

Компьютерный дизайн новых материалов

Артем Р. Оганов (Сколтех и МИСиС, Россия)

Лекция 2: Введение в кристаллографию: химическая связь и свойства атомов

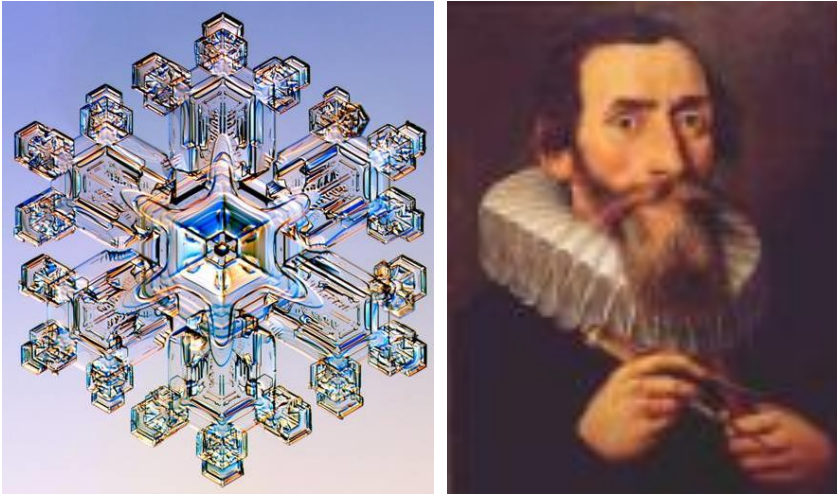
Радиусы, электроотрицательности, поляризуемости атомов и их влияние на характер химической связи. Введение в электронную структуру вещества.

Плотнейшая упаковка из цилиндров



Наблюдается двумерная плотнейшая упаковка

Кеплер (1611) предположил, что кристаллы состоят из периодически расположенных атомов



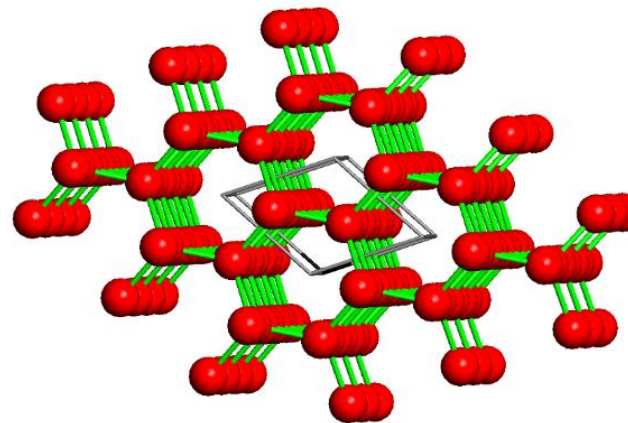
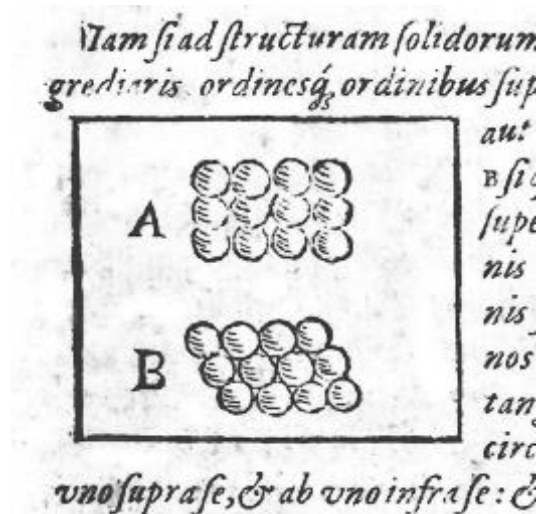
Еще одна идея Кеплера: наиболее плотная упаковка одинаковых сфер в 3D-пространстве – гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки (**гипотеза Кеплера**).

Плотность упаковки = 74.05%.

Наиболее экономная укладка пушечных ядер на корабле – задача, интересовавшая английский флот.

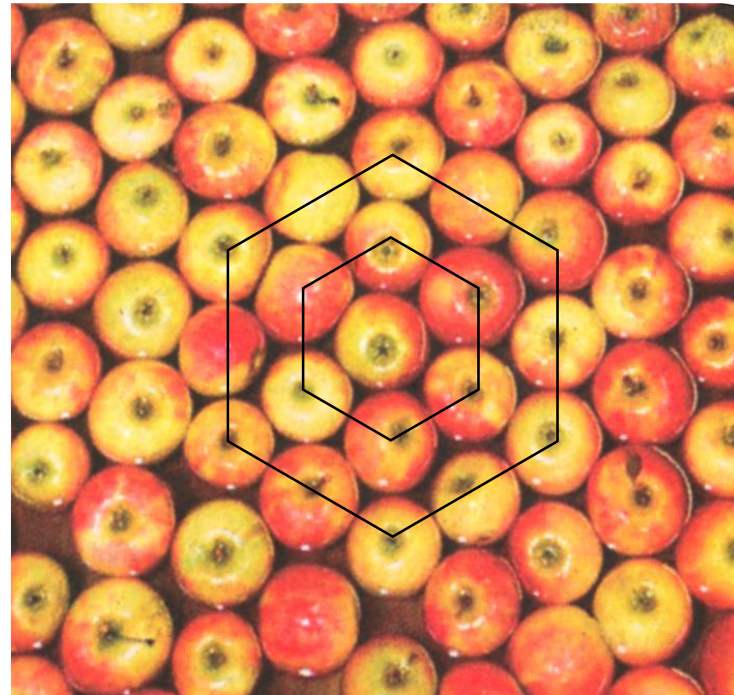
Для периодических структур гипотезу Кеплера доказал К.Ф. Гаусс (1831).

Общее доказательство получено в 2015 (!) Томасом Хейлсом.

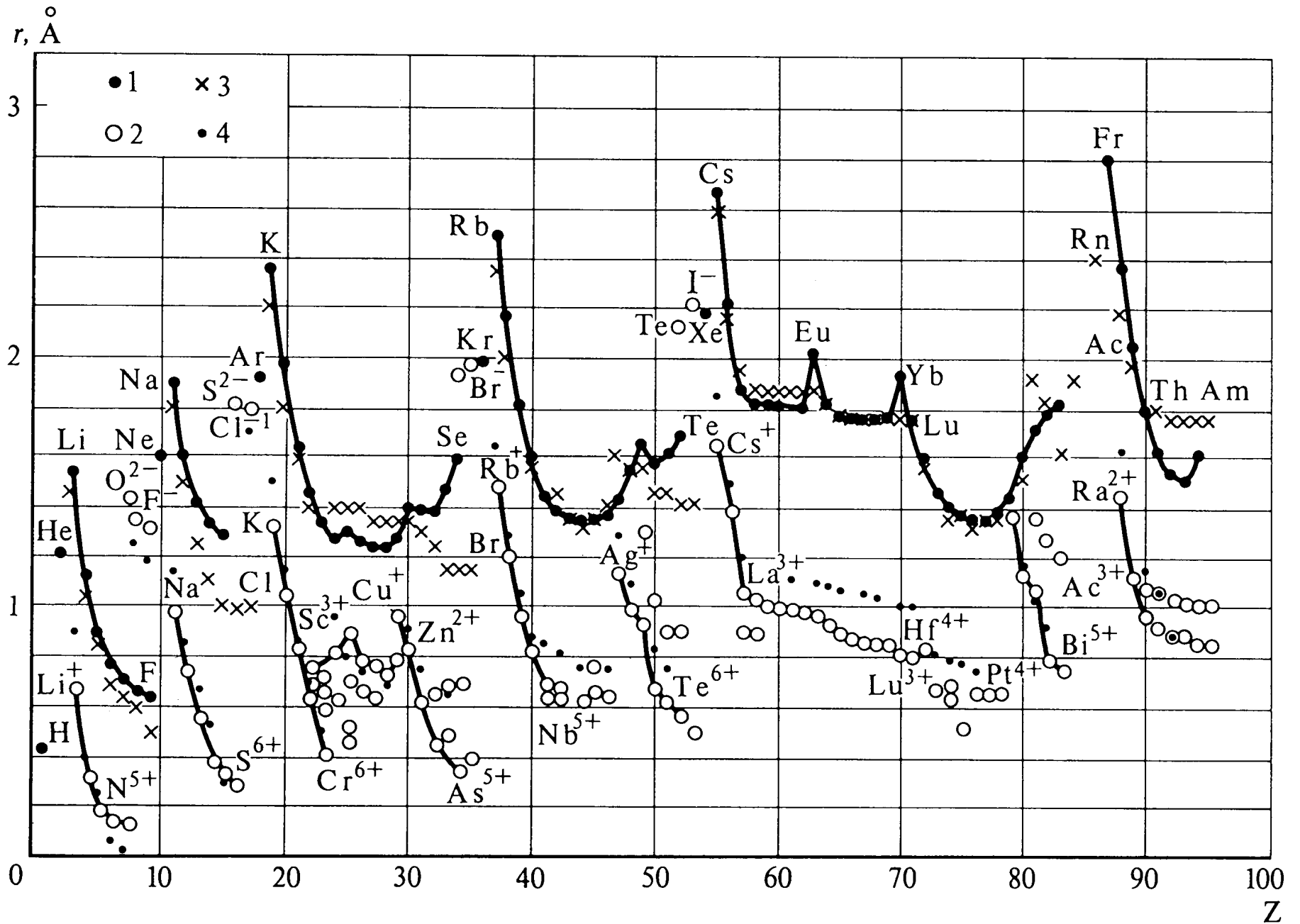


Структура льда по Кеплеру (слева) и по современным представлениям (справа)

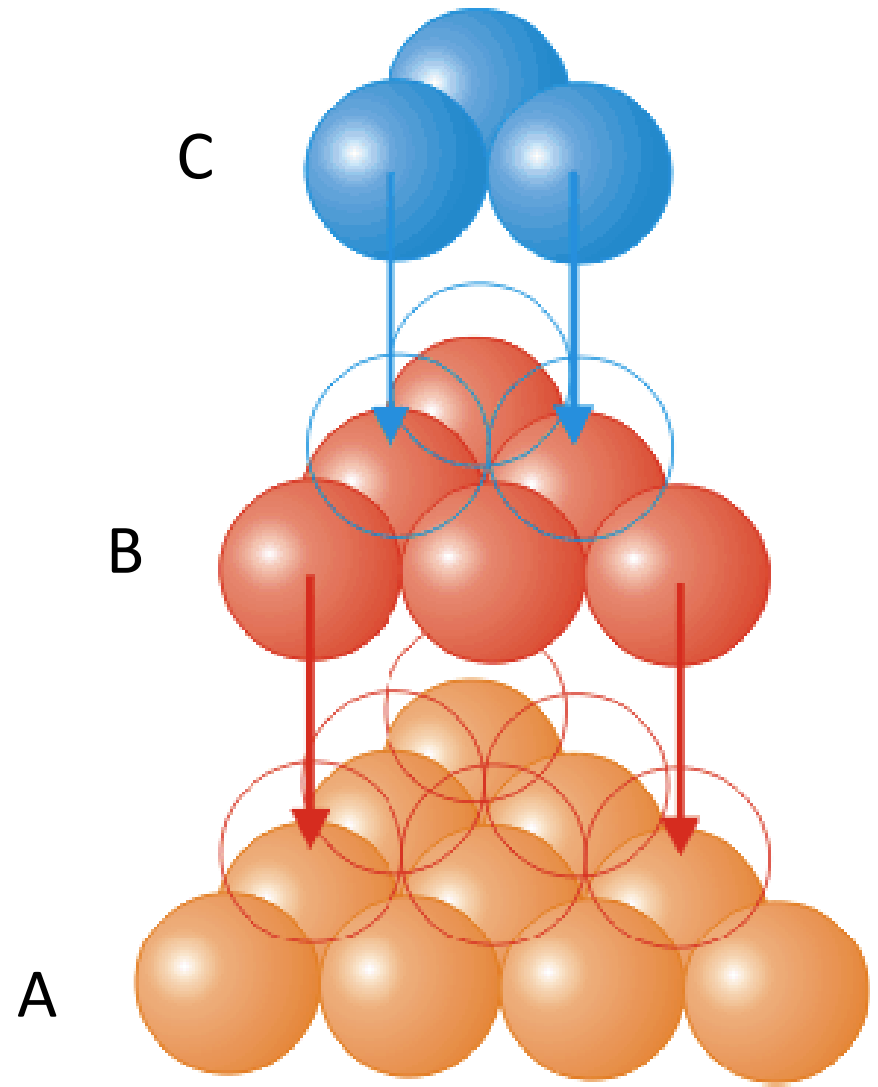
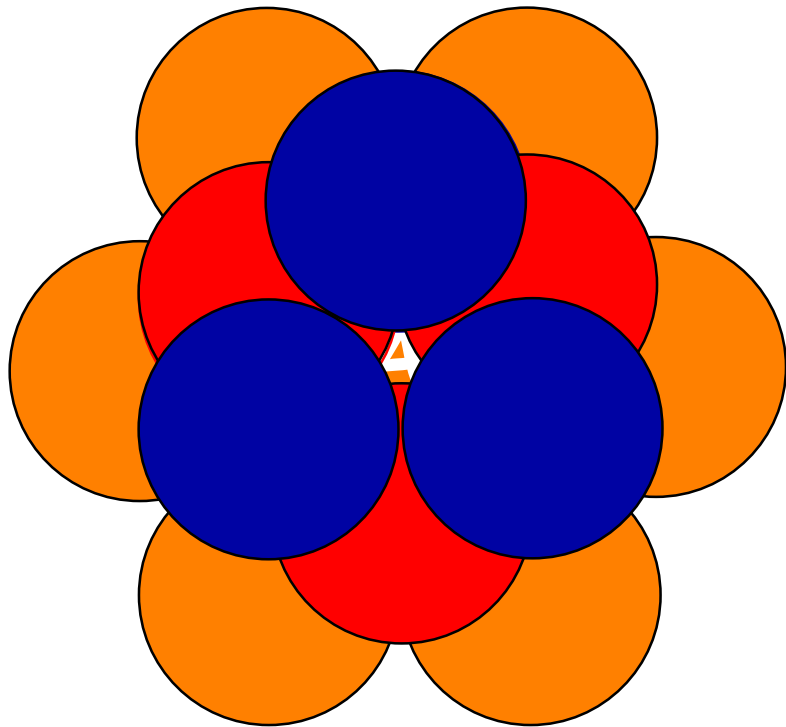
Плотнейшая упаковка из сфер



