

**Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова**  
**Геологический факультет**

**В.С.Урусов, Н.Н.Еремин**

# **КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

**(краткий курс)**

**Часть 1.**

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлению 511000 «Геология» и естественнонаучным геологическим специальностям.

**Издательство**  
**Московского университета**  
**2004**

УДК 548.0

ББК

Пособие охватывает тематику лекций первой половины курса «кристаллохимия».

Описываются основные кристаллохимические способы описания атомного строения кристалла. Рассматриваются разнообразные важные для кристаллохимии свойства атомов и изменение этих свойств в процессе образования кристаллических веществ. Описываются силы, действующие на атомы в кристалле, и дается представление о различных типах химического связывания.

Для студентов специальностей «геохимия», а также для магистрантов и аспирантов специальности «кристаллография и кристаллохимия».

## Содержание

<b>Предисловие</b>	5
<b>Введение</b>	6
<b>Глава 1. Основные способы описания и изображения атомного строения кристалла</b>	8
1-1. Пространственная решетка. 14 типов ячеек Бравэ	8
1-2. Пространственные группы симметрии Е. С. Федорова	10
1-3. Плотнейшие шаровые упаковки	12
1-4. Координационный полиэдр и координационное число	16
1-5. Структурные единицы кристалла. мотив структуры	19
1-6. Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга - Белова)	21
1-7. Структурный тип. Изоструктурность, антиизо- структурность, изотипность, гомеотипность. структурный класс	24
1-8. Кристаллохимические формулы	27
<b>Глава II. Периодический закон и свойства атомов</b>	28
2-1. Некоторые вводные замечания	28
2-2. Форма и протяженность электронных оболочек	28
2-3. Электронные конфигурации элементов. периодическая система элементов Менделеева	30
2-4. Орбитальные радиусы атомов и ионов	33
2-5. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	36
2-6. Валентное состояние и гибридизация орбиталей	38
2-7. Орбитальные электроотрицательности	41
2-8. Поляризуемость атомов и ионов	42
2-9. Магнитные свойства атомов и ионов	44
2-10. Кислотно-основные свойства атомов и ионов	45
<b>Глава III. Силы и энергия сцепления атомов в кристалле</b>	48
3-1. Предварительные замечания	48
3-2. Ионная модель и энергия решетки	48

3-3. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	53
3-4. Ковалентная связь	56
3-5. Связи, промежуточные между ионными и ковалентными. степень ионности связи	61
3-6. Зонная энергетическая структура кристалла: диэлектрики, полупроводники, и металлы.	63
3-7. Металлическая связь и ее свойства	65
3-8. Переход от металлической к ковалентной связи	67
3-9. Остаточная (Ван-дер-ваальсова) связь. дисперсионные силы	69
3-10. Водородная связь	71
3-11. Общий взгляд на природу химической связи в кристаллах	74
<b>Глава IV. Атомы в кристалле</b>	75
4-1. Предварительные замечания	75
4-2. Эффективные радиусы атомов и ионов	75
4-3. Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов	82
4-4. Эффективные заряды атомов в кристалле	84
4-5. Сжимаемость и поляризуемость ионов в кристалле	86
<b>Приложения</b>	88
<b>Приложение 1. Таблицы.</b>	89
Приложение 1-1. Электронные конфигурации нейтральных атомов в Периодической Системе элементов	89
Приложение 1-2. Свойства атомов химических элементов	90
Приложение 1-3. Орбитальные радиусы внешних оболочек катионов и анионов	91
Приложение 1-4. Основные типы гибридизации и их геометрические конфигурации	91
Приложение 1-6. Поляризуемости некоторых свободных ионов	92
Приложение 1-7. Магнитные моменты ионов $3d$ -переходных металлов	92
Приложение 1-8. Электроотрицательности элементов	92
Приложение 1-9. Эффективные ионные радиусы	93
<b>Приложение 2. Предметный указатель</b>	96
<b>Приложение 3 План описания структурного типа</b>	98
<b>Приложение 4. Необходимый минимальный набор структурных типов.</b>	98
<b>Приложение 5. Вопросы и задачи по всему материалу</b>	99
Литература.	104

## **Предисловие**

Это учебное пособие создавалось на основе материала учебника В.С.Урусова «Теоретическая кристаллохимия» (МГУ, 1987 г.) и отражает содержание курса лекций, который читается на Геологическом факультете МГУ для студентов специальности «геохимия» во 2-м семестре. Оно включает также минимальные сведения для самостоятельных занятий и коллоквиумов (задачи, вопросы) и примерный набор экзаменационных вопросов.

Краткий курс состоит из двух частей: 1-ая часть содержит описание понятий и аппарата кристаллохимии, 2-ая часть дает представление обо всех главных категориях кристаллохимии, которые рассматриваются, в основном, на примерах из структурной минералогии. 1-ая часть включает материал обучения в течение 2-ого семестра, 2-ая часть – в течение 3-его семестра.

## Введение

Кристаллохимия - одна из тех пограничных наук, которые возникли в начале XX века на пересечениях больших областей классического естествознания. Она связала между собой кристаллографию, науку по существу физическую, и химию. Как и другие пограничные науки (биохимия, геохимия, биофизика и т. п.), она обязана своим рождением той научной революции, которая последовала за великими открытиями 1912 года М.Лауэ и Н.Бора. На простом опыте, в постановке которого принципиальную роль сыграли идеи кристаллографов о пространственных решетках кристаллов, М. Лауэ показал, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами и кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки». В том же году Н. Бор сформулировал квантовые постулаты и теорию строения атома. Рождение основных положений кристаллохимии произошло сразу после создания волновой механики атома в 20-ых годах 20-ого века. Кристаллохимию поэтому можно с полным правом назвать *теорией атомной структуры кристаллов*.

После этих открытий началось лавинообразное накопление кристаллохимической информации - к 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

В том же 1920 г. А. Ланде удалось найти геометрический способ определения радиусов ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом. Несколько позже ( в 1926 г.) В. Гольдшмидт определил эмпирическим путем радиусы большинства ионов, а через год независимо от него Л. Полинг вывел систему радиусов ионов теоретически на основе квантовой механики атома и рентгеноструктурных данных. Обе системы хорошо совпали между собой и с определениями ионных радиусов Ланде. Это согласование независимых подходов было сильным аргументом в пользу объективного характера эффективных ионных радиусов, которые надолго вошли в качестве основного элемента в аппарат теоретической кристаллохимии.

Благодаря применению рентгеноструктурного анализа кристаллохимия достигла замечательных результатов в выяснении строения отдельных классов соединений. Примером может служить расшифровка структур и классификация силикатов -

большого класса минералов и искусственных соединений.

Если до 40-х годов рентгеноструктурные исследования в подтверждали строение, которое приписывала молекулам органическая химия, то затем они стали ведущим способом определения структуры сложнейших молекул. Так, в 1955 г. первой среди белковых кристаллов была расшифрована структура миоглобина, молекула которого состоит из 2500 атомов.

Кристаллохимия завершает исторический ряд естественно-научных дисциплин: минералогия → кристаллография → химическая кристаллография → кристаллохимия. Отметим, что она оформилась в самостоятельную ветвь знаний очень быстро, за одно - два десятилетия после своего рождения. Тогда же определились и ее задачи, которые не утратили свою актуальность и в наши дни, дополнившись рядом современных направлений. Важной задачей остается рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, несмотря на то, что атомные структуры громадного большинства минералов уже определены, созданы их структурно-кристаллохимические систематики, а то сравнительно небольшое число новых минералов, которые открываются в мире ежегодно (около 50), довольно быстро поступает в лаборатории, где их структуры расшифровываются с высокой точностью. Дело в том, что совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов привело к возможности перейти к решению гораздо более сложной задачи, чем определение координат атомов: установлению характера *распределения электронной плотности в кристаллах*. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в сотнях кристаллов разной степени сложности и разной природы. Эти сведения чрезвычайно углубили понимание природы связывания атомов в кристаллах. Современное знание законов внутреннего строения кристаллов позволяет осуществить направленный синтез веществ, в том числе в форме монокристаллов, с заранее заданными полезными свойствами. Особое значение приобретает в последнее время кристаллохимическое изучение поведения твердых веществ в экстремальных условиях - при высоких или, наоборот, низких температурах и давлениях. Бурное проникновение компьютерной технологии во все сферы научной деятельности привело к возникновению методов кристаллохимического моделирования и предсказания структуры и свойств кристаллов. Очевидно, создание таких количественных теорий и моделей является конечной целью кристаллохимии, призванной познать природу связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов.

# Глава 1. Основные способы описания и изображения атомного строения кристалла

Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий, определений и приемов. В этой главе мы рассмотрим те определения и приемы описания кристаллического строения вещества, без которого невозможно дальнейшее изложение материала пособия.

Предполагается, что эти понятия в основном уже были изучены читателями в курсе «Кристаллография», однако в этом пособии авторы сознательно пошли на некоторое повторение материала, так как без их знания невозможно ни дальнейшее изложение курса, ни практическая работа с моделями кристаллических структур.

## 1. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА. 14 ТИПОВ ЯЧЕЕК БРАВЭ

Из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ - бесконечная *пространственная решетка*.

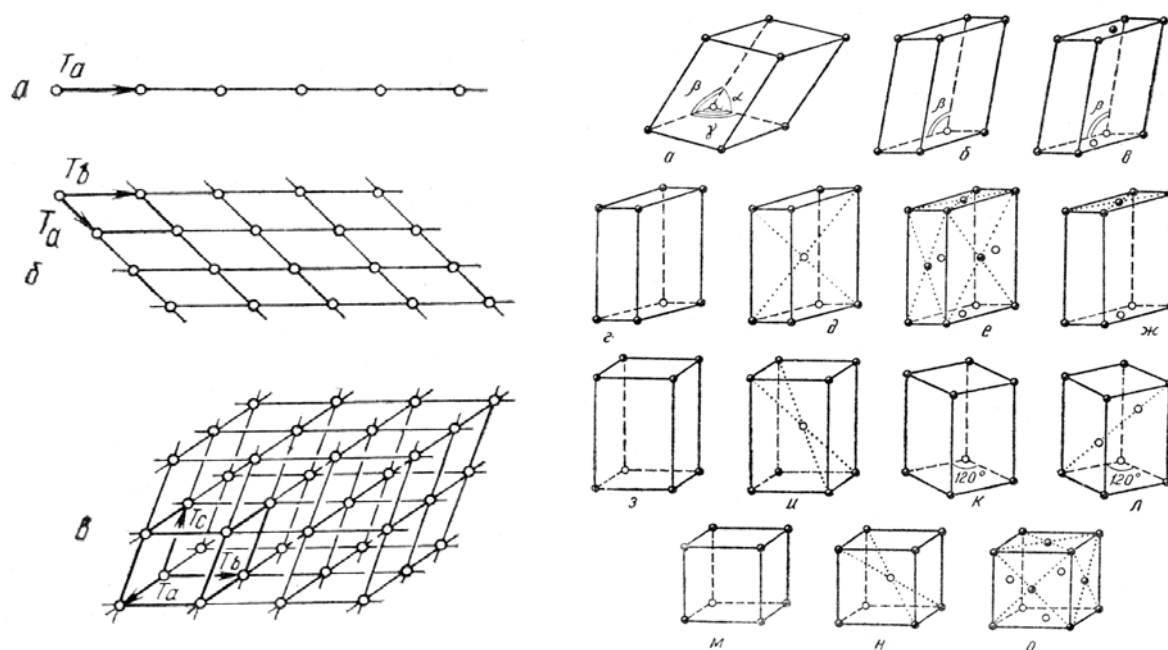


Рис. 1. Узловой ряд (а), узловая сетка (б), Рис. 2. 14 ячеек Бравэ - 14 решеток Бравэ пространственная решетка (в).  $T$  - трансляция

Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости - не больше трех.



Остальные точки бесконечной решетки, которые называются **узлами решетки**, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некомпланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций - трансляционную группу, или группу переносов.

Совокупность узлов, расположенных на прямой, соединяющей любые два узла решетки, называется **узловым рядом** (рис. 1, а), а в плоскости, определяемой тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, - **узловой сеткой** (рис. 1, б). Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются ячейками решетки (рис. 1, в). Ячейка называется примитивной, если узлы располагаются только в вершинах ячейки (как на рис. 1, в). В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углов между ними. Объем примитивной ячейки не будет зависеть от ее формы и останется постоянным - это объем, приходящийся на один узел решетки.

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

При этих условиях возможных типов кристаллических решеток оказывается всего 14 (рис. 2). Они называются **решетками Бравэ**, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел. Обозначать различные ячейки Бравэ принято латинскими буквами: примитивную - *P*, базоцентрированные - *A*, *B*, *C*, гранецентрированную - *F* и объемноцентрированную - *I*. *P*-ячейки могут принадлежать всем системам симметрии. Для решетки **триклинной** симметрии обычно выбирают *P*-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90° (рис. 2, а). В **моноклинной** системе, кроме *P*-ячейки, существует еще *C*-ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней (рис. 2, б, в). Симметрия **ромбической** решетки и ее узлов (*mmm*) допускает существование всех четырех ячеек Бравэ *P*, *I*, *F*, *C* (рис. 2, г-ж). Решеток Бравэ в **тетрагональной** системе две: *P*(=*C*) и *I*(=*F*) (рис. 2, з, и).

В отличие от других в **гексагональной** системе имеются две разные по симметрии решетки  $\frac{6}{m}mm$  и  $\bar{3}m$ . Первая из них может быть представлена примитивной *P*-ячейкой Бравэ, в основании которой лежит ромб с углом 120°. Другая гексагональная решетка - **тригональная** - с симметрией  $\bar{3}m$  может иметь, наоборот, только непримитивную

ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Дополнительные узлы могут занимать только позиции с симметрией  $\bar{3}m$ , т. е. располагаются на осях 3-го порядка. Примитивная ячейка такой решетки - ромбоэдр, поэтому соответствующую решетку Бравэ обычно называют *ромбоэдрической* и обозначают  $R$ . Ее можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной диагонали  $P$ -ячейки на высотах  $1/3$  и  $2/3$  (рис. 2, к, л).

В *кубической* системе имеются три типа ячеек Бравэ -  $P$ ,  $I$  и  $F$  (рис. 2, м-о). Ими завершается полный набор из 14 ячеек.

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Отметим, что нельзя смешивать понятия «*кристаллическая структура*» и «*кристаллическая решетка*». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй - к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ. Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Бравэ может описывать различные на первый взгляд кристаллические структуры.

## 2. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ Е. С. ФЕДОРОВА

Для завершения геометрической картины строения кристалла оставалось сделать еще один очень важный шаг, и он был сделан в конце прошлого века в работах Е. С. Федорова, который в 1890 г. открыл строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой вывод *пространственных групп* А. Шенфлис. Предшественником этих ученых был Л. Зонке, который в 1879 г. ввел понятие о *правильных системах точек*, которое прочно вошло в теоретическую кристаллографию. Под правильной системой точек понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Он нашел 65

пространственных групп симметрии для таких систем.

Решение Зонке оказалось неполным, что и отметили Федоров и Шенфлис. Они приступили к выводу своих пространственных групп. Оба вывода привели к знаменитым 230 пространственным группам симметрии, которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов - кристаллохимии. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из так называемых «точечных групп» - симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т. е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Интересен тот факт, что распространенность пространственных групп среди исследованных кристаллических структур очень неодинакова. Половина всех структур описывается всего 12 группами, и среди них наиболее часто встречается  $P2_1/c$  (26% кристаллов имеет эту группу). С другой стороны, около двух десятков пространственных групп еще не имеет своих представителей в изученных до сих пор многих тысячах кристаллических структур.

Для описания кристаллической структуры как конкретного представителя пространственной группы используют ряд понятий.

**Кратность группы** - число точек правильной системы, приходящихся на одну ячейку Бравэ, - максимальна для точек общего положения и равна общему числу операций пространственной группы, т. е. ее **порядку**. Кратность частной системы точек всегда ниже, чем общей, во столько раз, какова величина симметрии частной позиции. Последняя определяется числом точек, на которые разделится одна точка, если ее перевести из частной позиции в общую. Например, правильная система точек с величиной симметрии 2, которые находятся на зеркальной плоскости или на оси 2-го порядка, имеет кратность в два раза меньшую, чем общая система; позиция с величиной симметрии 4 (например, с точечными группами симметрии 4,  $mm2$  или  $2/m$ ) характеризуется кратностью в четыре раза меньшей, чем общая. Таким образом, произведение кратности и величины симметрии точек постоянно и равно кратности точек общего положения, т. е. порядку пространственной группы.

Если атомы сохраняют в кристалле высокую (сферическую) симметрию, то они стремятся занять высокосимметричные позиции. Поэтому простые (одноатомные, бинарные и т. д.) металлические и ионные кристаллы обладают обычно высокой

симметрией.

Для описания пространственной группы пользуются чертежом, координатами системы точек общего положения или символом. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные плоскости.

Симметрию пространственной группы можно передать с помощью **символов Германа - Могена**. Для этого элементы симметрии соответствующего класса точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Бравэ).

Символ Германа - Могена может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Например, группе  $P2_1/c$  можно придать другую установку, когда компонента трансляции плоскости скольжения будет проходить не в направлении  $[001]$ , а в направлении  $[100]$ . Тогда, вместо символа  $P2_1/c$  та же пространственная группа получает символ  $P2_1/a$  или  $P2_1/b$ . Поэтому в литературе, в том числе в справочнике «Интернациональные таблицы рентгеновской кристаллографии», рядом с символом Германа-Могена приводится **символ Шенфлиса**, который не зависит от выбора координатной системы. Например,  $P2_1/c = P2_1/a = C_{2h}^5$  или  $C2mm = Amm2 = C_{2v}^{14}$ . Верхний индекс символа Шенфлиса обозначает лишь номер данной группы в пределах сходственного класса симметрии конечной фигуры (точечной группы), который обозначается буквой и подстрочным индексом.

### 3. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

Если представить атомы одного сорта в виде шаров одинакового размера, то легко допустить, что в кристалле они стремятся быть упакованными максимально плотно. Существуют две основные **плотнейшие шаровые упаковки** - кубическая и гексагональная. В первой из них по оси 4-го порядка друг на друга накладываются квадратные слои тетрагональной симметрии. Соотношение числа шаров и лунок в слое 1:1 (рис. 3, а). Если укладывать каждый следующий слой на предыдущий так, чтобы шары опускались в лунки между шарами предыдущего слоя, то получим плотнейшую упаковку (рис. 3, б): каждый шар в ней будет иметь 12 соседей (4 шара в том же слое, 4 сверху и 4 снизу), а коэффициент заполнения пространства достигнет максимальной величины (74,05%). Симметрия этой укладки кубическая, а шары расположены в узлах

*F*-гранецентрированной кубической решетки Бравэ (рис. 3, в).

Перпендикулярно осям 3-го порядка в кубической упаковке можно заметить слои гексагональной симметрии, в которых каждый шар окружен шестью ближайшими шарами (рис. 4). Соотношение числа шаров и лунок в нем не 1:1, а 1:2 (каждая лунка окружена тремя шарами, а каждый шар - шестью лунками). Если начинать укладку шаров - с такого слоя, то, возникают две альтернативные возможности. Дело в том, что при наложении на исходный второго слоя, лунки оказываются различными: половина лунок - сквозные, под ними нет шаров первого слоя, другая половина - несквозные, под ними находятся шары первого слоя (см. рис. 3, г). Если шары третьего и всех последующих слоев укладывать только в сквозные лунки, то результат будет идентичным предыдущему: повторение мотива наступит в четвертом слое.

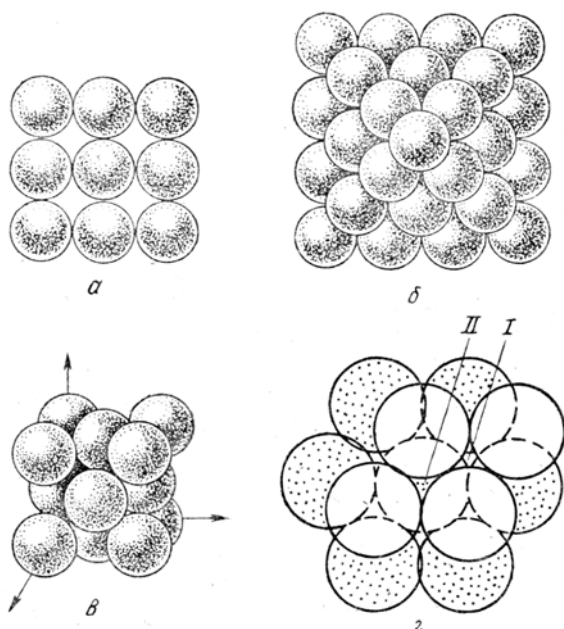


Рис. 3. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев: а - изолированный квадратный шаровой слой, соотношение числа шаров и лунок - 1:1; б - квадратные слои образуют плотнейшую упаковку; в - шары полученной плотнейшей упаковки служат узлами *F*-кубической решетки Бравэ; г - сквозные (I) и несквозные (II) лунки плотнейшей кубической упаковки.

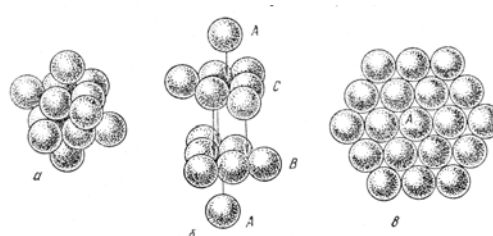


Рис. 4. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на слои, перпендикулярные оси  $L_3$ , т. е. на гексагональные (плотнейшие) слои (б); изолированный плотнейший слой (в); соотношение числа шаров и лунок в слое равно 1:2



Рис. 5. Генезис пустот в плотнейших упаковках: а, б - октаэдрическая; в, г - тетраэдрическая; д - тригональная; е - двукоординатная

Обозначив слои буквами А, В, С, закономерность кубической упаковки можно выразить последовательностью букв ... АВСАВСАВС ... (см. рис. 3, б). Таким образом, кубическая упаковка - трехслойная. Однако результат будет принципиально иным, если

заполнять шарами лишь несквозные лунки. Тогда повторение мотива наступит уже в третьем слое, который расположится точно над исходным. Буквенный символ такой двухслойной упаковки ... АВАВ АВ ... . В ней имеется только одна ось 3-го порядка, т. е. симметрия ее гексагональная. Число ближайших соседей каждого шара в такой упаковке опять равно 12: шесть в том же слое и по три снизу и сверху. Очевидно, коэффициент заполнения пространства остается тем же, как и для кубической упаковки, а именно 74,05%, т. е. это второй тип плотнейшей упаковки.

Каждый слой гексагональной упаковки лежит между двумя одинаково расположенными слоями, т. е. через него проходит плоскость симметрии. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой «g». В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя слоями, ориентированными неодинаково (слой А между С и В, слой В между А и С и т. д.). Такие слои обозначают буквой «k». Подобные обозначения очень удобны для многослойных плотнейших упаковок, которые возникают, если использовать в некотором определенном порядке оба принципа укладки шаров - как в «сквозные», так и в «несквозные» лунки. Закономерно чередуя различным образом слои «g» и «k», можно получить, как впервые указал Л. Полинг в 1928 г., бесконечное множество упаковок.

Описание кристаллических структур с помощью концепции плотнейших упаковок шаров одинакового размера более всего адекватно для кристаллов типичных металлов или благородных газов, в которых химические связи (металлическая и ван-дер-ваальсова) ненаправленны и ненасыщаемы. Действительно, большинство типичных металлов кристаллизуется либо в кубической (например, Cu), либо в гексагональной (например, Mg), либо в обеих этих упаковках (например, Co), либо образуют более многослойные упаковки (например, структура La описывается четырехслойной плотнейшей упаковкой). В твердом He - гексагональная плотнейшая упаковка атомов, а в кристаллах остальных инертных газов - кубическая.

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения, которое имеет на самом деле. Однако свойство ненаправленности в пространстве имеет также типично ионная связь, хотя в этом случае приходится иметь дело с «шарами» разных зарядов и размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которые обычно описывают отрицательно заряженные частицы (анионы), образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие «шары» (обычно катионы) окажутся в пустотах этой упаковки. При наложении

плотнейших слоев друг на друга образуются два главных типа пустот - тетраэдрические и октаэдрические (рис. 5). На каждый шар приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты.

Рамки применения теории плотнейших упаковок сильно расширяются благодаря тому, что наиболее распространенные ближайшие окружения катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в кристаллах комплексных соединений, октаэдрическое и тетраэдрическое. Таким образом, можно считать, что чаще всего катионы попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов.

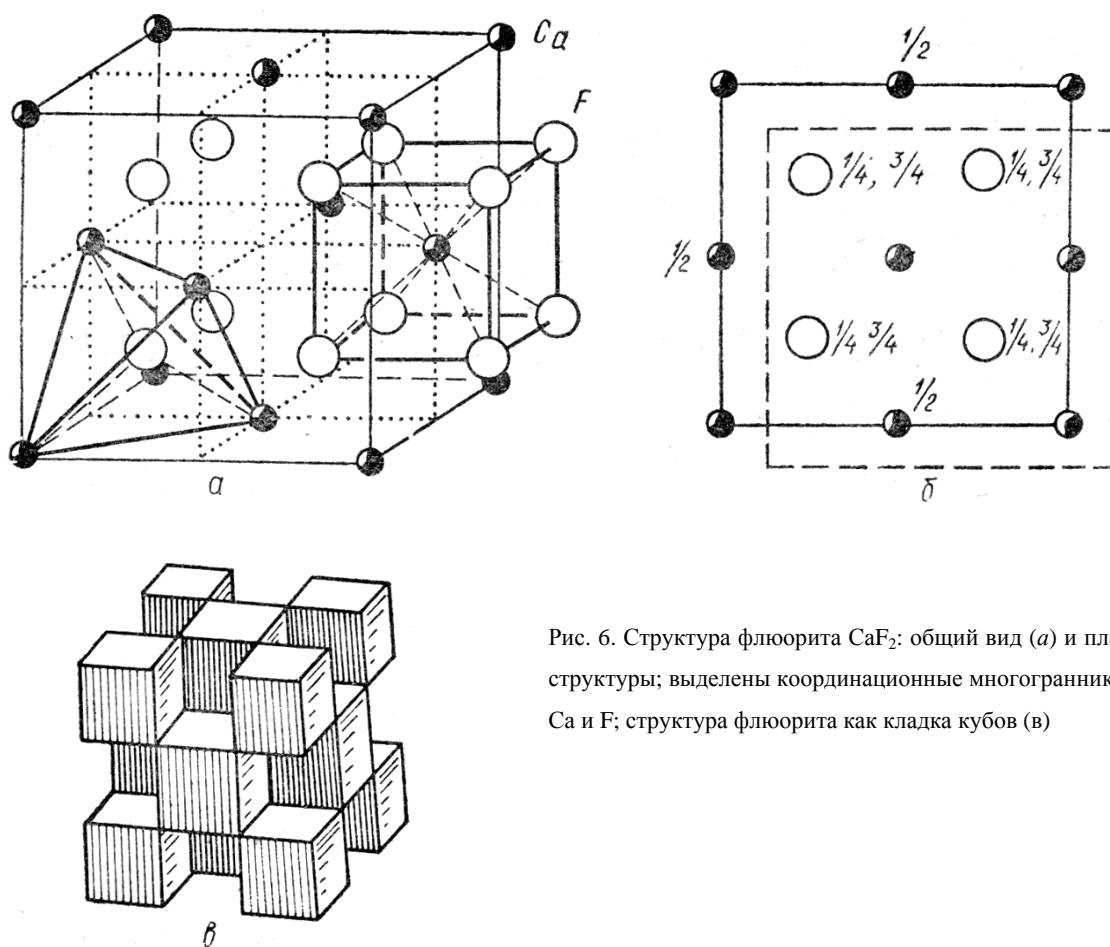


Рис. 6. Структура флюорита  $\text{CaF}_2$ : общий вид (а) и план (б) структуры; выделены координационные многогранники для Ca и F; структура флюорита как кладка кубов (в)

В целом ряде случаев более удобно в качестве матрицы, составляющей плотную упаковку, выбрать не анионы, а катионы. Известным примером является структура флюорита  $\text{CaF}_2$  (рис. 6), в которой ионы  $\text{F}^-$  можно рассматривать как занимающие все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки катионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Даже типичные «тетраэдрические» кристаллы типа  $\text{ZnS}$  с существенно ковалентной связью между атомами могут быть формально рассмотрены как плотно упакованные структуры. В этом случае безразлично, какие из атомов (Zn или S)

выбрать в качестве «шаров» плотнейшей упаковки, а какими из них заселить половину тетраэдрических пустот. С равным успехом эти кристаллы можно описать как две плотнейшие упаковки атомов Zn и S соответственно, сдвинутые друг относительно друга на  $1/4$  телесной диагонали ячейки Бравэ.

