



МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

ОБОЗНАЧЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

В кристаллографии возникает необходимость в определении направления отдельных атомных рядов; или атомных плоскостей.

Векторный метод (применительно к кубической решетке)

Пусть проекции вектора, соединяющего узлы кристаллической решётки, на оси x , y и z элементарного куба представляют собой числа x_0 , y_0 и z_0 . Эти проекции удобно измерять в единицах длины ребра куба a . Тогда найдется такое число r , что отношения x_0/r , y_0/r и z_0/r составят ряд наименьших целых чисел, пропорциональных этим проекциям.

Индексы Миллера для направлений:

$$[u, v, w] = [x_0/r, y_0/r, z_0/r]$$

$$[u, v, w] = [x_0/r, y_0/r, z_0/r]$$

Пусть $x_0 = 3a$ $y_0 = -5a$ $z_0 = 2,5a$	Их значения могут быть приведены к целым числам при $r = 0,5a$
Тогда $u = 3 / 0,5 = 6$ $v = -5 / 0,5 = -10$ $w = 2,5 / 0,5 = 5$	и будут индексами Миллера для направления $[6, -10, 5]$

Ось +x соответствует направлению $[1, 0, 0]$;

ось -x соответствует $[-1, 0, 0]$;

ось +y соответствует $[0, 1, 0]$ и т.д.

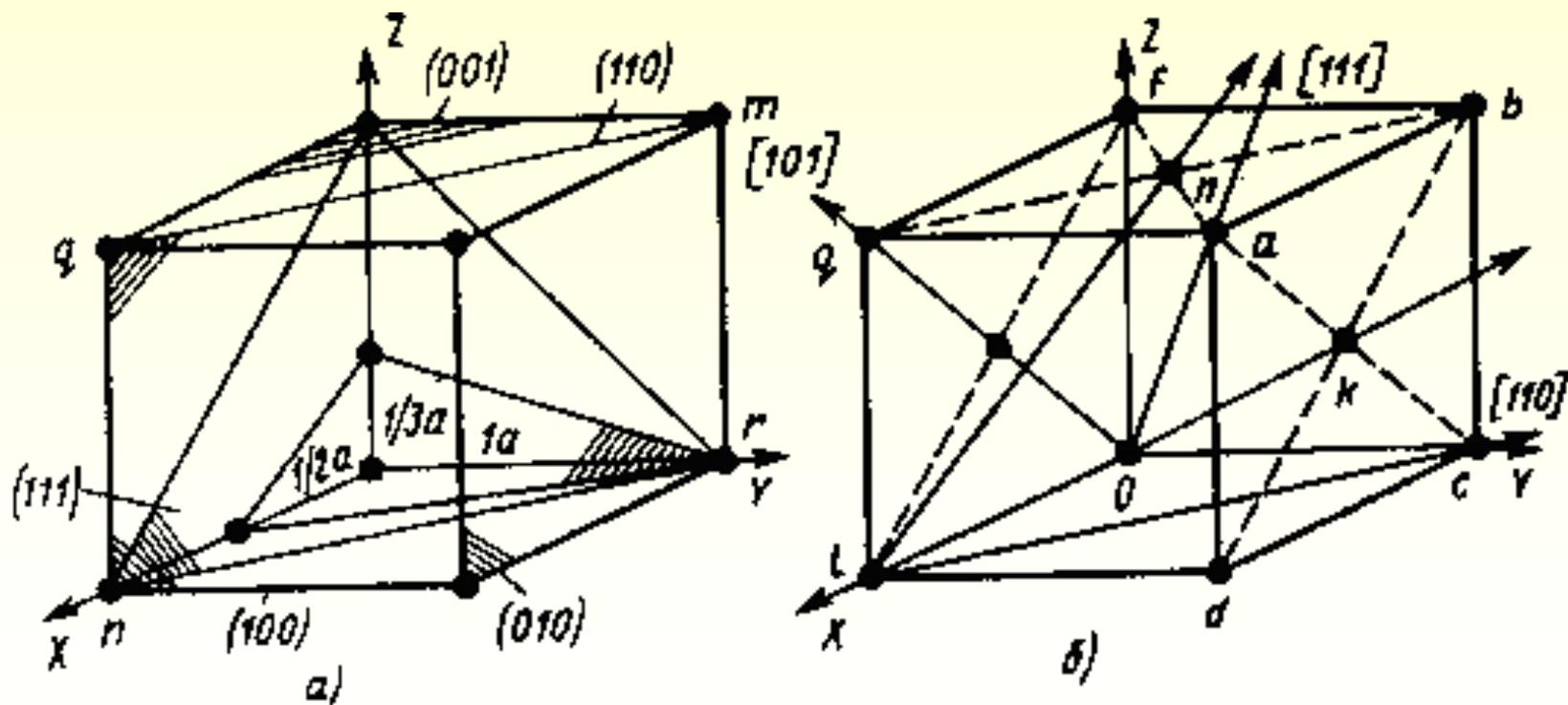
Диагональ грани xy $[1, 1, 0]$;

диагональ грани xz $[1, 0, 1]$.

Эквивалентные направления объединяются в группы

Группа	включает в себя
$\langle 1, 1, 1 \rangle$	$[1, 1, 1], [-1, -1, -1], [-1, 1, 1], [1, -1, 1],$ $[1, 1, -1], [1, -1, -1], [-1, -1, 1], [-1, 1, -1].$

Примеры обозначений плоскостей (а) и направлений (б)



ОБОЗНАЧЕНИЕ ПЛОСКОСТЕЙ В КРИСТАЛЛЕ

Набор параллельных атомных плоскостей можно охарактеризовать также с помощью трех чисел – индексов Миллера для плоскости. Эти числа связаны с длиной отрезков, отсекаемых плоскостью на осях координат.

Векторный метод (применительно к кубической решетке)

Пусть одна из плоскостей данной серии проходит через начало координат. Допустим, что соседняя параллельная ей плоскость отсекает на осях отрезки x_1 , y_1 и z_1 , измеренные в единицах длины ребра куба. Наименьшие целые числа $h = s/x_1$, $k = s/y_1$ и $l = s/z_1$ называются индексами Миллера для плоскости; они записываются в круглых скобках.

$$(h, k, l) = (s/x_1, s/y_1, s/z_1)$$

$$(h, k, l) = (s/x_1, s/y_1, s/z_1)$$

Пусть $x_1 = 0,5 a,$ $y_1 = 1,25 a$ $z_1 = 1,5 a.$	Их обратные значения могут быть приведены к целым числам при $s = 7,5 a$
Тогда $h = 7,5 / 0,5 = 15;$ $k = 7,5 / 1,25 = 6;$ $l = 7,5 / 1,5 = 5$	и будут индексами Миллера для плоскости $(15, 6, 5).$

Остальные правила для плоскостей аналогичны правилам для индексов направлений. Эквивалентные по характеру симметрии плоскости также образуют группы.