Атомный радиус



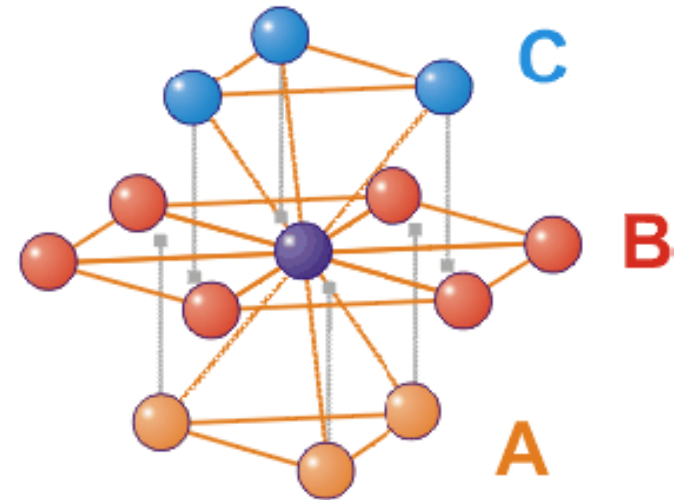
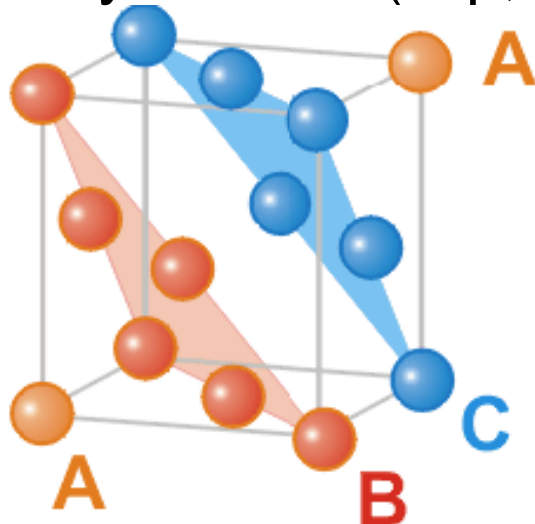
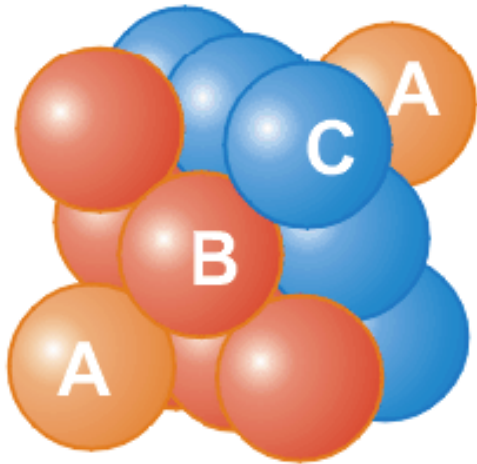
Плотнейшие упаковки



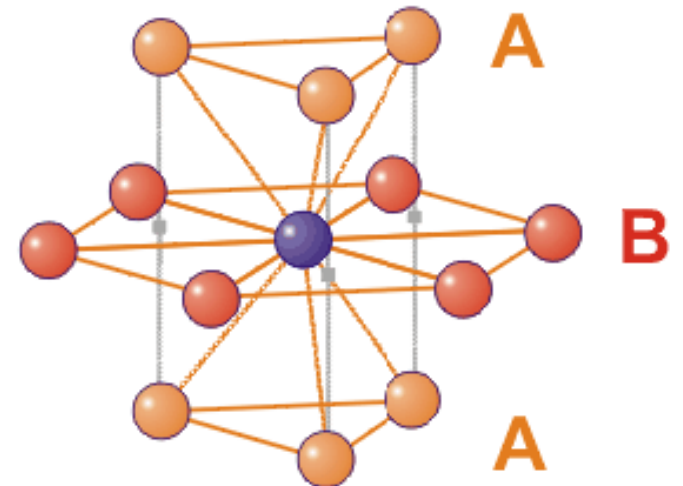
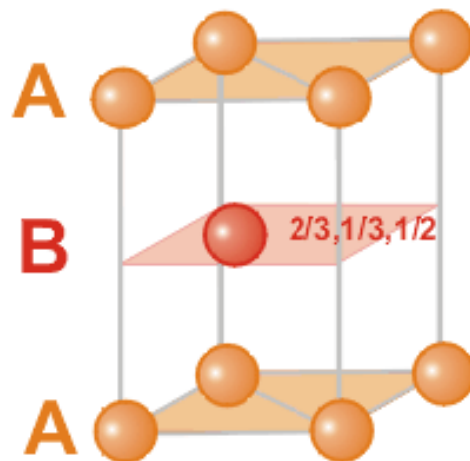
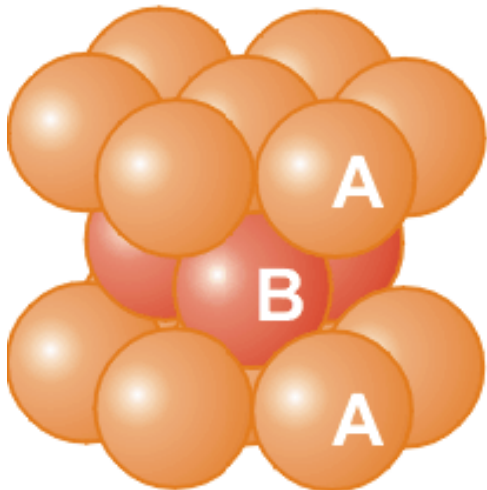
Плотнейшие упаковки

$$q = \sum \frac{V_{at}}{V_{EZ}} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0.7405$$

кубическая плотнейшая упаковка (ссп, fcc)



гексагональная плотнейшая упаковка (hcp)



Число различных плотнейших упаковок бесконечно: кубическая и гексагональная это лишь простейшие варианты

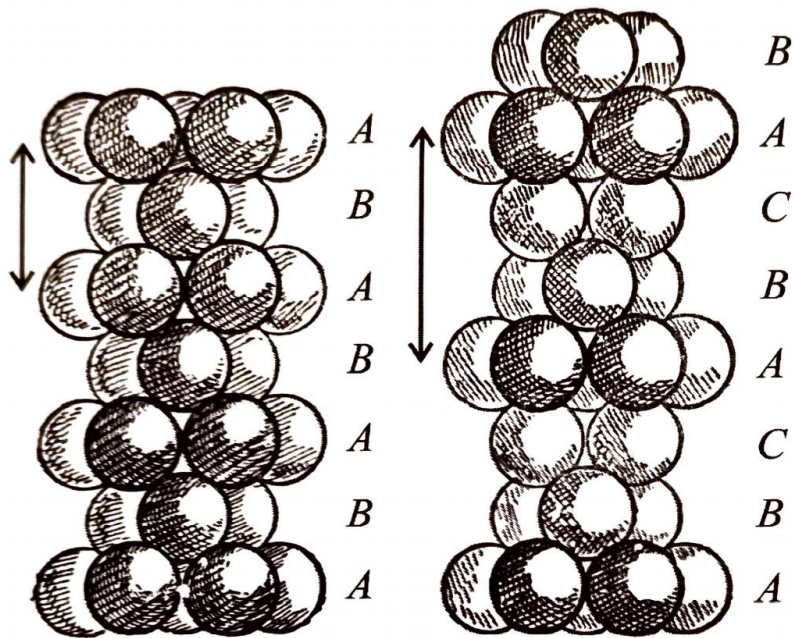


Рис. 4.3. Основные типы плотнейшей упаковки [49, с. 364]:

a — двухслойная гексагональная; *б* — трехслойная кубическая. Стрелками показан период повторяе-

$n = 2$. . . <i>ABABAB</i> . . . <i>г г г г г г</i>
$n = 3$. . . <i>ABCABC</i> . . . <i>к к к к к к</i>
$n = 4$. . . <i>ABACAB</i> . . . <i>к г к г к г</i>
$n = 5$. . . <i>ABCABABC</i> . . . <i>г к к к г г к к</i>
$n = 6$ (1)	. . . <i>ABCACBABC</i> . . . <i>г к к г к к г к к</i>
(2)	. . . <i>ABABACABA</i> . . . <i>к г г г к г к г г</i>

- «г-к» символы Полинга-Белова дают «степень гексагональности / степень кубичности» плотнейшей упаковки. Многие свойства плавно зависят от этого параметра.

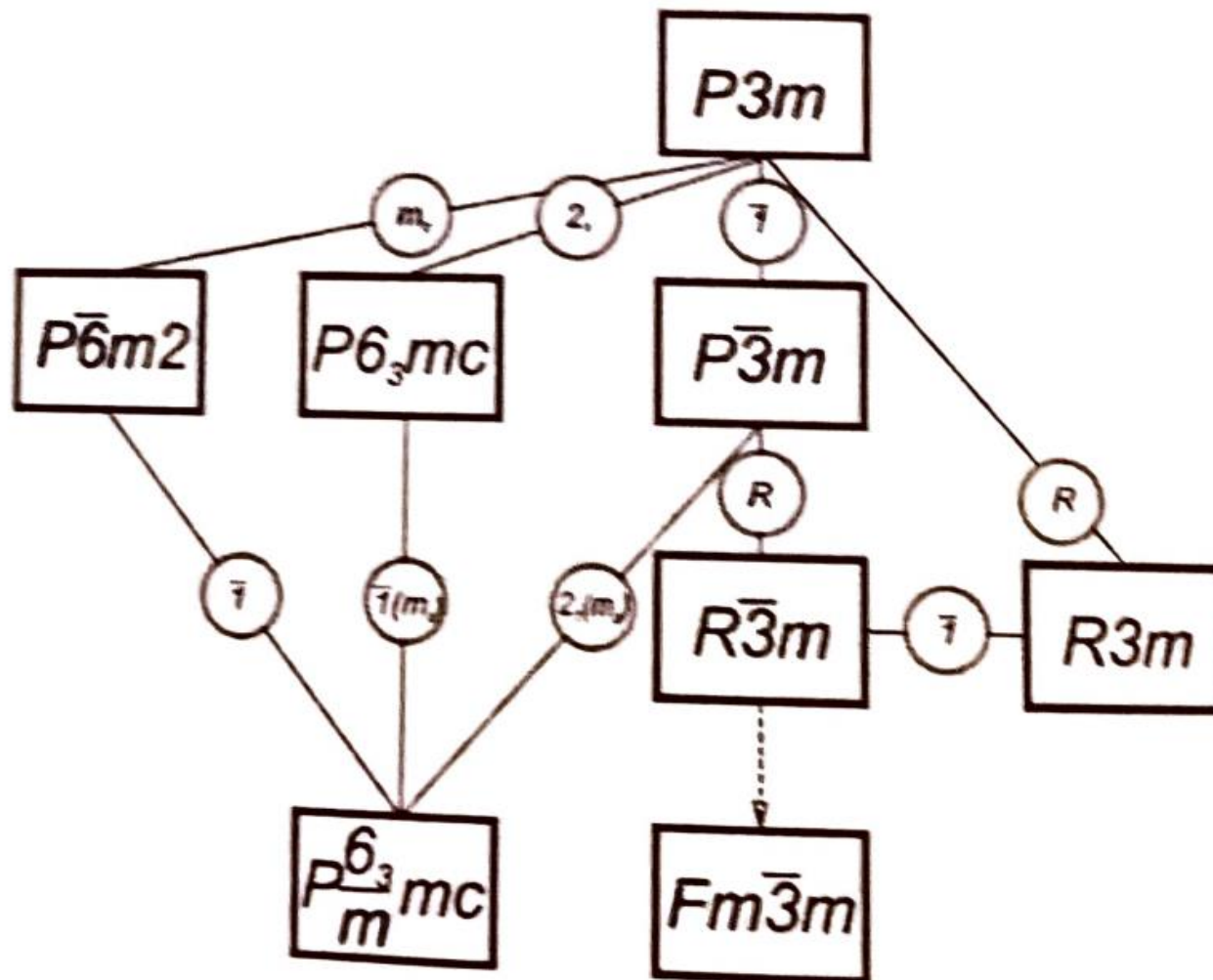
Кристаллические структуры элементов

Отмечены элементы с плотными структурами – ОЦК (bcc, структурный тип W), ГПУ (hcp, структурный тип Mg), КПУ (fcc, структурный тип Cu), 4-слойной плотнейшей упаковкой (dhcp, структурный тип La). Также инертные газы кристаллизуются в плотнейших упаковках.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ⁺															

*Lanthanide metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+Actinide metals	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

