

Кристаллохимические радиусы

Несмотря на разнообразие типов химических связей и структур, при одинаковом типе и порядке связи расстояние d_{AB} для данной пары атомов выдерживается в разных структурах с точностью порядка 0,05–0,1 Å. Это позволяет в первом приближении приписать атомам для того или иного типа связей между ними приблизительно постоянные «размеры» – **кристаллохимические радиусы**.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ – размерные характеристики атомов, отвечающие определенному типу связи и основанные на классическом представлении о связанных атомах как соприкасающихся шарах.

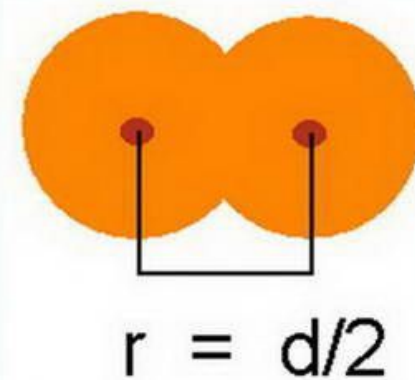
Главное свойство кристаллохимических радиусов – воспроизводить при суммировании длины соответствующих химических связей (**аддитивность** радиусов).

В соответствии с основными типами химической связи различают четыре системы кристаллохимических радиусов: ионные, ковалентные, металлические и ван-дер-ваальсовы.

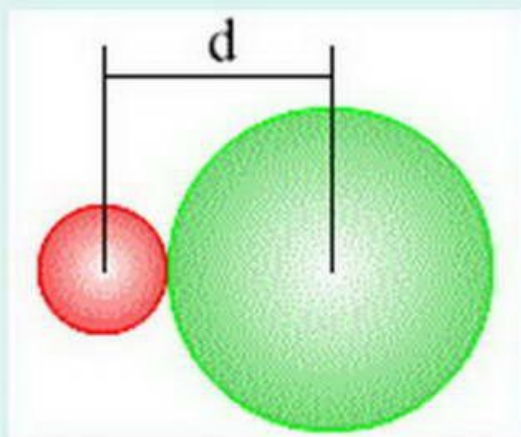
Атомные и ван-дер-ваальсовы радиусы

Атомные радиусы (пм)																	
H 37																	He 31
Li 152	Be 112	Ковалентные и металлические радиусы часто объединяют в единую систему атомных радиусов.										B 85	C 77	N 75	O 73	F 72	Ne 71
Na 186	Mg 160											Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 100	Ar 98
K 227	Ca 197	Sc 162	Ti 147	V 134	Cr 128	Mn 127	Fe 126	Co 125	Ni 124	Cu 128	Zn 134	Ga 135	Ge 122	As 120	Se 119	Br 114	Kr 112
Rb 248	Sr 215	Y 180	Zr 160	Nb 146	Mo 139	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 151	In 167	Sn 140	Sb 140	Te 142	I 133	Xe 131
Cs 265	Ba 222	La 187	Hf 159	Ta 146	W 139	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 138	Au 144	Hg 151	Tl 170	Pb 146	Bi 150	Po 168	At 140	Rn 140
Fr 270	Ra 220	Ac --	Rf --	Db --	Sg --	Bh --	Hs --	Mt --	Uun --	Uuu --	Uub --	113 --	Uuq --	115 --	116 --	117 --	118 --

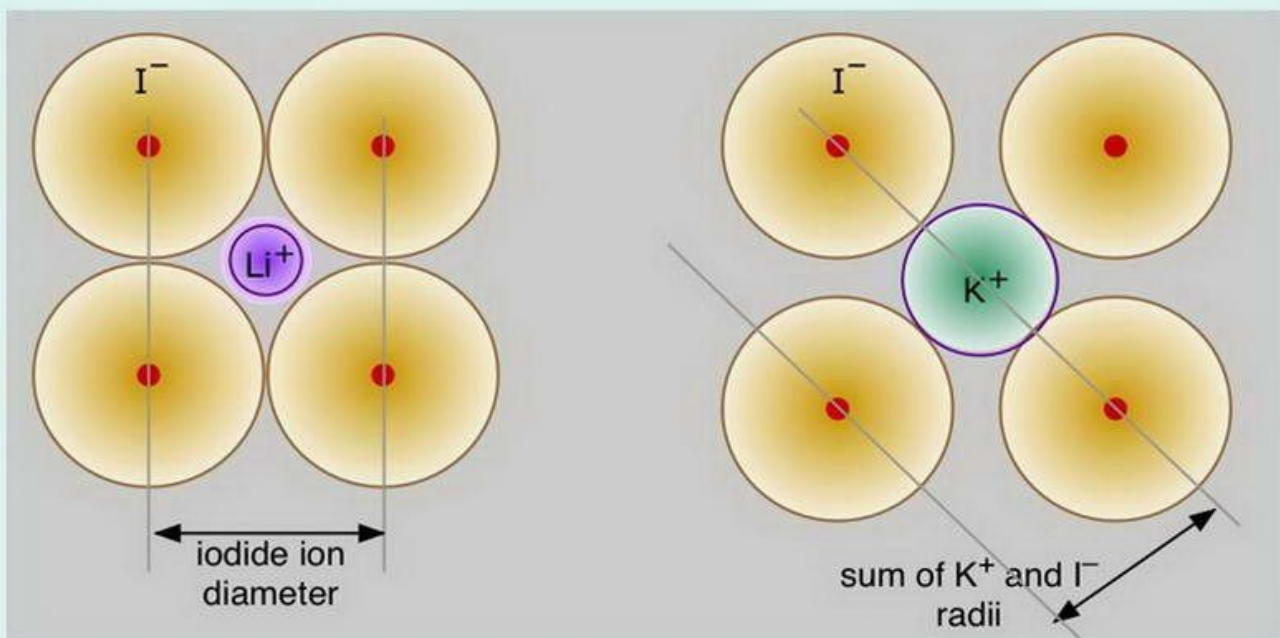
Атомные и ван-дер-ваальсовы радиусы можно определить, разделив пополам межатомные расстояния, соответствующие связям между одноименными атомами, например, C–C, Al...Al, Cl–Cl, S...S и т.д. Кроме того, в таблицах атомных радиусов учитывают и зависимость длины связи как от ее кратности, так и от числа ближайших соседей.



