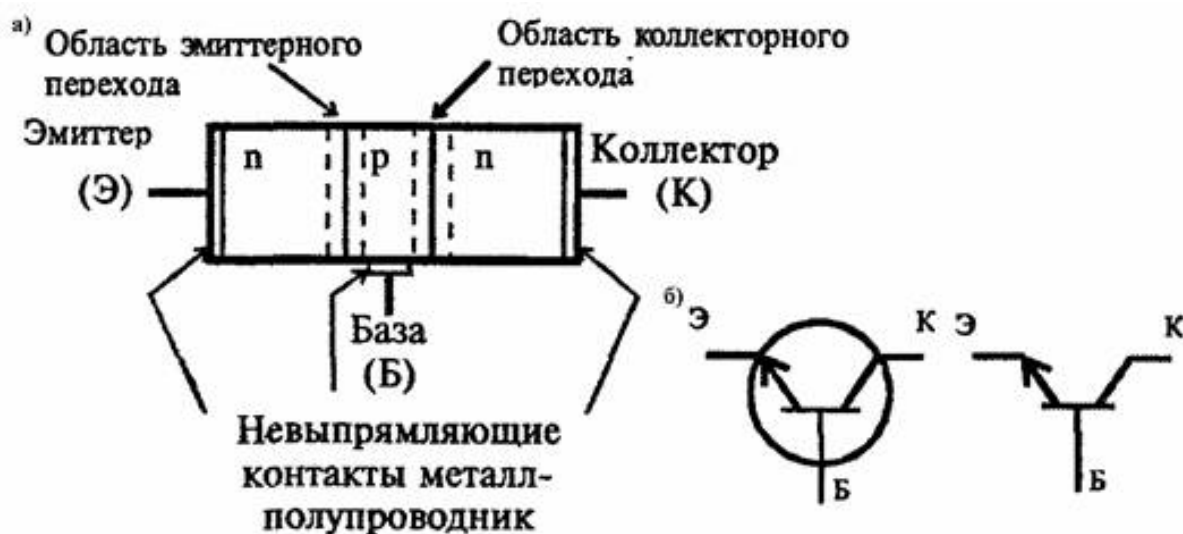


Рис. 8.5. Устройство (а) и обозначение транзистора типа $n - p - n$ (б)

Структуры некоторых интерметаллидов

В простом веществе все атомы одно размера. Когда соединение состоит из атомов двух сортов, возникает вопрос о том, как расположить их в узлах кристаллической решётки.

Реализацией того или иного структурного типа для такого обширного класса соединений как интерметаллиды, к которым относятся соединения двух или нескольких металлических атомов между собой, управляет отдельный ряд правил, основанных как на геометрических, так и на электронных характеристиках элементов. При соединении металлов разных химических элементов могут образовываться как неупорядоченные твердые растворы, так и соединения, обладающие собственной кристаллической структурой, отличной от родительских структур крайних членов **изоморфных рядов** (материал следующего семестра).

Такие **промежуточные фазы** существуют в определенных интервалах концентраций – от достаточно широких в одних системах, до весьма узких в других (вплоть до строго определенной концентрации, соответствующей стехиометрическому соотношению между компонентами).

Среди промежуточных фаз можно отметить: **фазы Юм–Розери** (электронные фазы) и **фазы Лавеса**.

К электронным фазам Юм–Розери относится большое число бинарных интерметаллических соединений, образованных двумя металлами с близкими размерами из следующих групп:

- одновалентный или переходный металл (*Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Zn, Cd, Hg*)
- металл или полупроводник (*Be, Mg, Cd, Al, Sn, Si, Ge, As, Sb, Bi*)

Эти соединения, характеризуются определенным VEC отношением (см формулу (7.5)):

- $n_e/m = 3/2 = 21/14$ (β , μ и ζ -фазы)
- $n_e/m = 21/13$ (γ -фазы)
- $n_e/m = 7/4 = 21/12$ (ϵ -фазы)

Это как правило, и определяет кристаллизацию в том или ином структурном типе. В фазах Юм–Розери расположение атомов по позициям чаще всего неупорядоченное.

β -фазы кристаллизуются в ОЦК структуре.

μ -фазы кристаллизуются в структурном типе $\beta - Mn$ (кубическая сингония). В этом структурном типе существуют две атомные позиции с кратностью 8 и 12, (всего 20 атомов на ячейку). Каждая позиция имеет 12 ближайших соседей в диапазоне расстояний (в случае структуры $\beta - Mn$) от 2.36 до 2.69 Å.