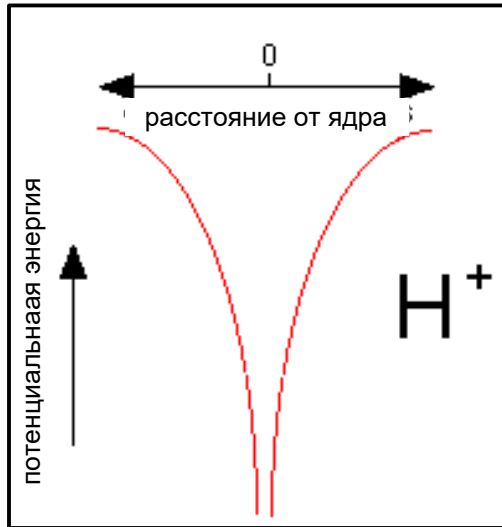
Все бесконечное множество плотнейших упаковок описывается 8 пространственными группами – гексагональными, тригональными и кубической



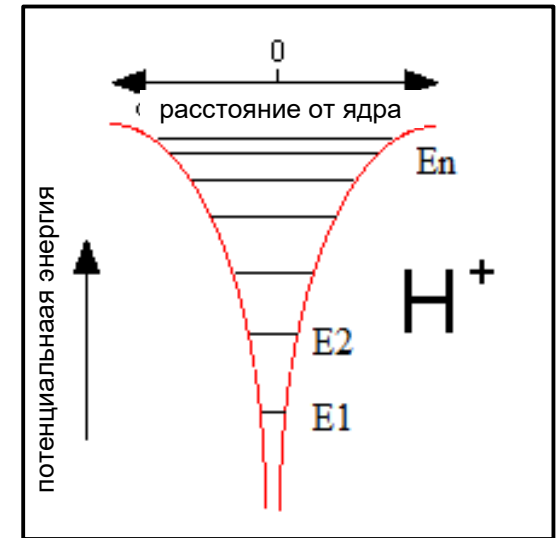
Атомы, орбитали, связи и зоны

Атом водорода

• Уравнение Шредингера
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

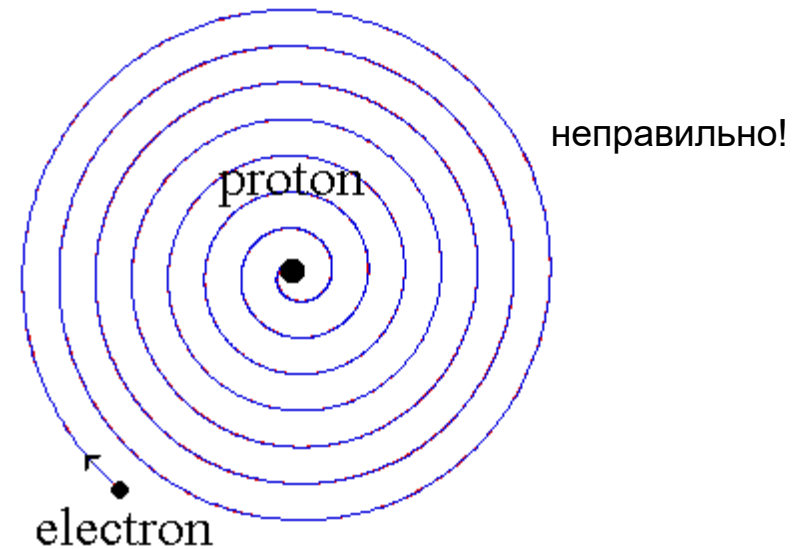


$$\hat{H} \psi(r) = E \psi(r)$$



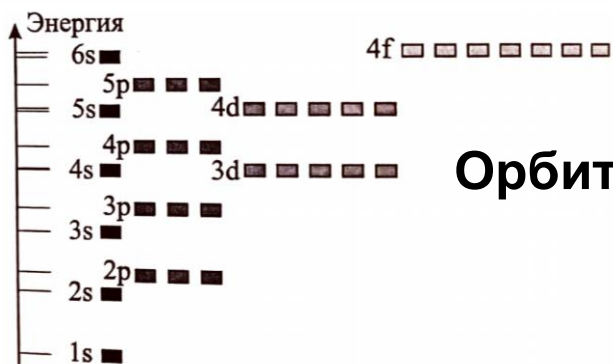
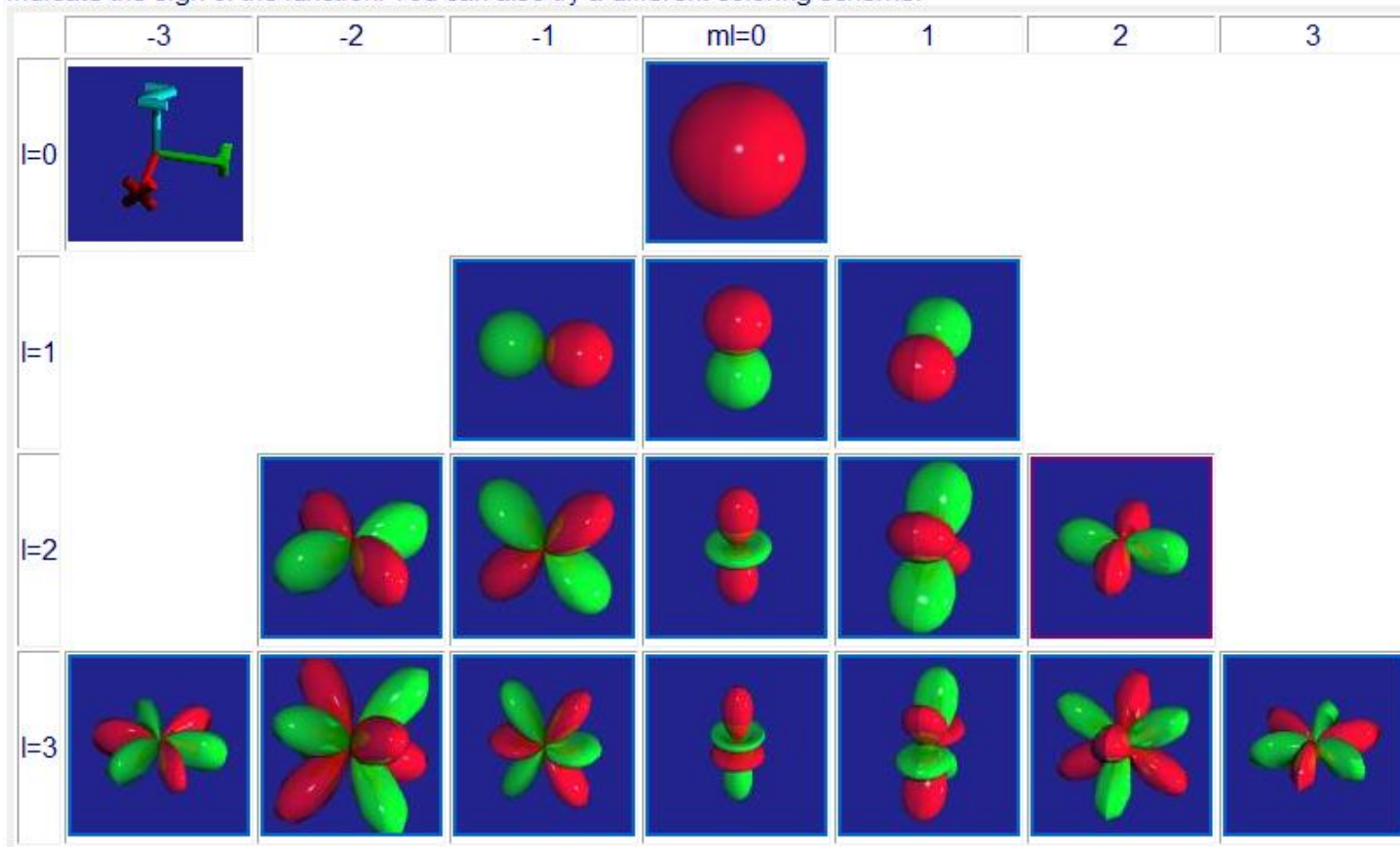
$$\psi_n(r), E_n$$

Только дискретные значения энергии!



Электронная структура: атомы

Real combinations of spherical harmonics. Click on each image to see a large rendering of the same plot. Colors indicate the sign of the function. You can also try a different coloring scheme.

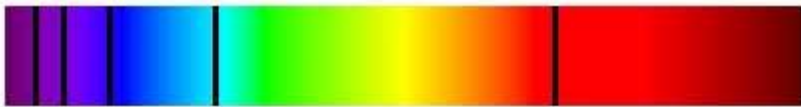


Орбитали и их энергии

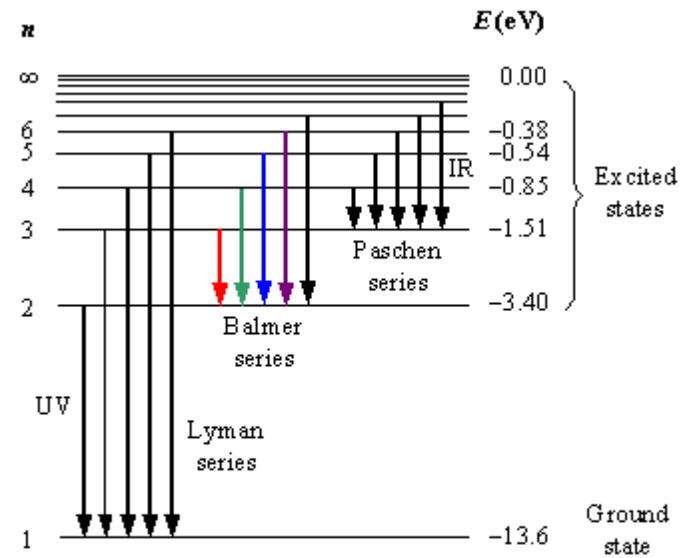
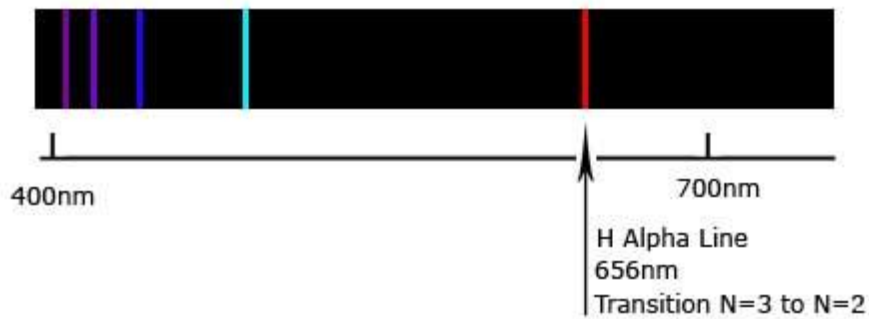
Атом водорода

- Уравнение Шредингера
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Спектр поглощения водорода



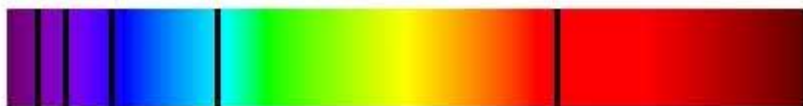
Спектр эмиссии водорода



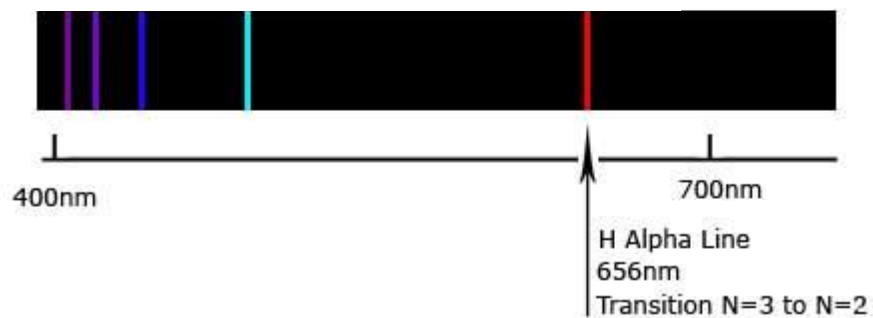
Энергетические уровни атома водорода с переходами между ними

