
Химическая связь в твердом теле: кристаллохимические аспекты.

Содержание

1. Теория кристаллического поля (ТКП)
2. Еще раз о видах взаимодействий и моделях
3. Ковалентные взаимодействия: что это такое?
4. Координационные полиэдры при ковалентном взаимодействии
5. Концепция Цинтля

1.1. ТКП. Плотнейшие упаковки vs. Квантовая химия

1. Необходимы простые модели, лучше согласующиеся с квантовой химией
2. Что надо улучшать (т.е. лучше учитывать):
 - вклад электронной энергии
 - ковалентные (направленные) взаимодействия



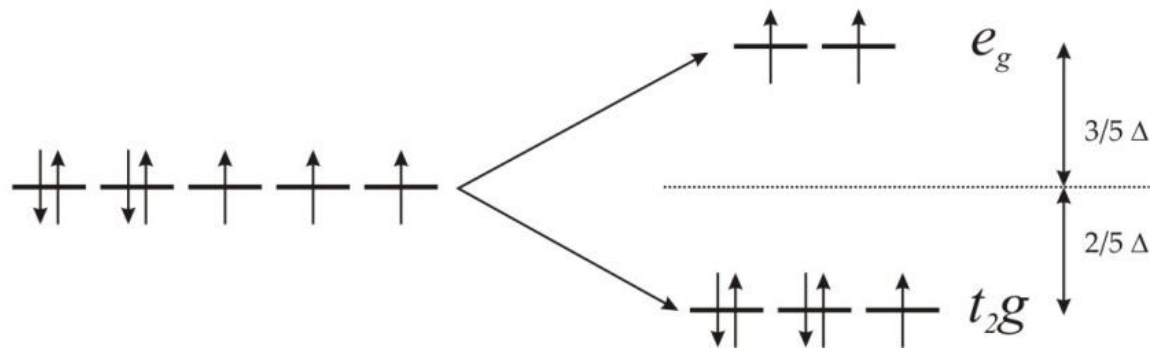
1. Теория кристаллического поля – попытка простого учета электронного вклада
2. Теории ковалентных взаимодействий (теория Цинтля, модель Гиллеспи) – учет направленных взаимодействий.

1.2. ТКП. Катионы переходных металлов.

1. Катион переходного металла окружен точечными лигандами (анионами)
2. Лиганды взаимодействуют с катионом только кулоновски.
3. Можно учитывать влияние лигандов в теории возмущений.
4. Симметрия окружения известна (например, тетраэдр или октаэдр).

Свободный ион d^n (например, Co^{2+})

Ион Co^{2+} в октаэдрическом окружении



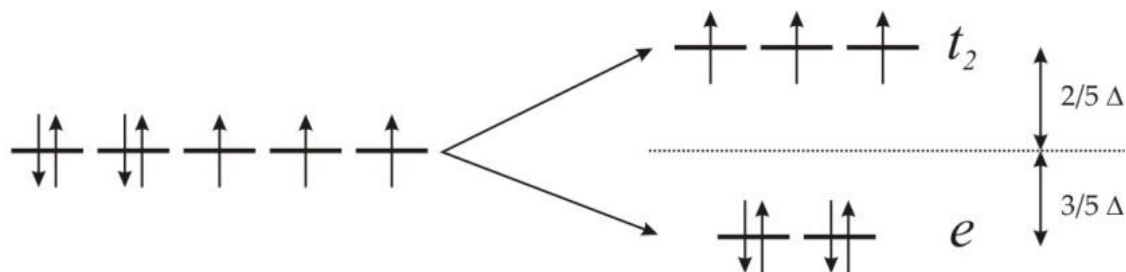
1. t_{2g} и e_g – представления группы O_h
2. Из-за снятия вырождения электронная энергия зависит от заселенности орбиталей

1.2. ТКП. Катионы переходных металлов.

1. t_2 и e – представления группы T_d

Свободный ион d^n (например, Co^{2+})

Ион Co^{2+} в тетраэдрическом окружении



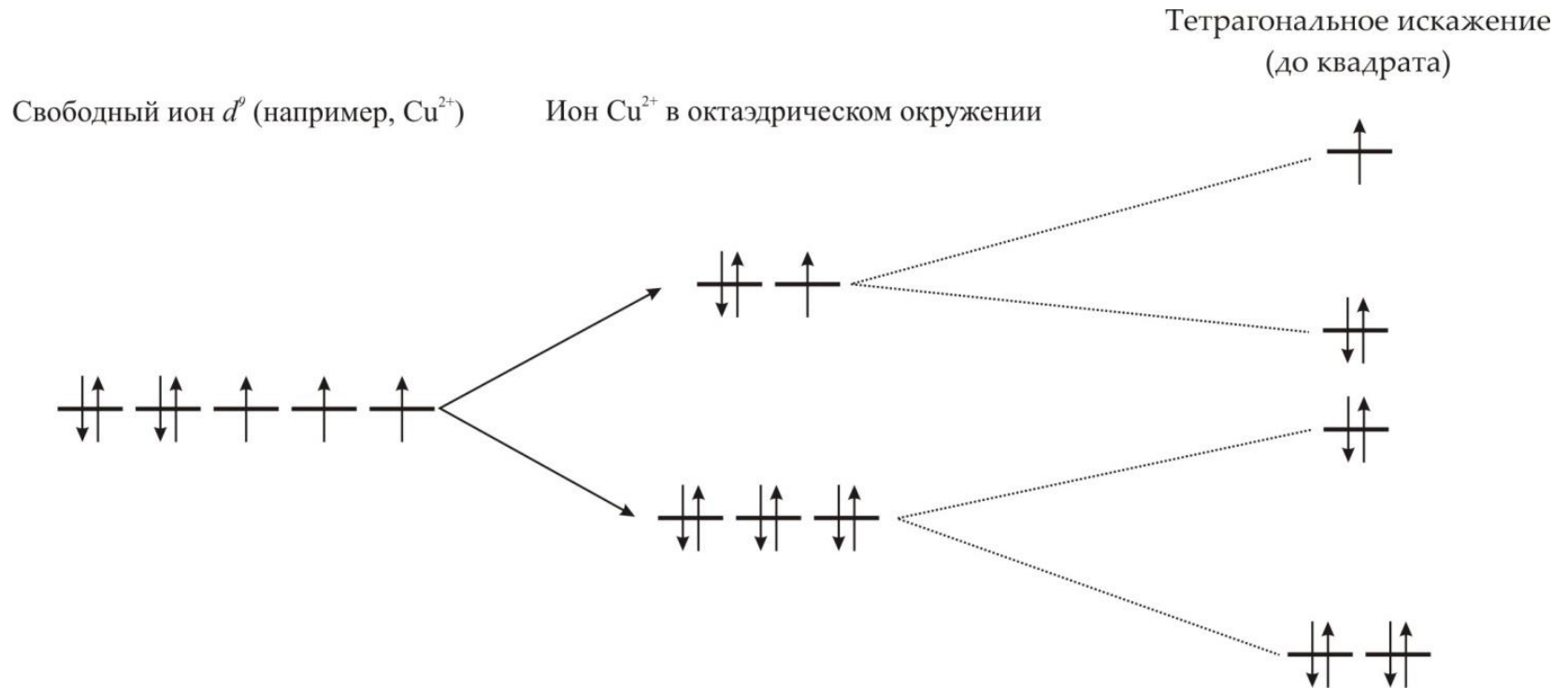
1. Окружение катиона зависит от его электронной конфигурации, например:

- d^3 : октаэдр (Cr^{3+} , V^{2+})
- d^5 : без разницы (Fe^{3+} , Mn^{2+})

Величина расщепления зависит от типа лиганда:

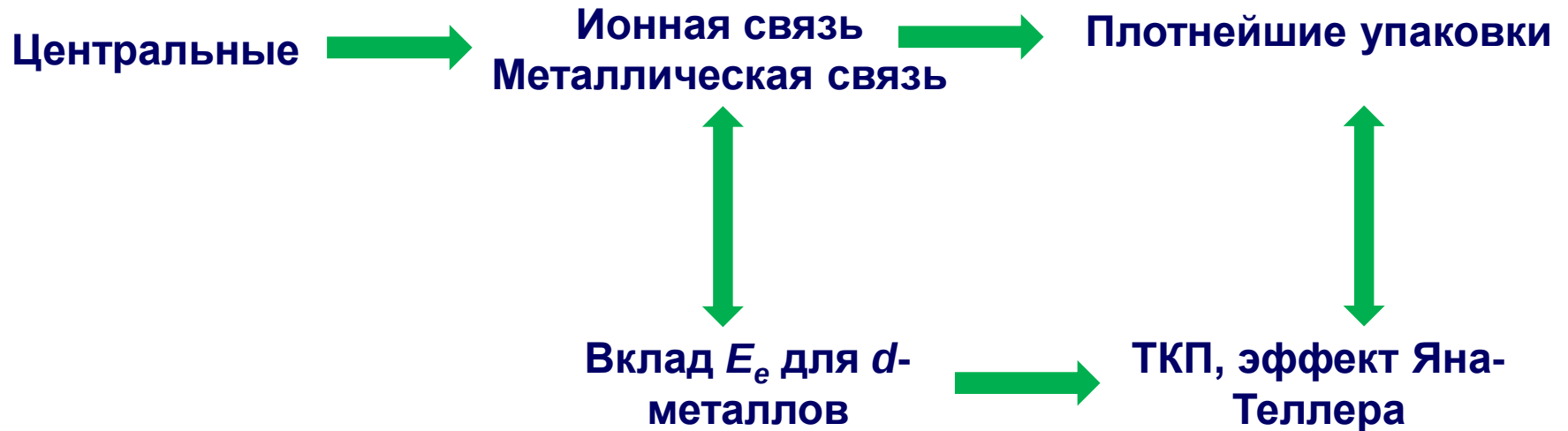


1.3. ТКП – эффект Яна-Теллера

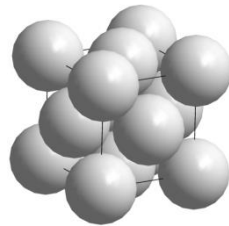


1. Вырождение снимается за счет искажения полиэдра
2. Самые известные ян-теллеровские катионы: Cu^{2+} (d^9), Ti^{3+} (d^1), Mn^{3+} (d^4)

