

### Лекція 3

## АТОМНІ ТА ЙОННІ РАДІУСИ. ЩІЛЬНА СТРУКТУРА АТОМНИХ КРИСТАЛІВ

Точне розташування матеріальних часток в кристалічних ґратках, що використовується для відображення просторової ґратки та її елементів, представляє собою спрощену схему, тому що атоми або йони мають кінцеві розміри. Вступаючи у хімічну взаємодію та формуючи кристалічну структуру, атоми і йони розташовуються на обумовленій відстані між собою. При конкретному типі хімічного зв'язку, відстань між парою атомів «А» та «В», за даними сучасних досліджень, не залежить від конкретної структури. Тобто, атом взаємодіє зі своїми сусідами через утворення хімічного зв'язку, але сам при цьому (кожен атом або йон), має свою сферу дії, в середину якої ніякі інші атоми або йони потрапити не можуть. Така сфера дії називається *атомною або йонною сферою*, а її радіус – *атомним або йонним радіусом*.

Електронні оболонки атомів не мають чітко окреслених зовнішніх меж, тому визначити абсолютні розміри ізольованих атомів неможливо. Доводиться мати справу з радіусами атомів, сполучених між собою тим чи іншим хімічним зв'язком. Такі радіуси розглядають як *ефективні*, бо вони проявляють себе в дії.

*Ефективний атомний або йонний радіус* – відстань від центру сфери атома (йона) до поверхні сусідньої сфери атома (йона).

*Ефективні (відносні) атомні радіуси* обчислюють за експериментальними даними про між'ядерні відстані в молекулах чи кристалах (Брегг, 1920; Слейтер, 1964). Половина між'ядерної відстані й відповідає атомному радіусу елемента.

Розрізняють *ковалентні* та *металічні ефективні атомні радіуси*. *Ковалентні радіуси* дорівнюють половині між'ядерної відстані в молекулах чи кристалах простих речовин. *Металічні радіуси* становлять половину відстані між центрами атомів у кристалічній ґратці металів. Наприклад, між'ядерна відстань С—С в алмазі дорівнює 0,154 нм, звідки ковалентний ефективний атомний радіус Карбону  $r_c = 0,077$  нм.

Для характеристики розмірів катіонів та аніонів у кристалічних сполуках застосовують поняття *йонних радіусів*. *Йонні радіуси* – це ефективні радіуси атомів у кристалічних сполуках з переважно йонним зв'язком. *Це відстань від ядра йона до мінімуму електронної густини*. Значення йонних радіусів обчислюють, зважаючи на ядерні відстані в йонних кристалах, припускаючи, що останні дорівнюють сумі радіусів катіона та аніона.

Систему йонних радіусів запропонував норвезький геохімік *Гольдшмідт* (1926), її удосконалювали та доповнювали *Полінг* (1927), *Белов*, *Бокій* (1953) та ін. Нині застосовують більш достовірну фізичну систему *Шеннона* й *Пруїтта* (1970), яка базується на експериментальних рентгенографічних даних про розподіл електронної густини між катіоном і аніоном у структурах кристалів. За радіус катіона (аніона) приймають відрізок на прямій, що з'єднує катіон та аніон, від центра катіону (аніону)

до мінімальної електронної густини. У цій системі радіуси аніонів флуору та оксигену дорівнюють 0,119 і 0,129 нм відповідно.

Йонні радіуси залежать не тільки від електронної конфігурації, але й від *координаційного числа йону, при збільшенні якого вони зростають*. Наприклад, йонний радіус алюмінію має такі значення для різних КЧ: 4 – 0,039; 5 – 0,048; 6 – 0,053 нм. Для аніонів зазначена залежність теж має місце, але є менш виразною.

Йонні радіуси відрізняються від атомних радіусів. *Радіус катіона завжди менший, а радіус аніона – більший, ніж радіус відповідного нейтрального атома*. Зокрема, атомний радіус Калію  $r(K) = 0,236$  нм, а  $r(K^+) = 0,152$  нм;  $r(Cl) = 0,060$  нм, а  $r(Cl^-) = 0,167$  нм.