ζ -фазы кристаллизуются в гексагональных плотных структурах, относящихся к различным пространственным группам.

В конкретной бинарной системе могут проявляться все три фазы с различной электронной концентрацией. Например, в системе $Cu-Zn$ соединение $CuZn$ ($n_e/m = 3/2 = 21/14$) имеет ОЦК-структуру, соединение Cu_5Zn_8 ($n_e/m = 21/13$) имеет структуру γ -латуни (I-решетка Браве), и, наконец, соединение $CuZn_3$ ($n_e/m = 7/4 = 21/12$) имеет гексагональную P-решетку Браве.

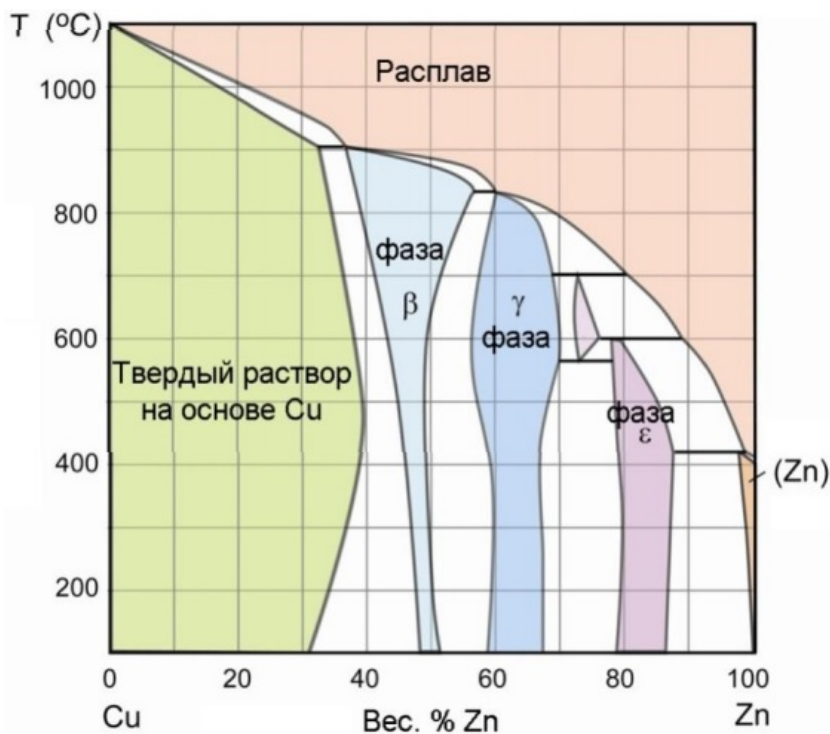


Рис. 8.6. Т-х диаграмма системы $Cu - Zn$

В системах, содержащих в значительном количестве переходные металлы, особенно хром, ванадий, вольфрам и др., часто образуются промежуточные металлические фазы, называемые σ -фазами. Эти фазы являются нежелательными, например, в сложных сталях, содержащих железо и хром, поскольку ухудшают механические характеристики материала, делая его более хрупким.

Выяснилось, что для образования таких фаз отношение атомных радиусов компонентов должно находиться в пределах 1.0–1.1, а $n_e/m = 6.5-7$ на атом. σ -фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных атомных позиций (всего 30 атомов).