Группа $\{ 1, 1, 1 \}$	включает в себя $(1, 1, 1), (-1, -1, -1), (-1, 1, 1), (1, -1, 1),$ $(1, 1, -1), (1, -1, -1), (-1, -1, 1), (-1, 1, -1).$
---------------------------	---

Классификация решеток

Элементарная ячейка кристалла строится на трёх некомпланарных основных векторах. В зависимости от соотношения между длинами a , b и c этих векторов (*трансляций*) и углами между ними α , β и γ выделяют *шесть* различных сингоний, которые распадаются на три категории в зависимости от числа равных длин векторов:

Низшая категория (все трансляции не равны друг другу)

Триклинная

Моноклинная

Ромбическая

Средняя категория (две трансляции равны между собой)

Тетрагональная

Гексагональная

Высшая категория (все трансляции равны между собой)

Кубическая

Решётки Браве

Кристалло- графическая система	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Характеристики элементарной ячейки
Триклинная	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Триклинная

(параллелепипед)

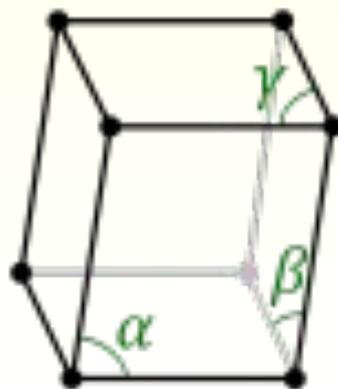
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



простая (P)

$$\alpha \neq 90^\circ$$

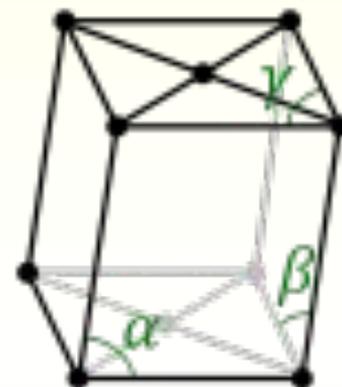
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$



базо-центрированная (C)

$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta, \gamma = 90^\circ$$



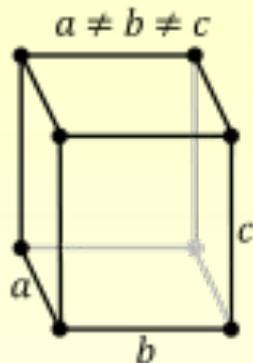
Моноклиная

(правильная призма
(правильная призма с
параллелограммом в
основании)

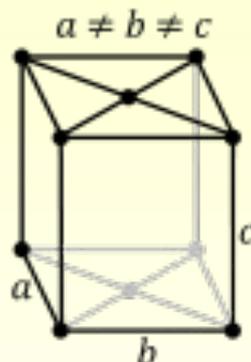
Ромбическая (ромбоэдр)

$$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

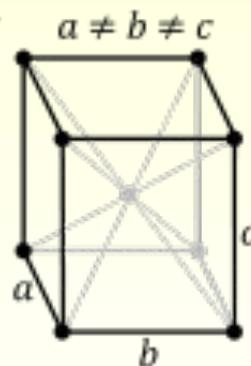
Простая (P)



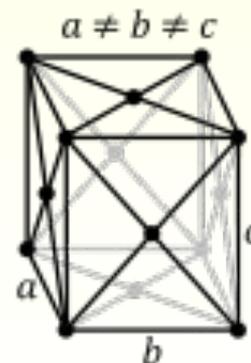
Базо-центрированная (C)



Объёмно-центрированная (I)



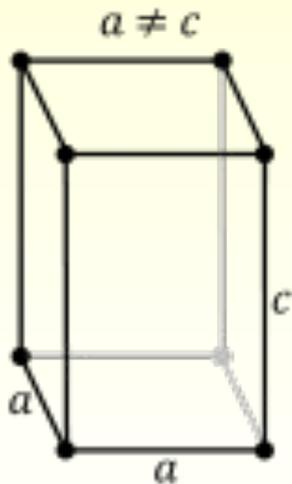
Гране-центрированная (F)



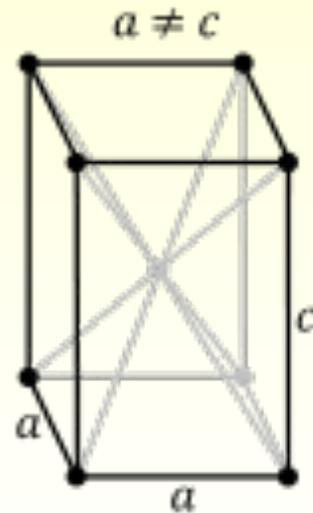
Тетрагональная (прямой параллелепипед)

$$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Простая (P)

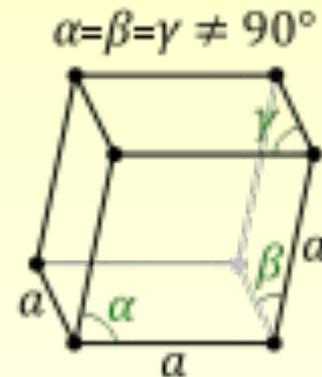


Объёмно-центрированная (I)



Тригональная

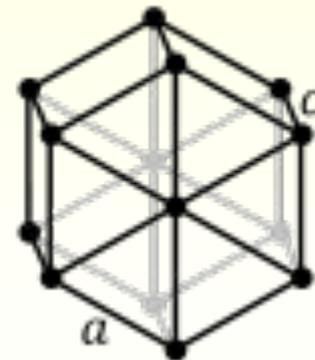
(ромбоэдрическая)
(равносторонний ромбоэдр)



Простая (P)

Гексагональная

(призма с основанием
правильного центрированного
шестиугольника)

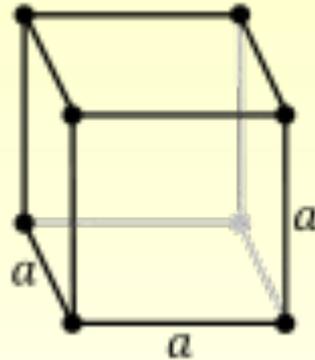


$$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

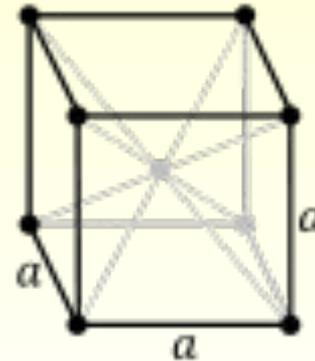
Кубическая (правильный куб)

$$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

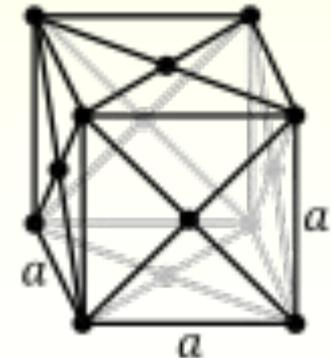
Простая (P)



Объёмно-центрированная (I)



Гране-центрированная (F)



МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ

Химические связи в твердых телах образуются в результате **взаимодействия** атомов (ионов).

Наиболее существенным результатом этого взаимодействия является *расщепление энергетических уровней* валентных электронов свободных атомов и *образование энергетических зон*.

Взаимодействие электронов данного атома и соседних атомов не разрушает полностью исходную структуру электронных уровней отдельных атомов.

Эти два факта дают основание считать, что:

электронное строение свободных атомов (прежде всего, строение их валентных оболочек) определяет химическую связь, характер ближнего порядка и электронные свойства твердых тел.