Ковалентність впливає на міжатомні відстані і відповідно на розміри йонних радіусів. Зі збільшенням частки ковалентного зв'язку в йонно-ковалентних кристалах відстань скорочується.

Ван дер Ваалсові радіуси визначають найкоротші відстані між незв'язаними атомами. Їх знаходять за відстанями між однаковими атомами, що дотикаються в сусідніх молекулах речовини, застосовуючи принцип адитивності.

Розмір оболонки атома можна характеризувати положенням максимуму електронної густини зовнішнього електронного шару. Теоретично обчислену відстань від ядра до головного максимуму електронної густини зовнішньої орбіталі приймають за справжній (орбітальний) радіус атома. Для кожного атома може існувати одне значення орбітального радіуса в нормальному стані й декілька значень у збуджених станах. Оскільки електронну густину обчислюють наближеними методами, то орбітальні радіуси не слід абсолютизувати. З усіх відомих найповнішими є обчислення, виконані Вебером і Кромером (1965).

*Стійкою буде така структура, яка забезпечує максимальну кількість контактів між йонами протилежного заряду і перешкоджає відштовхуванню йонів з однаковими зарядами*. Кількість таких контактів визначає координаційне число (КЧ) центрального йона. Знаючи співвідношення йонних радіусів, можна приблизно передбачити КЧ та координаційний поліедр (КП) (табл.1).

Таблиця 1

Залежність КЧ від співвідношення радіусів катіону та аніону

$r_K : r_A$	КЧ	КП
$\geq 0,155$	3	Трикутник
$\geq 0,255$	4	Тетраедр
$\geq 0,415$	6	Октаедр
$\geq 0,732$	8	Куб
1,000	12	Кубооктаедр

У структурі натрій хлориду аніони хлору ( $r_a = 0,181$  нм) утворюють ГЦК найщільнішу упаковку. Катіони натрію ( $r_k = 0,098$  нм) заповнюють

октаедричні порожнини. Відношення  $r_k : r_a = 0,563$ , тому структури відповідає КЧ = 6, КП – октаедр.

У цезій хлориді катіон цезію ( $r_k = 0,168$  нм) більший за катіон натрію і його може оточувати більше число йонів хлору. Відношення  $r_k : r_a = 0,93$ , тому КЧ = 8, КП – куб. Йони цезію та йони хлору утворюють примітивні кубічні ґратки, які ніби вставлені одна в одну, тому в центрі кожного куба з хлорид-йонів міститься йон цезію, і навпаки.

У структурі сфалериту ZnS йони одного з елементів займають вузли ГЦК ґратки, а йони іншого елемента – половину тетраедричних порожнин. Відношення  $r_k : r_a = 0,34$ , тому кожний йон цинку оточений чотирма йонами Сульфур, і навпаки., тобто КЧ = 4, КП – тетраедр.

Отже, розміри атомних та йонних радіусів підкоряються наступним закономірностям:

1. Всередині одного вертикального ряду Періодичної системи елементів радіуси йонів з однаковим зарядом, як і радіуси атомів, збільшуються із зростанням атомного номеру, оскільки збільшується число електронних шарів в атомах.
2. У межах кожного періоду зліва направо йонний радіус катіонів стрімко зменшується (за умови, що валентність елементів відповідає номеру групи, тобто збільшується на одиницю від елемента до елемента) завдяки зростаючій притягувальній силі ядра.
3. Зазначені у попередніх пунктах закономірності порушуються у родині рідкісноземельних елементів – йонний радіус їх зменшується зі збільшенням порядкового номера, але зменшується повільно, оскільки в них, завдяки відмінності числа  $f$ -електронів, добудовуються не зовнішні, а внутрішні електронні оболонки. Цю закономірність названо *лантаноїдним та актиноїдним стиском*.
4. Розміри йонних радіусів уздовж діагоналей, скерованих зліва і зверху, униз і направо, є близькими.
5. Для одного і того ж елемента радіус аніонів завжди більший, а радіус катіонів завжди менший за радіус атома.

