

Кристаллохимия негіздері (7-10 дәрістер)



- 👍 Элементтердің атомдық және иондық радиустары
- 👍 Координациялық сан және координациялық көпқырлық
- 👍 Ұяшықтағы атомдар саны. Заттың стехиометриялық формуласын анықтау
- 👍 Құрылымдағы бөлшектердің тығыз жинақталуы
- 👍 Кристалдардағы байланыс түрлері
 - 👎 Инертті газ кристалдары (Ван-дер-Ваальс-Лондон күштері)
 - 👎 Иондық кристалдар
 - 👎 Коваленттік кристалдар
 - 👎 Металдық кристалдар
 - 👎 Сутектік байланыстары бар кристалдар
- 👍 Құрылымдардың тұрақтылық шектері
- 👍 Құрылымдардың негізгі түрлері
- 👍 Политипия, изоморфизм, полиморфизм

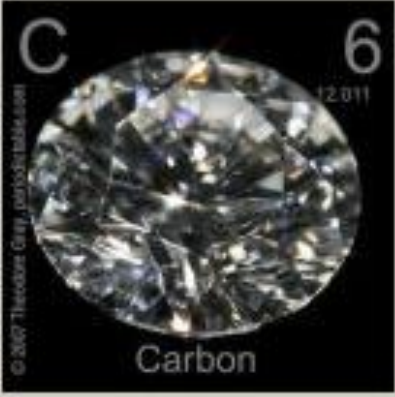
Элементтердің атомдық және иондық радиустары

Кристалдық құрылымдардың айырмашылығы мен түрлері заттардың химиялық табиғатына, атомдардың немесе иондардың өлшеміне және олардың арасындағы байланыс күштеріне тәуелді болады.

Атомның немесе ионның әсер ету сферасының радиусы оның **тиімді радиусы** деп аталады, бұл жерде атом (ион) қысылмайтын шар деп қарастырылады. Планетарлық модель бойынша атом ядродан және оның айналысында орбиталарымен қозғалатын электрондардан тұрады. Менделеевтің периодтық жүйесінде элементтердің реті электрондық қабаттардың толу ретіне сәйкес болады.

Нәтижелі радиус шамасын анықтау үшін кристалл құрылымындағы атомдарды (иондарды) шектесетін қатты шарлар деп қарастырады және олардың центрлерінің арасындағы қашықтық радиустардың сомасына тең болады. Атом және ион радиустары эксперимент жүзінде рентген өлшеулерінен және теория жүзінде кванттық-механикалық есептеу негізінде табылған.

													Carbon (C)																																																																																																			
1													13	14	15	16	17	18																																																																																														
1	H 1,007													B 10,81	C 12,01	N 14,00	O 15,99	F 18,99	Ne 20,17																																																																																													
2	Li 6,941	Be 9,012											Al 26,98	Si 28,08	P 30,97	S 32,06	Cl 35,45	Ar 39,94																																																																																														
3	Na 22,98	Mg 24,30											Ga 69,72	Ge 72,64	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,79																																																																																														
4	K 39,09	Ca 40,07	Sc 44,95	Ti 47,86	V 50,94	Cr 51,99	Mn 54,93	Fe 55,84	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,54	Zn 65,40	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,7	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,2																																																																																														
5	Rb 85,46	Sr 87,62	Y 88,90	Zr 91,22	Nb 92,90	Mo 95,94	Tc 98	Ru 101,0	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,8	Cd 112,4	Bi 208,9	Po 209	At 210	Rn 222																																																																																																
6	Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9	Hf 178,4	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,0	Au 196,9	Hg 200,5	Tl 204,3	Pb 207,2	Bi 208,9	Po 209	At 210	Rn 222																																																																																														
7	Fr 223	Ra 226	Ac 227	Rf 261	Db 262	Sg 266	Bh 264	Hs 269	Mt 268	Ds 281	Rg 272	Uub 285	Uut 284	Uuq 289	Uup 288	Uuh 292	Uus	Uuo																																																																																														
				<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">Lanthanoid Series 6</td> <td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td></td><td></td> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td></td><td></td> <td>140,1</td><td>140,9</td><td>144,2</td><td>145</td><td>150,3</td><td>151,9</td><td>157,2</td><td>158,9</td><td>162,5</td><td>164,9</td><td>167,2</td><td>168,9</td><td>173,0</td><td>174,9</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Actinoid Series 7</td> <td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td></td><td></td> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td></td><td></td> <td>232,0</td><td>231,0</td><td>238,0</td><td>237</td><td>244</td><td>243</td><td>247</td><td>247</td><td>251</td><td>252</td><td>257</td><td>258</td><td>259</td><td>262</td> </tr> </table>													Lanthanoid Series 6		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			140,1	140,9	144,2	145	150,3	151,9	157,2	158,9	162,5	164,9	167,2	168,9	173,0	174,9	Actinoid Series 7		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			232,0	231,0	238,0	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262
Lanthanoid Series 6		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																																																																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																	
		140,1	140,9	144,2	145	150,3	151,9	157,2	158,9	162,5	164,9	167,2	168,9	173,0	174,9																																																																																																	
Actinoid Series 7		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																																																																	
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																																	
		232,0	231,0	238,0	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262																																																																																																	



atomic number
symbol
atomic weight

1-кесте. Кейбір заттардың атом радиустары, нм

Периодтар	Элементтердің топтары							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 0.048							He 0.122
2	Li 0.155	Be 0.113	B 0.091	C 0.077	N 0.071	O 0.066	F 0.064	Ne 0.160
3	Na 0.189	Mg 0.160	Al 0.143	Si 0.134	P 0.130	S 0.100	Cl 0.095	Ar 0.192
4	K 0.236	Ca 0.197	Sc 0.164	Ti 0.146	V 0.134	Cr 0.127	Mn 0.130	Fe 0.126 Co 0.125 Ni 0.124
5	Cu 0.128 Rb 0.248	Zn 0.139 Sr 0.215	Ga 0.139	Ge 0.139	As 0.148	Se 0.160		Kr 0.198

2-кесте. Кейбір элементтердің иондық радиустары

Ион	r , нм	Ион	r , нм	Ион	r , нм
Be^{2+}	0.045	Bi^{3+}	0.103	Bk^{3+}	0.083
Br^-	0.196	C^{4+}	0.015	Ca^{2+}	0.10
Cd^{2+}	0.095	Ce^{3+}	0.101	Ce^{4+}	0.087
Cf^{5+}	0.095	Cl^-	0.181	Cl^{7+}	0.027
Cm^{3+}	0.097	Co^{2+}	0.074	Co^{3+}	0.061
Cr^{3+}	0.061	Cr^{6+}	0.044	Cs^+	0.167
Cu^+	0.077	Cu^{2+}	0.073	Dy^{3+}	0.091
Er^{3+}	0.089	Eu^{2+}	0.117	Eu^{3+}	0.095
F^-	0.133	Fe^{2+}	0.078	Fe^{3+}	0.064
Fr^-	0.180	Ga^{3+}	0.062	Gd^{2+}	0.094
Ge^{2+}	0.073	Ge^{4+}	0.053	H^+	0.038
In^{3+}	0.080	Ir^{3+}	0.068	K^+	0.138
La^{3+}	0.103	Li^+	0.076	Lu^{3+}	0.086
Mg^{2+}	0.072	Mn^{2+}	0.083	Mn^{7+}	0.046

Ион радиустарының өлшемдері келесі заңдылықтарға бағынады:

1. Периодтық жүйенің бір вертикал қатарының ішінде заряды бірдей иондардың радиустары атом нөмірі өскен сайын үлкейеді, өйткені электрондық қабаттар саны өседі және сонымен қатар атом мөлшеріде өседі. Мысалы:

Атом нөмірі	3	11	19	37	55
Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиусы, нм	0.156	0.186	0.223	0.236	0.255
Элемент	Li⁺	Na⁺	K⁺	Rb⁺	Cs⁺
Радиусы, нм	0.070	0.098	0.133	0.152	0.170

2. Бір элемент үшін иондық радиус теріс заряды үлкейген сайын өседі, ал оң заряды үлкейген сайын кемиді. Анион радиусы катион радиусынан үлкен болады, өйткені анион артық электронға ие болады, ал катионда электрондар жетіспейді. Мысалы:

Элемент	Fe	Fe²⁺	Fe³⁺	
Радиусы, нм	0.126	0.080	0.067	
Элемент	Si⁴⁻	Si	Si⁴⁺	
Радиусы, нм	0.198	0.118	0.040	
Элемент	Pb⁴⁻	Pb	Pb²⁺	Pb⁴⁺
Радиусы, нм	0.215	0.174	0.118	0.070

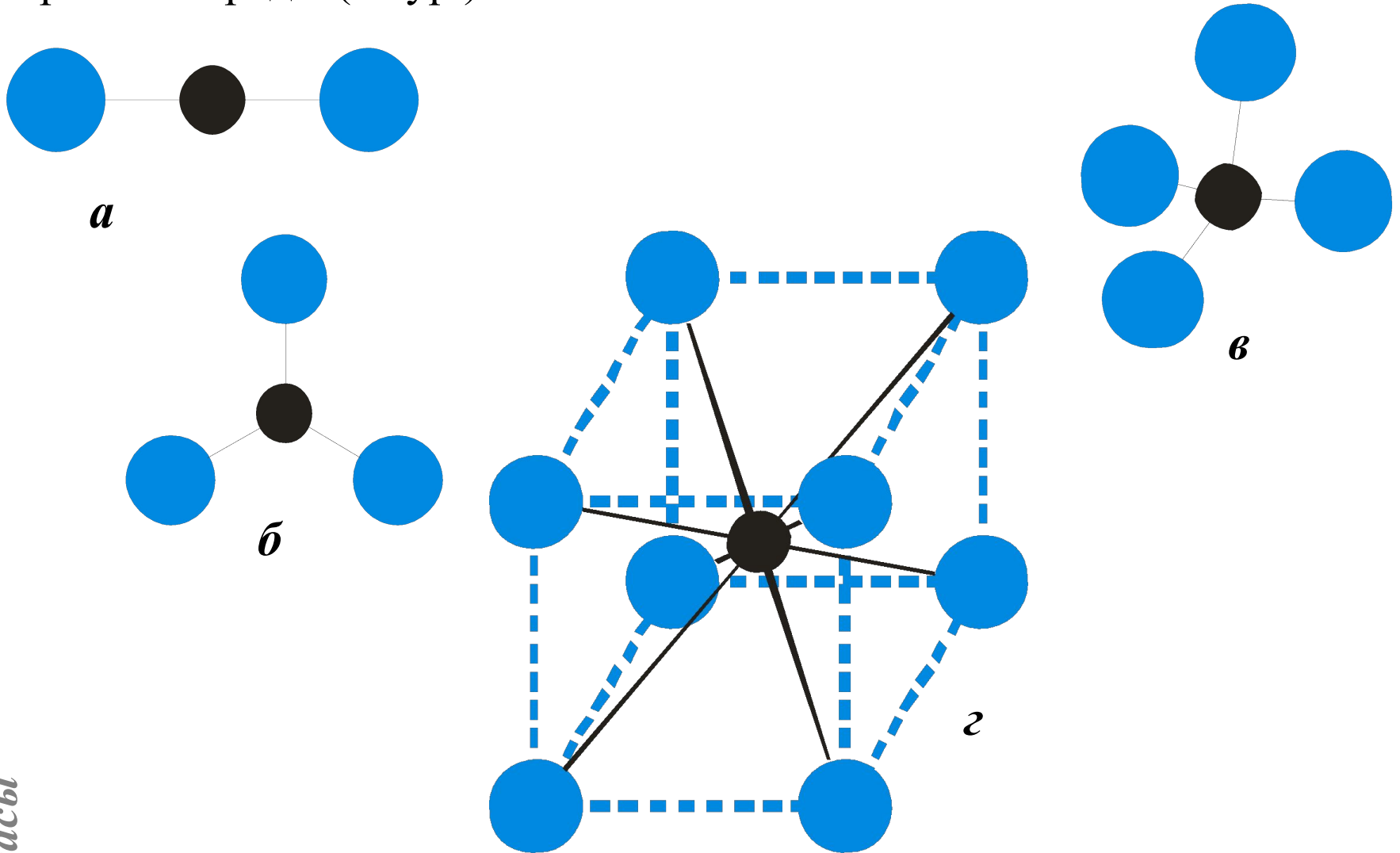
3. Атомдар мен иондардың өлшемдері Менделеев жүйесінің периодтығына сәйкес; тек №57 (лантан) элементтен бастап №71 (лютеций) элементке дейінгі элементтер үшін (лантанидтік қысу деп аталатын) және №89 (актиний) элементтен бастап ары қарай (актинидтік қысу) атомның нөмірі өскен сайын радиустар керісінше бірқалыпты кемитін құбылыс байқалады.

Ионның тиімді радиусы элементтің атомдық нөмірі мен оның иондалу дәрежесіне тәуелді болады.

Координациялық сан және координациялық көпқырлық

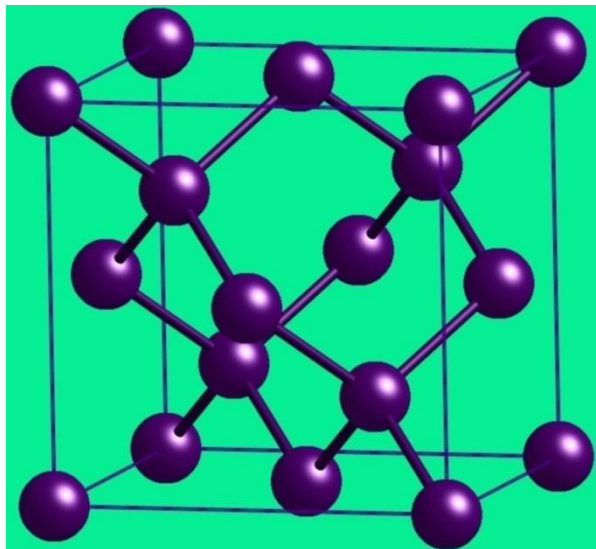
Кристалл құрылымында атомға (ионға) ең жақын орналасқан көрші атомдардың (иондардың) саны оның координациялық саны (к.с.) деп аталады. Ең жақын атомдардың немесе иондардың центрлерін бір бірімен түзу сызықпен қосатын болсақ жалпы жағдайда координациялық көпқырлық (к.к.) алынады.

Координациялық көпқырлықты тұрғызу үшін берілген атомды центрге орналастырады (1 сур.).

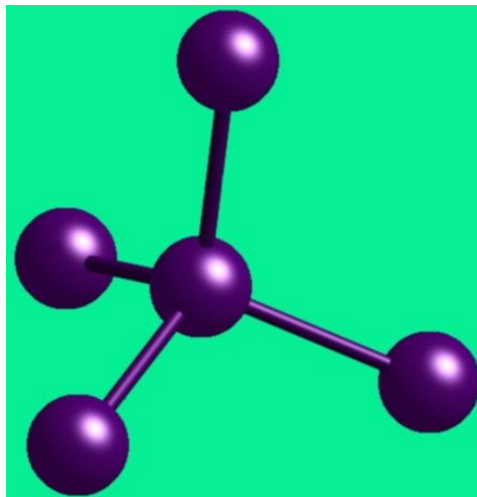


1 сур. Қарапайым координациялық көпқырлықтар: *a* – гантель, к.с. = 2; *б* – үшбұрыш, к.с. = 3; *в* – тетраэдр к.с. = 4; *г* – куб, к.с. = 8.

Алмас құрылымында (2 сур.) ең жақын көрші атомдардың саны, б.а. к.с. 4 тең, ал к.к. – тетраэдр.



a

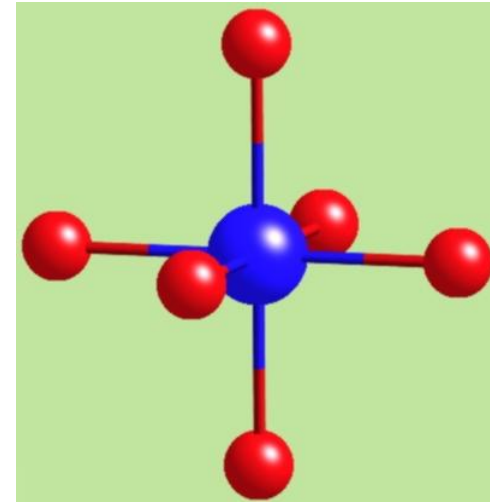
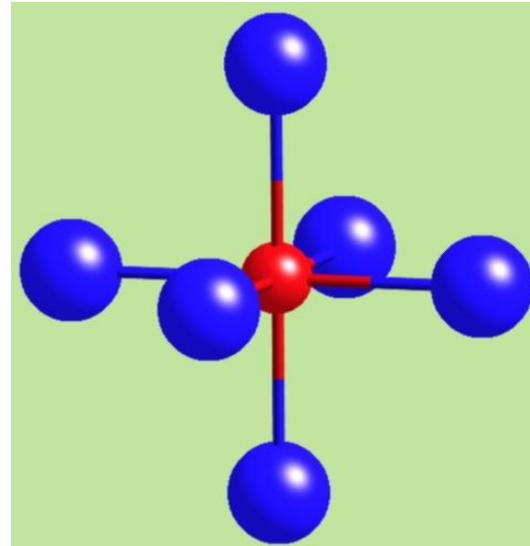
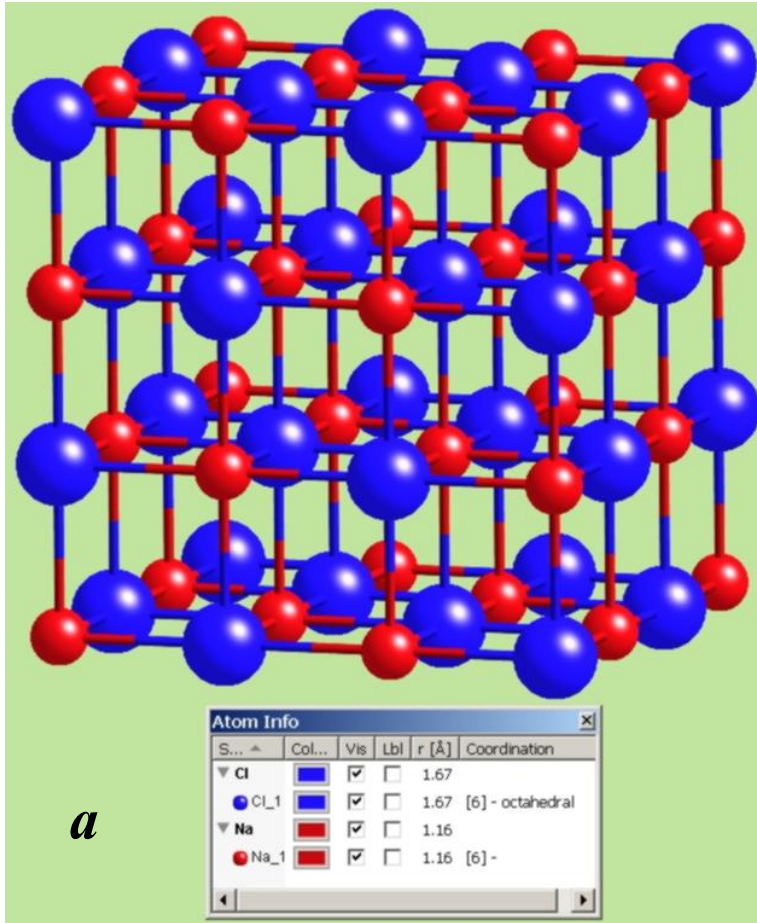


б



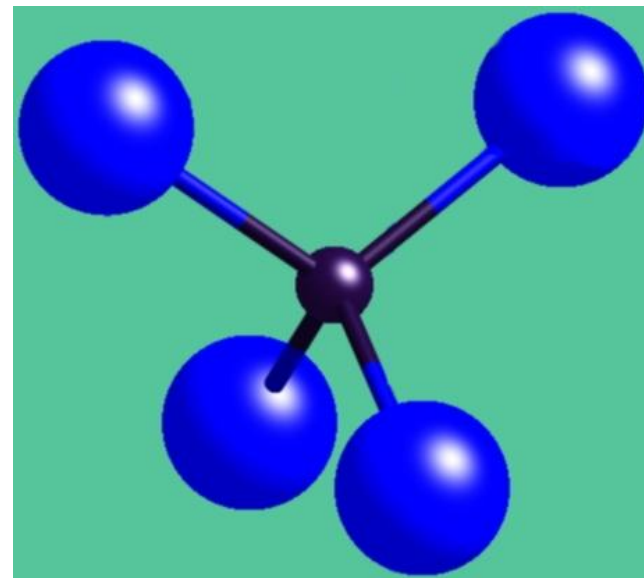
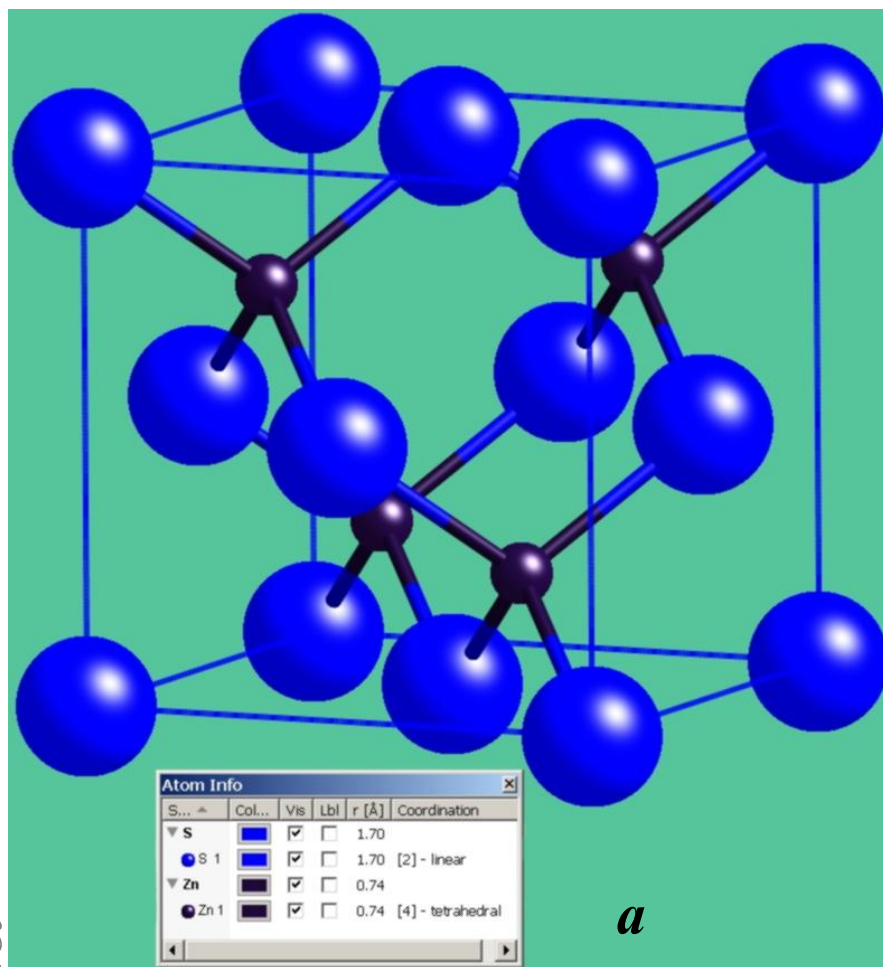
2 сур. Алмас құрылымындағы элементар ұяшық (*a*) және координациялық көпқырлық (*б*)

Тас тұз құрылымында (3 сур.) к.с. = 6. Натрийдың әр ионы октаэдр ұштарында орналасқан алты хлор ионы қоршайды, к.к. – октаэдр. Хлор иондарының айналасында дәл сондай түрде натрий иондары орналасады.



3 сур. NaCl құрылымындағы элементар ұяшық (*a*) және координациялық көпқырлықтар (*б, в*).

