

Глава 8

НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ

В предыдущей главе, посвященной описанию и классификации кристаллических структур, практически не обсуждались причины «предпочтения» тем или иным соединением одного структурного типа другому. В то же время принадлежность соединения к определенному типу структуры определяется целым рядом факторов — размером атомов, типом связи, электронной конфигурацией и т. д., и если воздействие каждого из этих факторов в отдельности более или менее ясно, то учет их совокупного влияния — более трудная задача. Поэтому прогнозировать структуру новых соединений весьма сложно, если вообще возможно, за исключением тех случаев, когда принадлежность соединений к структурному типу очевидна, как например, при синтезе новых фаз со структурой шпинели или перовскита. В настоящей главе помимо рассмотрения некоторых факторов, влияющих на структуру, сделана попытка обзора современных кристаллохимических представлений.

8.1. Предварительные замечания

В первом приближении структура конкретного соединения определяется тремя главными факторами: стехиометрией соединения (или валентностями входящих в его состав элементов), природой связи между атомами и относительными размерами атомов или ионов.

8.1.1. Стехиометрия (общая формула) и валентность элементов. Координационные числа

Общие формулы определяют относительные количества атомов, составляющих соединение, без конкретизации того, какие это элементы, т. е. в формуле A_xB_y указываются только зна-

чения x и y без уточнения A и B . Имеется непосредственная связь координационных чисел с общей формулой, выражаемая следующим утверждением: *координационные числа атомов A и B в соединении A_xB_y относятся как $y:x$ (при условии, что связи $A-A$ или $B-B$ в соединении отсутствуют)*. Это правило применимо к большинству ионных, полярных и ковалентных твердых веществ, но неприменимо к соединениям, содержащим цепочки гомоатомных связей, например к полимерам с $C-C$ -связями. Так, в соединениях AB_2 отношение координационных чисел (КЧ) A (окруженного атомами B) и B (окруженного атомами A) равно $2:1$ (в SiO_2 это отношение равно $4:2$, в TiO_2 — $6:3$, в CaF_2 — $8:4$). Доказательство этого правила здесь не приводится, однако уже после некоторого размышления сделанный вывод будет очевидным, по крайней мере для соединений с простыми формулами типа AB , AB_2 и т. д. Исходя из общей формулы, в соответствии с этим правилом можно устанавливать отношение КЧ, но не абсолютные значения последних.

Взаимосвязь координационных чисел с общей формулой соединения можно распространить и на более сложные структуры. Для соединения $A_xB_yC_z$ (A и B — катионы, окружение которых состоит только из анионов C) среднее КЧ катионов $\overline{КЧ}_{кат}$, вычисляемое по формуле

$$\frac{x(КЧ_A) + y(КЧ_B)}{x + y} \quad (8.1)$$

связано с КЧ анионов соотношением

$$\frac{\overline{КЧ}_{кат}}{КЧ_{ан}} = \frac{z}{x + y} \quad (8.2)$$

Подставляя (8.1) в (8.2), получим

$$x(КЧ_A) + y(КЧ_B) = z(КЧ_C) \quad (8.3)$$

Проверим справедливость последнего уравнения на следующих примерах.

а) В перовските $CaTiO_3$ ионы Ti^{+4} имеют октаэдрическое окружение, а ионы Ca^{2+} — КЧ 12. Из уравнения (8.3) следует, что КЧ анионов должно быть равно 6, что и наблюдается в действительности: ионы кислорода находятся в октаэдрическом окружении, образованном четырьмя Ca^{2+} и Ti^{+4} .

б) Шпинель $MgAl_2O_4$ содержит тетраэдрические ионы Mg^{2+} и октаэдрические ионы Al^{+3} . Из уравнения (8.3) следует, что КЧ кислорода должно быть равно 4. И действительно, кислород шпинели тетраэдрически окружен тремя Al^{+3} и одним Mg^{+2} .

Обсуждаемое соответствие общей формулы и координационных чисел само по себе дает немного для прогнозирования, поскольку при отсутствии информации о структуре таким образом нельзя получить значения координационных чисел. Однако

такой подход все-таки вносит некоторую определенность в вопрос о возможных значениях КЧ, а также полезен при установлении КЧ анионов в сложных структурах. Правило «не срабатывает», когда в соединении осуществляется связь между одинаковыми атомами, например в случае CdCl_2 , в структуре которого атомы хлора непосредственно контактируют друг с другом.

Все предыдущие обсуждения касались *относительных координационных чисел*; при этом валентности атомов не принимались во внимание. В молекулярных структурах можно говорить только об *абсолютных координационных числах*, которые определяются, естественно, валентностью, поскольку молекулы удерживаются как единое целое ковалентными связями, осуществляемыми электронными парами. Если в молекуле нет связей, кратность которых отлична от 1, то КЧ данного атома равно числу образуемых этим атомом связей и, следовательно, его валентности.

В случае соединений немолекулярной природы валентность атомов или заряд ионов связаны с координационными числами и структурой не непосредственно; они определяют лишь общую формулу соединения. Так, состав соединений ряда LiF , MgO , ScN , TiC соответствует одной общей формуле AB ; все они кристаллизуются в структурном типе каменной соли, а координационные числа для каждого из них характеризуются отношением 6:6, несмотря на то, что валентности компонентов увеличиваются от единицы в LiF до четырех в TiC . Природа химической связи в ряду этих соединений меняется от преимущественно ионной в LiF до преимущественно ковалентной в TiC , однако структура, т. е. пространственное расположение атомов (или ионов), не зависит от валентностей компонентов кристалла.

8.1.2. Типы химической связи

Природа межатомной связи оказывает значительное влияние на координационные числа атомов и, следовательно, на структуру, в которой кристаллизуется данное вещество. Ионная связь в общем случае приводит к высокосимметричным структурам, в которых КЧ принимают максимально возможные значения, поскольку при этом силы электростатического притяжения, обеспечивающие существование кристалла как единого целого, достигают максимума. В то же время ковалентная связь обладает резко выраженной направленностью, благодаря чему атомы испытывают явное предпочтение к определенным типам координационного окружения вне зависимости от того, каковы другие атомы, входящие в структуру. В структурах с ковалент-

ным типом связи КЧ атомов обычно невелики и, как правило, меньше, чем в соответствующих ионных структурах, если размеры составляющих их ионов близки к размерам атомов рассматриваемой ковалентной структуры.

Типы связи в химических соединениях хорошо коррелируют с электроотрицательностью составляющих атомов и их положением в периодической таблице.

Щелочные и щелочноземельные элементы образуют структуры с доминирующим ионным типом связи (исключение составляют некоторые соединения бериллия), в особенности при соединении с наиболее электроотрицательными элементами небольшого радиуса (O^{2-} и F^{-}). Структуры с ковалентным типом связи наблюдаются преимущественно в соединениях небольших атомов, проявляющих высокую валентность, которые, находясь в высоких степенях окисления, обладают сильной поляризующей способностью (например, B^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} и т. д.), а также (но реже) в соединениях больших атомов, которые, находясь в отрицательной степени окисления, легко поляризуются (например, I^{-1} , S^{-2}).