### **Принцип щільнішого пакування часток у структурах. Політипізм**

*Найщільніша упаковка* – максимальне зближення структурних одиниць у кристалах. Тенденція до утворення найщільнішої упаковки властива усім типам кристалічних структур. Найбільш сильно виражена в металічних та йонних структурах, де зв'язки ненаправлені, атоми або йони можна вважати сферичними.

Розглянемо модель структури, побудованої з матеріальних частин одного сорту, що мають сферичну симетрію, тобто однакових куль, які не стискаються та притягаються одна до одної. Кулі торкаються одна до одної заповнюючи більшу частину простору. Йони не поляризуються, оскільки їх сферичність не порушується. Між кулями присутні проміжки (пустоти), у яких можуть розміщуватись менші кулі інших сортів. Прагнення до мінімуму потенційної енергії означає, що кожна частинка має взаємодіяти з максимально більшим числом інших частин, тобто координаційне число

повинно бути максимальним. Чим більше координаційне число, тим більший і коефіцієнт компактності у структурі, який визначають:

$$K = \frac{\text{об'єм куль}}{\text{загальний об'єм (кулі + пустоти)}}$$

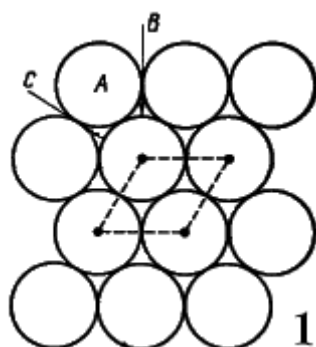


Рис.1. Плоский шар куль, прилеглих одна до одної

На рисунку 1 зображений плоский шар куль, найщільнішим способом прилеглим одна до одної. Кожна куля торкається кожної з шести куль та оточена шістьма лунками (пустотами), а кожна з лунок – трьома кулями. Число лунок у шарі вдвічі більше числа куль. Лунки В – трикутники, направлені вершинами вниз, С – вгору (рис. 1).

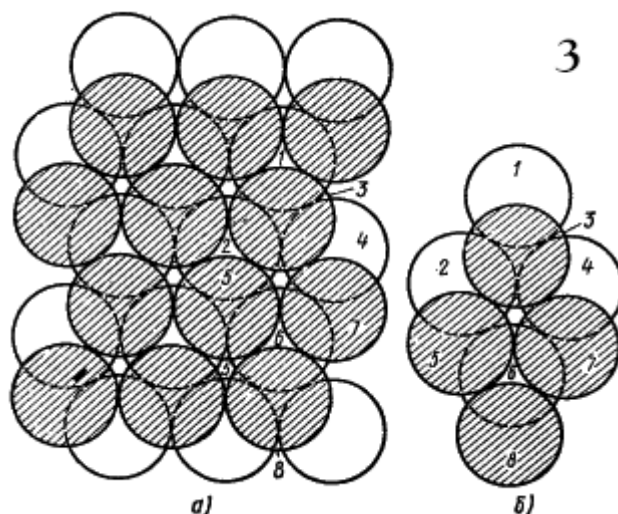


Рис.2. Двошарове щільне розташування куль

Кулі другого шару можна укласти в лунки В або С, неважливо у які (рис. 2). Лунки першого шару відрізнялись лише поворотом у плоскості шару, а координаційне оточення було у них однаковим. У другому шарі утворюються пустоти двох типів, які відрізняються за координаційним оточенням:

- над лункою першого шару знаходиться куля другого шару (або навпаки). Порожнина в обох шарах оточена чотирма кулями, центри яких утворюють правильний тетраедр. Такі пустоти називаються **тетраедричними Т**;
- порожнина другого шару знаходиться над порожниною першого шару; порожнина оточена шістьма кулями, оточеними у вершинах октаедра. Таку порожнину називають **октаедричною О**.