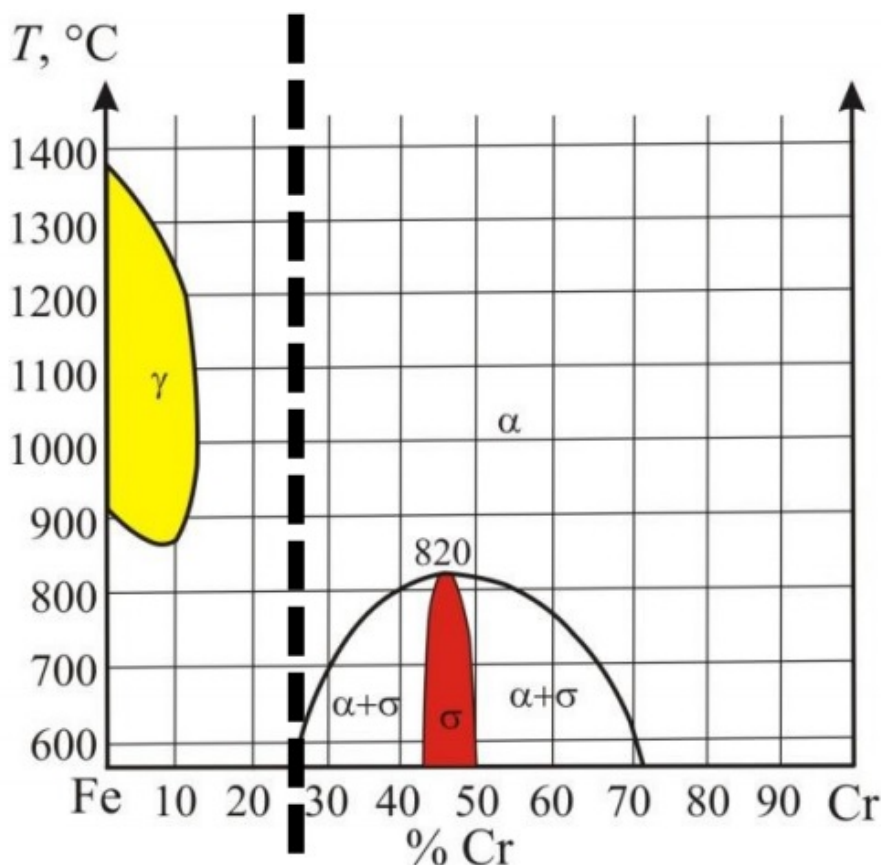


Рис. 8.7. Т-х диаграмма системы $Fe - Cr$

В отличие от фаз Юм-Розери, фазы Лавеса упорядоченные и элементы сильно отличаются по размерам. К ним относят семейство плотноупакованных интерметаллических фаз, состав которых можно описать формулой AB_2 . Эти фазы образуются при значительном различии атомных радиусов атомов A и B , при этом атомы могут относиться как к простым, так и к переходным металлам.

Отношение r_A/r_B в структурах этих фаз находится в интервале от 1.08 до 1.67 (а идеальное соотношение, при котором объем атомов различается ровно в 2 раза равно 1.225).

Помимо геометрического фактора для образования фаз Лавеса важен и электронный — оптимальные n_e/m значения для образования структуры типа $MgCu_2$ равно 1.83 (на атом), для $MgNi_2$ — 1.93, а для $MgZn_2$ — 2.32.

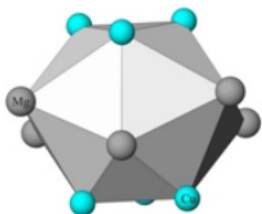
СТ	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>
Координация Mg	 КЧ Mg=16; КМ – [Mg₄M2₁₂]		
Координация M2	 КЧ M2=12; КМ – [Mg₆M2₆]		

Рис. 8.8. Характеристика структурных типов фаз Лавеса

9. Лекция №9. Остаточная и водородная связи.

Ван-дер-Ваальсовы силы

В 1878 г. голландский физик Йоханнес Ван-дер-Ваальс ввёл 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.

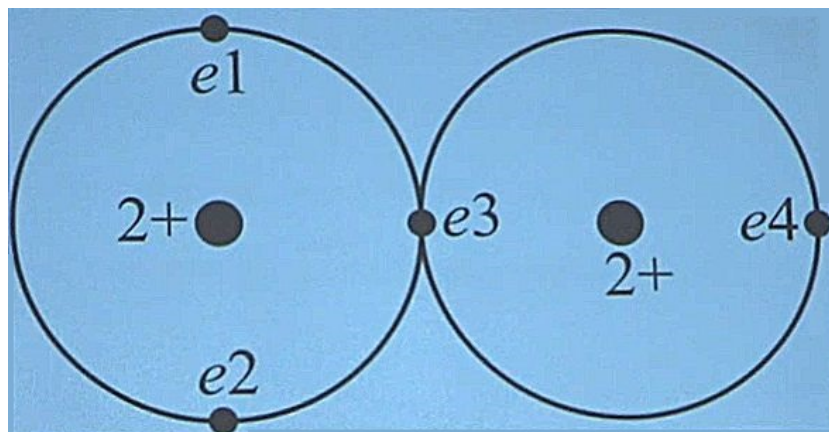


Рис. 9.1. Взаимодействие двух молекул гелия в молекуле He_2 .