Спектр солнечного света

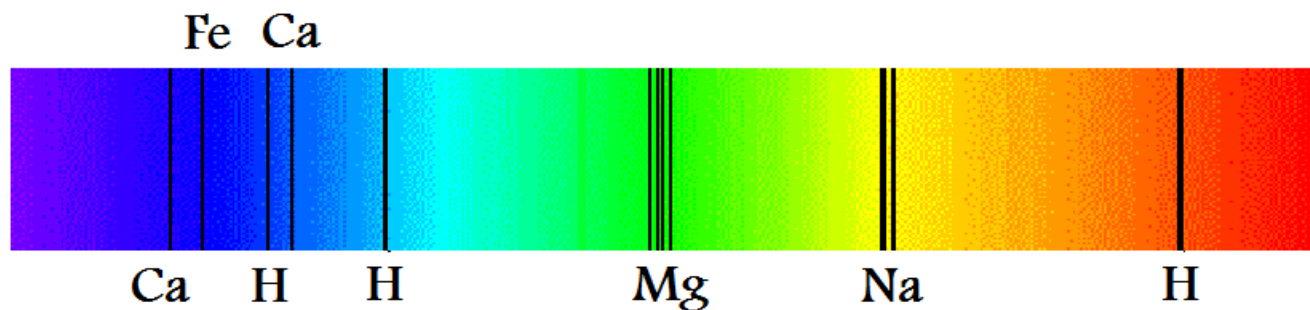
Спектр поглощения водорода



Спектр эмиссии водорода

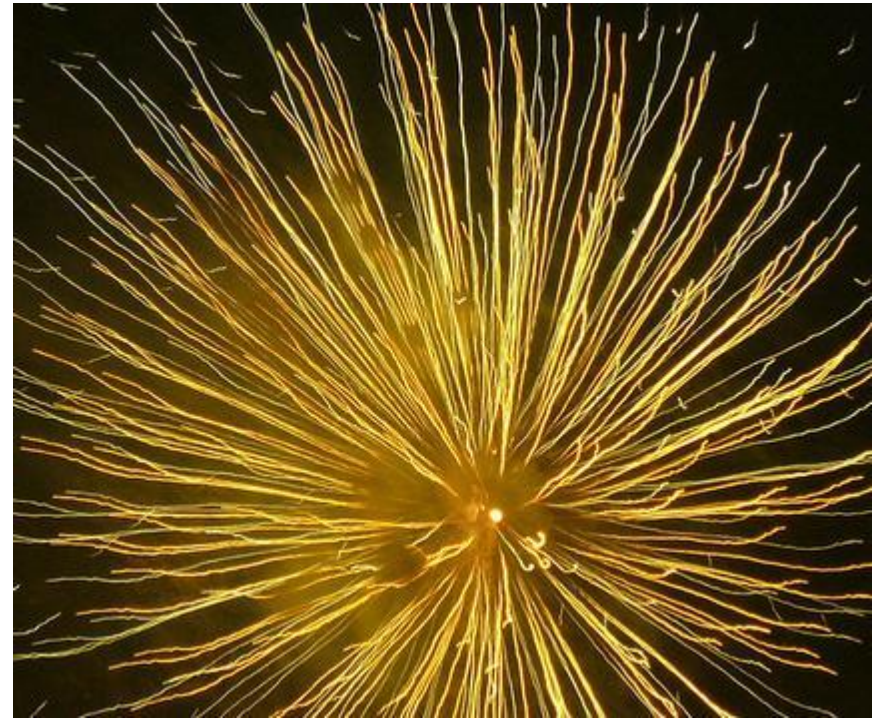


Спектр поглощения гелия





Ca



Na

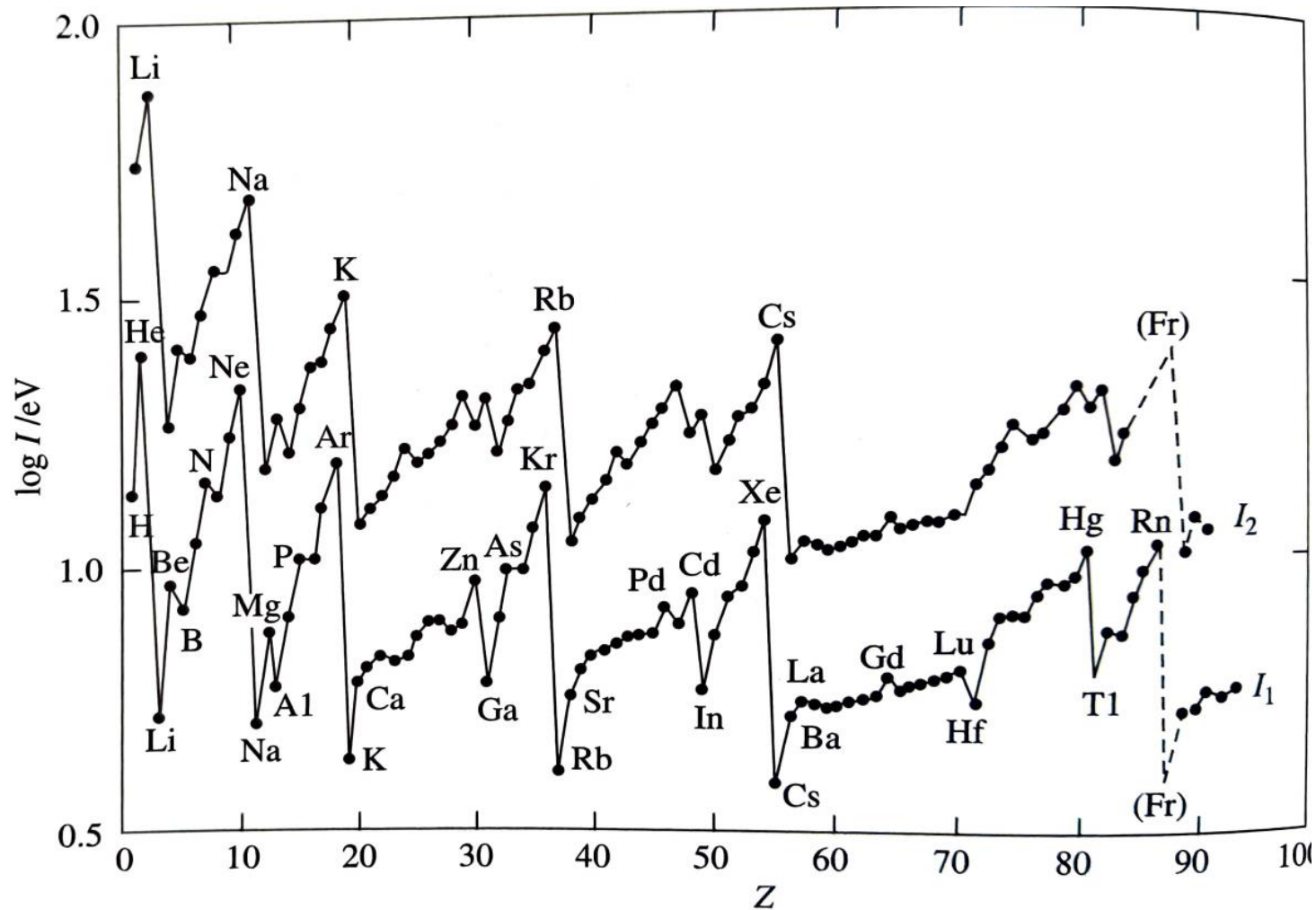
Cu+Sr



Cu



Инертные газы (с заполненной оболочкой) имеют стабильные электронные конфигурации с высокими потенциалами ионизации



First and second ionization potentials. 1st potentials have maxima for noble gases, 2nd – for alkali metals.

Релятивистские эффекты в химии

- Релятивистская масса:

$$m = m_0 / [1 - (v/c)^2],$$

где m_0 масса покоя, v и c скорость частицы и скорость света.

- Для атома с номером Z , средняя скорость $1s$ -электрона:

$$\langle v_{1s} \rangle = (Z/137)c$$

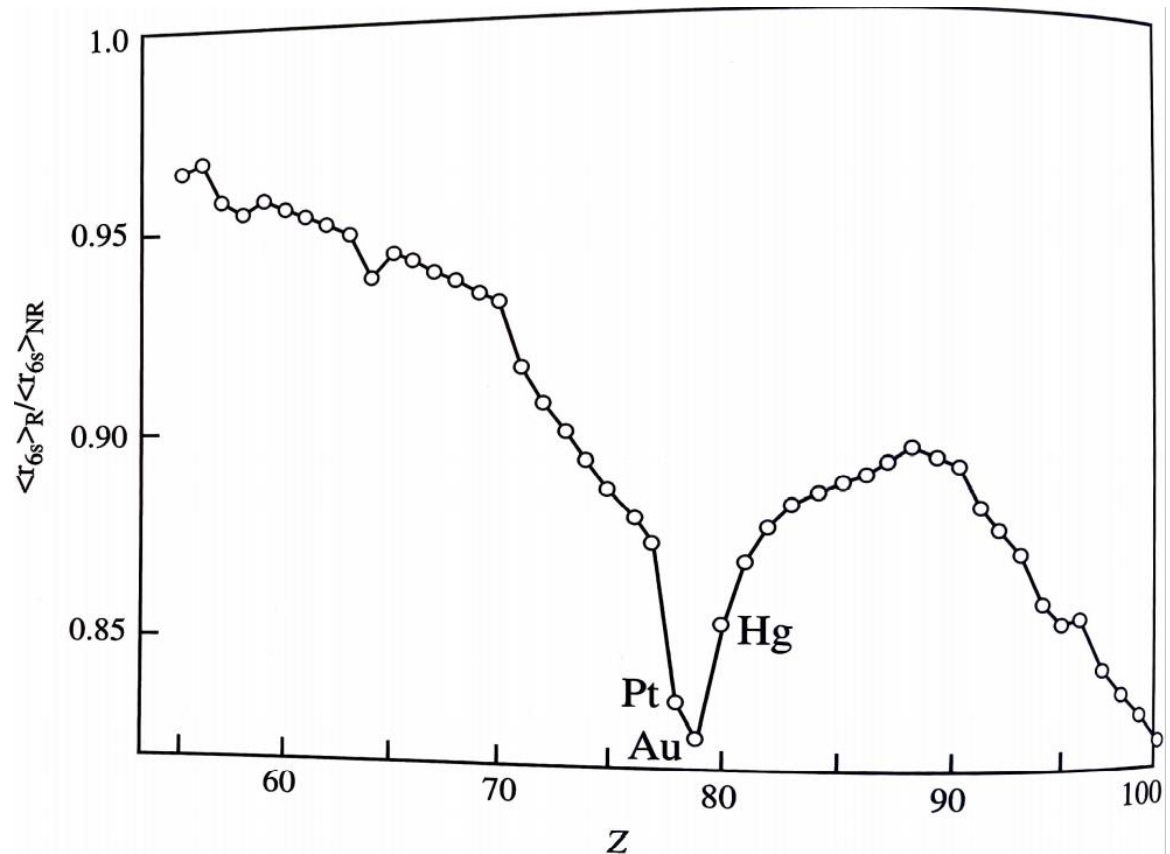
- Для тяжелых атомов $v_{1s} \sim c$, а $m \gg m_0$.

- Боровский радиус электрона:

$r_0 = \hbar^2 / mZ \rightarrow$ орбитали утяжеленных электронов сжимаются.

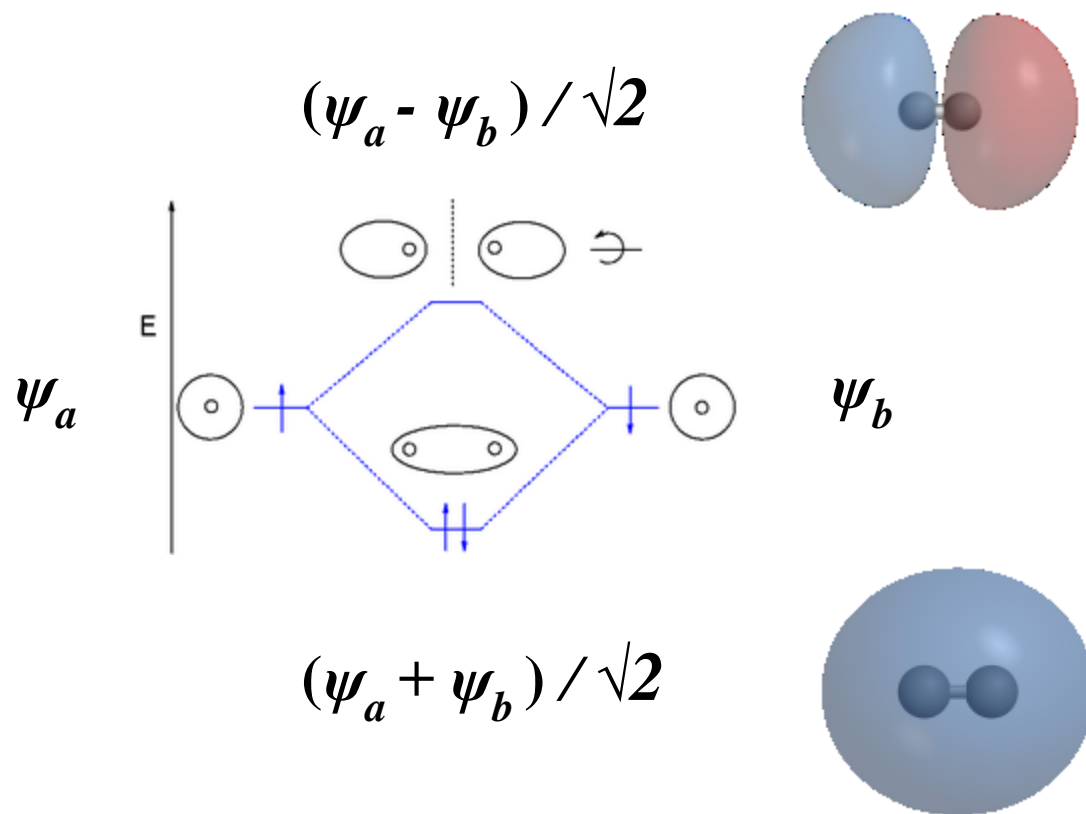
- Сжатие $1s$ -орбиталей приводит к сжатию всех s -орбиталей.
- d -орбитали расширяются и могут участвовать в химической связи.

- Релятивистские эффекты объясняют особую инертность и цвет Au, жидкое состояние Hg, и тугоплавкость W.