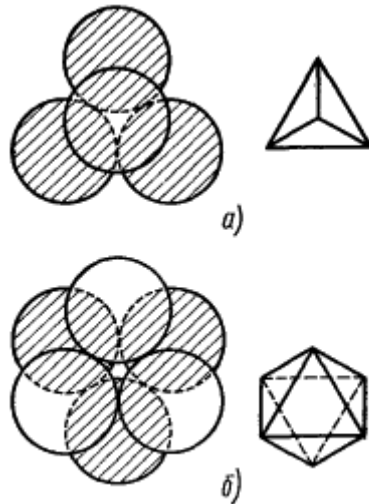


Рис. 3. Утворення тетраедричних (а) та октаедричних (б) порожнин

Число порожнин О рівне числу куль, а число порожнин Т вдвічі більше. Розміри порожнин між шарами характеризуються радіусом кулі, яку можна у них розмістити. Якщо прийняти радіус основної кулі за одиницю, то радіус куль які можна розмістити у порожнині типу О складе 0,41, в пустотах Т типу – 0,22. Коли накладається другий шар, то змінюється й симетрія упаковки.

Оскільки у другому шарі присутні два види порожнин, то шари третього можна укласти двома шляхами: в лунки Т, або у лунки О.

Якщо кулі третього шару вкладені у лунки Т, тобто кожна куля третього шару знаходиться над шаром першого, то третій шар повторює укладку першого. Отримаємо упаковку ...АВАВАВ...

Якщо кулі третього шару укладені у лунку О, тобто третій шар не повторює перший, то отримаємо упаковку ...АВСАВС...

Наступні шари можна вкладати за тими ж правилами, отримуючи будь-яке чергування (окрім повторення двох букв). Проте щільними упаковками будуть лише дві:

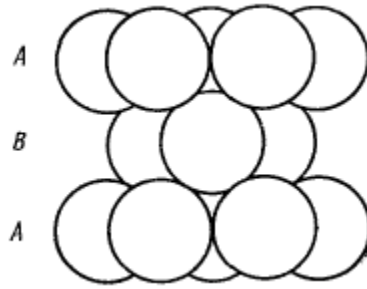
- ...АВАВАВ... – двошарова,
- ...АВСАВСАВС... – тришарова.

В обох цих упаковках коефіцієнт компактності  $K = 74,05\%$ , тобто кулі займають близько  $3/4$  об'єму.

**Політупи** – структури, збудовані з одних і тих самих шарів, але з різною послідовністю їх чергування: ... АСВАСВАСВ ... ... АСВАВАСВ ...

**Політупізм** – здатність речовини формувати різноманітні модифікації, кристалічні структури яких розрізняються способом упаковки деяких паралельних площин, тоді як структура самих площин однакова.

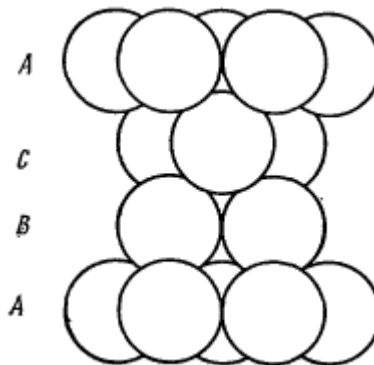
### Гексагональна найщільніша упаковка



У двошаровій, або гексагональній, найщільнішій упаковці ...АВАВАВ... кулі парного шару знаходяться над кулями парного шару, а кулі непарного шару – над кулями не парного. Кожен шар оточений 12 шарами: шістьма у тій самій площині, трьома знизу та трьома зверху, тобто КЧ = 12. Наскрізні порожнини типу О продовжуються з ряду у ряд як суцільні канали. По цим каналам може відбуватись дифузія домішок у кристалі.

Гексагональна найщільніша упаковка характерна для металів Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Hf, Sr, Os тощо, для інтерметалідів AgCd, AgCd<sub>3</sub>, AuCd, CuZn<sub>3</sub> тощо. Відношення параметрів комірки c/a для цієї упаковки повинно бути рівним 1,633.

#### Кубічна найщільніша упаковка

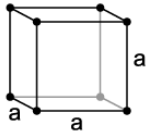


У тришаровій, або кубічній, найщільнішій упаковці ...АВСАВСАВС... перпендикулярно до шарів найщільнішої упаковки розміщена вісь симетрії 3. Над порожниною О розміщується порожнина Т та навпаки; суцільні колонки з порожнин відсутні. Четвертий шар повторює розміщення першого. У результаті шари розміщуються по вузлах гранецентрованої кубічної решітки (ГЦК). Щільно упаковані шари перпендикулярні чотирьом об'ємним діагоналям куба. Координаційне число рівне 12.