Электроны в левого атома гелия (рис. 9.1), находящиеся на s -орбитали отталкиваются друг от друга, поскольку имеют одинаковый заряд. В правом атоме аналогично - электроны отталкиваются друг от друга, да ещё и от электронов левого атома. Поэтому каждый атом превращается в мгновенный диполь. Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и в следствие этого происходит их взаимная ориентация. Такая синхронизация движения 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 зависят от расстояния ещё сильнее - их потенциал пропорционален R^{-12} . В чистом виде эти силы действуют только в инертных газах. Они, как и кулоновские силы, ненаправленны в пространстве - это означает, что вещества, в которых действуют только силы Ван-дер-Ваальса, должны быть описаны только с позиций плотнейших упаковок. Что и наблюдается - все кристаллы инертных газов кристаллизуются в плотнейших упаковках (чаще всего кубических гранецентрированных, но некоторые изотопы гелия образуют плотнейшую гексагональную и кубическую объёмноцентрированную упаковку).

Дисперсионные силы достаточно слабы: молекулярные кристаллы (He , Ne , Ar , Kr , He , N_2 , O_2 , Cl_2 , CH_4 , CO) легко превращаются в пар.

Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$	Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$
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

Рис. 9.2. Энергия сцепления молекулярных кристаллов, ккал/моль.

Энергия сцепления кристалла - это та энергия, которую необходимо приложить, чтобы разорвать связи в кристалле.

Диполь-дипольное взаимодействие

Иногда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают **постоянными диполями**. Силы, действующие между диполями, называются **ориентационными**. П. Дебай показал, что диполь может индуцировать другой диполь. Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними.

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

Например, на атом кислорода в структуре шпинели с одной стороны действует заряд $+9$, а с другой $+2$ (рис. 9.3). Поэтому атом кислорода становится несферичным - электронная плотность смещается в сторону грани, образованной трёхвалентными катионами.

Итого, кислород превращается в диполь, который будет вносить дополнительную энергию в общую энергию взаимодействия.

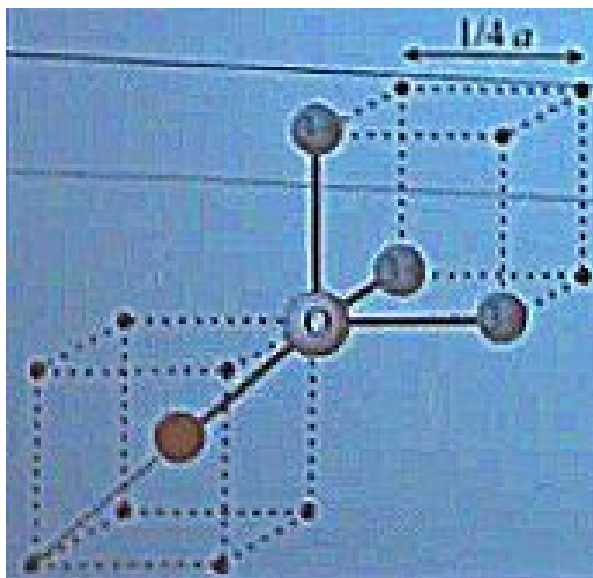


Рис. 9.3. Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре шпинели.

Расчёты показывают, что для нормальной структуры кислородной шпинели энергия анионной поляризации составляет около 6% полной энергии структуры. Почти 2% - вклад поляризации кислорода в энергию рутила TiO . Для корунда Al_2O_3 добавка к энергии решётки за счёт анионной поляризации составляет около 0.7%.

Доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными, легко поляризуемыми анионами (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). По этой причине они обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона асимметрично, что способствует его поляризации. Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона **индуцированных диполей**.

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

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

Рис. 9.4. Поправки к постоянной Маделунга для различных кристаллов.

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

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

Пример: LiF кристаллизуется в структуре типа $NaCl$, а $LiOH$ - в слоистой тетрагональной структуре.

Дополнительная стабилизация слоистых структур гидроксидов достигается за счёт образования **водородных связей** $O - H \cdots O \dots$

Водородная связь

Особенности атома водорода и водородной связи:

- 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, **вообще не испытывая меж электронного отталкивания**.
- Такое сближение действительно возможно, если партнёром водорода будет **небольшой по размеру электроотрицательный атом** (F, O, N, Cl).
- В подобных случаях, когда атом водорода связывается с двумя другими атомами, возникает **водородная связь**.
- Атом водорода находится **не посередине** между теми двумя атомами, которые он связывает, а ближе к тому атому, который отобрал у водорода электрон. Принято обозначать короткое плечо водородной связи с помощью сплошной линии, длинное - с помощью пунктира: $O - H \cdots O \dots$
- В общем энергии большинства водородных связей лежат в интервале 2-8 ккал/моль (рис. 9.5), что составляет около 10% от средней энергии ковалентной или электростатической связи.