Уравнение Шредингера для атома водорода можно записать в виде

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

где $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + U$ — гамильтониан ($\hat{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса, $U(\mathbf{r}) = -e^2/r$ — потенциальная энергия электрона в поле, созданном неподвижным ядром, m — масса электрона, e — заряд электрона, \mathbf{r} — радиус-вектор электрона); $\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона ($|\psi(\mathbf{r})|^2$ определяет плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства); E — энергия состояния электрона.

Волновые функции электрона, имеющие одинаковые n , l и m_l , образуют орбиталь. Совокупность орбиталей, имеющих одинаковые n и l , образует оболочку, совокупность оболочек с одинаковым n — электронный слой.

МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ

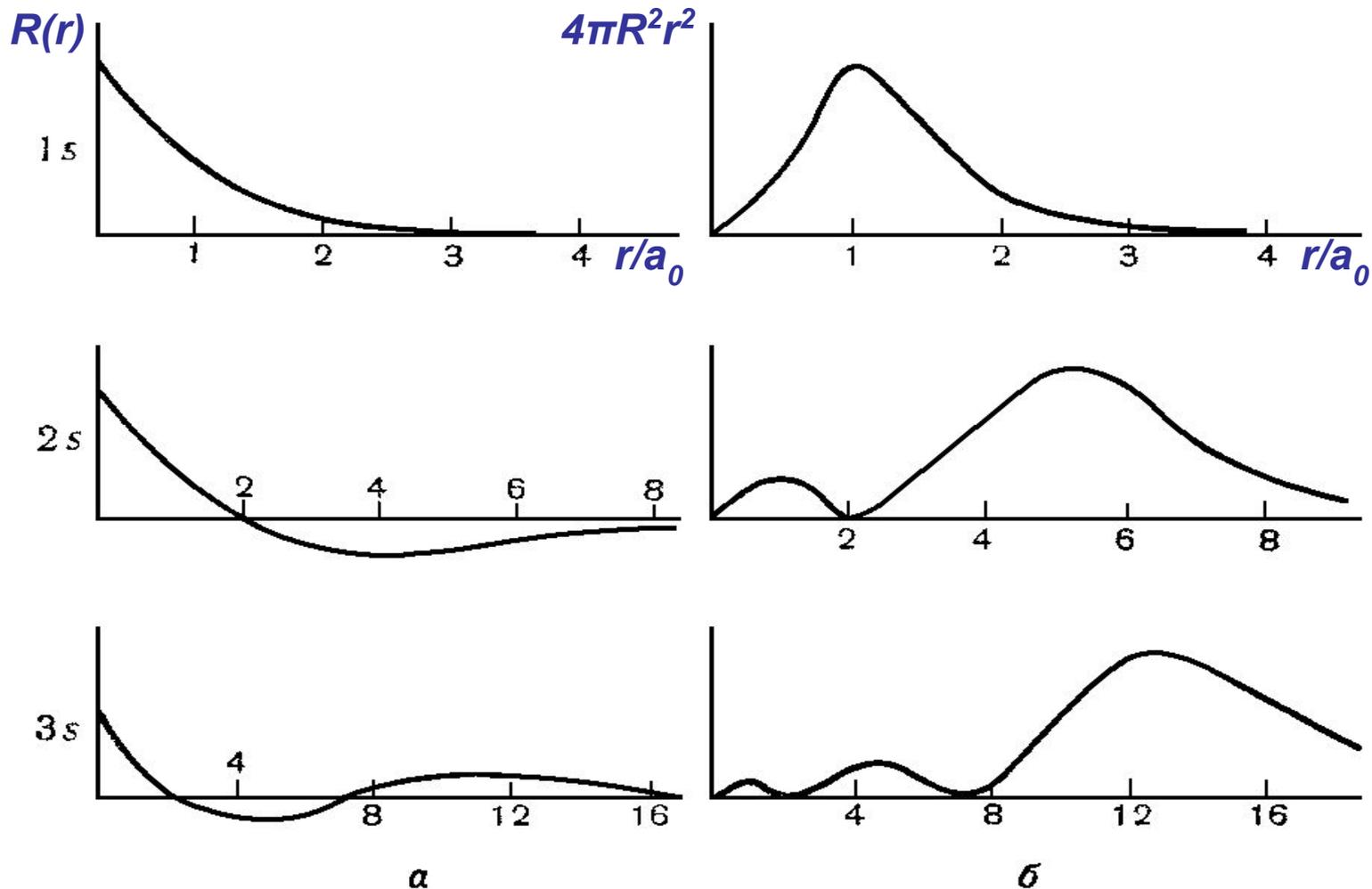
Главное квантовое число n может принимать значения 1, 2, 3, ... и определяет номер слоя. Слои с $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ принято обозначать буквами K, L, M, N и т. д. Величина n характеризует удаленность электрона от атомного ядра.

Орбитальное квантовое число l определяет величину момента количества движения электрона относительно ядра (или симметрию электронного облака); l может иметь значения от 0 до $(n - 1)$. Оболочки с $l = 0, 1, 2, 3$ называются s -, p -, d -, f -орбиталями соответственно.

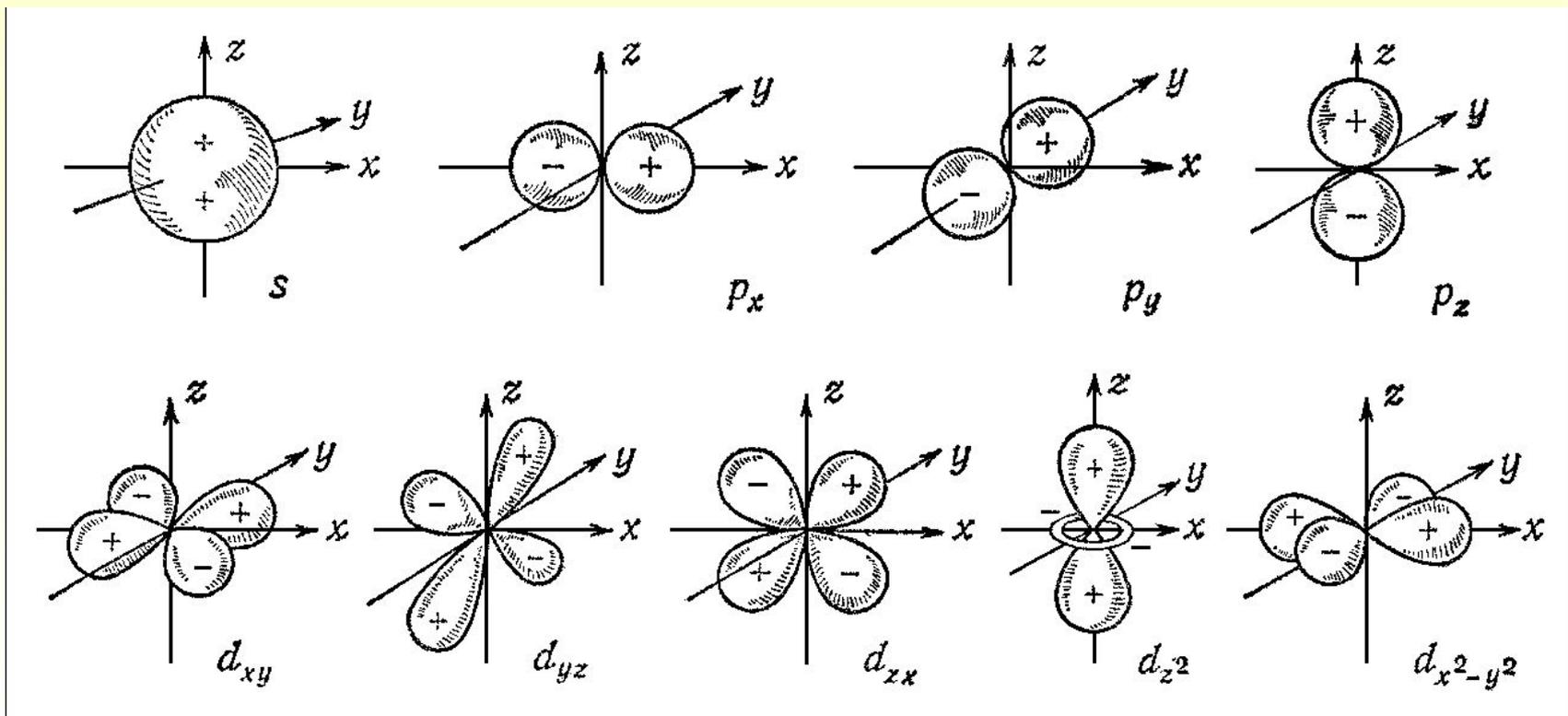
Орбитальное магнитное квантовое число m_l характеризует проекцию момента количества движения электрона на некоторое выделенное направление в пространстве; m_l может принимать значения от $-l$ до l (включая ноль).