Из сказанного должно быть ясно, что принципы теории плотнейших упаковок в большинстве случаев скорее представляют собой полезную основу для формального описания кристаллической структуры, чем отражают реальную картину строения кристалла.

#### 4. КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИЭДР И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия - *координационный полиэдр* и *координационное число*.

Координационный полиэдр (*КП*) получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Координационным числом (*КЧ*) называется число ближайших соседей данного атома. Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

В плотнейших шаровых упаковках встречаются КЧ-12 (КП - кубookтаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, встречаются и другие: 12 (икосаэдр), 8 (куб), 6 (тригональная призма), 4 (квадрат) и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структуре СаО и СаСО<sub>3</sub> октаэдрическое (КЧ=6), кубическое окружение (КЧ=8) характеризует координацию Са в флюорите СаF<sub>2</sub>, Са в перовските СаTiO<sub>3</sub> имеет КЧ=12 (кубооктаэдр), Са в гелените СаAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> имеет КЧ=8 и КП - тетрагональная Архимедова антипризма (скрученный куб), а в гранате гроссуляре СаAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> также КЧ = 8, но КП - додекаэдр. Ряд часто встречающихся КП приведен на рис. 7.



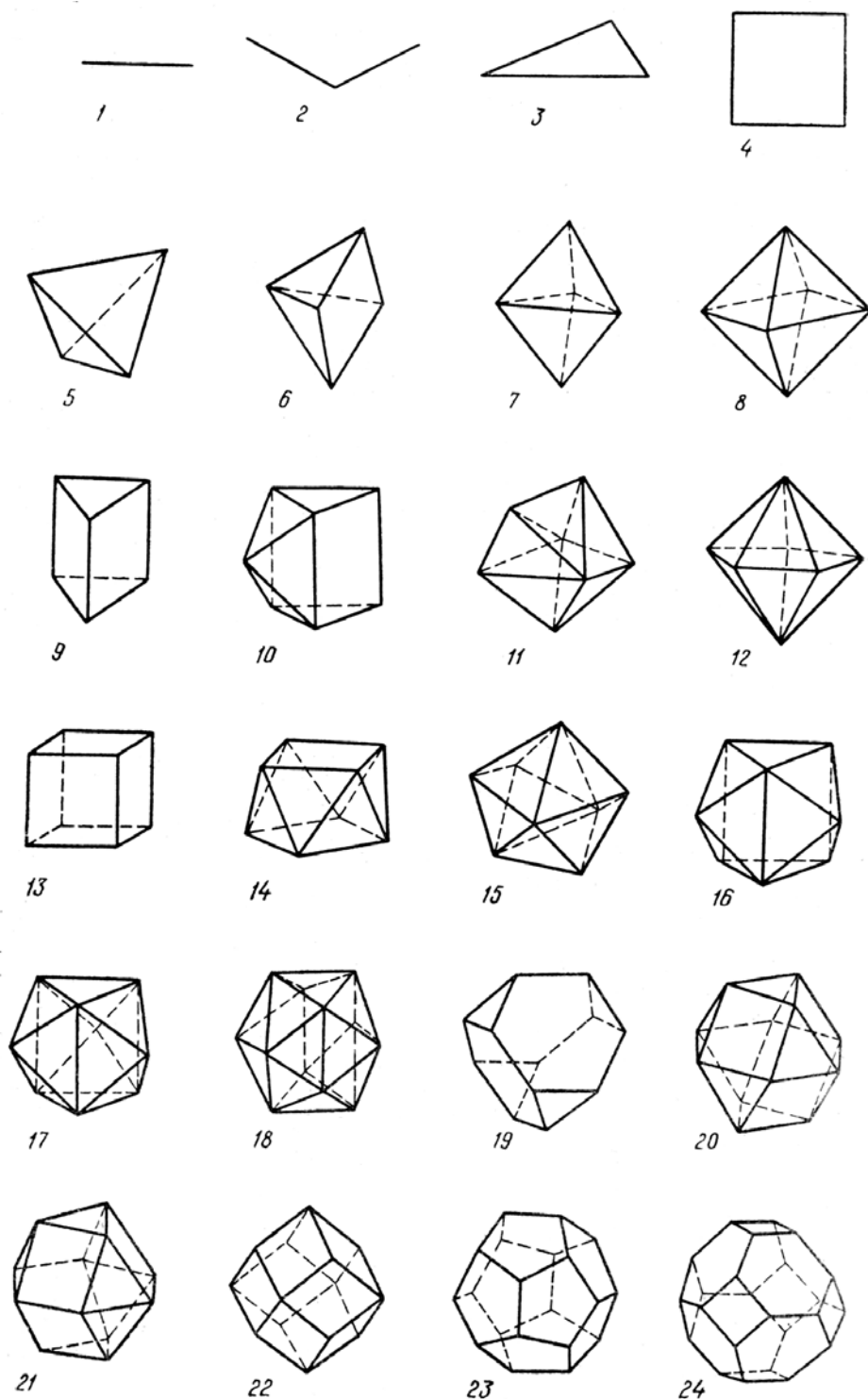


Рис. 7. Различные типы координационных полиэдров: 1 - гантель, КЧ=1; 2 - уголок, КЧ = 2; 3 - треугольник, КЧ=3; 4 - квадрат, КЧ = 4; 5 - тетраэдр, КЧ = 4; 6 - тетрагональная пирамида, КЧ=5; 7-треугольная бипирамида, КЧ=5; 8 - октаэдр, КЧ = 6; 9 - треугольная призма, КЧ = 6; 10 - одношапочная треугольная призма, КЧ = 7; 11 - семивершинник, КЧ = 7; 12 - пентагональная бипирамида, КЧ = 7; 13 - куб, КЧ = 8; 14 -квадратная антипризма (свернутый куб), КЧ = 8; 15 - треугольный додекаэдр, КЧ=8; 16 - двухшапочная призма, КЧ = 8; 17 - трехшапочная треугольная призма, КЧ = 9; 18-икосаэдр, КЧ=12; 19 - притупленный (лавесовский) тетраэдр, КЧ=12; 20 - кубооктаэдр, КЧ=12; 21 - гексагональный кубооктаэдр, КЧ=12; 22 - ромбододекаэдр, КЧ=14; 23 - пентагондодокаэдр, КЧ = 20; 24 - притупленный октаэдр, КЧ = 24 .

Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но пятивершинников может быть два, шестивершинников может быть 7, семивершинников - 34 и т.д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными гранями. Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле.

Между КЧ разных атомов в гетероатомных кристаллах существуют простые связи. Для бинарного кристалла типа  $M_kX_l$  справедливо следующее соотношение:

$$k \text{ КЧ}(M) = l \text{ КЧ}(X) \quad (1)$$

Например, во флюорите  $\text{CaF}_2$   $\text{КЧ}(\text{Ca})=8$ , а  $\text{КЧ}(\text{F})=4$  (тетраэдр), в рутиле  $\text{TiO}_2$   $\text{КЧ}(\text{Ti})=6$  (искаженный октаэдр), а  $\text{КЧ}(\text{O})=3$  (искаженный треугольник), в корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{КЧ}(\text{Al})=6$  (октаэдр), а  $\text{КЧ}(\text{O})=4$  (тетраэдр) и т. д. Если в структуре имеется две или более позиций одного и того же атома, то можно говорить о среднем  $\bar{\text{КЧ}}$ , которое может принимать и дробное значение. Например, в котунните  $\text{PbCl}_2$   $\text{КЧ}(\text{Pb})=9$ , откуда следует, что  $\bar{\text{КЧ}}(\text{Cl})=4,5$ . Действительно, Cl в котунните занимает две различные позиции в отношении 1:1, одна из них имеет  $\text{КЧ}=4$  (тетраэдр), другая –  $\text{КЧ}=5$ .

В более общем виде для кристалла с формулой  ${}^pM_k{}^qN_m\ldots{}^rX_l$ , где верхние индексы обозначают КЧ, а нижние - стехиометрические коэффициенты, выполняется соотношение

$$pk+qm+\ldots=rl. \quad (2)$$

Обычно при описании некоторой структуры сообщают только значения КЧ катионов. Однако, используя соотношение (2), нетрудно определить КЧ анионов. Например, в перовските  $\text{CaTiO}_3$  атомы Ca имеют  $\text{КЧ}=12$ , а атомы Ti - 6. Из уравнения (2) получим, что  $\text{КЧ}(\text{O})=6$  (4 атома Ca и 2 атома Ti).

Задача выбора КЧ и КП далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Так, при рассмотрении объемноцентрированной кубической структуры типа  $\alpha$ -Fe, кроме 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба, атом Fe имеет еще 6 соседей на расстоянии, которое лишь на 15% больше кратчайшего. Поэтому КЧ в такой структуре можно обозначить условно суммой  $8 + 6$ , а КП для него - ромбододекаэдр (см. рис. 7). Проведенные дополнительно расчеты решеточных сумм для такой структуры указывают на то, что эффективное КЧ в этом случае ближе всего равно 9.

Особенно сложные ситуации возникают при выборе КЧ и КП крупных катионов, которые сильно «расталкивают» и деформируют плотную упаковку анионов. Рассмотрим в качестве одного из примеров барит  $\text{BaSO}_4$ . Если координация серы представляет собой лишь слегка искаженный кислородный тетраэдр со средним расстоянием  $\text{S-O} = 1,50 \text{ \AA}$ , то вокруг Ba образуется сложный КП с низкой симметрией и следующим набором межатомных расстояний:  $2,76 \text{ \AA}$  (1X);  $2,78 \text{ \AA}$  (1X);  $2,82 \text{ \AA}$  (2X);  $2,84 \text{ \AA}$  (2X);  $2,91 \text{ \AA}$  (2X);  $3,08 \text{ \AA}$  (2X);  $3,30 \text{ \AA}$  (2X), после чего следующий атом кислорода удаляется сразу на  $4,08 \text{ \AA}$ . Таким образом, двенадцать соседей  $\text{Ba}^{2+}$  находятся от него на расстояниях, заключенных в интервале  $2,76\text{--}3,30 \text{ \AA}$  с «разбросом» в пределах 20%. Среднее межатомное расстояние Ba-O составляет около  $3,0 \text{ \AA}$  и близко к сумме ионных ( $3,01 \text{ \AA}$ ) и атомных ( $2,75 \text{ \AA}$ ) радиусов. Если отложить межатомные расстояния на гистограмме (число связей - расстояние), то большой «зазор» между значениями  $3,30$  и  $4,08 \text{ \AA}$  может служить критерием выбора КЧ=12.

## 5. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ КРИСТАЛЛА. МОТИВ СТРУКТУРЫ

Во многих кристаллических структурах атомы благодаря особо прочному химическому связыванию объединяются в некоторые устойчивые и относительно изолированные группировки, которые удобно рассматривать как структурные единицы кристаллов. Они могут переходить почти без изменений из одной кристаллической структуры в другую. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяет определить характерные черты строения кристалла - *мотив структуры*.

Если в кристалле все атомы связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их КЧ одинаковы или близки, то его структура называется *изодесмической* (или *гомодесмической*). Примерами изодесмических

структур являются структуры металлов, ионных (NaCl, шпинель) или ковалентных (алмаз) веществ. Структурными единицами таких кристаллов служат собственно сами атомы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей. Изодесмические структуры можно разделить на два основных вида: *координационные* и *каркасные*. В первых координация атомов одинакова (NaCl) или приблизительно одинакова (шпинель) во всех направлениях. Во втором случае одинаковые структурные группировки (например,  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры в кварце) образуют пространственную ажурную конструкцию, в которой имеются сравнительно большие пустоты.

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют *анизодесмическими* (или *гетеродесмическими*). Типичным примером являются молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В неорганических кристаллах прочные структурные группировки составляют комплексные анионы типа  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или молекулы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}_2$  и т. п.

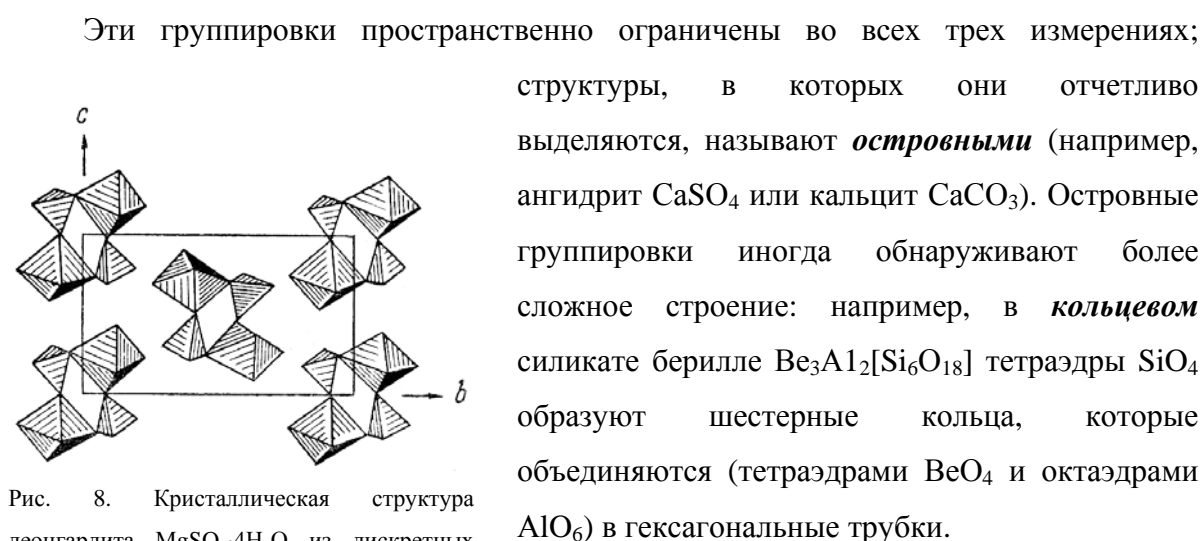


Рис. 8. Кристаллическая структура леонгардита  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  из дискретных центросимметричных молекул с двумя Mg-октаэдрами и двумя S-тетраэдрами в каждой

Если в кристалле островные группировки нейтральны, то мы имеем дело с молекулярным кристаллом. Молекулярные структуры типичны для органических кристаллов и некоторых простых неорганических веществ ( $\text{I}_2$ ,  $\text{HCl}$  и т. п.). Сложные неорганические вещества редко кристаллизуются в молекулярных структурах. Один из немногих примеров таких структур приведен на рис. 8.

Протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства  $k$ , в которых они ограничены. Следовательно, число  $m = 3 - k$  указывает на число измерений

пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны. Изодесмическим структурам соответствует  $k=0$ ,  $m=3$ . Такой кристалл можно рассматривать как единую гигантскую структурную группировку. По мере увеличения  $k$  и уменьшения  $m$  образуются последовательно *слоистые* ( $k=1$ ,  $m=2$ ), *цепочечные* или *ленточные* ( $k=2$ ,  $m=1$ ) и островные ( $k=3$ ,  $m=0$ ) структуры. Представителей кристаллических структур со всеми этими мотивами можно найти в структурной минералогии силикатов.

Наряду со структурами, которые можно отнести вполне однозначно к одному из указанных типов, существуют и промежуточные структуры с не очень четко выраженными группировками, а также с группировками разного типа - *гибридные мотивы*.

#### 6. ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР (МЕТОД ПОЛИНГА - БЕЛОВА)

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно этому подходу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами). Вместе с тем число сортов анионов в кристалле чаще всего меньше, чем катионов, и это обеспечивает анионам возможность создать более однородную укладку.

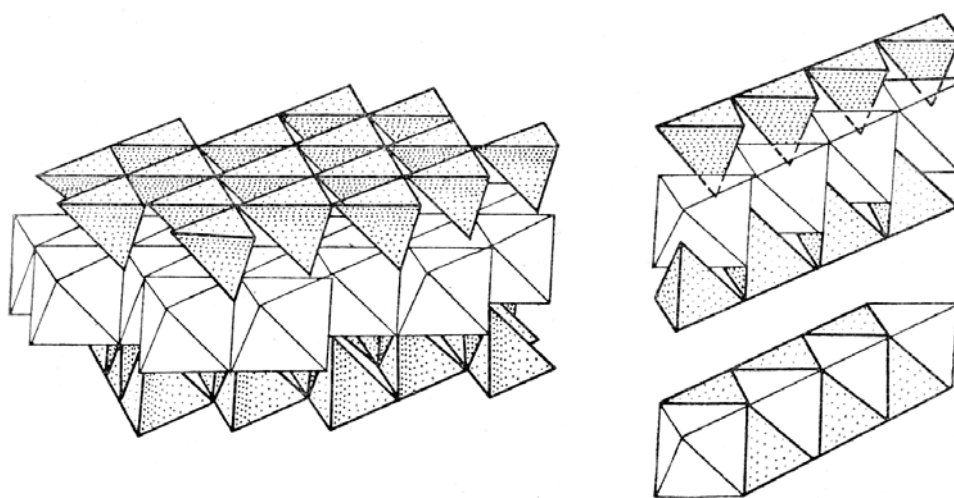


Рис. 9. Слой из октаэдров и тетраэдров; соотношение числа тетраэдров и октаэдров - 2:1

Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми

линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых (рис. 9). Всю структуру можно представить как состоящую из бесконечного числа слоев тетраэдров и октаэдров. В сплошном слое из таких многогранников половина тетраэдров смотрит вершиной вверх, а половина - вниз (рис. 9).

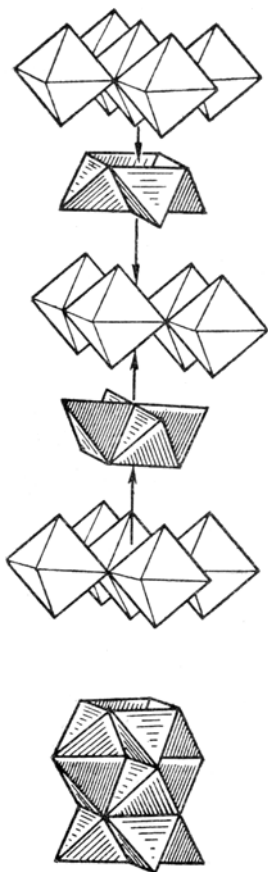


Рис. 10. Полиэдрическая модель структуры  $\text{Li}_2\text{O}$

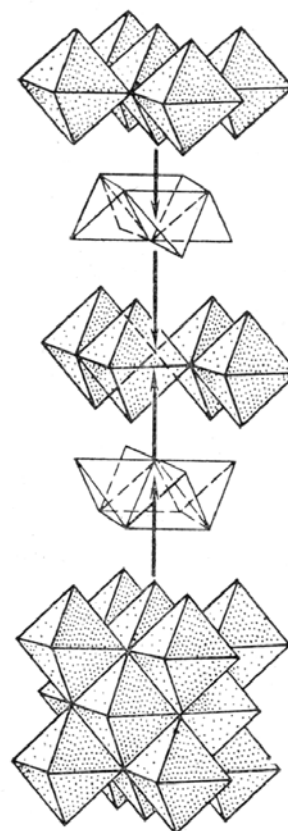


Рис. 11. Полиэдрическая модель структуры каменной соли (галита)

Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными. Таким образом, от шара плотнейшей упаковки (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры (см. рис. 5).

Этим простым методом может быть изображено большое число важнейших структурных типов. Так, структура  $\text{Li}_2\text{O}$ , в которой мелкие ионы  $\text{Li}^+$  заполняют все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода,

представляется укладкой непрозрачных (цветных) тетраэдров, переложенных прозрачными (пустыми) октаэдрами (рис. 10).

В противоположность этому в полиэдрической модели структурного типа галита NaCl при том же взаимном расположении полиэдров прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 11).

В структуре типа пирротина FeS - никелина NiAs октаэдры сочленяются друг с другом гранями и оставляют свободными тетраэдрические пустоты, также имеющие общую грань (рис. 12). Такие октаэдры, разделяющие общие грани, образуют бесконечные колонки (стержни), которые проходят через всю структуру (рис. 12,б).

Послойное чередование пустых и занятых октаэдров приводит к семейству слоистых структур, некоторые из полиэдрических моделей которых приведены на рис. 13. Это различные политипы CdI<sub>2</sub> (более подробно о политипах см. во второй части пособия).

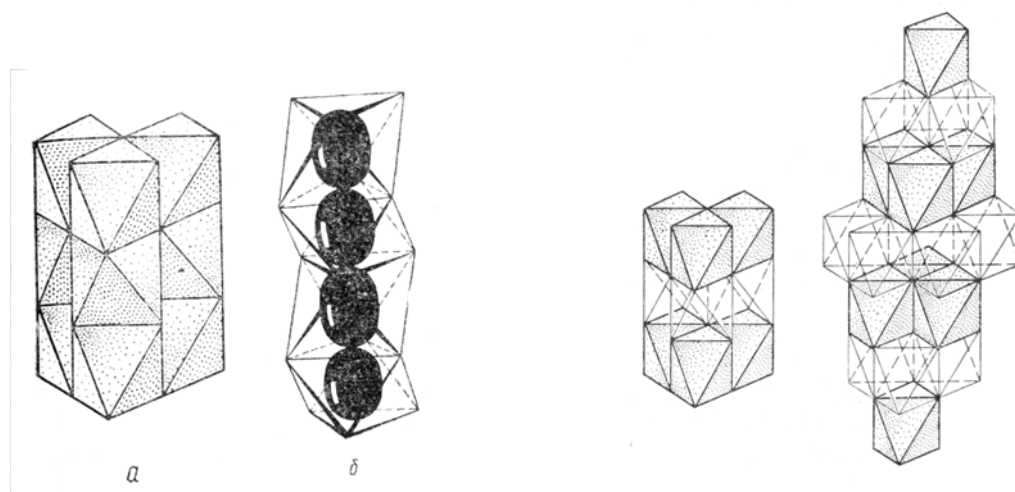


Рис. 12. Полиэдрическая модель структуры пирротина FeS - никелина NiAs (а); колонка октаэдров, скрепленная связями металл-металл через общие грани (б)

Рис. 13. Полиэдрические модели различных модификаций CdI<sub>2</sub>

Значительный прогресс в трактовке кристаллических структур полиэдрическим методом Полинга связан с работами Н. В. Белова. В его знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз» М., 1947) этот метод применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку. Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в моделях Белова в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (кубы, тригональные призмы, различные восьми- и двенадцатигранники), причем с различной степенью искажения соответствующего правильного многогранника. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные

модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др.

В частности, широко распространенный структурный тип флюорита  $\text{CaF}_2$  представляется в методе Белова укладкой из заполненных и пустых кубов вокруг катионов, чередующихся по принципу трехмерной шахматной доски (см. рис. 6, в). При сравнении рис. 6, в с рис. 10 бросается в глаза несхожесть катионных мотивов структур  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ , хотя их шариковые модели совершенно идентичны, так как в  $\text{Li}_2\text{O}$  с антифлюоритовой структурой по сравнению со структурой флюорита катионы просто меняются местами с анионами.

В полиэдрических моделях кристаллических структур основное внимание обращается на катионный мотив, поэтому их преимущества перед моделями из шариков особенно ярко проявляются при сравнительном кристаллохимическом анализе групп и семейств кристаллов с общим или аналогичным анионом - простым или комплексным (оксидов, силикатов, сульфидов и т. п.).

#### 7. СТРУКТУРНЫЙ ТИП. ИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, АНТИИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, ИЗОТИПНОСТЬ, ГОМЕОТИПНОСТЬ. СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС

Определение *структурного типа* только на первый взгляд кажется тривиальным; на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия *изоструктурности*, которое относится к двум или группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{EuTe}$  и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу  $\text{NaCl}$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  (B1). Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения *антиизоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  имеют структуру типа флюорита  $\text{CaF}_2$ , но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития,



размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в  $\text{Li}_2\text{O}$  занимают те же позиции, что атомы тория в  $\text{ThO}_2$ , а атомы лития - те же позиции, что атомы кислорода в  $\text{ThO}_2$ . Поэтому структуру типа  $\text{Li}_2\text{O}$  принято называть антифлюоритовой.

Оба рассмотренных выше примера (структуры типа  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaF}_2$ ) относятся к кубическим структурам, в которых атомы занимают только частные положения, не имеющие степеней свободы. В таких случаях изоструктурность совпадает с **изотипностью**, т. е. все изоструктурные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться или не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) атомы кислорода занимают положение с координатами *иии*. Значение *и* меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление *d*-уровней переходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (эффект Яна-Теллера) и тетрагонализации структуры шпинелей с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (например,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ - тетраэдрическое окружение меди сплюснутое, а никеля - вытянутое).