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.

Рис. 9.5. Типичные значения энергии водородной связи, ккал/моль.

В структуре гипса водородные связи между молекулами воды соединяют двойные слои из полиэдров $CaO_6(H_2O)_2$ и тетраэдров SO_4 и отвечают за совершенную спайность вдоль этих плоскостей с водородными связями (рис. 9.6).

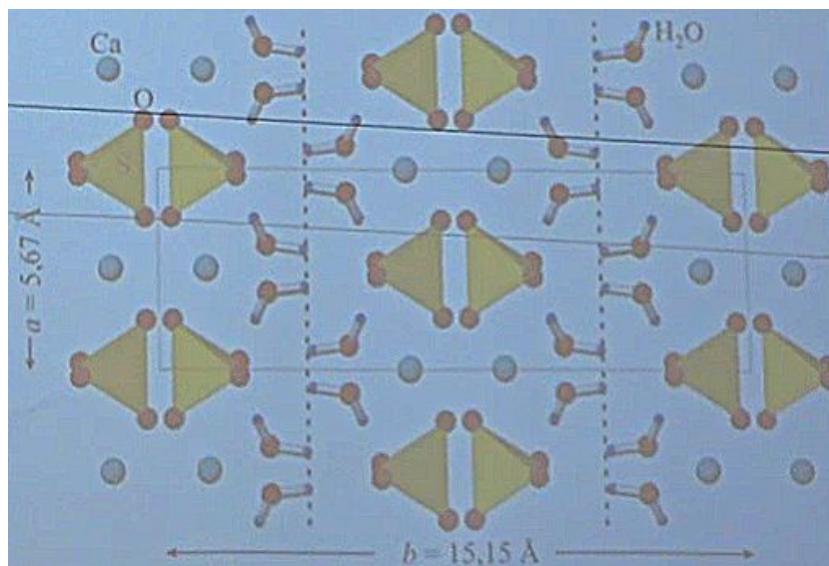


Рис. 9.6. Структура гипса $CaSO_4(H_2O)_2$ в проекции на плоскость 001. Слои с водородными связями между молекулами воды показаны вертикальным пунктиром

Заключение

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.

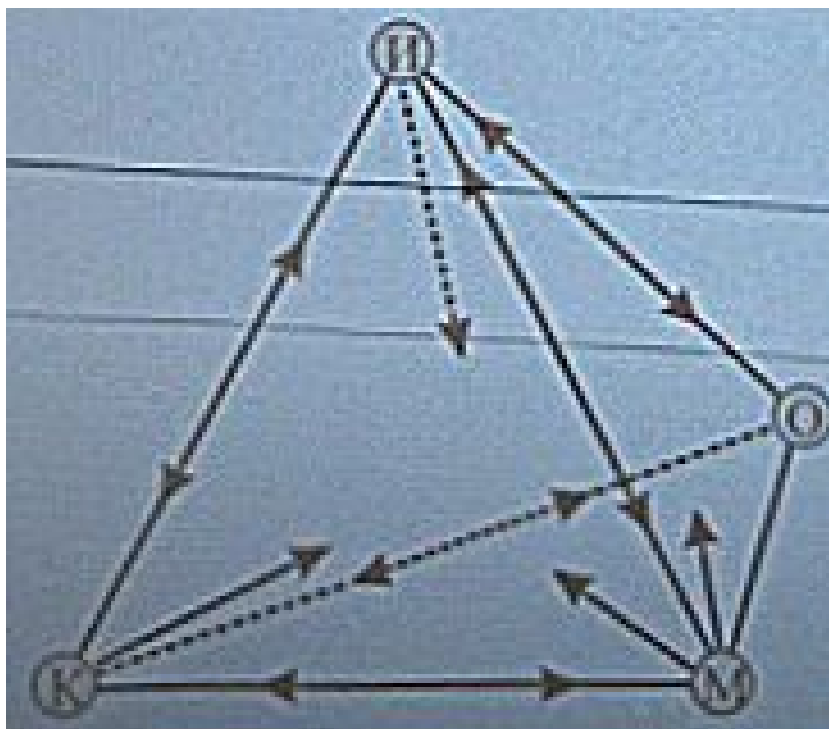


Рис. 9.7. Тетраэдр, образованный четырьмя крайними типами химической связи: И - ионной, К - ковалентной, М - металлической, О - остаточной. Стрелками обозначены взаимные переходы.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