

ХТТ9,10

## ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов
- В молекуле  $M^{z+}X^{z-}$  заряды взаимодействуют

• с силой

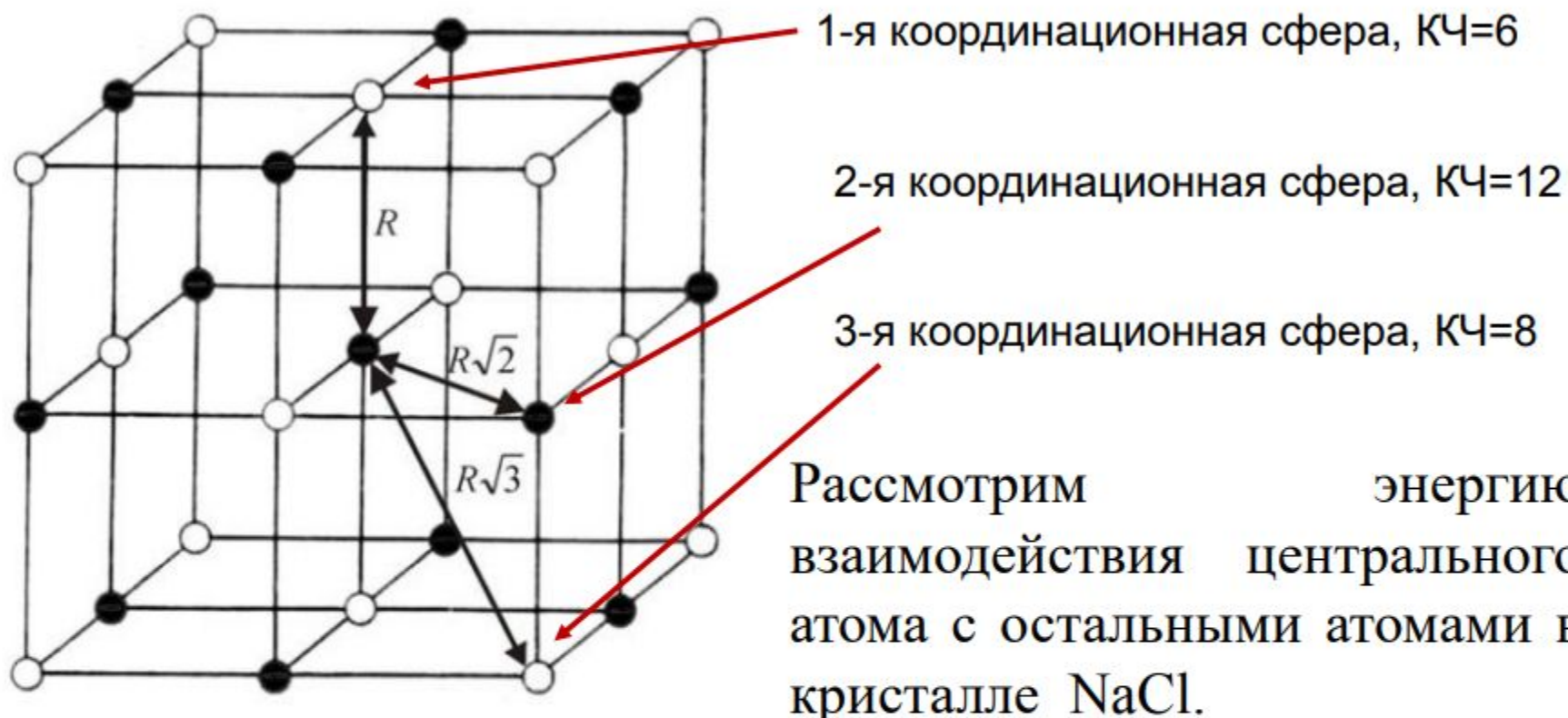
$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

• с энергией

$$-\frac{z^2 e^2}{R}$$

- в кристалле типа NaCl кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться:

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



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

Величина  $A$ , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется **постоянной Маделунга**

$A$  является геометрической характеристикой **структурного типа**, а не конкретного кристаллического вещества

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



$$\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X},$$

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

$\alpha$  - приведенная константа  
Маделунга.

$m = (k+l)$  - число ионов в формульной единице.  
Очевидно, при  $k = l = 1$ ,  $m = 2$ , и для кристалла  $MX$   $A = \alpha$ .