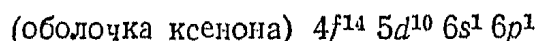
В большинстве немолекулярных соединений связь является промежуточной между ионной и ковалентной; в каждом конкретном случае, как показано ниже, природу связи можно охарактеризовать количественно с помощью *степени ионности*, т. е. определив долю чисто ионной составляющей. В соединениях некоторых переходных металлов образуются также связи металлического характера.

Рассмотрим несколько наиболее показательных примеров влияния типа связи на кристаллическую структуру.

а) Ряд SrO , BaO , HgO . Оксиды SrO и BaO обладают структурой типа $NaCl$, в которой ионы M^{+2} находятся в октаэдрическом окружении. Принимая во внимание только размерный фактор и предполагая чисто ионный характер связи, для HgO надо ожидать также реализации этой структуры. Однако КЧ ртути в HgO равно лишь двум, а структуру этого соединения следует рассматривать как ковалентную. Наблюдающаяся в HgO цепочечная структура составлена из линейных фрагментов $O-Hg-O$, что можно объяснить *sp*-гибридизацией ртути. В основном состоянии атом ртути имеет следующую электронную конфигурацию:



а в возбужденном состоянии, соответствующем проявлению валентности ртути, равной двум, следующую:



Гибридизация одной *6s* и одной *6p* орбиталей приводит к возникновению двух вытянутых вдоль одной оси гибридных *sp*-орбиталей, каждая из которых, перекрываясь с орбиталью кислорода, образует обычную ковалентную связь при помощи общей электронной пары. Отсюда понятно, почему КЧ ртути в HgO равно двум.

б) В ряду AlF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 осуществляется постепенный переход от

ионного типа связи к ковалентному, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей алюминия и галогена. Так, AlF_3 — тугоплавкое соединение с преимущественно ионной связью и структурой, близкой к ReO_3 , в которой ионы Al^{+3} находятся в искаженных октаэдрах. AlCl_3 , подобно CrCl_3 , имеет в твердом состоянии слоистую полимерную структуру, родственную структурам CdCl_2 и CdI_2 . Связь в AlCl_3 носит смешанный ионно-ковалентный характер. AlBr_3 и AlI_3 образуют молекулярные решетки, построенные из димерных единиц Al_2X_6 (рис. 7.10); связь между алюминием и атомами галогенов в этих соединениях преимущественно ковалентная.

В рядах галогенидов других элементов, например Be, Mg, Ga и In, также наблюдаются изменения характера связи и структуры при переходе от одного галогена к другому с той же тенденцией: фториды, в которых разность электроотрицательностей двух элементов максимальна, образуют соединения с наиболее ионным характером связи; в других галогенидах степень ионности связи уменьшается от хлоридов к иодидам.

8.1.3. Размеры атомов или ионов

Относительные размеры атомов (ионов) оказывают определяющее влияние на структуру соединения, в особенности когда речь идет о структурах с преимущественно ионной связью. Основным принцип образования ионных структур состоит в том, что каждый ион должен проявлять максимально возможное КЧ при условии, что он может непосредственно касаться всех своих ближайших соседей с противоположным зарядом. Это правило не действует, однако, если катион оказывается настолько мал, что может свободно «болтаться» в отведенном ему междоузлии анионной подрешетки; такая гипотетическая структура неустойчива. Предельный размер ионов, определяемый размером междоузлий в ГЦК- и ОЦК-анионных решетках, можно оценить, исходя из правил соотношения радиусов (разд. 8.2.3), но следует иметь в виду, что в реальных структурах эти правила часто не выполняются. В общем случае взаимосвязь относительных размеров ионов и координационных чисел весьма проста: при увеличении отношения радиуса катиона к радиусу аниона КЧ катиона увеличивается. Это правило хорошо выполняется, например среди оксидов с общей формулой MO_2 : с ростом радиуса М КЧ увеличивается:

Оксид MO_2	CO_2	SiO_2	TiO_2	PbO_2
Координационное число атома М	2	4	6	8

Подтверждение этой закономерности можно видеть также в следующем ряду соединений:

Соединение	BeF_2	MgF_2	CaF_2	Rb_2O	Cs_2O	BeO	MgO
Структурный тип	SiO_2	TiO_2				ZnS	NaCl
Координационное число	4	6	8	4	6	4	6

Для молекулярных структур размерные соображения оказываются не столь значимыми. В некоторой степени это свя-

зано с тем, что координационные числа в таких структурах определяются валентностями, а частично с тем, что ковалентные радиусы элементов не меняются столь сильно, как ионные радиусы. Вообще для некоторого элемента справедливо следующее соотношение радиусов:

$$\text{радиус катиона} < \text{ковалентный радиус} < \text{радиус аниона}$$

В то же время надо заметить, что очень немногие элементы могут существовать во всех этих трех состояниях. Магний, например, может существовать в форме катиона или ковалентного атома, но никогда — в форме аниона; фтор, напротив, может образовывать анион или быть ковалентным атомом, но никогда не бывает катионом. Из элементов, которые могут быть во всех трех состояниях, можно назвать, например, водород и иод.

Поскольку элементы не так уж сильно различаются по своим ковалентным радиусам (табл. 8.10), то в большинстве случаев образование связей с соблюдением валентностей осуществляется без ограничений размерного характера. Рассмотрим, например, тетраэдрическую молекулу Si_4 с ковалентными связями. Ковалентный радиус углерода достаточен для того, чтобы могли образоваться четыре ковалентные связи C—I . Если бы структура имела ионный характер, то ион C^{4+} (в действительности таковой не существует) был бы слишком мал для образования тетраэдрического окружения из больших ионов I^- .

8.2. Ионные структуры

Чисто ионную связь в кристаллах надо рассматривать как идеализированный случай, редко реализующийся на практике. Даже такие вещества, как NaCl и CaO , представляют собой в действительности лишь преимущественно ионные соединения, так как в них имеется определенная доля ковалентной связи между катионами и анионами, что понижает заряд каждого из них. Степень ковалентности возрастает с увеличением зарядов ионов настолько сильно, что ионов с истинным зарядом, большим $+1$ или -1 , по-видимому, вовсе не существует. Поэтому, если NaCl можно обоснованно представить себе построенным из катионов Na^+ и анионов Cl^- , то TiC (также относящийся к структурному типу NaCl) безусловно не содержит ионов Ti^{4+} и C^{4-} . Этот факт ставит проблему правомочности использования далее ионной модели, — ведь известно, что во многих соединениях, например Al_2O_3 , CdCl_2 и т. д., образуемая связь характеризуется большим вкладом неионного характера. Если отвергнуть ионную модель, то следует найти альтернативный способ описания связи. В настоящей главе в целом, однако, отдано

предпочтение ионной модели благодаря ее широкой применимости и полезности в качестве *первого приближения* для описания соединений, имеющих в действительности значительную долю ковалентности. В разд. 8.3 и 8.4 обсуждаются два способа оценки степени ковалентности в соединениях, которые принято относить к «ионным структурам».