Относительное сжатие $6s$ -орбиталей вследствие релятивистских эффектов

Образование химической связи

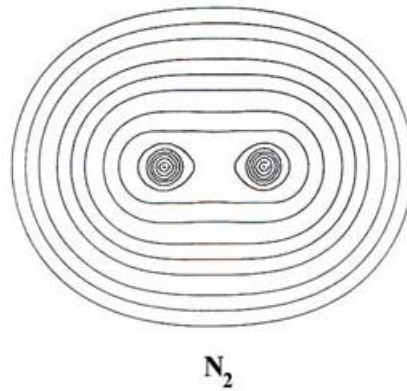
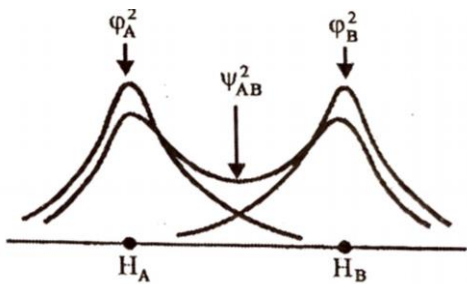
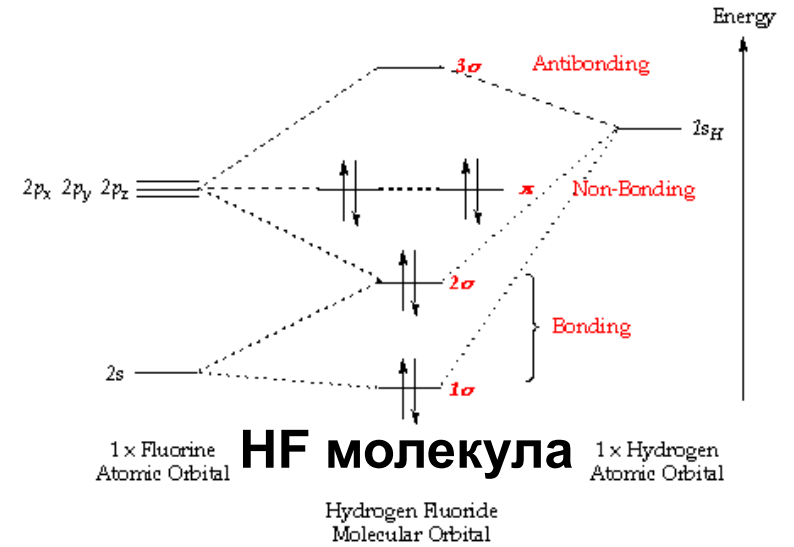
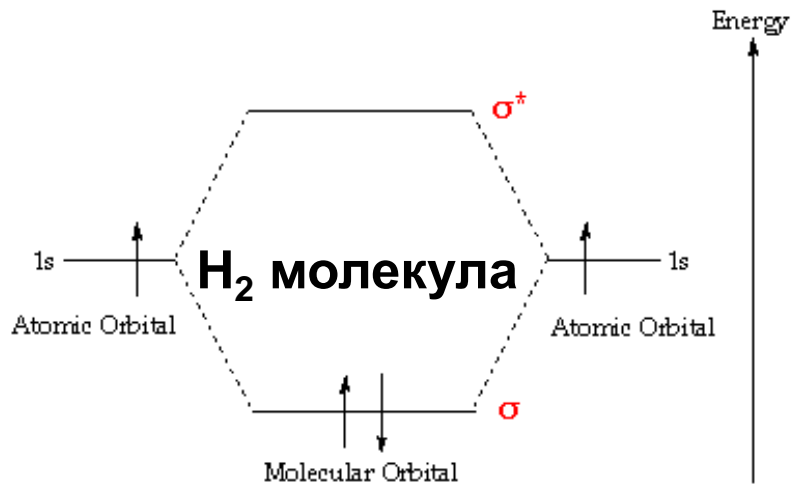


Молекулярные орбитали = линейная комбинация (т.е. сумма с некоторыми коэффициентами) атомных орбиталей.

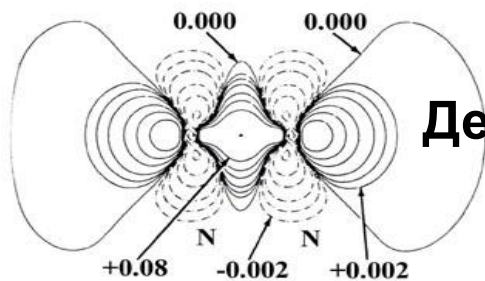
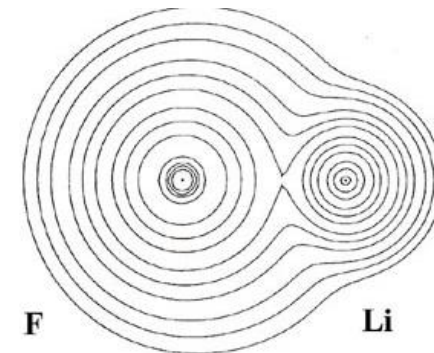
Электронная плотность орбитали = |орбиталь|².

В зависимости от коэффициентов, можно получить связывающую или антисвязывающую орбиталь.

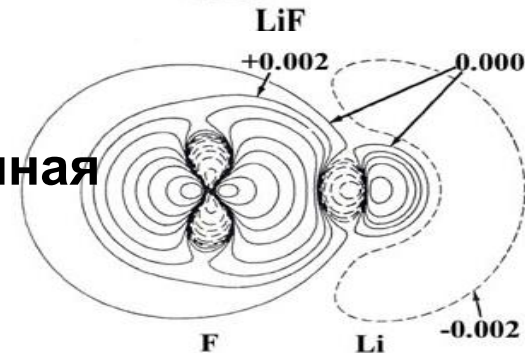
Электронное строение: молекулы



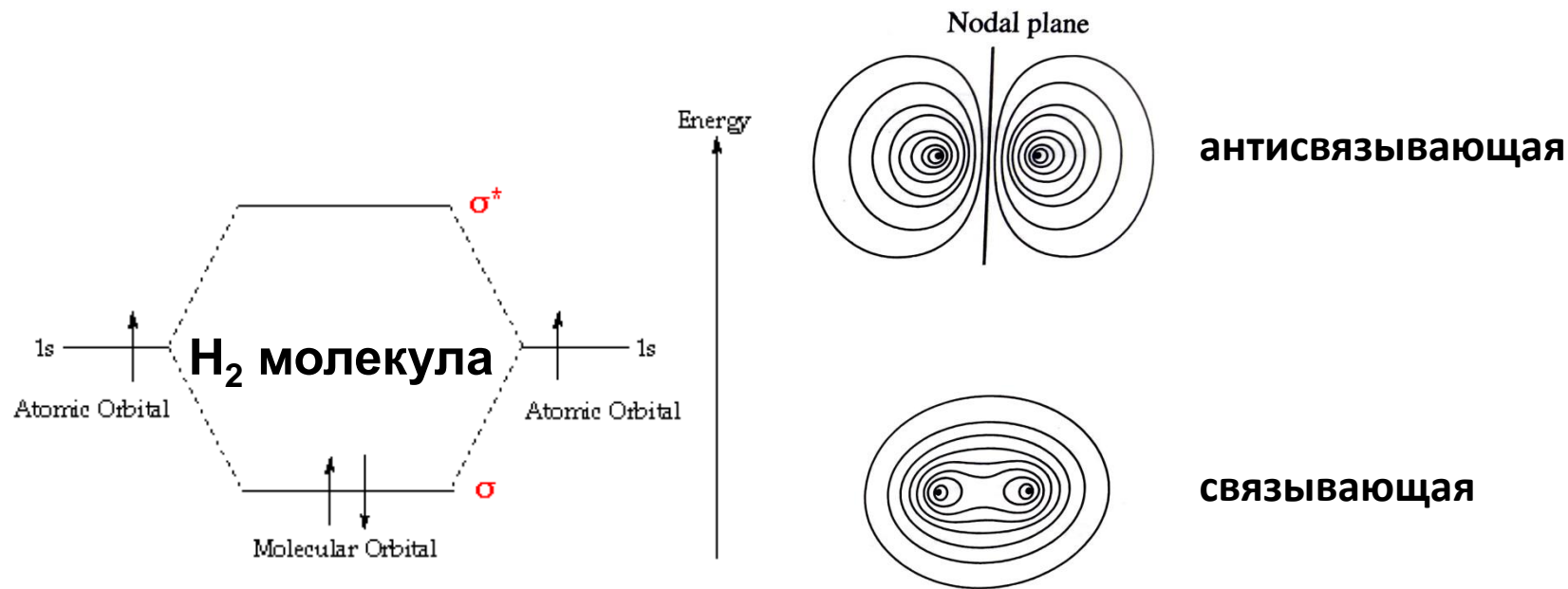
Электронная плотность



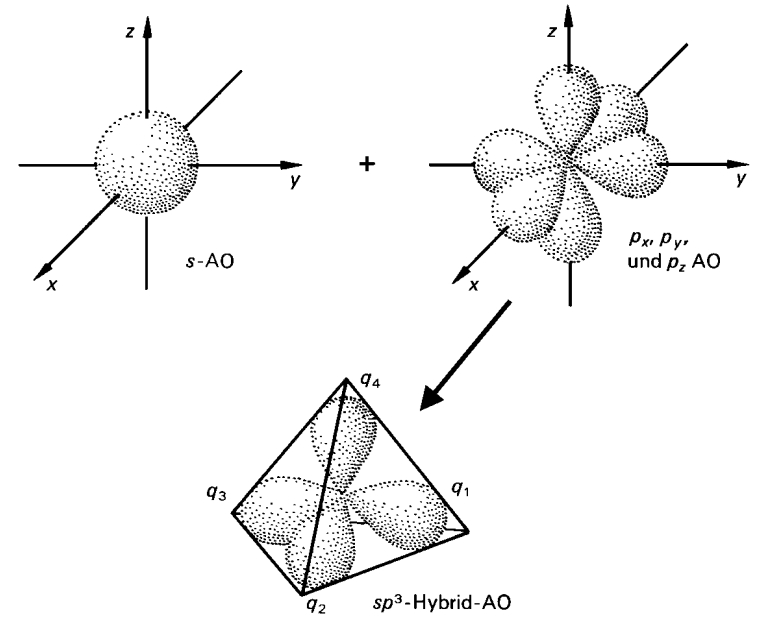
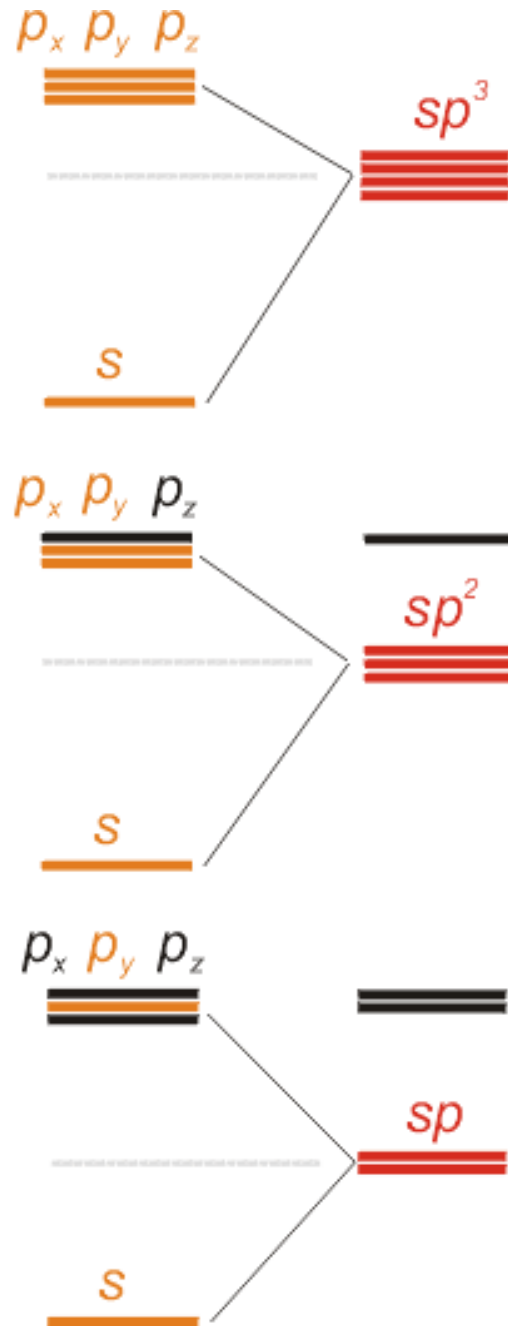
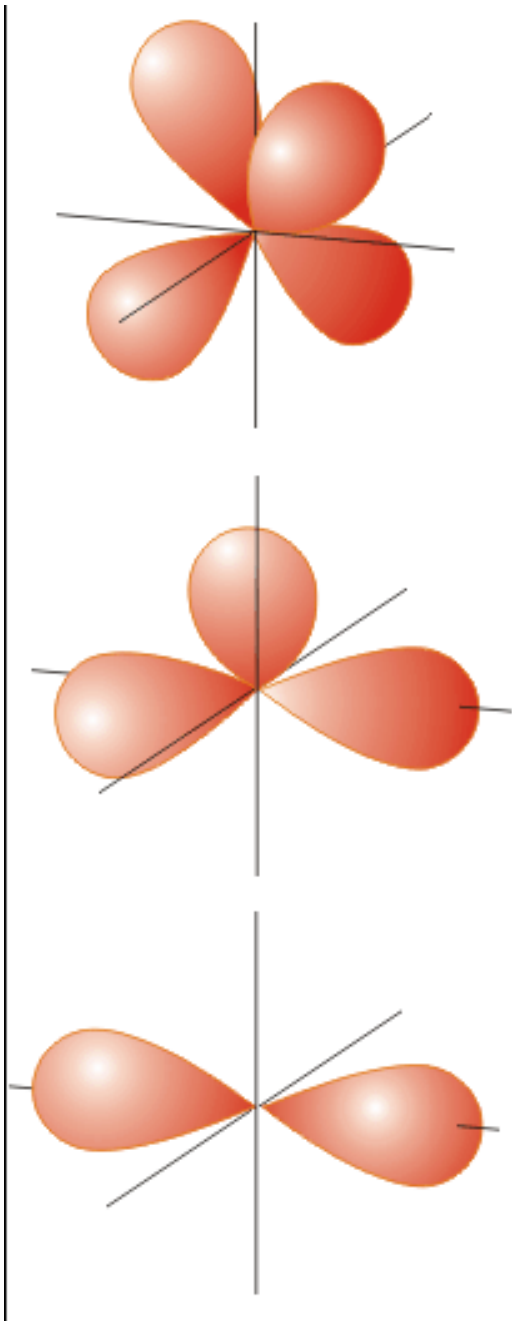
Деформационная электронная плотность