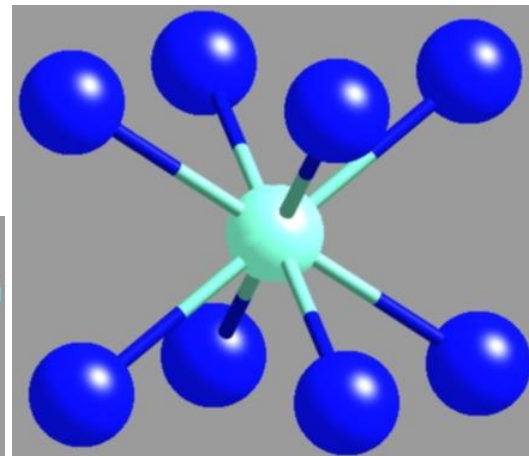
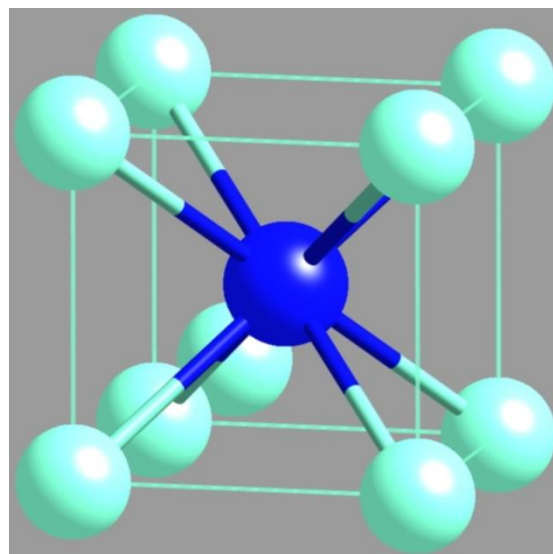
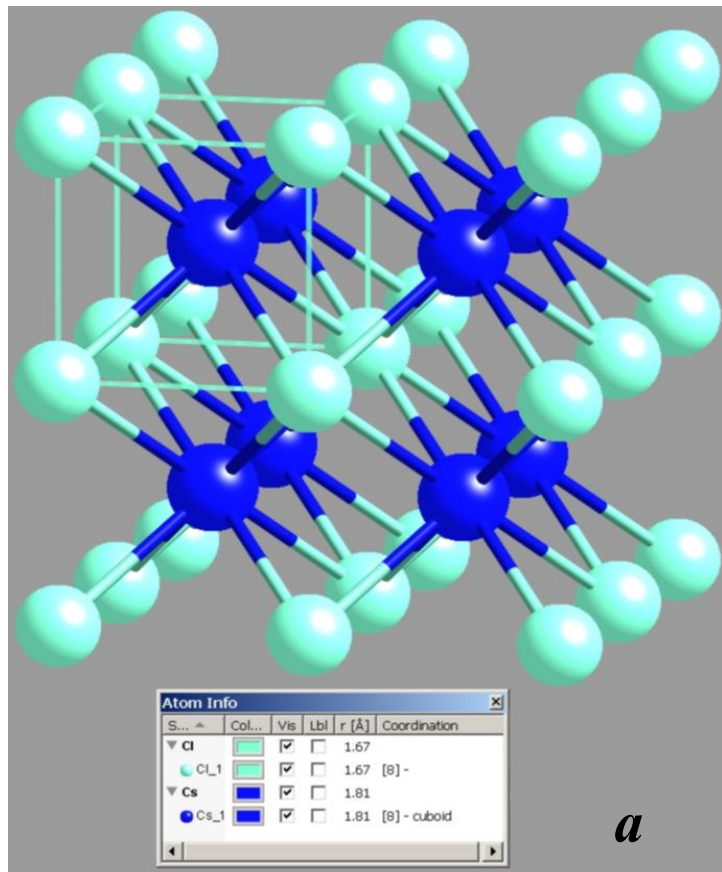
Сфалерит ZnS құрылымында (4 сур.) мырыш иондарын қоршаған күкірт иондары және күкірт иондарын қоршаған мырыш иондары тетраэдрдың ұштарында орналасады; к.с. = 4; к.



б

4 сур. Сфалерит ZnS құрылымындағы элементар ұяшық (*а*) және координациялық көпқырлық (*б*).

CsCl құрылымында хлор иондарын қоршаған цезий иондары (5 сур.) және цезий иондарын қоршаған хлор иондары куб ұштарында орналасады; к.с. = 8; к.к. – куб.



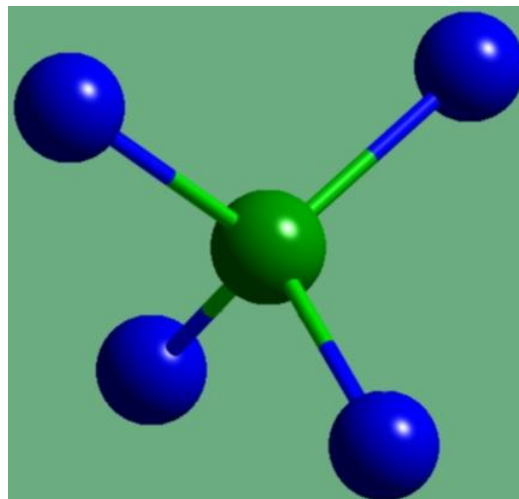
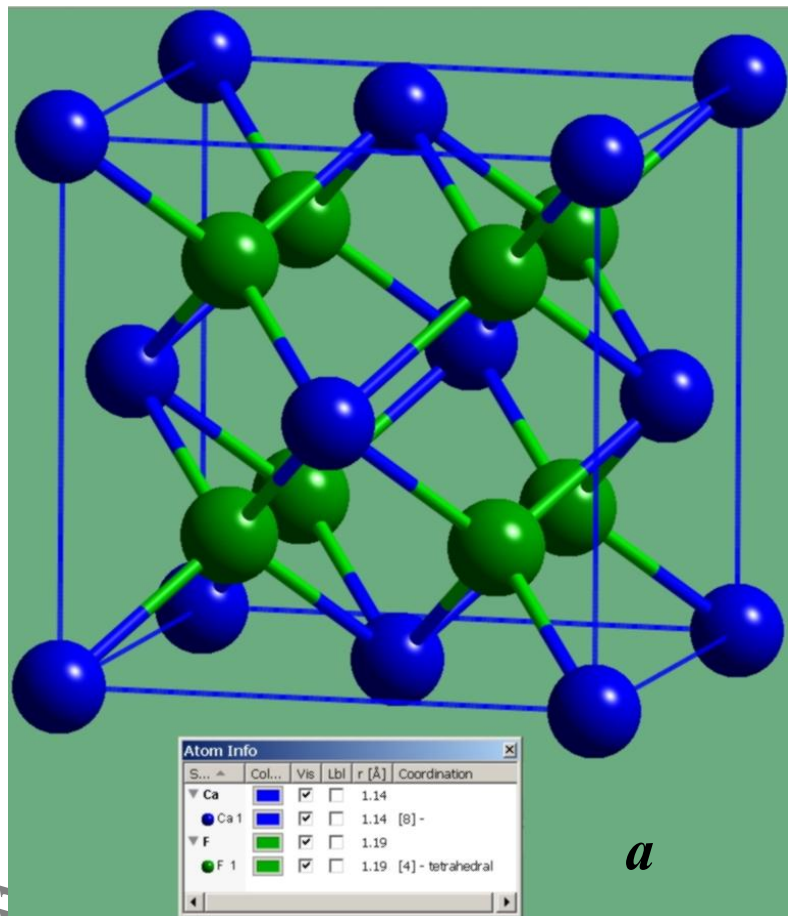
a

б

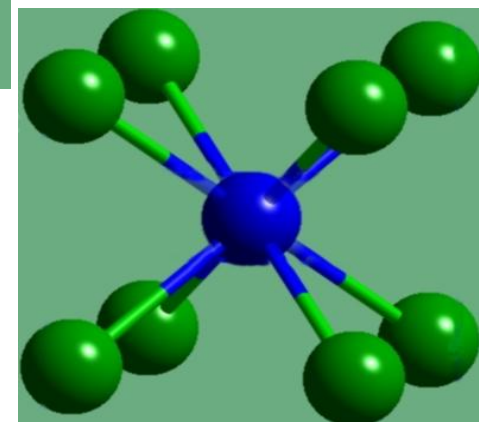
в

5. сур. CsCl құрылымындағы элементар ұяшық (a) және координациялық көпқырлық (б, в).

Флюорит CaF_2 құрылымында (6 сур.) кальций ионы 8 фтор иондарымен, ал фтор ионы – 4 кальций иондарымен қоршалған; к.с. $\text{Ca}_F = 8$; к.к. – куб; к.с. $\text{F}_{\text{Ca}} = 4$; к.к. – тетраэдр.



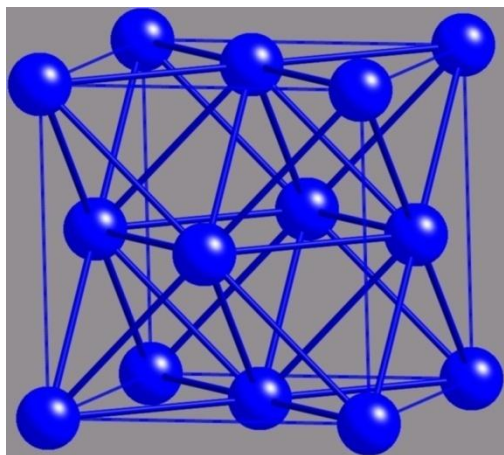
б



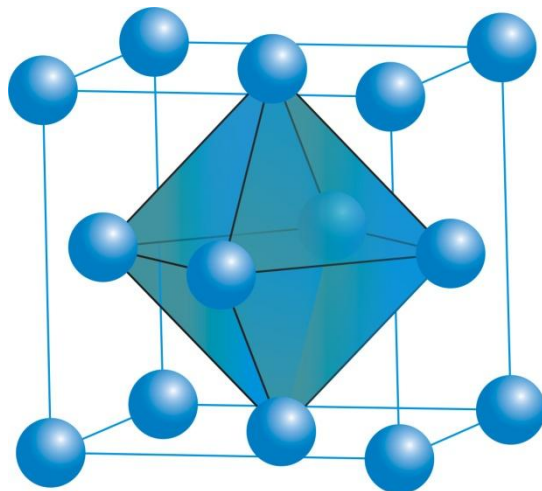
в

6 сур. Флюорит CaF_2 құрылымындағы элементар ұяшық (*а*) және координациялық көпқырлықтар (*б, в*).

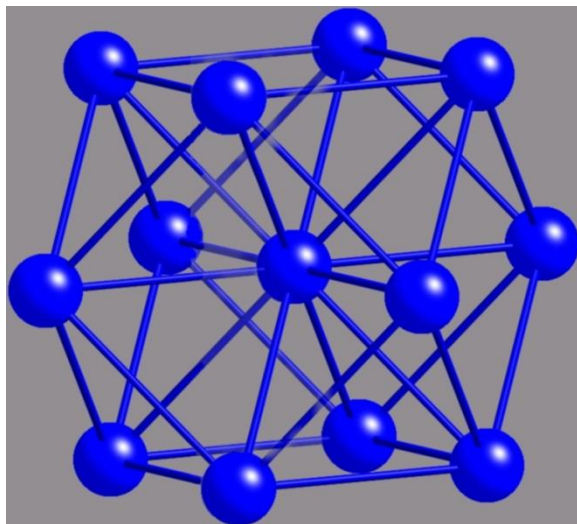
Мыстың қабырғасы центрленген құрылымында (7 сур.) к.с. = 12
к.к. – кубооктаэдр.



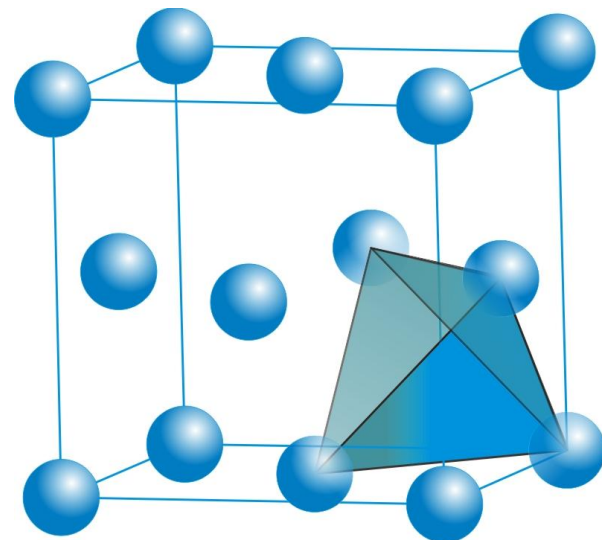
a



б



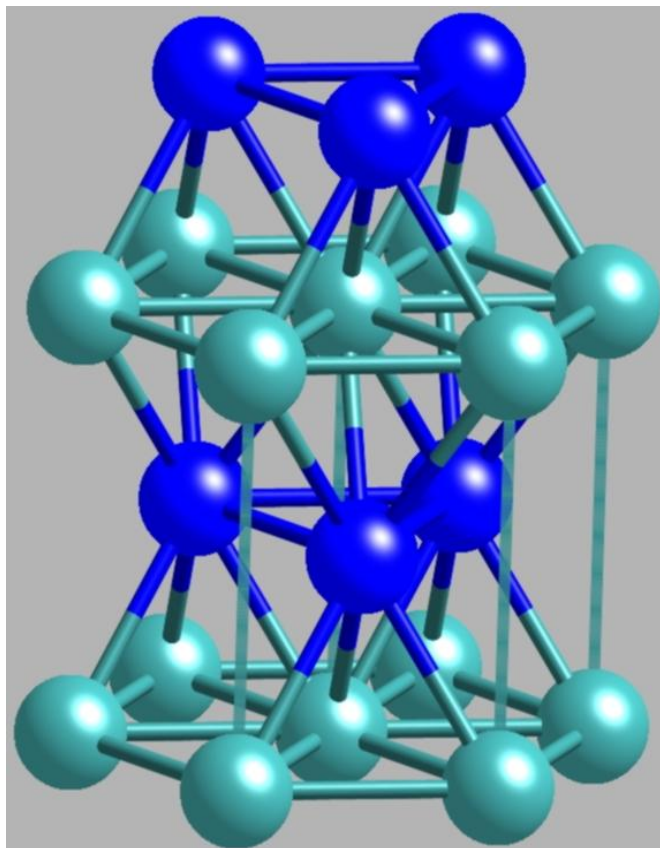
б



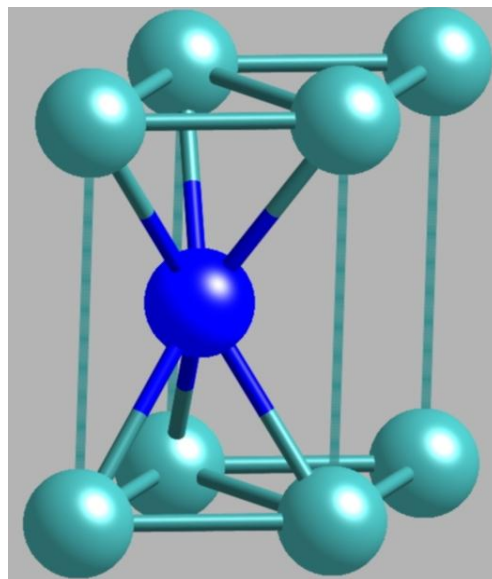
г

7 сур. Мыс құрылымындағы элементар ұяшық (*a*) және координациялық көпқырлық – кубооктаэдр (*б*), октаэдр және тетраэдр тәрізді саңылаулар (*в* и *г*).

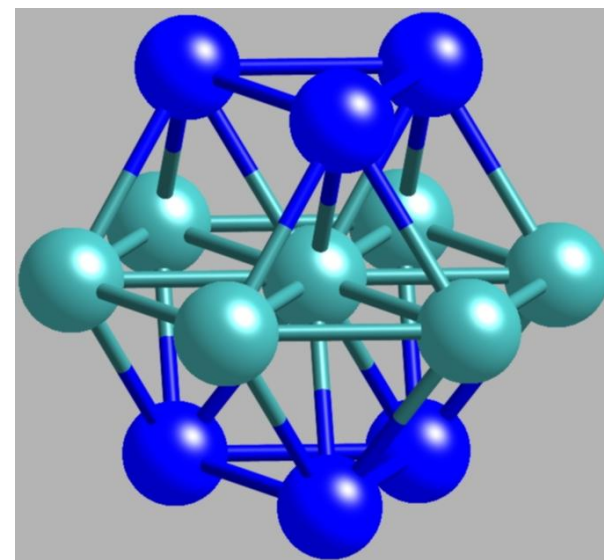
Магнийдың гексагоналдық құрылымында (8 сур.) к.с. = 12; к.к. – кубооктаэдрдың гексагоналдық түрі.



a



б

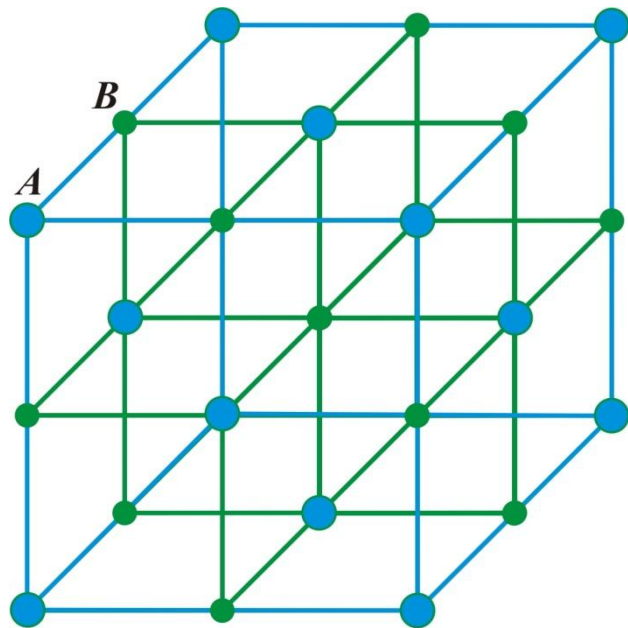


в

8 сур. Магний құрылымындағы үш элементар ұяшығы бар гексагоналдық призма (*a*), элементар ұяшық (*б*) және координациялық көпқырлық - гексагоналдық кубооктаэдр (*в*).

Ұяшықтағы атомдар саны. Заттың стехиометриялық формуласын анықтау

Кристалдық құрылымда бөлшектер тордың түйіндерінде немесе түйін айналасында симметриялық топтар құрып орналасады. Заттың химиялық (стехиометриялық) формуласын анықтау үшін бір элементар ұяшыққа келетін атомдардың әр түрінің санын есептеу керек.



● – Na ● – Cl

AB иондық кристалдардың (A – бірінші сорт, B – екінші сорт атомдары (иондары) үлгісі болып табылатын NaCl құрылымында (9 сур.) элементар ұяшық 27 ионнан тұрады, оның ішінде 14 ион A (мөлшері үлкен шарлар) және 13 ион B (кіші шарлар), бірақ ұяшыққа центрде орналасатын бір ғана ион толық кіреді.

9 сур. NaCl элементар ұяшығы

Қабырғаның центріндегі ион екі көрші ұяшық үшін ортақ болады. Сондықтан алынған ұяшыққа бұл ионның жартысы ғана келеді. Ұяшықтық әр ұшында 8 ұяшық қосылады, сондықтан бұл ұяшыққа ионның $1/8$ бөлігі ғана келеді. Ұяшықтың қырында орналасқан әр ионның тек қана $1/4$ бөлігі келеді.

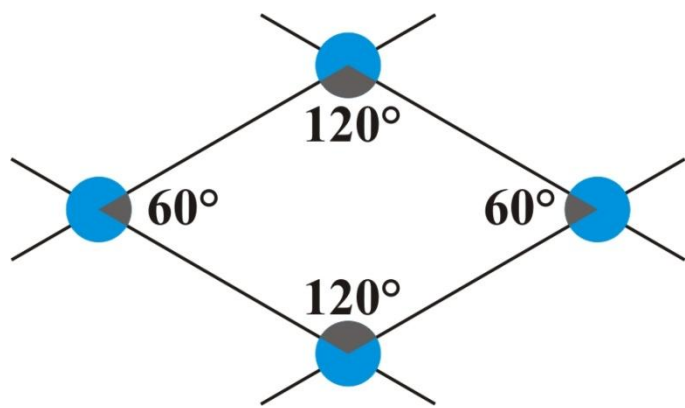
NaCl бір элементар ұяшығына келетін иондардың жалпы саны:

Атомның орны	Ұяшыққа кіретін көлемі	Иондар саны	Ұяшыққа келетін барлығы
Ұшында	$1/8$	8	1
Қырының ортасында	$1/4$	12	3
Қабырғаның центрінде	$1/2$	6	3
Ұяшық центрінде	1	1	1

9 сур. Көрсетілген ұяшыққа 27 ион емес, ал барлығы 8 ион келеді: 4 натрий ионы және 4 хлор ионы.

Элементар ұяшықтың бұрыштары тік емес болған жағдайда ұяшыққа келетін атомдар санын қалай есептейді?

Гексагонал кристалдың элементар ұяшығының горизонтал қимасын қарастырайық (10 сур.). Бұл жерде екі түрлі бұрыштар бар – 60° және 120° . Екі қырлы 60° -ты бұрыштар екі атомның $1/6$, ал 120° -ты бұрыштар қалған екі атомның $1/3$ бөлігін кеседі.

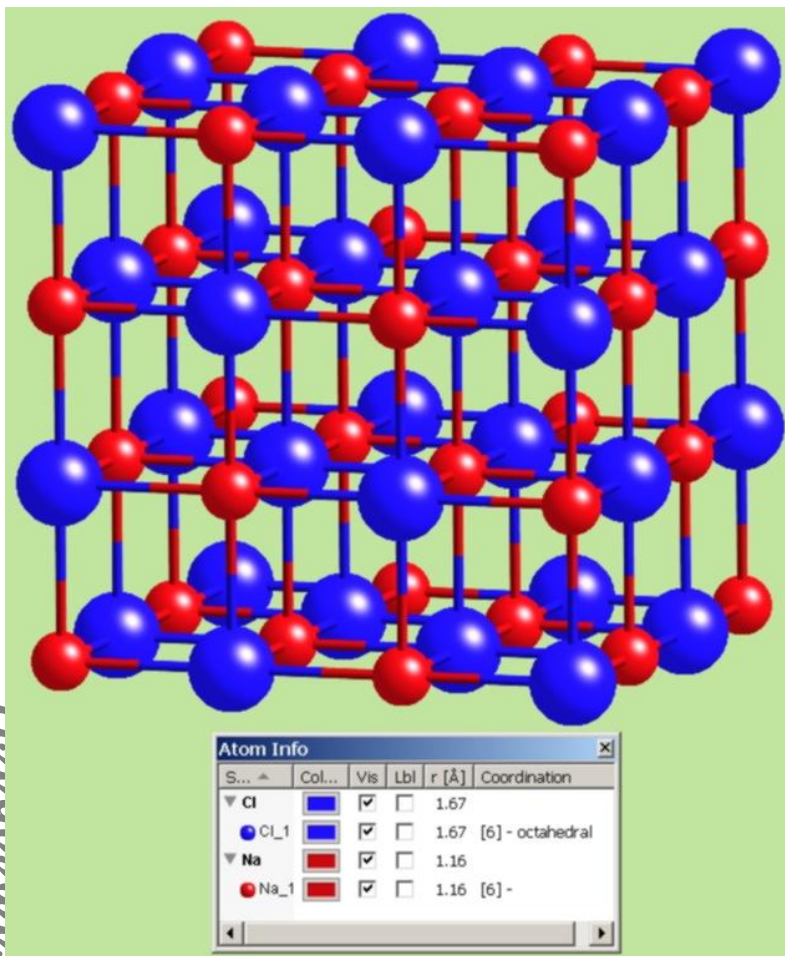


10 сур. Ұяшықтағы атомдар санын анықтау

Сонымен ұшында тұрған төрт атом $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$ береді, яғни элементар ұяшыққа бір атом келеді. Бұл нәтиже кубтық ұяшық үшін есептелген шамаға тең болды, бұл бекер емес, өйткені төрт атомның орташа үлесі төрттен бірге тең, дәлірек айтқанда $(1/6 + 1/3):2 = 1/4$.

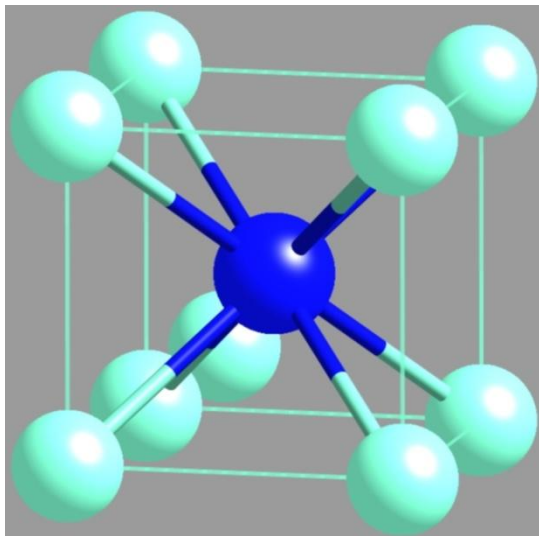
Есептеудің жеңілдетілген әдістемесін кез келген элементар ұяшықтар үшін қолдануға да болады.

Бір элементар ұяшықты тұрғызу үшін берілген химиялық қосылыстың неше атомын (молекуласын) алу керек екенін құрылымдық бірліктер саны көрсетеді. АВ типті кристаллы үшін, мысалы NaCl (11 сур.), бір ұяшыққа төрт А және төрт В атомдары қажет. Демек құрылымдық бірліктер саны $Z = 8$.