8.2.1. Ионы и ионные радиусы

Обсуждение каких бы то ни было кристаллохимических соображений невозможно без соответствующих сведений о размерах ионов в кристаллах. В настоящий момент, однако, в кристаллохимии происходит своего рода революционный пересмотр представлений об ионных радиусах. Теперь признано, что системы ионных радиусов, введенные много лет назад Полингом, Гольдшмидтом и другими исследователями, имеют серьезные недостатки; предлагаемые изменения касаются и самих представлений о ионах и ионных структурах. В последних сводках ионных радиусов — например, Шеннона и Пруитта [19] — для катионов предлагаются большие размеры, чем это было принято раньше, тогда как для анионов, наоборот, меньшие. Так, по Полингу ионные радиусы Na^+ и F^- составляли 0,98 и 1,36 Å соответственно; по Шеннону и Пруитту радиус Na^+ в зависимости от координационного числа меняется в пределах 1,14–1,30 Å, а для F^- равен 1,19 Å.

Эти изменения связаны преимущественно с тем, что современная техника рентгеновской дифракции позволяет построить более точные карты распределения электронной плотности в ионных кристаллах. Благодаря этому удается фактически «увидеть» ионы, охарактеризовать их размеры и форму. На рис. 8.1 приведена такая «контурная» карта электронной плотности (разд. 5.5.6) для структуры LiF в сечении, параллельном одной из граней элементарной ячейки. Это сечение проходит через центры ионов Li^+ и F^- , расположенных в плоскостях (100). На рис. 8.2 показано изменение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей соседние ионы Li^+ и F^- . На основании этих (рис. 8.1 и 8.2) и подобных данных для других структур (см., например, для NaCl рис. 5.39, а) можно сделать следующие выводы о природе ионов в кристаллах:

- 1) форму ионов можно считать в основном сферической;
- 2) ионы можно рассматривать как состоящие из двух частей: внутренней сферы, в которой сосредоточена основная электронная плотность и внешней оболочки с очень низкой электронной плотностью;

- 3) точное определение ионных радиусов представляет собой проблему: даже если предположить, что ионы непосредственно контактируют друг с другом, то и в этом случае не вполне

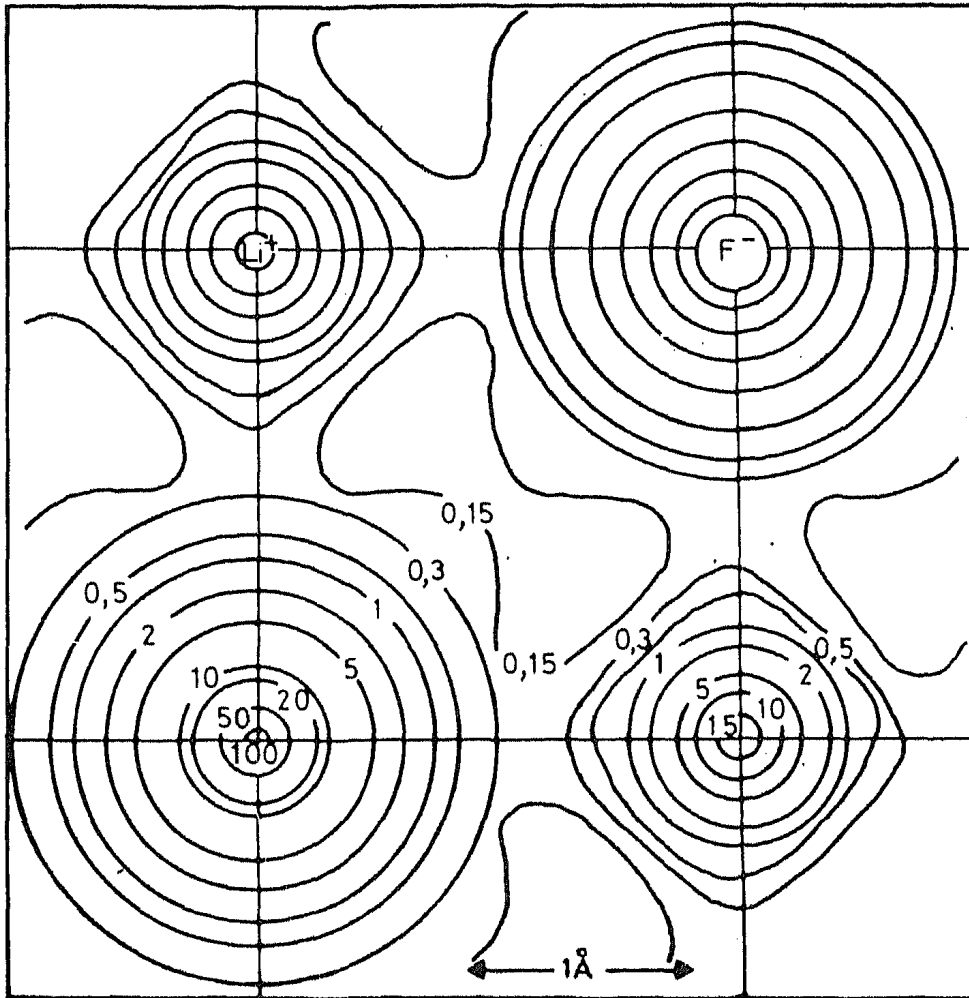


Рис. 8.1. Карта электронной плотности LiF (часть грани элементарной ячейки). Вдоль каждой контурной линии электронная плотность (в $e/\text{Å}^3$) постоянна [11].