Таким образом, многочисленные соединения разных классов (оксиды, включая дефектные типа  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , халькогениды, фториды) со шпинелеподобной структурой изотипны, т.е. принадлежат к структурному типу шпинели, хотя в строгом смысле они не изоструктурны.

В тех случаях, когда параметры структуры различаются более существенно, изотипность может исчезнуть. Часто встречающийся пример такого рода дают структуры пирита  $\text{FeS}_2$  и твердой углекислоты  $\text{CO}_2$  (рис. 14). Обе эти структуры относятся к пространственной группе  $Pa\bar{3}$ . Атомы в них занимают одинаковые правильные системы точек с координатами  $(000; 0, 1/2; 1/2)$  и  $\pm (\text{иии}; 1/2+\text{и}; 1/2-\text{и}, \text{и})$ , но значения *и* весьма различны: 0,39 и 0,11 соответственно. В структуре  $\text{FeS}_2$  атомы железа и центры тяжести молекулярных групп  $\text{S}_2$  занимают разные позиции кубической гранецентрированной решетки с координатами исходных точек  $(0, 0, 0)$  и

(1/2, 1/2, 1/2) соответственно. Отсюда ясно, что структура  $\text{FeS}_2$  сходна со структурой  $\text{NaCl}$  и КЧ атомов Fe по отношению к S равно 6, как в структуре  $\text{NaCl}$ . В структуре  $\text{CO}_2$  центры тяжести молекул  $\text{CO}_2$  занимают одно положение с координатами исходной точки (0, 0, 0). Атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Поэтому  $\text{КЧ}(\text{C})=2$ ,  $\text{КЧ}(\text{O}) = 1$  и кристаллическая двуокись углерода имеет типичную молекулярную структуру. Общими между обеими структурами остаются лишь симметрия и мотив расположения молекулярных группировок  $\text{S}_2$  и  $\text{CO}_2$  - по тройным непересекающимся осям (рис. 14). По рассмотренным причинам пирит и  $\text{CO}_2$  нельзя отнести к одному структурному типу, но можно отнести к одному **структурному классу**, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек.

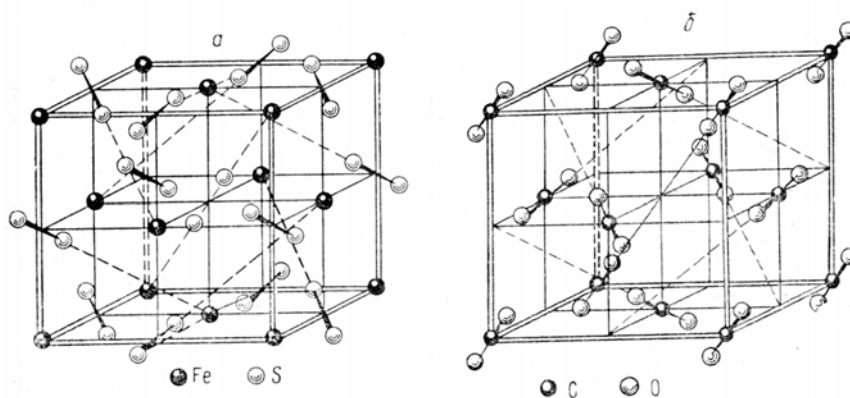


Рис. 14. Структурный тип пирита  $\text{FeS}_2$  (а); структурный типа  $\text{CO}_2$  (б)

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $\text{CaC}_2$  ( $I4/mmm$ ), пирит  $\text{FeS}_2$  ( $Pa\bar{3}$ ), кальцит  $\text{CaCO}_3$  ( $P\bar{3}1c$ ), можно описать как построенные на основе одного структурного типа -  $\text{NaCl}$ , если считать за одну частицу группировки  $\text{C}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{CO}_3$ . Такие структуры называют иногда **гомеотипными**, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей  $L_3$  (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита) и заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора - треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

## 8. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Очень желательно дать некоторую кристаллохимическую информацию в химической формуле вещества. Для этого справа вверх от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках КЧ. Слева от формулы ставят подстрочные знаки  $\overset{1}{\infty}, \overset{2}{\infty}, \overset{3}{\infty}$ , указывающие соответственно на цепочечный, слоистый или координационный (каркасный) мотивы структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид  $\overset{3}{\infty}\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[1\text{S}+2\text{Ba}]}$ . Иногда распространенные группировки атомов (анионные или катионные радикалы) заключают в квадратные скобки. Тогда можно опустить в них указания на КЧ, считая их известными заранее. В сокращенном виде кристаллохимическая формула барита будет следующей:  $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4]$ , а структурного типа барита  $\text{A}^{[12]}[\text{TX}_4]$ , где  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{T} = \text{S}, \text{Cl}, \text{B}, \text{Mn}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{P}$ .

Если в кристаллической структуре несколько различных позиций (различных систем эквивалентных точек) занято одними и теми же химическими элементами, есть несколько способов отразить это обстоятельство в кристаллохимической формуле. Так, кристаллохимическая формула силикобوراتов группы турмалина должна иметь следующий вид:  $\text{X}^{[6+3]}\text{Y}_3^{[6]}\text{Z}_6^{[6]}[\text{T}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$ . Здесь  $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ ;  $\text{Y} = \text{Mg}, \text{Li}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}$ ;  $\text{Z} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ ;  $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$ . Радикал  $[\text{T}_6\text{O}_{18}]$  обозначает шестичленные кольца из тетраэдров, а  $[\text{BO}_3]$  - треугольник из атомов кислорода вокруг бора.

Предлагались и несколько иные варианты кристаллохимических формул (П. Ниггли, А. К. Болдырев и др.). К сожалению, единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам, пока не существует. Иногда используются краткие обозначения структурных типов по классификации международного справочника «Structure Reports»: А - структуры элементов, В - структуры соединений типа АВ, С - структуры соединений АВ<sub>2</sub>, D - структуры соединений А<sub>n</sub>В<sub>m</sub>, Е - структуры соединений с более чем двумя сортами атомов, но без радикалов, F - структуры с двух- или трехатомными радикалами, G - структуры с четырехатомными радикалами, H - с пятиатомными радикалами, L - структуры сплавов, S – силикатов.

Например структурный тип Cu обозначается А1, сфалерита ZnS – В3, барита BaSO<sub>4</sub>·НО<sub>2</sub>, корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - D5<sub>1</sub> и т. п. В одних структурных типах насчитываются десятки и сотни представителей (В3, В8), а в А9 - только один графит.

## Глава II. Периодический закон и свойства атомов

### 1. НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Если в физике или квантовой химии твердого тела кристалл представляется как коллектив ядер и электронов, то для кристаллохимии он прежде всего коллектив атомов. На всех этапах изучения структуры кристалла и его свойств кристаллохимия старается сохранить за атомами химических элементов их индивидуальность. Она связывает все особенности кристаллической структуры с характером заселяющих ее атомов и их взаимодействий друг с другом.

Поэтому логично приступить к изложению теоретических основ кристаллохимии с анализа тех свойств элементарных «строительных единиц» кристалла - атомов, которые наиболее важны для понимания принципов образования его атомной структуры. Начать при этом следует с рассмотрения свойств свободных атомов и ионов.

### 2. ФОРМА И ПРОТЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Как известно из курса физики, 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  $\psi$  (решениями уравнения Шредингера). Каждое из таких 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  $n^2$  комбинаций в соответствии со следующей схемой:

$$n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, \dots (n - 1), m = 0, \pm 1; \pm 2, \dots, \pm l.$$

Состояния с  $l=0, 1, 2, 3$  обозначаются соответственно буквами  $s, p, d, f$ . Кроме того, состояние электрона описывается одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Согласно *принципу 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.

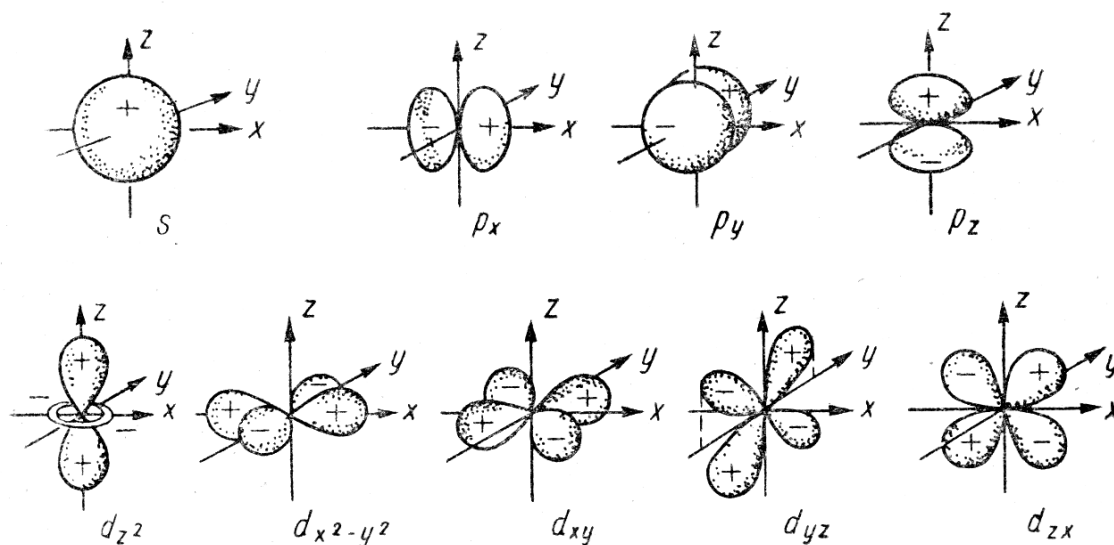


Рис.15. Угловая конфигурация  $s$ ,  $p$  и  $d$  – орбиталей.

Волновая функция  $\psi$  состоит из радиальной  $R$  и угловой  $Y$  частей. В зависимости от набора квантовых чисел  $\psi$  может иметь различную симметрию. Последняя определяется видом угловой составляющей  $Y_{lm}$  и описывается одной из групп симметрии или антисимметрии. На рис. 15 в декартовых координатах показано пространственное строение угловых функций с разными  $l$  и  $m$ . Можно видеть, что  $s$ -состояния сферически симметричны. При  $l \geq 1$  атомные орбитали уже не являются сферически симметричными. При  $l=1$  возможные три орбитали, электронные облака которых имеют цилиндрическую симметрию и вытянуты либо вдоль оси  $x$  ( $p_x$ ), либо вдоль оси  $y$  ( $p_y$ ), либо вдоль оси  $z$  ( $p_z$ ), которые одновременно служат поворотными осями бесконечного порядка. На рис. 15 эти орбитали напоминают гантели, расположенные вдоль осей координат, т. е. под прямыми углами друг к другу. Как видно из рисунка, каждая из  $p$ -орбиталей антисимметрична, т.е. меняет знак при отражении в одной из плоскостей симметрии (например,  $p_x$ - орбиталь относительно плоскости  $yz$

Угловые части волновых функций пяти  $d$ -состояний ( $l=2$ ) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ), либо вдоль осей координат в плоскости  $xy$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) и в плоскости  $xz$  ( $d_{z^2}$ ). Еще более сложные угловые конфигурации и соотношения

симметрии и антисимметрии имеют семь  $f$ -орбиталей ( $l = 3$ ).

### 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

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 точно не решается. Однако к настоящему времени с помощью современных суперкомпьютеров разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи для всех элементов Периодической Системы.

Современное объяснение заполнения электронных оболочек элементов Периодической Системы основывается на двух правилах: требовании *минимума энергии* и принципе Паули. Согласно этим правилам, в стационарном состоянии атома с  $N$ -электронами оказываются занятыми  $N$  одноэлектронных наиболее глубоких энергетических состояний.

При переходе от водорода к гелию заряд ядра и число электронов увеличиваются на единицу. Второй электрон гелия также должен находиться в состоянии  $1s$ , отличаясь от первого только ориентацией спина, т. е. спиновым квантовым числом  $m_s$ . Электронная конфигурация основного состояния атома гелия обозначается  $1s^2$ , где цифра 2 означает, что в состоянии  $1s$  находятся два электрона. Два электрона атома He заполняют так называемый  $K$ -слой электронной оболочки атома. Замкнутость  $K$ -слоя у гелия обуславливает его химическую инертность. По этой причине гелий попадает в Периодической Системе в нулевую группу, заканчивающую периоды и содержащую инертные газы.

Добавляя еще один электрон и увеличивая на единицу заряд ядра, т. е. переходя к атому лития, следует поместить третий электрон в состояние, соответствующее значению главного квантового числа  $n = 2$ . Совокупность всех состояний, обладающих этим квантовым числом, образует второй, так называемый  $L$ -слой, атома. При  $n = 2$  возможны два значения  $l$ , а именно  $l = 0$  и  $l = 1$ , и так как уровень с меньшим  $l$  обычно лежит глубже уровней с большим  $l$  при заданном  $n$ , то третий электрон лития попадает в состояние  $2s$ . Различие энергий между  $1s$  и  $2s$ -электронами, отличающимися значениями главного квантового числа, весьма велико, и  $2s$ -электрон лития удерживается в атоме намного слабее, чем электроны  $K$ -слоя.

В состоянии  $2s$  можно поместить, по принципу Паули, еще один электрон, и поэтому конфигурация следующего за литием четырехэлектронного атома бериллия будет  $1s^2 2s^2$ . Это электронное строение можно обозначить также как  $(K)2s^2$  или  $(\text{He})2s^2$ , где  $(K)$  или  $(\text{He})$  обозначают заполненный внутренний  $K$ -слой (гелиеподобный остов атома). При добавлении пятого электрона и переходе от бериллия к бору начинается заполнение состояний  $2p$ . Так как теперь возможны три различных значения магнитного квантового числа  $m = 1, 0, -1$ , то с учетом двух возможных ориентации спина получается всего шесть различных  $2p$ -состояний, которые и заполняются последовательно у бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона. Таким образом, В, С, N, О и F начинают третью, четвертую, пятую, шестую, седьмую группы Периодической Системы, тогда как Ne является вторым (после He) атомом нулевой группы.

Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения, которая описывается **правилом Гунда**. Согласно этому правилу, для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания электроны стремятся занимать разные орбитали, сохраняя одинаковые (параллельные) спины, так что наиболее низкие энергетические уровни возникают при максимально возможном числе нескомпенсированных спиновых моментов. Так, заполнение  $2p$ -оболочки может быть представлено на рис. 16 а:

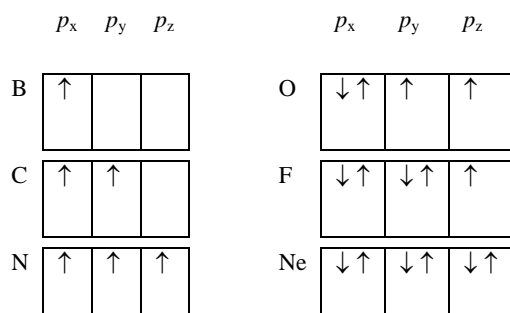


Рис. 16 а. Последовательность заполнения  $2p$ -оболочки.

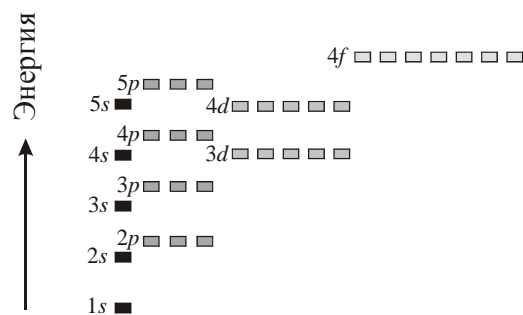


Рис. 16 б. Уровни энергии и квантовые ячейки для атомов (каждая ячейка - не более двух электронов).

Таким образом  $2p$ -подоболочка атомов бора, углерода и азота обладает неспаренными электронами, занимающими по очереди все три  $2p$ -орбитали. С кислорода начинается спаривание электронов на одних и тех же орбиталях, которое заканчивается у неона. Здесь завершается построение  $L$ -слоя, включающего в себя восемь электронов: электронная конфигурация неона запишется как  $1s^2 2s^2 2p^6$  или  $(K)(L)$ .

Неон представляет собой, подобно гелию, химически инертный элемент: все его электроны прочно связаны с ядром и остовом атома и он замыкает 2-ой период.

Добавлением одиннадцатого электрона у атома натрия начинается построение  $M$ -слоя. Этот одиннадцатый электрон обладает новым значением главного квантового числа  $n=3$  и попадает в  $s$ -состояние. Поэтому он сравнительно слабо связан, подобно третьему электрону лития. Этим объясняется химическое сходство этих элементов, занимающих место в первой группе Периодической Системы. От натрия до аргона, заканчивающего 3-ий период, происходит заполнение восьми состояний  $3s$  и  $3p$ .

Однако этими состояниями не исчерпывается слой  $M$ , так как при  $n = 3$  наряду со значениями  $l = 0$  и  $l=1$  возможно еще значение  $l=2$ . Учитывая две ориентации спина и пять возможных значений магнитного квантового числа  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ , получаем десять различных  $d$ -состояний. Итак, в  $M$ -слое должно быть  $2+6+10 = 18$  электронов. Но у следующих за аргоном элементов калия и кальция происходит заполнение  $4s$ -состояний (с этих элементов начинается 4-ый период), и только у двадцать первого элемента, скандия, появляется первый  $3d$ -электрон. Здесь сказывается особенность распределения электронной плотности  $d$ - и  $f$ -состояний, связанная с тем, что в  $d$ - и  $f$ -состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в  $s$ - и  $p$ -состояниях. В многоэлектронном атоме это приводит к дестабилизации:  $d$ - и особенно  $f$ -состояния слишком сильно проникают в те близкие к ядру области атома, которые уже плотно заняты внутренними оболочками. Поэтому  $d$ - и  $f$ -электроны испытывают усиленное межэлектронное отталкивание. Как следствие этого  $4s$ -состояния калия и кальция оказываются энергетически более выгодными, чем  $3d$ , и заселяются раньше.

На рис. 16 б показана схематически последовательность уровней энергии в многоэлектронных атомах, которая отражает указанную особенность - отставание  $3d$ -электронов, пропускающих вперед себя «вне очереди» более низкие по энергии (более прочно связанные)  $4s$ -электроны.

Подобным образом на один период происходит запаздывание с заселением электронами  $4d$ -состояний: они появляются впервые у иттрия  $Y$  после заполнения  $5s$ -уровня ( $Rb, Sr$ ), т.е. только в 5-ом периоде. А  $f$ -электроны по той же причине, но более отчетливо выраженной, запаздывают уже на целых два периода:  $4f$ -подоболочка заполняется у семейства лантаноидов, помещающихся в 6-ом периоде, а  $5f$ -подоболочка - у актиноидов, т. е. только в 7-ом периоде, где возникает их конкуренция за место во внешней оболочке с близко расположенными по энергии  $6d$ -электронами (рис. 16 б).

В приложении 1-1 приведены электронные конфигурации нейтральных атомов.



Выделены в скобках остовы атомов, построенные по типу инертных газов или ионов типа «купро» с 18-электронными внешними оболочками ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ). По тому признаку, 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). Среди  $s$ -,  $p$ -элементов обычно различают те, которые содержат остовы, построенные по типу благородных газов, и те, остовы которых имеют строение типа «купро». Первые относятся к подгруппам «а», вторые - к «b» - подгруппам Периодической Системы.

По рассмотренным выше причинам число химических элементов в периодах не отвечает строго закономерности, следующей из правила  $2n^2$ : 2, 8, 18, 32, 50... (множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами  $n, l, m$ ). В действительности последовательность другая: 2, 8, 8, 18, 18, 32...

#### 4. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются **орбитальными радиусами**  $r_0$ . Как видно из рис. 17, орбитальный радиус не является

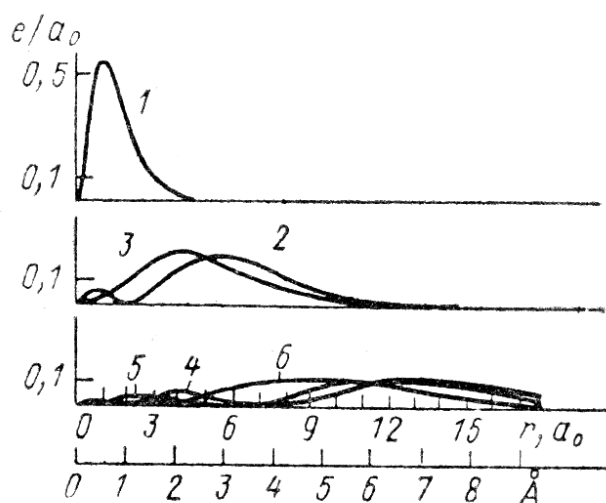


Рис. 17. Распределение электронной плотности для разных электронных уровней атомов водорода: 1-  $1s$ , 2-  $2s$ , 3-  $2p$ , 4-  $3s$ , 5-  $3p$ , 6-  $3d$ .

границей распространения электронной плотности в данном состоянии, а указывает только на наибольшую вероятность встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра. Тем не менее вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра. Так, в случае  $1s$ -состояния атома Н вне сферы радиуса  $r_0 = a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  находится более половины (60%) электронной плотности.

Расстояния от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали атома или иона определяют **атомный** или **ионный орбитальный радиусы**, которые

указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. до образования ими химической связи.

Эти размеры приведены в Приложении 1-2 и на рис. 18.

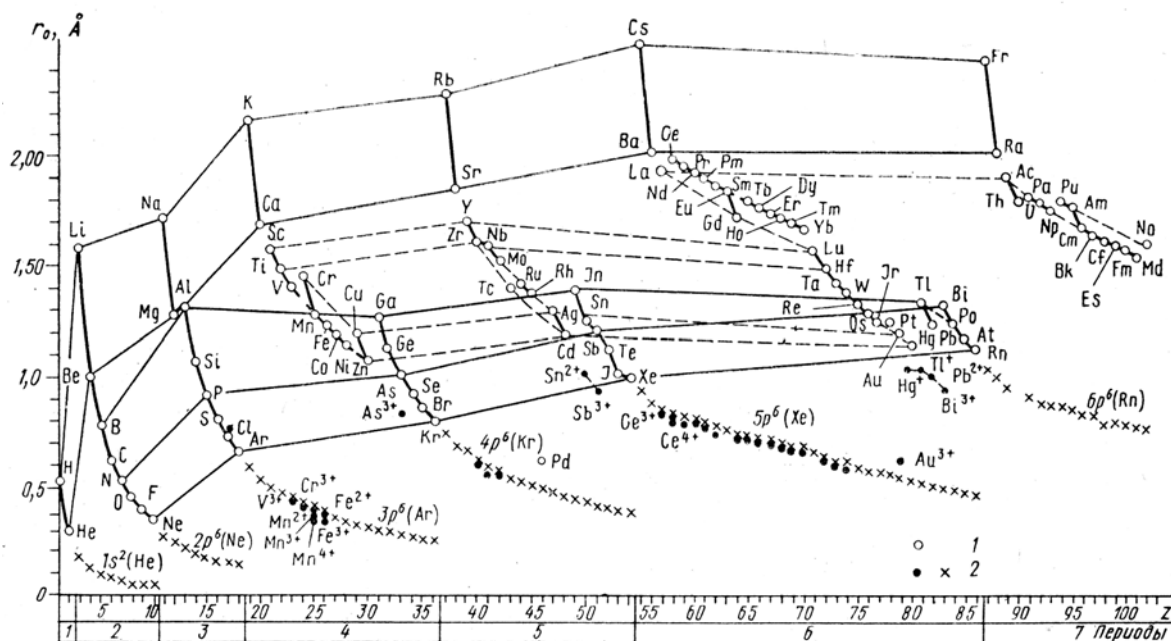


Рис.18. Орбитальные радиусы атомов (1) и ионов (2).

Как и следовало ожидать, орбитальные радиусы находятся в отчетливой периодической зависимости от положения элемента в Системе Менделеева. Наиболее характерной чертой этой зависимости является резкое уменьшение орбитального радиуса 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. Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду.

На графиках зависимости  $r_0$  от  $Z$  можно заметить и некоторые особенности изменения радиусов внутри периода, которые обычно связывают со вторичной периодичностью. К ним относятся небольшие скачки в величинах  $r_0$  после заселения наполовину электронной оболочки с одним значением квантового числа  $l$ . Так, в семействе лантаноидов Ce-Ln заметный минимум орбитальных радиусов появляется у гадолиния, Gd, имеющего семь  $4f$ -электронов с параллельной ориентацией спинов в соответствии с правилом Гунда. Появление восьмого  $f$ -электрона (у тербия) с

противоположной ориентацией спина вызывает в результате усиления отталкивания между ними некоторый рост орбитального радиуса. Это оказывается главной причиной обычного деления семейства редких земель на две подгруппы (легкие и тяжелые лантанонды).

Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической Системы характерно быстрое увеличение при переходе от 2-ого периода к 3-ему ( $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ ,  $\text{Be} \rightarrow \text{Mg}$  и т. д.), от 3-его к 4-ому ( $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ ,  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$  и т. д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения радиусов наиболее тяжелых элементов ( $\text{Cs} \rightarrow \text{Fr}$ ,  $\text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$  и т. д.). Это явление связано со значительным (на  $0,35 \text{ \AA}$ ) уменьшением орбитальных радиусов при длительном заполнении  $4f$ -оболочек в группе редких земель (так называемое *лантаноидное сжатие*). Из-за лантаноидного сжатия орбитальные радиусы  $5d$ -элементов ( $\text{Lu} - \text{Pt}$ ) не больше, а несколько меньше радиусов  $4d$ -элементов ( $\text{Y} - \text{Pd}$ ).

Что касается катионов (рис. 18, приложение 1-3), то для тех из них, которые обладают благородногазовыми оболочками, орбитальные радиусы лежат на плавных кривых, продолжающих ход  $r_0$  в периодах после инертного газа с той же электронной конфигурацией. Немного отстоят от этих кривых радиусы катионов переходных металлов ( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т. п.) и несколько больше - орбитальные радиусы неполновалентных катионов  $p$ -элементов ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т. п.).

На первый взгляд неожиданным кажется то, что орбитальные радиусы анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  очень близки к орбитальным радиусам атомов, причем радиус  $\text{F}^-$  даже чуть меньше радиуса  $\text{F}^0$ . В этой связи следует обратить также внимание и на тот факт, что ионизация катионов в пределах одной электронной оболочки вообще мало меняет значение радиусов. Так, орбитальные радиусы  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  очень близки друг к другу. Уменьшение орбитального радиуса ионов  $\text{U}$  и  $\text{Np}$  при изменении заряда от  $+3$  до  $+6$  составляет всего около  $0,05 \text{ \AA}$ . Это отражает тот факт, что размер одной и той же электронной подоболочки свободного атома мало зависит от числа электронов, заселяющих ее.

С другой стороны, различие орбитальных радиусов катионов велико, если оно связано с изменением симметрии электронных орбиталей в валентной оболочке, т. е. для элементов проявляющих так называемую неполную валентность (ср.  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  и др.).