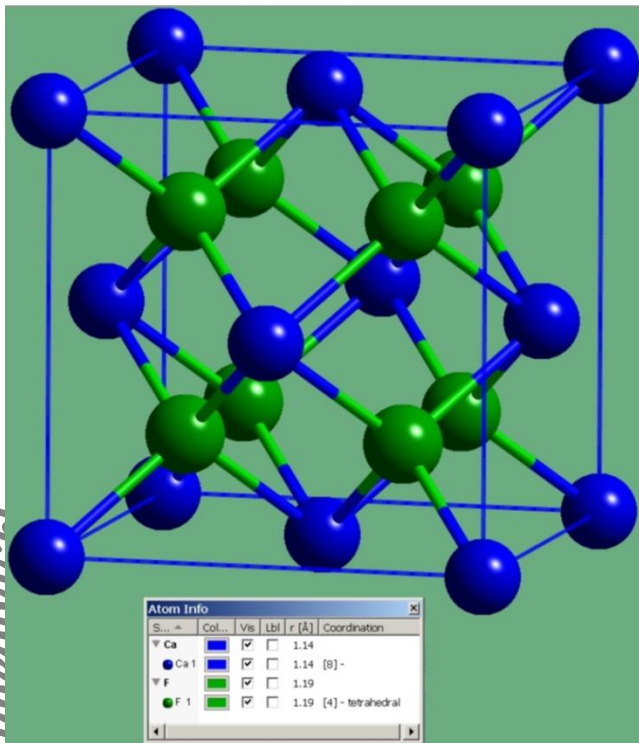


11 сур. NaCl элементар ұяшығы

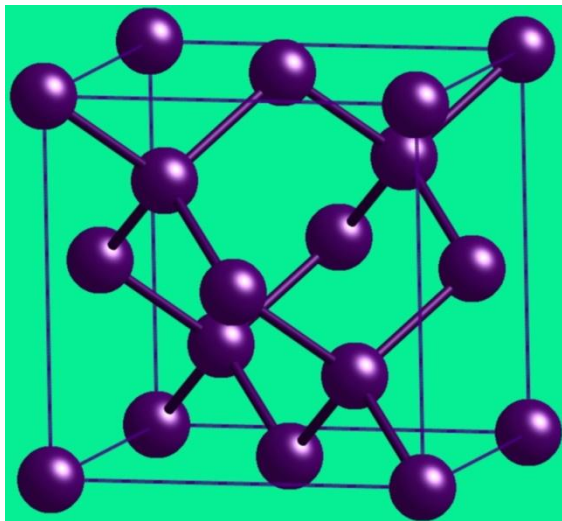
Z саны ылғи бірден артық және бүтін санды шама болады.



CsCl құрылымында бір Cl атомы ұяшықтың центрінде, ал Cs атомдары 8 ұшында орналасады, б.а. бір ұяшыққа $8 \cdot 1/8 = 1$ Cs атомы, сонымен, $A:B = 1:1$, стехиометриялық формуласы AB (CsCl), $Z = 2$.



CaF₂ флюорит құрылымында Ca атомдары қабырғалары центрленген ұяшықтың түйіндерінде орналасады. A (Ca) атомдары үшін құрылымдық бірліктер саны 4 тең, B (F) атомдары үшін құрылымдық бірліктер саны 8 тең. Сондықтан AB₂ (CaF₂) типті қосылыс үшін стехиометриялық формула $A:B = 1:2$. Флюорит үшін $Z = 12$: бір элементар ұяшықта 4 Ca атомы және 8 F атомы болады.



Алмас құрылымында атомдар қабырғалары центрленген ұяшықтың түйіндерінде орналасады және төрт көміртегі атомы ұяшық ішінде болады. Алмастың элементар ұяшығында 8 атом орналасады, б.а. $(4 + 4)$ көміртегі атомы, құрылымдық бірліктер саны $Z = 8$.

Қарапайым құрылымдарда заттың химиялық формуласын растау үшін координациялық санды қолдануға болады. Мысалы хлор қосылған натрий құрылымында (к.с. $\text{Na}_{\text{Cl}} = 6$, к.с. $\text{Cl}_{\text{Na}} = 6$) координациялық сандар қатынасы $6:6 = 1:1$, сондықтан стехиометриялық формуласы АВ (NaCl).

Флюорит құрылымында к.с. $\text{Ca}_{\text{F}} = 8$, к.с. $\text{F}_{\text{Ca}} = 4$, координациялық сандар қатынасы $8:4 = 2:1$ тең, стехиометриялық формуласы АВ₂ (CaF₂).

Бинарлық заттардың құрылымын к.с. бойынша классификациялау қолайлы (АВ₁, АВ₂ және т.б.).

Құрылымдағы бөлшектердің тығыз жинақталуы

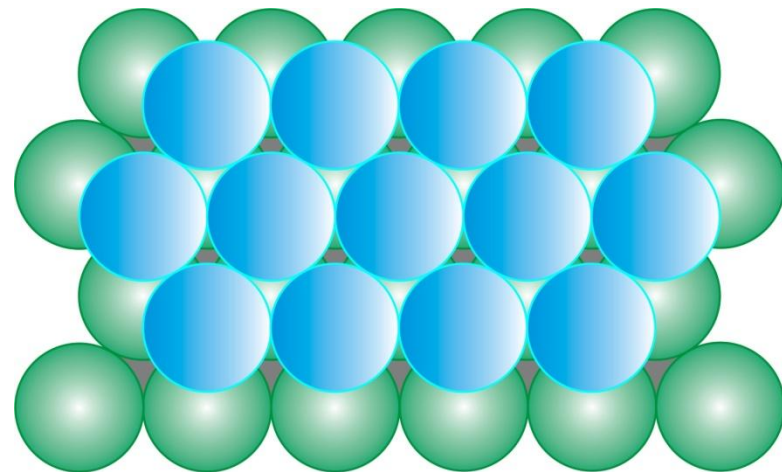
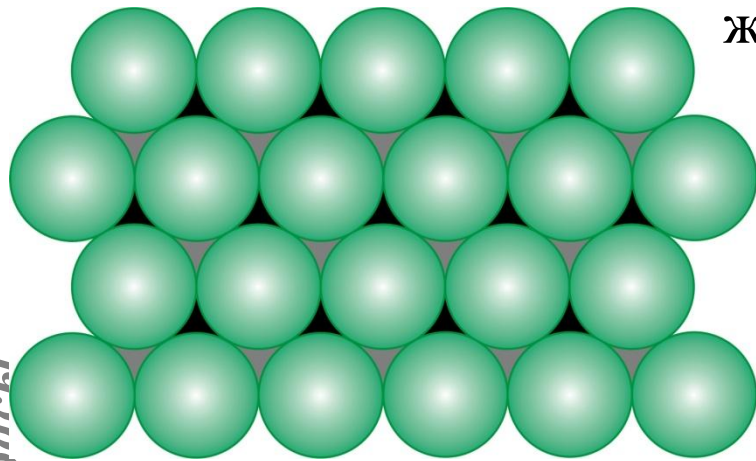
Кристалдық құрылымның тұрақтылығы үшін потенциалдық энергия минимумға тең шарты орындалу қажет. Тығыз жинақталу потенциалдық энергияны азайтатын факторлардың бірі болып табылады. Тығыз жинақталу барлық кристалдық құрылымдарға тән қасиет, әсіресе байланыстары бағытталмаған металдық және иондық құрылымдарда көбірек байқалады. Жинақталу тығыздығы координациялық сан және ықшамдылық (жинақталу коэффициенті) шамаларымен, яғни атомдар алатын көлемнің кристалдың толық көлеміне қатынасымен сипатталады

$$K = (\text{шарлар көлемі}) / [\text{жалпы көлем (шарлар + бос көлем)}]$$

Тығыз жинақталу түрлеріне – екі қабаттық немесе АВ АВ...АВ гексагоналдық тығыз жинақталу, және үш қабаттық АВС АВС...АВС қабырғалары центрленген кубтық жинақталу жатады.

Гексагоналдық тығыз жинақталуды (ГТЖ) сфералық симметриясы бар бірдей материалдық бөлшектерден немесе бір біріне тартылатын көлемдері бірдей қысылмайтын шарлардан тұрғызылған модель мысалымен қарастырайық. Шарлар кеңістіктің басым бөлігін толтырып бір бірімен жанасады. Әр шар алты шармен жанасады және алты шұңқырмен (бос көлем) қоршалған болады. Әр шұңқыр үш шармен қоршалған болады. Үшбұрыш тәрізді шұңқырлардың бір бөлігінің ұштары жоғары, ал екінші бөлігінің ұштары төмен бағытталған.

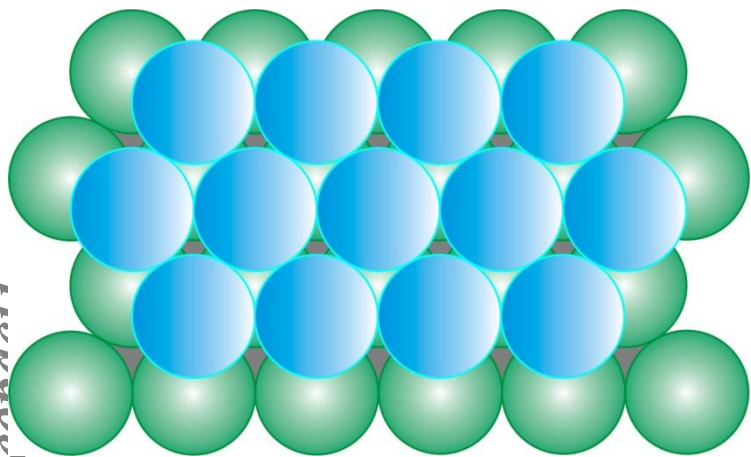
Шарлардың екінші қабаты шұңқырларға орналасады және шұңқырлардың тек жартысы толтырылған болады.



Бірінші қабаттағы шұңқырлардың жазықтықта бұрылуы әртүрлі, ал координациялық айналасы бірдей болады. Екінші қабатта айналасы әртүрлі болатын екі түрлі шұңқырлар пайда болады.

а) Бірінші қабаттың шұңқырының үстінде екінші қабаттың шары орналасады. Шұңқыр центрлері дұрыс тетраэдр құратын төрт шармен қоршалған. Мұндай шұңқырлар тетраэдрлық T деп аталады.

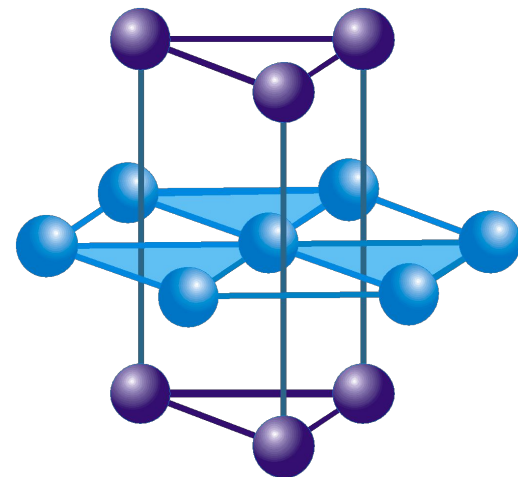
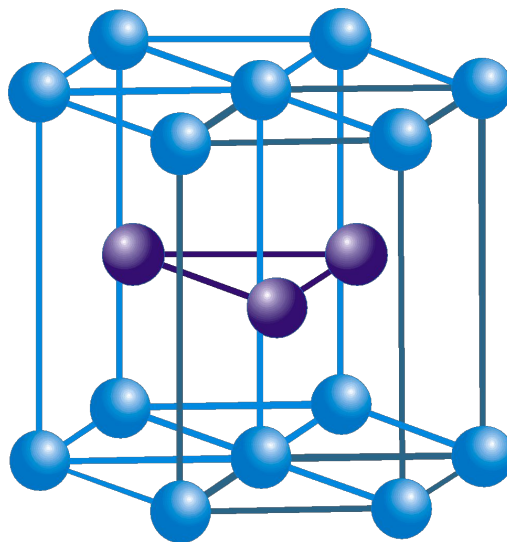
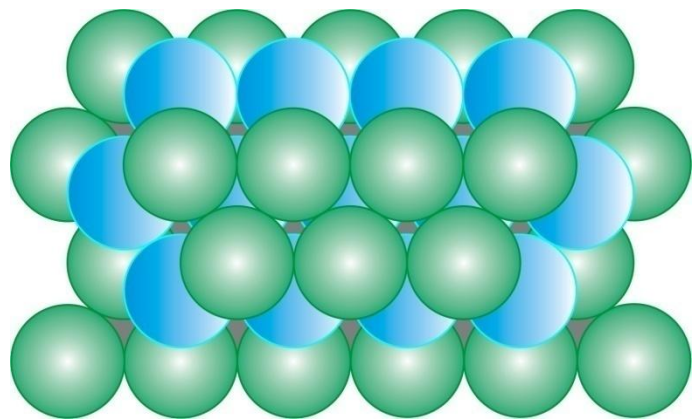
б) Екінші қабаттың шұңқыры бірінші қабаттың шұңқырының үстінде болады; шұңқыр октаэдрдың ұштарында орналасатын алты шармен қоршалған. Сондықтан мұндай шұңқырды октаэдрлық O деп атайды.



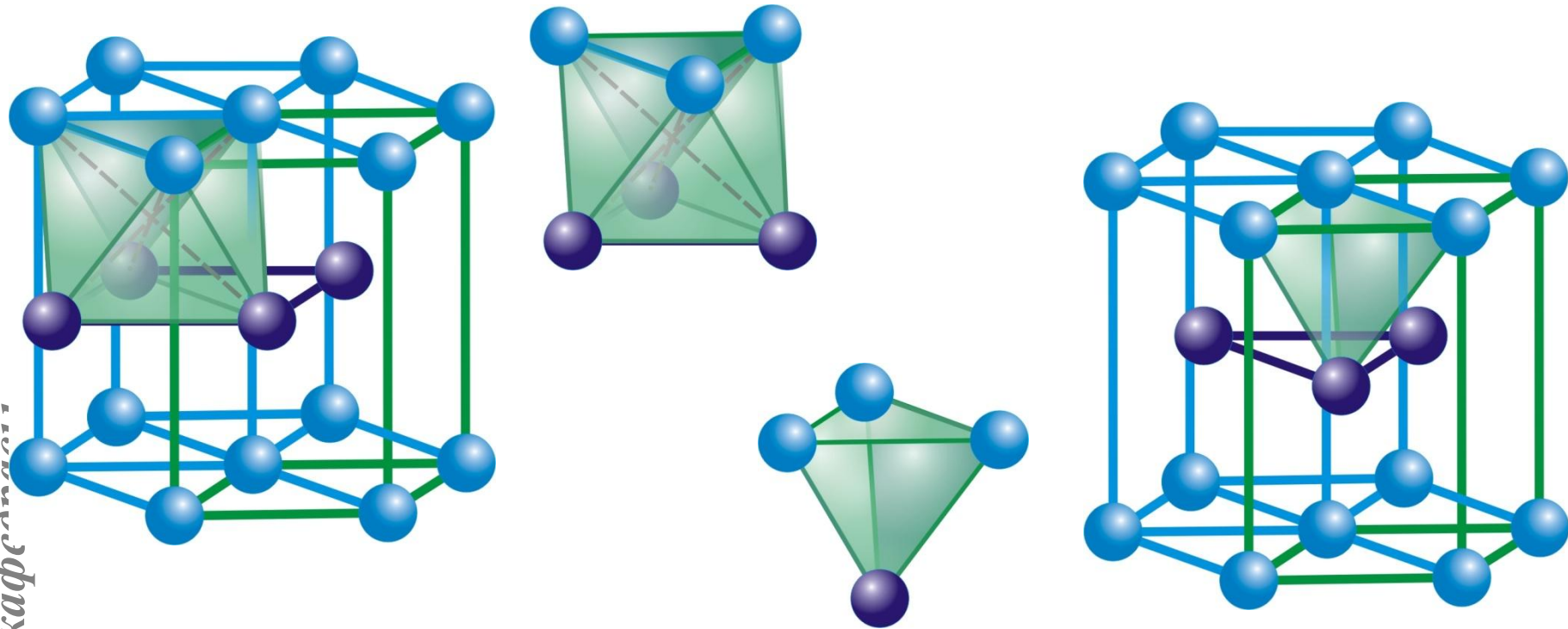
O шұңқырлардың саны шарлар санына тең, T шұңқырлардың саны екі есе артық. Шұңқырдың мөлшерін оған сиятын шардың радиусымен сипаттайды. Егер негізгі шардың радиусын бірге тең деп алсақ, онда O тәрізді шұңқырға сиятын шар радиусы 0.41, T тәрізді шұңқырда 0.22 тең.

Екінші қабатта екі түрлі шұңқырлар болғандықтан үшінші қабаттың шарларын екі жолмен жинақтауға болады: T немесе O шұңқырларына.

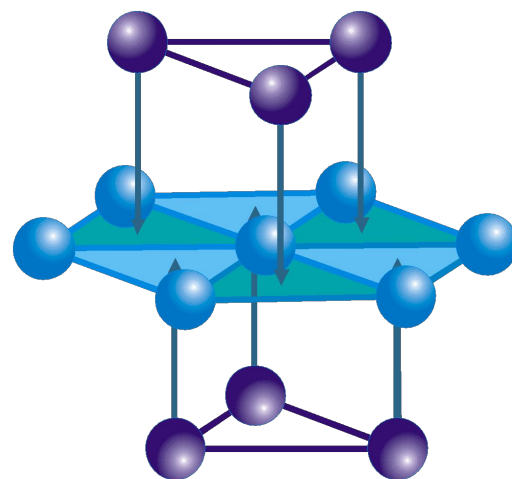
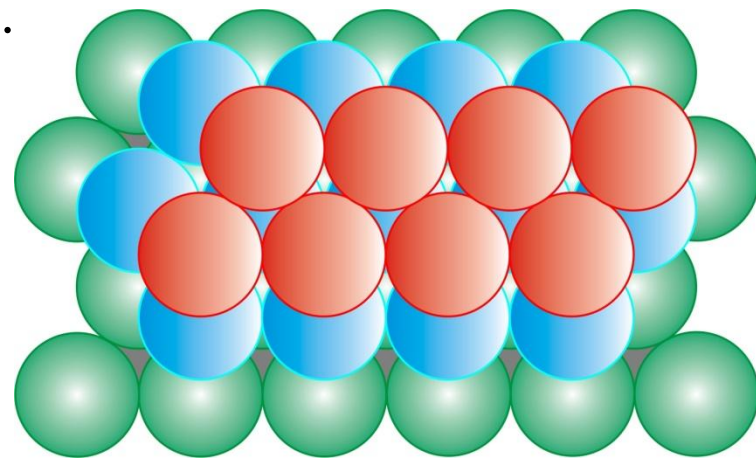
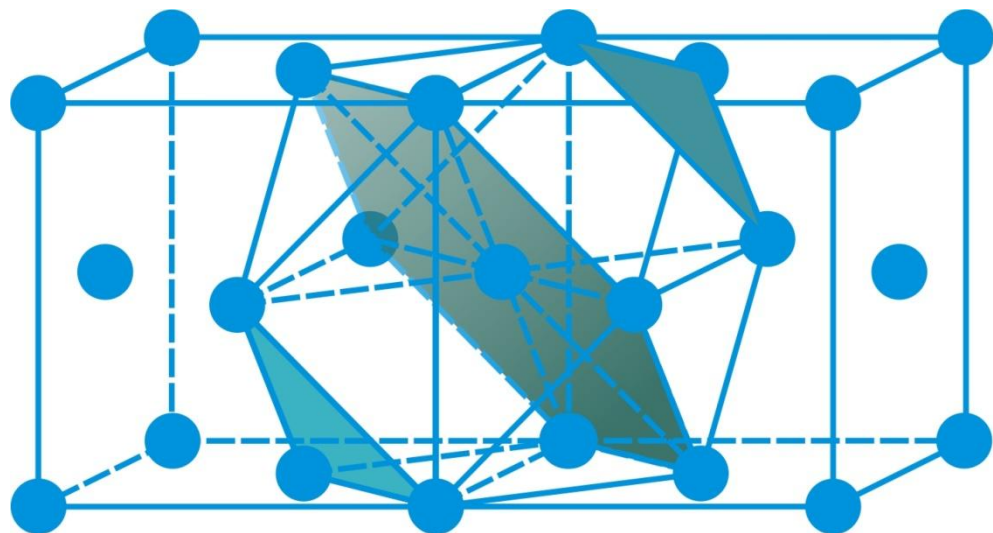
Егер үшінші қабаттың шарлары T шұңқырларына жинақталған болса, б.а. үшінші қабаттың әр шары бірінші қабаттың шарларының төбесінде болады, онда үшінші қабат бірінші қабаттың жинақталуын қайталайды. Сәйкесінше келесі жинақталу орындалады ...AB AB...AB...



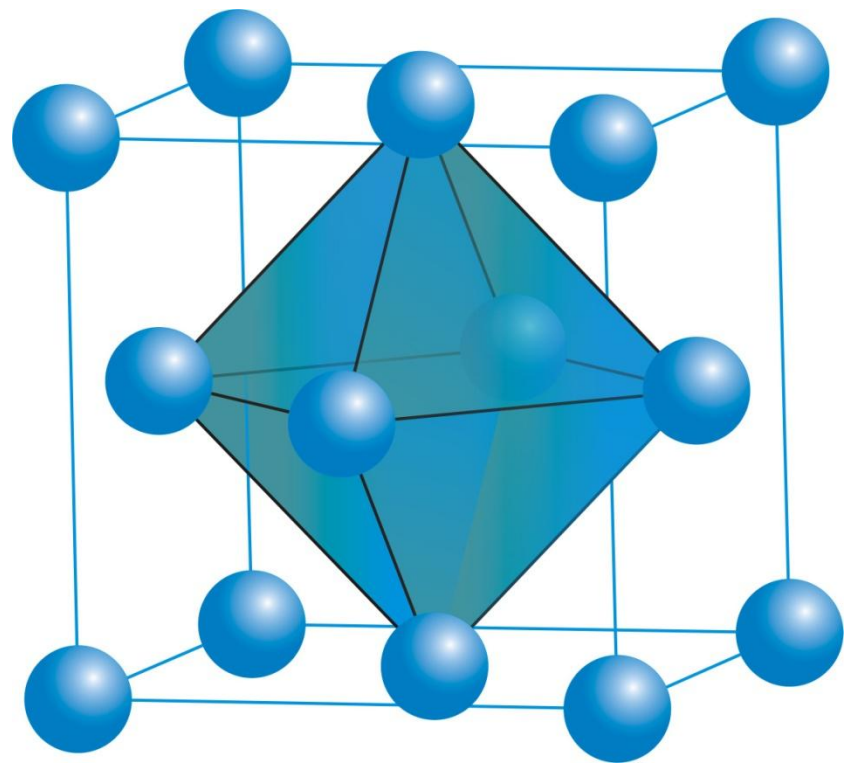
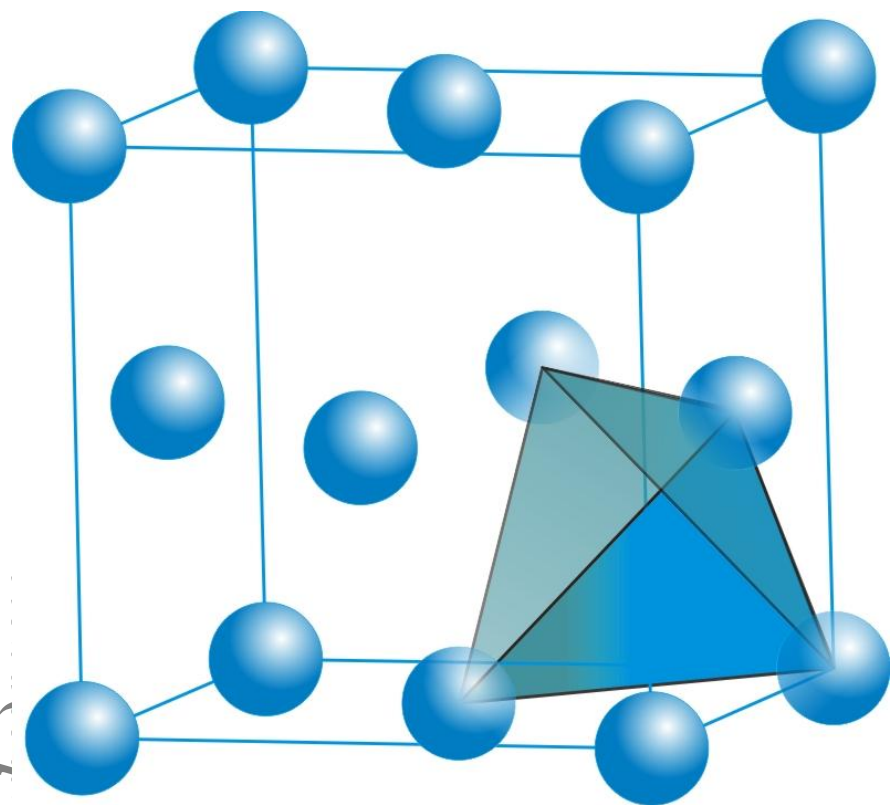
Екіқабатты немесе гексагоналдық тығыз жинақталуда әр шар 12 шармен қоршалған, б.а. координациялық сан 12 тең. O тәрізді шұңқырлар барлық қатарлардан тұтас канал сияқты өтеді. Осы каналдар арқылы кристалда қоспаның диффузиясы жүреді. Тығыз жинақталған қабаттарға перпендикуляр октаэдрлік шұңқырлардың центрлерінен реті 6_3 осі өтеді. Гексагоналдық тығыз жинақталу Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Sr және т.б. металдарда болады. Гексагоналдық тығыз жинақталуда c/a қатынасы 1.633 тең болу керек.