Связывающие и антисвязывающие орбитали



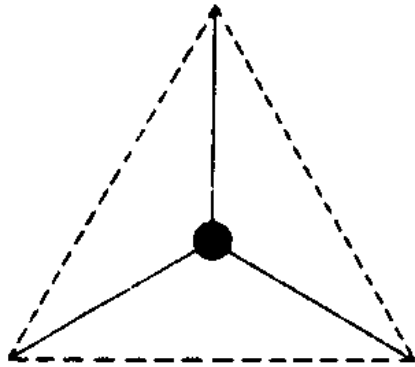
Гибридизация



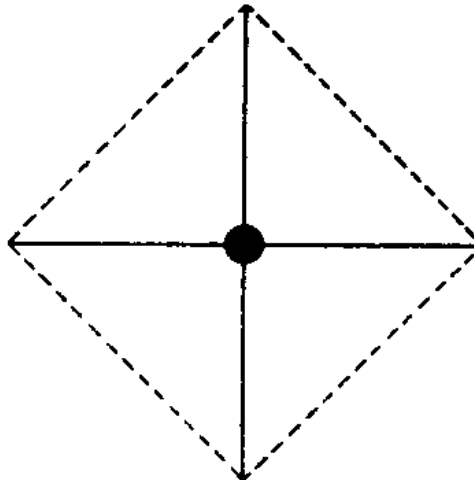
Гибридизация



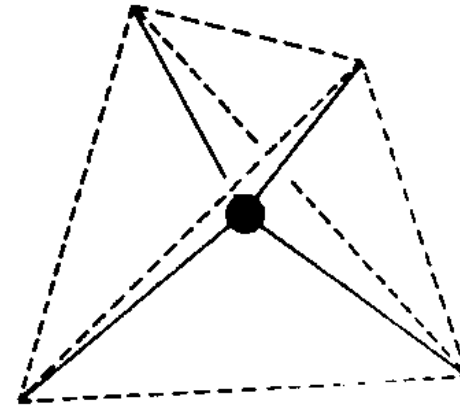
(a) sp



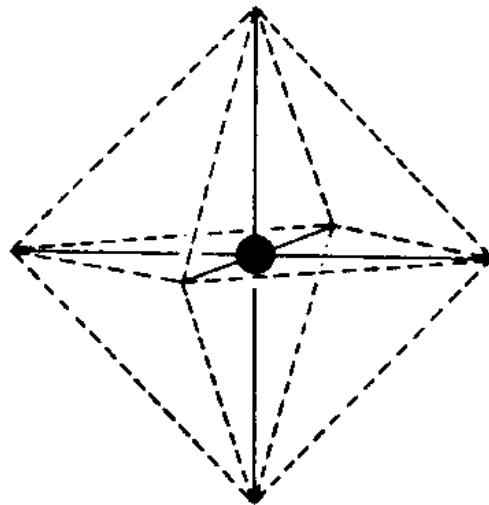
(b) sp^2



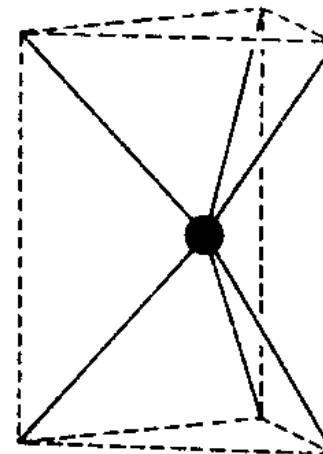
(c) dsp^2



(d) sp^3

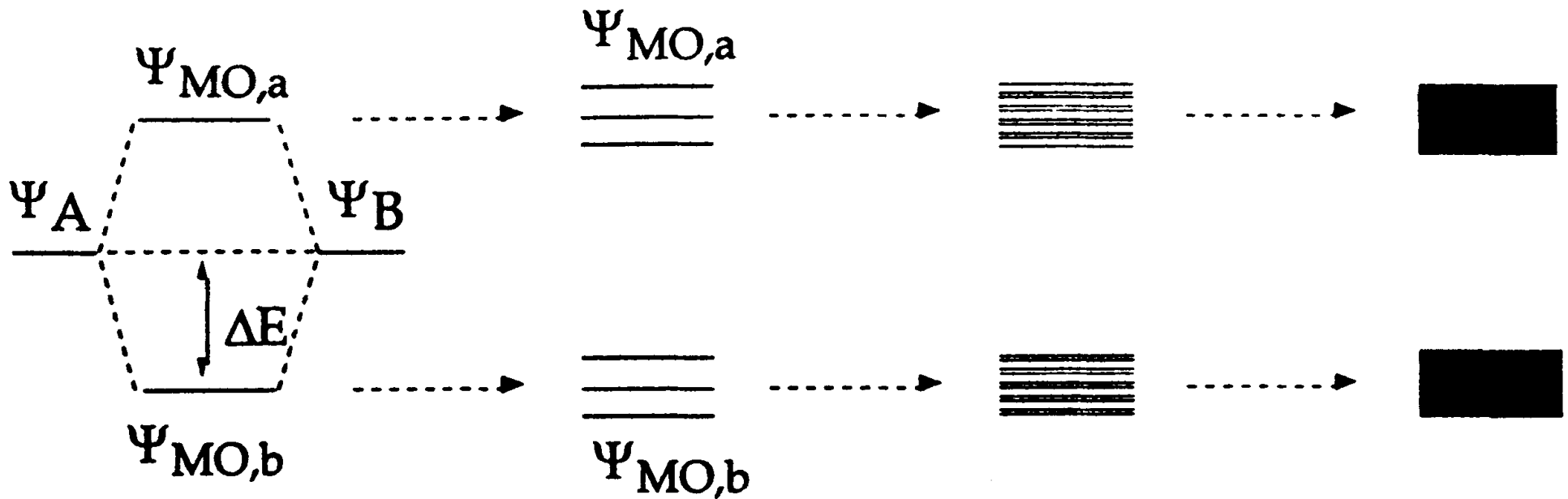
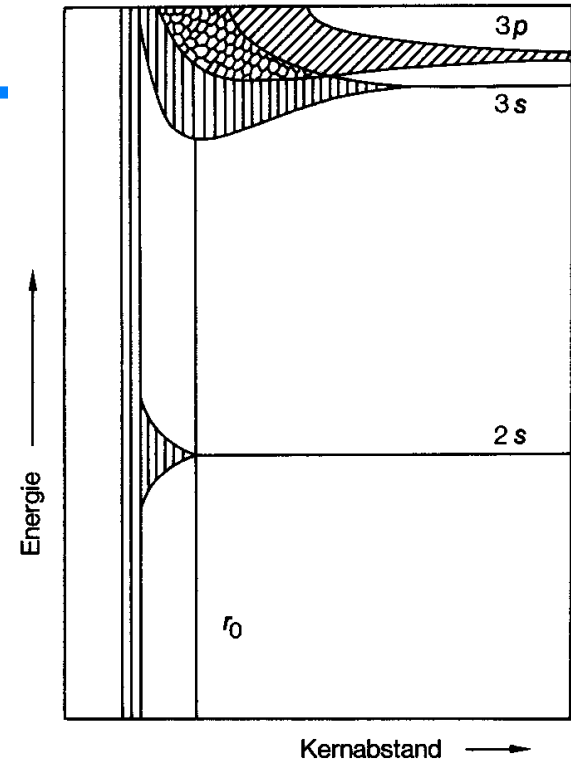


(e) $d^2 sp^3$ und $sp^3 d^2$

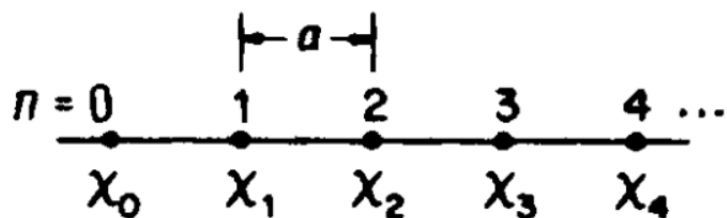


(f) $d^4 sp$

От молекулы до твердого тела



Блоховские функции



$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

ψ_k – волновые функции Блоха

χ_n – основные функции

n – индекс узла

a – постоянная решетки

$$k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{i0n} \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$

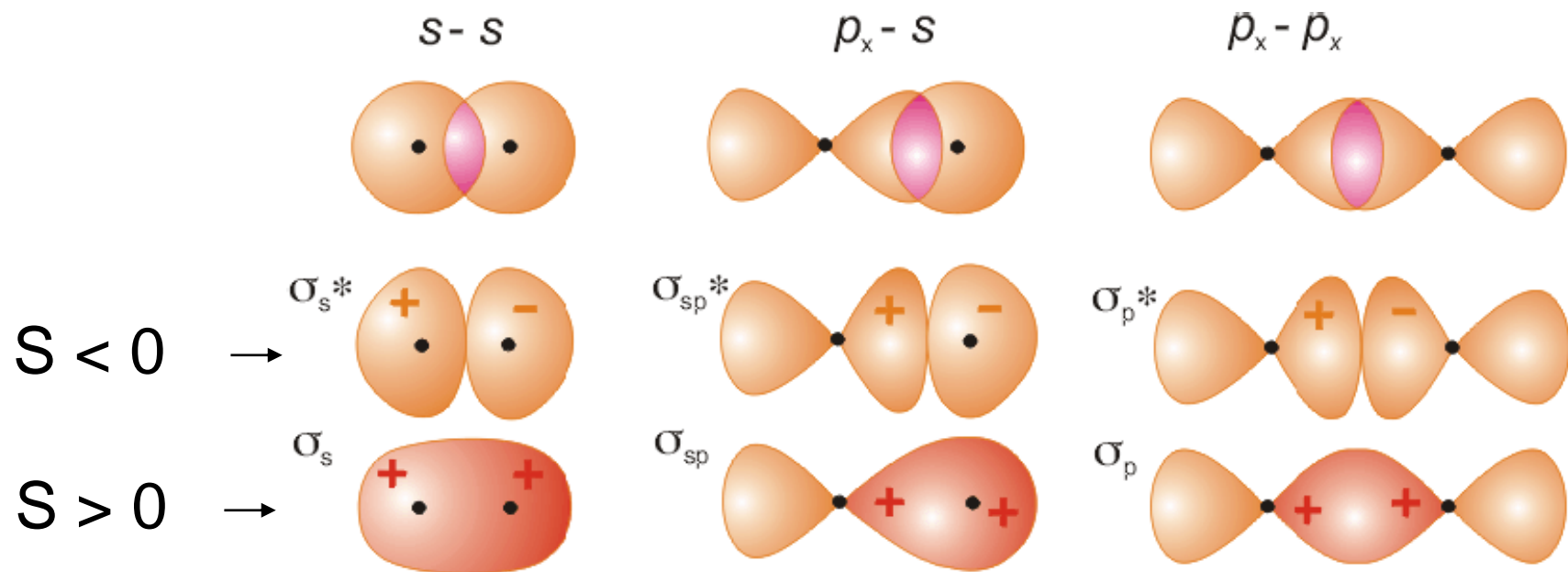
Связывающая орбиталь
Низ зоны

$$k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$

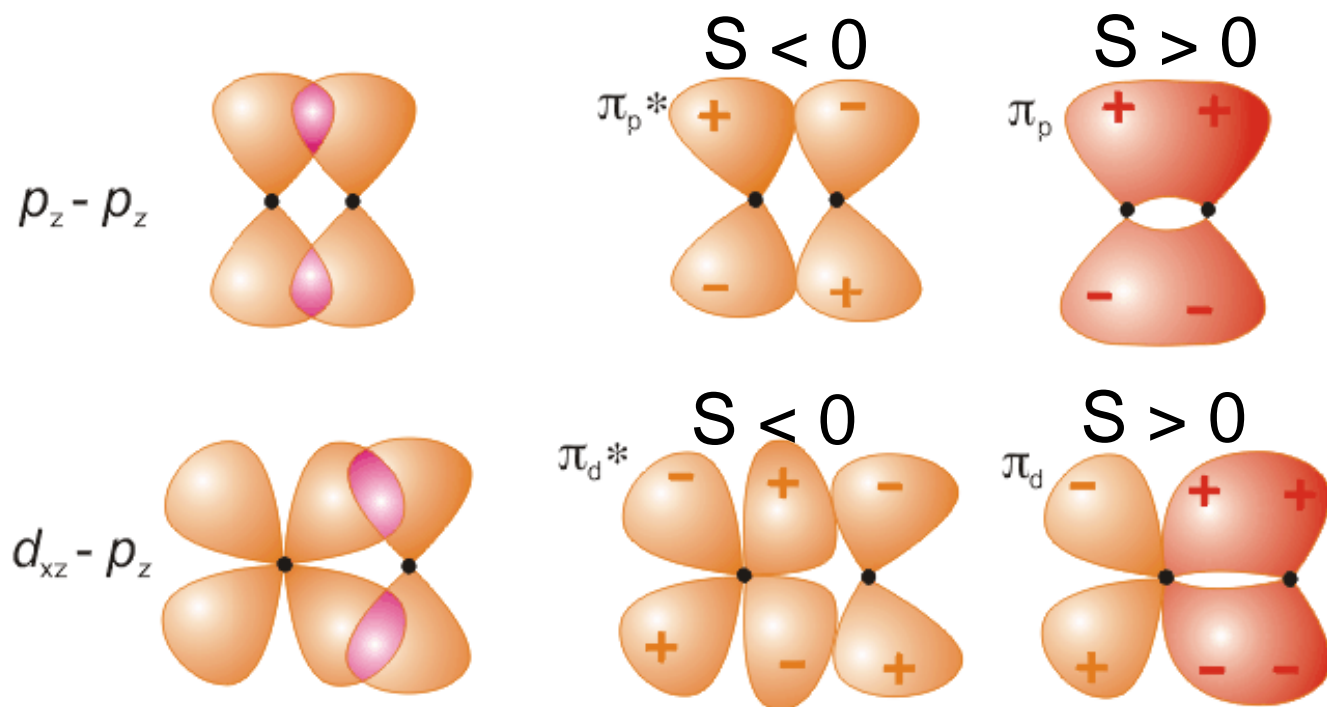
$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$

Антисвязывающая орбиталь
Верх зоны

Перекрывание s орбиталей



Связывание ($S > 0$) и
отталкивание ($S < 0$).