## 5. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

**Потенциал ионизации** атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен, очевидно, потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации 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  $+(i-1)$ . Особенно характерными являются первые потенциалы ионизации, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят его химические и кристаллохимические свойства.

На рис. 19 показана зависимость величин первых потенциалов ионизации от порядкового номера (заряда ядра)  $Z$  в Периодической Системе. Отмечается отчетливая периодичность: в каждом периоде  $I_1$  изменяется от некоторого минимального значения, свойственного элементам первой группы (щелочным металлам), до некоторого максимального значения, которое присуще атомам инертных газов. На этом же рисунке можно наблюдать и вторичную периодичность, связанную с заполнением внешних электронных оболочек в соответствии с правилом Гунда: наиболее устойчива электронная конфигурация с максимально возможным значением суммарного спинового числа  $S$ , которое достигается при параллельности спинов всех одиночных (неспаренных) электронов, размещенных на различных орбиталях. Более сложный характер носит вторичная периодичность внутри серий переходных  $d$ - и  $f$ -элементов.

Во всех периодах относительно высокую устойчивость проявляют конфигурации с заполненными  $ns^2$ -оболочками (He, Be, Mg, Zn, Cd, Hg). Если для инертного газа He такая устойчивость легко объясняется завершением электронного  $K$ -уровня, то для элементов второй группы она является относительной и связана с эффективным экранированием  $s$ -электронами следующих за ними  $p$ -электронов. По этой причине первые потенциалы ионизации В и Al меньше, чем первые потенциалы ионизации предшествующих им Be и Mg, а первые потенциалы ионизации Zn, Cd и Hg существенно выше, чем  $I_1$  следующих за ними атомов Ga, In и Tl соответственно.

В рядах переходных элементов (Sc-Cu, Y-Ag, лантаноиды, актиноиды) потенциалы ионизации увеличиваются относительно слабо ( $I_1 \approx 6 - 9$  эВ) в результате

конкуренции двух факторов: в то время как размер атома остается относительно постоянным, притяжение внешнего  $s$ -электрона со стороны увеличивающегося заряда ядра компенсируется экранирующим действием электронов, добавляемых в  $d$ - или  $f$ -подоболочки.

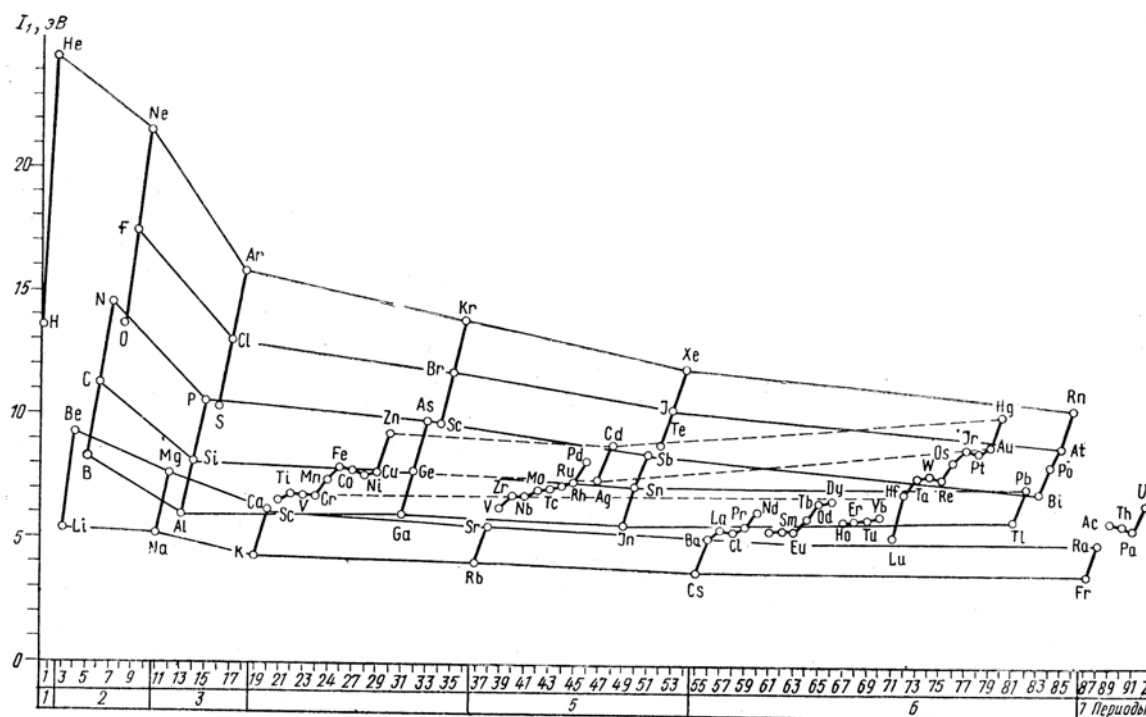


Рис. 19. Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от порядкового номера  $Z$ .

Обратим также внимание на особое положение водорода по величине его потенциала ионизации, который не попадает на правильные зависимости  $I_1$  от  $Z$  ни для первой, ни для седьмой групп Периодической Системы. Это оправдывает те варианты Системы, в которых  $H$  помещается условно и в первую, и в седьмую группы в соответствии с тем, что он проявляет в химическом отношении сходство и с щелочными металлами, и особенно с галогенами.

Сравнение рис. 18 и 19 показывает, что первые потенциалы ионизации и орбитальные радиусы внешних оболочек обнаруживают прямо противоположные зависимости от  $Z$ : максимальным значением  $I_1$  соответствуют минимальные значения  $r_0$  и наоборот. Вообще первые потенциалы ионизации приблизительно обратно пропорциональны орбитальным радиусам нейтральных атомов. Произведение  $I_1 \cdot r_0$  в среднем составляет  $0,7 \pm 0,1 e^2$  и мало зависит от положения элемента в Периодической Системе. Это объясняет тот факт, что зависимости  $r_0$  и  $I_1$  от  $Z$  на рис. 18 и 19 выглядят как отражение в слегка неровной вертикальной зеркальной плоскости симметрии

(псевдосимметрии), проходящей через ось  $Z$ .

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы. Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *сродством к электрону* ( $F$ ). Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

По величине  $F$  значительно меньше  $I_1$  (см. Приложение 1-2). Даже самые большие из них - значения сродства к электрону галогенов — сравнимы, но все же меньше первых потенциалов ионизации щелочных металлов. Для целого ряда элементов, среди которых все инертные газы и  $s$ -элементы второй группы, значения  $F$  отрицательны по теоретическим оценкам, поскольку измерить их экспериментально невозможно. Отсюда следует сделать вывод, что все законченные электронные оболочки, а также «закрытая» внешняя конфигурация  $ns^2$  и ряд заполненных наполовину подоболочек (N ( $2p^3$ ), Mn ( $3d^5s^2$ ) и др.) нейтральных атомов не только не способны присоединить дополнительный электрон, но скорее даже отталкивают его от себя.

Наоборот, все недостроенные электронные оболочки, особенно те, у которых до завершенности не хватает всего одного электрона, обладают значительным положительным сродством к электрону. Так, галогены, которым нужен один электрон для создания замкнутой электронной оболочки  $s^2p^6$ , подобной оболочке инертного газа, имеют большие значения энергии сродства к электрону  $F$ : от 3,0 до 3,5 эВ. Относительно велики также  $F$  тех элементов, у которых одним электроном достраивается  $s$ -подоболочка (Cu, Ag, Au,  $F \approx 1-2$  эВ; Cr, Mo,  $F \approx 1$  эВ) или  $d$ -подоболочка (Ni, Pd, Pt,  $F \approx 1-2$  эВ).

Следует также обратить внимание на то, что многозарядные одноатомные анионы ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $P^{3-}$  и т. д.) в свободном состоянии не существуют, ибо ионы  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $N^-$ , ... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения  $F$  для них отрицательны. Этот экспериментальный факт нужно иметь в виду, встречая (и довольно часто) в учебной и научной литературе символы многозарядных отрицательных ионов, которые могут использоваться скорее как обозначение валентности, чем заряда иона.

## 6. ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ

До сих пор мы ограничивались рассмотрением свойств атомов 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 их **валентными состояниями**. Хотя такие состояния проявляются только в процессе образования химической связи, их свойства можно представить, используя характеристики свободных атомов.

Действительно, все атомы с электронными конфигурациями, в которых нет неспаренных электронов (например, элементы второй и нулевой групп Периодической Системы) в основном состоянии химически инертны. Так, элементы второй группы 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 стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних  $s$ -электронов должен с затратой значительной энергии перейти в  $p$ -состояние. Например:  $\text{Be } 1s^2 2s^2 + 2,7 \text{ эВ} \rightarrow \text{Be}^* 1s^2 2s 2p$ . Звездочкой здесь обозначено валентное состояние атома.

Переход формально одновалентных (один неспаренный электрон в основном состоянии) В или Al в типичное для этих элементов третьей группы трехвалентное состояние также происходит путем перевода одного  $s$ -электрона в  $p$ -подоболочку. Например:  $\text{B } 1s^2 2s^2 2p + 3,6 \text{ эВ} \rightarrow \text{B}^* 1s^2 2s 2p_x 2p_y$ .

Наиболее подробно изучено образование валентного состояния в случае атома углерода. В низшем энергетическом состоянии атом С может быть лишь двухвалентным, так как во внешней оболочке имеются только два неспаренных электрона:  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ . Единственный способ объяснить валентность, равную четырем, с которой атом С вступает в большинство своих соединений, состоит в возбуждении его путем перемещения одного из  $2s$ -электронов в незанятое  $2p_z$ -состояние и создании тем самым конфигурации  $\text{C}^* 1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$  с четырьмя неспаренными электронами. Этот переход требует затраты энергии около 4 эВ. Однако валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны: один из них описывается орбиталью типа  $s$  со сферической симметрией, а три других - орбиталями типа  $p$  с отчетливой угловой направленностью. Поэтому три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, согласно которым в таких соединениях, как метан  $\text{CH}_4$  или алмаз, углерод образует четыре эквивалентные тетраэдрические связи. Получить такие эквивалентные связи можно, лишь отказавшись от разделения на  $s$ - и  $p$ -орбитали и смешав их между собой со случайным направлением спинов. Так возникло понятие **смешанных**, или

**гибридных орбиталей** (Полинг, 1931). 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 (te) под углом  $109,5^\circ$  друг к другу (рис. 20 а).

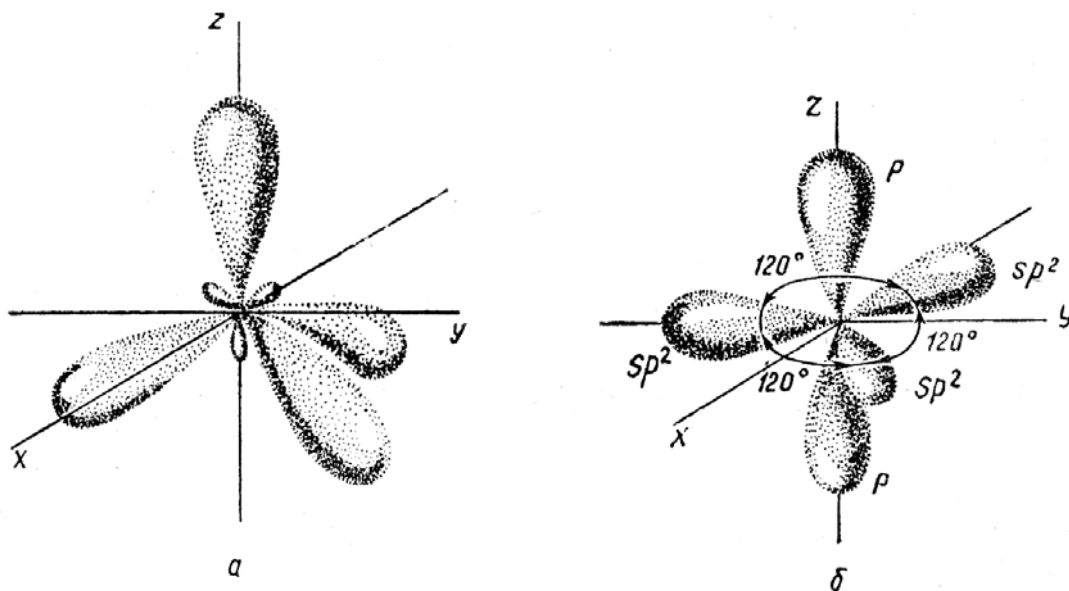


Рис. 20.  $sp^3$  (а) и  $sp^2$  (б) – гибридные атомные орбитали.

Один и тот же атом может проявлять несколько различных типов гибридизации. Так, кроме тетраэдрической, углерод образует тригональную, или  $sp^2$ -гибридизацию путем смешивания трех орбиталей:  $s$ ,  $p_x$  и  $p_y$ . При этом  $p_z$ -орбиталь остается неизменной. Гибридные  $sp^2$ -орбитали расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу (рис. 20 б), т.е. образуют треугольник. Этот тип гибридизации можно обозначить как  $(sp^2)_{\pi}p_{\pi}$  (или tr), где  $p_{\pi}$ -обозначает  $p$ -орбиталь  $\pi$ -типа, направленную перпендикулярно к плоскости треугольника (tr). Он помогает понять геометрию связей углерода в графите или этилене  $C_2H_4$ .

Гибридизация типа  $sp^3$  характерна и для других элементов IV группы, особенно для кремния и германия. Переходные металлы образуют валентные состояния более сложным путем – смешиванием  $s$ ,  $p$  и  $d$ -орбиталей. Например, комбинация  $sp^3d^2$  дает шесть октаэдрических орбиталей. В Приложении 1-4 приведены важнейшие типы гибридизации  $s$ ,  $p$ ,  $d$  – АО=Атомная орбиталь и их геометрия. Число гибридных АО часто (но далеко не всегда) соответствует возможному координационному числу, т. е. числу ближайших соседей данного атома в соединении (молекуле или кристалле).



Хотя энергии ионизации и сродства к электрону в валентном состоянии не имеют строгого физического смысла, они могут быть полезны для сравнительных целей. Так, валентное состояние элементов второй группы (Be, Mg) ионизировать легче, чем их основное состояние. В результате они имеют меньшие потенциалы ионизации, чем элементы третьей группы (B, Al). Тем самым устраняется «неверный» с химической точки зрения порядок изменения вдоль периода первых потенциалов ионизации атомов в основном состоянии. Это же относится к эффекту относительного повышения устойчивости наполовину заселенных подоболочек, связанному с правилом Гунда. В валентных состояниях потенциал ионизации постепенно, без скачков, увеличивается в каждом периоде от первой до нулевой или восьмой группы. Кроме того, атомы в валентном состоянии имеют положительные и, как правило, более высокие значения сродства к электрону, чем атомы в основных состояниях. Это значит, что в этом состоянии они более активны в химическом отношении.

## 7. ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

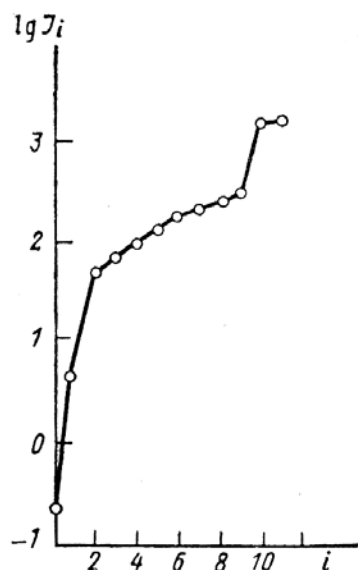


Рис. 21. Логарифмы последовательных потенциалов ионизации атома натрия в зависимости от степени ионизации  $i$ .

Если нанести на график (рис. 21) логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома натрия, то можно заметить, что рост  $I_i$  с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа  $n$ . Такой ход  $I_i$  свидетельствует о том, что электроны в атоме распределяются по отдельным дискретным энергетическим группам, или слоям, характеризующимся различной прочностью связи электронов. Однако при данном  $n$  зависимость  $\lg I_i$  от  $i$  почти линейна. Это означает, что в пределах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом

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

( $a, b, c, \dots$  — эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами:  $\Delta E(i) = ai + bi^2$ . Число удаленных

электронов  $i$  есть не что иное, как заряд иона. Тогда производная энергии атома по его заряду  $\frac{d\Delta E}{di}$  может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали:

$$\frac{d\Delta E}{di} = a + 2bi = \chi \quad (4)$$

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

Из (4) достаточно легко найти, что для случая нейтрального атома  $\chi(1) = (1/2)(I + F)$ , где  $I$  – первый потенциал ионизации,  $F$  – сродство к электрону. Такое определение ЭО было впервые получено Р. Малликоном еще в 1934 г.

Вообще говоря, чтобы орбитальная ЭО была полезным химическим (кристаллохимическим) свойством, значения  $I$  и  $F$  должны относиться к валентному состоянию атома:  $\chi = 1/2(I^v + F^v)$ . Действительно, если использовать  $I$  и  $F$  для основных состояний атомов из Приложения 1-2, тогда получается, например, что  $\chi(\text{Be}) > \chi(\text{B})$ ,  $\chi(\text{Mg}) > \chi(\text{Al})$ , хотя элементы второй группы (Be и Mg) явно более электроположительны, чем соседние элементы третьей группы (B и Al), т.е. должны иметь меньшие значения  $\chi$ . Кроме того, для таких элементов, как Be, B, C, при использовании  $I$  и  $F$  нельзя увидеть разницы в значениях  $\chi$  для разных состояний гибридизации. Однако, поскольку  $I^v$  и  $F^v$  не могут быть измерены, значения  $\chi^v$  становятся чисто теоретическими.

## 8. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ И ИОНОВ

Под действием электромагнитных полей (в частном случае, электростатического потенциала кристалла) происходит смещение электронных оболочек атомов и ионов (рис. 22) 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** следующим образом. Поляризация, приводящая к появлению индуцированного дипольного момента  $\mu$ , пропорциональна напряженности  $P$  электрического поля

$$el = \mu = \alpha P, \quad (5)$$

где  $\alpha$  - коэффициент поляризации (поляризуемость) атомной частицы или их ансамбля,  $e$  – заряд,  $l$  – длина диполя (рис. 22).

Путем измерения отклонений атомного пучка в электрическом поле определена поляризуемость атомов щелочных и щелочноземельных металлов с ошибкой 2-8%. Для них возможно также определение  $\alpha$  из анализа сил осциллятора в атомных спектрах. Для остальных элементов экспериментальный путь остается затруднительным, и более точные значения дают современные теоретические расчеты  $\alpha$ . Вместе с наиболее надежными экспериментальными оценками они приводятся в Приложении 1-2.

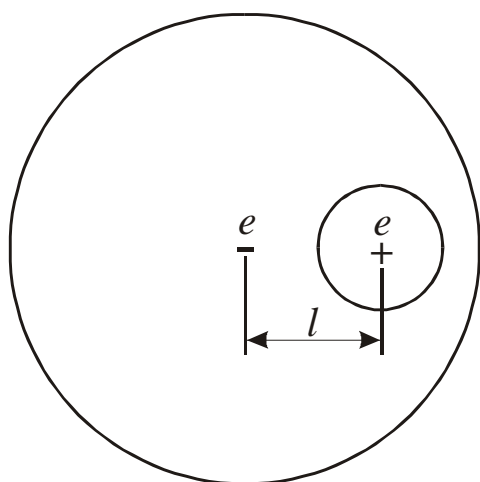


Рис. 22. Поляризация иона в модели «жесткой сферы» (смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова под действием электростатического поля).  $l$  - длина образующегося диполя,  $e$  – заряд.

Давно было замечено, что  $\alpha$  близки по величине к атомным объемам  $V_{\text{ат}}$  (Лорентц, 1879). Точное теоретическое значение поляризуемости атома Н в основном состоянии  $1s$  равно:  $\alpha_{\text{H}} = \frac{14}{4} a_0^3 = 4,5 a_0^3 = 0,667 \text{ \AA}^3$ . Если определить атомный объем как  $(4\pi/3) r_0^3$ , где  $r_0$  - орбитальный радиус внешней электронной оболочки (см. Приложение 1-2), то для водорода  $\alpha_{\text{H}} = (4\pi/3) a_0^3 = 4,19 a_0^3 = 0,620 \text{ \AA}^3$ , что только на 7% меньше точного значения. Это позволяет использовать «водородоподобную» модель на этот раз для оценки поляризуемостей многоэлектронных атомов по их теоретическим

объемам  $V_{\text{ат}} = (4\pi/3) r_0^3$ . Тогда измеренные значения  $\alpha$  (Приложение 1-5) оказываются меньше  $V_{\text{ат}}$  в среднем на 40% для 1 и 2 периодов, на 15 — для 3 периода, на 12 — для 4 периода и только на 7% — для VI периода. Это означает, что для большинства нейтральных атомов, особенно для более тяжелых, такое определение величины атомного объема  $V_{\text{ат}}$  является достаточно хорошей нижней оценкой поляризуемости. В этом можно убедиться с помощью рис. 23, где атомные объемы сравниваются с соответствующими значениями поляризуемостей атомов. Можно видеть, что поляризуемость обладает очень четкой периодической зависимостью.

Если  $\alpha$  катионов снова близки к их объемам, то для анионов рассчитанные таким

образом значения  $V_{ан.}$  гораздо меньше  $\alpha$ , полученных с помощью наиболее совершенных квантовомеханических методов. Это объясняется прежде всего гораздо большей диффузностью их оболочек.

В целом поляризуемость анионов гораздо большая, чем катионов. Только наиболее крупные катионы ( $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) приближаются по поляризуемостям к самым мелким анионам ( $F^-$ ,  $O^-$ ). Диапазон различий в значениях  $\alpha$  очень велик и составляет  $10^4$ . В этой связи следует подчеркнуть особенно низкую поляризуемость мелких и высокозаряженных катионов ( $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ) и огромную поляризуемость такого аниона как  $H^-$ , которая втрое больше, чем поляризуемость одного из наиболее крупных анионов  $I^-$ .

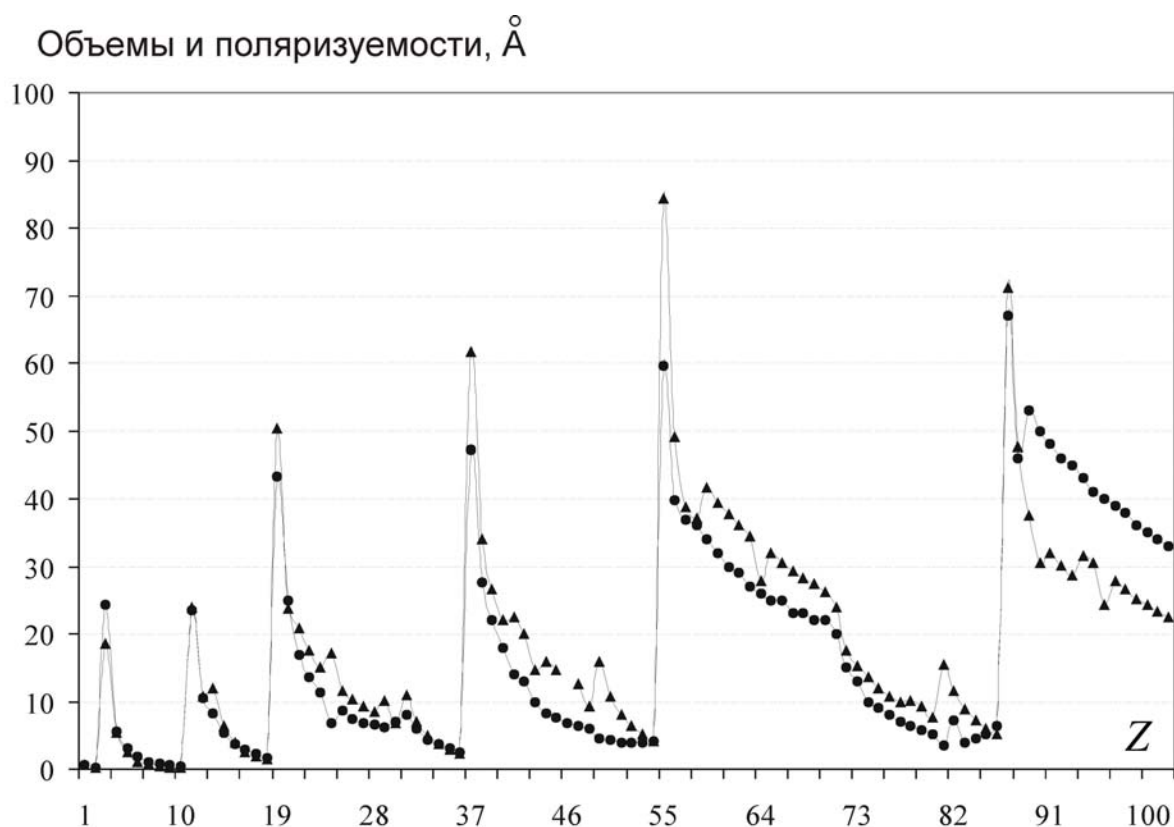


Рисунок 23. Кривые атомных объемов (треугольники) в сравнении с соответствующей кривой поляризуемостей атомов (кружки)

## 9. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ

Все атомы делятся по их магнитным свойствам на **диамагнитные**, в которых в

отсутствие поля магнитные моменты равны нулю, и **парамагнитные**, в которых существуют постоянные магнитные моменты. К диамагнитным атомам и ионам относятся все те, которые имеют завершённые электронные оболочки, т. е. все инертные газы и ионы с электронной конфигурацией инертных газов, все ионы с завершёнными *d*- или *f*- оболочками ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  и др.) и все атомы или ионы, содержащие выше заполненных оболочек ещё  $ns^2$ -электроны, т. е, например, Be, Zn,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ . Парамагнитными являются все атомы и ионы с незавершёнными 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. Отметим, что внутренние оболочки дают только незначительный вклад в общую диамагнитную восприимчивость атома. Это означает также, что ионизация (удаление внешних электронов) сильно уменьшает магнитную восприимчивость.

Считается, что парамагнетизм *3d*-ионов должен быть в основном обусловлен спинами электронов. В Приложении 1-7 приведены магнитные моменты ионов *3d*-переходных металлов, рассчитанные как чисто спиновые по происхождению, т.е. по формуле:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}, \quad (6)$$

где *S* – суммарный спиновый момент.

Как видно из приложения, магнитный момент вначале растёт и максимален для конфигурации  $d^5$  ( $S=2,5$ ), а затем уменьшается в результате спаривания электронов с противоположными направлениями спинов и уменьшения суммарного числа *S*. Он становится равным нулю для заполненных электронных оболочек ( $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.).

