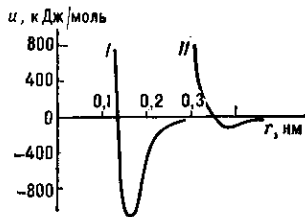


несжимающихся шариков. Полное кристаллохим. описание атомной структуры того или иного кристалла включает указание размеров элементарной ячейки, пространственной группы симметрии кристалла, координат атомов, расстояний между ними, типа хим. связи; описания окружения атомов, характерных атомных группировок, тепловых колебаний атомов и т. п.

По характеру хим. связи кристаллы делятся на четыре осн. группы — ионные кристаллы (напр., NaCl), ковалентные (напр., алмаз, кремний), металлические (металлы и интерметалли-

Рис. 1. Кривые энергии межатомного взаимодействия: I — для сильной (ионной, ковалентной, металлической) связи, II — для слабой (ван-дер-ваальсовой) связи.



ческие соединения) и молекулярные кристаллы (напр., нафталин).

В ионных кристаллах внешние валентные электроны переходят от атомов металлов, к-рые становятся положит. ионами (катионами), к атомам неметаллов, к-рые становятся отрицат. ионами (анионами), что приводит к электростатич. притяжению между ними (рис. 1). Ионизация атомов в ионных кристаллах не точно соответствует их формальному заряду, напр. в NaCl эффективный заряд Z' в Na^+ составляет $+0,8e$, а в Cl^- $Z' = -0,8e$, в силикатах эфф. заряд Si^{4+} $Z' = (1-2)e$, а кислорода O^{2-} $Z' = -(0,9-1,4)e$. Взаимодействие ионов является кулоновским, но при их соприкосновении начинают играть роль силы отталкивания между электронными оболочками; потенц. энергия их взаимодействия описывается ф-лой

$$u_{\text{ион}}(r) = -Z'_1 Z'_2 e^2 r^{-1} + br^{-n},$$

где r — расстояние между центрами ионов; b и n — параметры, к-рые могут быть найдены из сжимаемости

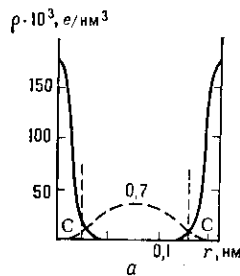
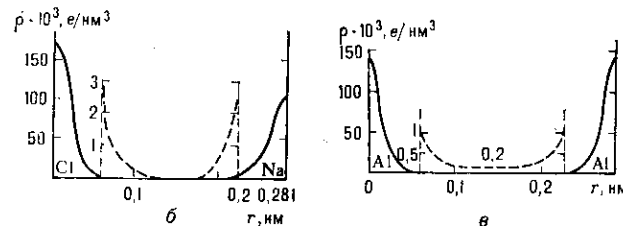


Рис. 2. Распределение электронной плотности на линии связи между атомами в кристаллах: а — ковалентная связь (алмаз С), пунктирная линия — электронная плотность валентной пары электронов; б — ионная связь (NaCl), пунктирная линия — область внешних электронных орбит; в — металлическая связь (Al), пунктирная линия — плотность электронов в межатомном пространстве.



кристаллов; $n = (6-9)$. В межатомном пространстве в ионных кристаллах электронная плотность $\rho(r)$ близка к нулю (рис. 2, б).

В случае ковалентной связи пары валентных электронов соседних атомов обобществляются, образуя «мостики» электронной плотности между связанными атомами (рис. 2, а). Силы взаимодействия между атомами являются направленными и имеют квантовомеханич.

природу (см. *Обменное взаимодействие*). Потенц. энергия взаимодействия феноменологически записывается в виде

$$u_{\text{ков}}(r) = ar^{-m} + C \exp(-\alpha r),$$

где $m=4$, a , α , C — константы, более точно $u_{\text{ков}}$ получают из решения методами квантовой химии ур-ния Шрёдингера.

Природа металлич. связи та же, что и ковалентной, т. е. обобществление внешних валентных электронов атомов, однако характер локализации этих электронов иной — они приблизительно равномерно заполняют всё межатомное пространство, образуя общий электронный «газ», к-рый и осуществляет коллективное взаимодействие с заряженными положительно атомами металла (рис. 2, в). Особый случай — т. н. электронные соединения (фазы Юм — Розери). Расстояние между атомами для трёх осн. типов сильной связи в кристаллах неорганич. соединений — ионной, ковалентной, металлической — составляет 0,15–0,25 нм, оно тем больше, чем больше электронов в атомах, образующих связь (т. е. чем больше их атомные номера Z).

В молекулярных кристаллах атомы внутри молекул объединены прочными ковалентными связями, а атомы соседних молекул взаимодействуют за счёт более слабых ван-дер-ваальсовых сил, имеющих дипольное и дисперсионное происхождение (см. *Межмолекулярное взаимодействие*). Расстояние между атомами соседних молекул 0,35–0,4 нм. Во многих кристаллах связь имеет промежуточный характер, напр. в кристаллах силиката она ионно-ковалентная, у полупроводников (Ge, Ga, As) связь в осн. ковалентная, но с примесью ионной и металлической. В нек-рых кристаллах (напр., лёд, органич. кристаллы) существует т. н. водородная связь (см. *Межатомное взаимодействие*).

Каждому кристаллич. веществу присуща определ. кристаллич. структура, но при изменении термодинамич. условий она иногда может меняться (полиморфизм). Обычно чем проще ф-ла соединения, тем более симметрична его структура. Кристаллы со сходной хим. ф-лой (в смысле числа и соотношения разл. атомов) могут иметь одинаковую кристаллич. структуру, несмотря на различие типов связи (т. н. изоструктурность); напр.: изоструктурны галогениды щелочных металлов типа NaCl и нек-рые окислы (напр., MgO), ряд сплавов (напр., Ti–Ni). Существуют большие серии изоструктурных соединений с ф-лами вида AB_2 , AB_3 , ABX_3 и т. п. Изоструктурны кристаллы мн. элементов, напр. кристаллы γ -Fe и Cu, образующие гранецентриров. кубич. решётку, но такую же структуру имеют и отвердевшие инертные газы. Если кристаллы изоструктурны и обладают одинаковым типом связи, их наз. изоморфными (см. *Изоморфизм*). Во мн. случаях между изоморфными кристаллами возможно образование непрерывного ряда твёрдых растворов.

В геом. модели кристаллич. структуры К. используют концепцию эфф. радиусов атомов, ионов и молекул (кристаллохим. радиусы): расстояния между ближайшими атомами в кристаллич. структурах равны сумме радиусов (свойство аддитивности кристаллохим. радиусов). Атомные радиусы $r_{\text{ат}}$ в структурах простых веществ (элементов) с металлич. или ковалентной связью равны половине кратчайшего межатомного расстояния. Межатомные расстояния в структурах соединений с тем же типом связи хорошо описываются суммой атомных радиусов. Напр., наблюдаемое расстояние Si–C в карбиде кремния (0,189 нм) практически совпадает с суммой указанных радиусов $r_{\text{ат}}(\text{Si}) = 0,117$ нм, $r_{\text{ат}}(\text{C}) = 0,077$ нм, равной 0,194 нм.

Аналогично системе атомных радиусов для ионных соединений вводят систему ионных радиусов $r_{\text{и}}$. В классич. системе «эффективных» ионных радиусов они выбраны так, что радиусы катионов меньше радиусов анионов [напр., $r_{\text{и}}(\text{Na}^+) = 0,098$ нм, $r_{\text{и}}(\text{Cl}^-) = 0,181$ нм], к ним близки «физические» ионные радиусы, к-рые