Найщільніша упаковка кубічної структури характерна для металів Cu, Au, Ag, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ca, Sr, Th, Pb, Nb,  $\alpha$ -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. У порожніх між шарами найщільнішої упаковки металів можуть розміщуватись Si, C, O, H, N, утворюючи силіциди, карбіди, оксиди, гідриди, нітриди.

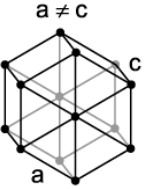


## Види сингоній



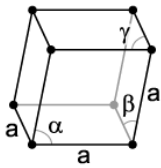
$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Кубічна сингонія. Усі три базисні вектори рівні й перпендикулярні один до одного.



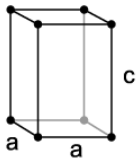
$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Гексагональна сингонія. Елементарна ґратка має в основі правильний шестикутник із атомом у центрі. Інша вісь перпендикулярна до основи.



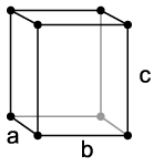
$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Тригональна (ромбоедрична) сингонія. Усі три базисні вектори рівні за довжиною, але не перпендикулярні один до одного.



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

Тетрагональна (квадратна) сингонія. Два базисні вектори однакової довжини, а третій – іншої довжини, але усі три – перпендикулярні один до одного.



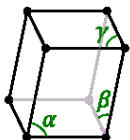
$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Ромбічна (ортогональна) сингонія. Елементарна комірка кристалу – прямий паралелепіпед. Три базисні вектори різної довжини перпендикулярні один до одного.



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

Моноклінна сингонія характеризується трьома різними за довжиною базисними векторами й двома прямими кутами. Тобто, елементарна комірка - похилий паралелепіпед із прямокутником в основі.



$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

Триклінна сингонія. Ґратка такого типу задається трьома базисними векторами довільної довжини, жоден із яких не перпендикулярний іншому.



*Сингонія* — група видів симетрії, що мають один або кілька однакових елементів симетрії та мають однакове розташування кристалографічних осей.

Групування базується на існуванні у кристалі певного мінерала осей симетрії - ліній, при обертанні навколо яких правильно повторюються однакові елементи обмеження та інші властивості кристалу.

Існує сім сингоній, які поділяють на певні категорії

Найвища категорія

*Кубічна*

найбільш симетричні кристали;

присутня більш ніж одна вісь симетрії вищого порядку ( $L_3$  або  $L_4$ )

обов'язкова присутність чотирьох осей третього порядку і, окрім того, або три взаємноперпендикулярні вісі четвертого порядку, або три вісі другого

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $3L_44L_36L_29PC$

приклади - кам'яна сіль (галіт), пірит, галеніт, флюорит тощо.

Середня категорія

*Гексагональна*

одна вісь симетрії шостого порядку ( $L_6$ )

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $L_66L_27PC$

приклади - апатит, нефелін, берил тощо

*Тетрагональна*

одна вісь симетрії четвертого порядку ( $L_4$ )

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $L_44L_25PC$

приклади - каситерит (олов'яний камінь), халькопірит (мідний колчедан), циркон тощо

*Тригональна*

одна вісь симетрії третього порядку ( $L_3$ )

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $L_33L_23PC$

приклади - кварц, кальцит, гематит, корунд тощо

Нижча категорія

*Ромбічна*

кілька осей другого порядку ( $L_2$ ) або кілька площин симетрії (P)

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $3L_23PC$

приклади - барит, топаз, марказит, антимоніт тощо

*Моноклінна*

одна вісь симетрії другого порядку ( $L_2$ ) або одна площина симетрії (P)

максимальна кількість елементів симетрії може бути виражена формулою  $L_2PC$

приклади - ортоклаз, слюда, гіпс, піроксени тощо

*Триклінна*

найнесиметричніші кристали, які мають тільки центр симетрії (C)

приклади - плагіоклази, дистен, мідний купорос тощо