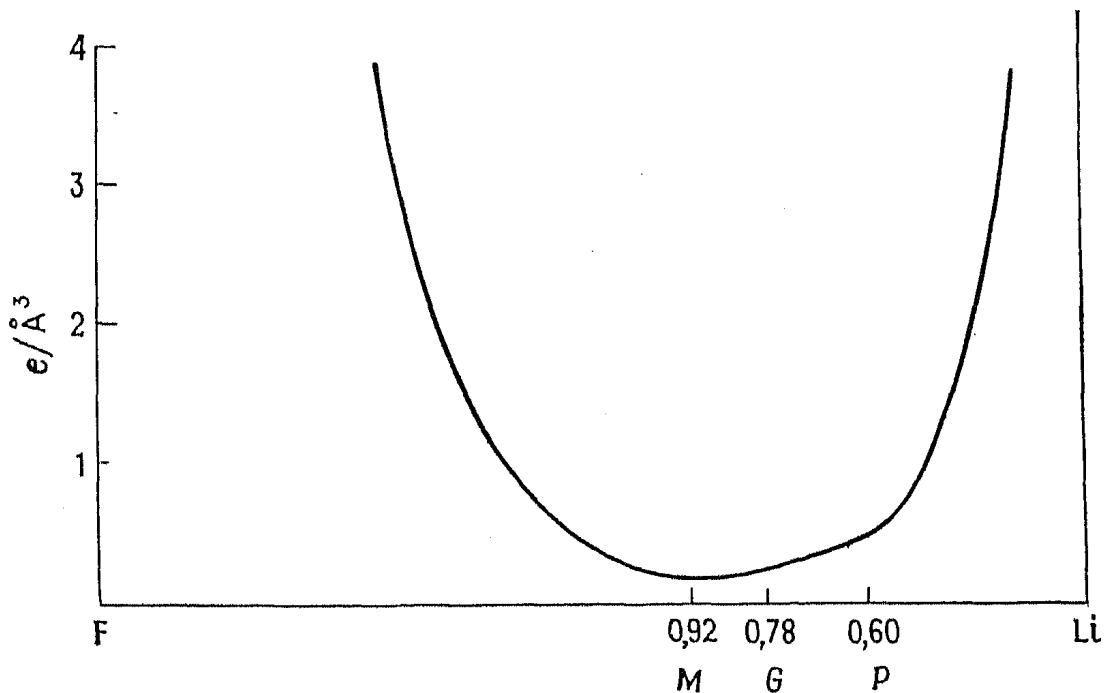


Рис. 8.2. Изменение электронной плотности в LiF вдоль линии, соединяющей ядра соседних ионов лития и фтора [10]. M — минимум экспериментальной электронной плотности; G , P — ионный радиус иона Li по Гольдшмидту и Полинг соответственно.

очевидно, где проходит граница между одним и другим ионом (рис. 8.2).

Второе положение противоречит представлению о ионах как «заряженных, несжимаемых и неполяризуемых сферах». Заряд у ионов, безусловно, существует, однако их нельзя рассматривать как сферы с точно определенным радиусом, так как электронная плотность не падает резко до нуля на определенном расстоянии от ядер, а постепенно уменьшается с ростом расстояния. Ионы, по-видимому, достаточно эластичны (а не несжимаемы) благодаря тому, что внешняя сфера подвижна в отличие от внутренней, сохраняющей неизменные форму и размеры. Такое представление об ионах позволяет объяснить изменения кажущихся ионных радиусов в зависимости от координационных чисел и от типа окружения (см. ниже): ионы могут расширяться или сжиматься в определенных пределах, если этого требует ситуация.

Из рис. 8.1 и 8.2 видно, что электронная плотность в основном сконцентрирована вблизи ядер ионов, а большая часть общего объема кристалла представляет собой практически пустое пространство с относительно низкой электронной плотностью.

Трудности определения ионных радиусов возникают в связи с тем, что электронная плотность между соседними противоположно заряженными ионами проходит через размытый минимум. На рис. 8.2, отображающем изменение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей ядра лития и фтора, сопоставлены значения ионных радиусов Li^+ по Полингу и Гольдшмидту с положением действительного минимума электронной плотности. Можно заметить, что, несмотря на значительный интервал значений ионного радиуса Li^+ (от 0,60 до 0,92 Å), все эти значения лежат в области малой электронной плотности (т. е. в области размытого минимума).

Не будем останавливаться на описании многочисленных применявшихся ранее методов определения ионных радиусов. Заметим, однако, что ионные радиусы, несмотря на трудности определения их абсолютных значений, должны быть согласованы друг с другом (образовывать аддитивную систему). Большая часть систем ионных радиусов отвечает этим требованиям, поэтому достаточно надежные значения межионных расстояний в кристаллах могут быть получены при использовании любой из систем, но при этом недопустимо смешение (одновременное использование) ионных радиусов, табулированных в разных системах*.

* При решении многих кристаллохимических задач эффективной альтернативой системе ионных радиусов оказалась система характеристических расстояний ионов, введенная Пуа и широко использованная в применении к оксидам и халькогенидам (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Шеннон и Пруйтт разработали две системы радиусов; одна из них, подобная системам Полинга, Гольдшмидта и т. д., основана на значении $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$, в другой в качестве базовой принята величина $r_{F^-} = 1,19 \text{ \AA}$. (в этой системе $r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$), а другие значения радиусов определены из карт электронной плотности, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа. Далее в данной книге используется последняя система ионных радиусов. В обеих системах радиусы катионов определены для различных координационных чисел, но следует иметь в виду, что эти значения относятся только к оксидным и фторидным соединениям. Зависимости радиусов катионов M^+ , M^{2+} , M^{3+} и M^{4+} от их координационных чисел приведены на рис. 8.3. Катионов с более высоким зарядом, по-видимому, вообще не существует, так как поляризация анионов, а также возникающий в связи с этим ковалентный вклад в катион-анионное взаимодействие понижают этот заряд.

Отметим следующие тенденции изменений ионных радиусов в зависимости от положения в периодической системе, формального заряда и координационного числа:

1) ионные радиусы *s*- и *p*-элементов по группам увеличиваются с ростом порядкового номера (например, радиусы ионов щелочных металлов в октаэдрическом окружении);

2) в ряду изоэлектронных катионов радиусы уменьшаются с ростом заряда катиона (например, для ряда $Na^+ - Mg^{2+} - Al^{3+} - Si^{4+}$);

3) катионы элементов, имеющих несколько степеней окисления, уменьшаются с ростом степени окисления (например, для ряда $V^+ - V^{3+} - V^{4+} - V^{5+}$);

4) радиусы катионов, для которых характерно несколько координационных чисел, с ростом последних возрастают;

5) в ряду лантаноидов наблюдается «лантаноидное сжатие»: при увеличении порядкового номера размер ионов одинакового заряда уменьшается из-за неполного экранирования заряда ядер электронами *d*- и особенно *f*-подуровней ($r_{La^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$, ..., $r_{Eu^{3+}} = 1,09 \text{ \AA}$, ..., $r_{Lu^{3+}} = 0,99 \text{ \AA}$); подобные эффекты наблюдаются и в рядах ионов переходных элементов;

6) радиусы ионов переходных элементов, входящих в побочные подгруппы, меньше, чем радиусы соответствующих ионов главных подгрупп (по тем же причинам, что и для лантаноидов); ср., например, $r_{Rb^+} = 1,63 \text{ \AA}$ и $r_{Ag^+} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} = 1,14 \text{ \AA}$ и $r_{Zn^{2+}} = 0,89 \text{ \AA}$;

7) некоторые пары элементов, расположенных в периодической таблице по диагонали друг относительно друга, имеют близкие ионные радиусы (и сходные химические свойства), например Li^+ ($0,88 \text{ \AA}$) и Mg^{2+} ($0,86 \text{ \AA}$); эта закономерность — результат одновременного проявления первых двух тенденций.