Спиновое магнитное квантовое число m_s характеризует собственный механический момент электрона (ориентацию в пространстве вектора спина электрона); m_s может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Зависимость радиальной части волновой функции $R(r)$ и распределения электронной плотности $4\pi R^2 r^2$ от r/a_0



Угловая часть волновой функции. Орбитали s, p и d-типа



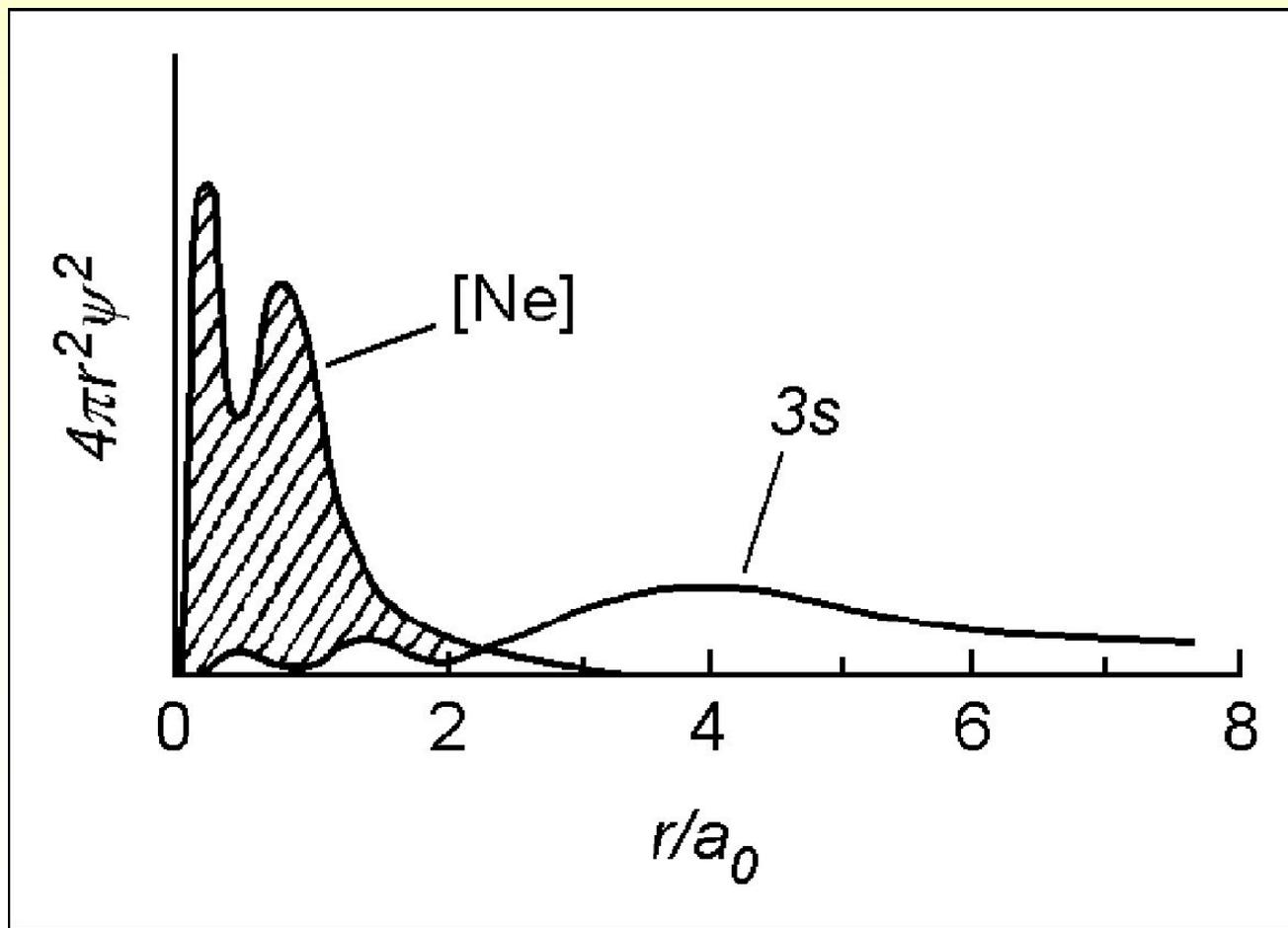
[The Orbitron: a gallery of atomic orbitals and molecular orbitals](#)

Многоэлектронные атомы

Структура энергетического спектра сложных атомов обладает значительным сходством со структурой спектра атома водорода. Физическая причина этого сходства заключается в том, что и в многоэлектронных атомах каждый электрон находится под действием приблизительно центральных сил с центром, расположенным на ядре. Потенциальная энергия отдельного электрона является и в рассматриваемом случае функцией только расстояния электрона от ядра. Уравнение Шредингера для сложного атома, как и для атома водорода, решается в сферических координатах методом разделения переменных, и при его решении находятся те же наборы значений квантовых чисел n, L, M_L, M_S , а выражения для угловых частей собственных волновых функций этого уравнения оказываются точно такими же, как и в случае атома водорода. Однако теперь энергия отдельного электрона оказывается зависящей не только от n , но и от L , что приводит к расщеплению атомных уровней энергии.