Егер үшінші қабаттың шарлары O шұңқырларына орналасатын болса, онда үшінші қабат бірінші қабатты қайталамайды, келесі жинақталуды аламыз ...ABC ABC...ABC.



Үшқабатты немесе кубтық тығыз жинақталуда ...ABC ABC...ABC... тығыз жинақталу қабаттарына перпендикуляр реті 3 симметрия осі орналасады. O шұңқырының төбесінде T шұңқыры орналасады, және керісінше. Тұтас бос болатын каналдар жоқ.

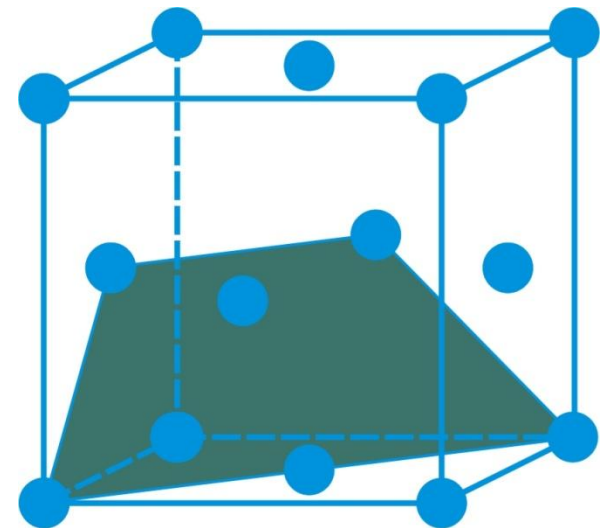


Тығыз жинақталған қабаттар $\langle 111 \rangle$ бағыттарына б. а. кубтың көлемдік диагональдарына перпендикуляр болады. Бұл құрылымда барлық $\{111\}$ жазықтықтары ең тығыз жинақталған, ал осы жазықтықтарда жататын $\langle 110 \rangle$ қатарлары, б.а. қабырға диагональдары – ең тығыз жинақталған. Координациялық сан 12 тең.

Cu, Au, As, Al, Pb, γ -Fe, Ca, Nb, α -Co, Ni, Pd, Pt қабырғалары центрленген кубтық (ҚЦК) құрылым жасай тығыз жинақталады.

Тығыз жинақталатын металл атомдарының арасындағы босықтарға Si, C, O, H, N, атомдары орналасуы мүмкін, яғни олар силицид, карбид, тотық, гидрид, нитрид қосылыстарын құрады.

Бұл **екі- және үшқабаттық жинақталу** болып табылады. Бұл жинақталуларда тұтастық коэффициенті $k = 74.05\%$, б.а. шарлар шамамен көлемнің $\frac{3}{4}$ бөлігін толтырады.



КРИСТАЛДАРДАҒЫ БАЙЛАНЫС ТҮРЛЕРІ

Атомдар арасындағы байланыс күштерінің табиғаты электростатикалық және кванттық-механикалық болады. Кванттық-механикалық күштердің пайда болу себебі Паули принципінен туындайды. Тек электростатикалық күштер әсер ететін кезде *Ирншоу теоремасы бойынша, электр зарядтарының тұрақты статикалық конфигурациясы мүмкін емес.*

Кристалда атомдар арасындағы байланыстар тұрақты болу үшін кристалдың кинетикалық және потенциал – толық энергиясы бір бірінен шексіз қашықтықта орналасқан саны дәл сондай еркін атомдардың толық энергиясынан кем болу қажет.

$$W_{кр} = W_{кин} + W_{пот} < \sum W_{ат} \quad (1)$$

Осы екі энергияның айырымы *химиялық байланыс энергиясы* деп аталады (*байланыс энергиясы*):

$$W_{байл} = \sum W_{ат} - W_{кр} \quad (2)$$

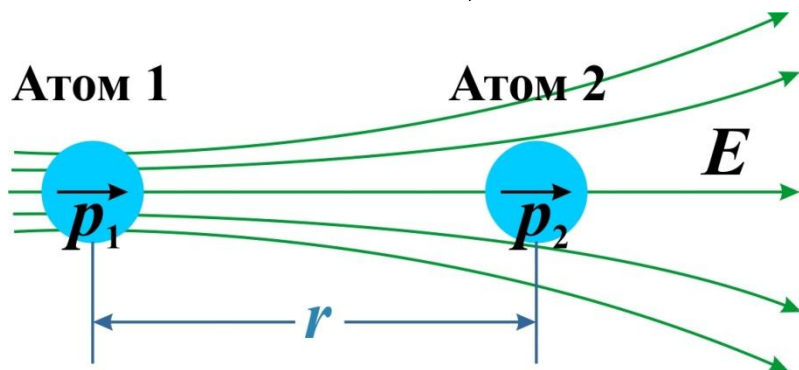
Бұл энергияның шамасы инертті газ кристалдарында 0.1 эВ/атом тең, ал коваленттік және иондық кристалдарда, және кейбір металдарда 7 эВ/атом немесе одан жоғары болады.

Инертті газдардың кристалдары

Төмен температураларда инертті газдардың көбісі (Ne, Ar, Kr, Xe) ҚЦК тор жасай кристалданады. Олар **балқу температурасы төмен және байланыс энергиясы аз диэлектрлік** кристалдар болып табылады. Атомдардың электрондық қабаттары толған, еркін атомда электрондық зарядтың үлестірілуі сфералық симметрияға сай болады. Мұндай кристалдар байланысын Ван-дер-Ваальс күштері қамтамасыз етеді. Бұл универсал күштің табиғатын 1930 ж. Лондон түсіндірген.

Бір бірінен r қашықтықта орналасқан инертті газдың екі бірдей атомын қарастырайық. Егер атом ядросының орташа орны ядроны қоршаған сфералық электрондық бұлт центрімен ылғи сәйкес болса, онда атомдар арасындағы әрекеттесу нольге тең болар еді. Бірақ эксперименттің көрсетуінше олай емес. Атомда электрондар ең төменгі энергиялық күйде болса да ылғи қозғалыста болады. Осы қозғалыс нәтижесінде электрондық бұлттың центрінің лездік орны атом ядросымен сәйкес болмауы мүмкін.

Мұндай кезеңдерде атомның электрлік дипольдік моменті нольге тең болмайды (атомның уақыт бойынша орташа қосынды дипольдік моменті нольге тең).



Шамасы p_1 атомның лездік дипольдік моменті (12 сур.) атом центрінде электр өрісін тудырады

12 сур. Ван-дер-Ваальс-Лондон күштерінің пайда болу механизмі

$$E = \frac{2p_1}{r^3} \quad (3)$$

Бұл өріс өз кезегінде екінші атомда лездік дипольдік моментін тудырады:

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{r^3} \quad (4)$$

мұндағы α – электрондық поляризациялану, б.а. бірлік электр өрісі тудыратын атомның дипольдік моменті.

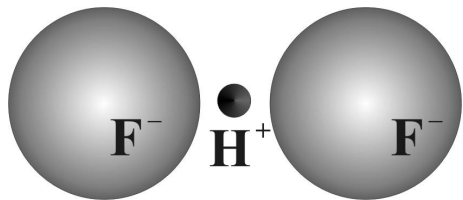
Криптон үшін: кристалл энергиясы $U \approx 0.015$ эВ немесе температуралық бірлікпен $U/k_B \approx 170$ К, бұл шама криптонның балқу температурасына жақын $T = 117$ К.

Сутектік байланыстары бар кристалдар

Нейтрал сутегі атомында тек бір электрон болғандықтан ол басқа атоммен бір байланыс құра алады. Бірақ кейбір жағдайларда сутегі атомы бір кезде екі атоммен тартылу күштерімен байланысуы мүмкін. Мұндай байланыс *сутектік* байланыс деп аталады, оның энергиясы шамамен 0.1 эВ тең.

Сутектік байланыстың негізіндегі сипаты иондық болып табылады, себебі ол теріс зарядталған иондар F, O, N арасында пайда болады. Мұндай байланыстың схемалық жазылуы A–H...B.

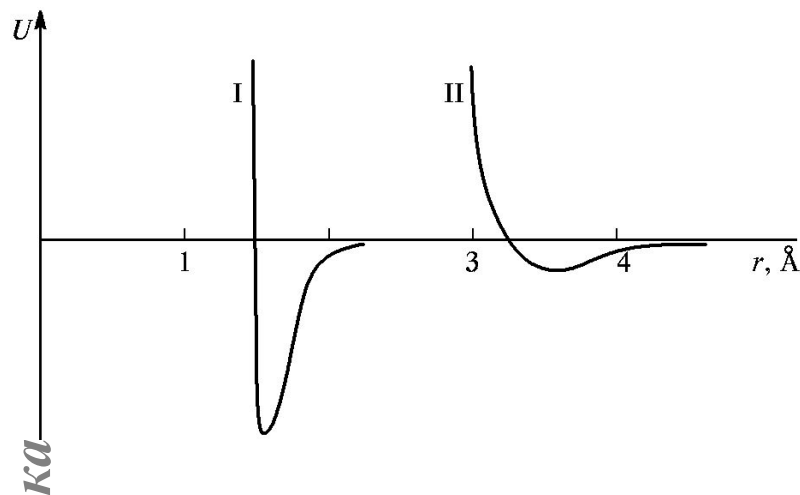
Шекті жағдайда, сутектік байланыс таза иондық болады, сутегі атомы жалғыз электронын жоғалтып протонға айналады, енді осы протон атомдар арасындағы байланысты қамтамасыз етеді. Протонның өлшемі аз болғандықтан оның жанында жақын көршілес болып тек екі атом орналасады. Атомдар сондайлық өтежақын болғандықтан осындай аз қашықтыққа екі атомнан артық симады (8 сур.).



13 сур. HF кристалында сутектік байланыстың үлгісі.

Дәл нейтронографиялық зерттеулердің көрсетуінше неғұрлым А–Н байланысы қысқарақ (күштірек) болса, соғұрлым А–Н...В сутектік байланыс ұзынырақ (әлсіздеу) болады. Сутектік байланыс белоктық молекулалардың өлшемдерін шектейді және олардың геометриялық құрылымын белгілейді.

14 суретте күшті және әлсіз химиялық байланыстары бар кристалдар үшін атомаралық әрекеттесудің потенциал энергиясының сапалық графиктері келтірілген.



14 сур. Күшті байланысы бар (коваленттік) (I) және Ван-дер-ваальс байланысы бар (II) кристалдарға тән атомаралық әрекеттесудің потенциал энергиясының атом арасындағы қашықтыққа тәуелділіктері.

Иондық кристалдар

Иондық кристалдар оң және теріс зарядталған иондардан тұрады. Өртүрлі зарядталған иондардың кулондық тартылу күштері бірдей зарядталған иондардың тебілу күштерінен артық болғандықтан осы иондар кристалдық тор құрады. Қарапайым иондық кристалдың барлық иондарының электрондық қабықшасы инертті газдың электрондық қабықшасына ұқсайды.

Иондарды мүмкін шекті қашықтыққа жақындатқан кезде олардың электрондық қабықшалары қабаттасады және пайда болатын тебілу $\sim 1/r^n$ ($n \approx 9-10$) шамасымен немесе тебілу потенциалының экспоненциал формуласымен сипатталады :

$$U_{ot}(r) = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (5)$$

мұндағы λ және ρ – тәжірибеден анықталатын константалар.

Иондық кристалдың потенциал энергиясына үлесті мәніне (шамасына) сәйкес қосатын энергия түрлері:

- таңбасы әртүрлі иондардың кулондық тартылуы;
- таңбасы бірдей иондардың кулондық тебілуі;
- электрондық қабықшалардың қабаттасқан кездегі кванттық-механикалық тебілуі;
- иондар арасындағы Ван-дер-ваальс тартылуы.

3 кестеде кейбір иондық кристалдар үшін толық энергияға үлестердің шамалары келтірілген және осы шамалардан біз қарастырған қарапайым модель байланыс энергиясын жеткілікті жақсы дәлдікпен сипаттайтыны көрінеді.

3 кесте. Иондық кристалдардың энергиясына үлестер, эВ/молекулаға

Кристалл	Тартылу энергиясы	Тебілу энергиясы	Ван-дер-ваальс тартылу энергиясы
LiF	-12.4	1.90	-0.056
LiCl	-9.7	1.16	-0.16
LiBr	-9,0	1.0	-0.14
LiI	-8.2	0.8	-0.16

Иондық байланыс атомда электронның артықшылығынан немесе кемшілігінен пайда болатын оң және теріс иондар арасында электростатикалық күштердің әрекетімен жүзеге асырылады.

Мұндай байланыс аз бағытталған болады, бірақ бағыттылығы металдармен салыстырғанда артығырақ. Бұл байланысқа координациялық сандар мәні үлкен және тығыз жинақталуға ұмтылу сипатты.

Иондық кристалдарға диэлектриктердің көбісі жатады. Иондық кристалдардың бөлме температурасындағы электрөткізгіштігі металдар электрөткізгіштігінен 20 дәреже аз болады. Температура өскен сайын электрөткізгіштік өседі. Металдарға қарағанда иондық кристалдардың электрөткізгіштігі иондардың қозғалысымен жүзеге асырылады, ол массаны тасымалдауға байланысты, ал электрондық өткізгіштікте масса тасымалданбайды.

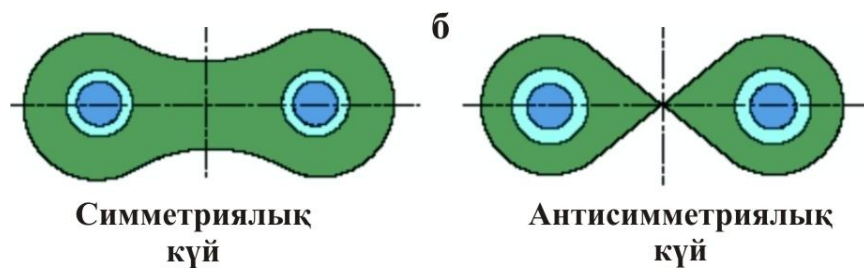
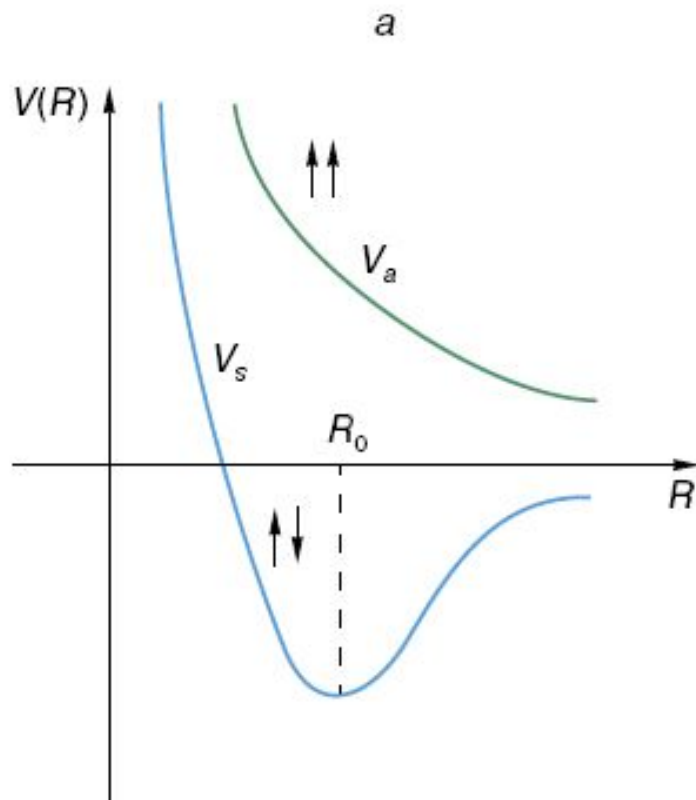
Иондық кристалдар электромагниттік толқындар үшін белгілі шекті жиілікке дейін мөлдір болады, шекті немесе негізгі жиілік тордағы иондар тербелісінің меншікті жиілігіне сәйкес болатын жұту жиілігі болып табылады.

Коваленттік кристалдар

Екі көрші атом арасында жалпыланған екі электронның әрекетесуінің нәтижесінде пайда болатын байланыс коваленттік (*валенттік немесе гомеополлярлық*) байланыс деп аталады. Осындай екі атомның арасындағы аймақта электрондық зарядтың тығыздығы жоғары болады. Спиндардың бағдарына тәуелді кулондық энергия айырбастау энергиясы деп аталады.

Коваленттік байланыс – күшті байланыс. Мысалы, алмас кристаллында екі көміртегі атомдарының арасындағы байланыс энергиясы 7.3 эВ тең, коваленттік байланыс нейтрал атомдар арасында пайда болса да бұл шама иондық кристалдардағы байланыс энергиясына жуық.

Коваленттік байланыс кеңістікте бағытталған болып табылады. Алмас, құрылымы алмас тәрізді кремний және германий кристалдарында әр атом төрт ең жақын көрші атомдар құратын тетраэдр центрінде орналасады. Көміртегі, кремний және германийге электрондық қабықшасын толтыру үшін төрт электрон жетпейді, сол себебтен мұндай элементтердің атомдары бір біріне тартылғанда электрондық қабықшалары бір біріне енеді.



15-сур. *a* – спиндары параллель және қарама қарсы бағытталған күйлері үшін сутегі молекуласының байланыс энергиясы; *б* – спиндары параллель және қарама қарсы бағытталған күйлері үшін сутегі молекуласында электрондық тығыздықтың үлестірілуі.

Коваленттік байланысы бар заттарға жататындар:

- 1) органикалық заттардың көбісі;
- 2) қос галогендер атомдарының арасында байланыс пайда болатын қатты және сұйық заттар (сонымен қоса сутегі, азот және оттегі қос атомдарының арасында);
- 3) VI топ элементтері (мысалы: Те шиыршықты бауларының ішіндегі байланыстар), V топ элементтері (мысалы, мышьяк) және IV топ элементтері (мысалы, алмас, кремний; германий, α -Sn);
- 4) 8 – N ережесі орындалатын қосылыстар (мысалы, $A^{III}B^V$ және $A^{II}B^{VI}$ бинарлық қорытпалары), бұл қосылыстарды құратын элементтер Менделеев кестесінің горизонталы бойынша бір бірінен онша алыс емес орналасады.

Коваленттік байланыс шала өткізгіш кристалдарға тән болады. Бар жоғы төрт зат таза коваленттік байланысқа ие болады, олар: алмас, германий, кремний және қалайының α -модификациясы.

A_3B_5 , A_2B_6 шала өткізгіш қосылыстарда коваленттік байланыс таза емес, онда иондық үлесі бар.

Иондық байланыстың құрылу себебі, атомның сыртқы қабатында электрондардың саны толық тұрақты қабықшаға ұмтылуы.

Егер иондық және коваленттік байланыстары бар кристалдарды шекті жағдай деп қарастырсақ, онда олардың арасында аралас байланыс түрлері бар кристалдардың үзіліссіз қатары табылады.

Иондық дәрежесін бағалау үшін Л. Полинг элементтердің электр терістілік ұғымын қолданады.

Атомның сыртқы электрондарын беру қабілеті – **ионизация потенциалы I** деп аталады.

Электронды қосып алу қабілеті – **электронға жақындық E** деп аталады.

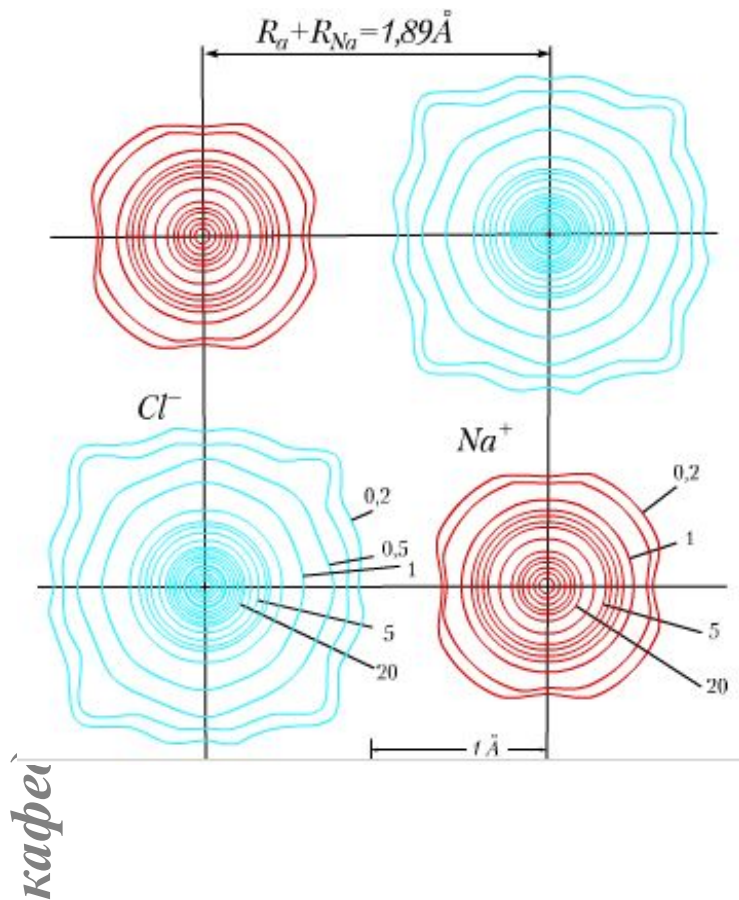
Электр терістілік $\chi = \frac{1}{2}(I + E)$.

Егер атомдардың χ тең немесе шамалары жақын болса, атомдар арасындағы байланыс коваленттік болады.

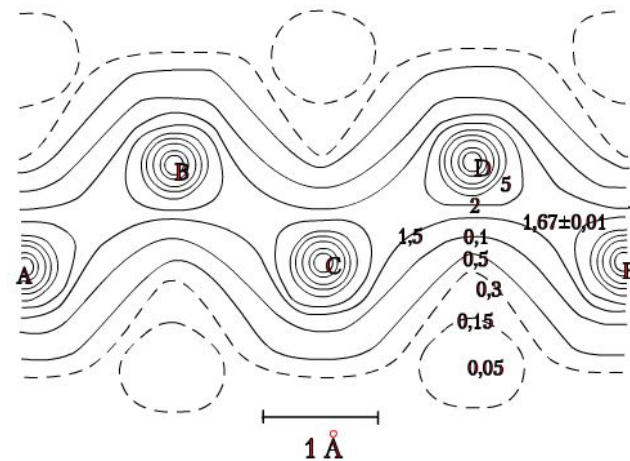
Байланыстың иондылығы немесе коваленттілігі электрондық тығыздықпен сипатталады.

Иондық кристалдарда электрондық тығыздық атом центрінде шоғырланады, ал коваленттік кристалдарда атомдар арасында симметриялы үлестіріледі.

NaCl кристалындағы электрондық тығыздық – атомдардың центрлерінен өтетін $z = 0$ жазықтығы бойынша $\rho(x, y, z)$ үшөлшемді функцияның қимасы. Эквипотенциал сызықтарының тұсындағы сандар – $e/\text{Å}^3$ шамасымен өлшенген электрондық тығыздықтың мәні. Хлор қосылған натрий құрылымында иондар арасындағы электрондық тығыздық шамасы өте аз, сол себептен мұндай иондарды радиусы белгілі сфералық бөлшектер ретінде қарастыруға болады.



Алмас кристалындағы электрондық тығыздықтың үлестірілуі. Кристалдың барлық атомдары бірдей болғандықтан бір де бір атом зарядқа ие болмайды.