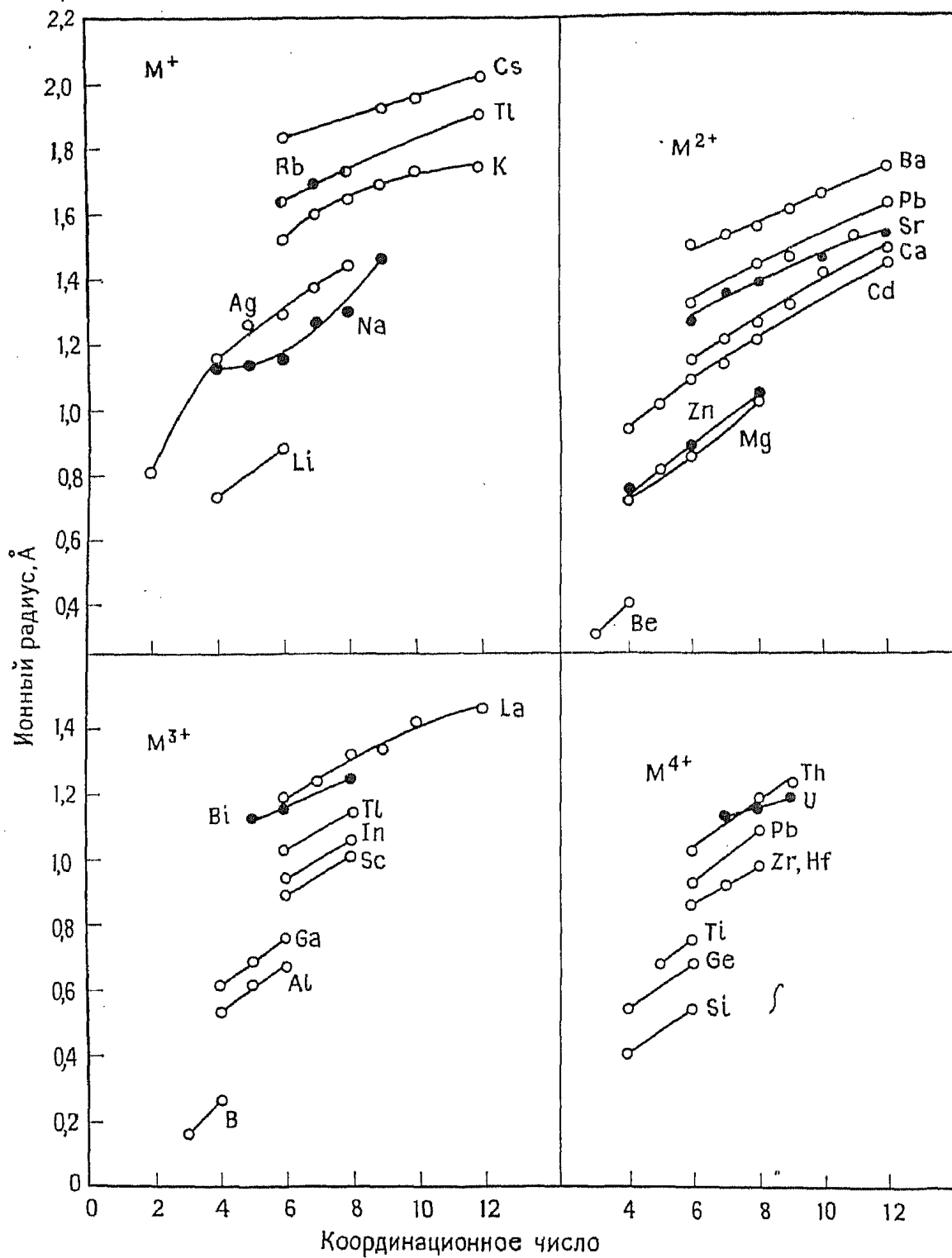


Рис. 8.3. Зависимость ионного радиуса катионов M^+ , M^{2+} , M^{3+} и M^{4+} от координационных чисел [19]. Величины ионных радиусов основаны на $r_F^- = 1,19 \text{ \AA}$ ($r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$).

8.2.2. Ионные структуры. Общие закономерности

Вначале сформулируем ряд принципиальных положений, которые важны для понимания ионных структур:

1) ионы следует рассматривать как заряженные, деформируемые и поляризуемые сферы;

2) структуры ионных соединений возникают под действием электростатических сил; каждый катион при этом окружен анионами, и наоборот;

3) стремление к максимизации электростатического притяжения между ионами в структуре (т. е. к увеличению энергии решетки) приводит к тому, что если все ближайшие соседи центрального иона имеют противоположные ему заряды, то всегда реализуется максимально возможное КЧ;

4) ионы — соседи второго порядка — имеют заряд того же знака, что и центральный ион, и между ними действует отталкивание. В результате этого однотипные ионы располагаются в структуре так, чтобы быть друг от друга как можно дальше, что в свою очередь приводит к образованию высокосимметричных структур, обладающих максимально возможным объемом;

5) в структурах, как правило, соблюдается локальная электронейтральность, т. е. заряд каждого иона равен сумме электростатических зарядов, связанных с ним ионов противоположного знака.

Первое положение уже рассмотрено в предыдущем разделе. Добавим только, что заряженное состояние ионов очевидно; эластичность ионов следует из того факта, что их размеры различны для различных значений координационных чисел, а поляризуемость ионов проявляется при отклонениях от чисто ионного типа связи. Например, на карте электронной плотности для LiF (рис. 8.1) заметны некоторые искажения шаровой поверхности в периферической части сферы влияния иона Li^+ , что можно приписать наличию небольшого ковалентного вклада в связь между ионами Li^+ и F^- .

Второе и четвертое положение означают, что, если представить кристалл как трехмерную решетку точечных зарядов, то корректность расчета сил, обеспечивающих единство кристалла, и полной энергии взаимодействия ионов как суммарной кулоновской энергии решетки будет соблюдена. По закону Кулона сила F , действующая между двумя частицами с зарядами Z_+e и Z_-e , находящимися на расстоянии r друг от друга, равна

$$F = (Z_+ e)(Z_- e)/r^2 \quad (8.4)$$

Применив это выражение к каждой паре ионов в кристалле и подсчитав таким образом суммарную силу взаимодействия

между всеми ионами, можно найти в конечном итоге энергию решетки кристалла (разд. 8.2.5).

Третье положение устанавливает условие «контакта» соседних ионов. Однако, учитывая характер распределения электронной плотности в ионных кристаллах (рис. 8.1 и 8.2), трудно количественно оценить степень «контакта». Тем не менее сформулированное положение имеет важное значение, поскольку, несмотря на зависимость кажущихся размеров ионов от координационного числа, большинство ионов, особенно небольших, проявляет максимальные координационные числа. Так, КЧ Be^{2+} и Li^+ равны 4 и 6. Размеры ионов не постоянны, но изменяются в довольно узких пределах.