## 10. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ

С точки зрения **обобщенной теории кислот и оснований** Льюиса - Бренстеда - Усановича кислотой является всякое вещество, способное отдавать катионы и присоединять электроны или анионы, а основанием - любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы. Следовательно, понятием «обобщенных» кислот и оснований охватываются не только химические соединения, но и нейтральные атомы и ионы. Например, реакция:  $\text{Na} + \text{Br} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Br}^-$  является

взаимодействием основания Na, которое отдает электрон и превращается в катион, и кислоты Вг, которая присоединяет электрон и превращается в анион. В окислительно-восстановительном процессе  $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$  более кислая частица  $\text{Fe}^{3+}$  взаимодействует с менее кислой  $\text{Cu}^+$ , что дает два иона с промежуточной кислотностью. Таким образом, понятия кислотности или основности относительны. Поэтому необходимо иметь способ характеризовать сравнительную силу обобщенных кислот и оснований - атомов и ионов.

Существуют различные способы для установления шкалы кислотности - основности. Наиболее естественный из них - использование для этих целей системы ЭО. Напомним, что ЭО характеризует способность атома удерживать электрон в своей валентной оболочке, и поэтому сила атома или иона-основания должна быть обратно пропорциональна его ЭО, так как основание - донор электронов, а сила атома или иона-кислоты должна быть прямо пропорциональна ЭО, так как кислота - акцептор электронов. Например, атомы с наименьшими значениями  $\chi$  (щелочные металлы) - сильные основания, а атомы с наибольшими  $\chi$  (галогены) — сильные кислоты. Амфотерными свойствами обладают атомы с промежуточными значениями  $\chi$ .

Вспомним также, что 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, тем обычно более выражены его кислотные свойства. В реакции между двумя частицами с разными  $I$  в роли кислоты выступает та из них, которая обладает большим значением потенциала ионизации. Например, в реакции нейтрализации с образованием соли  $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$  кислотой является Cl ( $I=10,5$  эВ), а основанием Fe ( $I=7,9$  эВ).

Такой прием удобен и прост в практическом применении. Отметим, что кислотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости, которая пропорциональна атомному и ионному объему. 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). Особенно удобно характеризовать таким путем кислотно-основные свойства катионов и анионов: малые по размеру и обладающие часто высокими зарядами катионы с малой поляризуемостью - жесткие кислоты ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  и др.), а крупные анионы с большой поляризуемостью - мягкие основания ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$  и др.). Первые особенно охотно присоединяют

электроны или анионы, а вторые - присоединяют катионы или отдают электроны (Р. Пирсон, 1963).

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  $r_0$  атомов и ионов обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости (рис. 18 и 19). На рис. 24 в координатах  $I_i$  и  $r_0^{i+}$  показано, что вся совокупность катионов делится на семейства: образующие в водном растворе щелочи, основания, амфотерные частицы, слабые и сильные кислоты. Подобная классификация катионов давно служит удобным способом для систематики соединений и химических реакций. Она окажется полезным средством и для решения целого ряда кристаллохимических задач.

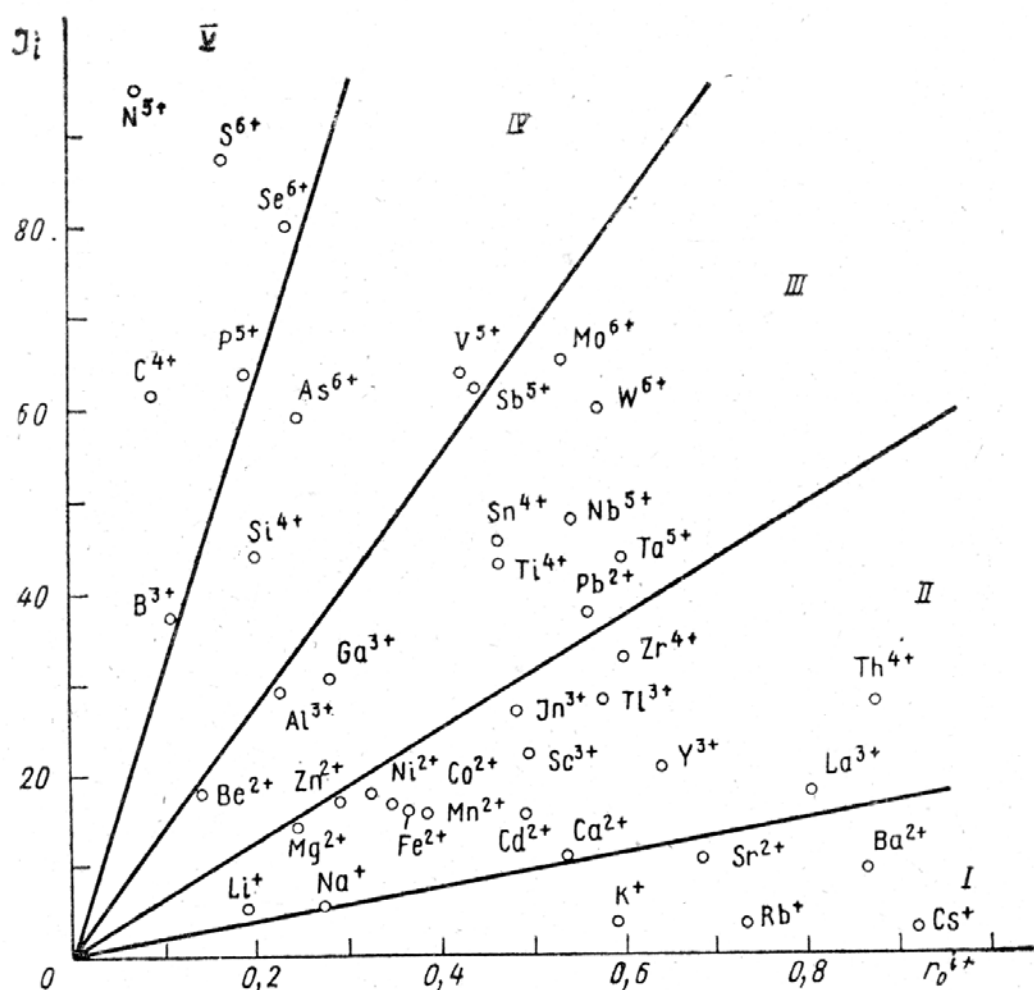


Рис. 24. Кислотно-основные свойства катионов в зависимости от  $I_i$  (эВ) и  $r_0^{i+}$  (Å). Катионы, образующие в водном растворе: I – щелочи; II – основания; III – амфотерные частицы; IV – слабые кислоты; V – сильные кислоты.

## Глава 3. Силы и энергия сцепления атомов в кристалле

### 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В настоящее время очевидно, что любое взаимодействие между атомами может быть сформулировано на едином и общем языке законов квантовой механики. Ясно также, что именно методы квантовой механики способны в принципе дать наиболее полное и точное описание химической связи как в изолированных молекулах, так и в конденсированных фазах (жидкой и твердой). Вместе с тем детализация картины электронно-ядерных взаимодействий, являющаяся результатом решения уравнений квантовой механики, уводит довольно далеко в сторону от традиционных структурных теорий, построенных на фундаментальных понятиях атома и химической связи в молекуле или кристалле. Напротив, методы структурной химии (стереохимии) и кристаллохимии исходят из признания существования атомов и связей между ними как из отправных пунктов всех дальнейших рассуждений о природе химической связи и классификации ее типов и разновидностей. Такой альтернативный подход неизбежно теряет в точности, но зато позволяет сохранить и, с привлечением данных квантово-механического анализа, уточнить простые и наглядные образы и модели этих классических наук.

### 2. ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

Согласно теории электростатической валентности В. Косселя атомы всех химических элементов стремятся к тому, чтобы в процессе химического взаимодействия путем отдачи или присоединения электронов достичь наиболее устойчивой и сферической по форме конфигурации соседнего по Периодической Системе инертного газа. В этом процессе атомы приобретают электрический заряд, становятся положительно или отрицательно заряженными ионами – катионами или анионами.

Легко отдают свои электроны атомы левой половины Периодической Системы, принадлежащие элементам Ia-IIIa подгрупп, а также переходные элементы. Их потенциалы ионизации обычно не больше 9 эВ, а сродство к электрону мало ( $<1$  эВ) или даже отрицательно (см. Приложение 1-2). Так, согласно *ионной модели*, возникают катионы типа  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и т. п. Переменной валентностью отличаются



собственно переходные элементы, которые могут образовывать ионы с разными зарядами за счет недостроенных  $d$ - и  $f$ -оболочек (семейство Fe, лантаноиды, актиноиды и др.):  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  и т. п.

При присоединении электронов к атомам правой половины Периодической Системы (обычно Vб-VIIб подгруппы) образуются анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ , и т. п.) с конфигурацией следующего за ними инертного газа. Потенциалы ионизации этих элементов обычно больше 9 - 10 эВ, а сродство к электрону превышает 1эВ (см. Приложение 1-2).

Наконец, по теории Косселя допустимо образование катионов и анионов одним и тем же химическим элементом, например серой. Присоединяя два электрона, сера приобретает конфигурацию аргона и становится анионом  $\text{S}^{2-}$ , а отдавая шесть электронов, она становится катионом  $\text{S}^{6+}$  с конфигурацией неона. Эти представления обобщаются **правилом Абегга**: сумма положительных и отрицательных валентностей атома равна восьми.

Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле  $\text{M}^{z+}\text{X}^{z-}$  заряды взаимодействуют с силой  $\frac{z^2 e^2}{R^2}$  и энергией  $-\frac{z^2 e^2}{R}$ , где  $R$  - расстояние между

центрами двух сферических ионов, т. е. между их ядрами.

В ионном кристалле  $\text{M}^{z+}\text{X}^{z-}$  со структурой, например, типа NaCl каждый данный ион имеет октаэдрическое окружение из 6 ионов противоположного знака на расстоянии  $R\sqrt{1} = a/2$  ( $a$  - период кубической элементарной ячейки), затем 12 ионов того же знака на расстоянии  $R\sqrt{2}$ , затем 8 ионов противоположного знака на расстоянии  $R\sqrt{3}$  и т. д. (рис. 25).

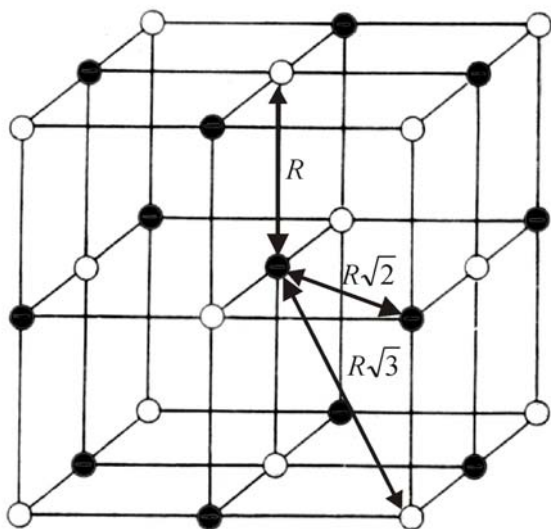


Рис. 25. Окружение центрального атома для структурного типа NaCl.

Кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться суммой вида:

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R} \quad (7)$$

Величина  $A$ , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга* в честь ученого, который впервые рассчитал подобные суммы для некоторых наиболее важных и простых структур. Знакопеременный ряд в (7) очень медленно сходится, и его нелегко точно рассчитать прямым суммированием. Однако разработан целый ряд эффективных математических методов ускорения сходимости таких рядов и с применением современных вычислительных средств и соответствующих программ расчет константы Маделунга для кристаллической структуры любой степени сложности не представляет проблемы. Как легко заметить, в числителях всех последовательных членов ряда (7) стоят первое, второе, третье и т.д. координационные числа (КЧ), а в знаменателях – отношение соответствующих межатомных расстояний к кратчайшим расстояниям. Отсюда ясно, что константа  $A$  действительно является геометрической характеристикой структурного типа, а не конкретного кристаллического вещества.

Чтобы найти кулоновскую энергию всей структуры, нужно умножить потенциал  $\varphi$  (7) на число ионов в грамм-молекуле  $MX$   $2N$  ( $N$  - число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R} \quad (8)$$

Значение  $U$ , вычисленное по уравнению (8), было бы правильной оценкой *энергии решетки*, которая выделяется при образовании кристалла из газа невзаимодействующих ионов, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики, кратчайшее расстояние между которыми не может быть меньше  $R$ . Однако все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться. По мере увеличения сжатия сопротивление ему кристалла быстро растет. Значит, ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. М. Борн предложил две формы потенциала отталкивания: вначале обратную степенную  $b/R^n$ , а позже более точную экспоненциальную  $B \exp(-R/\rho)$ :

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}; \quad (9)$$

$$U = -\frac{Az^2}{R} + B\exp\left(\frac{-R}{\rho}\right) \quad (10)$$

Параметры отталкивания  $n$  и  $\rho$  находят из упругих свойств кристаллов.  $n$  изменяется в пределах от 5 до 12 (в среднем 9),  $\rho$  в среднем равно  $0,345\text{\AA}$ . На рис. 26 показаны отдельные составляющие типичной зависимости потенциальной энергии ионного кристалла от межатомного расстояния: энергия кулоновского притяжения (1) и энергия отталкивания (2). На суммарной кривой (3) видно, что на коротких расстояниях преобладает отталкивание, тогда как на больших расстояниях энергия кристалла почти полностью состоит из энергии притяжения.

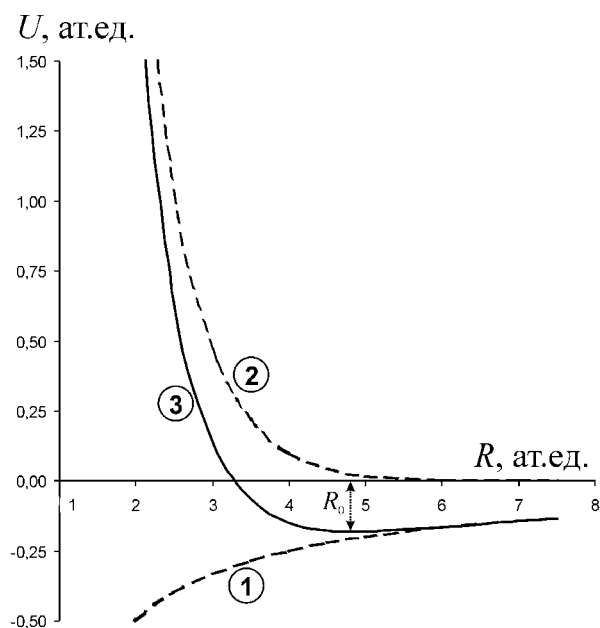


Рис. 26. Потенциальная кривая кристалла KCl. 1- кулоновское притяжение, 2- отталкивание, 3 – суммарная кривая. Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 Хартри =  $e^2/a_0 = 627,5$  ккал/моль =  $2625$  кДж/моль =  $27,212$  эВ.

На суммарной кривой виден минимум при расстоянии  $R_0$ , который отвечает равенству сил притяжения и отталкивания. В состоянии статического равновесия энергия решетки (при 0 К) минимальна и отвечает условию равновесия  $\frac{\partial U}{\partial R} = 0$ .

#### Экспериментальные значения энергии решетки: цикл Борна-Габера.

Как уже должно быть ясно из предыдущего раздела, 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). Это определение позволяет найти способ экспериментального измерения величины энергии решетки, известный как **цикл Борна - Габера**. Согласно этому

круговому процессу, ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами. Первый из них состоит в прямом взаимодействии металлического натрия и газообразного хлора, при котором выделяется *энтальпия образования*  $\Delta H_f$ . Другой путь заключается в последовательном переходе от тех же состояний элементов к кристаллу через газовую фазу. Вначале металл Na переводится в одноатомный пар, для чего затрачивается *энергия сублимации*  $S$ ; одновременно тем или иным путем нужно разделить молекулы  $\text{Cl}_2$  на атомы, для чего затрачивается *энергия диссоциации*  $D$ , а в расчете на один грамм-атом  $(1/2) D$ . Далее нужно оторвать электрон от атома Na, чтобы получить  $\text{Na}^+$ , затратив при этом энергию, равную потенциалу ионизации  $I$ , а затем присоединить освободившийся электрон к атому Cl для получения иона  $\text{Cl}^-$  с освобождением энергии, равной сродству к электрону  $F$ . Наконец, мысленно даем возможность ионам из газовой фазы образовать кристалл с выигрышем энергии решетки  $U$ . Оба способа приводят к одному и тому же результату и энергетические эффекты для них одинаковы:  $\Delta H_f = S + (1/2)D + I - F + U$ .

В общем виде для кристалла  $\text{M}_k\text{X}_l$  получим:

$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{\text{ам}} - \sum_k I + \sum_l F, \quad (11)$$

где  $\Delta H_{\text{ам}}$  - энергии образования атомов из элементов в стандартных состояниях,  $m=k+l$  - число атомов в соединении,  $\sum_k I$  - сумма потенциалов ионизации всех катионов,  $\sum_l F$  - сумма значений сродства к электрону всех анионов.

Таблица 1. Сравнение рассчитанных  $U_{\text{Б-М}}$  и экспериментальных  $U_{\text{Б-Г}}$  энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$U_{\text{Б-М}}$	$U_{\text{Б-Г}}$	$R_0, \text{\AA}$
LiCl	-196	-199	2.57
NaF	-220	-215	2.31
NaCl	-182	-183	2.81
KCl	-166	-166	3.14
KBr	-158	-159	3.29

В табл. 1 сравниваются теоретические и экспериментальные значения энергии решеток некоторых щелочных галогенидов. Обратим внимание на то, что в соответствии с

теорией  $U$  тем больше, чем меньше межатомное расстояние  $R$ .

### 3. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Ионы переходных металлов с незаполненной  $d$ -оболочкой в кристаллическом поле обнаруживают специфическое поведение, которое приводит к понижению энергии решетки соединений, содержащих такие металлы.

В изолированном ионе переходного металла пять  $d$ -орбиталей энергетически эквивалентны. Все электроны имеют одинаковую вероятность размещения на любой из орбиталей, но занимают их согласно правилу Гунда. Напомним также, что  $d$ -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями. Две из них ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) ориентируются вдоль декартовых осей координат. Три другие ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ ), концентрируются между осями. Поэтому в кристаллическом- окружении они по-разному взаимодействуют с лигандами - возникает расщепление  $d$ -уровней.

Например, при октаэдрической координации электроны на разных  $d$ -орбиталях в различной степени отталкиваются лигандами. На рис. 27 и 28 показано принципиальное различие в воздействии на  $d$ -орбитали октаэдрического и тетраэдрического окружения  $d$ -иона. В октаэдрическом поле три  $t_{2g}$ -орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ ) понижают свою энергию относительно исходного уровня на  $-2/5 \Delta$ , а две  $e_g$ -орбитали ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) повышают ее на  $3/5\Delta$ , в тетраэдрическом (кубическом) окружении  $e$ -орбитали понижают свою энергию на  $-3/5\Delta$ , а  $t_2$ -орбитали повышают ее на  $2/5\Delta$  (рис. 29).

Таким образом, распределение по уровням  $d$ -электронов переходного металла в кристалле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Гунда, а расщепление уровней в кристаллическом поле  $\Delta$  благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней.

В октаэдрическом поле ионы с конфигурациями  $d^1$ ,  $d^2$  и  $d^3$  (например  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ) удовлетворяют обеим тенденциям одновременно при размещении всех электронов по одному на трех нижних  $t_{2g}$ -орбиталях. Соответствующие *энергии стабилизации в кристаллическом поле* (ЭСКП) будут -  $2/5 \Delta$ ,  $-4/5 \Delta$  и  $-6/5 \Delta$ . Однако ионы с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$ , ( $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ), имеют две возможности.

Если расщепление  $\Delta$  мало (слабое поле), то электроны по-прежнему стремятся сохранить максимальное число параллельных спинов (так называемое **высокоспиновое состояние**), а если  $\Delta$  велико (сильное поле), то энергетически выгодно как можно большему числу электронов разместиться на нижних  $t_{2g}$ -орбиталях (**низкоспиновое состояние**).

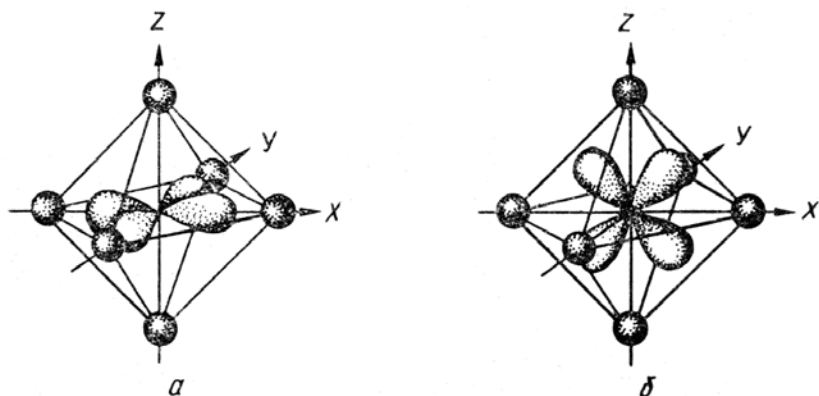


Рис. 27. Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  (а) и  $d_{xy}$  (б) в октаэдрическом поле лигандов

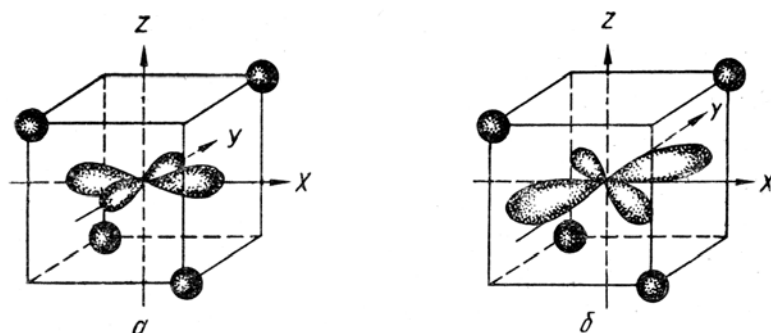


Рис. 28. Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  (а) и  $d_{xy}$  (б) в тетраэдрическом поле лигандов

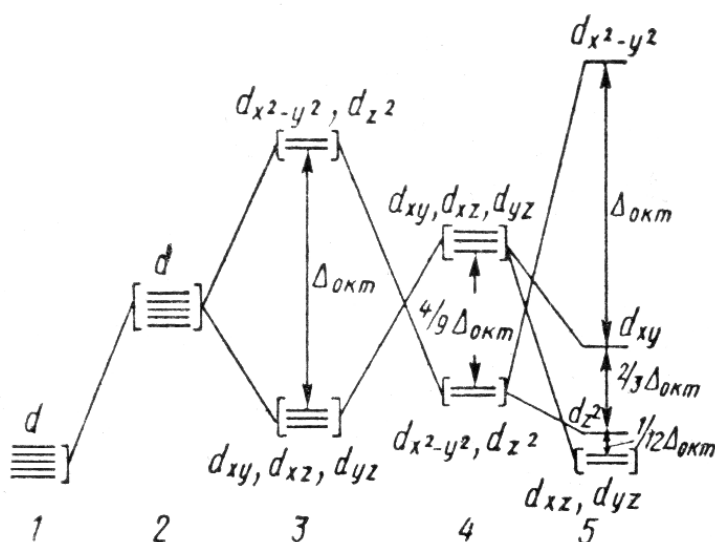
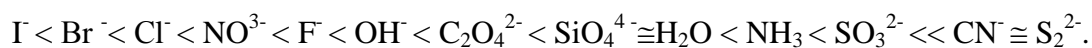


Рис. 29. Расщепление  $d$ -уровней кристаллическим полем разной симметрии: 1- свободный ион, 2- ион в сферическом поле, 3- ион в октаэдрическом поле, 4 – ион в тетраэдрическом поле, 5 – ион в квадратном поле.

Ионы с конфигурациями  $d^8$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) имеют только один вариант распределения, так как  $t_{2g}$ -орбитали полностью заняты парами электронов. Именно

поэтому соединения переходных металлов со слабым кристаллическим полем называются высокоспиновыми, а с сильным кристаллическим полем – низкоспиновыми.

Лиганды могут быть расположены в ряд по увеличению  $\Delta$ , образуя так называемую спектрохимическую серию:



Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате этого высокоспиновые конфигурации переходных металлов, последние – сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат, например, магнитные свойства и межатомные расстояния. Так, в ферромагнитном пирротине FeS (слабое поле)  $R(\text{Fe-S})=2,45 \text{ \AA}$ , в диамагнитном (сильное поле) пирите FeS<sub>2</sub>  $R(\text{Fe-S})=2,28 \text{ \AA}$

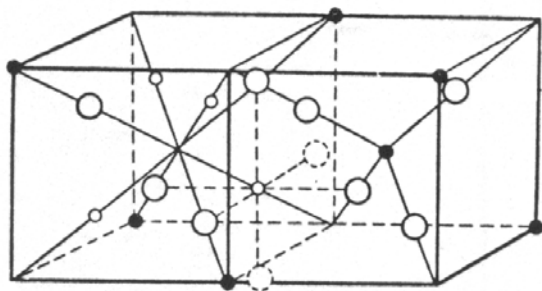


Рис. 30. Структура шпинели. Катионы А – черные шарики, катионы В – белые маленькие шарики. Крупные белые шары – атомы кислорода.

Следствием относительной стабилизации ионов переходных металлов в кристаллическом поле является явно выраженное для некоторых из них **предпочтение октаэдрической координации.**

Это явление обычно рассматривается на примере структурного типа шпинели (А)[В]<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (рис. 30), в которой катионы А занимают тетраэдрические ( ), а катионы В – октаэдрические [ ] позиции. Если X – двухвалентный анион (кислород, сера и др.) и А – двухвалентный катион, то в октаэдрической позиции находятся трехвалентные катионы В. Такая структура шпинели называется **нормальной**, примером является благородная шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Если же в тетраэдрической позиции оказывается трехвалентный катион, то октаэдрическую позицию должны совместно занимать двух- и трехвалентный катионы. Структура такой шпинели называется **обращенной**. В качестве примера можно привести структуру магнетита (Fe<sup>III</sup>)[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в которой трехвалентное железо распределяется поровну между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, а двухвалентное железо делит октаэдры пополам с трехвалентным.

#### 4. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

В середине XIX века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Открытие четырехвалентности углерода привело к появлению структурной химии (А. Кекуле, А. М. Бутлеров) и плоских моделей молекул, а в 70-х годах девятнадцатого века были заложены теоретические основы **стереохимии** - науки о пространственном расположении атомов. Почти одновременно с гипотезой В. Косселя, появляются работы Г. Льюиса (1916) и И. Лангмюра (1919), в которых даны основы современной электронной теории валентности. В работе Льюиса была предусмотрена возможность образования ионов при переносе электронов, однако центральным моментом было объяснение химической связи путем спаривания двух электронов, которыми обладают совместно два атома - партнеры связи. Например, при образовании молекулы  $\text{Cl}_2$  происходит связывание электронов внешних оболочек и образование общей электронной пары двух атомов:  $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ . При этом каждый атом хлора приобретает стабильную конфигурацию инертного газа (аргона), т.е. восьми-электронную оболочку.