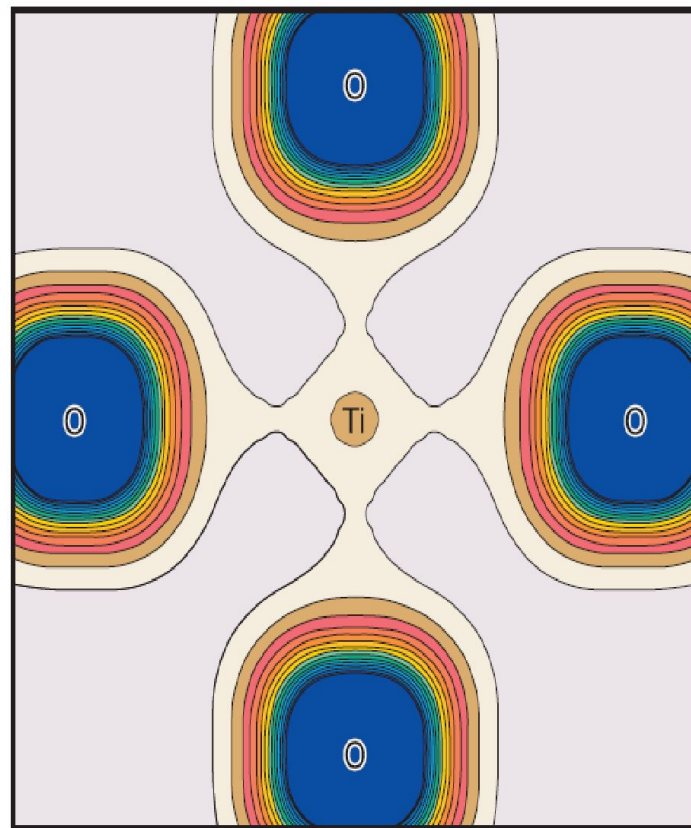
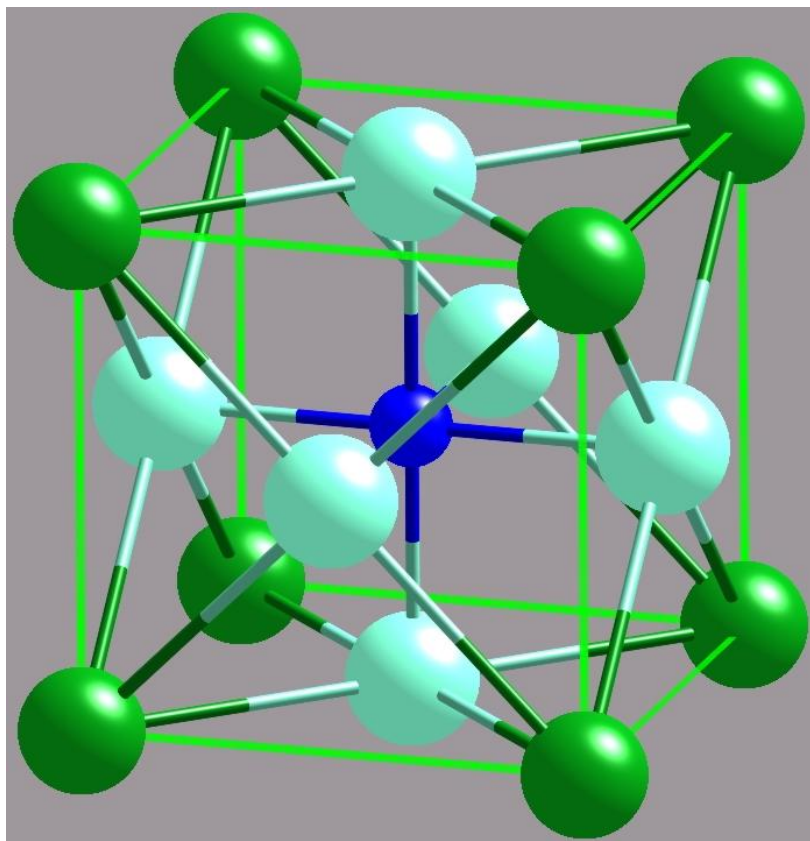
Диэлектрлік кристалдағы иондық-коваленттік дәрежесінің өте табысты жартылай тәжірибелік теориясын Дж. Филипс ұсынған (4 кесте).

4 кесте. Байланыстың иондық дәрежесі

Кристалл	C	Si	SiC	Ge	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdO	CdS	CdSe	CdTe	InP	InAs
Иондық дәрежесі	0.00	0.00	0.18	0.00	0.62	0.62	0.63	0.61	0.79	0.69	0.70	0.67	0.44	0.35
Кристалл	InSb	GaAs	GaSb	CuCl	CuBr	AgCl	AgBr	AgI	MgO	MgS	MgSe	LiF	NaCl	RbF
Иондық дәрежесі	0.32	0.32	0.26	0.75	0.74	0.86	0.85	0.77	0.84	0.79	0.77	0.92	0.94	0.96

Қабықшалары толтырылған дерлік атомдар кристалданғанда иондық байланыс құруға ұмтылады, ал Периодтық кестенің III, IV, V топтары қатты денеде көбінесе коваленттік байланыс арқылы әрекеттеседі.

Суретте SrTiO_3 кубтық перовскит (001) жазықтығындағы электрон тығыздығының үлестірілуі көрсетілген. TiO_6 октаэдрінде электрондар Ti-O түзуінің бойында O атомдарына қарай шоғырланады. Мұндай үлестірілу Ti-O полярлық-коваленттік (иондық) химиялық байланысқа тән.



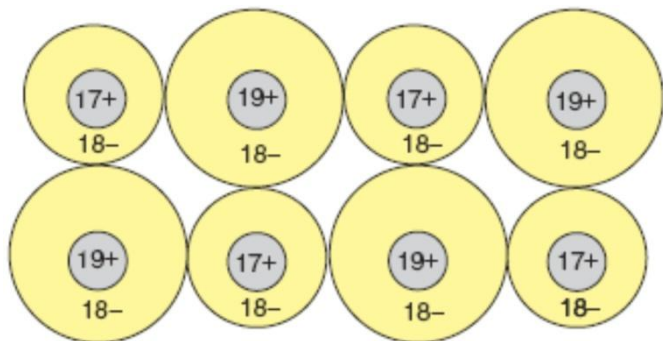
Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

SrTiO_3 кубтық перовскит TiO_6 октаэдріндегі элементар ұяшық пен электрон тығыздығының үлестірілуі.

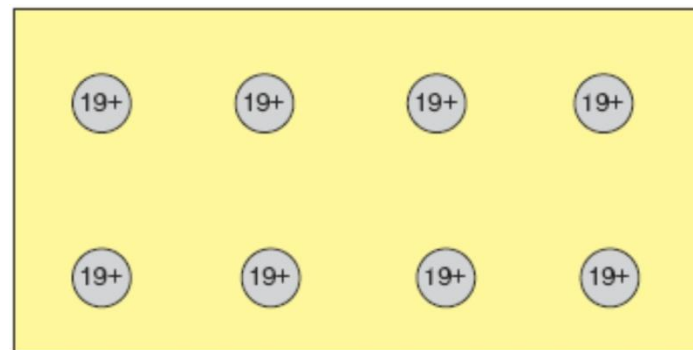
Металдық кристалдар

Металдар жоғары электрөткізгіштігімен сипатталады, яғни электрондардың бірталай бөлігі еркін болуы тиіс. Әдетте бір атомға 1-2 еркін электрон келеді. Мұндай электрондар *өткізгіштік электрондары* деп аталады.

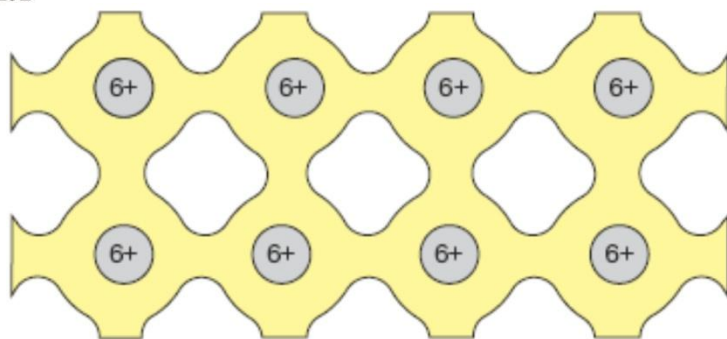
Сілтілі металл кристалдарын біртекті электрондық «сұйыққа» батырылған дұрыс орналасқан оң иондар тәрізді бейнелеуге болады.



Иондық кристалл



Металл



Коваленттік кристалл

Таза металдық байланыс бағытсыз болғандықтан металдар кристалданғанда координациялық сандары үлкен тығыз жинақталған құрылым жасайды: ҚЦК, ГТЖ, КЦК.

Тығыз жинақталған шарлар моделі үшін ҚЦК және ГТЖ құрылымдардың жинақтау коэффициенті бірдей және максимал шамаға $k = 0.74$ тең болады. Бұл құрылымдар үшін координациялық сан да бірдей, 12-ге тең болады. Сондықтан мұндай атомдар орналасу әдістерінің параметрлері жақын болуы байланыс энергиясының мәндерінің жақындығын мәлімдейді.

Металдардың бір қатары шамалы әсер кезінде ҚЦК құрылымын ГТЖ құрылымға ауыстырады және керісінше. Геометриялық тұрғыдан ГТЖ құрылымда тор параметрлері үшін келесі дәл қатынас орындалады:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.633 \quad (6)$$

Сондықтан (6)-да көрсетілген шамамен салыстыру гексагонал тордағы шарлардың тығыз жинақталу идеалдығынан ауытқудың өлшемі ретінде қолданылады (5 кесте).

5 кесте. Гексагонал құрылымы бар және жинақталуы ең тығыз болуға жақын металдар

Кристалл	Be	Cd	Mg	Co	Ti	Zr	Zn
<i>c/a</i>	1.581	1.886	1.623	1.622	1.586	1.594	1.861

Металдық байланыс **сфералық симметриялы** болады. Оған үлкен координациялық сандар, бөлшектердің тығыз жинақталуы, электрөткізгіштіктің және жылуөткізгіштіктің (еркін электрондарға байланысты) жоғары мәндері, тиым салынған аймақ енінің аздығы, қысылу мен жылулық кеңею коэффициенттерінің аз мәндері тән болады.

Металдардың электр кедергісі температура артқан сайын өседі. Металдар ең төмен жиіліктен бастап алыстағы ультракүлгін аймаққа дейінгі электромагниттік толқындар үшін мөлдір емес болады және шағылдыру қабілетінің мәндері жоғары болады.

Металдардың басым көпшілігі мыс (элементар ұяшығы қабырғалары центрленген кубтық, тығыз жинақталу), магний (элементар ұяшығы гексагонал, тығыз жинақталу) немесе вольфрам (көлемі центрленген кубтық) тәрізді құрылымдар түзеді.

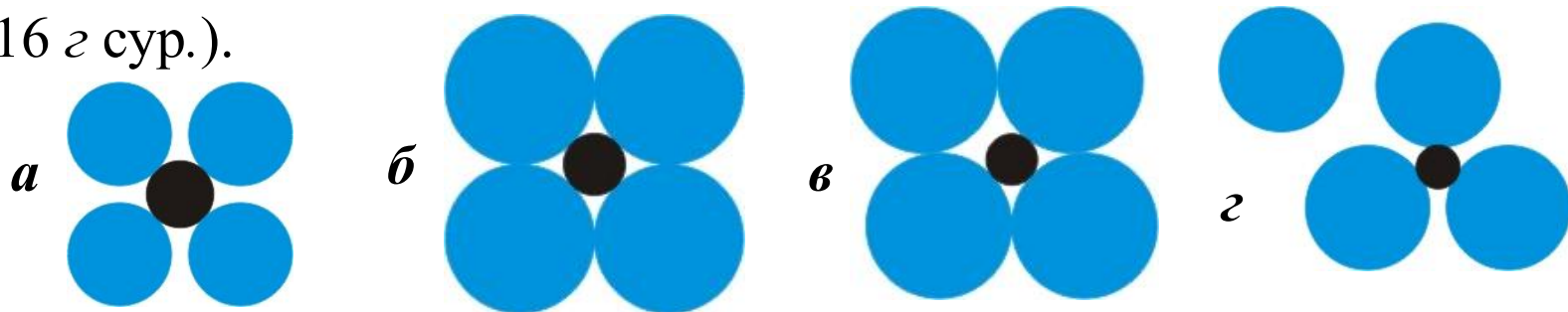
Қалыпты жағдайда диэлектрик немесе шала өткізгіш болатын заттардың көбісі жоғары қысымда фазалық ауысуға ұшырайды және металдық қасиетке ие болады: бұл жағдайда олардың байланысы да металдық сипатқа ие болады.

Атомдарды күшпен жақындатқан кезде олардың электрондық қабықшаларының қабаттасуы күшейе түседі соның салдарынан электрондар ортақтастырылады. Осы әдіспен шала өткізгіш болатын $\text{Te} \approx 4$ ГПа, ал $\text{Ge} - 16$ ГПа қысымында металға айналады. Кейбір гипотезалар бойынша 2000 ГПа қысымында молекулалық сутегі металдық күйге ауысады да асқын өткізгіш болады және бұл фаза қысымды азайтқан кездеде тұрақты болып қалуына мүмкіншілік бар.

Құрылымдар тұрақтылығының шектері

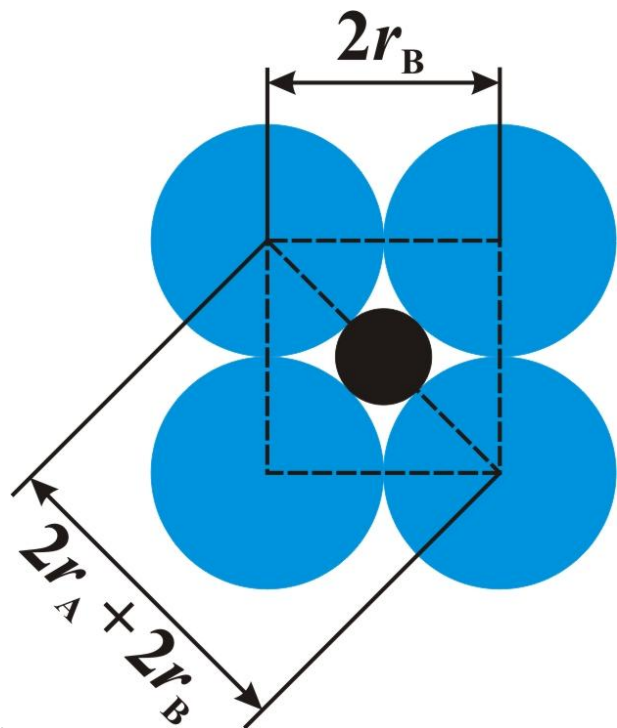
Иондық байланыс табиғаты бойынша электростатикалық болады. Ол бағытсыз: қарама қарсы зарядталған иондар өзара орналасуына тәуелсіз бір біріне тартылады. Сол себептен таза иондық байланысы бар кристалдардың құрылымы геометриялық факторлармен анықталады, б.а. әртүрлі иондардың санымен және олардың радиустарымен.

Егер әр ион тек қарама қарсы зарядталған иондармен шектесетін болса иондық құрылымдар тұрақты болады (16, а сур.). 16 сур. Көрсетілген схема құрылымның тұрақтылық шегін көрсетеді: аниондар бір бірімен және катионмен шектеседі. Егер катион одан аз болса (16 б, в сур.), онда құрылым тұрақсыз болады, бірдей зарядталған иондардың тебілу күштері құрылымды бұзып координациялық саны басқа және тұрақтылығы жоғарырақ құрылым құрады (16 г сур.).



16 сур. Иондық құрылымдардың тұрақтылық дәрежесін көрсететін схема

Осындай қарапайым геометриялық схеманың көмегімен координациялық саны белгілі құрылымдар тұрақты болатын r_A/r_B (A – катион, B – анион) қатынастарының шекті мәндерін табуға болады. 17 сур. к.с. – 6 тең құрылым үшін осындай есеп келтірілген.



Суретте көрсетілгендей құрылым тұрақтылығының төменгі шегі

$$2(r_A + r_B) = 2r_B \square,$$

одан

$$r_A/r_B = \square - 1 = 0.41.$$

17 сур. К.с.= 6 құрылым үшін тұрақтылық шегін анықтау

Ұқсас есеп иондық құрылымдардың басқа түрлері үшін келесі тұрақтылық шектерін береді :

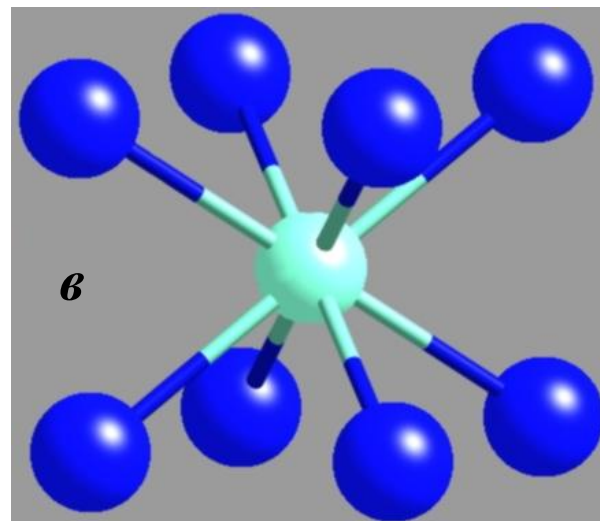
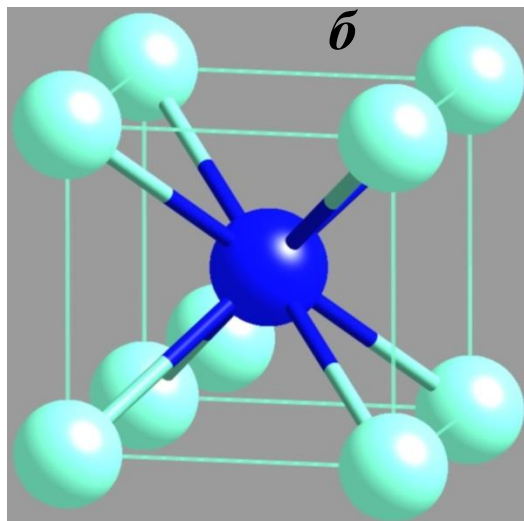
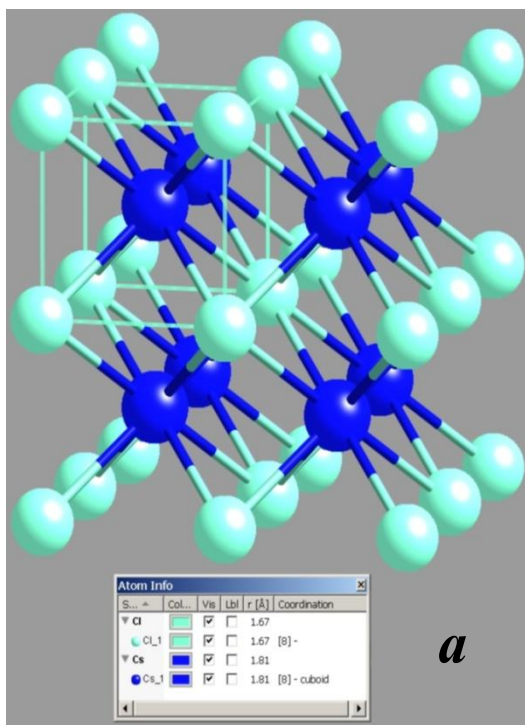
r_A/r_B	к.с.	Координациялық көпқырлық
0-0.15	2	Гантель
0.15-0.22	3	Үшбұрыш
0.22-0.41	4	Тетраэдр
0.41-0.73	6	Октаэдр
0.73-1.0	8	Куб

Неге ұқсас заттар әртүрлі құрылымдар түзеді?

Неге NaCl қабырғалары центрленген кубтық к.с. = 6, ал CsCl – қарапайым кубтық к.с. = 8 құрылымда кристалданады?

NaCl үшін $r_{Na}/r_{Cl} = 0.098/0.181 = 0.54$, сондықтан NaCl к.с. = 6 ҚЦК құрылымда кристалданады.

Цезий иондары натрий иондарынан үлкен, олар октаэдрлік немесе тетраэдрлік бастықтарға симайды: $r_{Cs}/r_{Cl} = 0.165/0.181 = 0.91$, бұл жағдайда к.с. – 8 тең, ал құрылым CsCl құрылымына сәйкес болады, Cs иондары (немесе Cl) кубтың центрінде орналасады, ал Cl иондары (немесе Cs) ұштарында (сур. 5).



5 сур. CsCl құрылымындағы элементар ұяшық (*a*) және координациялық көпқырлық (*б, в*).

Құрылым көлемі центрленген емес, өйткені кубтың ұшынан центріне трансляция жоқ: трансляция бірдей атомдарды (иондарды) байналыстыру керек, ал мұнда олар әртүрлі.

6 кесте. Қатты денелердегі байланыс түрлерінің қысқа классификациясы

Байланыс түрі	Мысалдар				Кейбір тән қасиеттері
	Зат	Кристалдық құрылым	$U_{св}$ эВ/молекула	a , Å	
Ван-дер-Ваальс	Ag	ҚЦК	0.1	3.76	Төмен балқу және қайнау температуралары Жоғары сығылғыштық Аз диэлектрлік шығындар
	Cl ₂	Тетрагоналдық	0.3	4.34	
	H ₂	ГТЖ	0.01	3.75	
Коваленттік	Si	Кубтық	3.7	2.35	Жоғарғы балқу температурасы Төмен сығылғыштық және жоғары беріктік Диэлектриктер немесе шала өткізгіштер Энергиясы жұту шегінен жоғарғы күшті жарық жұту
	InSb	Кубтық	3.4	2.80	
	Mg ₂ Sn	Кубтық	1.0	2.92	

6 кесте. Қатты денелердегі байланыс түрлерінің қысқа классификациясы

Байланыс түрі	Мысалдар				Кейбір тән қасиеттер
	Зат	Кристалдық құрылым	$U_{сес}$ эВ/молекула	a , Å	
Иондық	KCl	Кубтық	7.3	3.14	Пластикалық (ілімді). Қыздырылғанда диссоциацияланады Төмен және бөлме температураларында диэлектриктер Жоғары температурада иондық өткізгіштік ИҚ аумақта жарықты жұту. Спектрдің көрінетін аумағында мөлдір
	AgBr	Кубтық	5.4	2.88	
	BaF ₂	Кубтық	17.3	2.69	
Металдық	Na	КЦК	1.1	3.70	Үлкен атомаралық қашықтық және жоғары координациялық сан Жақсы электрөткізгіштік Мөлдірлігі жоқ және спектрдың ИҚ және көрінетін аумағында шағылдыру қабілеті жоғары Спектрдың УК аумағында мөлдір
	Ag	ҚЦК	3.0	2.88	
	Ni	ҚЦК	4.4	2.48	
Сутектік	Мұз	Гексагоналдық	0.5	1.75	Аллотроптық түрлері көп. Диэлектриктер. Оптикалық мөлдірлік

Құрылымдардың негізгі түрлері

Кристалл құрылымы дегеніміз бөлшектердің кеңістікте нақты орналасуы. Құрылымды сипаттай отырып бөлшектердің түрін, өлшемін және арасындағы қашықтықтарды көрсету керек. Бірақ көп құрылымдар ұқсас болғандықтан, кристалдағы бөлшектердің (атомдар немесе атомдар тобы) арасындағы абсолют қашықтықтарды емес салыстырмалы орналасуын ғана көрсетуге болады. Осы әдіспен құрылымдық түрі анықталады. Бір құрылымдық түрге жататын кристалдар құрылымы ұқсастық дәлдігіне дейін бірдей болады.

Нақты құрылымды сипаттау үшін құрылымдық түрін және құрылым параметрлерін көрсету керек.

Халықаралық құрылымдық анықтамада (Strukturbericht (1913-1938, Leipzig, Akad. Yerl.), Structure Reports. Int. Union for Crystallography, 1939 ж. бастап қазіргі уақытқа дейін шығатын басылым) құрылымдардың топтар бойынша классификациясы қабылданған және ол түрдің аталуының жанында жақшада көрсетіледі.