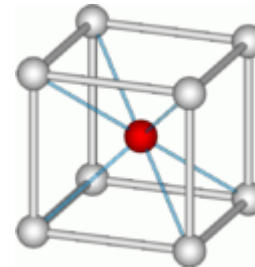
2. Виды взаимодействий и модели



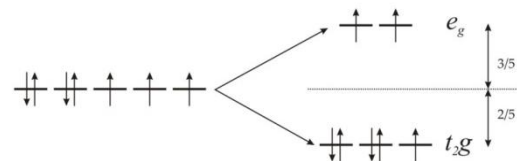
- Топология - ПШУ



- Геометрия полиэдров – правила Полинга

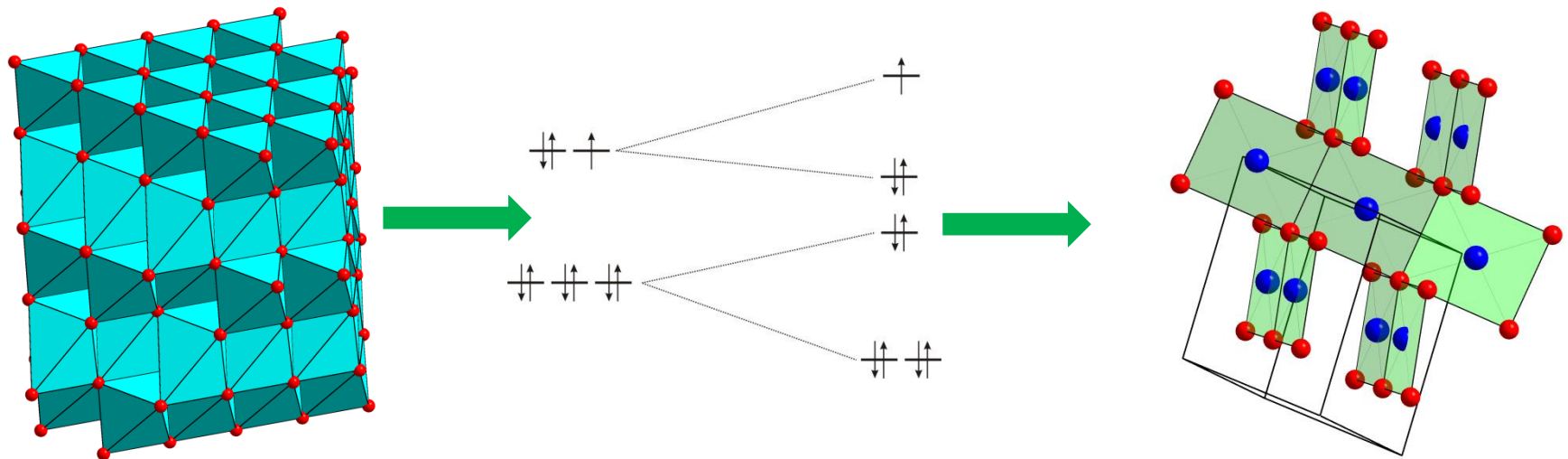


- Дополнительный вклад - ТКП

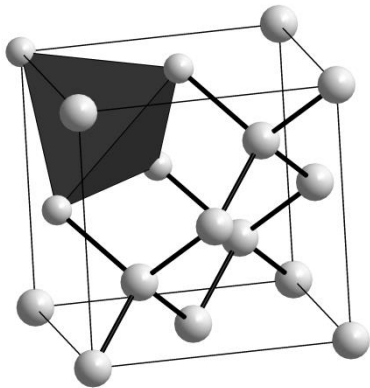
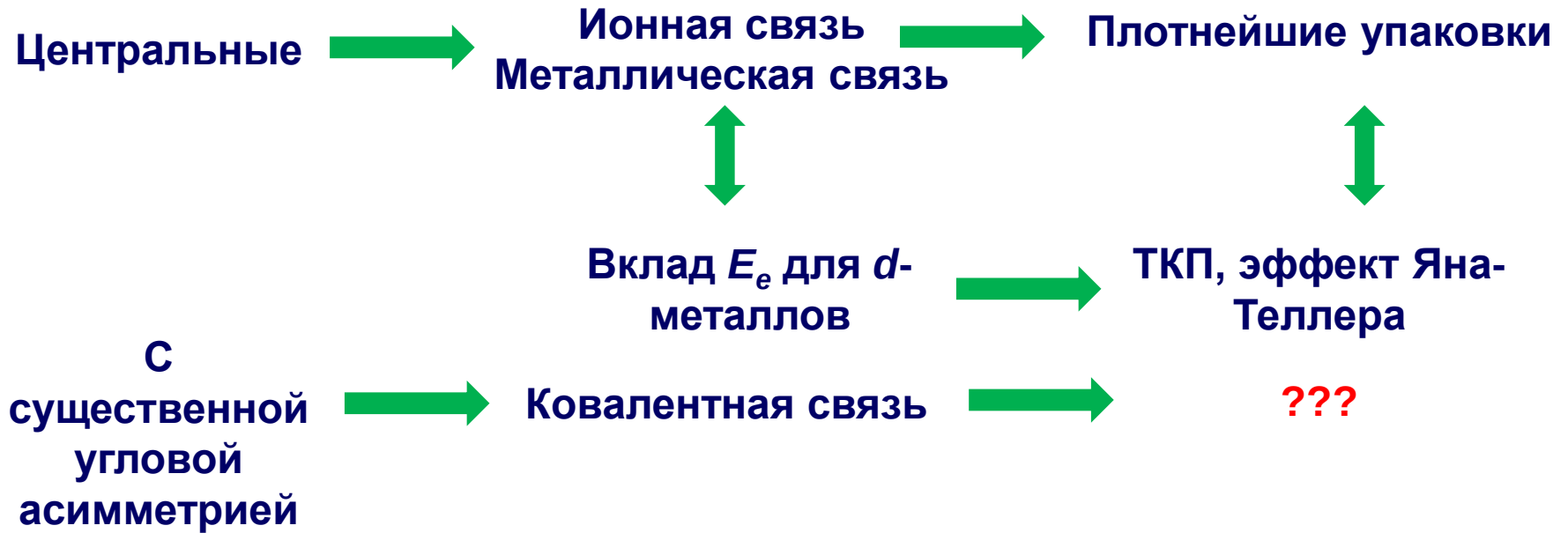


2. Виды взаимодействий и модели

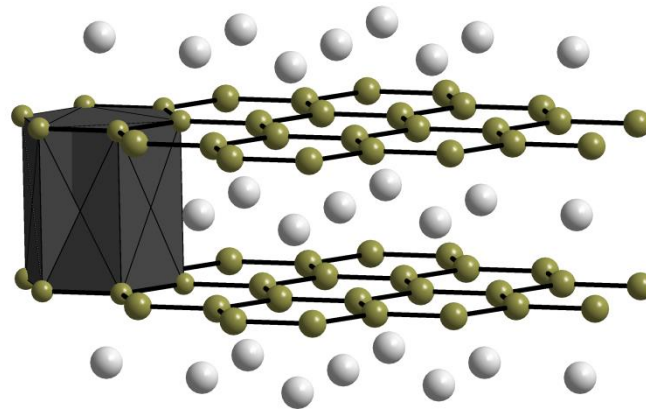
- CuO: $r(\text{Cu}^{2+}, \text{КЧ} = 6) = 0.87 \text{ \AA}$, $r(\text{O}^{2-}, \text{КЧ} = 6) = 1.26 \text{ \AA}$
- Соотношение радиусов = 0.69: октаэдр или выше, но не куб (0.732)
- Бинарная структура 1:1 с октаэдрическим окружением = NaCl
- Cu^{2+} - Ян-Теллеровский катион
- Искажение до квадрата ($1.961 \text{ \AA}$ vs $2.784 \text{ \AA}$)