Обсудим причины, по которым снимается вырождение по L в сложных атомах. При расчетах структуры энергетического спектра многоэлектронного атома предполагается, что выделенный электрон в нем не взаимодействует с другими электронами, а ведет себя так, как если бы он был один в электростатическом поле ядра. В этом случае потенциал, действующий на выделенный электрон, принципиально отличается от кулоновского потенциала в атоме водорода из-за влияния электронов друг на друга. Согласно законам общей физики потенциальная энергия электрона U , находящегося на определенной орбитали в поле сферически-симметричного распределения заряда, пропорциональна Z , где Z — полный заряд, содержащийся внутри сферы, радиус которой равен расстоянию от ядра до электрона. Он состоит из заряда самого ядра минус заряд электронов, находящихся на более близких к ядру орбиталях, чем рассматриваемый электрон. На величину заряда Z , определяющего волновую функцию электрона на рассматриваемой орбитали и его энергию в многоэлектронном атоме, оказывает влияние еще и степень проникновения волновой функции этой орбитали в заполненный остов.

Проникновение 3s орбитали в неоновый остов атома Na

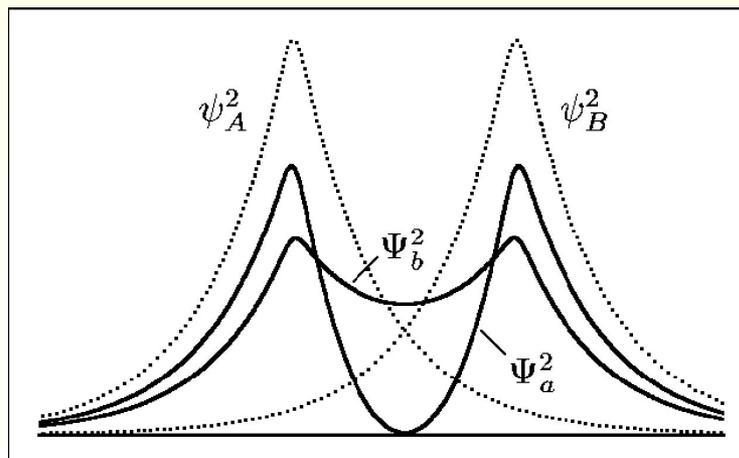
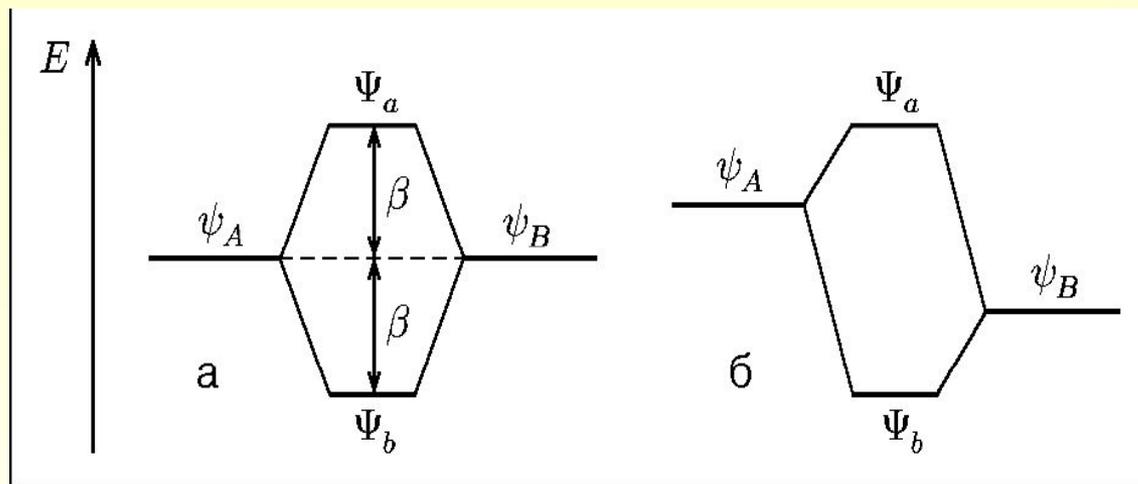
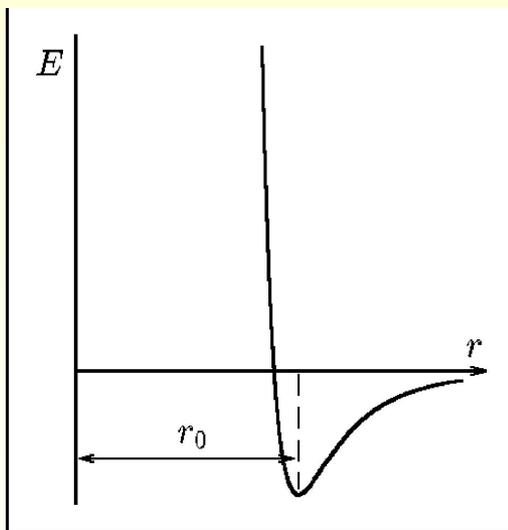


Ковалентная (гомеополярная) связь

Химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами, называется *ковалентной*.

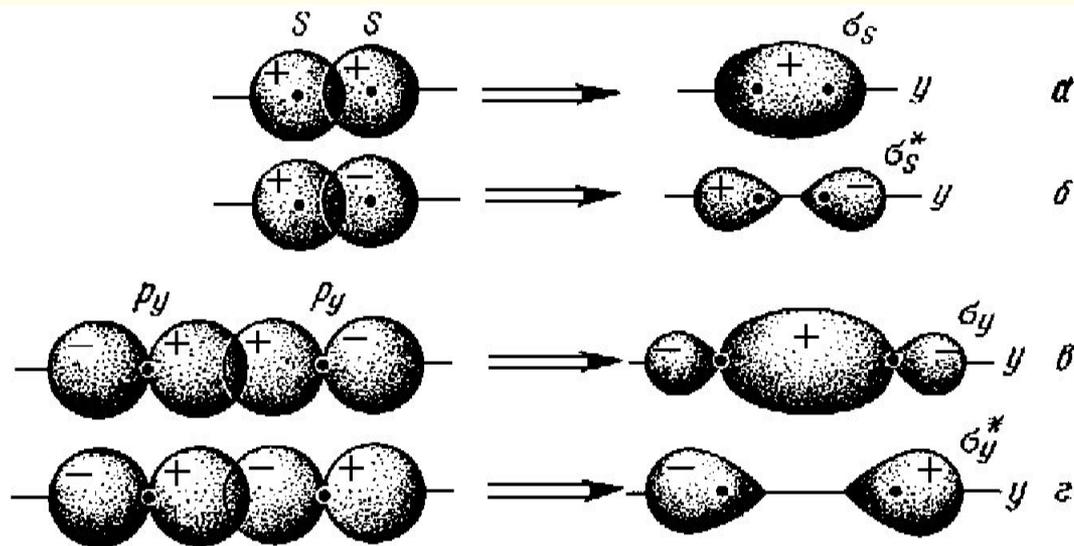
Эта связь обусловлена силами квантовомеханического происхождения — **обменным взаимодействием.**