Ионные радиусы



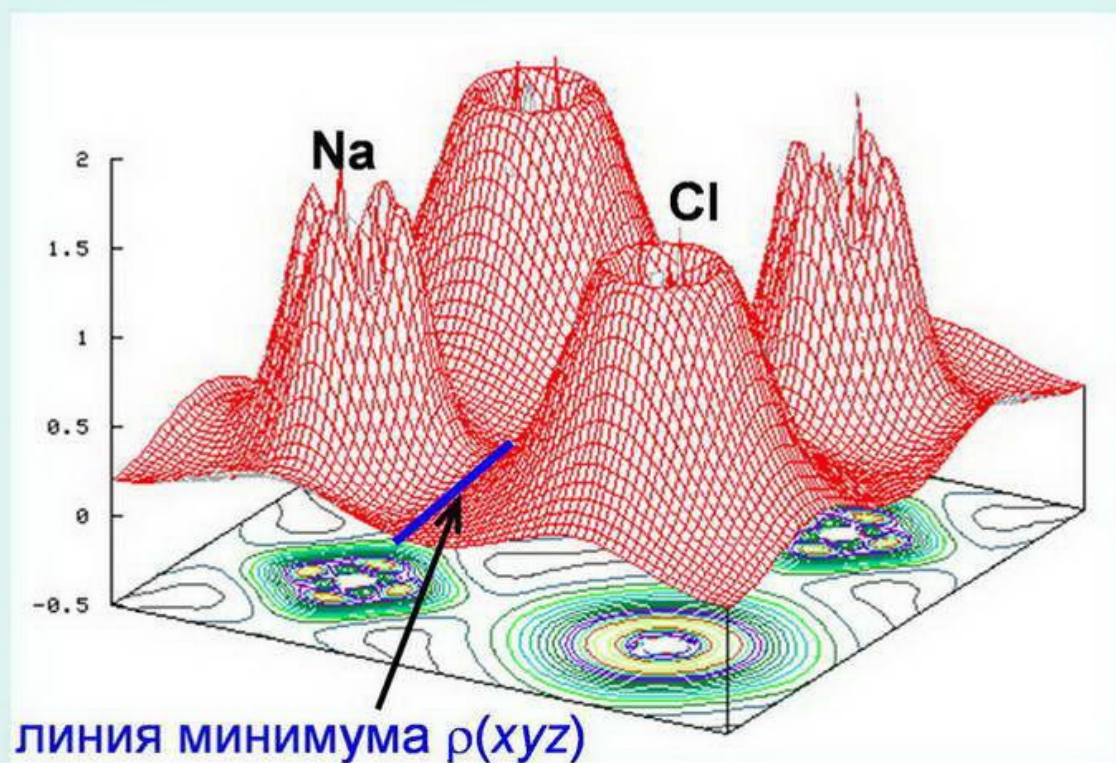
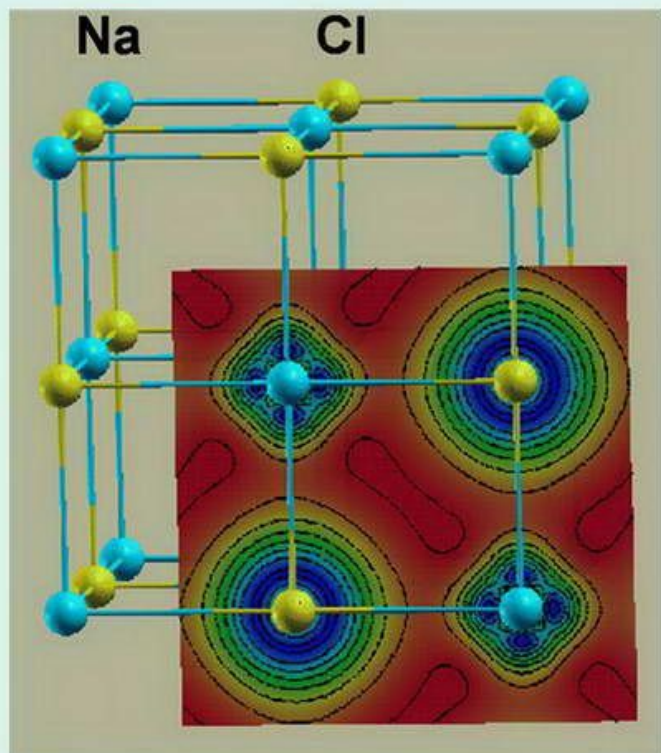
$$d = r(\text{кат}) + r(\text{ан})$$



Прямое определение радиуса I^- из структуры LiI и определение радиуса K^+ из структуры KI

Задача построения системы **ионных радиусов** более сложна, т.к. катион и анион различаются по радиусам, а известна только их сумма, т. е. межатомное расстояние. Ранее такую трудность обходили путем независимого определения некоторых **опорных радиусов** анионов (например, O^{2-} или I^-), которые далее использовали для нахождения катионных радиусов.

Ионные радиусы



Электронная плотность $\rho(xyz)$ в структуре NaCl

Сейчас *опорные радиусы* ионов можно измерить экспериментально, беря расстояния от их центров до точки минимума электронной плотности на линии катион–анион (*физические ионные радиусы*). На этих данных построена наиболее широко используемая система *физических ионных радиусов по Шеннону*.