2. Виды взаимодействий и модели



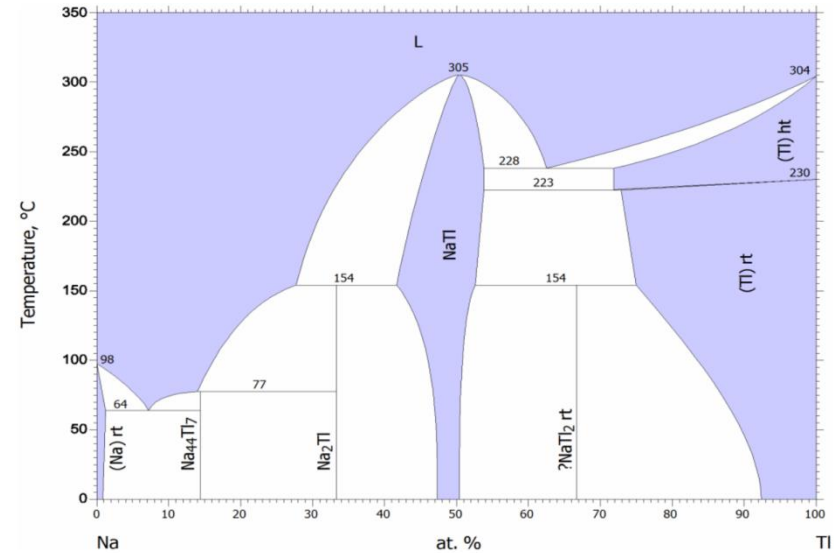
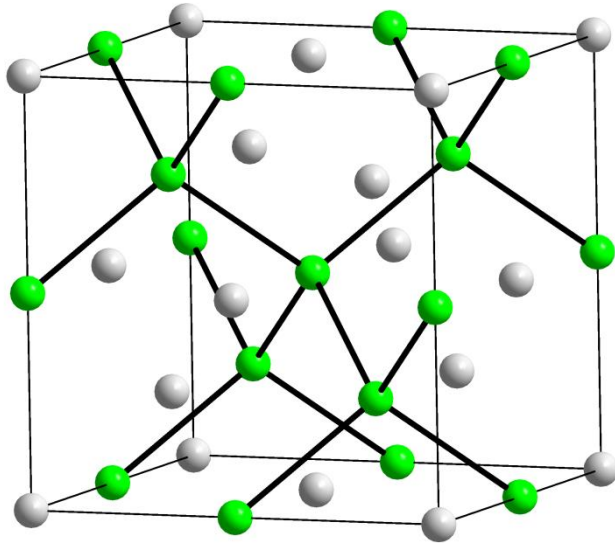
Si



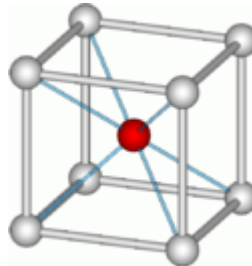
MgB₂

2. Виды взаимодействий и модели

Пример: система Na-Tl



- NaTl: $r_{\text{atom}}(\text{Na}) = 1.8 \text{ \AA}$, $r_{\text{atom}}(\text{Tl}) = 1.9 \text{ \AA}$
- Na: ОЦК (тип $\alpha\text{-Fe}$), Tl: ГПУ (тип Mg) – ЛТ, ОЦК (тип $\alpha\text{-Fe}$) – НТ
- NaTl – тип CsCl?



- Нет! В чем же дело?

3. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

- Неполный перенос заряда при взаимодействии
- Существенная локализация
- На геометрию окружения влияет геометрия связей(!)

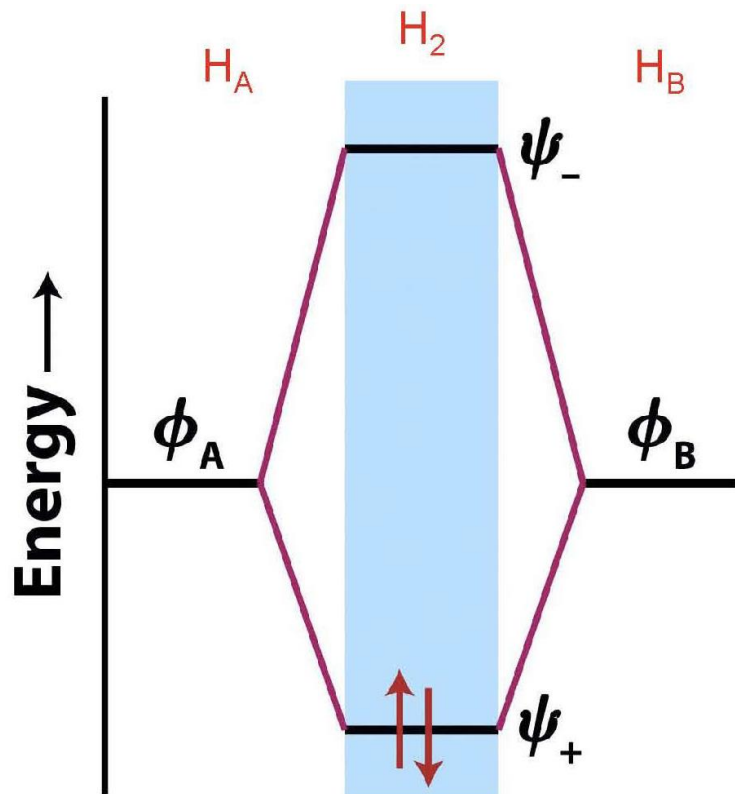
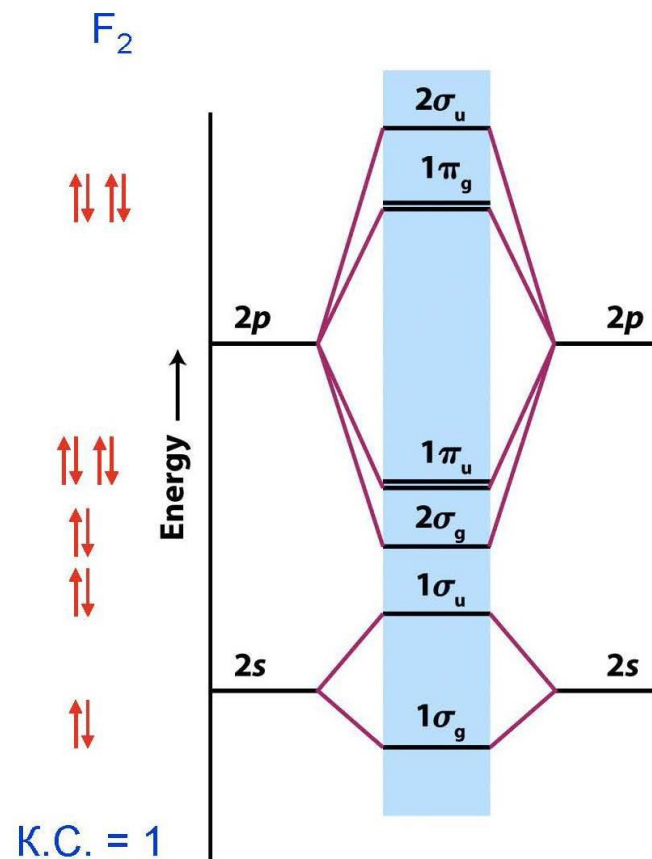
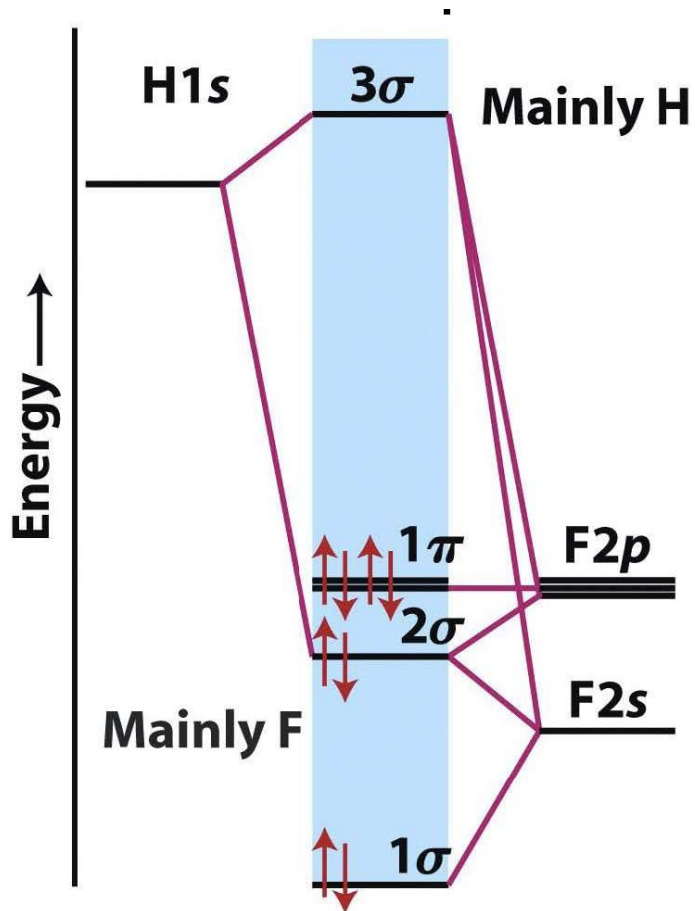