Ковалентная (гомеополярная) связь



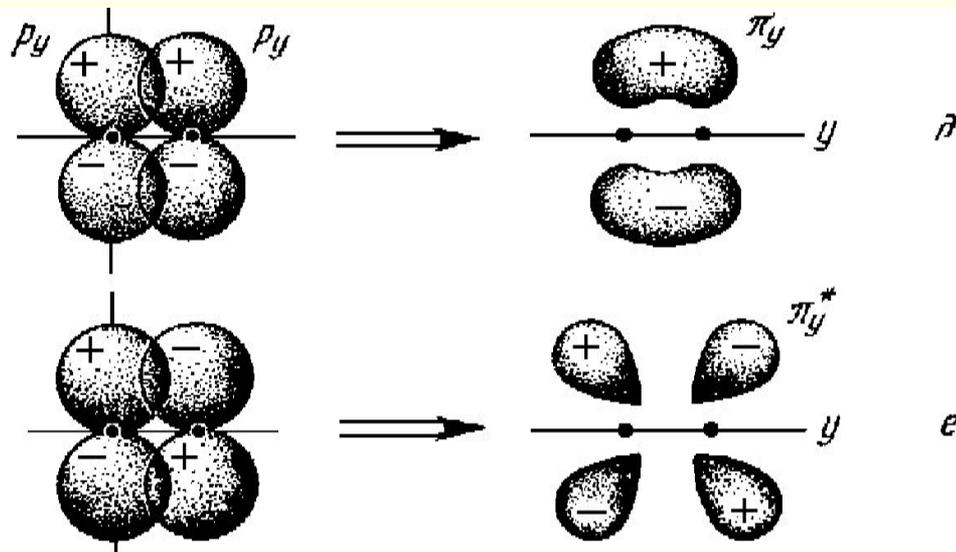
Образование молекулярных σ - орбиталей

σ -МО возникает при перекрытии атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Например, в молекуле H_2 мы имеем дело с σ -МО (связывающей и разрыхляющей), образующимися при перекрытии s -орбиталей каждого из двух атомов. Если при образовании МО необходимо комбинировать p -орбитали, то при этом также могут образовываться σ -МО. Например, примем ось, проходящую через два ядра, за ось z ; далее если каждый из взаимодействующих атомов имеет p_z -орбиталь, то они могут комбинировать в связывающую и разрыхляющую σ -МО



Молекулярная π -орбиталь

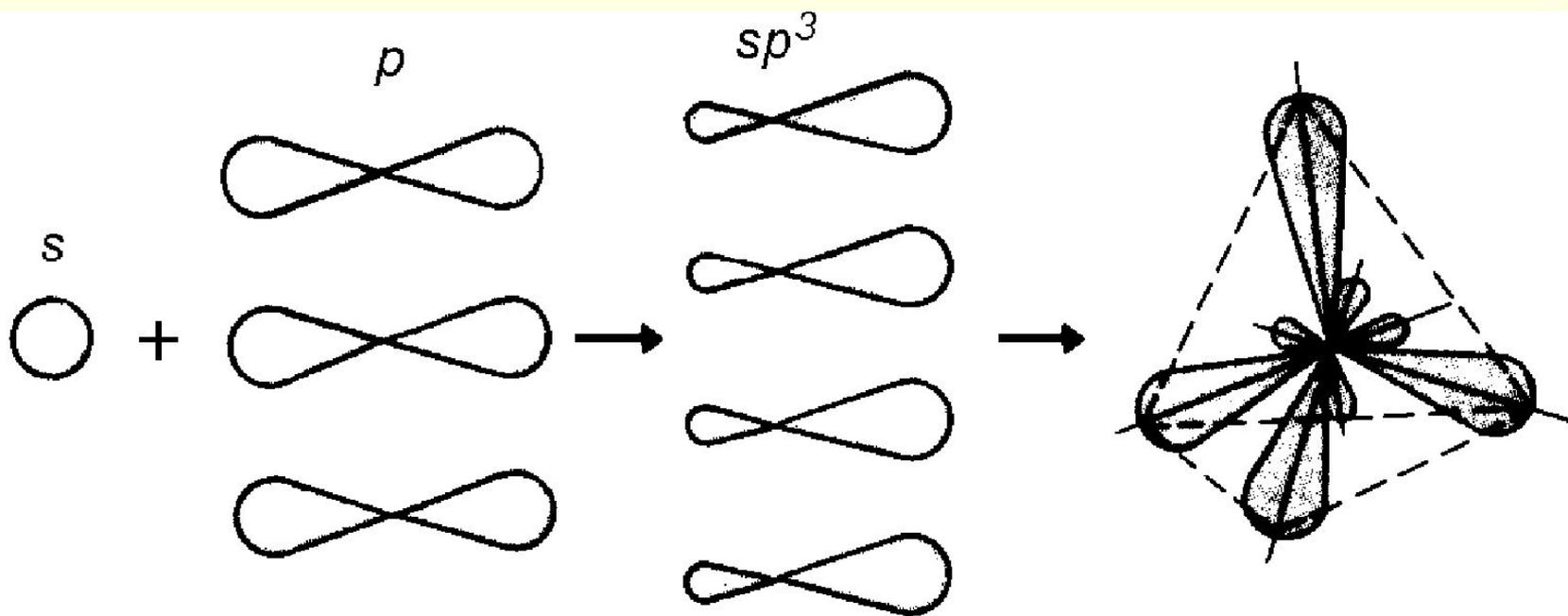
Однако p_x - и p_y -орбитали уже не могут образовывать σ -МО. При комбинировании они образуют π -орбитали. π -орбиталь — это такой тип МО, центрoузловая линия которой совпадает с молекулярной осью. При взаимодействии двух p -орбиталей, расположенных перпендикулярно оси, содержащей ядра атомов, возникают две области перекрытия. Соответственно, π -МО не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, но имеет равное распределение электронной плотности по обе стороны от плоскости, проходящей через эту ось



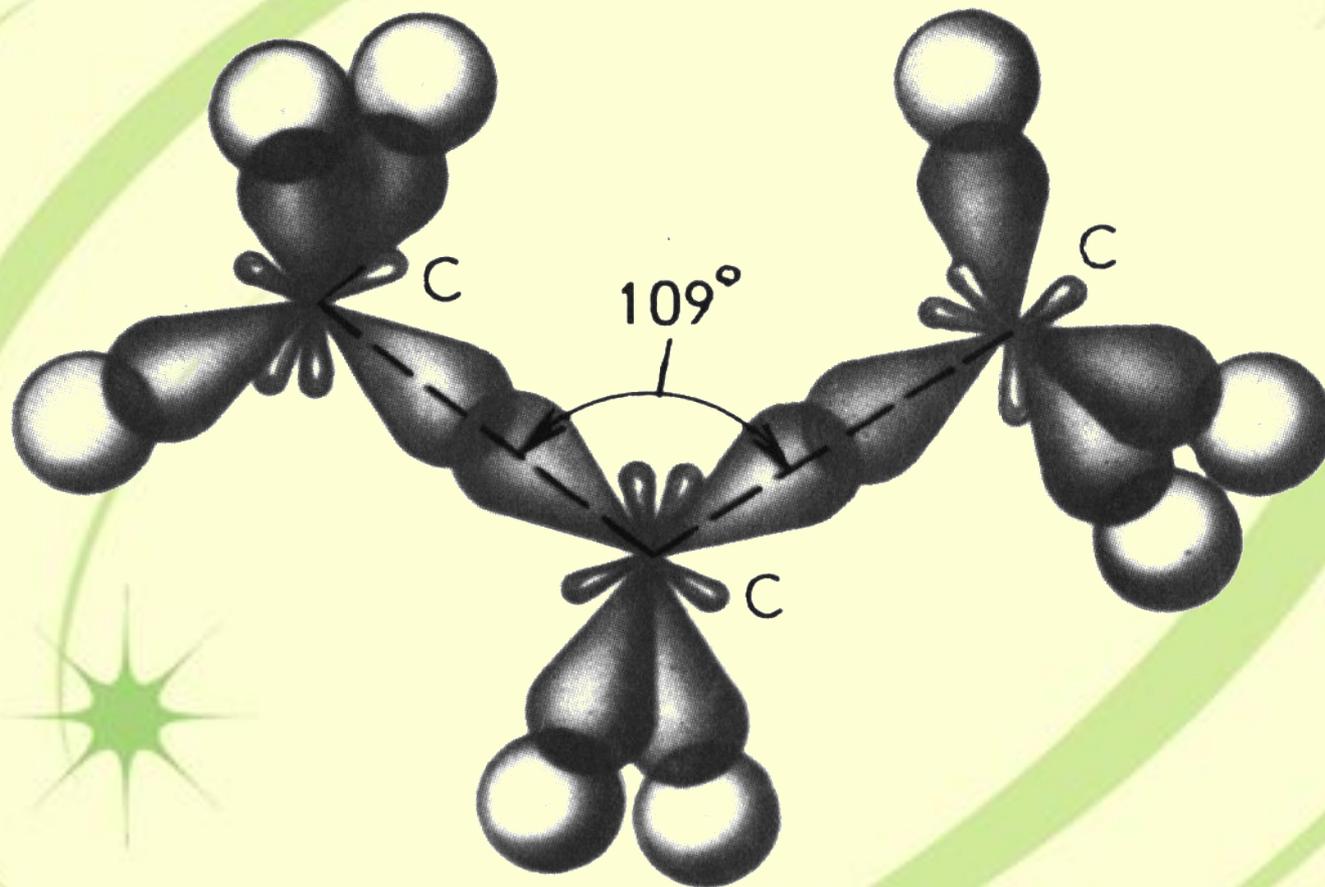
[Orbitron](#)