Ионные радиусы



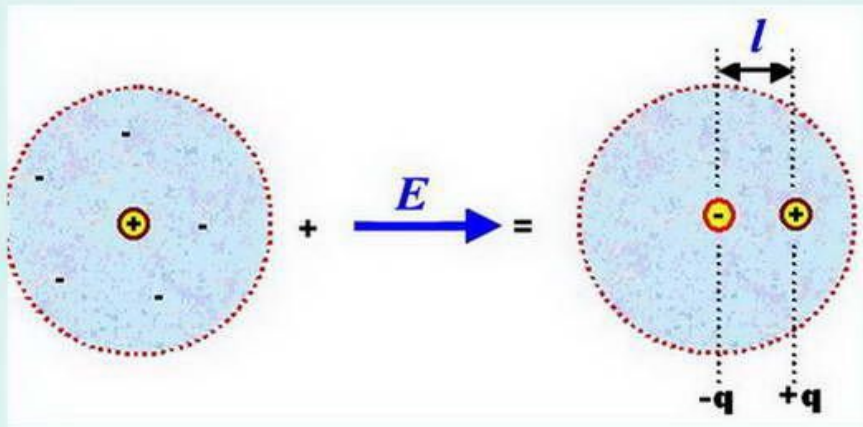
Фрагмент системы ионных радиусов (пм), коричневым показаны размеры исходных атомов

1. Радиусы изозарядных ионов увеличиваются с возрастанием атомного номера внутри одной подгруппы Периодической системы.
2. Радиусы уменьшаются с увеличением Z по ряду изоэлектронных ионов ($\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Si}^{4+}$ или $\text{N}^{3-} - \text{O}^{2-} - \text{F}^-$).
3. Радиусы изозарядных катионов лантаноидов и актиноидов уменьшаются с увеличением Z (**лантаноидное** и **актиноидное сжатие**).
4. Ионный радиус уменьшается с возрастанием степени окисления атома.
5. Радиусы ионов возрастают с ростом КЧ.
6. Радиус катиона в высокоспиновом состоянии больше, чем в низкоспиновом.

Поляризация

Поляризация электронных оболочек – их деформация во внешнем электрическом поле, приводящая к несовпадению центров тяжести положительного и отрицательного зарядов.

Поляризация вносит решающий вклад в водородную связь и ван-дер-ваальсовы силы, объясняет постепенный переход от ионной к ковалентной связи. В кристалле каждый атом или ион находится в *анизотропном электрическом поле*, что приводит к несовпадению центров тяжести положительного и отрицательного зарядов, т.е. к образованию диполя.



$$\mu = \alpha \cdot E = Z \cdot e \cdot l$$

Здесь μ – наведенный дипольный момент, E – напряженность поля, $Z \cdot e$ – заряд иона, l – длина диполя, α – коэффициент поляризации (**поляризуемость**) иона, который тем больше, чем легче ион (атом) деформируется.

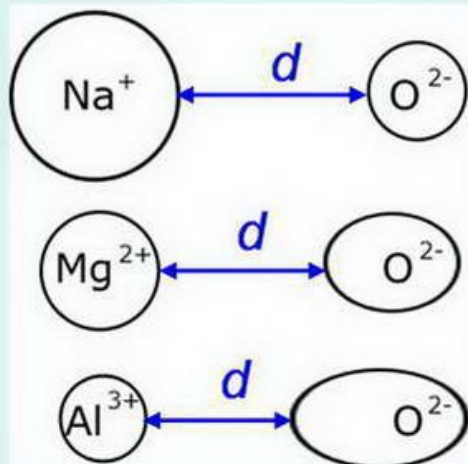
Закономерности поляризации



К. Фаянс
(1887-1975)

Для поляризации ионов в кристалле установлены следующие закономерности (**правила Фаянса, 1923**):

1. Поляризуемость аниона тем больше, чем больше его радиус.
2. Поляризующее действие катиона тем больше, а его поляризуемость тем меньше, чем больше его заряд и меньше радиус.
3. Чем ближе электронная оболочка атома к оболочке инертного газа, тем меньше поляризационные эффекты.



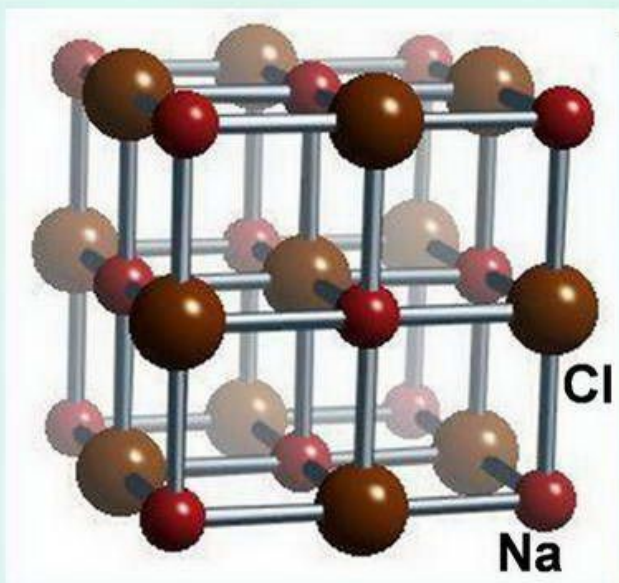
Под действием поляризации электронные оболочки атомов и ионов сминаются, электронная плотность аниона смещается к катиону, **растёт ковалентность связи**. Это приводит к уменьшению расстояний катион-анион и постепенному переходу от типично ионных структур (с высокими КЧ) к типично ковалентным (с низкими КЧ).

Влияние поляризации на структуру

Галогениды натрия

Галогениды серебра

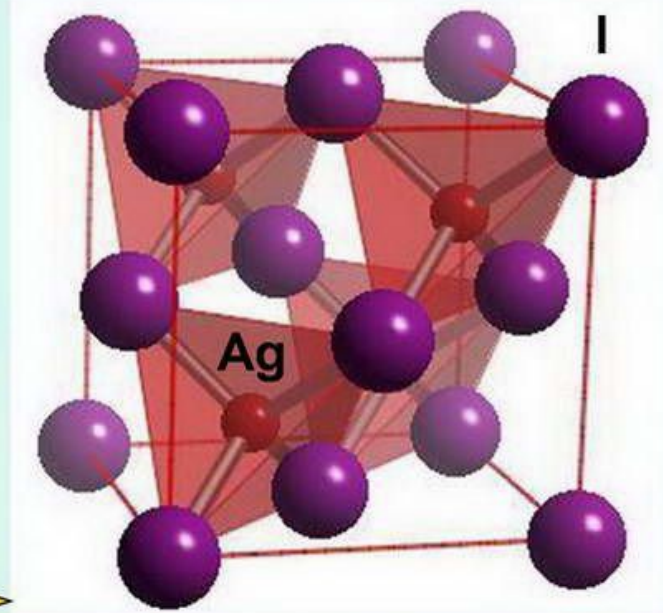
NaX	$r(\text{Na}-X)$	$r_{\text{Na}} + r_X$	Δr	AgX	$r(\text{Ag}-X)$	$r_{\text{Ag}} + r_X$	Δr
NaF	2,32	2,35	0,03	AgF	2,46	2,48	0,02
NaCl	2,82	2,83	0,01	AgCl	2,77	2,96	0,19
NaBr	2,99	2,98	-0,01	AgBr	2,89	3,11	0,22
NaI	3,24	3,22	-0,02	AgI	2,99	3,35	0,36