Figure 2-12
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



3. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

Пример: молекула HF

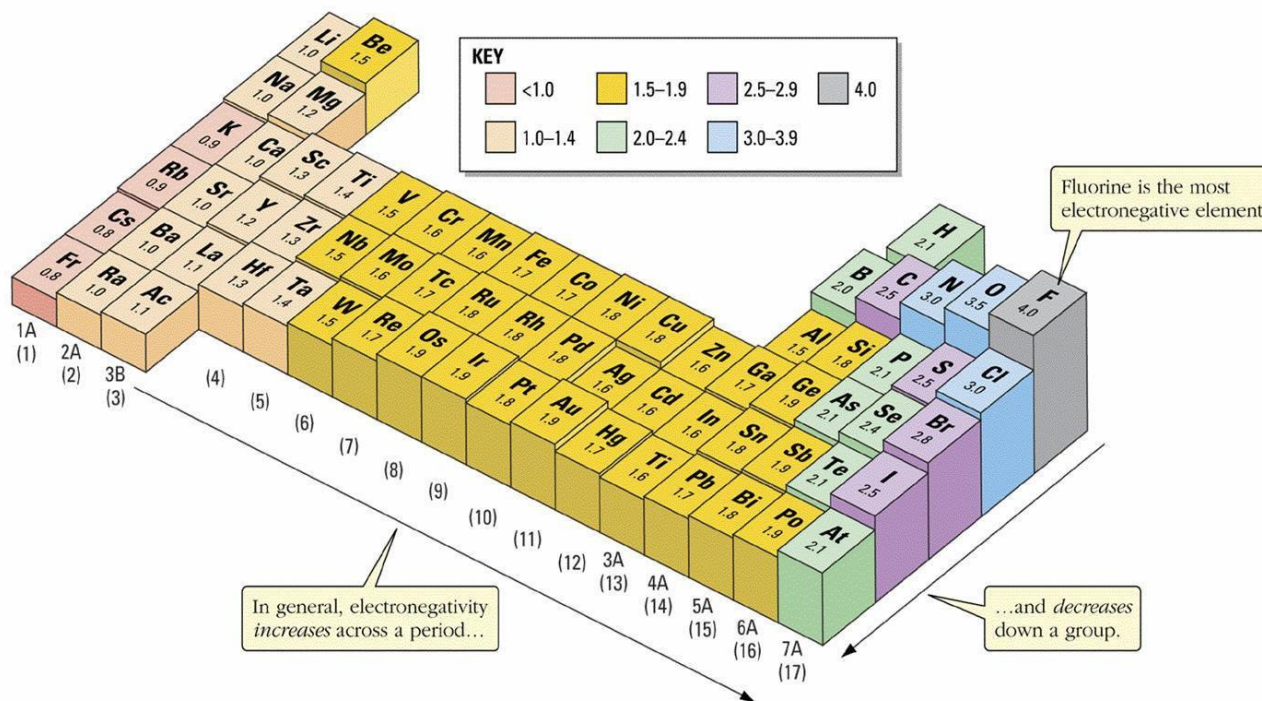


- Наибольший вклад – в орбитали, близкие по энергии и подходящие по симметрии
- Предельный случай – «полный перенос заряда» – при значительной разнице в энергиях
- Система стремится к понижению энергии – заполнению связывающих орбиталей

2. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

Как предсказать перенос заряда? - Электроотрицательность

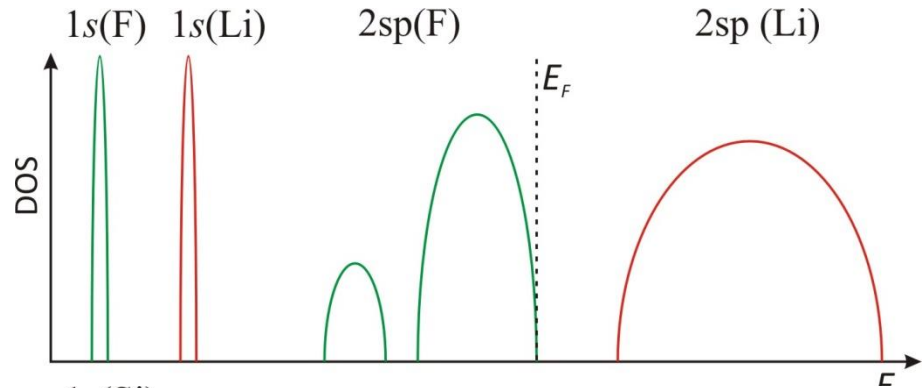
- Зависит от потенциала ионизации и сродства к электрону
- Неплохо коррелирует с энергией верхней занятой атомной орбитали
- Но корреляция – это еще не зависимость (потому что мы рассматриваем взаимодействия)