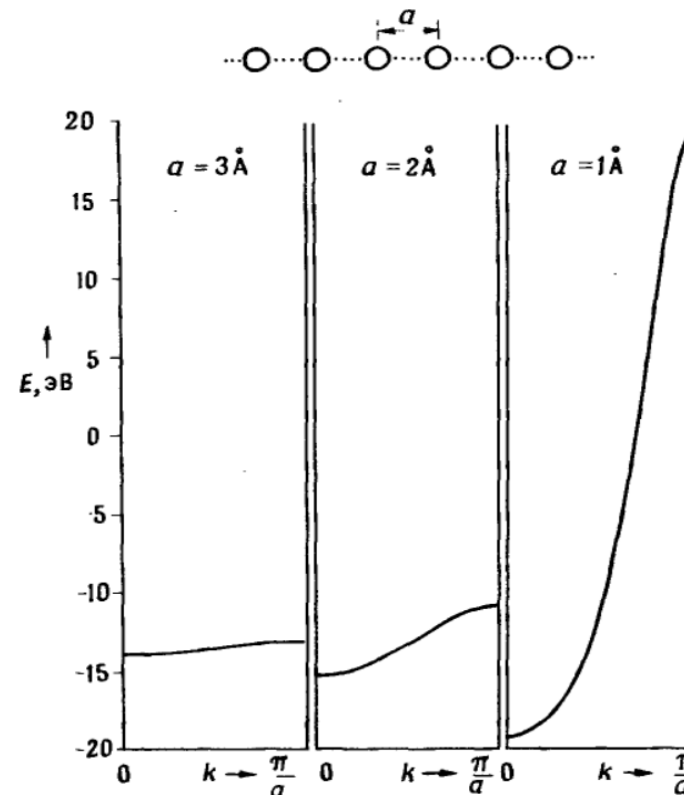
Ширина зоны напрямую связана со степенью перекрытия орбиталей

Ширина зоны это разница в энергии между самым высоким и низким уровнями в зоне

Перекрытие электронных орбиталей растет



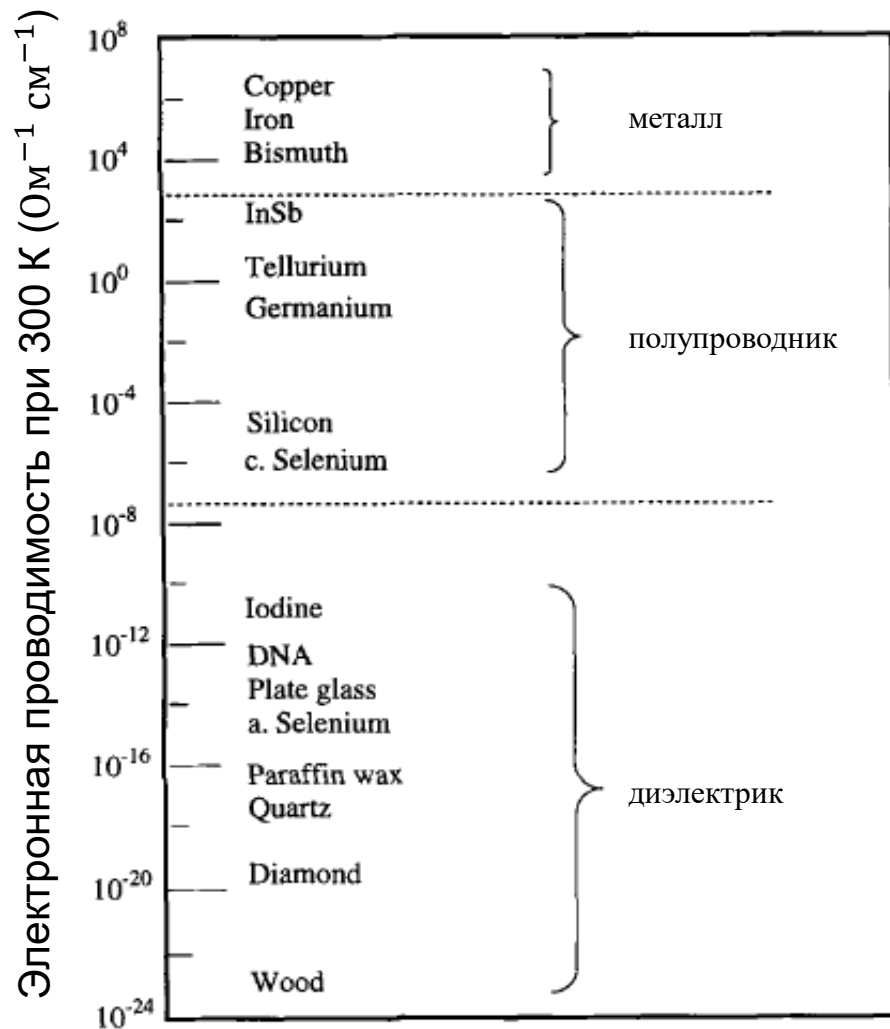
Ширина зоны увеличивается



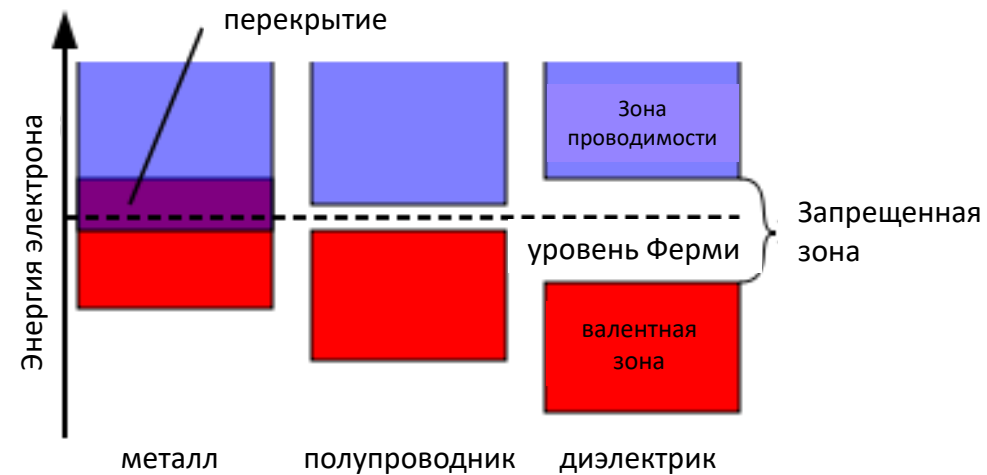
Зонная структура цепочки атомов водорода с расстояниями Н-Н 3, 2, и 1 Å

Металлы vs неметаллы

Электронная проводимость

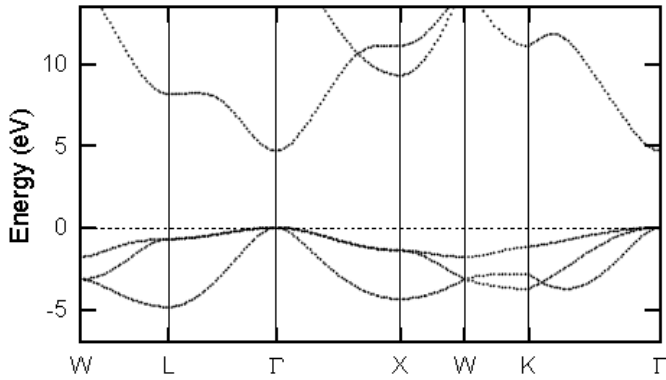


Зонная структура



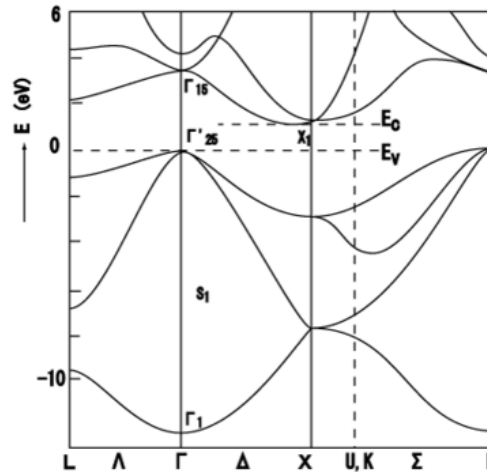
Электронная структура: твердые тела

Ионный кристалл



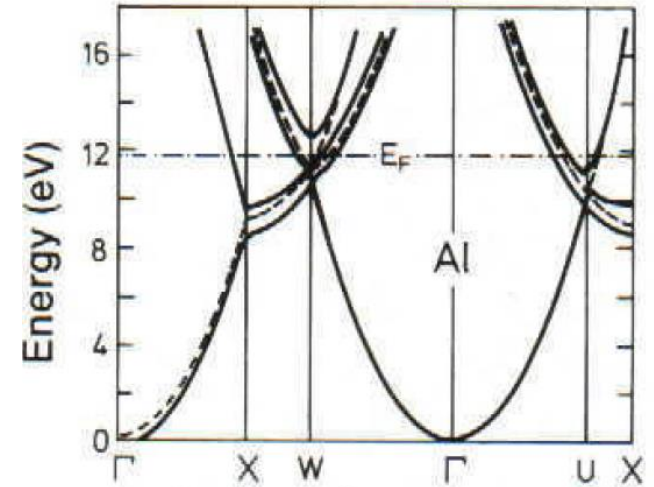
Зонная структура MgO

Ковалентный кристалл

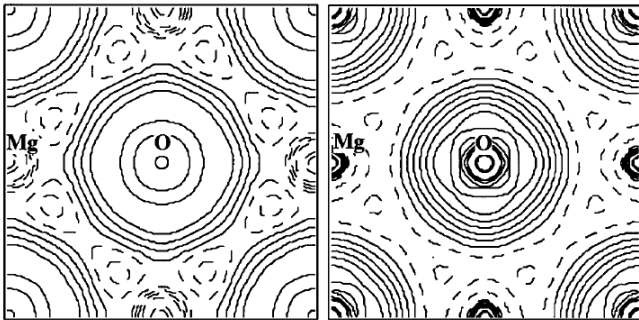


Зонная структура Si

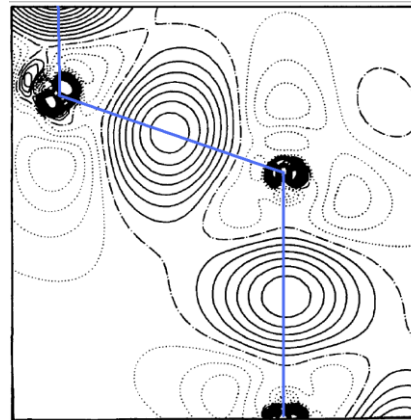
Металл



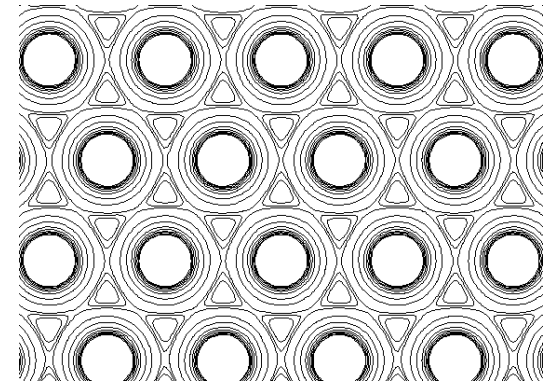
Зонная структура Al



Деформационная электронная плотность MgO – эксперимент (слева), теория (справа)



Деформационная электронная плотность Si



Валентная электронная плотность Cu

Ширина запрещенной зоны ионных кристаллов определяется положением атомных уровней энергии

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	13.6 (11.5)	11.6 (11.9)	10.7 (12.8)	10.3 (13.1)	9.9 (13.4)
Cl	9.4 (6.8)	8.5 (7.2)	8.4 (8.1)	8.2 (8.4)	8.3 (8.8)
Br	7.6 (5.7)	7.5 (6.1)	7.4 (7.0)	7.4 (7.3)	7.3 (7.6)
I	— (4.5)	— (4.8)	6.0 (5.8)	6.1 (6.0)	6.2 (6.4)

Показаны ширина запрещенной зоны и разность $E(s, \text{катиона}) - E(p, \text{анион})$ для щелочных галогенидов

Важность запрещенной зоны: материалы для солнечной энергетики

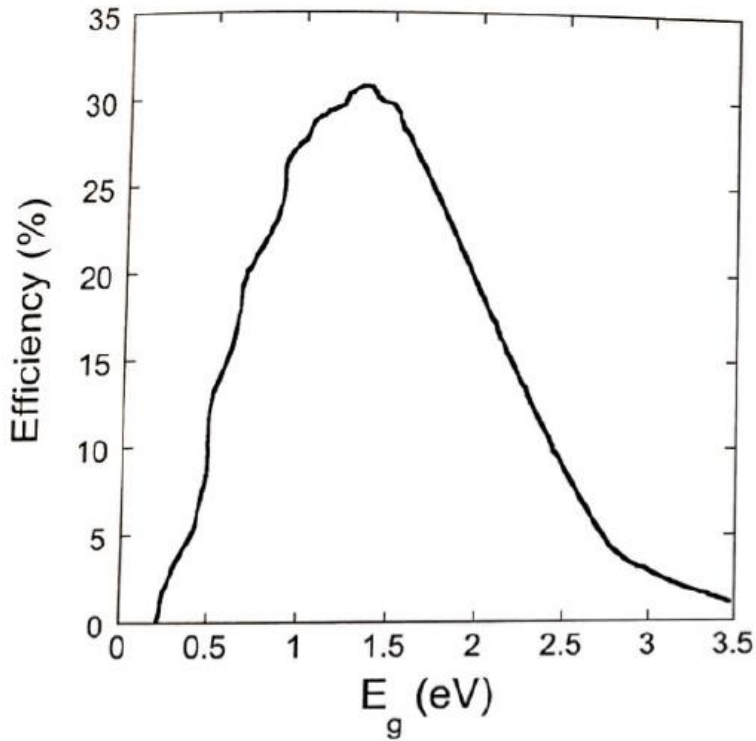


Fig. 8.15 Ideal solar cell efficiency at 300 K plotted as a function of semiconductor band gap. Minor irregularities are caused by atmospheric absorption.