Структура NaCl (КЧ = 6)

Структуру типа NaCl имеют галогениды Li, Na, K, Rb, CsF, AgF, AgCl, AgBr

Структуру типа ZnS имеют α -AgI и галогениды Cu(I)



Структура γ -AgI (КЧ = 4)

Энергия сцепления кристалла

Энергия сцепления кристалла равна энергии образования кристалла из бесконечно разреженного газа атомов, ионов или молекул.

Устойчивость кристалла определяется энергией разрыва его самых слабых связей: например, для того, чтобы разрушить органический кристалл, достаточно разорвать его ван-дер-ваальсовы или водородные межмолекулярные связи. Если же связи одного типа, их нужно разорвать по всему кристаллу.

Если рассмотреть наиболее простой случай ионного кристалла, то его в первом приближении можно рассматривать как трёхмерную решётку точечных зарядов – катионов и анионов.

Энергию образования ионного кристалла (энергию решётки) измеряют относительно бесконечно разреженного газа ионов. Энергия ионной решётки зависит от зарядов ионов, катион-анионных расстояний и типа кристаллической структуры.

Энергия ионной решётки

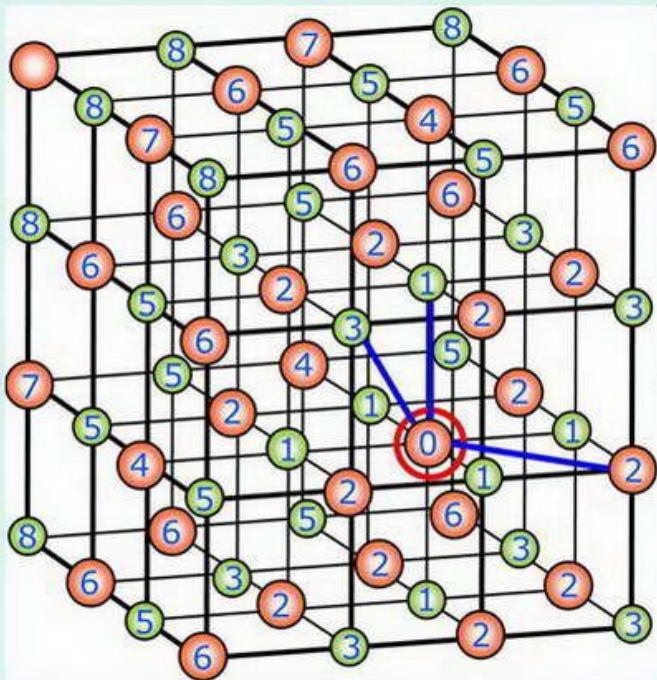
В **энергию решётки U** основной вклад вносят *электростатические силы* и *некулоновские силы отталкивания*:

$$U = -a/R + b \cdot \exp(-R/\rho),$$

где R – кратчайшее расстояние катион-анион; a, b, ρ – константы.

(уравнение Борна-Майера)

Константа a связана с энергией электростатического взаимодействия катионов M^{Z+} и анионов X^{Z-} , рассчитанной для всего кристалла. Для двух ближайших ионов сила притяжения равна $\varphi = -Z^+Z^-e^2/R$.



Чтобы просуммировать остальные члены, нужно знать тип структуры. Например, в структуре **NaCl** каждый ион на расстоянии $R = a/2$ окружают 6 ближайших ионов (**0–1**) противоположного знака, на расстоянии $R\sqrt{2} = a\sqrt{2}/2$ имеются 12 ионов того же знака (**0–2**), затем 8 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{3} = a\sqrt{3}/2$ (**0–3**) и далее по другим координационным сферам.

«Десмическая» классификация структур

Гомодесмической называется структура, в которой все атомы связаны равноценными химическими связями одного типа (обычно близкой длины).

Гомодесмическими являются структуры алмаза, NaCl, ZnS, CaF₂, металлов, инертных газов.

Гетеродесмической называется структура, в которой атомы связаны химическими связями различного типа (различной прочности) и/или длины.

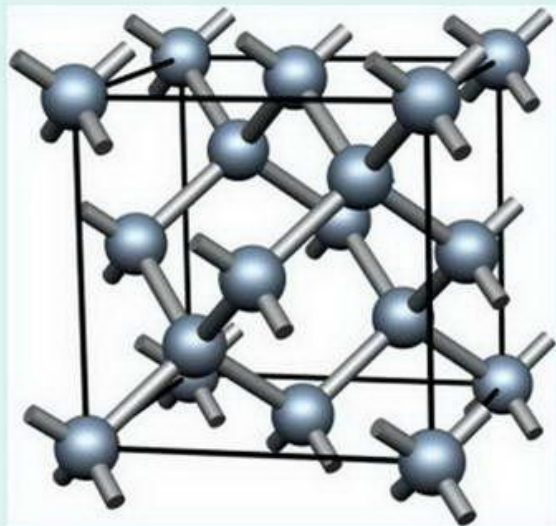
В гетеродесмических структурах можно выделить **структурные единицы** кристалла – устойчивые группы атомов, связанных наиболее прочными связями (обычно ковалентными), которые способны переходить из одной структуры в другую.