- Значение  $U$ , вычисленное таким образом, было бы правильной оценкой **энергии решетки**, которая выделяется при образовании кристалла из газа **невзаимодействующих ионов**, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики нулевого радиуса (материальные точки)
- Однако, все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться
- Ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то полное и точное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики

## ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

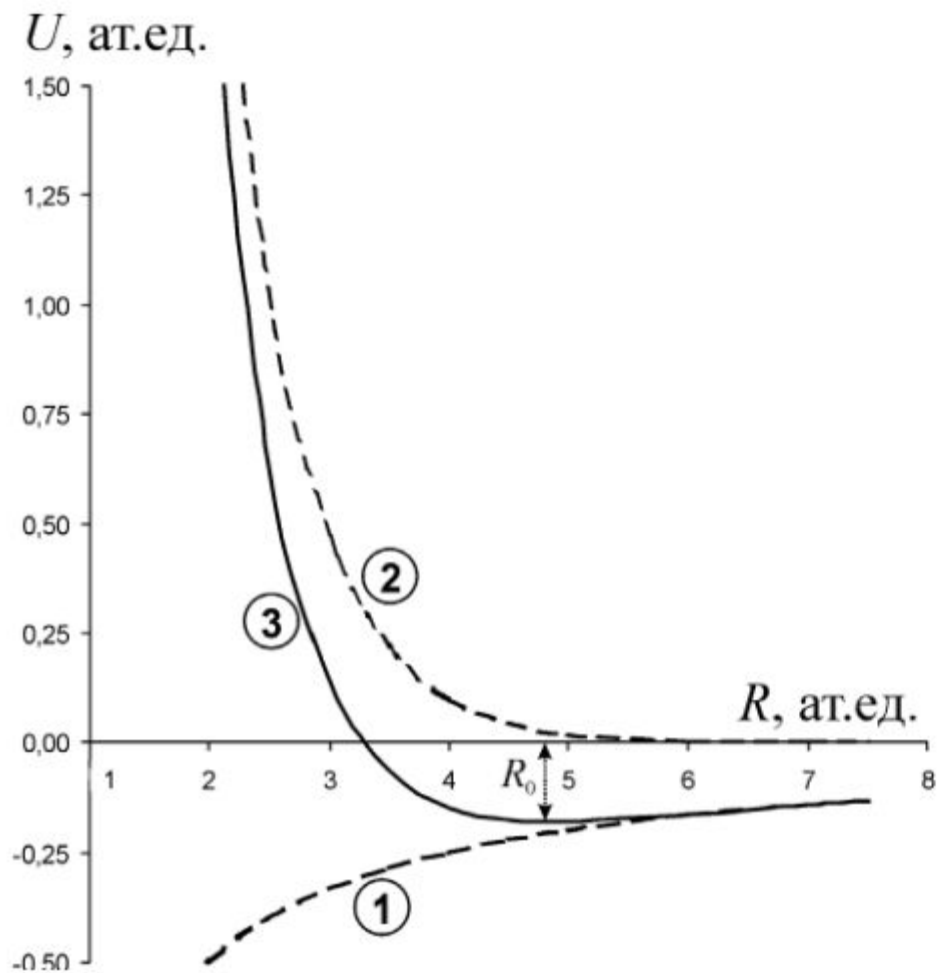
Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

- Обратнo-степенной потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

- Экспоненциальный потенциал отталкивания

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



- Потенциальная кривая для кристалла KCl.
- 1- кулоновское притяжение,
- 2- отталкивание,
- 3 – суммарная кривая.

Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 *хартри* =  $e^2/a_0 = 627,5$  ккал/моль =  $2625$  кДж/моль =  $27,212$  эВ.

В состоянии статического равновесия энергия решетки минимальна

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$

## ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

В состоянии статического равновесия энергия решетки минимальна

После дифференцирования получаем:

$$\frac{A \cdot z^2}{R_0^2} - \frac{n \cdot b}{R_0^{n+1}} = 0$$

$$\frac{A \cdot z^2}{R_0^2} - \frac{R_0 \cdot B}{\rho} \cdot e^{-R_0/\rho} = 0$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$

Эти условия позволяют избавиться от констант  $b$  и  $B$  и перейти к окончательным простым уравнениям:

Для обратно-степенного потенциала отталкивания (уравнение Борна-Ланде)

$$U_{B-L} = -\frac{A \cdot z^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

Для экспоненциального потенциала отталкивания (уравнение Борна-Майера)

$$U_{B-M} = -\frac{A \cdot z^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

$n$  изменяется в пределах от 5 до 12 (в среднем 9),  $\rho$  в среднем равно  $0,345 \text{ \AA}$ .