A – элементтер;

B – АВ типті заттар (мысалы, NaCl, CsCl);

C – АВ₂ типті заттар (CaF₂, TiO₂);

D – A_nB_m типті заттар (Al₂O₃);

E – радикалдары немесе кешенді иондары жоқ, екі түрлі атомнан артық бөлшектерден тұратын қосылыстар (мысалы, CuFeS);

F – екі- немесе үш атомдық иондары бар қосылыстардың құрылымдары (KCNS, NaHF₂);

G – төрт атомдық иондары бар қосылыстар (CaCO₃, NaClO₃);

H – бес атомдық иондары бар қосылыстар (CaSO₄·2H₂O, CaWO₄);

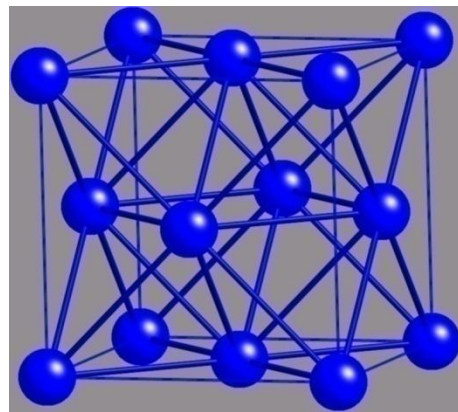
L – қорытпалар;

S – силикаттар.

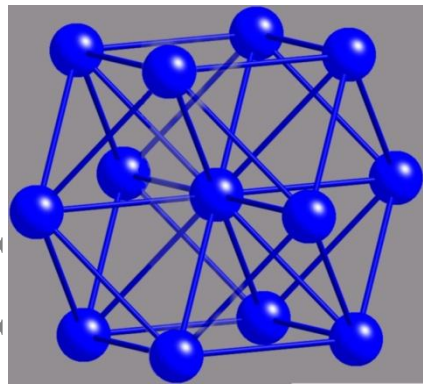
Топ ішіндегі түрлердің айырмашылығы номерімен белгіленеді.

Мыс құрылымы (А типті)

Мыс құрылымына сәйкес өте көп металдар кристалданады: алтын, күміс, никель, алюминий, кальцин, торий, қорғасын, α -кобальт және т. б. Бұл металдардың барлығы салыстырмалы жұмсақ, пластикалық, жеңіл өңделеді. Олардың көбісі қатты ерітінділердің үзіліссіз қатарларын құрады, мысалы Ag-Au, Cu-Au. Мыс типті құрылымға сондай-ақ интерметалдық заттар да ие болады AuSb, Au₂Bi, Au₂Pb, Cu₂Mg, Bi₂K, ZrLi, TiH және т.б.

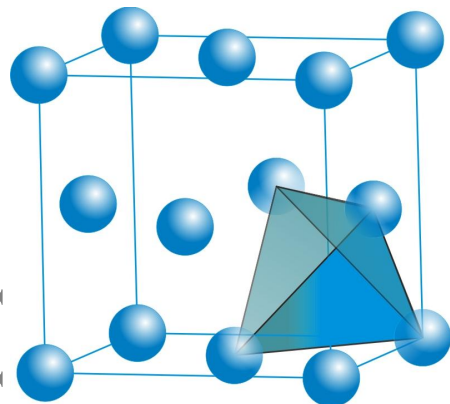
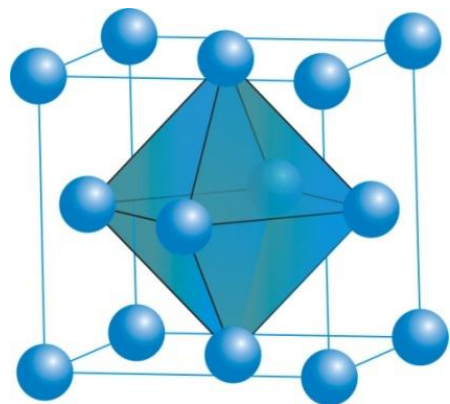


Мыстың элементар ұяшығы – кубтық, қабырғалары центрленген. Атомдар F-ұяшықтың ұштары мен қабырғаларының центр-лерінде орналасады. Бір элементарлық ұяшыққа 4 атом келеді.

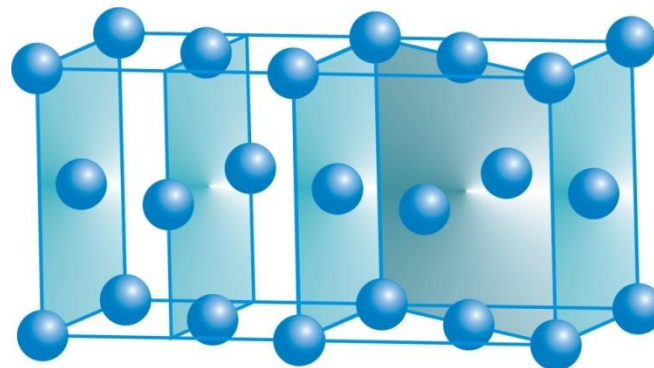


Әр атом 12 ең жақын атомдармен қоршалған, к.с = 12. Координациялық көпқырлық – кубооктаэдр (76 сур.).

{111} тығыз қабаттары 3-ші осьтерге, яғни $\langle 111 \rangle$ бағыттарына перпендикуляр болады; қабаттағы әр атом алты атоммен қоршалған. Бұл қабаттар бір біріне өте тығыз орналасады: бір қабаттың атомы алдыңғы қабаттың үш атомының арасындағы шұңқырға жатады. Тығыз жинақталу кубтық, үшқабатты $ABCABC, \dots$. Шарлар арасындағы барлық босықтар толтырылмаған (7в және 2 сур.).



Айналық шағылу жазықтықтары m элементар ұяшықтың қабырғасына және қабырғаның диагоналіне параллель өтеді (18 сур.). Кеңістік тобы $Fm\bar{3}m$. Ұяшықтағы барлық атомдардың координаттары, б.а. базис: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$.



18 сур. Мыс құрылымындағы симметрия жазықтықтары.

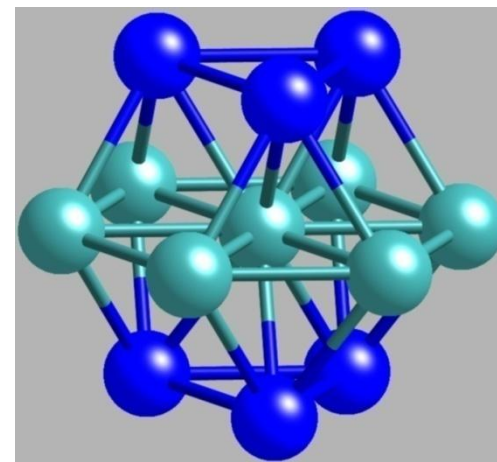
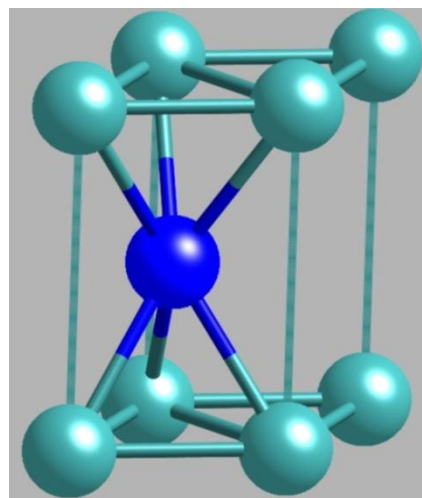
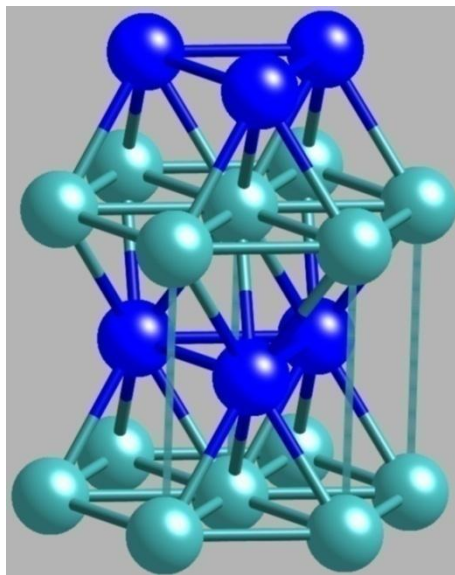
7 кесте

Кубтық сингонияда кристалданатын элементтердің құрылымдары. Бұл жерде d – атомдар арасындағы ең қысқа қашықтық, нм. Шамалар бөлме температурасы мен нормал қысым үшін берілген.

Қабырғалары центрленген құрылым (КЦК) <i>Fm3m</i>			
Элемент	d	Элемент	d
Al	0.286	Ag	0.289
Ca	0.394	Ce	0.365
Sc	0.321	Yb	0.387
Ni	0.249	Ir	0.271
Cu	0.256	Pt	0.277
Sr	0.430	Au	0.288
Rh	0.269	Pb	0.349
Pd	0.275	Ac	0.375

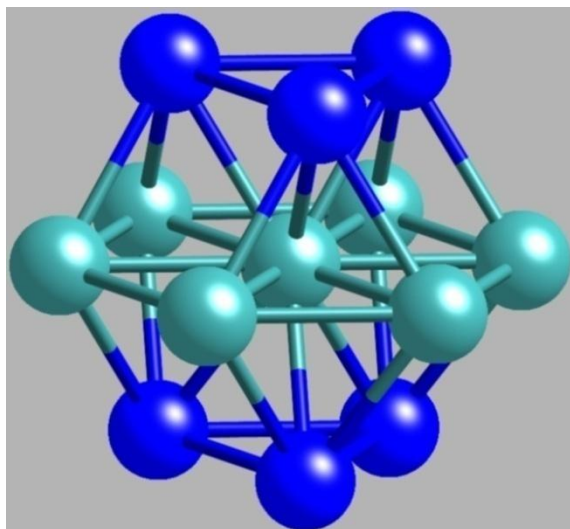
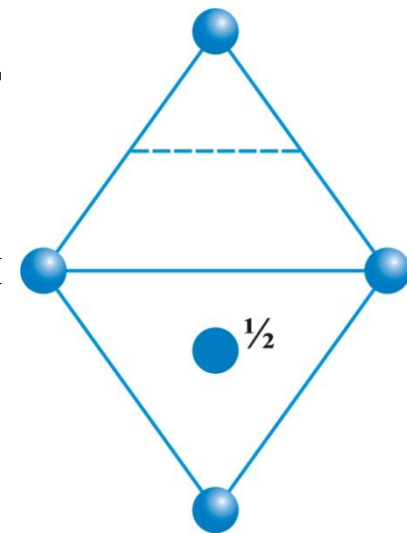
Магний құрылымы (А3 типті)

Магний тәрізді құрылымда гексагоналдық металдар кристалданады; кадмий, бериллий, таллий, титан, никель, хром және т.б. Сондай-ақ мұндай құрылым интерметалдық заттарға тән AgCd , AgCd_3 , AuCd , AuCd_3 , CuCd_3 , AgZn_3 , AuZn_3 , CuZn_3 , NiMo , Ag_5Al_3 , TiH , W_2C және т.б. Магнийдің элементар ұяшығы – қарапайым гексагоналдық (8 сур.).



8 сур. Магний құрылымындағы үш элементар ұяшығы бар гексагоналдық призма (а), элементар ұяшық (б) және координациялық көпқырлық - гексагоналдық кубооктаэдр (в).

Элементар ұяшықты жазықтықпен екі тригоналдық призмаға бөлуге болады. Бір призманың центрінде атом орналасқан, ал екіншіде атом орналаспаған, осындай “орналасқан” және бос призмалар кезегімен келеді. Элементар ұяшыққа екі магний атомы келеді.



Әр магний атомы он екі ең жақын атомдармен қоршалған; алты атом сол қабатта, үш атом жоғарғы қабатта және үш атом төменгі қабатта, б.а. к.с. – 12, яғни бұл тығыз жинақталудың белгісі. Координациялық көпқырлық – гексагоналдық кубоктаэдр.

Тығыз қабаттар – (0001) базис жазықтықтары – b_3 осіне перпендикуляр. Жинақталу гексагоналдық, екі қабаттық ... *ABABABAB* Барлық бастықтар толмаған.

Октаэдрлық бастықтар (19 а сур.) базис жазықтығының үш атомының және гексагонал призманың көлемінің ішіндегі үш атомның арасында орналасқан. Тетраэдрлық бастықтар базис жазықтығының үш атомының және гексагонал призманың көлемінің ішіндегі бір атомның арасында орналасқан (19 б сур.).

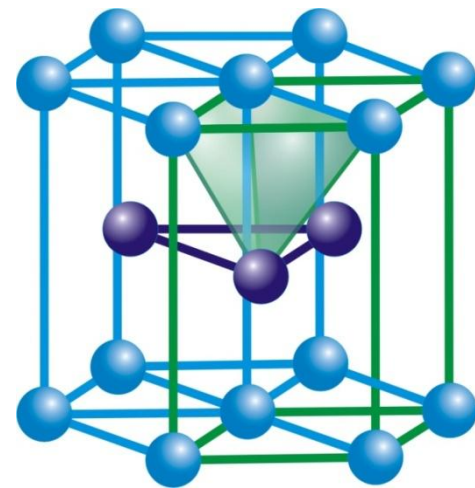
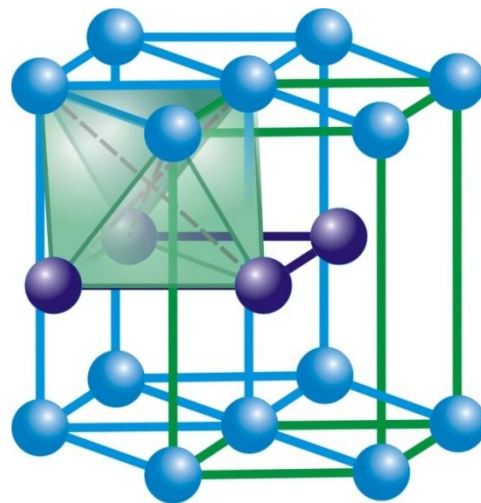


Рис. 19. Магний құрылымындағы октаэдрлық және тетраэдрлық бастықтар (а және б).

тығыз жинақталған гексагонал құрылымы бар металдар атомдардың ең тығыз жинақталуына сәйкес болатын (0001) жазықтығы бойынша оңай деформацияланады.

8 кесте

ГТЖ құрылымына кристалданатын элементтер

Бұл жерде d – атомдар арасындағы ең қысқа қышықтық, нм. c/a – ось бойындағы параметрлер

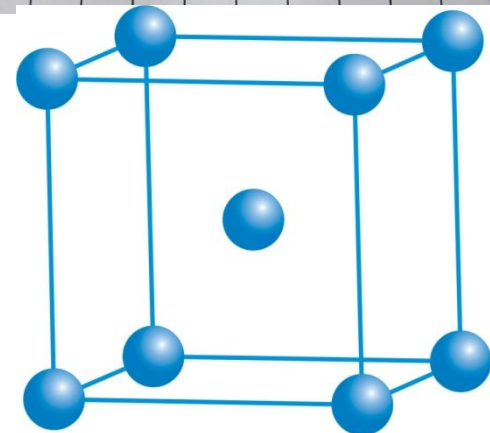
Гексагонал тығыз жинақталу (ГТЖ)					
Элемент	d	c/a	Элемент	d	c/a
Be	0.224	1.57	Gd	0.356	1.59
Mg	0.321	1.62	Tb	0.353	1.58
Ti	0.295	1.60	Dy	0.350	1.57
Co	0.251	1.62	Ho	0.352	1.57
Zn	0.266	1.86	Er	0.355	1.57
Y	0.362	1.57	Tm	0.348	1.57
Zr	0.320	1.59	Lu	0.346	1.58
Tc	0.270	1.60	Hf	0.316	1.58
Ru	0.265	1.58	Re	0.274	1.61
Cd	0.298	1.88	Os	0.268	1.58
La	0.375	3.22	Tl	0.341	1.60

Вольфрам құрылымы (A2 типті)

Вольфрам құрылымдық түріне (КЦК-металдар түрі) қиын балқитын металдар жатады: хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал, β -кобальт, α -темір (900° төмен және 1400°С жоғары, ал 910°-1400°С аралығында темір КЦК-құрылымға ие болады), титан, цирконий, гафний, сілтілі элементтер – литий, натрий, калий, рубидий, цезий, сілтілік жер элементтері – кальций, стронций, барин, актинидтер – уран, нептуний, плутоний. Интерметалдық заттардан КЦК-құрылымда кристалданатындар AgZn , Cu_3Al , CoAl , Cu_5Sn , LiAg , LiAl және т.б.

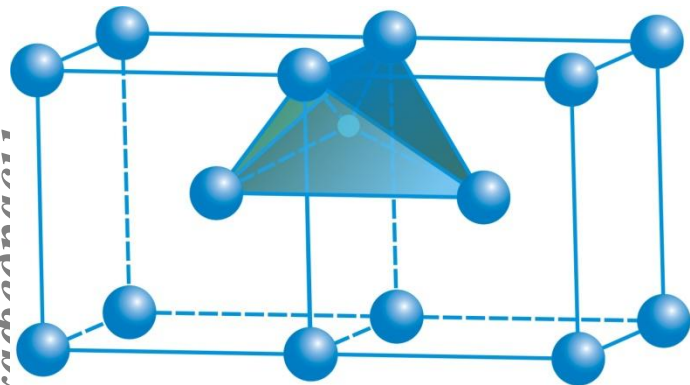
Вольфрам құрылымы көлемі центрленген кубтық КЦК ұяшығымен сипатталады. Атомдар ұяшықтың ұштары мен центрінде орналасады, яғни ұяшыққа екі атом келеді.

Айналық шағылу жазықтықтары элементар ұяшықтың қабырғасы мен қабырғалар диагональдеріне параллель өтеді. Ұяшық базисы атомдарының координаттары: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$.

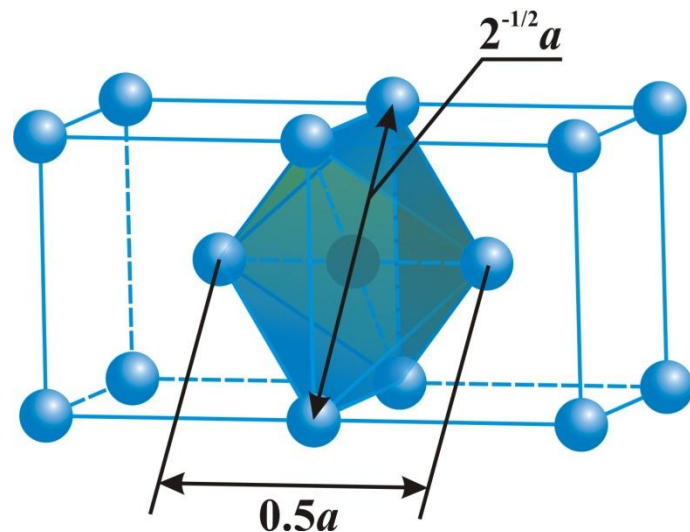


$\{110\}$ жазықтықтары және $\langle 111 \rangle$ бағыттары ең тығыз жинақталған, жинақталу коэффициенті тек 0.68 тең. Оның себебі әр атомға үш октаэдрлық және алты тетраэдрлық босық келеді, ал ең тығыз КЦК- және гексагонал жинақталуларда – бір октаэдрлық және екі тетраэдрлық босық келеді. Босықтардың көптігі құрылымды «үгілмелі» қылады және қоспалардың оңай енуіне себепкер болады.

КЦК-тордағы октаэдрлық босықтар куб қабырғасының центрінде орналасады. Октаэдрлер осьтері әртүрлі болады. КЦК-тордағы октаэдрлық босықтың көлемі КЦК-тордағыға қарағанда әлде қайда аз болады: бар болғаны $0.154r$.



КЦК-құрылымдағы тетраэдрлық босықтың көлемі октаэдрлықтікінен артық: әр тетраэдрлық босыққа радиусы $0.291r$ шарды енгізуге болады.



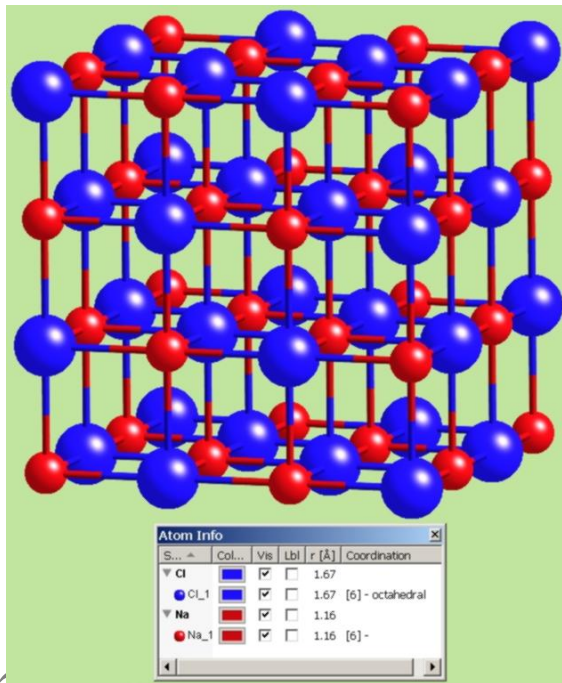
9 кесте

КЦК құрылымына кристалданатын элементтер
Бұл жерде d – атомдар арасындағы ең қысқа қышықтық, нм

Көлемі центрленген кубтық құрылым (КЦК) <i>$I\bar{m}3m$</i>			
Элемент	d	Элемент	d
Li	0.304	Nb	0.286
Na	0.371	Mo	0.272
K	0.463	Cs	0.525
V	0.263	Ba	0.435
Cr	0.250	Eu	0.396
Fe	0.248	Ta	0.286
Rb	0.490	W	0.274

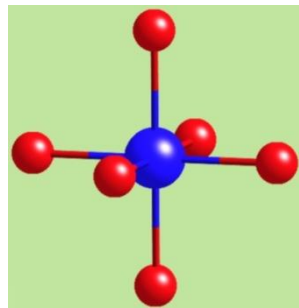
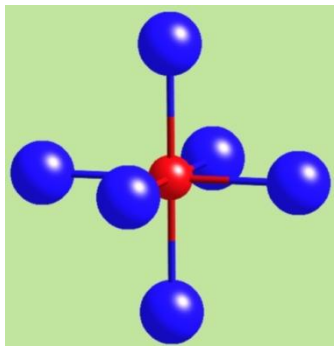
Тас тұзы құрылымы (B1 типті)

NaCl құрылымын бір ұяшықтың $[[000]]$ түйіні екінші ұяшықтың $[[1/2, 1/2, 1/2]]$ түйінімен сәйкес келетіндей бір бірінен ығыстырылған екі кубтық қабырғалары центрленген торлар деп қарастыруға болады, яғни **октаэдрлық** бастықтардың барлығы толтырылған мыс ұяшығы сияқты. Сілтілік металдардың басқа галогенидтерінің де дәл осындай құрылымы болады.



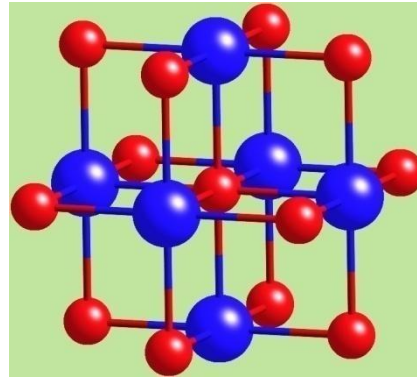
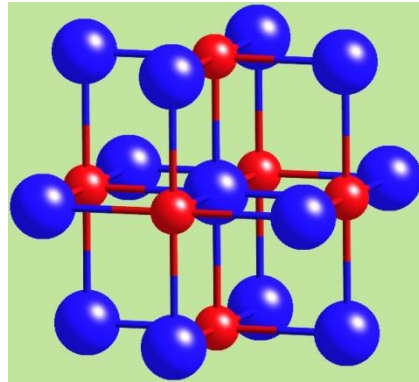
NaCl тәрізді құрылымды ауыспалы элементтер оксидтері жасайды TiO, MnO, FeO, NiO, NH_4Cl (184°C жоғары), NH_4Br (138°C жоғары), NH_4I (18°C жоғары), Ti және V өтпелі топшаларының нитридтері мен карбидтері, күмістің галоидтері AgCl , AgBr , AgF , қорғасын мен теллурдың сульфидтері мен селенидтері.

Құрылым F-ұяшықпен сипатталады, m симметрия жазықтықтары координаттық және диагональдық бағыттардан өтеді. Кеңістік тобы $Fm\bar{3}m$.



Натрийдың әр ионы алты хлор ионымен, ал хлордың әр ионы алты натрий ионымен қоршалған: к.с. $\text{Na}_{\text{Cl}} = \text{к.с. Cl}_{\text{Na}} = 6$.
Координациялық көпқырлық – октаэдр.

Екінші координациялық сферада к.с. $\text{Cl}_{\text{Cl}} = \text{к.с. Na}_{\text{Na}} = 12$.



Cl аниондары кубтық қабырғалары центрленген Бравэ ұяшығының түйіндерінде орналасады және кубтық тығыз жинақталу жасайды. Кез келген реті үшінші оське перпендикуляр шарлардың тығыз жинақталған қабаттары орналасады. Жинақталу үшқабаттық ...
ABCABC....