Конфигурация структурных единиц кристалла и их взаимное расположение определяют характерные черты строения кристалла – **мотив структуры**.

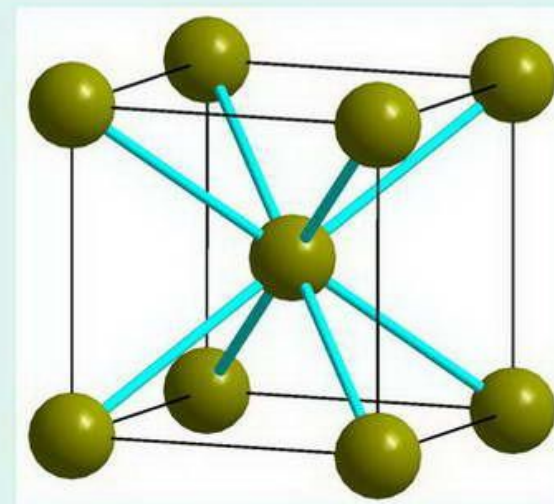
Мотивы структур

Мотив структуры	Особенности	Примеры
Координационный (гомодесмический)	Бесконечная трехмерная сетка равноценных связей	Алмаз, металлы, кристаллы инертных газов, NaCl, ZnS, CaF ₂ , кварц
Островной	Отдельные конечные ионы, молекулы, комплексы с более слабыми связями между ними	O ₂ , CO ₂ , нафталин, мочеви́на, NH ₄ NO ₃ , [Pt(NH ₃) ₄][PtCl ₄] (соль Магнуса)
Цепочечный	Прочно связанные полимерные цепи, ленты или волокна	Полиэтилен, серый селен, пироксен MgSiO ₃ , BeCl ₂ , асбест, β-H ₂ C ₂ O ₄
Слоистый	Бесконечные слои из прочно связанных атомов с более слабыми связями между ними	Графит, мышьяк, CdI ₂ , слюда, H ₃ BO ₃
Каркасный	Трёхмерная сетка наиболее прочно связанных атомов с неравноценными связями вне или внутри каркаса	Перовскит CaTiO ₃ , цеолиты, берлинская лазурь, лед, AlPO ₄ , Cu ₂ O