Возникшее в таком виде понятие **ковалентной связи** оказалось особенно плодотворным для органической химии, однако в 1920 г. эти представления были распространены Н. Сиджвиком и на неорганические соединения. Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой химии, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в молекуле водорода  $\text{H}_2$  появлением так называемого обменного взаимодействия в результате коллективизации двумя ядрами обоих электронов. Необходимыми условиями образования прочной ковалентной связи являются значительное перекрывание электронных облаков соседних атомов и наличие у них неспаренных электронов. Схематически образование подобной «плотности перекрывания» в промежутке между двумя одинаковыми атомами с валентными  $s$ -электронами показано на рис. 31. Накопление электронной плотности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания. На рис. 32 *а* схематически показано перекрывание  $p$ -орбиталей двух одинаковых атомов, которое происходит, например, при образовании таких молекул, как  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ . В итоге электронные оболочки атомов галогенов дополняются до замкнутых 8-электронных конфигураций и возможности их связывания этим исчерпываются. Поэтому конденсация гантелеподобных двухатомных молекул галогенов в кристаллы происходит только при



низких температурах (например,  $\text{Cl}_2$  при  $-101^\circ \text{C}$ ,  $\text{F}_2$  при  $-220^\circ \text{C}$ ), когда тепловое движение молекул уже не может преодолеть тех незначительных по величине сил, которые связывают между собой молекулы в таком молекулярном кристалле. На рис. 33 показана типичная молекулярная кристаллическая структура таких соединений.

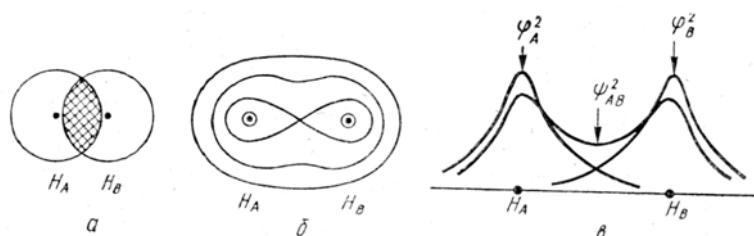


Рис. 31. Схема образования ковалентной связи между атомами водорода: а - перекрывание электронных оболочек; б - карта электронной плотности; в - сечение атомных ( $\psi_A^2, \psi_B^2$ ) и молекулярной ( $\psi_{AB}^2$ ) электронных плотностей вдоль оси молекулы.

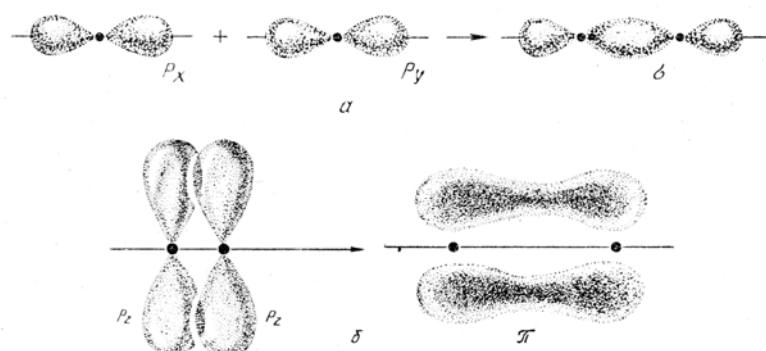


Рис. 32. Схема перекрывания и распределения валентных  $p$ -электронов: а - образование  $\sigma$ -связи; б - боковое перекрывание двух  $p$ -орбиталей при образовании  $\pi$ -связи

Важным геометрическим свойством ковалентных связей является их **направленность** к ближайшим соседям. В этом состоит их главное структурное отличие от ионных связей, в которых сферическое кулоновское поле приводит к отсутствию четко направленных связей.

Рассмотрим возможные структурные схемы связей для элементов различных групп Периодической Системы. В отличие от безальтернативной схемы связи между атомами с одним валентным электроном при взаимодействии между собой атомов VI или V групп, обладающих соответственно двумя и тремя неспаренными  $p$ -электронами, возникают две возможности. Первая из них реализуется при образовании линейных двухатомных молекул типа  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ : одна пара валентных  $p$ -электронов по одному от каждого из атомов образует ковалентную связь  $\sigma$ -типа, в отличие от  $\pi$ -связей, которые возникают при боковом перекрывании пары орбиталей, ориентированных под углом  $90^\circ$  к первой паре. В молекуле  $\text{O}_2$  образуются одна  $\sigma$ -связь и одна  $\pi$ -связь (такая связь называется двойной), а в молекуле  $\text{N}_2$  – одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи (тройная связь). В

подобных молекулах атомы приобретают стабильные конфигурации инертного газа, и их валентные возможности этим исчерпываются. В кристаллическом состоянии прочные молекулы  $O_2$  и  $N_2$  сохраняются: различные модификации этих низкотемпературных кристаллов различаются только укладкой таких молекул по законам кубической или гексагональной плотнейшей упаковок, причем при температурах, близких к температурам плавления, возникает вращение молекул вокруг их центров тяжести.

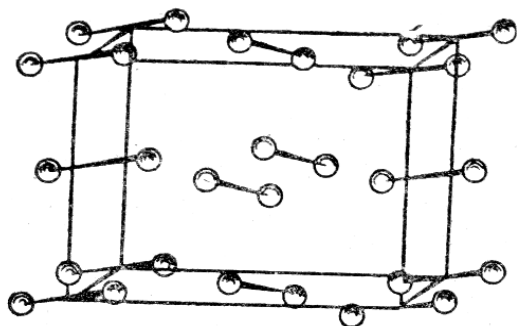


Рис. 33. Структура кристаллического хлора

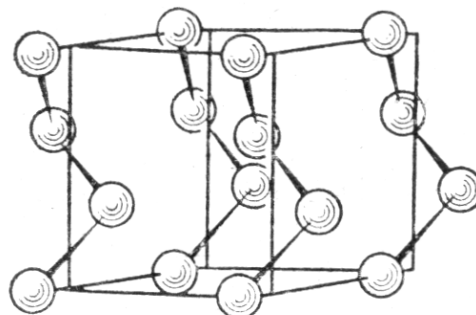


Рис. 34. Элементарная ячейка ромбической серы

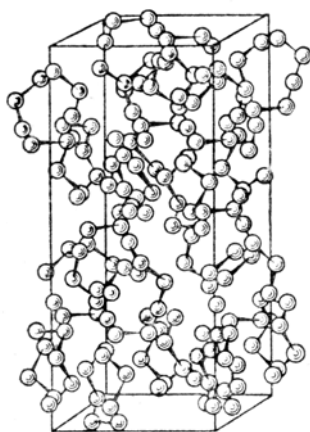


Рис. 35. Структура  $\beta$ -селена

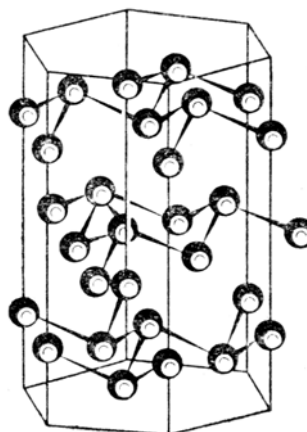


Рис. 36. Структура мышьяка

Более тяжелые атомы реже образуют кратные связи, чем атомы второго периода. Это связано с увеличением межатомных расстояний и менее эффективным перекрыванием орбиталей в  $\pi$ -связях. Поэтому атомы серы, в отличие от кислорода, предпочитают иметь не одного, а двух партнеров связи и полимеризоваться в бесконечные цепочки (как в аморфной сере) или кольцевые молекулы  $S_8$  (как в ромбической сере, рис. 34). Изогнутые цепочки характерны для структур селена и теллура (рис. 35). Все связи при этом ординарные  $\sigma$ -типа и углы между ними должны быть близки к  $90^\circ$ , если они образованы в результате перекрывания  $p$ -орбиталей.

Действительно, экспериментальные значения валентных углов в ромбической сере составляют  $106^\circ$ , в кристаллах селена -  $105^\circ$  и теллура -  $102^\circ$ .

Атом V-ой группы с тремя валентными  $p$ -электронами может быть связан  $\sigma$ -связями с тремя подобными ему атомами, что приводит к двумерной полимеризации, как, например, в слоистых структурах черного фосфора, мышьяка (рис. 36), сурьмы. Валентные углы в гофрированных слоях кристаллов P составляют  $100^\circ$ , As  $97^\circ$ , Sb  $96^\circ$ , Bi  $94^\circ$ , т. е. близки к ожидаемому углу  $90^\circ$ . Другая возможность осуществляется в белом фосфоре, состоящем из тетраэдрических молекул  $P_4$ : валентный угол P–P–P равен  $60^\circ$ .

Как уже отмечалось, такие элементы, как углерод, кремний и другие, становятся четырехвалентными в результате перехода в валентное состояние. Типичная  $\sigma$ -связь между атомами углерода (кремния, германия) возникает в результате перекрывания тетраэдрических  $sp^3$ -гибридных орбиталей, как в кристаллах алмаза и других элементов IVб подгруппы (см. рис. 37 б). Аналогичной кристаллической структурой обладают соединения между разными элементами IV группы, например карборунд SiC.

**Кратные связи** – двойные, тройные, полуторные и др. – очень характерны для соединений углерода. Так, структурные формулы этана  $H_3C-CH_3$ , этилена  $H_2C=CH_2$  и ацетилена  $HC\equiv CH$  означают наличие простой (ординарной), двойной и тройной связей, соответственно, между двумя атомами углерода. В плоском бензольном кольце  $C_6H_6$  каждая связь между углеродными атомами может рассматриваться как полуторная в результате делокализации  $\pi$ -связей по всему кольцу, а в плоской гексагональной сетке из атомов углерода с тригональной гибридизацией  $sp^2$  в кристалле графита (рис. 37 а) связи C–C имеют кратность  $4/3$ , поскольку  $\pi$ -связи делокализованы по всей сетке. Длины связей, как мы увидим в следующей главе, зависят от кратности.

Для всех структур типичных ковалентных кристаллов, которые были рассмотрены выше, справедливо **правило Юм-Розери**: число ближайших соседей  $KЧ = 8 - N$  где  $N$  - номер группы Периодической Системы. Иными словами, число соседей данного атома (КЧ) совпадает с его валентностью.

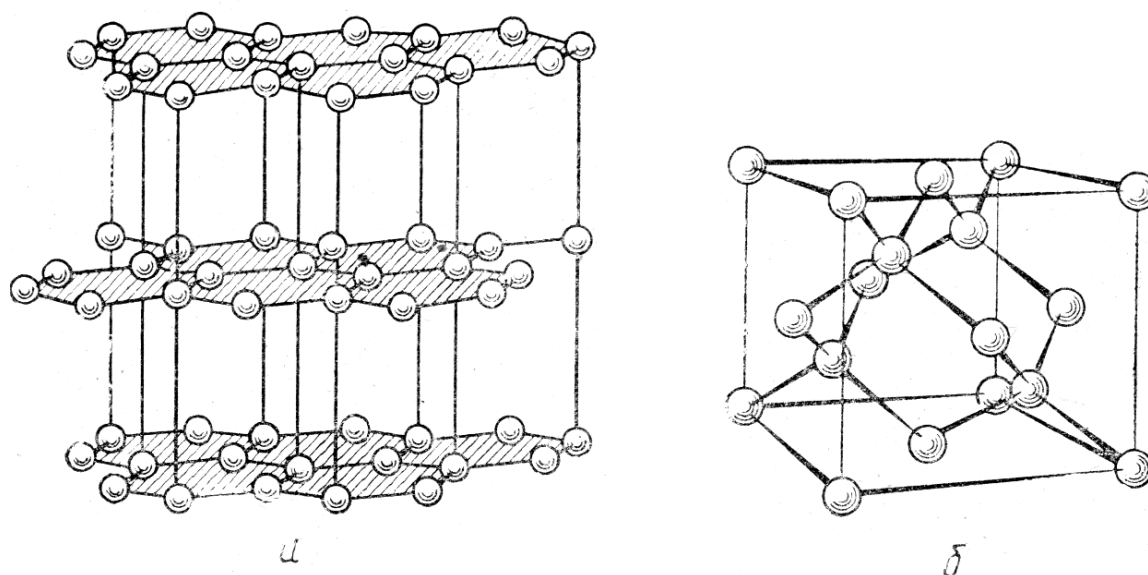


Рис. 37. Структура графита (а), структура алмаза (б)

Графитоподобная структура (см. рис. 37 а) характерна и для нитрида бора BN, который при высоких давлениях переходит в кубическую алмазоподобную структуру типа сфалерита (рис. 37 б), тетраэдрическое окружение каждого из атомов которой указывает на их  $sp^3$ -гибридизацию. Сказанное подтверждает, что  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридные орбитали не являются исключительной принадлежностью атомов IV группы, они возможны и для соседних атомов III и V групп.

#### Энергия атомизации ковалентных кристаллов.

Энергия сцепления атомов, связанных ковалентными силами, измеряется в процессе диссоциации молекулы или сублимации кристалла с образованием одноатомного газа. Поэтому энергию сцепления ковалентного кристалла можно назвать **энергией атомизации**, чтобы отличать ее от энергии ионной решетки, которая выделяется при образовании кристалла из газа ионов.

Проблема теоретического расчета энергии ковалентной связи очень сложна, так как она сталкивается с трудностями решения квантово-механической задачи многих частиц. Поэтому до сих пор весьма распространенными остаются различные эмпирические методы оценки энергии ковалентной связи. Опыт показывает, что равновесная энергия ординарной гомополярной связи находится в довольно простой линейной зависимости от ее длины. Эту зависимость можно выразить приближенным уравнением:  $E(\text{ккал}) = -38R(\text{\AA}) + 136$ . Для элементов IV группы (C, Si, Ge, Sn) свободный

член в таком уравнении несколько больше:  $E(\text{ккал}) = -38R(\text{\AA}) + 143$ .

Энергия кратной связи обычно не является простым произведением энергии ординарной связи и кратности. Например, энергия разрыва ординарной связи C–C составляет 84, двойной - 141, а тройной - 187 ккал. Можно видеть, что  $\pi$ -связи заметно слабее  $\sigma$ -связи, причем вторая  $\pi$ -связь слабее первой. Ослабление  $\pi$ -связи компенсируется укорочением кратной связи по сравнению с простой  $\sigma$ -связью. Так, энергии ординарной, двойной и тройной связей между C и N составляют 73, 142 и 210 ккал/моль, т. е. находятся в отношении примерно 1:2:3 в связи с укорочением длины связи в этом ряду на 0,35 Å.

Энергии ковалентных взаимодействий между различными элементами обычно оцениваются по *постулату Полинга о среднеарифметическом*:

$$E(A-B) = \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)]. \quad (12)$$

Можно отметить, что с помощью полуэмпирического метода молекулярных орбиталей было найдено оправдание приближенного равенства (12), а благодаря его простоте оно практически очень удобно. Так, например, энергия ковалентного взаимодействия между Li и S будет равна  $E(\text{Li-S}) = 1/2(28+55) = 48$  ккал.

## 5. СВЯЗИ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КОВАЛЕНТНЫМИ. СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ СВЯЗИ.

### Электроотрицательность и степень ионности.

Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел в 1932 г. понятие *электроотрицательности атома* и *степени ионности* в химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для ионной связи до 0 - для ковалентной. Электроотрицательность характеризуют *способность атома в молекуле (кристалле) притягивать к себе электроны*. Из этого весьма общего определения следует, что чем больше ЭО некоторого элемента, тем сильнее он удерживает общую электронную пару связи в своей оболочке. Легко понять, что значения ЭО должны быть самыми большими для таких элементов, как галогены (F, Cl и др.) и кислород, а наименьшими – для щелочных металлов (Cs, Rb, K и др.).

Полинг построил шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом,

чтобы ЭО элементов второго периода от Li до F находились в диапазоне от 1,0 до 4,0. Значения ЭО приведены в Приложении 1-8.

Между ЭО Полинга  $\chi_{\Pi}$  и орбитальной ЭО Малликена  $\chi_{\text{М}}$  существует приближенная пропорциональность:  $\chi_{\text{М}} / \chi_{\Pi} \cong 2,8$  эВ. Например:  $\chi_{\Pi}(\text{Li}) = 1,0$ , а  $\chi_{\text{М}}(\text{Li}) = (I_{\text{Li}} + F_{\text{Li}})/2 = (5,4 + 0,4)/2 = 2,9$  эВ;  $\chi_{\Pi}(\text{F}) = 4,0$ , а  $\chi_{\text{М}}(\text{F}) = (17,4 + 3,5)/2 = 10,5$  и  $\chi_{\text{М}}(\text{F}) / \chi_{\Pi}(\text{F}) = 2,6$  эВ и т.д.

Полинг предложил следующее уравнение для оценки степени ионности связи:

$$\varepsilon(\text{AB}) = 1 - \xi = 1 - \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2], \quad (13)$$

где значение параметра  $\alpha$  составляет около 0,2. Здесь  $\varepsilon$  - степень ионности, а  $\xi$  - степень ковалентности (гомеополярности) связи. Уравнение (13) отражает тот факт, что при увеличении разности ЭО  $\Delta\chi$  растет степень ионности связи.

Уравнение (13) можно применить и для существенно ковалентных кристаллов, в которых первое координационное число совпадает с формальной валентностью, т. е. на каждой связи локализуется электронная пара. Например, в BN со слоистой структурой типа графита КЧ=3, как и валентности В и N. Тогда получим следующую оценку ионности связи в этом кристалле:

$$\varepsilon(\text{BN}) = 1 - \exp[-0,2(3,0 - 2,0)^2] = 1 - \exp(-0,2) = 0,18.$$

Другими словами, связь в BN со структурой графита имеет 18% ионного характера.

Однако в более ионных кристаллах КЧ обычно больше формальной валентности и электронные пары делокализованы. Для подобных случаев уравнение (13) дает лишь нижнюю границу степени ионности связи. Как предположил Полинг, степень делокализации пропорциональна прочности (или кратности) связи  $s = z/\nu$ , где  $z$  - валентность, а  $\nu$  - координационное число. Тогда уравнение (13) принимает вид:

$$\varepsilon'(\text{AB}) = 1 - \xi = 1 - (z/\nu)\exp[-\alpha(\Delta\chi)^2], \quad (13)$$

Например, что для кристалла BN со структурой типа алмаза и тетраэдрическими окружениями обоих атомов, который может быть получен из слоистой модификации при высоких давлениях,  $s = 3/4$  и  $\varepsilon = 0,38$ . Для молекулы LiF КЧ=1 и  $\varepsilon = 0,83$  (13), а для

кристалла  $KЧ=6$ ,  $s = 1/6$  и  $\varepsilon' = 0,97$  (14).

#### Связь энергии атомизации и энергии решетки кристаллов.

Можно без труда качественно определить изменение (рост или уменьшение) степени ионности связи в рядах соединений с одним общим атомом, например в ряду  $MX$  при замене только  $M$  (или только  $X$ ). Тогда, очевидно, степень ионности будет тем меньше, чем больше ЭО ( $M$ ) или чем выше потенциал ионизации  $I(M)$ .

Отметим, что для всех кристаллов, кроме галогенидов и гидридов, из-за отсутствия сродства к двум электронам для  $O$ ,  $S$  и других анионов, экспериментально можно определить только энергию атомизации  $E$ , которая выделяется при образовании кристалла из газа атомов, в соответствии с термохимическим циклом:

$$E = \Delta H_f + \sum_m \Delta H_{ат} . \quad (15)$$

Если сопоставить его с циклом Борна - Габера (11), то нетрудно найти соотношение между  $E$  и  $U$ :

$$U - E = -\sum I + \sum F . \quad (16)$$

Можно видеть, что разность между энергией решетки и энергией атомизации равна алгебраической сумме потенциалов ионизации и сродства к электрону всех атомов в кристалле.

#### 6. ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА: ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ.

Строение таких молекул, как  $Li_2$ ,  $Na_2$  и др. очень похоже на строение молекулы  $H_2$ :  $\sigma$ -связь между атомами осуществляется благодаря перекрыванию  $s$ -орбиталей атомов. Иное положение возникает при конденсации таких молекул и образовании кристалла. Результатом является появление огромного числа многоцентровых орбиталей, которые захватывают весь кристалл и дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в целую энергетическую зону, как показано на рис. 36. Внутренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их остоны мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется. Поэтому внутренние электроны атомов остаются локализованными у своих ядер (кривая 4). Валентные электроны, наоборот,

сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу - **валентную зону** (кривая 3). Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, - **зона проводимости** (кривая 1).

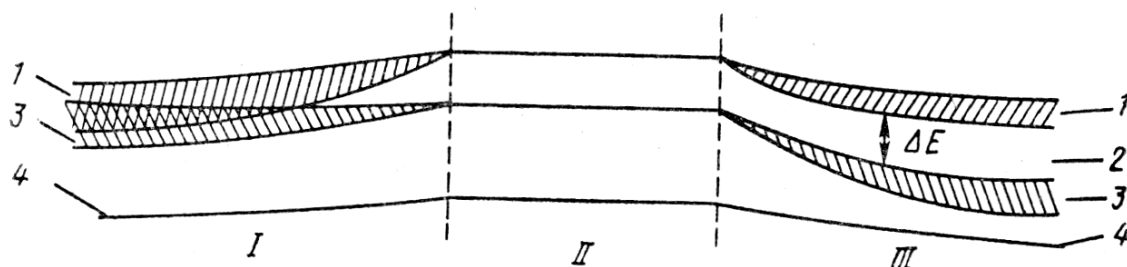


Рис. 38. Схема взаимного расположения энергетических зон: I - металла, III - полупроводника и диэлектрика; 1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона, 3 - валентная зона, 4 - внутренний уровень. II - уровни изолированного атома,  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны (2).

Если между ними существует энергетическая щель, не занятая электронами, то она называется **запрещенной зоной**. Ее ширина обозначается  $E_g$  (или  $\Delta E$ ); она обозначена цифрой 2 на рис. 36.

Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина  $E_g$  существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре  $\approx 0,1$  эВ). Этому случаю отвечает образование **диэлектриков** и **полупроводников**. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и  $\text{CaF}_2$  ( $\Delta E = 12$  эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз ( $\Delta E = 5,3$  эВ).

Типичные полупроводники - кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), Si (1,12), AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ). В рассмотренных случаях валентная зона кристалла занята полностью. Например, в случае ионного диэлектрика (LiF,  $\text{CaF}_2$ , MgO, NaCl и др.) валентная зона заполнена электронами, локализованными на анионах, а пустая зона проводимости связана с вакантными орбиталями катионов. В алмазе и полупроводниках с подобной ему структурой валентная зона полностью занята электронами, которые можно рассматривать как локализованные на двухэлектронных связях, образованных направленными гибридными  $sp^3$ -орбиталями соседних атомов. Теперь становится понятным, почему все ковалентные твердые тела, подчиняющиеся правилу Юм-Розери  $KЧ = 8 - N$ , не могут быть проводниками. Действительно, если выполняется это правило, каждый атом получает возможность



укомплектовать свой электронный октет с помощью ковалентных или существенно ковалентных связей и валентная зона оказывается полностью занятой.

Интересна с этих позиций «судьба» двух модификаций олова. В кристалле серого олова  $\alpha$ -Sn со структурой алмаза (рис. 37 б) валентная зона полностью занята. Однако  $E_g$  составляет только 0,1 эВ, что почти равняется величине тепловой энергии при комнатной температуре. Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они коллективизируются всеми атомами кристалла. По этой причине олово легко теряет устойчивость в структуре типа алмаза и  $\alpha$ -Sn при 18° С переходит в  $\beta$ -Sn с тетрагональной структурой и типичными металлическими свойствами (рис. 42).

## 7. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ СВОЙСТВА

Наиболее типичны металлы, в которых валентная зона заполнена не нацело. Таковы щелочные и щелочноземельные металлы, у которых  $p$ -состояния валентной оболочки полностью или частично свободны. И в этом случае зона проводимости может перекрываться с валентной зоной, и тогда даже при самых низких температурах электроны коллективизируются всем кристаллом и передвигаются по свободным квантовым состояниям зоны проводимости при наложении электрического поля, что приводит к высокой электропроводности таких металлов.

Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно заряженные остовы атомов «плавают» или, точнее, «висят» в отрицательно заряженной «электронной жидкости» (модель «желе»), 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. Действительно, из 60 типичных металлов Периодической Системы 40 кристаллизуются в плотнейших кубической (рис. 39 а, б) или гексагональной (рис. 39 д, е) структурах с КЧ=12, а еще 15 - в объемноцентрированной кубической с КЧ=8+6, которая приближается к первым по компактности упаковки (68% по сравнению с 74%) (рис. 39 в, з). Расстояние до шести вторых соседей только на 15% больше расстояния до восьми первых в ОЦК-структуре.

**Ненаправленность** связей от данного атома к его ближайшим соседям сближает структуры металлов со структурами ионных кристаллов, где кулоновские силы между соседями также имеют центральный характер, т.е. сферическую симметрию.