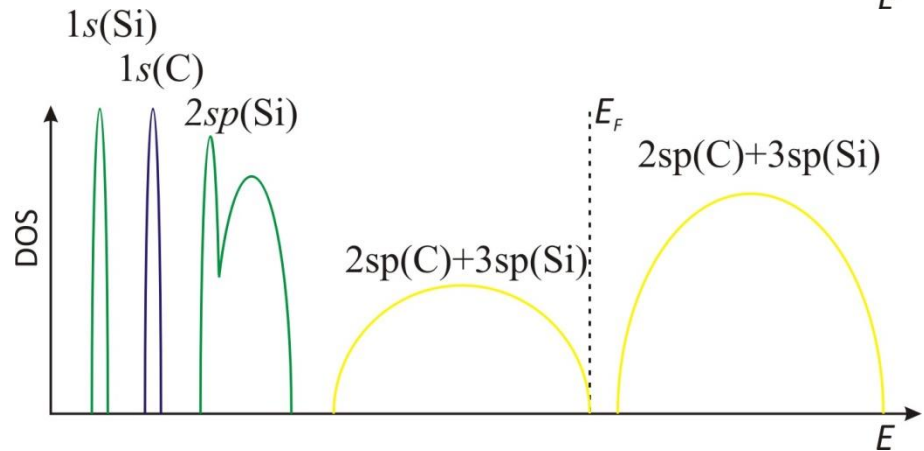
2. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

А что с кристаллами?

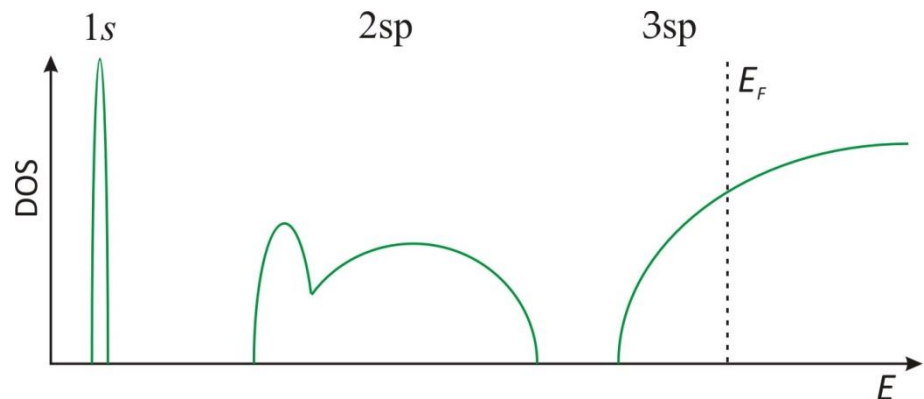
LiF – валентная зона с основным вкладом F, зона проводимости – с вкладом Li



SiC – в валентную зону вклад и C, и Si. Аналогично с зоной проводимости



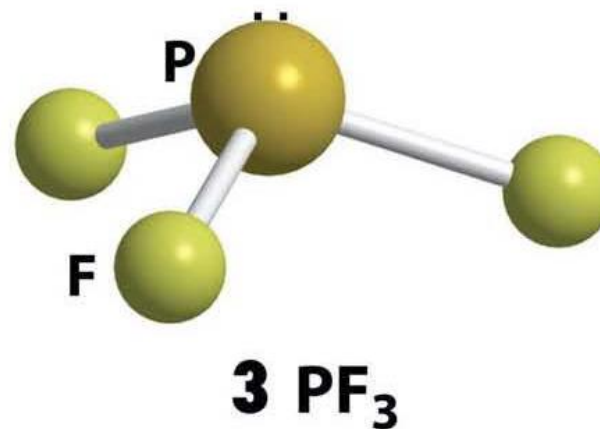
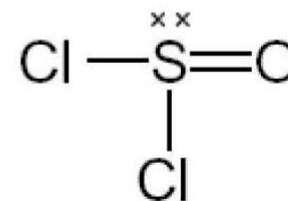
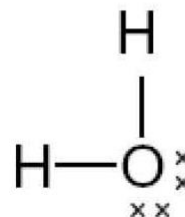
Al – зона (3sp) частично заполнена.



3. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

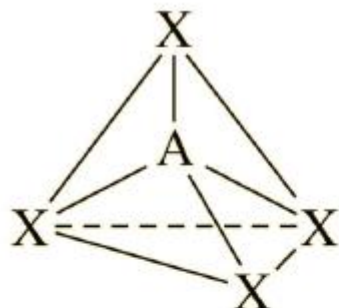
А можно как-то попроще? На пальцах? – Концепция Льюиса!

- Ковалентная связь образуется, если атомы имеют общую электронную пару
- Атом стремится к образованию октета – устойчивой 8-ми электронной конфигурации (для s,p элементов)
- На геометрию системы влияют и неподеленные электронные пары (by Гиллеспи)
- Концепция Льюиса живет уже 100 лет!

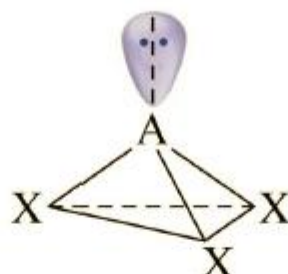


4. Координационные полиэдры при ковалентном взаимодействии

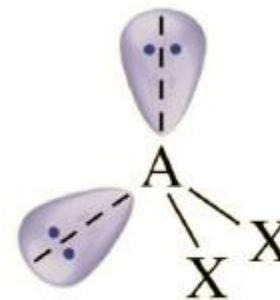
- Геометрия – отталкивание электронных пар (модель ОЭПВО)