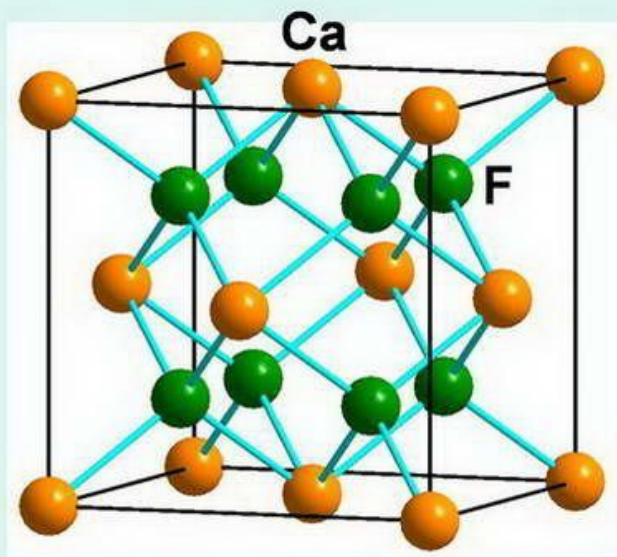
Координационные структуры



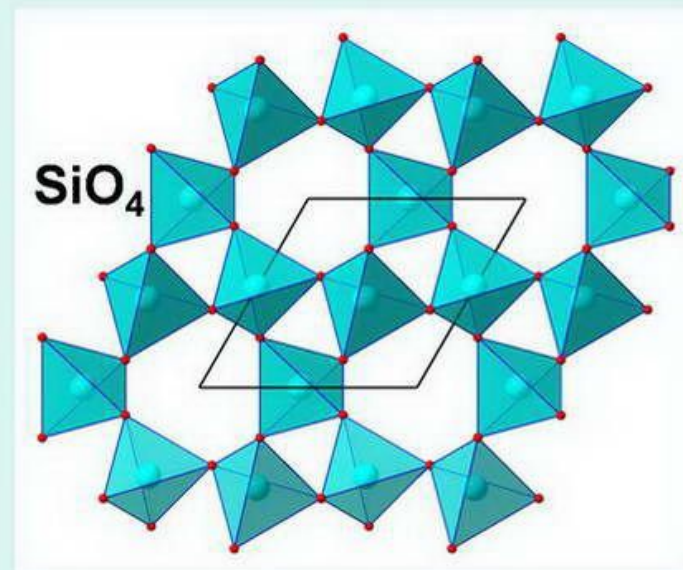
алмаз



α -железо

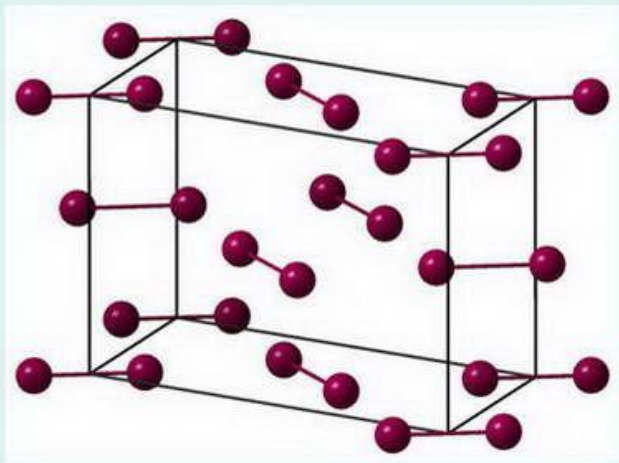


флюорит CaF_2

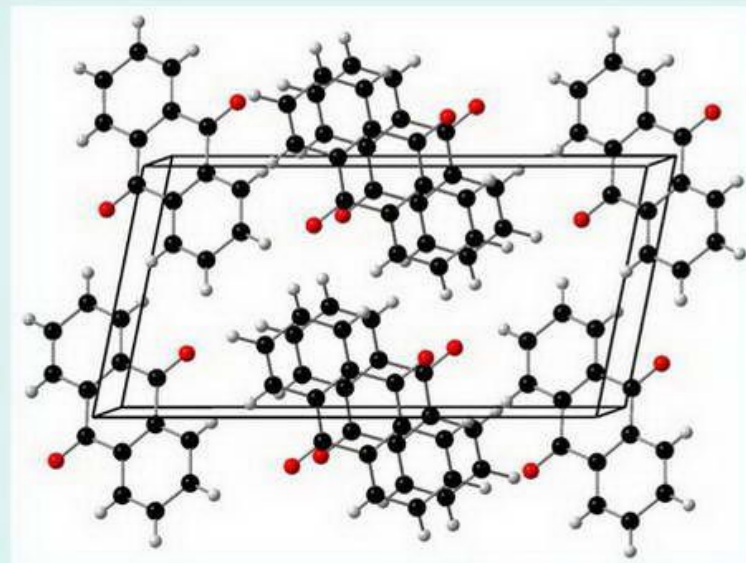


α -кварц SiO_2

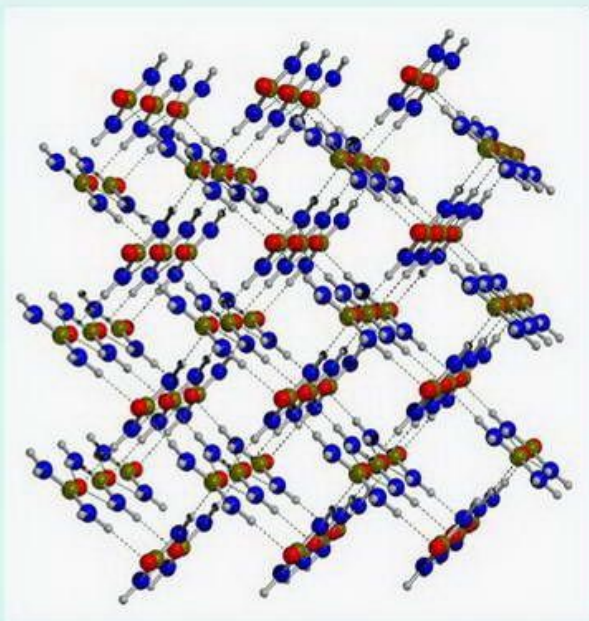
Островные структуры



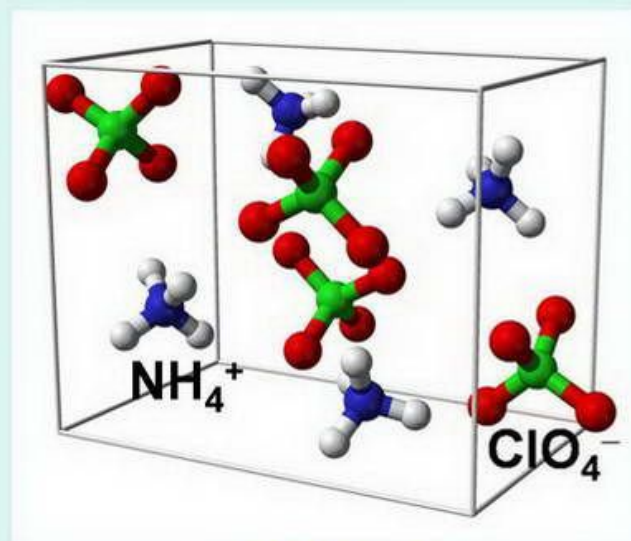
иод I₂



антрахинон C₁₄H₈O₂

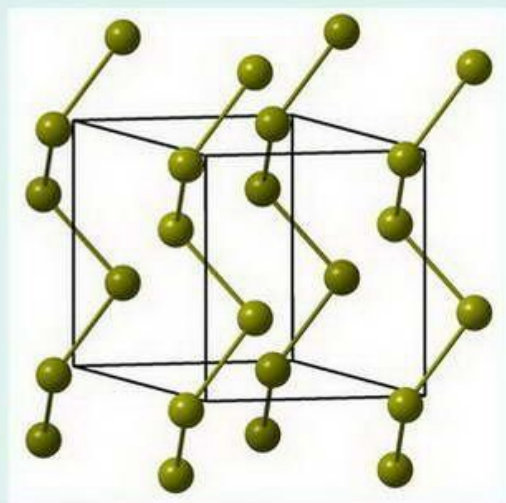


мочевина CO(NH₂)₂