## Цикл Борна-Габера

Второй :

- Металл Na переводится в одноатомный пар, - **затрачивается энергия сублимации  $S$** ;
- Диссоциация молекулы  $\text{Cl}_2$  на атомы, - **затрачивается энергия диссоциации  $D$** , (в расчете на один грамм-атом  $(1/2) D$ ).
- Отрыв электрона от атома Na - **затрачивается потенциал ионизации  $I$** ,
- Присоединить электрон к Cl – **выделяется** сродство к электрону  $F$ .
- Образование кристалла с **выигрышем** энергии решетки  $U$

$$\Delta H_f = S + (1/2)D + I - F + U$$

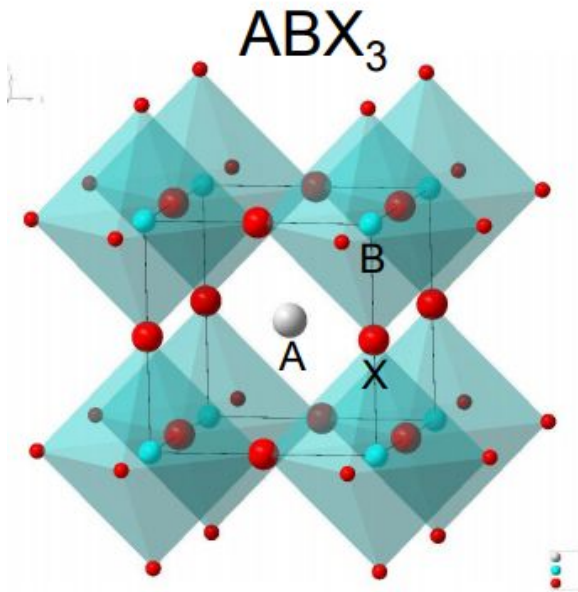
$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - S - (1/2)D - I + F$$

$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{\text{ат}} - \sum_k I + \sum_l F$$

2. Определение фазы. Полиморфные фазовые переходы и реакции выделения. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода (по классификации Эренфеста). Связь с классификацией Гиббса.

Билет 10. Структурный тип перовскита. Какие изменения (вариации) возможны в семействе перовскитов? Нормальная и обращенная шпинель. Примеры.

### Фактор толерантности



Ионы А расположены в центре куба, В - в вершинах куба, а X - в центрах ребер; КЧ(А) = 12 (кубооктаэдр), КЧ(В)=6 (октаэдр), КЧ (X) =6 (4А+2В). Длина связи А - X в  $\sqrt{2}$  раза больше, чем В- X.

$$r_A + r_X = \sqrt{2} \cdot t \cdot (r_B + r_X)$$

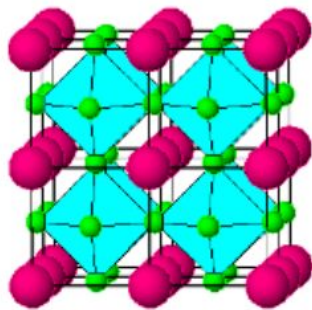
*t* - фактор толерантности (приспособляемости),  
учитывающий искажение структуры

$$0.8 < t < 1.0$$

Когда фактор толерантности *t* выходит за указанные пределы, структура **перовскита** перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений  $ABX_3$ .

# Семейство **перовскитов** (тема с вариациями)

Тема:



Идеальный кубический  
**Перовскит**,  
 $\text{SrTiO}_3$  (Pm-3m)

Вариации:

*Наклон октаэдров*

*Искажение октаэдров*

*Искажение куба (тригональное,  
тетрагональное, ромбическое)*

*Смещение катионов внутри октаэдров*

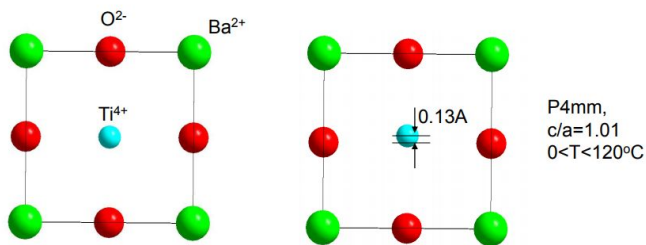
*Дефицит по кислороду*

*Вставки фрагментов из других структур*

*Замещение части катионов,  
сопровождающееся искажениями*

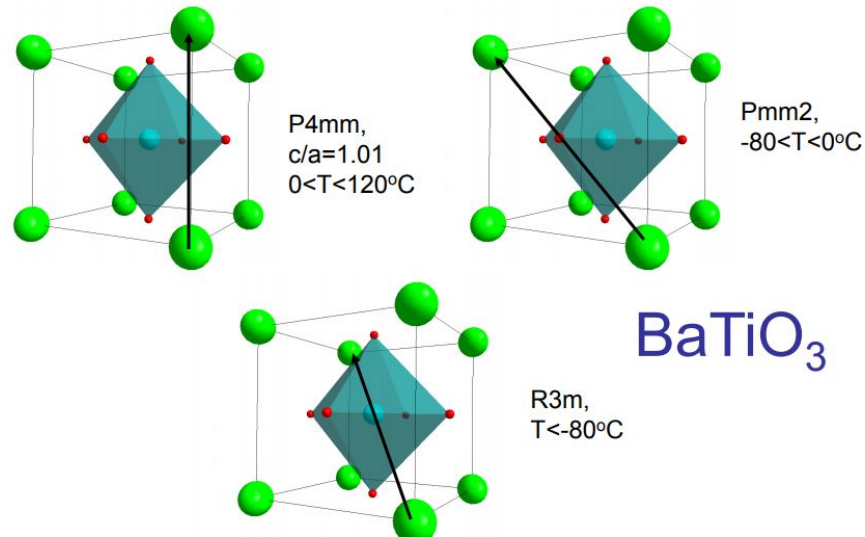


Pm-3m → P4mm

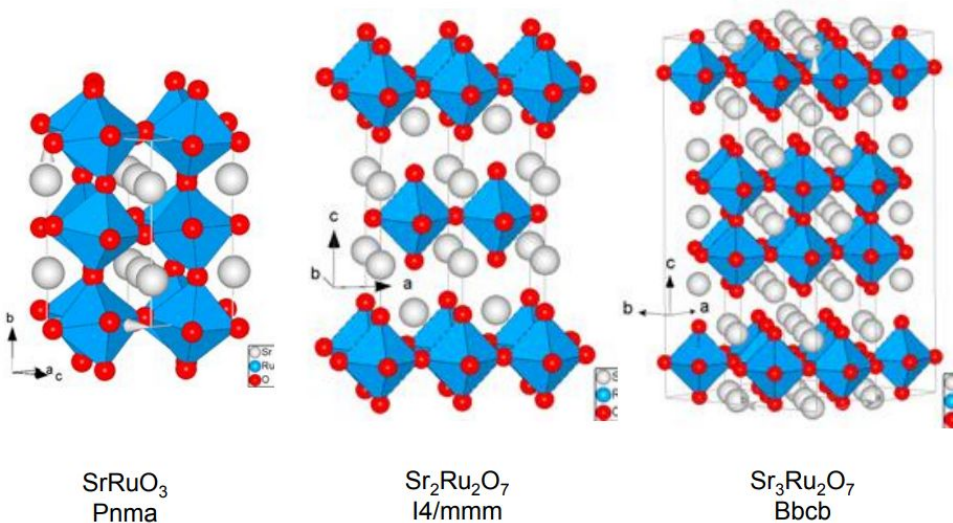


Фазовый переход сопровождается смещением ионов титана вдоль одной из осей 4 порядка. Это приводит к искажению октаэдра и деформации кубической решётки.

## Вариации (искажение кубической ячейки)



## Вариации (содержание кислорода)

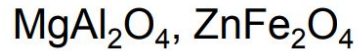


## Вариации (катионный состав)

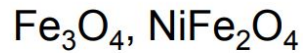


## Шпинели

- нормальные  $A(II)[B(III)_2]O_4$



- обращенные  $B(III)[A(II)B(III)]O_4$



Степень обращенности  $\gamma$  шпинелей.  
 $\gamma = 0$  – нормальная,  $\gamma = 1$  – обращенная.

	M <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
M <sup>3+</sup>								
Al <sup>3+</sup>		0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Cr <sup>3+</sup>		0	0	0	0	0	0	0
Fe <sup>3+</sup>		0,9	0,2	1	1	1	1	0
Mn <sup>3+</sup>		0	0	0,67	0	1	0	0
Co <sup>3+</sup>		—	—	—	0	—	—	0

- нормальные  $A(II)[B(III)_2]O_4$

- обращенные  $B(III)[A(II)B(III)]O_4$

2. Реакции твёрдое + газ. Окисление металлов. Основные стадии.  
Теория Вагнера.