Четвертое положение о *максимизации объема* ионного кристалла (идея О'Кифа) [5] кажется неожиданным, так как на первый взгляд надо рассматривать структуры ионных соединений и другие плотноупакованные структуры, как имеющие *минимальный объем*. Однако здесь нет никакого противоречия. В ионных кристаллах в основном действует сила катион-анионного взаимного притяжения ближайших соседей, и эта сила достигает максимума при некотором удалении катиона от аниона (при слишком сильном сближении катиона и аниона силы отталкивания электронных оболочек становятся больше сил притяжения; разд. 8.2.5). На притяжение ближайших соседей накладывается эффект отталкивания одинаково заряженных ионов — соседей второго порядка. Ионы одного знака должны располагаться как можно дальше друг от друга, что ослабляет их взаимное отталкивание; это общее правило ограничено необходимостью минимальных катион-анионных расстояний и максимальных КЧ. Суммарное действие этих факторов приводит к образованию упорядоченной и высокосимметричной подрешетки одинаково заряженных ионов. О'Кифом было показано, что такое их расположение характеризуется максимальным объемом, а искажения структур, вообще говоря, приводят к уменьшению объема.

Показательной в этом отношении может быть структура рутила (гл. 6 и 7). Зигзагообразный изгиб кислородных слоев (рис. 6.16) вызывает в ней уменьшение КЧ кислорода от 12 (типично для ГПУ) до 11 (как в примитивной тетрагональной упаковке). Это искажение не меняет окружения титана кислородом, а также обратного окружения, однако общий объем структуры возрастает благодаря этому на 2—3%.

Пятое положение выражает сущность правила электростатических валентностей, второго в наборе правил, сформулированных Полингом для ионных кристаллов. Согласно этому правилу, заряд любого иона, например аниона, должен быть уравновешен равным по величине, но противоположным по знаку

зарядом окружающих катионов. Однако не следует забывать, что эти катионы одновременно связаны с другими анионами, и при расчете необходимо учитывать лишь тот положительный заряд, который относится к связи катиона с рассматриваемым анионом. Валентное усилие связи χ катиона M^{m+} , окруженного n анионами X^{x-} , с отдельным анионом рассчитывается по формуле

$$\chi = m/n \quad (8.5)$$

Отрицательный заряд любого аниона должен быть уравновешен суммарным зарядом окружающих его катионов, т. е.

$$\sum m/n = x \quad (8.6)$$

Рассмотрим некоторые примеры.

а) В шпинели $MgAl_2O_4$ имеются октаэдрические ионы Al^{3+} и тетраэдрические ионы Mg^{2+} , каждый ион кислорода находится в тетраэдрическом окружении трех ионов Al^{3+} и одного иона Mg^{2+} . Проверим это:

$$\text{для } Mg^{2+} \quad \chi = 2/4 = 1/2$$

$$\text{для } Al^{3+} \quad \chi = 3/6 = 1/2$$

Тогда

$$\chi (3Al^{3+} + 1Mg^{2+}) = 2$$

б) Можно показать, что в силикатных структурах три тетраэдра SiO_4 не могут соединяться в общей вершине. Для $Si^{4+} \quad \chi = 4/4 = 1$; тогда для кислорода, соединяющего два тетраэдра SiO_4 , $\Sigma\chi = 2$, что соответствует правилу электростатических валентностей. Три тетраэдра, гипотетически имеющие общий кислородный ион, давали бы для него $\Sigma\chi = 3$, чего быть не может.

Обсуждаемое правило Полинга является ключом к пониманию возможных и невозможных типов соединения полиэдров в структурах кристаллов. В табл. 8.1 для некоторых часто встречающихся катионов приведены формальные заряды, координационные числа и усилие связи χ . В табл. 8.2 приведены примеры некоторых допустимых и недопустимых комбинаций кислородных полиэдров. Читатель сможет самостоятельно обосновать и другие типы комбинаций, но при этом следует

Таблица 8.1. Валентное усилие связи катионов

Катион (с формальным зарядом)	Координационное число	Валентное усилие связи	Катион (с формальным зарядом)	Координационное число	Валентное усилие связи
Li^+	4, 6	$1/4, 1/6$	Al^{3+}	4, 6	$3/4, 1/2$
Na^+	6, 8	$1/6, 1/8$	Cr^{3+}	6	$1/2$
Be^{2+}	3, 4	$2/3, 1/2$	Si^{4+}	4	1
Mg^{2+}	4, 6	$1/2, 1/3$	Ge^{4+}	4, 6	1, $2/3$
Ca^{2+}	8	$1/4$	Ti^{4+}	6	$2/3$
Zn^{2+}	4	$1/2$	Th^{4+}	8	$1/2$

Таблица 8.2. Разрешенные и запрещенные варианты соединения кислородных полиэдров в общей вершине

Разрешенные варианты	Пример	Запрещенные варианты
2 SiO ₄ (тетр.) 1 MgO ₄ (тетр.) + 3 AlO ₆ (окт.) 1 SiO ₄ (тетр.) + 3 MgO ₆ (окт.)	Кремнезем Шпинель	>2 SiO ₄ (тетр.) 3 AlO ₄ (тетр.) 1 SiO ₄ (тетр.) + 2 AlO ₄ (тетр.) 4 TiO ₆ (окт.)
8 LiO ₄ (тетр.) 2 TiO ₆ (окт.) + 4 CaO ₁₂ (додек.) 3 TiO ₆ (окт.)	Оливин Перовскит Рутил	

иметь в виду, что существуют также топологические ограничения числа соединяющихся полиэдров; так, число октаэдров, имеющих общую вершину, не может быть больше шести (как в структуре NaCl) и т. д. Топологию полиэдров определяет третье правило Полинга, сущность которого рассмотрена в предыдущей главе. Первое правило Полинга утверждает: «Вокруг каждого катиона образуется анионный полиэдр, причем катион-анионные расстояния определяются суммой радиусов, а координационное число катиона — отношением радиусов». Идея равенства катион-анионного расстояния и суммы ионных радиусов в неявном виде входит в любую систему ионных радиусов, поскольку основное назначение такой системы и состоит в корректном предсказании межионных расстояний.

Рассмотрим теперь правила о соотношениях радиусов и те выводы из них, которые существенны для определения координационных чисел.