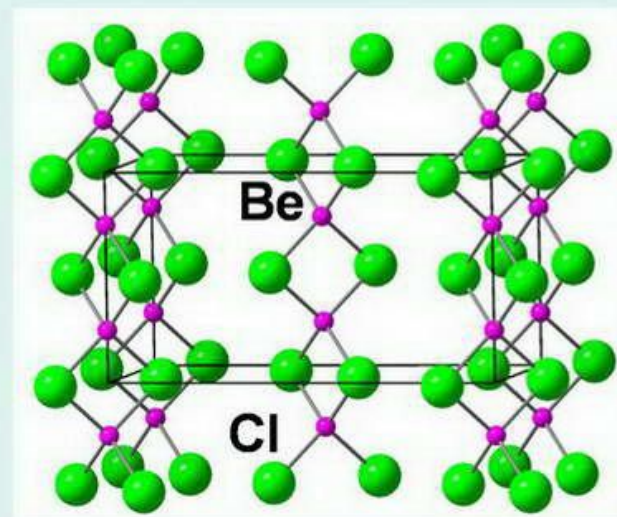


NH₄ClO₄

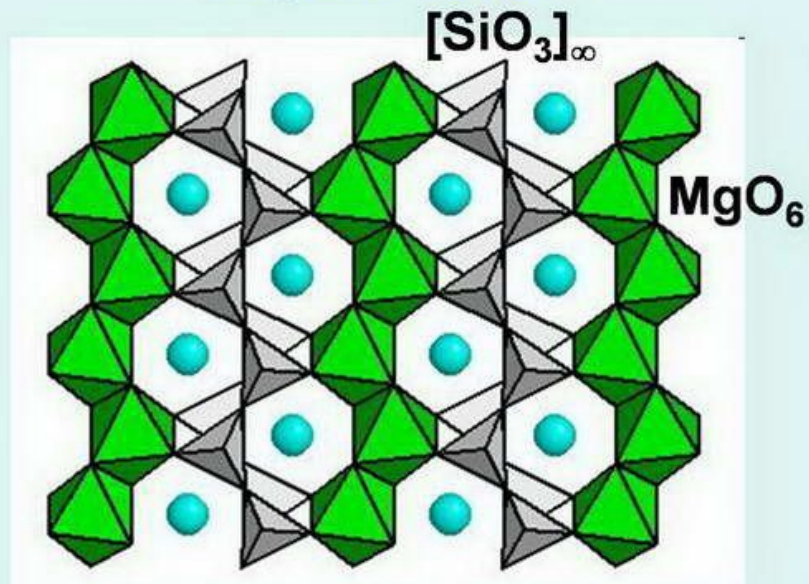
Цепочечные структуры



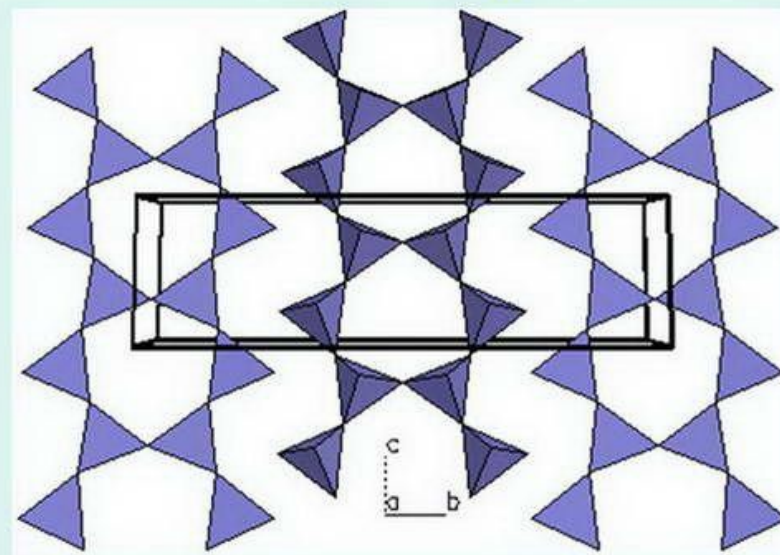
серый селен



BeCl₂

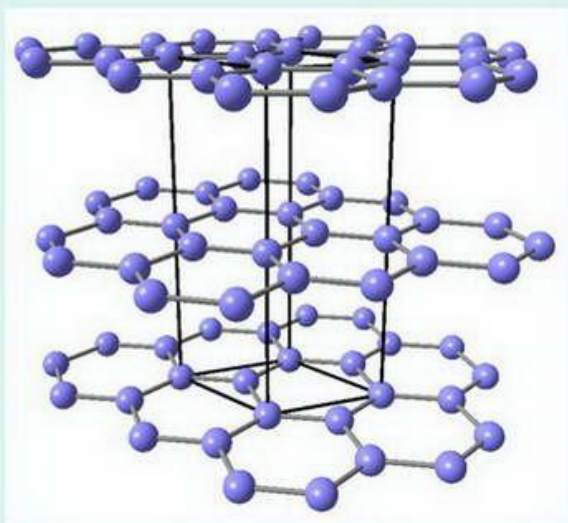


одиночные цепочки $[\text{SiO}_3]_{\infty}$
в энстатите MgSiO_3

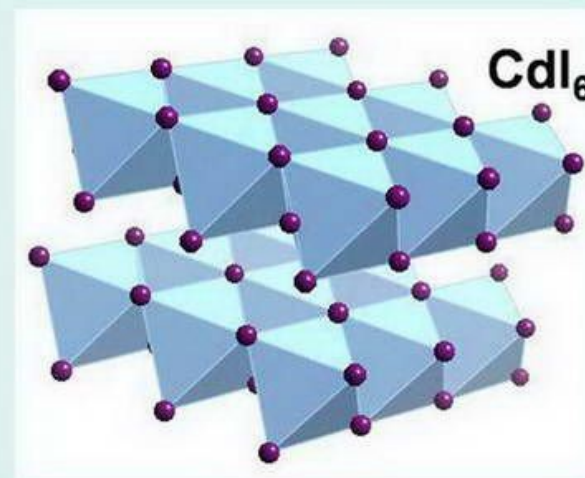


двойные цепочки (ленты) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$
в тремолите $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