Гибридизация

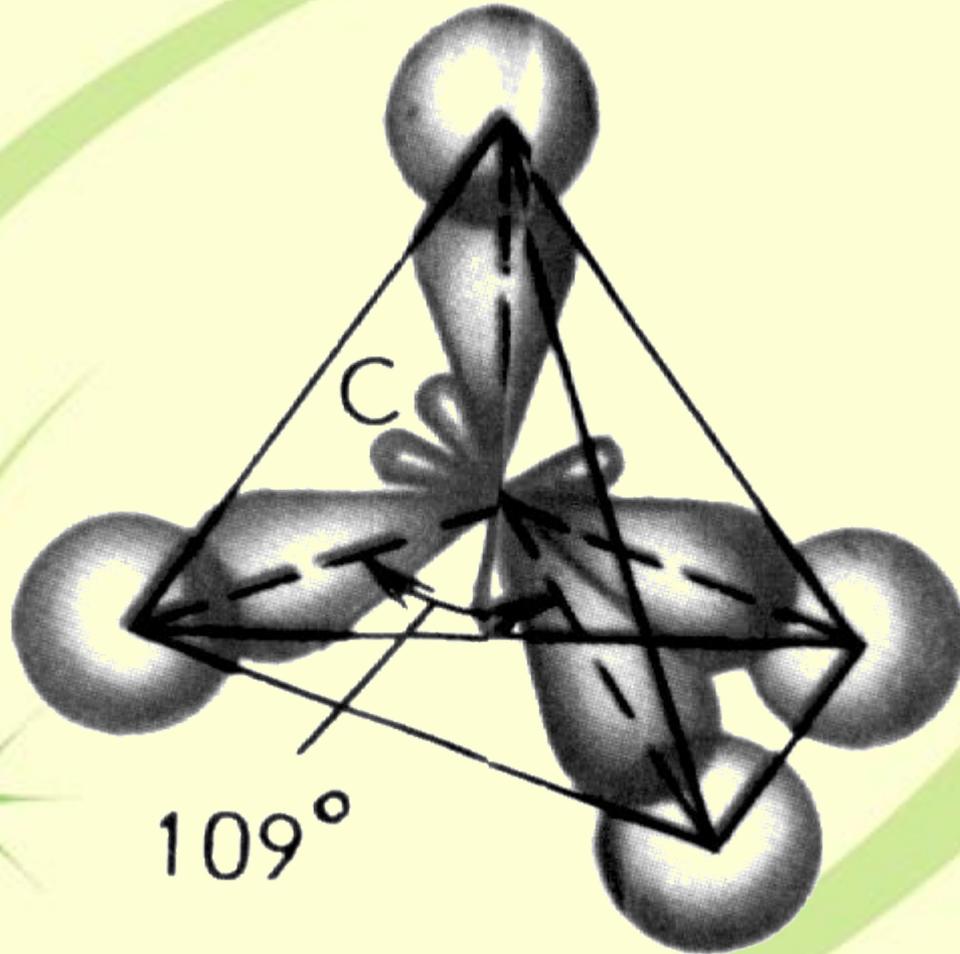
Следует иметь в виду, что в ряде случаев при образовании связей орбитали валентных электронов изменяются незначительно, а в ряде случаев происходит резкое изменение орбиталей: возникают смешанные, так называемые *гибридизованные орбитали*.