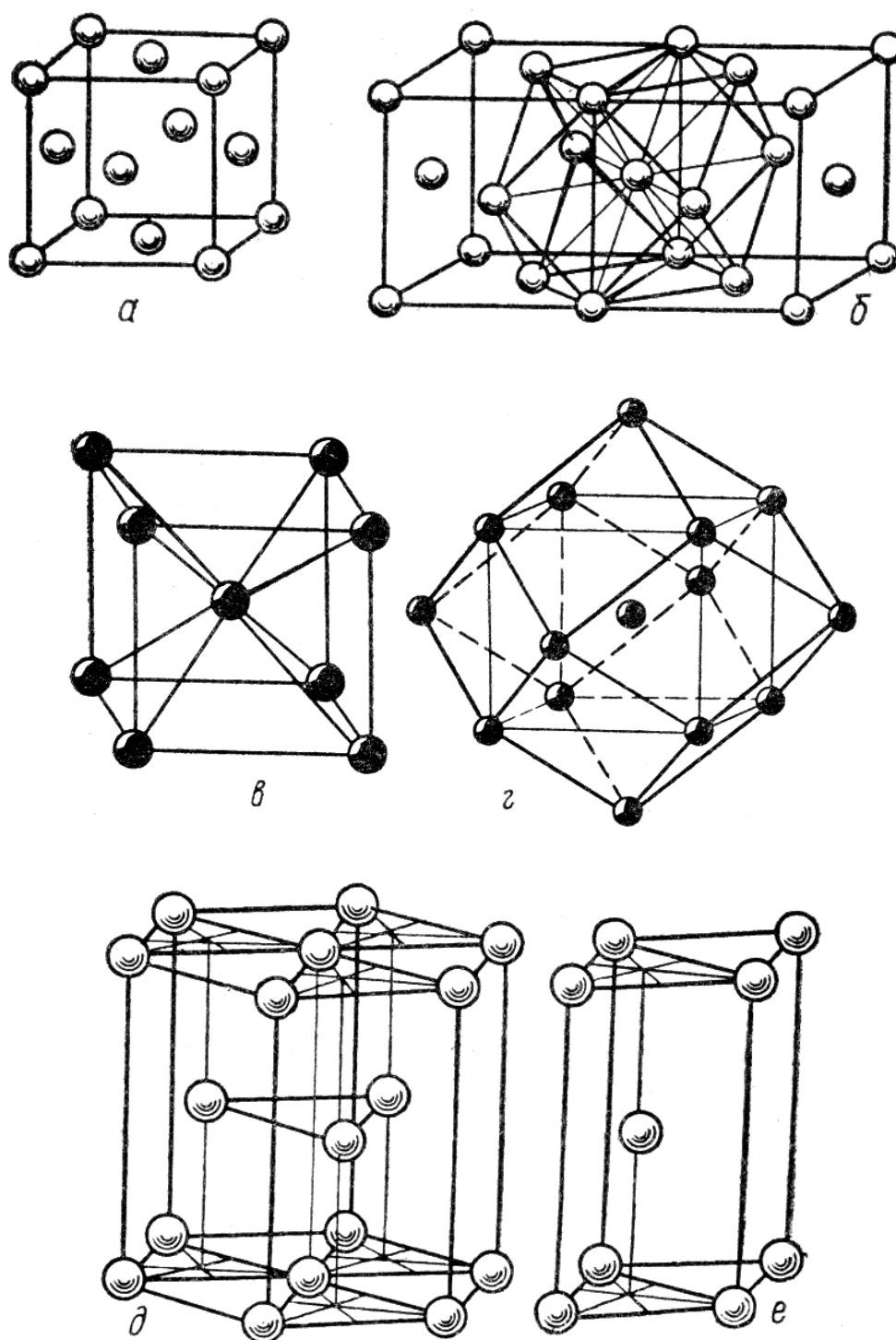


Рис. 39. Типичные структуры металлов: *a*, *б* - Cu (ГЦК- гранецентрированная кубическая упаковка); *в*, *г* -  $\alpha$ -Fe (ОЦК- объемноцентрированная кубическая упаковка), на рис. *г* показаны 8 первых и 6 вторых соседей); *д*, *е* - Mg (ПГУ- плотнейшая гексагональная упаковка), *a*, *в*, *е* -элементарные ячейки.

Поэтому вторые соседи, т.е. одноименные ионы, обычно анионы, образуют в ионных кристаллах те же плотнейшие упаковки. Разница, однако, состоит в том, что в

ионных кристаллах ближайшие соседи разного знака (катионы и анионы) имеют различные размеры и поэтому разнообразие структур ионных кристаллов гораздо больше, чем металлических, и не сводится к трем плотнейшим и плотным упаковкам.

Переходные металлы также, как правило, обладают типичными металлическими свойствами (электро- и теплопроводность, ковкость и т. п.) и структурами, которые описываются одной из плотнейших или плотных упаковок. Но существует группа простых веществ, свойства которых указывают на их переходный характер между чисто металлическими и чисто ковалентными соединениями (полуметаллы, металлоиды). Очень сложными структурами обладают кубические полиморфные модификации  $\beta$ -W,  $\alpha$ - и  $\beta$ -Mn ( $\alpha$ -W имеет ОЦК,  $\gamma$ -Mn – ГЦК-структуры). В структуре  $\beta$ -W разные атомы W имеют КЧ 12 и 14. В структуре  $\alpha$ -Mn существуют четыре, а в структуре  $\beta$ -Mn – два сорта атомов Mn, отличающихся по координации и размерам. Это можно объяснить различным электронным строением (валентным состоянием) кристаллохимически различных сортов атомов.

#### 8. ПЕРЕХОД ОТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ К КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Хотя, как было указано в предыдущем разделе, почти 90% всех металлов кристаллизуется в одном из трех наиболее плотно упакованных структурных типов (рис. 39), среди них имеется несколько других структур, которые можно трактовать как свидетельствующие о частичном влиянии направленных ковалентных связей. Так, плотнейшая гексагональная упаковка (ПГУ - структурный тип Mg) с идеальным отношением параметров элементарной ячейки  $c/a = 1,633$  ( $\alpha$ -Co) может претерпеть существенные искажения. Если обычно отношение  $c/a$  лишь немного отличается от идеального (1,57-1,65), как для структур Mg (1,62),  $\beta$ -Ca (1,64), Be (1,57) и др., то для структур Zn и Cd оно заметно увеличено и достигает 1,86 и 1,89 соответственно. Каждый атом в этих структурах имеет шесть ближайших соседей в том же слое, шесть других атомов в соседних слоях располагаются несколько дальше: координационное число здесь не 12, как в структуре Mg, а 6+6. Эти структуры можно рассматривать как переходные к слоистым.

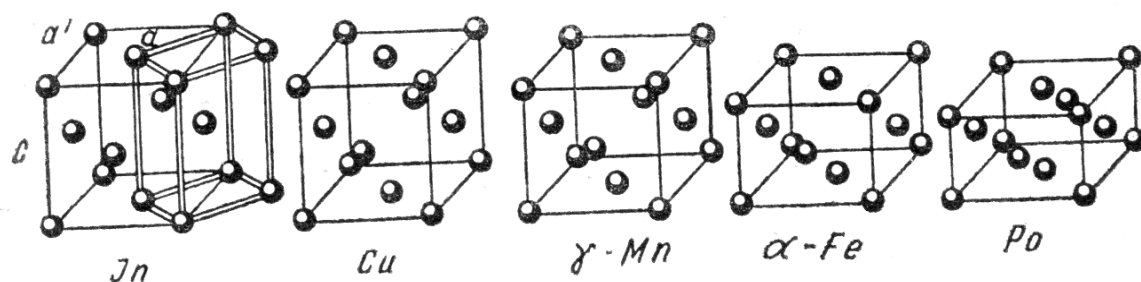


Рис. 40. Структуры металлов, которые получаются деформацией структуры меди

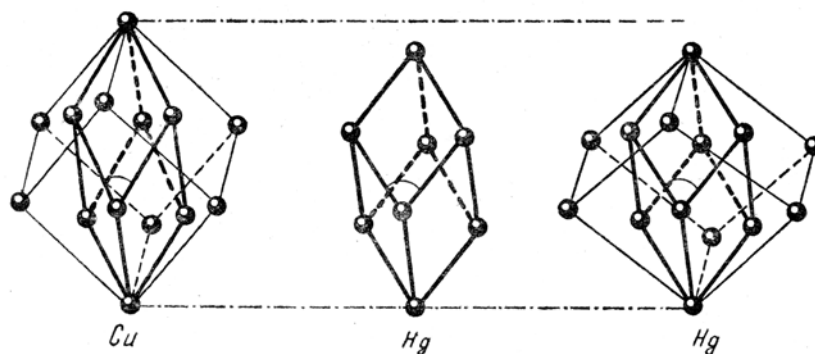


Рис. 41. Структура ртути в сравнении со структурой меди

Некоторой слоистостью отличается и тетрагональная структура  $\text{In}$ , которая представляет собой искаженную структуру типа  $\text{Cu}$  (гранецентрированная кубическая упаковка - ГЦК), растянутую так, что отношение  $c/a$  достигает величины 1,08 (рис. 40). Координационное число вместо 12 становится 4+8, где первая цифра указывает число ближайших соседей.

Наоборот, сжатием вдоль того же направления, при котором отношение  $c/a$  становится 0,93, можно получить структуру  $\gamma\text{-Mn}$  из плотнейшей кубической упаковки. Координационное число в этой структуре 8+4: восемь ближайших соседей по четыре сверху и снизу вдоль оси  $L_4$  и четыре более удаленных соседа в той же плоскости. Дальнейшее сжатие до  $c/a = 0,705$  приведет к кубической объемноцентрированной структуре с координационным числом 8+6. Таким образом, структура  $\gamma\text{-Mn}$  занимает промежуточное положение между структурными типами  $\text{Cu}$  и  $\alpha\text{-Fe}$  (см. рис. 40).

Структуру кристаллической  $\text{Hg}$  также можно получить из структурного типа  $\text{Cu}$ , если сжать ее вдоль тройной оси. Координационное число становится 6+6: шесть ближайших соседей расположены двумя тройками выше и ниже по оси  $L_3$ , шесть более удаленных лежат в той же плоскости (рис. 41).

Если предыдущие случаи еще можно рассматривать как близкие к плотнейшим упаковкам, характерным для типичных металлов, то следующие ниже не удастся

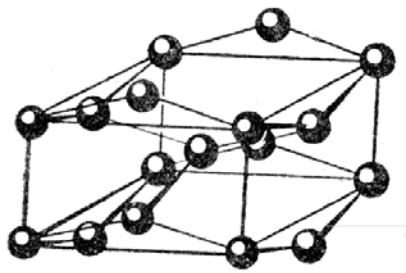


Рис. 42. Структура  $\alpha$ -Sn (белого олова)

трактовать с этих позиций. Первый пример относится к структуре белого олова ( $\beta$ -Sn), которую можно рассматривать как структуру алмаза, сжатую вдоль оси четвертого порядка так, что соответствующий параметр решетки уменьшается почти в два раза (рис. 42). В результате этого «сжатия» координационный тетраэдр сильно сплющивается, и кроме четырех атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще два атома вдоль оси  $L_4$ . Четыре кратчайших расстояния Sn-Sn равны 3,03 Å, два следующих 3,18 Å и еще четыре соседа располагаются на расстояниях 3,76 Å, отличающихся от самых коротких на 20%. Итак, координационное число Sn может быть представлено в виде 4+2+4.

Очень сложные структуры имеют различные по симметрии полиморфные модификации кристаллического бора, первого элемента **металлоидного пояса** (см. ниже), с числом атомов в элементарной ячейке от 12 до 1708. В них КЧ(В)=5 и выше, а расстояния В-В колеблются в пределах от 1,72 до 1,92 Å. Такие структурные особенности указывают на сильное влияние направленности связи, так как КЧ=5 отвечает правилу октета: КЧ=8- $N$  ( $N = 3$ ). Однако более высокие значения КЧ для некоторых других позиций В в этих структурах отражают вклад металлической составляющей связи.

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

## 9. ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ. ДИСПЕРСИОННЫЕ СИЛЫ

В 1878 г. Я. Ван дер Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами. Силы Ван дер Ваальса действуют также во всех кристаллах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками.

Известно, что при низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок. В твердом состоянии они имеют кубическую гранецентрированную структуру.

Первое удовлетворительное объяснение происхождения сил сцепления в таких кристаллах принадлежит Ф. Лондону (1930). В сильно упрощенном виде оно заключается в следующем. Согласно квантовой механике, электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в результате чего в каждый данный момент система «электрон - ядро» представляет собой мгновенный диполь. Его невозможно измерить экспериментальными методами, поскольку скорость движения электрона намного больше скорости ориентации этого диполя в том электрическом поле, которое обычно применяется на опыте.

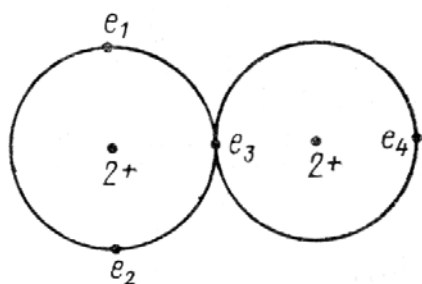


Рис. 43. Схема синхронизации движений электронов соседних атомов гелия

Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит их взаимная ориентация, как показано схематически на рис. 43. На этой схеме видно, что электроны стремятся быть как можно дальше друг от друга не только внутри каждого атома, но и в соседних атомах, чтобы уменьшить

межэлектронное отталкивание. Такая синхронизация движений электронов всегда приводит к тому, что между атомами возникают слабые силы притяжения. В твердых телах с такими связями отсутствуют ограничения, накладываемые направленностью или требованием электронейтральности, и поэтому предпочтительной является по возможности наиболее плотная упаковка.

В отличие от кулоновских сил, которые изменяются по закону  $R^{-2}$ , **дисперсионные силы** притяжения спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален  $R^{-6}$ . Силы отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, их потенциал аппроксимируется функцией  $R^{-12}$ . Дисперсионные взаимодействия слабы, их энергия не превышает нескольких килокалорий. Молекулярные кристаллы легко превращаются в пар. Впрочем, таких кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только дисперсионными силами, очень немного. Поэтому по отношению к этим силам более важно подчеркнуть, что они носят *универсальный* характер и присутствуют всегда, чаще всего в качестве второстепенного вклада.

## 10. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атом водорода, кроме промежуточного положения на шкале электроотрицательностей между металлами и неметаллами, обладает еще двумя особыми свойствами. Его атомный радиус ( $0,37 \text{ \AA}$ ) очень мал, и у него нет внутренних электронов. В предельном теоретическом случае полной ионизации  $\text{H}^+$ , т.е. протон, практически лишается геометрических размеров. В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая межэлектронного отталкивания.

Когда атом водорода связывается с двумя другими атомами, возникает так называемая **водородная связь**. Она в значительной степени ионная, поскольку партнерами водорода являются самые электроотрицательные атомы, которые таким образом несут отрицательный заряд, а водород - положительный. Однако если бы водородная связь была чисто электростатической, то атом водорода должен был бы находиться точно посередине между теми двумя атомами, которые он связывает. На самом деле водородная связь  $\text{A-H}\cdots\text{B}$  обычно характеризуется короткой связью атома  $\text{H}$  с одним атомом и более длинной – с другим.

Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита (рис.44). Каждый из них окружен по тетраэдру четырьмя другими атомами кислорода на расстоянии около  $2,8 \text{ \AA}$ . В результате этого структура льда очень рыхлая: в ней имеются крупные пустоты. (Как известно, плотность льда меньше плотности воды).

Направленный характер водородной связи в структуре льда становится понятным, если обратиться к схеме распределения электронной плотности в молекуле воды. Наблюдаемый угол  $\text{H-O-H}$  в молекуле воды составляет  $104,5^\circ$ ; он близок к тетраэдрическому углу, и поэтому молекулу воды можно представить в виде тетраэдра вокруг атома кислорода, который находится в состоянии гибридизации  $sp^3$  (рис. 45). Две валентные орбитали используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализуются две неподеленные  $L$ -пары электронов.

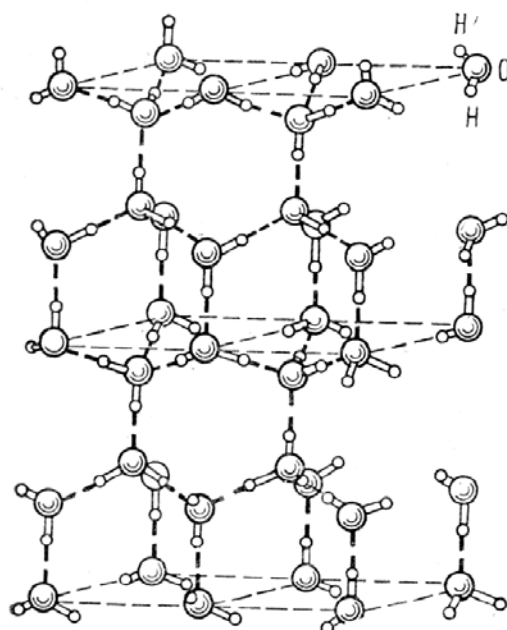


Рис. 44. Структура льда.  
Водородные связи  
показаны пунктиром.

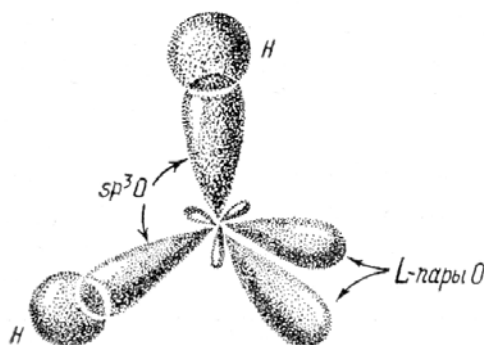


Рис. 45.  $sp^3$ -гибридизация  
кислорода в молекуле  
воды

Тетраэдрическая конфигурация молекулы воды приводит к связям, направленным по тетраэдру к ближайшим соседям, подобно тому как тетраэдрическая  $sp^3$ -гибридизация атома углерода объясняет строение лонсдейлита (гексагональной модификации кубического алмаза).

Как предполагал Л. Полинг еще в 30-х годах, благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере. В частности, структуры многих гипергенных, т.е. образующихся в Земной коре под действием таких агентов выветривания как вода, кислород, уголекислота, и при участии солнечной энергии, минералов включают фрагменты, скрепленные благодаря водородным связям. Два примера таких структур приведены на рис. 46 и 47.



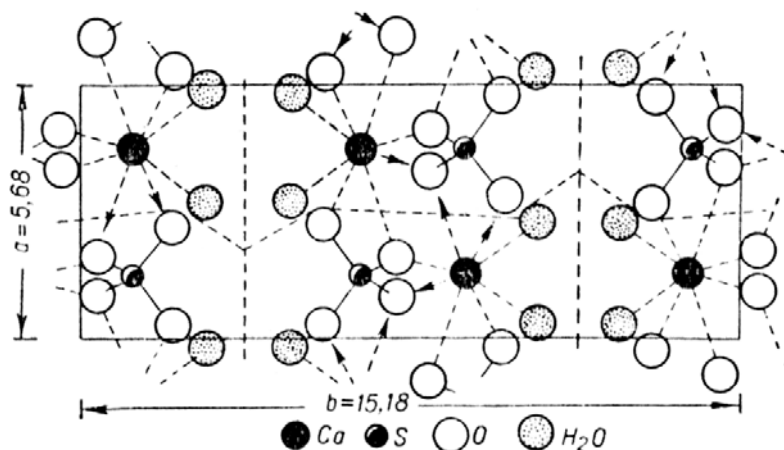


Рис. 46. Структура гипса  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$  в проекции на плоскость 001. Слои с водородными связями между молекулами воды показаны вертикальным пунктиром.

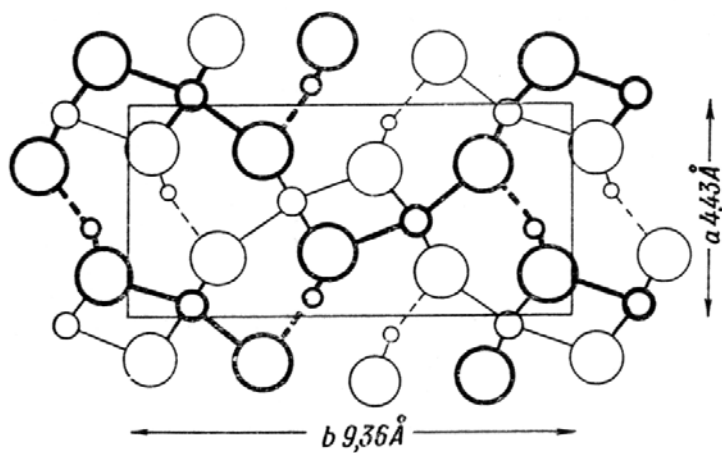


Рис. 47. Структура диаспора  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Крупные кружки – O; средние – Al; мелкие – H. Водородные связи показаны пунктиром

В структуре гипса (рис. 46) водородные связи между молекулами воды соединяют двойные слои из полиэдров  $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$  и отвечают за совершенную спайность вдоль этих плоскостей с водородными связями. В структуре диаспора  $\alpha\text{-AlOOH}$  (рис. 47), в которой кристаллизуются также гетит  $\text{FeOOH}$ , двойные цепи из октаэдров  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  связаны друг с другом кислородными вершинами и сильными водородными связями. В структурах минералов группы гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  слои из октаэдров  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , образующих шестичленные кольца, связаны между собой водородными связями. В структурах бемита  $\gamma\text{-AlOOH}$  и лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  октаэдры  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  связываются ребрами в двойные слои, которые соединяются между собой водородными связями.

## 11. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

Большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, рассмотренное в предыдущих разделах, является отчасти результатом недостаточно глубокой разработки этой области знания. На самом деле природа химической связи едина - это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек. На коротких межатомных расстояниях преобладает отталкивание, на больших - притяжение. Общий вид потенциальной функции связи был изображен на рис. 25 для KCl. Качественно он в одинаковой степени может быть отнесен к любому виду химической связи. Итак, один из наиболее существенных выводов - отсутствие принципиальных различий между отдельными видами связи и возможность непрерывного перехода между всеми предельными случаями: ионной, ковалентной, металлической и остаточной (ван-дер-ваальсовой) связями. При этом остаточная связь примерно на два порядка слабее ионной, ковалентной и металлической и на порядок – водородной.

Характер связи влияет не только на электрические (проводники с металлической связью, полупроводники и диэлектрики – с ковалентной и ионной связями), но и на упругие и пластические свойства твердых тел. Ковалентные кристаллы обычно бывают жесткими и хрупкими, так как направленный характер связей мешает перемещению одного атома вслед за другим при механическом воздействии. Ионные кристаллы гораздо более пластичны, если они чистые (введение примесей и других дефектов может привести к их хрупкости). Электростатические силы в ионных кристаллах – ненаправленные, и поэтому ионы могут перемещаться с места на место, если этому не мешают относительные размеры ионов и пустот в структуре. Металлы оказываются наиболее пластичными, так как связи в них преимущественно ненаправленные, а энергия связи между остовами атомов и «электронной жидкостью» зависит в основном от плотности упаковки, и такая система легко приспосабливается к небольшим локальным отклонениям от строгой регулярности в расположении атомов.

В целом же рассмотренные выше черты сходства и различия химической связи в кристаллах создают необходимую основу для понимания законов построения кристаллической структуры из атомов химических элементов - тех законов, которые устанавливаются кристаллохимией.

## Глава 4. Атомы в кристалле

### 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Еще до того, как свойства многоэлектронных атомов были достаточно точно рассчитаны методами квантовой механики, сведения об их строении были получены путем экспериментального изучения химических соединений, прежде всего кристаллических. Однако полного совпадения свойств свободных атомов и атомов в кристалле не произошло, да его и нельзя требовать. Наоборот, при переходе атома из свободного состояния в связанное все его свойства закономерным образом изменяются. Рассмотрим причины, по которым возникает такое закономерное различие, а также свойства атомов, которые обнаруживаются при исследовании кристалла. Их сопоставление с исходными, принятыми за некий уровень сравнения, дает много содержательной информации о характере химической связи и свойствах кристалла.

### 2. ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

#### А. Атомные радиусы

После открытия М. Лауэ (1912) в течение ряда последующих лет были подвергнуты рентгеноструктурному анализу десятки кристаллов, в основном минералов и металлов. Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В. Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле. Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние. Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S-S в пирите  $\text{FeS}_2$  ( $r_s = 2,05/2 = 1,02 \text{ \AA}$ ). Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из  $\text{ZnS}$ , O из  $\text{ZnO}$  и т. п.). Всего Брэгг определил таким путем размеры около 40 атомов, что дало основание для ряда сопоставлений. Так, оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов ( $r_p = 0,67$ ;  $r_o = 0,65$ ;  $r_{\text{Cl}} = 1,05$ ;  $r_s = 1,02 \text{ \AA}$ ) значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов ( $r_{\text{Na}} = 1,77$ ;  $r_{\text{Mg}} = 1,42$ ;  $r_{\text{Sr}} = 1,95 \text{ \AA}$  и т. д.). 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  $\text{Na}^+\text{F}^-$ , состоящем из двух неоподобных ионов, ион  $\text{Na}^+$  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. Значит, можно ожидать, что **атомные радиусы** должны быть близки к орбитальным радиусам атомов  $r_0$ , которые как раз и измеряют расстояние от ядра до максимума электронной плотности валентной оболочки. Действительно, брэгговский радиус атома Na 1,77 Å близок к его орбитальному радиусу (1,71 Å), радиус Al 1,35 Å почти равен орбитальному (1,31 Å), радиус S немного больше орбитального (1,02 и 0,81 Å соответственно). Используя результаты теоретических вычислений  $r_0$ , которые были закончены к 1964 г., а также межатомные расстояния, измеренные для 1200 кристаллов самых различных типов, 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.

#### Б. 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 перекрытия к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и попытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума.

Обычным результатом рентгеноструктурного анализа являются координаты атомов в кристалле, т. е. данные о межатомных расстояниях, которые следует затем каким-то способом разделить на доли отдельных ионов. Из этих экспериментальных данных можно получить лишь сведения о различии размеров атомов или ионов и о степени их постоянства в пределах некоторой группы соединений. Исключение составляют гомоатомные соединения, т. е. кристаллы простых веществ, для которых задача определения атомного радиуса решается просто (см. предыдущий раздел). А в

общем случае, 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, когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.

Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами. Это предположение действительно подтверждается сопоставлением межатомных расстояний (Å), например, в следующих парах соединений Mg и Mn со структурой типа NaCl: MgO 2,10; MnO 2,24;  $\Delta = 0,14$ ; MgS 2,60; MnS 2,61;  $\Delta = 0,01$ ; MgSe 2,73; MnSe 2,73;  $\Delta = 0,00$ . Из значений  $\Delta$  следует, 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, равным  $R\sqrt{2}$ . Отсюда нетрудно вычислить и радиус аниона как половину этого расстояния: в нашем примере  $r(S^{2-}) = 1,83 \text{ Å}$ ,  $r(Se^{2-}) = 1,93 \text{ Å}$ . Этих значений вполне достаточно для того, чтобы вывести далее полную систему ионных радиусов из некоторой совокупности межатомных расстояний.

В 1926 г. В. М. Гольдшмидт использовал для этих целей данные финского ученого Вазашерны, который разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям рефракции электронной конфигурации ионов. Вазашерна установил, что радиус  $O^{2-}$  равен  $1,32 \text{ Å}$ , а радиус  $F^-$   $1,33 \text{ Å}$ . Для Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести полную систему ионных радиусов, которая в последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась. Наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Пруитта (1970) (Приложение 1-9).

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него Л. Полинг (1927) развил другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как  $Na^+F^-$ ,  $K^+Cl^-$ ,  $Rb^+Br^-$ ,  $Cs^+I^-$ , 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 эффективным зарядам ядра, действующим на внешние электронные оболочки.