8.2.3. Правила о соотношениях радиусов

В структурах идеальных ионных кристаллов координационные числа ионов определяются преимущественно электростатической природой их взаимодействий. Катионы окружают себя как можно большим количеством анионов, и наоборот. Достигающее при этом максимума электростатическое притяжение между соседними ионами с противоположными зарядами обеспечивает максимальную энергию решетки кристалла (разд. 8.2.5). Это требование приводит к формулировке правил о соотношении радиусов в ионных структурах, в соответствии с которыми возможные сочетания ионов, образующих то или иное соединение, и принимаемая последним структура зависят от относительных размеров ионов. Используя эти правила, следует учитывать два соображения. Во-первых, рассматриваемый катион должен непосредственно касаться своих соседей-анионов, а это сразу же ставит *нижний* предел радиуса катиона,

могущего занять ту или иную позицию. Свободное положение катиона, при котором он может испытывать «болтанку», неустойчиво. Во-вторых, превышение допустимого размера катиона может нарушить контакт соседних анионов. Учитывая эти соображения, можно рассчитать допустимый интервал радиусов катионов, которые могут входить в те или иные междуузлия анионной подрешетки.

Рассмотрим это на примере гранцентрированной кубической решетки (например, структуры NaCl), в которой при условии касания анионов минимальный размер октаэдрических междуузлий r_m определяется соотношением

$$(2r_x)^2 + (2r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

происхождение которого ясно из рис. 8.4, и, следовательно,

$$r_m/r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Октаэдрическое междуузлие расположено посередине между тройками анионов 1, 2, 3 и 4, 5, 6, лежащими в соседних слоях с плотной упаковкой. В каждой тройке анионы касаются друг друга; имеется также межслоевое касание ионов 2 и 3 с ионами 4 и 5. Катионы, размер которых меньше, чем удовлетворяющий условию $r_m/r_x = 0,414$, не могут одновременно касаться всех шести ближайших анионных соседей; при такой ситуации должна образоваться структура с меньшим КЧ катионов. (Заметим, что структуры, в которых катионы меньше занимаемых ими междуузлий, в действительности существуют; например, в структуре β -глинозема Na^+ занимает очень «просторные» междуузлия.)

При отношении радиусов $r_m/r_x > 0,414$ катионы должны раздвигать анионы, причем с увеличением отношения радиусов вплоть до 0,732 этот эффект должен возрастать. При этом и еще более высоких отношениях катион становится достаточно крупным, чтобы координировать вокруг себя 8 соседей-анионов. КЧ катионов, равное восьми, наблюдается в структуре CsCl (рис. 7.20). Для этой структуры

$$[2(r_m + r_x)]^2 = (\text{объемная диагональ куба})^2 = 3(2r_x)^2$$

$$r_m/r_x = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

В тетраэдрическом окружении (рис. 8.4) расстояние от иона 5 до точки K совпадает с объемной диагональю малого куба* и равно $2(r_m + r_x)$; тогда

$$(2r_x)^2 + (\sqrt{2}r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

$$r_m/r_x = 1/2 (\sqrt{6} - 2) = 0,225$$

* То есть $1/8$ элементарной ячейки ГЦК-структуры. — Прим. перев.

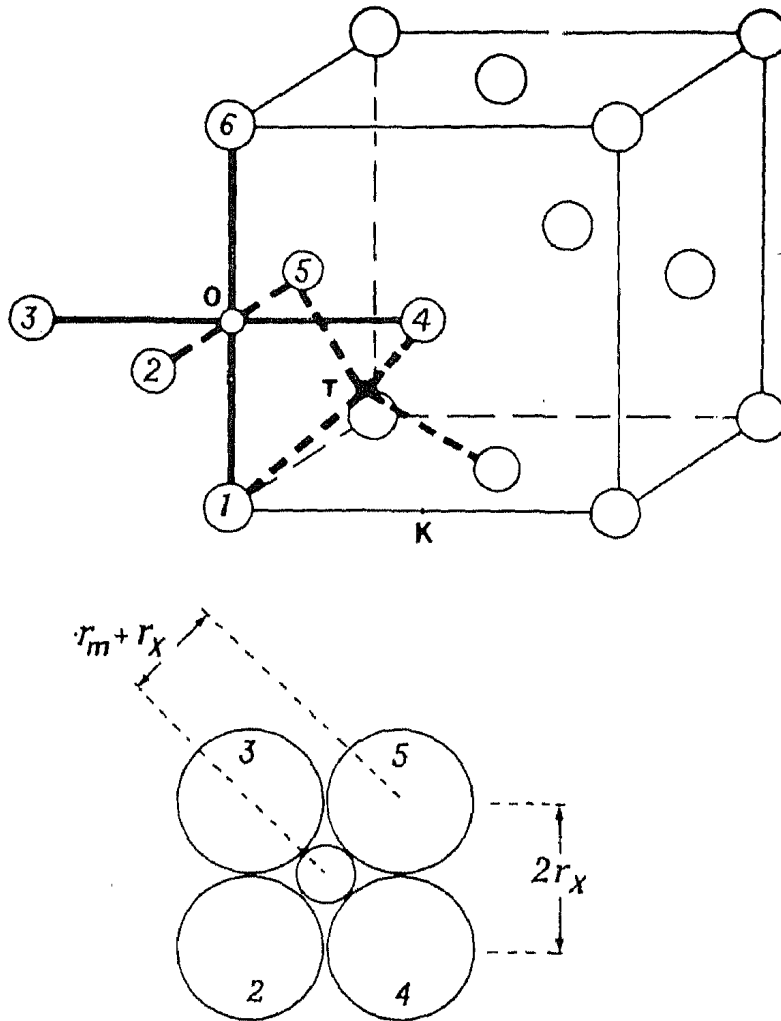


Рис. 8.4. Октаэдрическая и тетраэдрическая катионные позиции гранецентрированной кубической решетки (КПУ) анионов.

Минимальные значения отношений ионных радиусов для различных КЧ приведены в табл. 8.3; все данные, исключая структуры с КЧ 8, относятся к структурам с плотной упаковкой. Заметим также, что отсутствуют данные для структур с КЧ 5, поскольку в плотноупакованных структурах невозможно координационное окружение из пяти ионов (или атомов) с одинаковыми длинами связей М—Х.

Таблица 8.3. Минимальные отношения радиусов для различных координационных чисел катионов

Координация	Минимальное отношение	Координация	Минимальное отношение
Линейная, 2	—	Октаэдрическая, 6	0,414
Тригональная, 3	0,155	Кубическая, 8	0,732
Тетраэдрическая, 4	0,225		

Таблица 8.4. Структуры и отношения радиусов в оксидах

Оксид	Рассчитанное отношение радиусов ^a	Наблюдаемый структурный тип
CO ₂	0,1 (КЧ 2)	Молекулярное соединение (КЧ 2)
SiO ₂	0,32 (КЧ 4)	Кремнезем (КЧ 4)
GeO ₂	{ 0,43 (КЧ 4)	» (КЧ 4)
	{ 0,54 (КЧ 6)	
TiO ₂	0,59 (КЧ 6)	Рутил (КЧ 6)
SnO ₂	0,66 (КЧ 6)	» (КЧ 6)
PbO ₂	0,73 (КЧ 6)	» (КЧ 6)
HfO ₂	{ 0,68 (КЧ 6)	Флюорит (КЧ 8)
	{ 0,77 (КЧ 8)	
CeO ₂	{ 0,75 (КЧ 6)	» (КЧ 8)
	{ 0,88 (КЧ 8)	
ThO ₂	0,95 (КЧ 8)	» (КЧ 8)

^a Поскольку значения катионных радиусов зависят от координационных чисел (рис. 8.3), в скобках указано значение КЧ, для которого рассчитано отношение радиусов. В качестве базовой величины использован $r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$.