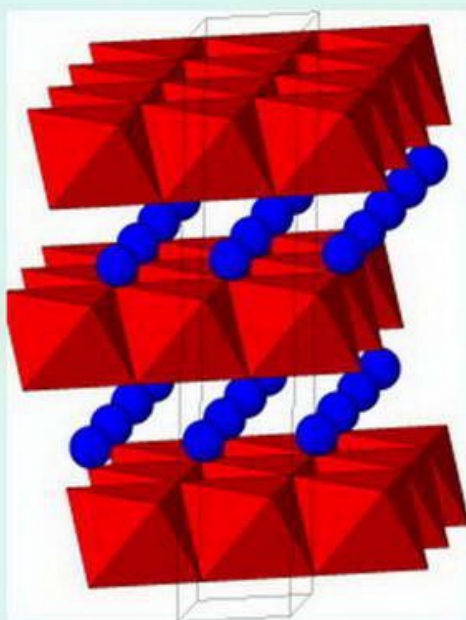
Слоистые структуры



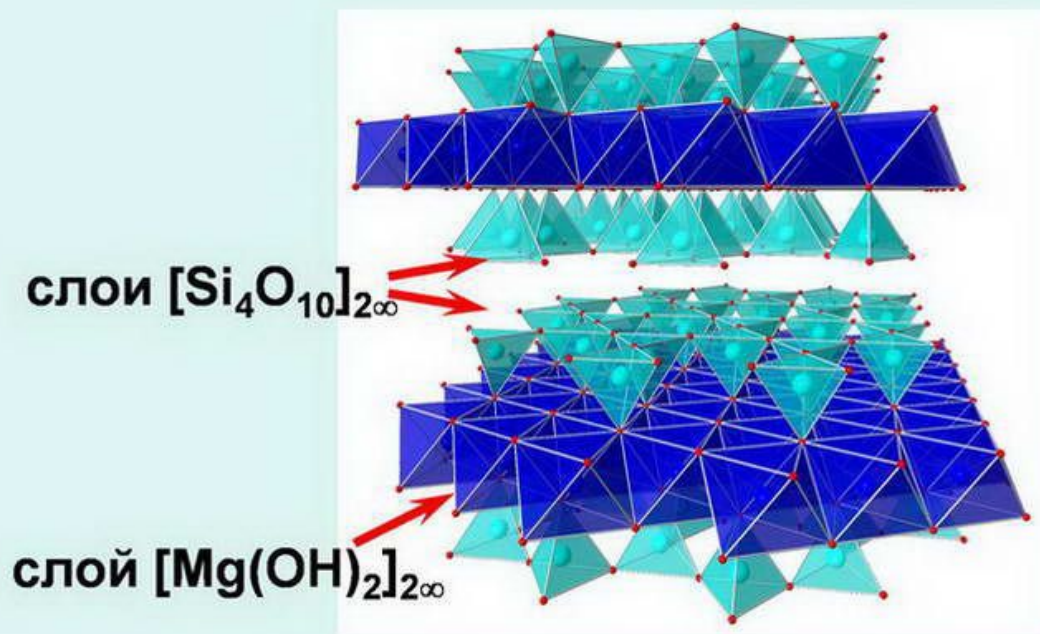
графит



CdI₂



LiCoO₂

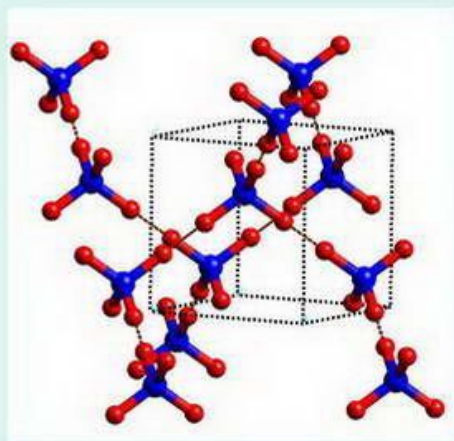


слои [Si₄O₁₀]²⁻_{2∞}

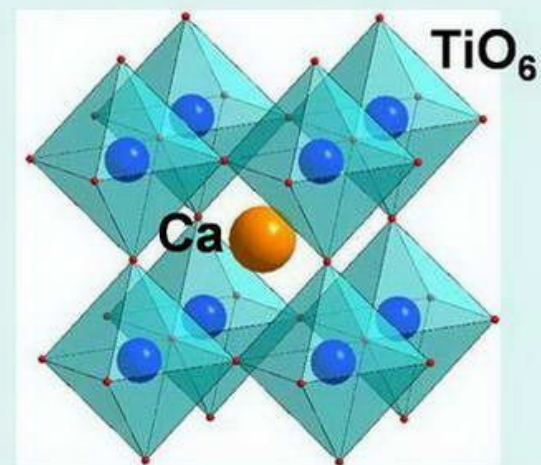
слой [Mg(OH)₂]²⁻_{2∞}

Тальк Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂

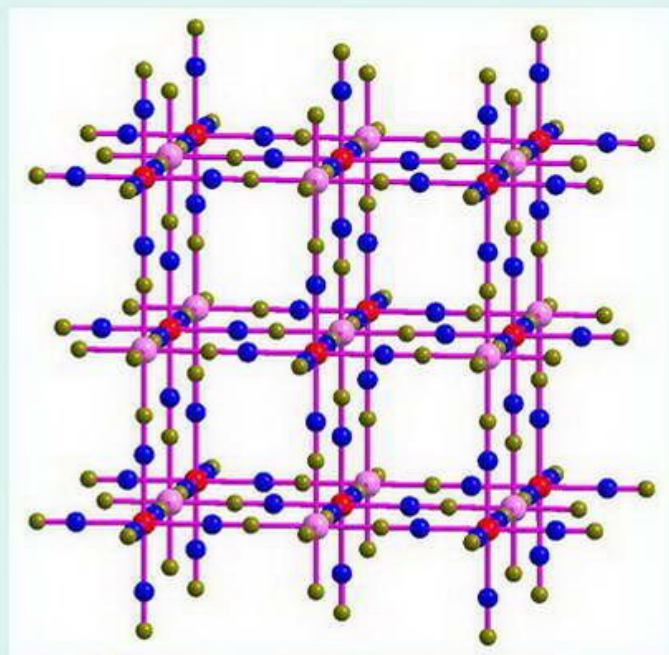
Каркасные структуры



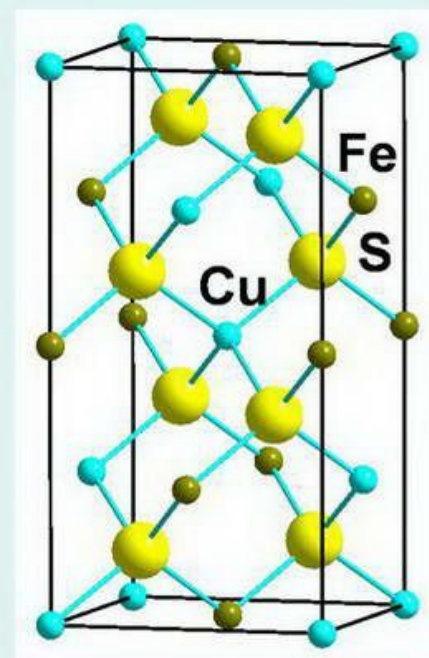
лёд VII



перовскит CaTiO_3



берлинская лазурь
 $\text{Fe}^{3+}_4 \text{Fe}^{2+}_3 (\text{CN})_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$



халькопирит CuFeS_2