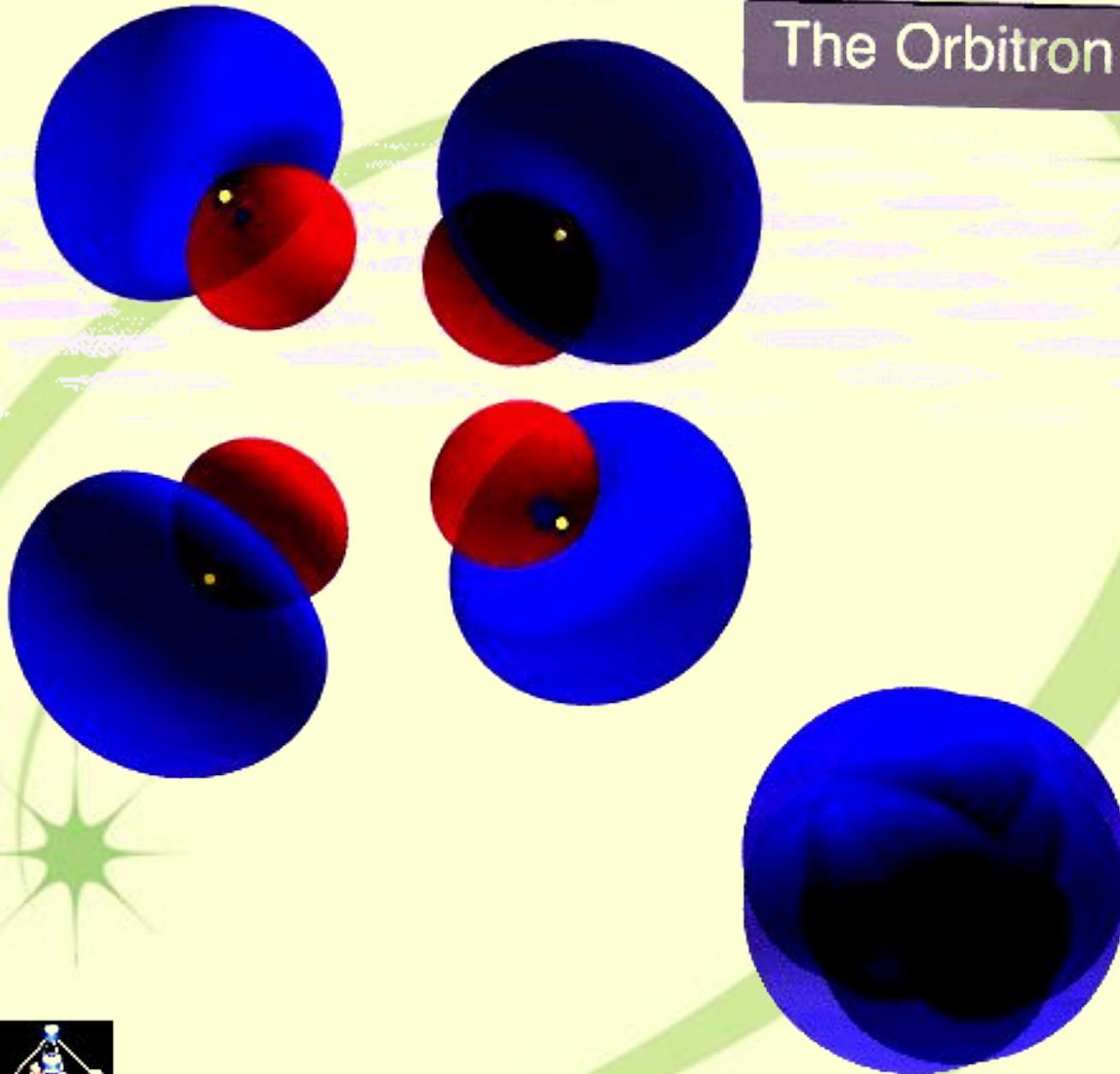
sp^3 –гибридизация



Углерод



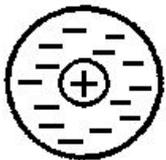
The Orbitron



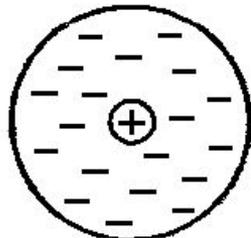
Ионная связь

Ионные кристаллы, в которых **ионный тип связи** является преобладающим, состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет **электростатического взаимодействия** между ионами противоположного знака.

Катион

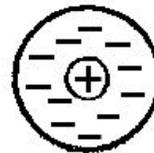


Анион

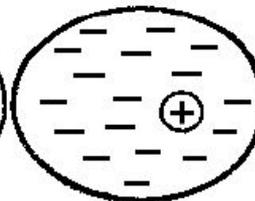


Существуют отдельно

Катион



Анион



Взаимодействуют между собой

Ионная связь

Электронные оболочки ионов в простом ионном кристалле похожи на электронные оболочки, характерные для атомов инертных газов, так как атомы, из которых образуется ионный кристалл, достраивают свою внешнюю валентную оболочку до полностью заполненной, присоединяя недостающие электроны (анионы) или отдавая их (катионы). Такой переход электронов оказывается энергетически выгодным (приводит к уменьшению полной энергии системы).

Молекулярная связь

Этот тип связи реализуется в чистом виде в кристаллах инертных газов. Известно, что внешняя оболочка инертных газов полностью заполнена и поэтому весьма устойчива. Устойчивость внешней оболочки из 8 электронов проявляется в том, что взаимодействие атомов инертных газов с одноименными или другими атомами чрезвычайно слабо (слабая химическая активность). Однако тот факт, что их все-таки можно превратить в жидкость или твердое тело, доказывает наличие некоторых сил притяжения между атомами; в то же время исключительно низкие температуры, необходимые для их конденсации, показывают, что эти силы чрезвычайно малы. Силы, проявляющиеся у атомов инертных газов при низких температурах, называются *силами Ван-дер-Ваальса*. Энергия притяжения, обусловленная этими силами, мала. Так, например, для криптона энергия связи ~ 11.2 кДж/моль (0.116 эВ/атом), или в температурных единицах ~ 100 К, что по порядку величины равно температуре плавления кристаллов инертных газов

Молекулярная связь

Атомы с заполненными валентными оболочками имеют сферическое распределение электронного заряда и не обладают постоянным электрическим моментом. Происхождение сил Ван-дер-Ваальса обусловлено наличием у таких атомов мгновенных индуцированных дипольных моментов. Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами равнялось бы нулю, и твердое тело не могло бы образоваться. Однако электроны в атоме постоянно движутся относительно ядер даже находясь в наинизшем энергетическом состоянии. В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака может не совпадать в точности с положением ядра атома. В эти моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный момент. Этот мгновенный дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле, которое в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент у второго атома. Эти два дипольных момента взаимодействуют друг с другом, приводя к ван-дер-ваальсову взаимодействию (диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, в результате чего происходит их электростатическое взаимодействие). Энергия этого взаимодействия выражается формулой $U = -c/r^6$, где c — некоторая эмпирическая константа, характеризующая силы взаимного притяжения.

Водородная связь

Поскольку нейтральный атом водорода имеет только один электрон, то, естественно, считать, что он может обладать только одной химической связью. Однако известно, что при некоторых условиях атом водорода может быть связан значительными силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым так называемую водородную связь между ними. Энергия такой связи порядка 0.1 эВ. Водородная связь имеет электростатическую природу; она возникает лишь между наиболее электроотрицательными атомами, в частности между атомами F, O и N. Водородная связь осуществляется за счет взаимодействия ковалентно связанного атома водорода с другим атомом, относящимся к той же или другой молекуле, и обладающим неподеленной парой электронов. В предельном случае при формировании этой связи атом водорода теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух соседних атомов, превращается в протон, который и осуществляет связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем два атома. Таким образом, водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

Водородная связь является основной формой взаимодействия (наряду с электростатическим притяжением дипольных моментов) между молекулами H_2O при образовании кристаллов льда; она определяет размеры и геометрическую структуру белковых молекул; играет важную роль в молекулярной генетике (спаривание двух спиралей молекулы ДНК);

Свойства, связанные с типами химической связи

Свойства	Ионная	Ковалентная	Металлическая	Ван-дер-Ваальсова
структурные	Ненаправленные связи, дающие структуры с высокой степенью координации.	Направленные и насыщенные связи, дающие структуры с низкой степенью координации и низкой плотностью.	Ненаправленные связи, дающие структуры очень высокой степенью координации и высокой плотностью.	Ненаправленные связи, дающие структуры очень высокой степенью координации и высокой плотностью (формально аналогичны металлическим связям).
механические	Сильные связи, дающие прочные кристаллы.	Сильные связи, дающие прочные кристаллы.	Связи с переменной силой. Металлы пластичны.	Слабые связи, дающие непрочные кристаллы.
термические	Довольно высокие температуры плавления. Низкий коэффициент расширения.	Высокие температуры плавления. Низкий коэффициент расширения.	Различные температуры плавления.	Низкие температуры плавления. Высокий коэффициент расширения.
электрические	Изоляторы. В расплаве проводимость обусловлена движением ионов.	Изоляторы при очень низких температурах. При более высоких температурах проявляют электронную и дырочную проводимость.	Электронная проводимость.	Изоляторы.