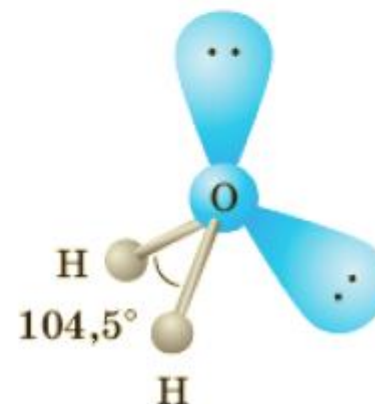
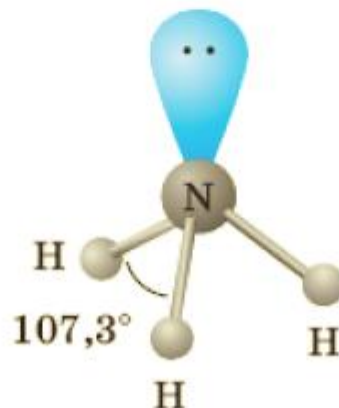
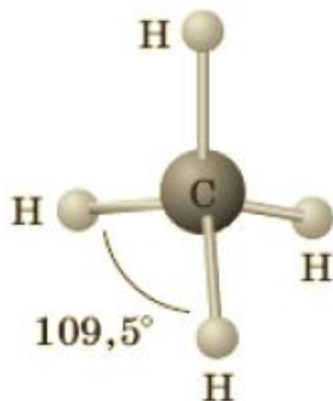
Тетраэдр



Треугольная пирамида

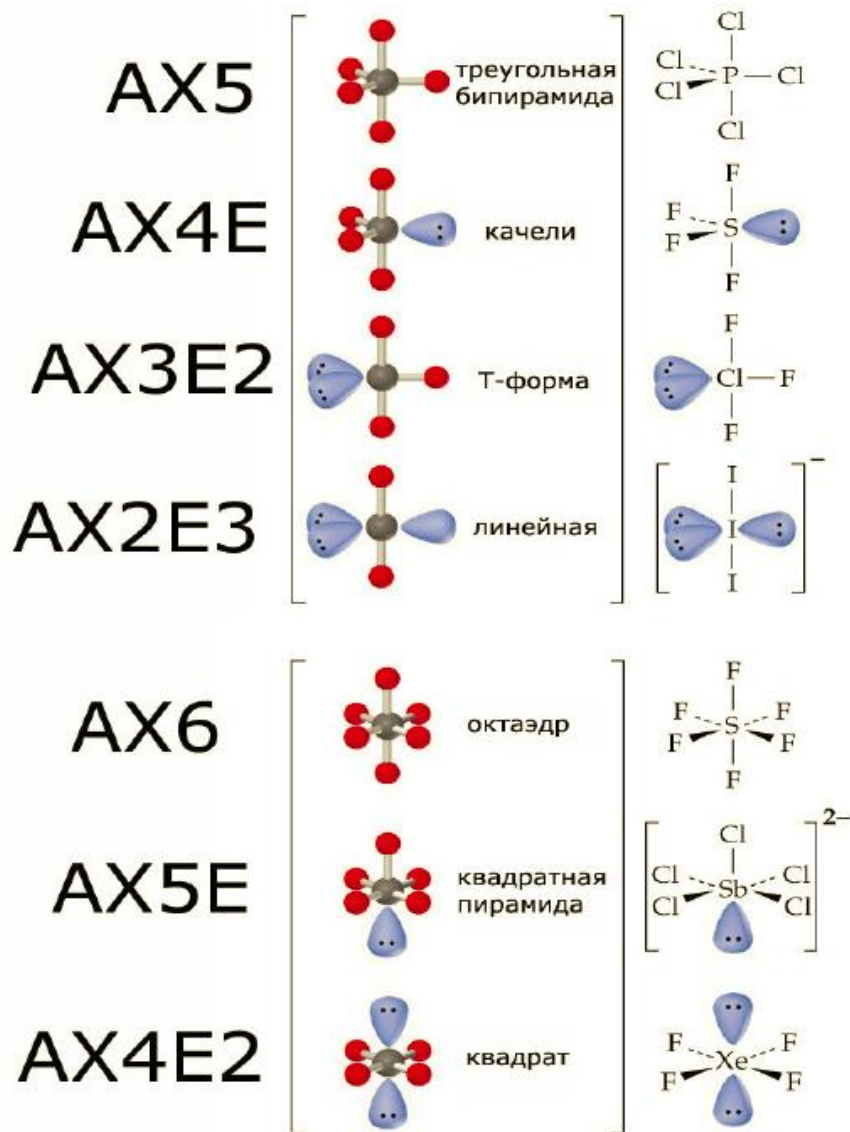
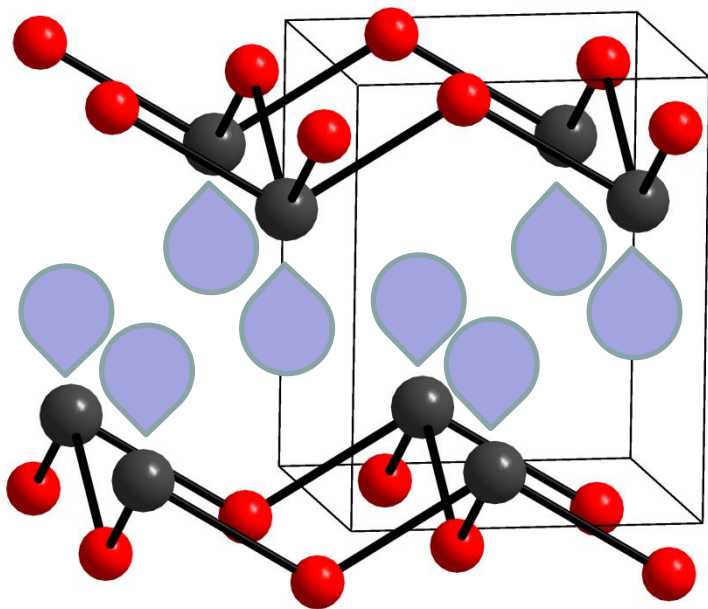


Угловая



4. Координационные полиэдры при ковалентном взаимодействии

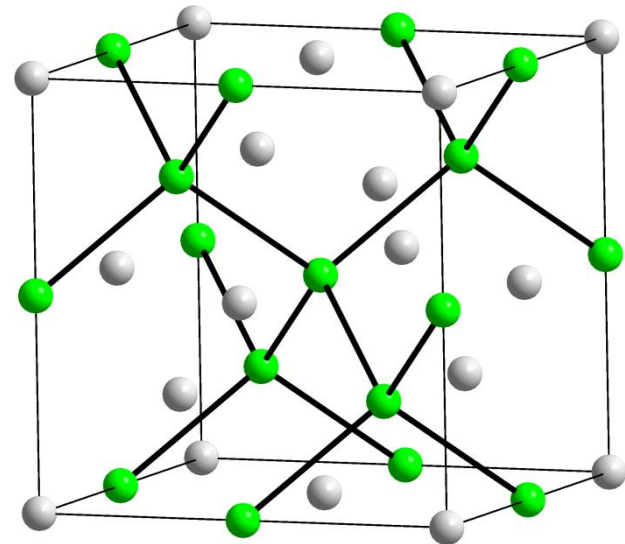
- Модель ОЭПВО весьма удачно предсказывает геометрию молекул
- Можно придумать даже мостики к квантовой химии
- Неподеленные пары - важный фактор структурообразования (Pb^{2+} , Bi^{3+})