Na катиондары барлық октаэдрлік босықтарды толтырады, ал тетраэдрлік босықтар бос қалады.

Алмас құрылымы (А4 типті)

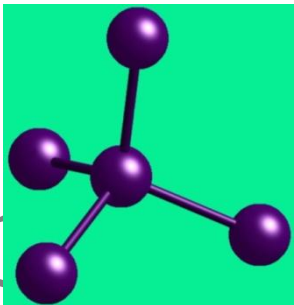
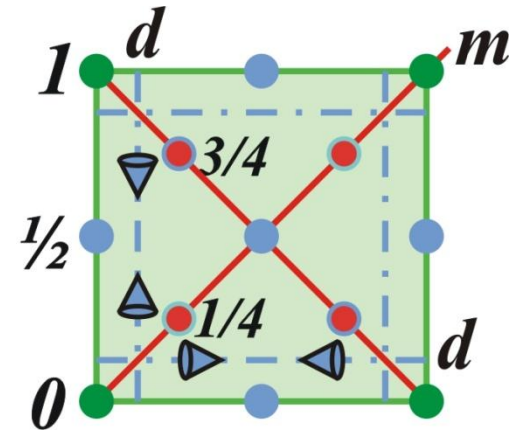
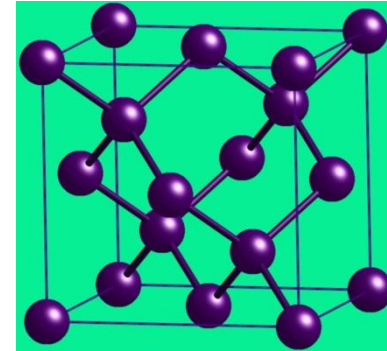
Алмас құрылымы типті негізгі элементар шала өткізгіштер кристалданады, периодтық жүйенің IV тобының элементтері: германий, кремний, сонымен бірге сұр қалайы.

Кристалдар кубтық сингонияның $m\bar{3}m$ классына жатады. Бравэ ұяшығының түрі – ҚЦК.

Алмас құрылымының кеңістік тобы $Fd\bar{3}m$; координаттық бағыттардан d («алмас») типті сырғанай шағылу жазықтықтары, диагональдық бағыттардан m симметрия жазықтықтары өтеді. Олардың қиылысуында 4_1 бұрандалы осьтер пайда болады.

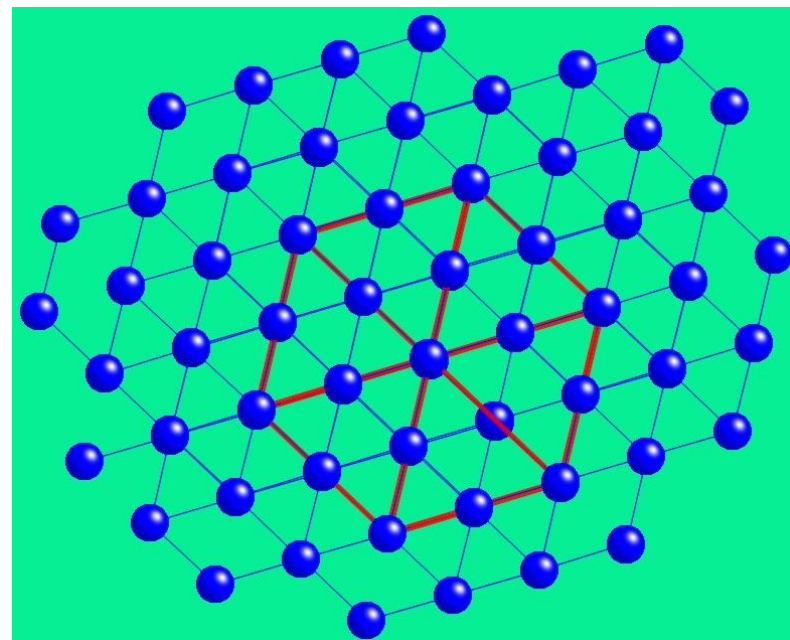
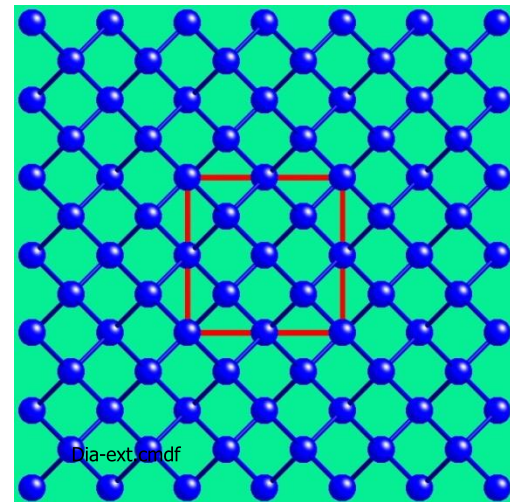
Алмас құрылымында барлық байланыстар $\langle 111 \rangle$ бойынша бағытталған және бір бірімен $109^\circ 28'$ бұрыш жасайды.

Әр атом тетраэдрдің ұштарында орналасатын дәл сондай төрт атоммен қоршалған; к.с. – 4, к.к. – тетраэдр.

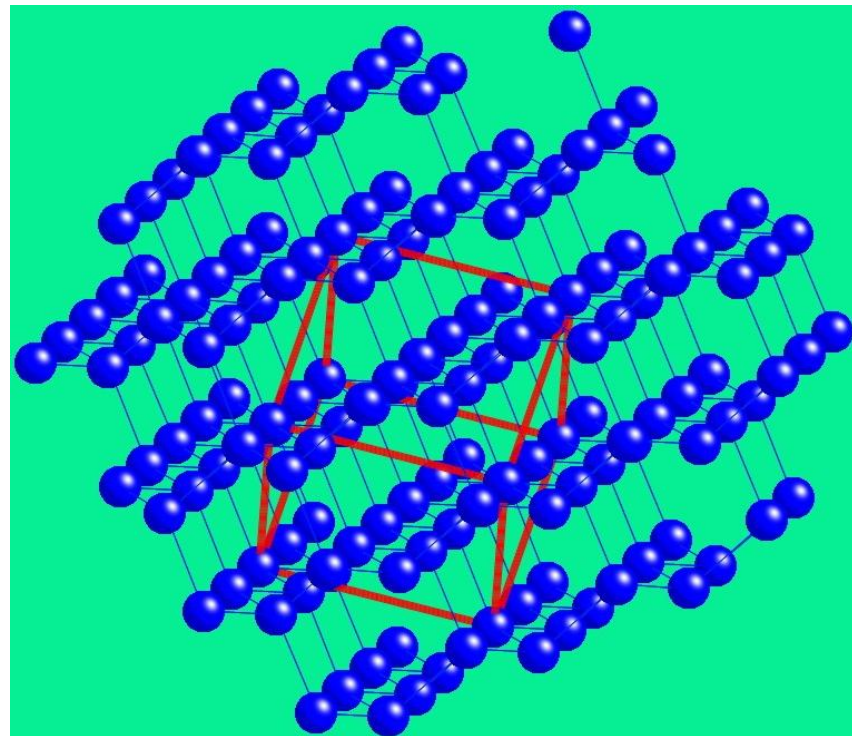


Алмас құрылымының (110) жазықтығына проекциясы.

Құрылымда тығыз жинақталу жоқ. Бірақ кейбір жазықтықтар кез келген басқа жазықтықтардан тығыз жинақталған. Олар алмас құрылымының $\langle 111 \rangle$ бағыты немесе 3-ші ось сурет жазықтығына перпендикуляр орналасқан кезде айқын көрінеді. 3-ші осьтерге перпендикуляр $\{111\}$ жазықтықтары анық бөлінеді. Мұндай қабаттардың ретикулярлық тығыздығы ең үлкен болады.

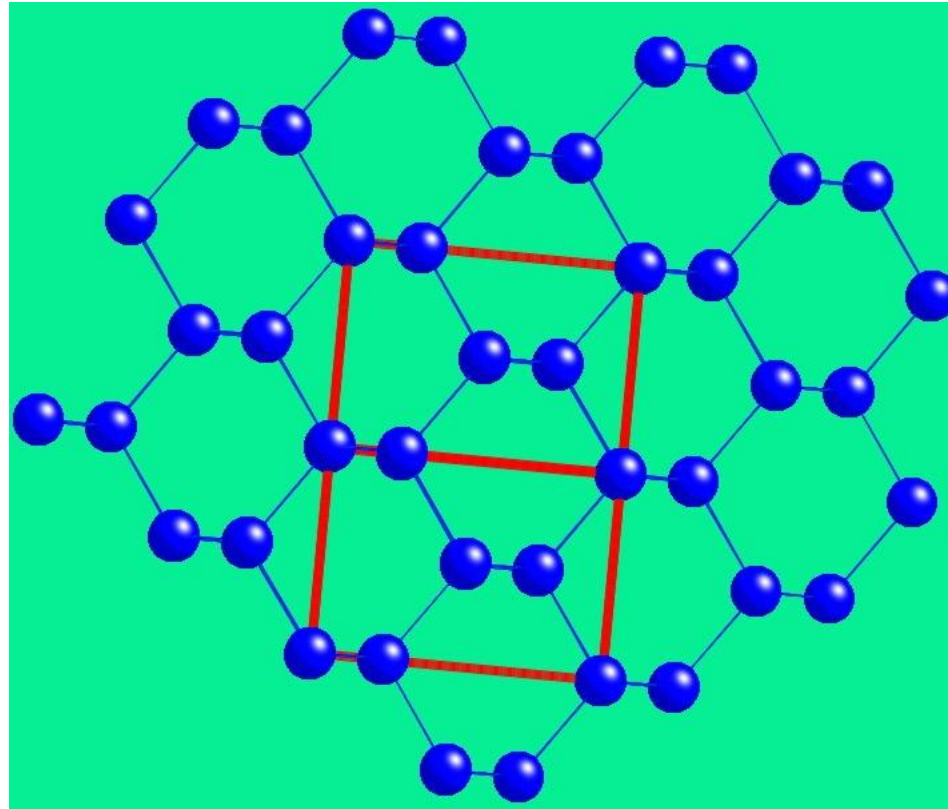


Осы қабаттарда жататын $\langle 110 \rangle$ бағыттары (куб қабырғасының диагональдері) ең тығыз жинақталған бағыттар болады. $\{110\}$ қабаттары қос екі қабатшалардан тұратыны суреттен көрінеді: бір қабатша вертикал байланыстары жоғарыға бағытталған, ал екінші қабатша дәл осындай байланыстары төмен бағытталған атомдардан тұрады.



Қос қабаттың қабатшалары өзара бір атомға үш байланыспен, ал екі көрші қос қабаттармен бір атомға бір байланыспен қосылған. Мұндай байланыстар құрылымы алмас типті кристалдардың механикалық қасиеттерінің анизотропиясына маңызды үлес қосады.

Құрылымда $\langle 110 \rangle$ бағыттар бойымен өтетін алты қабырғалы «каналдар» бар екені суреттен анық көрінеді. Кристалда осы каналдармен қоспа диффузиясы ерекше жеңіл жүреді.



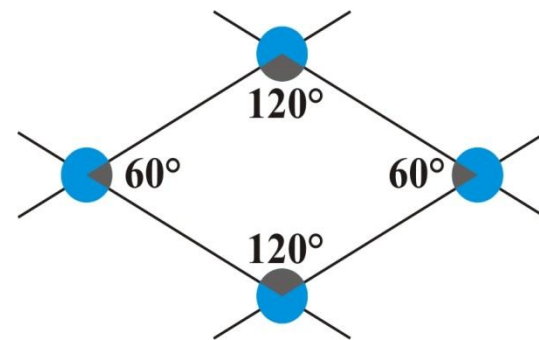
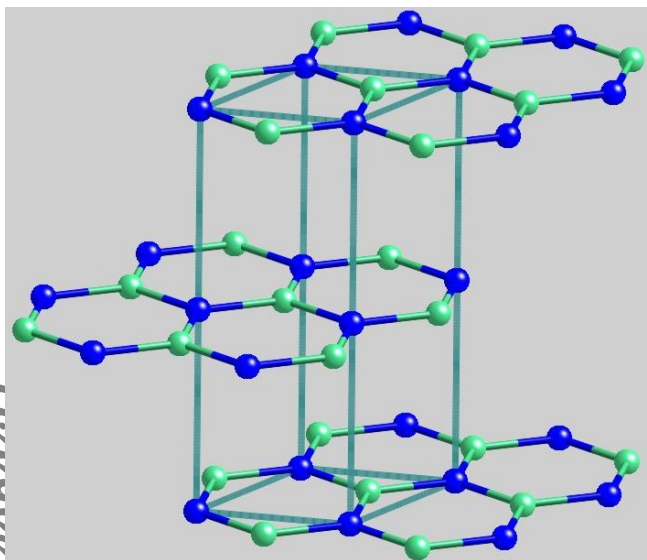
Алмастың нүктелік симметрия тобында симметрия центрі бар, барлық бағыттар полярлық емес.

Графит құрылымы (A9 типті)

Графит дегеніміз 1000°C төмен температуралардағы көміртегінің термодинамикалық тұрақты гексагоналдық модификациясы.

Графит құрылымы қабаттылы және әр кезекті (0001) қабаттар бірдей заңға сай гексагонал ұяшықтардан тұрғызылған. Әр қабат бір бірімен дәл сәйкес болатын екі көрші қабатқа қарағанда гексагонның үлкен диагоналінің жартысына ығыстырылған. Сол себептен құрылым қабаттары кезектесетін екіқабатты болады ...*ABABAB*....

Элементар ұяшықта төрт атом бар.



Екі қырлы 60° бұрыштар екі атомның әр қайсысынан атомның $1/6$ бөлігін, ал 120° бұрыштар – қалған екі атомның $1/3$ бөлігін алады.

Сонымен жазық ұяшық ұштарында орналасқан төрт атом $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$, бір атомды және көлемдік ұяшыққа $1/2$ атом қосады. Қырлар ортасындағы атомдар 1, 2 атом үлесін қосады, базис жазықтықтары тағы бір атом және ұяшықтың ішінде тағы бір атом.

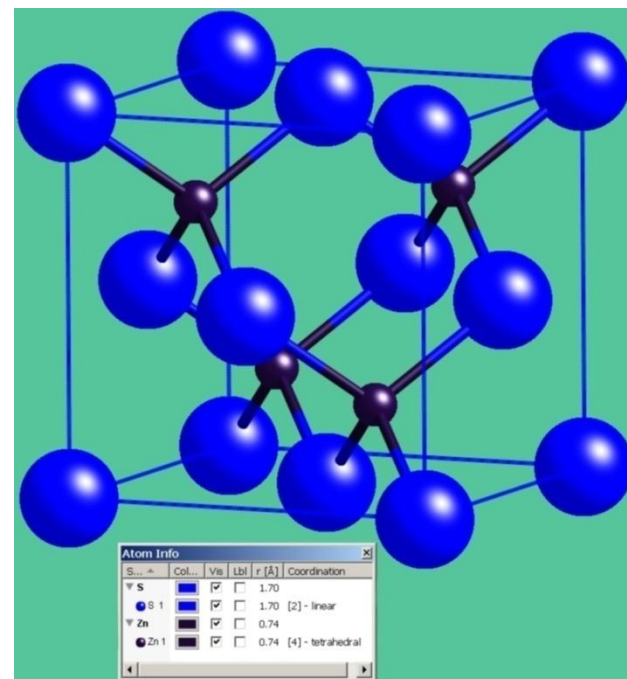
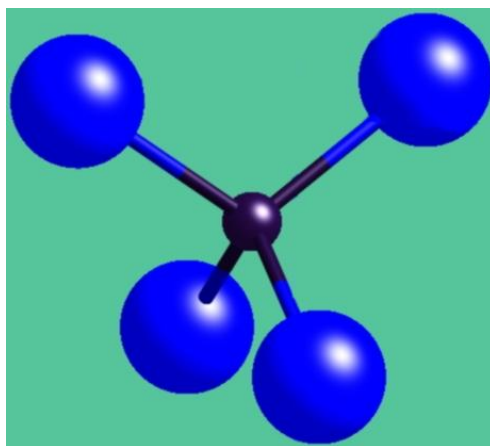
Графит құрылымының кеңістік тобы $R\bar{6}_3/mmc$. Элементар ұяшықтың үлкен диагоналіне параллель t жазықтығы, кіші диагоналіне параллель s жазықтығы өтеді. Графит құрылымы қабатты құрылымның мысалы болып табылады: c осі және қабат жазықтығында жататын осьтер бойынша тор параметрлерінің айырмашылығы өте көп болады: графитта $c = 0.339$ нм, $a = 0.142$ нм. Қабат ішінде берік коваленттік байланыстар, ал қабаттар арасында әлсіз Ван-дер-ваальс күштері әсер етеді.

Қабатты құрылымы бар кристалдарда физикалық қасиеттерінің айырмашылығы бас симметрия осін бойлай және көлденеңінен өте көп болады. Мысалы, графитте электрөткізгіштік c осінің бойымен көлденең бағытпен салыстырғанда 10^5 есе артық болады. Графит құрылымы қабатты болғандықтан (0001) жазықтығы бойымен ығысып оңай деформацияланады, сол себептен оларды майлағыш ретінде қолданады. (0001) жазықтығы бойымен оңай ығысатын графит қабыршақтары графит қарындашымен жазғанда қағазда ізін қалдырады.

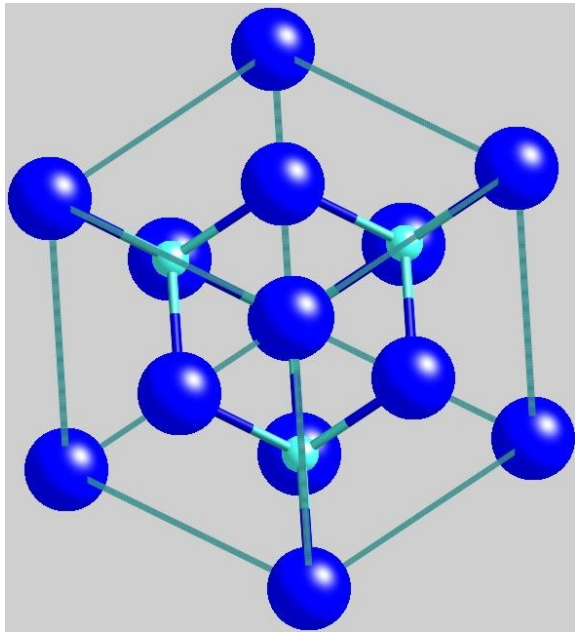
Сфалерит (B3 типті) және вюрцит (B4 типті) құрылымдары

Мырыш сульфиды ZnS кубтық сфалерит түрінде немесе гексагонал вюрцит түрінде кристалданады. Мұндай құрылымдар көптеген шала өткізгіш кристалдарына: $A_{II}B_{VI}$ немесе $A_{III}B_V$, мысалы: CdS, CdSe, CdTe, GaAs, GaP, InSb, InAs, InP, AlP, AlSb және т.б тән болады.

Сфалерит пен вюрцитте мырыштың әр ионы тетраэдрлік күкірт атомдарымен, ал әр күкірт ионы тетраэдр ұштарында орналасқан мырыш иондарымен қоршалған. $A_{II}B_{VI}$ және $A_{III}B_V$ заттарда байланыстар коваленттік ғана емес жарым-жарты иондық болады.



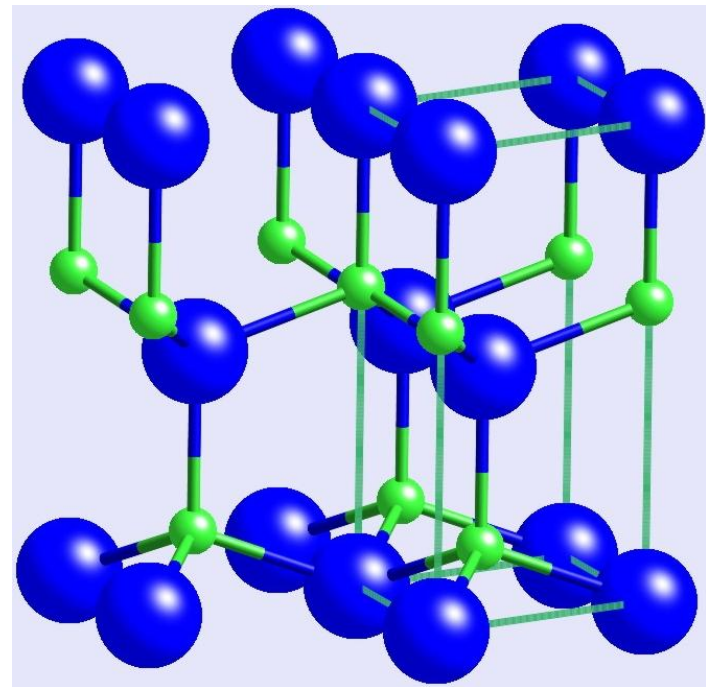
4 сур. ZnS құрылымындағы элементар ұяшық (a) және координациялық көпқырлық (б).



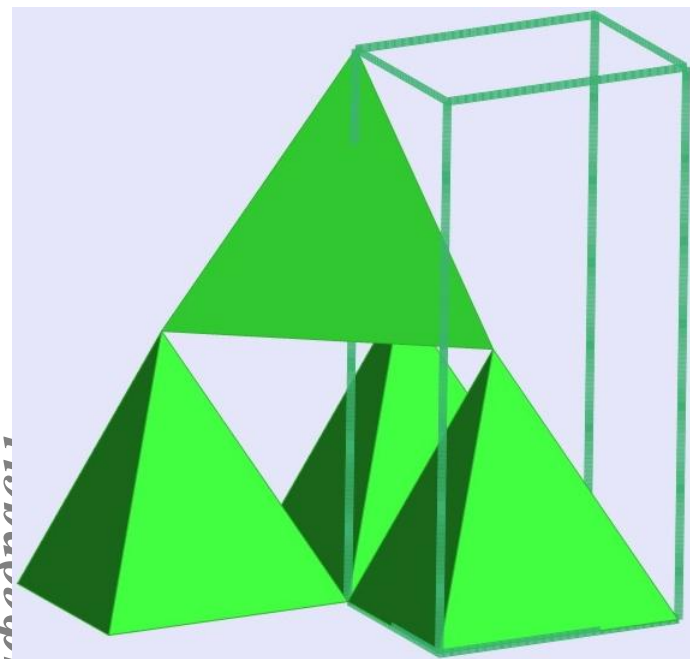
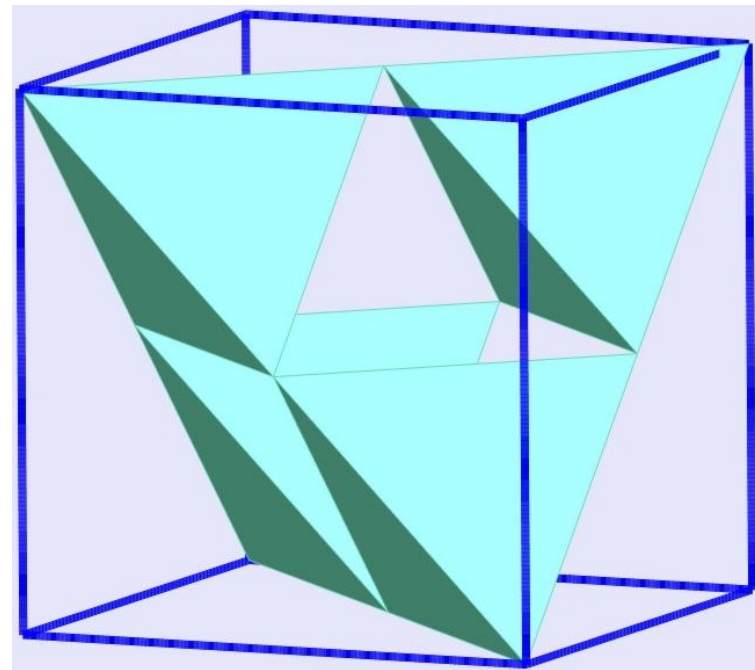
Бұл құрылымдар мырыш иондары тетраэдрлық босықтардың жартысын толтыратын күкірт иондарының ең тығыз жинақталуы деп қарастырылады. Сфалерит құрылымы тығыз кубтық жинақталуға сәйкес болады ...*ABCABC*..., ең тығыз қабаттар $\langle 111 \rangle$ төрт полярлық бағытқа перпендикуляр болады.



Вюрцит құрылымы тығыз гексагонал жинақталуға сәйкес болады ...*ABABAB*..., тығыз қабаттар $[0001]$ жалғыз полярлық бағытқа перпендикуляр болады.



Суретте ZnS құрылымының координациялық тетраэдрлерден тұрғызылған екі түрі көрсетілген. Сфалериттің кубтық жинақталуында кез келген қабатта тетраэдрдің үшбұрышты табандары алдыңғы қабатының табандары сияқты бағытталған.