Реальные возможности применения правил соотношения ионных радиусов для прогнозирования координационных чисел и структурных типов весьма ограничены. В лучшем случае эти правила могут быть полезными для объяснения общих тенденций. Абсолютные значения отношений очень сильно зависят от используемой системы ионных радиусов, и в то же время ни одна из этих систем (будь то «классические» или вновь введенные, основанные на рентгеновских дифракционных данных) в этом смысле не имеет, по-видимому, явных преимуществ. Например, для RbI отношение $r_+/r_- = 0,69$ или $0,80$ в зависимости от того, используется ли система, основанная на величине $r_{O^{2-}} = 1,40$ или $1,26 \text{ \AA}$ соответственно. При отношении радиусов, равном $0,69$, можно ожидать КЧ катионов, равное 6 (структура NaCl), что и наблюдается в действительности, а для значения $0,80$ — КЧ 8 (структура CsCl). Для LiI в рамках тех же систем радиусов отношение r_+/r_- равно $0,28$ или $0,46$. Первая из величин приводит к тетраэдрической координации, тогда как вторая — к октаэдрической, которая и наблюдается в действительности. Для соединений катионов с большим радиусом, например для CsF, $r_+/r_- > 1$, и, по-видимому, более правильно в таких случаях рассматривать обратное отношение, т. е. r_-/r_+ .

Для большей убедительности полезности правила о соотношениях радиусов рассмотрим ряды оксидов и фторидов с общей формулой MX_2 . Для этих соединений возможны структурные типы кремнезема (КЧ 4), рутила (КЧ 6) и флюорита (КЧ 8). В табл. 8.4 приведены отношения радиусов ио-

нов в некоторых оксидах, относящихся к этим структурным типам. Как показано выше, изменения координационных чисел следует ожидать при отношениях радиусов 0,225, 0,414 и 0,732. Не забывая об отмеченной зависимости отношений r_+/r_- от используемой системы ионных радиусов, следует признать, что выводы теории в данном случае неплохо согласуются с действительностью. Например, отношение радиусов кислорода и германия в тетраэдрической координации лежит на границе, предсказываемой для КЧ 4 и КЧ 6; это коррелирует с фактом полиморфизма GeO_2 , который может иметь структуру как SiO_2 , так и рутила.

8.2.4. Граничные отношения радиусов и структурные искажения

При увеличении размера катиона структурный переход, сопровождаемый изменением КЧ от 4 до 6, часто бывает отчетливо выраженным. Особенно наглядно это можно показать на примере полиморфизма GeO_2 , в котором отношение радиусов близко к граничному значению. Обе полиморфные модификации характеризуются высокой симметрией; одна из них (тип SiO_2) имеет КЧ 4, другая (тип рутила) — КЧ 6. Модификация, в которой КЧ было бы равно 5, не образуется.

В других случаях граничное соотношение радиусов приводит к искажению полиэдров, при этом могут образовываться структуры с КЧ 5. Так, в одной из полиморфных модификаций V_2O_5 координационное окружение иона V^{5+} (для которого при КЧ 4 отношение радиусов равно 0,39, при КЧ 6 0,54) представляет собой сильно искаженный октаэдр: длины пяти связей V—O лежат в интервале 1,5—2,0 Å, тогда как длина шестой связи намного больше и составляет 2,8 Å. Такое координационное окружение правильнее рассматривать как искаженную бипирамиду с квадратным основанием. Ион V^{5+} , по-видимому, слишком мал для октаэдрических позиций, и поэтому вокруг него образуется окружение, промежуточное между октаэдрическим и тетраэдрическим. Подобный тип искажений наблюдается также при переходе от КЧ 6 к КЧ 8. Так, диоксид циркония ZrO_2 , имеющий граничные значения отношений радиусов 0,68 (для КЧ 6) и 0,78 (для КЧ 8), выше 2000 °С существует в виде флюорита, в котором КЧ циркония равно восьми. При комнатной же температуре нормальной формой ZrO_2 является минерал бадделлит с КЧ циркония 7.

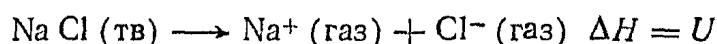
Если размер катиона лишь немногим меньше необходимого для данного анионного окружения, то наблюдаются менее сильные искажения. Характер анионного окружения при этом не меняется, но катионы могут испытывать смещения внутри своих

полиэдров. Например, в PbTiO_3 ($r_+/r_- = 0,59$, КЧ 6) титан может смещаться на $\sim 0,2$ Å от центра октаэдра по направлению к одной из кислородных вершин. Направление смещения может изменяться под действием приложенного электрического поля, что является причиной сегнетоэлектрических свойств этого вещества (гл. 15).

Концепция «максимального расстояния между ионами при их контакте» была предложена Данитцем и Оргелом [6]. Если расстояние катион — анион превышает максимальное, то катион может свободно «болтаться» в координационном полиэдре. При сокращении расстояния $M-X$ ион металла подвергается сжатию. Заметим, однако, что максимальное расстояние между ионами при их контакте не является суммой ионных радиусов в их традиционном определении; это понятие трудно охарактеризовать количественно.

8.2.5. Энергия решетки ионных кристаллов

Ионный кристалл можно рассматривать как трехмерную упорядоченную упаковку точечных зарядов. Силы, благодаря которым обеспечивается единство кристалла, имеют электростатическую природу, и их можно рассчитать, суммируя все парные электростатические притяжения и отталкивания в кристалле. Энергия кристаллической решетки U определяется как суммарная потенциальная энергия взаимодействия зарядов, образующих структуру. Она эквивалентна энергии, требующейся для сублимации кристалла и перевода его паров в состояние газообразных ионов, например



Энергия кристаллической решетки U зависит от типа структуры, зарядов ионов и катион-анионных расстояний.

Структура ионного кристалла определяется двумя главными типами взаимодействий: 1) электростатическим притяжением и отталкиванием ионов и 2) короткодействующими силами отталкивания, которые становятся существенными, когда ионы сближаются настолько, что происходит перекрывание их электронных облаков.

Сила притяжения F между ионами M^{z+} и X^{z-} , разделенными расстоянием r , определяется законом Кулона:

$$F = Z_+ Z_- e^2 / r^2 \quad (8.4)$$

Тогда для потенциальной энергии V можно записать

$$V = \int_{\infty}^r F dr = -Z_+ Z_- e^2 / r \quad (8.7)$$