5. Концепция Цинтля

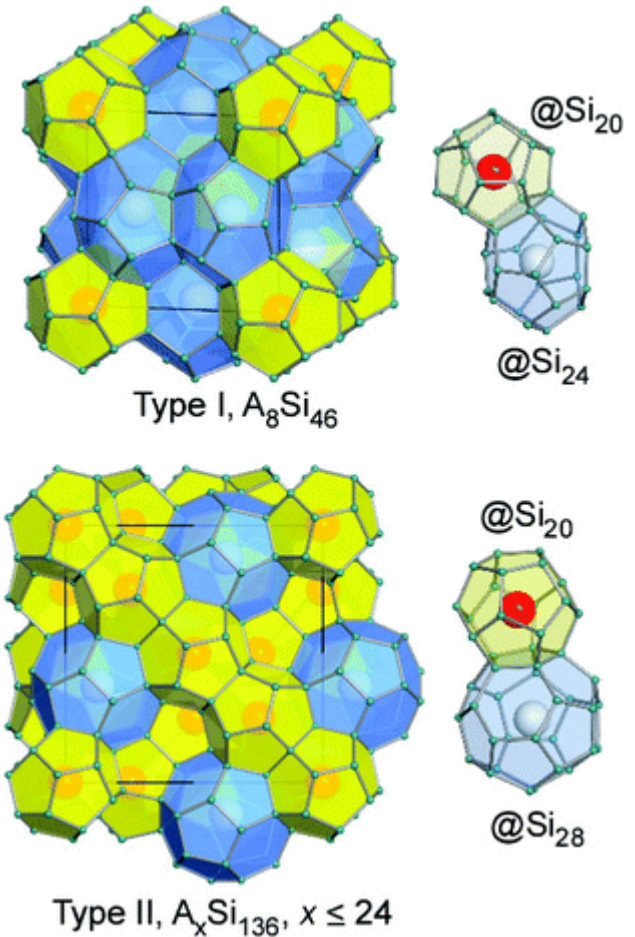
Чисто ковалентных кристаллов мало (Si, C, SiC, GaAs...). Как соотносятся разные виды взаимодействий?

- В кристалле есть подрешетка катионов, полностью передающих заряд аниону (Na^+I^-)
- Анионы стремятся к формированию октета – в т.ч., за счет образования ковалентных связей ($\text{I}^- = \dots 6s^2 6p^2$ – нужно еще 4 связи).
- Подрешетка I^- - структура алмаза (4 связи), Na заполняет пустоты.



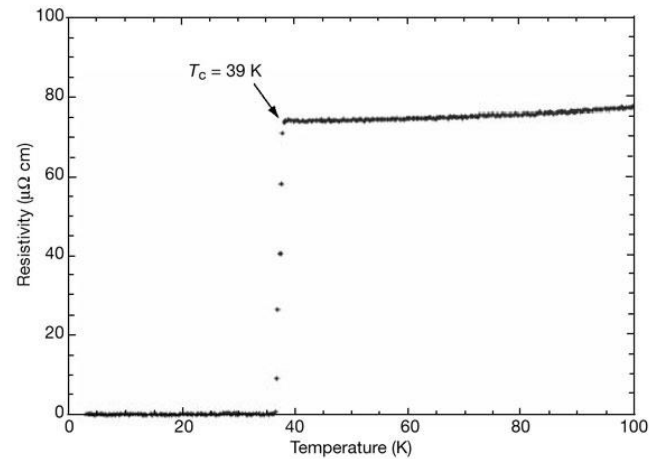
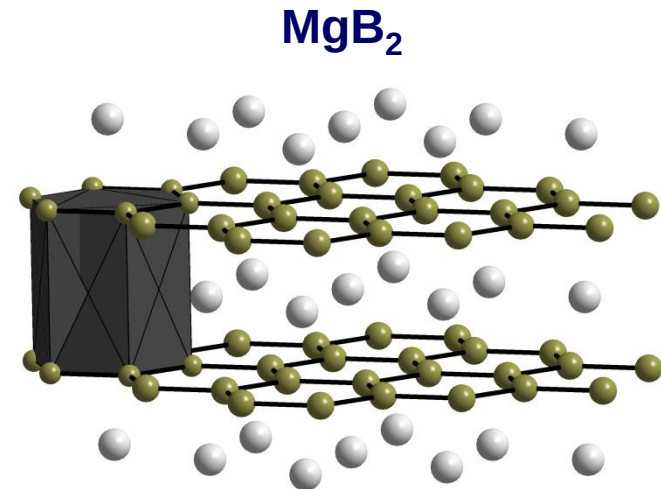
5. Концепция Цинтля

- Хорошо подходит для фаз с выраженной катионной и анионной подрешетками
- Плохо работает для d -элементов – но есть попытки улучшить
- Применяется (и с большим успехом) для описания очень сложных структур (клатраты, типа $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$)
- Активно дополняется сообществом (заполнение зоны проводимости, сложные анионы)



5. Концепция Цинтля

- $\text{MgB}_2 = \text{Mg}^{2+}(\text{B}^-)_2$
- $\text{B}^- = 2s^2 2p^2$. Должна быть подрешетка типа алмаза.
- Магний туда не влезет ☹!
- Формируются анионы $(\text{B}^-)_\infty$ -
изоэлектронны графитовым сеткам
 $(\text{C})_\infty$
- Это не фаза Цинтля! К тому же, это
(сверх)проводник.
- Но концепция вполне применима
(хотя не без оговорок)



6. Как-то все сложно...

- В реальных структурах могут вносить существенный вклад разные виды взаимодействий.
- Качественные («простые») модели – не всегда верное решение сложной проблемы
- Описание структурообразования из первых принципов – квантовая химия.