Вюрциттің гексагонал жинақталуында келесі қабаттарда тетраэдрдің үшбұрышты табаны 60° бұрылған болады. Тетраэдрдің әр ұшы төрт тетраэдр үшін ортақ болады.

Сфалерит пен вюрцит құрылымында симметрия центрі жоқ, құрылым полярлық болады. Полярлық симметрия классына жататын кристалдарда полярлық физикалық қасиеттер болуы мүмкін. Мұндай құрылымы бар шала өткізгіштер пьезоэлектриктер классына жатуы мүмкін.

Сфалерит $\bar{4}3m$ классына жатады, онда симметрия центрі жоқ, ал 3-ші осьтер, яғни $\langle 111 \rangle$ бағыттары полярлық.

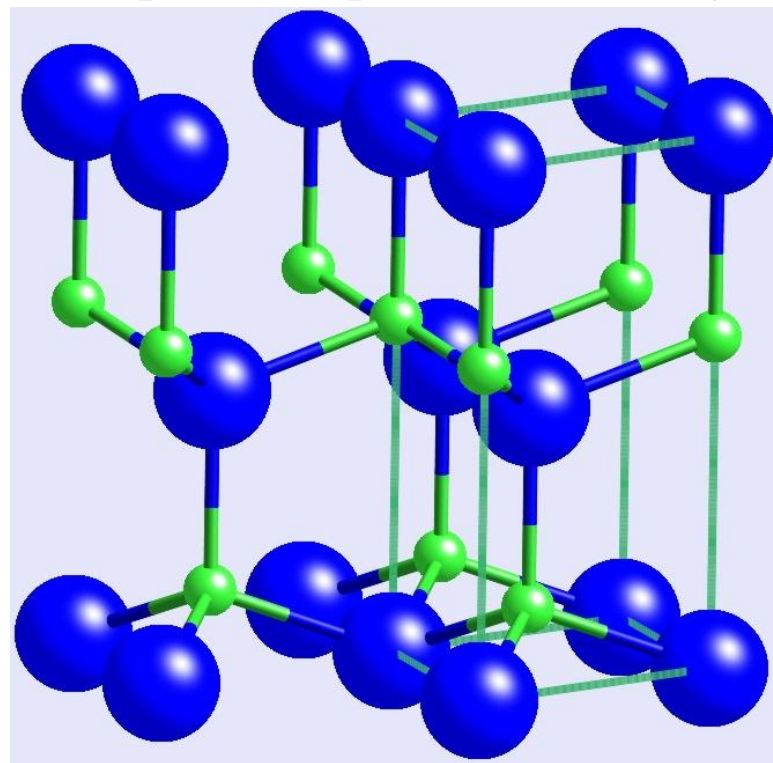
Алмас және сфалерит құрылымдары бірдей ҚЦК Бравэ торын құрады, бірақ алмас кубтық сингонияның $m\bar{3}m$ классына, ал сфалерит $\bar{4}3m$ классына жатады. Сәйкесінше алмас сфалеритпен салыстырғанда симметриялы эквиваленттік жазықтықтар мен бағыттардың көбірек жиынтығына ие болады, бірақ физикалық қасиеттерінің анизотропиясы әлде қайда кем болады. Сфалериттің кеңістік тобы $F\bar{4}3m$ (алмастікі $Fd\bar{3}m$). Алмаспен салыстырғанда сфалеритте симметрия центрі жоқ, құрылымы полярлық.

3-ші осьтерге перпендикуляр $\{111\}$ жазықтықтары ең тығыз жинақталған болып келеді. Мырыш иондары төрт күкірт ионымен қоршалған және олар тетраэдрлік бастықтарда орналасады. К.с. $Zn_{Zn} =$ к.с. $S_S = 12$; к.с. $Zn_S =$ к.с. $S_{Zn} = 4$.

Вюрцит *бтт* классына жатады, онда *б*-шы ось тек полярлық ғана емес, әрі ерекше бағыты болады. Сондықтан вюрцит құрылымы бар кристалдарда физикалық қасиеттердің анизотропиясы сфалериттегіден артық.

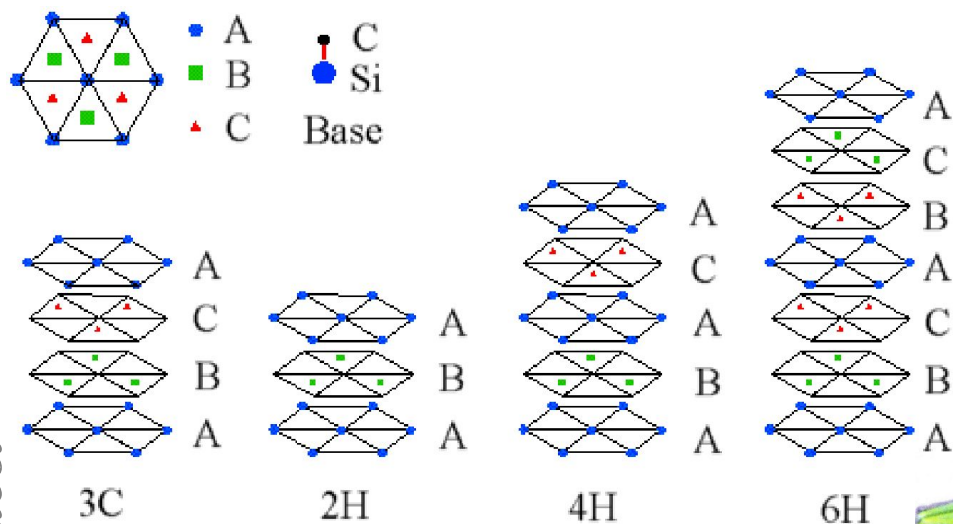
Вюрциттің кеңістік тобы $R\bar{6}_3mc$. $\bar{6}_3$ бұрандалы ось толтырылмаған тригонал призманың массалар центрі жататын түзуден өтеді. Қарапайым элементар ұяшық табананың үлкен диагоналін бойлай *t* жазықтығы, ал кіші диагоналін бойлай *c* тәрізді сырғанай шағылу жазықтығы өтеді.

Әр анион он екі анионмен қоршалған. Катиондар тетраэдрлық бостықтың жартысын толтырып төрт анион арасында олардан бірдей қашықтықта орналасады.

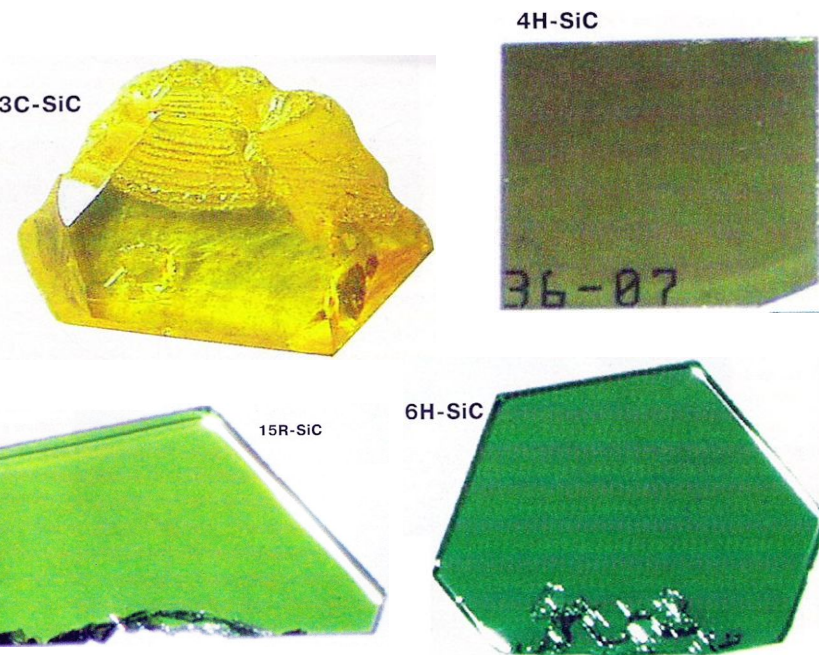


Политипия, изоморфизм, полиморфизм

Политипия (политипизм) – кейбір тығыз жинақталған және қабатты құрылымдарға тән құбылыс. Политип дегеніміз жүйелілігі әртүрлі бірдей қабаттардан тұрғызылған құрылымдар болып табылады. Политиптерде қабаттың жазығында тор параметрлері өзгермейді, ал қабаттарға перпендикуляр бағытта әртүрлі болады, бірақ жақын қабаттар арасындағы қашықтыққа еселі болады. Политиптердің ең көп саны SiC кремний карбидінен табылған ($n = 4, 6, 15$ тағы с.с. 594 және 1200 дейін, $c = 1200 \text{ \AA}$). Политипия графитте, молибденитте MoS_2 , PbJ_2 және басқа қабатты құрылымдарда кездеседі.



6 сур. SiC үш политипының жинақталу жүйелілігі: 3C, 6H и 4H



Изоморфизм дегеніміз химиялық және геометриялық ұқсас атомдар және иондар немесе олардың тіркесімдерінің кристалл торында бір бірінің орнын басу қасиеті, оның нәтижесінде құрамы айнымалы кристалл пайда болады.

Әдетте иондар радиусының айырмашылығы 15%-тен артық болмауы керек деп саналады, ал электркерірілігіндерінің мәндерінің айырымы Л. Полинг шкаласы бойынша 0.4-тен аспауы керек. Бұл шектер өте шартты және кристалдың құрамы мен құрылымына, оның құрылу шартына байланысты байтақ мөлшерде ығысулары мүмкін.

Ge мен Si изоморфтық кристалдары қатты орын басу ерітіндісінің үздіксіз қатарын құра алады. Бұл заттар алмас құрылымында кристалданады, олардың тор параметрлері $a_{\text{Ge}} = 5.65 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}} = 5.42 \text{ \AA}$, $a_{\text{Ge}}/a_{\text{Si}} = 1.0402$, б.а. параметрлер айырмашылығы 4%-тен кем, сондықтан Si және Ge атомдары алмас тордың түйіндерінде орналасатын аралас кристалдар құруы мүмкін. Si-Ge аралас кристалдарының изоморфтық қатарында тығыздық, тор параметрі, қаттылық сызықты заңдылыққа сай өзгереді. Әртүрлі изоморфтық құрамды теріп отырып осы шала өткізгіштер үшін жұмыс температуралар аралығын және электрофизикалық параметрлерді өзгертуге болады.

Бірақ өлшемдерінің шамасы жақын болатын иондар бір бірінің орнын баспайтын жағдайлар да белгілі. Мысалы Na^+ және Cu^+ иондарының радиустары бірдей дерлік, шамамен 1 \AA , және бұл иондар арасында геометрия тұрғысынан өзара орын басу үшін кедергі жоқ. Мұндай жағдайда Na^+ және Cu^+ иондары бар қосылыстардың химиялық байланысының табиғаты әртүрлі болғандықтан олар өзара үйлеспейді, өйткені олардың электртерістіліктерінің айырмашылығы 0.9 тең. Бұл жерде бірінші ион таза иондық байланыс құратын болса, екінші ион құратын байланыста коваленттік құраушысы айтарлықтай үлкен (басым) болады. Осындай себептен қатты күйде өлшемдерінің мәндері жақын болатын келесі атомдар да үйлеспейді: Ca және Hg , Sr және Pb , K және Ag және т.б.

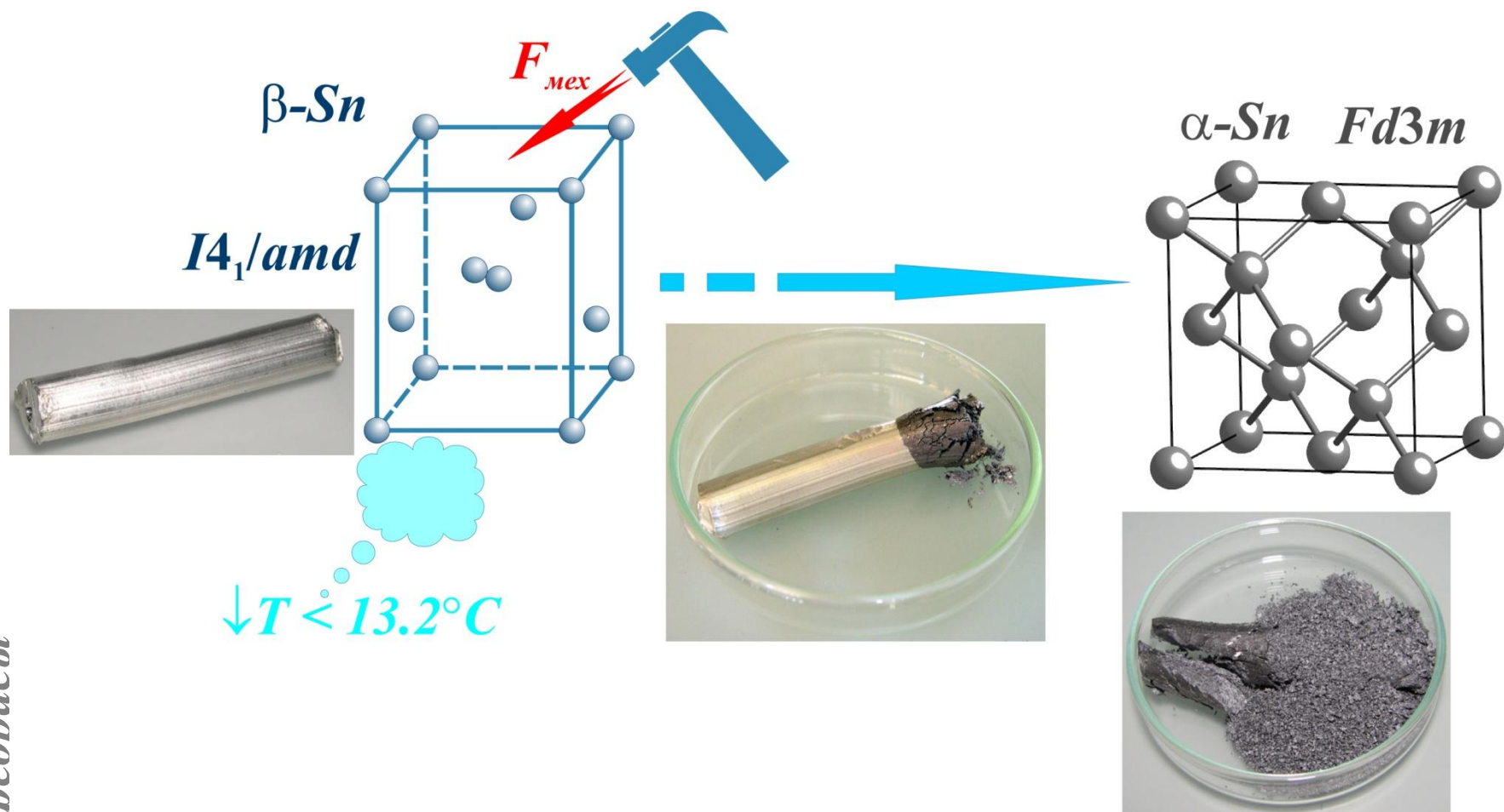
Табиғатта таза кристалдық минералдар өте сирек кездеседі, көбінесе олар құрамы мен құрылымы өте күрделі қатты ерітінділер болады. Жер қабаттарының, тау жыныстары мен кендерінің және минералдық фазалардың құрамында табылған химиялық элементердің үлестірілуі ең алдымен минералдардың қатты күйдегі өзара үйлесуіне байланысты болады.

Қатты күйдегі өзара үйлесімділік табиғатын білу синтетикалық заттардың физикасы мен химиясы (атап айтқанда бейорганикалық материалтану) үшін, сондай-ақ минералогия мен геохимия – Жер туралы ғылымдар үшін өте маңызды.

Полиморфизм дегеніміз кейбір заттардың құрылым симметриясы және қасиеттері бойынша әртүрлі кристалдық фазаларға өту қасиеті. Белгілі температура мен қысымда тұрақты болатын осы фазалардың әрқайсысы полиморфтық модификациясы деп аталады. Элементтердің полиморфизмін басқаша аллотропия деп атайды.

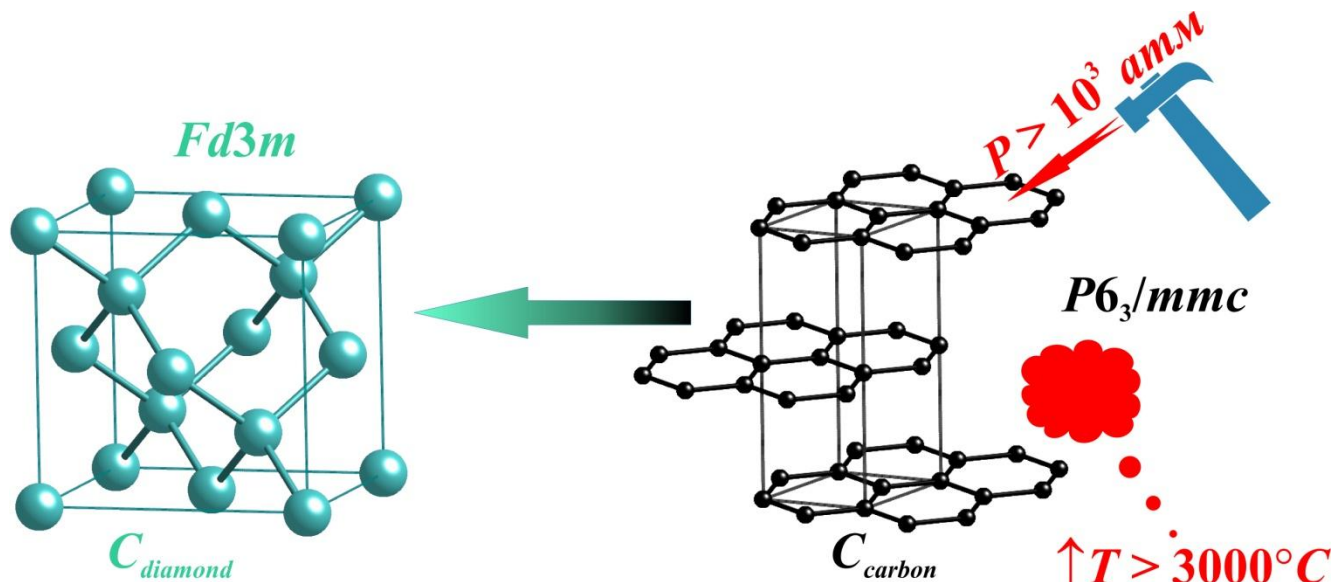
Қалайының белгілі екі модификациясы бар: сұр α -Sn, құрылымы алмас тәрізді шала өткізгіш және ақ β -Sn – типтік металл. Заттың әр полиморфтық модификациясы тек өзінің температура мен қысымдар аралығында тұрақты болады, бірақ өзге аймақта да бірталай уақыт тұрақсыз күйде өмір сүруі мүмкін. Ақ қалайы $+13.2^\circ\text{C}$ тең ауысу температурасынан төмен салқыдатылып ақ қалайы түрінде ұзақ уақыт қала беруі мүмкін. Бірақ $t < 13.2^\circ\text{C}$ температурасында ол тұрақсыз болады, сондықтан сілкіністер, механикалық зақымдар (“қалайы чумасы” деп аталатын) секірмелі фазалық ауысуға әкеліп соғады.

Қалайының β -дан α - модификациясына ауысу кезінде байланыс металдық түрінен коваленттікке ауысады және көлемі күрт өзгереді. Сұр қалайының сызықтық кеңею коэффициенті ақ қалайыныкінен төрт есе артық болады, сондықтан ақ қалайы сұрға айналғанда ұнтақ болып шашылады.



Алмас пен графитте тұрақсыз полиморфтық модификациялар болып табылады. Графит \leftrightarrow алмас полиморфтық ауысу кезінде байланыс түрі өзгереді: алмастың байланыстары таза коваленттік, ал графиттің қабатты құрылымында қабаттар арасында ван-дер-ваальс, ал қабат ішінде металдық улесі бар коваленттік байланыс болады.

Бірақ алмастың графитке айналу жылдамдығы қалыпты жағдайда аз болады, алмас тұрақты модификация болып табылады. 1000°C жоғары температурасында алмас жеңіл және тез графитке айналады. Бірақ графитті алмасқа тек 3000°C жоғары температурада және 10^8 Па (10^3 атм.) қысымда айналдыруға болады, б.а. алмастың термодинамикалық тұрақтылық шартында.



№4 тестілік тапсырманың үлгісі

Вариант №		
1.	<p>Қандай элементтің иондық радиусы үлкенірек (жақшада МК атомдық нөмірі берілген):</p> <p>A) Li (3)</p> <p>B) Na (11)</p> <p>C) K (19)</p> <p>D) Rb (37)</p> <p>E) Cs (55)</p>	6.
2.	<p>Иондық радиусы ең үлкен элемент :</p> <p>A) Pb^{4-}</p> <p>B) Pb^{2-}</p> <p>C) Pb</p> <p>D) Pb^{4+}</p> <p>E) Pb^{2+}</p>	7.
3.	<p>Құрылысы бойынша ұқсас заттар, қалай аталатын жиынтық құрады?</p> <p>A) Кристалл құрылымы</p> <p>B) Кеңістіктік тор</p> <p>C) Элементар ұяшық</p> <p>D) Құрылымдық түр</p> <p>E) Кристаллографиялық жүйе</p>	8.
4.	<p>Инерттік газдар қатты күйде келесі байланыс түрімен сипатталады:</p> <p>A) Ван-дер-ваальс</p> <p>B) Иондық</p> <p>C) Коваленттік</p> <p>D) Металдық</p> <p>E) Суықтік</p>	9.
5.	<p>Тығыз жинақталған құрылымның жинақталу коэффициенті нешеге тең?:</p> <p>A) 0,74</p> <p>B) 0,66</p> <p>C) 0,84</p> <p>D) 0,44</p>	10.
		<p>Егер тығыз жинақталған құрылымда негізгі шардың радиусын бірге тең деп алсақ, онда октаэдрлік кеуекте орналасатын шардың радиусы нешеге тең болады?:</p> <p>A) 0,74</p> <p>B) 0,66</p> <p>C) 0,84</p> <p>D) 0,41</p> <p>E) 0,88</p>
		<p>Үшқабаттық немесе кубтық тығыз жинақталуда қандай жазықтықтардың барлығы ең тығыз жинақталған болады?</p> <p>A) {110}</p> <p>B) {111}</p> <p>C) {100}</p> <p>D) {211}</p> <p>E) {200}</p>
		<p>Құрылымның ретсіз кезектескен бірдей қабаттардан жинақталу құбылысы қалай деп аталады?</p> <p>A) Политипизм</p> <p>B) Изоморфизм</p> <p>C) Пофигизм</p> <p>D) Полиморфизм</p> <p>E) Аллотропия</p>
		<p>Катион радиусының анион радиусына қатынасы иондық құрылымда $R_+/R_- = 0.92$ тең. Координациялық көпқырлықты анықта.</p> <p>A) Гантель</p> <p>B) Үшбұрыш</p> <p>C) Тетраэдр</p> <p>D) Октаэдр</p> <p>E) Куб</p>
		<p>Атомның өзіне электронды тарту қабілеті қалай аталады?</p> <p>A) электронға туыстастық энергиясы</p> <p>B) электртерістілік</p> <p>C) Маделунг энергиясы</p> <p>D) Паули принципі</p> <p>E) Ядролық әрекеттесу энергиясы</p>

№3 бақылау жұмысының үлгісі

Вариант	
1 (3 балл)	Алмас құрылымы үшін жинақталу коэффициентінің шамасын есептеу (сфералардың радиустары бірдей деп аламыз)
2 (3 балл)	ҚЦК құрылымның тетраэдрлік кеугіне сиятын шардың максимал радиусын анықта.
3 (4 балл)	Алмастың дифракциялық тығыздығын есепте (тор параметрі 3.56 \AA тең, $m_c(\text{моль}) = 12.01 \text{ г}$, $N_a = 6.022 \times 10^{23}$)

7-10 дәрістерге қосымша әдебиеттер

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. - 400 с.
2. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твёрдого тела. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. - 304 с.
3. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фадеев М.А. Основы кристаллографии: Учебник для вузов. – М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004. - 500 с.
4. Векилов Ю.Х. Сорровский образовательный журнал. №11, 1996. стр. 80-86.
5. Урусов В.С. Сорровский образовательный журнал. №11, 1996. стр. 54-60.

7-10 дәрістерге қосымша материалдар

- Программа для построения кристаллических структур CrystalMaker (Demo): <http://www.crystallmaker.com/>
- Примеры некоторых кристаллических структур в программе CrystalMaker: http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyes/structure_of_solids/Strucsol.html