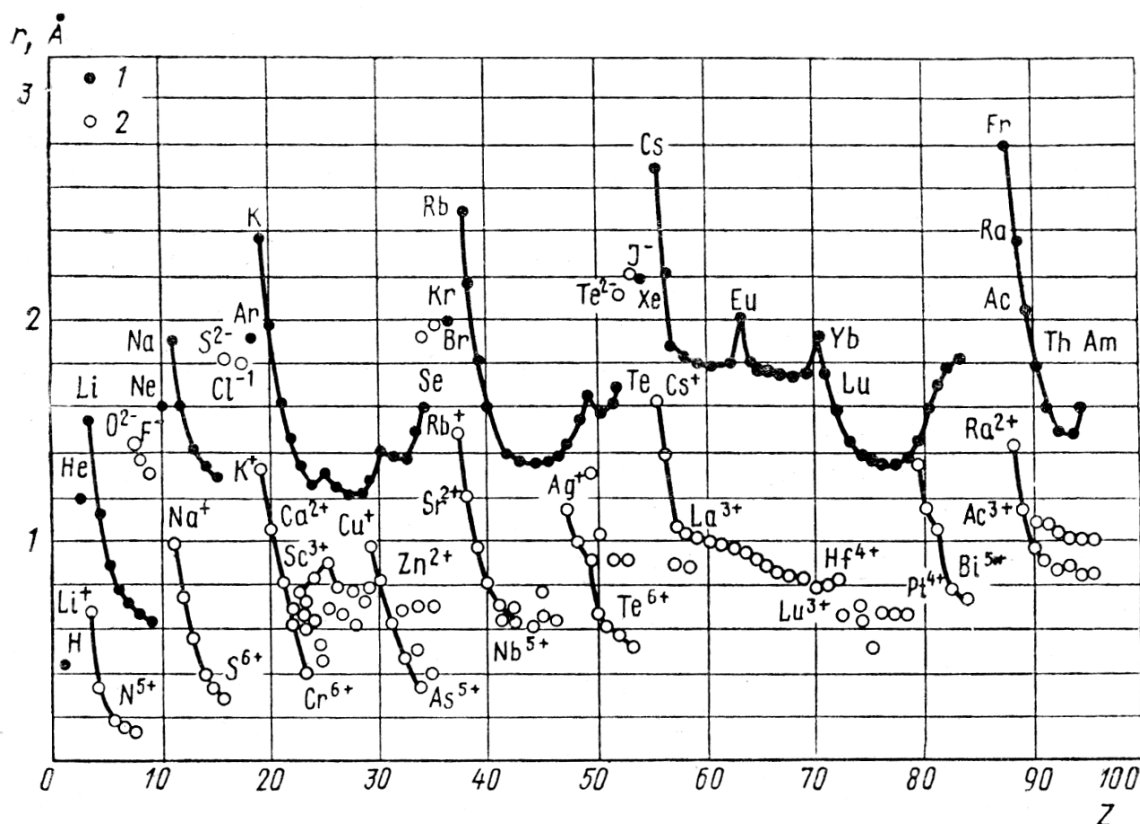


Рис. 48. Периодическая зависимость атомных (1) и ионных (2) радиусов от порядкового номера элемента Z.

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде. В конце прошлого века, в 1987 г. Полинг вспоминал, что, например, в 1920 г. Ланде нашел для иона Г значение радиуса 2,14 Å, через три года Вазашерна определил величину этого радиуса как 2,19 Å, а еще через четыре года он сам нашел для него промежуточное значение 2,16 Å. Это совпадение не могло не произвести большого впечатления на современников и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую объективную реальность. До сих пор остается справедливым и высказывание А. Е. Ферсмана: «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии». Действительно, располагая набором величин порядка сотни - числа химических элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для

кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадной информации.

На рис. 48 показана периодическая зависимость атомных и ионных ( $KЧ = 6$ ) радиусов от порядкового номера элемента. Одна из наиболее характерных черт этой зависимости - 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.) нарушается лишь в семействах переходных металлов, где уменьшение радиусов более медленное. Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов  $TR^{3+}$  было названо В. М. Гольдшмидтом лантаноидным сжатием: радиусы тяжелых лантаноидов ( $Lu^{3+}$ ) почти на  $0,2 \text{ \AA}$  меньше, чем радиусы легких ( $La^{3+}$ ). Размер иона  $Y^{3+}$  оказывается тождественным радиусу  $Ho^{3+}$ , т. е. по геометрическим свойствам он ближе к тяжелым TR, которые поэтому иногда называют «иттриевой» группой в отличие от более легких лантаноидов «цериевой» группы.

Основное значение лантаноидного сжатия состоит в том, что элементы VI периода оказываются очень близкими по размеру к их аналогам по группам V периода. Так,  $Hf^{4+}$  на  $0,02 \text{ \AA}$  мельче, чем  $Zr^{4+}$ ,  $W^{6+}$  на  $0,01 \text{ \AA}$  больше  $Mo^{6+}$ ,  $Ta^{5+}$  и  $Nb^{5+}$  практически одинакового размера. Этот эффект сближает также размеры тяжелых платиноидов (Os, Ir, Pt) с более легкими (Ru, Rh, Pd), Au и Ag и т. д. Он играет большую роль в изоморфизме этих элементов.

Рассматривая внимательно рис. 48, читатель может легко заметить, что в большинстве случаев ход кривой ионных радиусов как бы повторяет аналогичный ход кривой атомных радиусов, со смещением первых вниз по отношению ко вторым. Действительно, по словам Дж. Слейтера (1964), хотя атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, между ними не существует никакого противоречия. Говоря «различные вещи», он имел в виду, что атомные радиусы - расстояния от ядра до максимума перекрывания электронных плотностей ближайших соседей, а ионные радиусы, наоборот, до минимума в электронной плотности по линии связи. Однако, несмотря на это, обе серии радиусов пригодны для приближенного определения межатомных расстояний в кристаллах самого разного типа, так как радиусы электроположительных атомов приблизительно на  $0,85 \pm 0,10 \text{ \AA}$  больше, чем ионные радиусы соответствующих катионов, в то время как радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину меньше, чем их ионные радиусы:  $r_{ат.} - r_{кат.} \approx r_{ан.} - r_{ат.} \approx 0,85 \text{ \AA}$ . Отсюда ясно, что сумма атомных и ионных радиусов для

каждой данной пары элементов должна быть практически одинакова. Например, сумма ионных радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  составляет  $1,02 + 1,81 = 2,83 \text{ \AA}$ , а сумма атомных радиусов Na и Cl:  $1,80 + 1,00 = 2,80 \text{ \AA}$ .

Чтобы правильно пользоваться системой ионных радиусов, необходимо запомнить следующие основные правила.

Во-первых, как давно было замечено, радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ = 6, то для других КЧ следует ввести приближенные поправки: увеличить на несколько процентов радиус при КЧ > 6 и уменьшить его на несколько процентов при КЧ < 6.

Радиус иона весьма сильно зависит от его заряда. Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается. Так, для  $\text{Mn}^{2+}$  он равен  $0,97$  (КЧ = 6), для  $\text{Mn}^{4+}$  -  $0,68$  (КЧ = 6), для  $\text{Mn}^{6+}$  -  $0,41$  (КЧ = 4) и  $\text{Mn}^{7+}$  -  $0,40 \text{ \AA}$  (КЧ = 4).

В Приложении 1-9 для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов – в высоко- (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях. На рис. 49, а и 49, б показаны эмпирические радиусы двух- и трехвалентных 3d-элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.

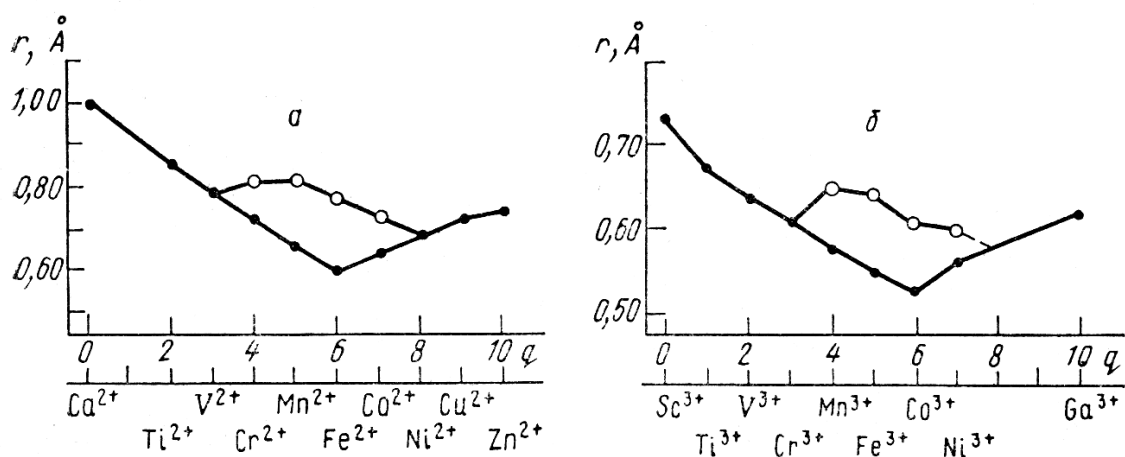


Рис. 49. Эффективные ионные радиусы переходных элементов IV периода: а - двухвалентных, б - трехвалентных, q - число d-электронов. Пустые кружки относятся к высокоспиновому состоянию иона

Можно видеть, что минимумы на нижних кривых приходятся на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  соответственно, т. е. на ионы с шестью d-электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях. С другой стороны, максимумы на верхних кривых приходятся на  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е. ионы с пятью d-электронами, которые в



высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их  $d$ -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях.

Рассмотрим пример иона  $\text{Fe}^{2+}$  в высокоспиновом (пирротин  $\text{FeS}$ ) и низкоспиновом (пирит  $\text{FeS}_2$ ) состояниях. При одинаковом КЧ=6 расстояния Fe - S различны в этих кристаллах: в пирротине 2,45, в пирите - 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) переходного металла в сильном кристаллическом поле.

Чтобы не выйти далеко за границы применимости системы ионных радиусов, приведенных в Приложении 1-9 и на рис. 42 необходимо иметь в виду сильное влияние ковалентности на межатомные расстояния, а значит, и радиусы ионов: с ростом ковалентности (уменьшением  $I_x$ ) разность между наблюдаемой длиной связи и суммой радиусов ионов увеличивается.

#### Г. 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-дер-ваальсовыми радиусами***. Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то такие радиусы близки к соответствующим ионным радиусам. Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся ван-дер-ваальсовы радиусы, и в-д-в радиусы водорода и галогенов действительно очень близки к радиусам следующих за ними элементов нулевой группы.

С помощью в-д-в радиусов молекулы можно представить в виде объемных тел, а кристаллические структуры в виде упаковок этих тел. Оценка длин нормальных контактов между нейтральными молекулами позволяет определить КЧ и плотность упаковки в молекулярных кристаллах. С помощью аппарата в-д-в радиусов можно легко решить ряд вопросов кристаллохимического анализа. В частности, можно судить о возможности или невозможности свободного вращения молекул в кристаллах. 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. Один из наиболее распространенных и известных классов таких молекулярных сит и мембран, находящихся весьма широкое

применение в практике, представляют цеолиты. В структурах этих минералов и их синтетических аналогов имеются более или менее обширные каналы, образованные кольцами из  $n$  сцепленных между собой кислородными вершинами  $\text{SiO}_4$  - тетраэдров. Если принять в-д-в радиус кислорода равным  $1,4 \text{ \AA}$ , то можно легко вычислить диаметр  $D$  окна в зависимости от  $n$ :

$n$	4	5	6	8	10	12
$D, \text{ \AA}$	1,2	2,0	2,8	4,5	6,3	8,0

Очевидно, величины  $D$  определяет размер атомов (ионов) и молекул, способных проникать в каналы структуры того или иного цеолита.

### 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ» РАДИУСЫ АТОМОВ

Как уже говорилось, с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллохимик получает основные сведения об атомном строении кристалла - координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа и т. п. Из них он делает выводы о свойствах атома в кристалле, о его размерах, форме, характере химической связи и др.

Однако рентгеноструктурный анализ способен, кроме этого, дать и сведения о распределении электронной плотности, в том числе о распределении валентных электронов в кристалле. Так, он подтвердил информацию о том, что между ионами имеется хорошо выраженный минимум электронной плотности. Расстояние от ядра атома до минимума электронной плотности часто называют *радиусом наилучшего разделения*, а иногда «*физическим или кристаллическим радиусом*».

Анализ экспериментальных значений кристаллических радиусов ( $r_{\text{кр}}$ ) показал, что  $r_{\text{кр}}$  щелочных и щелочноземельных катионов приблизительно на  $0,2 \text{ \AA}$  больше, а анионов - на эту же величину меньше, чем классические ионные радиусы  $r_{\text{и}}$ . Это указывает на расширение катионов и сжатие анионов в кристаллическом потенциале, природу которого нетрудно понять из следующих рассуждений.

Представим себе, что некий свободный ион перенесен в подготовленную для него пустоту в ионном кристалле. Останется ли электронное строение этого иона без всяких изменений? Очевидно, ответ отрицательный, в электронном строении иона произойдут определенные изменения.

Действительно, катион в кристалле попадает в центр отрицательного потенциала, создаваемого всеми другими ионами структуры, а анион - в подобное поле положительного потенциала. Вследствие этого все электроны катиона будут как бы «выталкиваться» кристаллическим полем наружу, т.е. дестабилизироваться (уменьшать свою энергию), а электроны аниона, наоборот, будут как бы «втягиваться» полем вовнутрь. Это означает, что катион в кристалле будет увеличиваться в размере («расширяться») по сравнению со свободным состоянием, а анион, наоборот, уменьшаться («сжиматься»). Этот эффект, предсказанный К. Фаянсом еще в 1924 г., позже неоднократно был подтвержден квантовомеханическими расчетами.

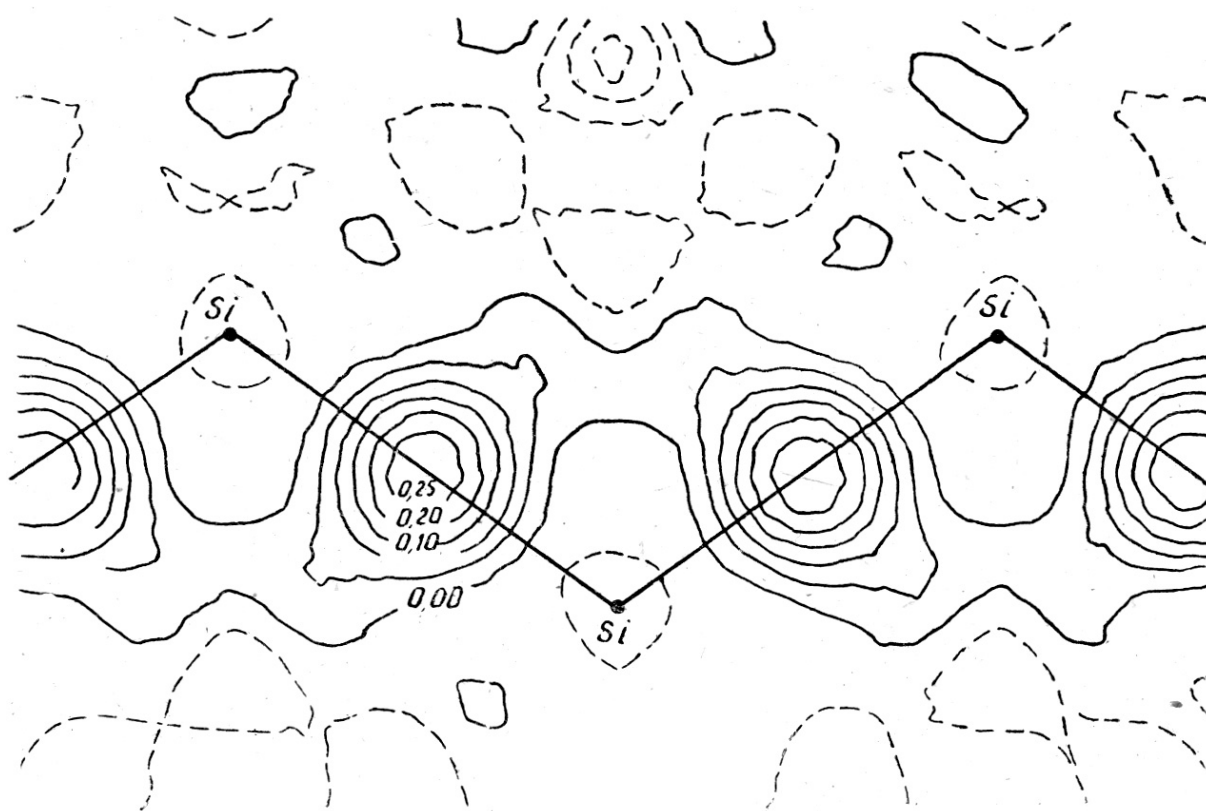


Рис. 44. Сечение ДЭП в кристалле кремния.

Еще одним важным следствием стабилизации аниона и дестабилизации катиона в электростатическом поле является принципиальная возможность существования многозарядных анионов в кристалле. Как известно, ни один атом не обладает средством ко второму и тем более третьему электронам, т. е. в свободном состоянии невозможны анионы типа  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$  и т. п. Однако в электростатическом поле, которое «сжимает» анион, т. е. стабилизирует все его орбитали, включая и самые внешние, это становится возможным.

Кристаллические радиусы переходных металлов, таких, как  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ , еще больше (на 0,3-0,4 Å) отличаются от  $r_{и}$ . Это, вероятно, отражает и влияние ковалентности на радиусы ионов, в результате которого их размеры приближаются к атомным радиусам  $r_{А}$ .

Важным результатом рентгеноструктурного анализа является картина распределения деформационной электронной плотности (ДЭП), которая определяется как разность между наблюдаемым распределением и суммарной плотностью сферически симметричных атомов, колеблющихся таким же образом, как и атомы в кристалле. На рис. 44 изображена деформационная электронная плотность (ДЭП) кристалла кремния в плоскости Si - Si связей. Хорошо видны островки положительной плотности как раз посередине между соседними атомами.

#### 4. ЭФФЕКТИВНЫЕ 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. И такой вопрос впервые был поставлен еще на заре рентгеноструктурного анализа, в 1926 г., В. Л. Брэггом при расшифровке структуры берилла. На построенных им картах полной электронной плотности можно было выделить области, примыкающие к атомам Al, Si, а затем оценить числа электронов, принадлежащих каждой из этих областей. Так, Брэгг нашел, 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. Разность между числом электронов, реально принадлежащих окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют **эффективным зарядом атома**. Таким образом, эффективный заряд Si в берилле оказался близким к +1,5, Al - к +1,6, O - к -1,0.

Конечно, эти работы имеют сейчас чисто исторический интерес, так как техника и методика рентгеноструктурного анализа в те времена далеко еще не достигла необходимого для таких исследований уровня. Через несколько десятилетий кристаллохимии уже на другом методическом уровне вернулись к этой проблеме. Особенно точными оказались результаты рентгеноструктурного изучения эффективных зарядов атомов в кварце  $SiO_2$ , берлините  $AlPO_4$  и корунде  $Al_2O_3$ , полученные недавно швейцарскими и американскими учеными. Так, из ДЭП кварца для Si и O были

определены заряды +1,22 и -0,61 соответственно, для изоструктурного ему берлинита: Al +1,4, P +1,0, O -0,6. В корунде атомы Al и O характеризуются соответственно следующими значениями зарядов: +1,32 и -0,88

Отметим, что помимо прямых рентгеноструктурных методов существует и большое количество косвенных, методов определения эффективных зарядов атомов. Для полуэмпирической оценки эффективных зарядов привлекаются термодимические свойства (теплоты образования, сублимации и т. п.), дипольные моменты молекул, диамагнитная восприимчивость, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие константы, рефракция, термическое расширение, ИК-спектры поглощения и отражения, химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов, константы сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, химические сдвиги в мессбауэровских спектрах, время аннигиляции позитронов.

Следует поставить вопрос о точности методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления между собой результатов различных методов. Недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» следует из определения, которое было дано выше. Она связана с присутствием в таком определении слов «окрестность», «область» атома. 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.

Таблица 2. Сравнение эффективных зарядов Zn и S в ZnS, полученных различными методами

Атом	Эффективный заряд, $e$	Метод
Zn	0,52	метод Сцигетти (диэлектрические свойства)
	0,85	ИК-спектры поглощения
	0,68	пьезоэлектрические константы
	0,51	тепловая ионизация примесей
	0,8	спектры ЭПР примесных ионов
S	-0,85, -0,66, -0,55	различные способы анализа рентгеновских эмиссионных спектров
В среднем: 0,67 (Zn); -0,67(S)		

Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов. Для иллюстрации этого утверждения приведем сводку зарядов Zn и S в сфалерите ZnS,

полученных разными методами (табл. 2). Эти данные указывают на согласие различных методов определения зарядов в пределах обычной погрешности 0,1-0,2  $e$ , которая свойственна большинству методов.

#### 5. СЖИМАЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ИОНОВ В КРИСТАЛЛЕ.

Отметим, что сжимаемости катионов в целом значительно меньше по величине, чем сжимаемости анионов. Так, сжимаемость мелкого  $\text{Li}^+$  почти на порядок (в 8 раз) меньше сжимаемости самого маленького из анионов  $\text{F}^-$  и в 15 раз меньше, чем сжимаемость крупного  $\text{I}^-$ . Даже крупный  $\text{Cs}^+$  несколько менее сжимаем, чем  $\text{F}^-$ , а почти столь же крупный  $\text{Ba}^{2+}$  в два раза менее сжимаем, чем мелкий анион  $\text{O}^{2-}$ . Таким образом, на основании этих результатов можно заключить, что сжимаемость кристалла определяется, в основном, сжимаемостью входящих в его состав анионов.

Известной формулой Лоренц - Лорентца поляризуемость  $\alpha$  (рефракция  $R$ ) некоторого вещества связана с показателем преломления  $n$ :

$$R = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (4/3)\pi N\alpha. \quad (17)$$

Для ковалентного кристалла или металла отыскание экспериментальных значений  $\alpha_i$  не представляет трудностей, как и установление их радиуса. Рефракцию кристалла нужно просто разделить на число атомов в мольном объеме. Значения  $\alpha$  для нейтральных атомов даны в Приложении 1-2.

На близость поляризуемости и объема молекулы (атома) было впервые указано еще Г. Лорентцем в 1879 г. В 50-х годах прошлого века было обнаружено, что существует прямая пропорциональность между поляризуемостью атома в ковалентных и металлических кристаллах и кубом его ковалентного радиуса:  $\alpha_K = dr_K^3$ . Действительно, поскольку основной вклад в электронную поляризуемость дают электроны внешней наименее прочно связанной оболочки, то атом, в первом и достаточно грубом приближении можно рассматривать как классическую проводящую сферу, поляризуемость которой пропорциональна кубу радиуса этой сферы. Отклонения от этого правила обусловлены эффектами расширения катионов и сжатия анионов в кристалле. Особенно сильно этот эффект отражается на размерах (объемах) анионов и их поляризуемости.

Согласно Куртису и Вильсону существует линейная зависимость вида:

$$\alpha = \alpha_0 - k \ln R^{-2}, \quad (18)$$

где  $\alpha_0$  - поляризуемость свободного иона,  $R$  – межатомное расстояние. Это уравнение получено на основе предположения, что на анион действует электростатический потенциал со стороны кристаллической решетки. Таким образом, поляризация свободного аниона  $\alpha_0$  может быть найдена из уравнения (18) при  $R \rightarrow \infty$ .

На рис. 45 показана зависимость анионной поляризуемости от  $R^{-2}$  для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов. Можно видеть, что  $\ln \alpha_i$  действительно практически линейно зависят от  $R^{-2}$ . Экстраполяция на очень большие расстояния  $R^{-2} \rightarrow 0$  дает следующие оценки  $\alpha_i^0$ : 1,83; 4,67; 6,13 и 9,16 Å<sup>3</sup> для «свободных» F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>, соответственно.

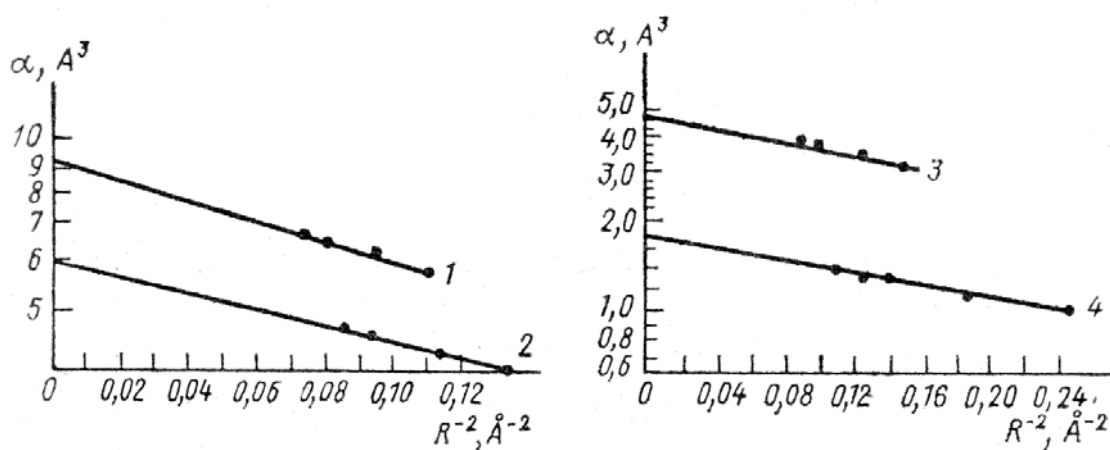


Рис. 45. Поляризуемость анионов в щелочных галогенидах как функция силы электростатического поля: 1 - йодиды, 2 - бромиды, 3 - хлориды, 4 - фториды. Значения  $\alpha$  даны в логарифмической шкале.

Необходимо также иметь в виду про огромное различие в поляризуемостях аниона и нейтрального атома. Сравните, например,  $\alpha(\text{H}^-) = 31,4$  и  $\alpha(\text{H}) = 0,66 \text{ Å}^3$ ;  $\alpha(\text{F}^-) = 2,2$  и  $\alpha(\text{F}) = 0,6 \text{ Å}^3$ . Особенно велика эта разница для катионов: например,  $\alpha(\text{Li}^+) = 0,028$ ;  $\alpha(\text{Li}) = 24,3 \text{ Å}^3$ . Следовательно, даже очень малая доля ковалентности связи должна внести существенные коррективы в распределение общей поляризуемости кристалла между катионом и анионом. Поскольку поглощение световых волн кристаллом поляризует электронные оболочки атомов, то собственная окраска кристалла сильно зависит от ионности-ковалентности. Так, если ионные хлориды и бромиды прозрачные, то более ковалентные сульфиды и теллуриды обычно непрозрачны.