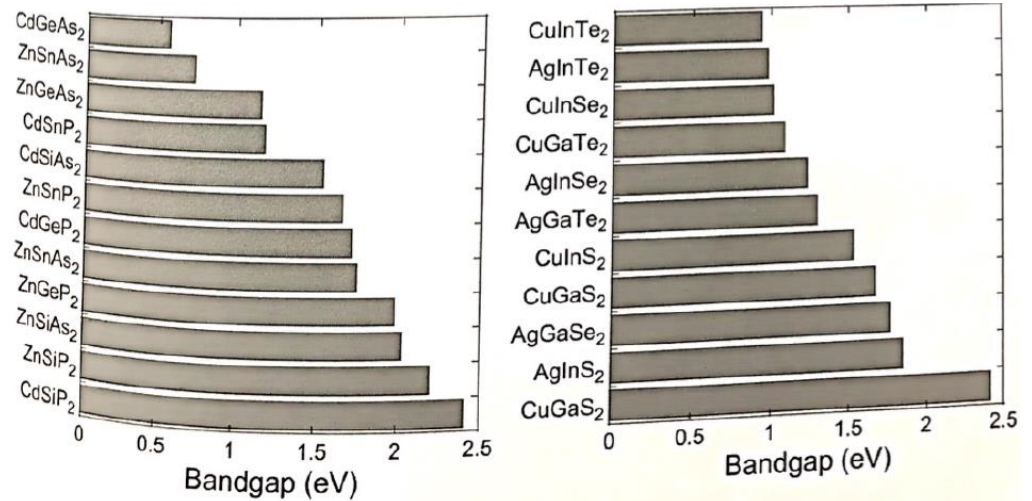


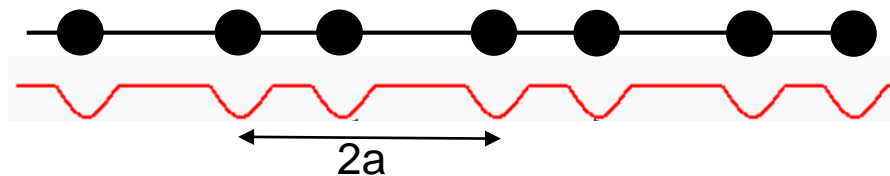
Fig. 8.16 Energy gaps of two families of compound semiconductors for possible use in photovoltaic energy conversion.

Предел Шокли-Квайссера: КПД преобразования солнечной энергии 33% (требуется прямая запрещенная зона 1,34 эВ).

Использование двух прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 1,56 и 0,94 эВ позволяет повысить КПД до 50%!

Пайерлсовское искажение: теория

Димеризованная 1D решетка атомов

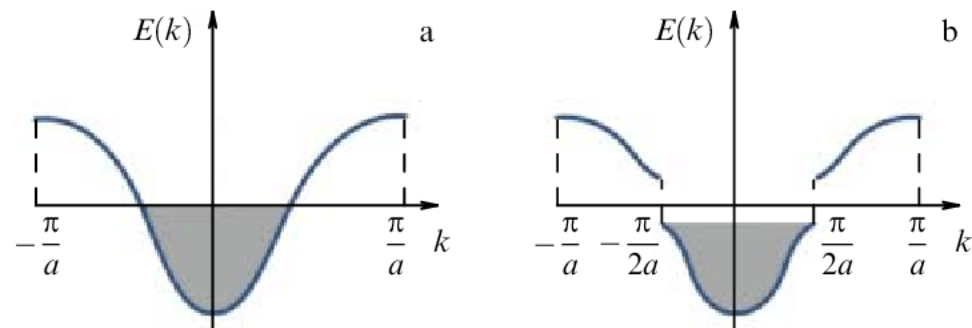


Ионный потенциал в димеризованной 1D структуре

Для наполовину заполненных зон это приводит к димеризации. Важным моментом – если образуются пары атомов, то кристалл имеет новый период решетки, $2a$ вместо a .



Периодический потенциал вследствие смещения атомов теперь имеет ненулевую составляющую с ненулевым матричным элементом между состояниями $k=\pm\pi/2a$, и теперь зона Бриллюэна имеет границы $\pm kF$ ($kF = \pi/2a$) и открывается запрещенная зона на E_F .



Теорема Пайерлса:

Однородная периодическая цепочка атомов с одним электроном на атом нестабильна

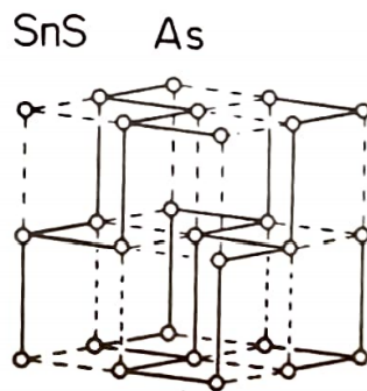
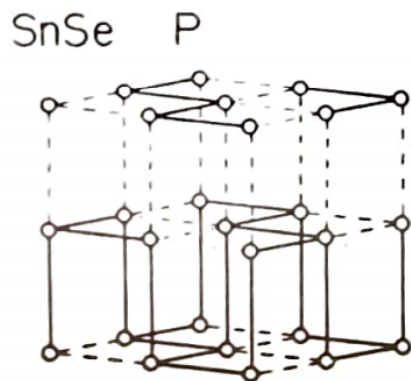
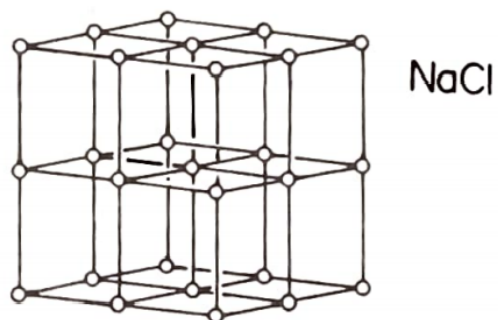


Для 1D систем затраты энергии на искажение всегда ниже, чем выигрыш в электронной энергии, что делает искажение выгодным.



Пайерлсовские искажения: 3D

Для 3D кристаллов ситуация усложняется, хотя многие идеи по-прежнему применимы. Здесь атомные плоскости отражают электронные волны, и 3D пространство импульсов разделено на зоны Бриллюэна, причем между на плоскостях происходит разрыв энергий.



В 3D такое же искажение Пейерлса существует и для других частично заполненных энергетических зон, помимо наполовину заполненных: для заполненных на четверть зон мы получим тетрамеризацию, для заполненных на $1/3$ зон-тримеризацию и т.д.

Пайерлсовские искажения: применения

- CsW_2O_6 - немагнитный диэлектрик в низкотемпературной фазе (ниже 210 K)
- Тиошпинель CuIr_2S_4 имеет переход металл-изолятор при 230 K с резким снижением электропроводности при охлаждении, сопровождающимся потерей локальных магнитных моментов.
- Шпинель MgTi_2O_4 претерпевает переход металл-изолятор при охлаждении ниже 260 K.

Терморезистор



Резистор



Устройства для записи и хранения информации



P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, 31 Y. Koyama, Y.-S. Hor, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, Nature 416, 155 (2002), ISSN 0028-0836

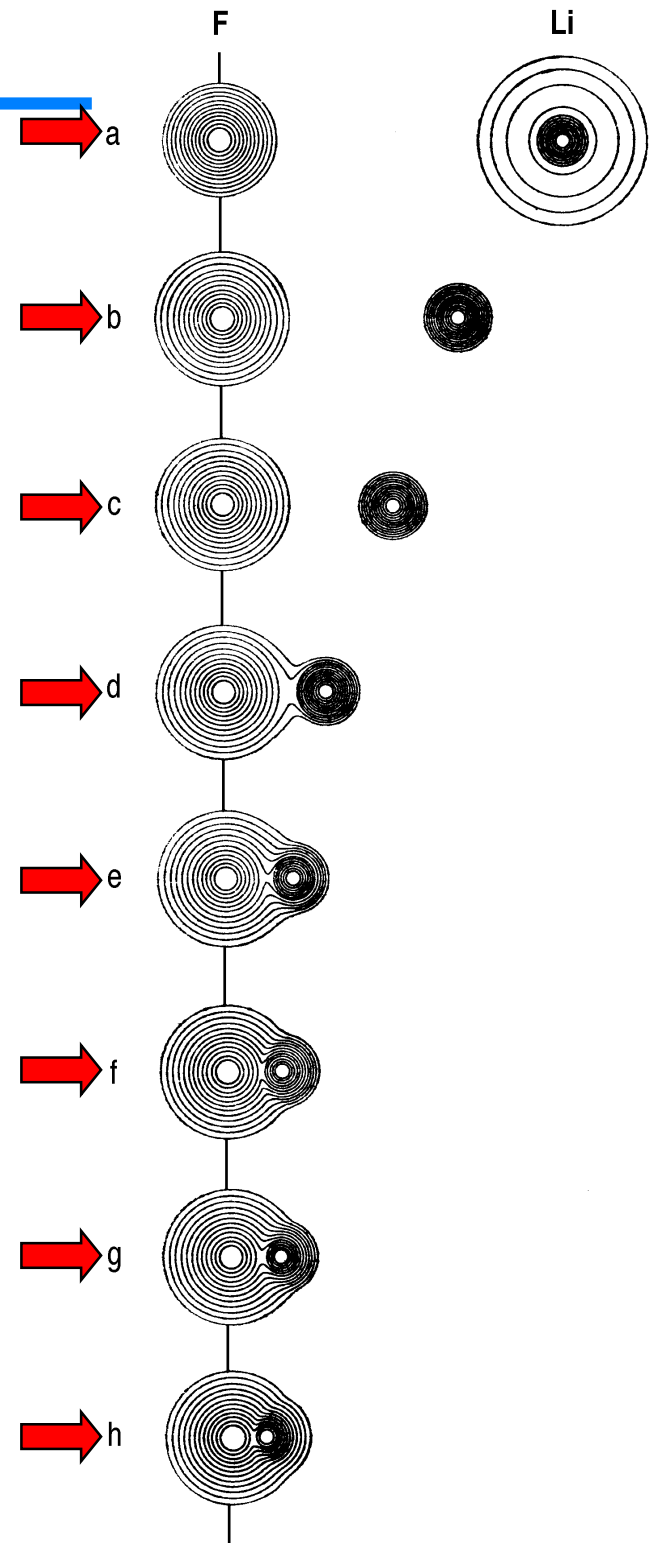
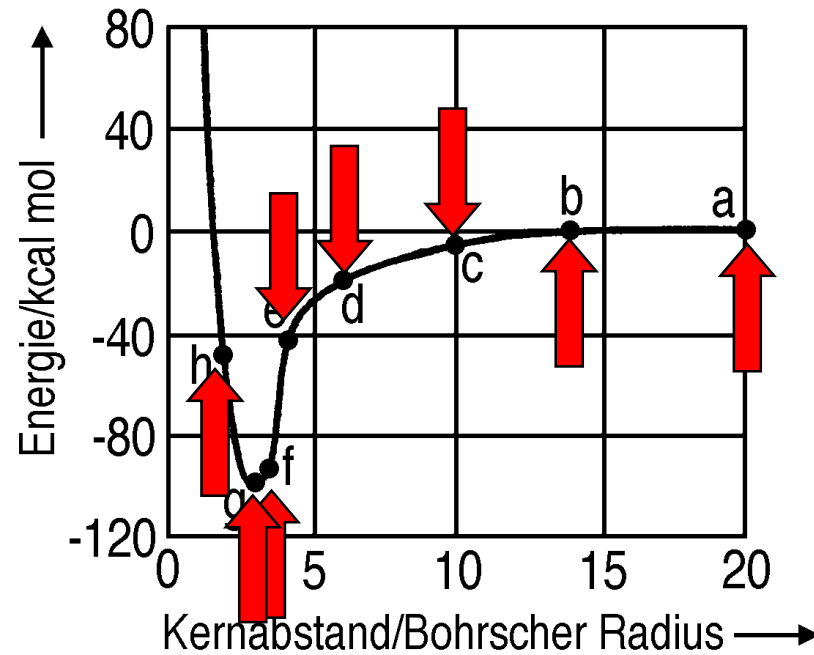
D. I. Khomskii and T. Mizokawa, Physical Review Letters 94, 156402 (2005)

D. Hirai, M. Bremholm, J. M. Allred, J. Krizan, L. M. Schoop, Q. Huang, J. Tao, and R. J. Cava, Phys. Rev. Lett. 110, 166402 (2013), ISSN 00319007

Типы химической связи

(кроме ковалентной связи)

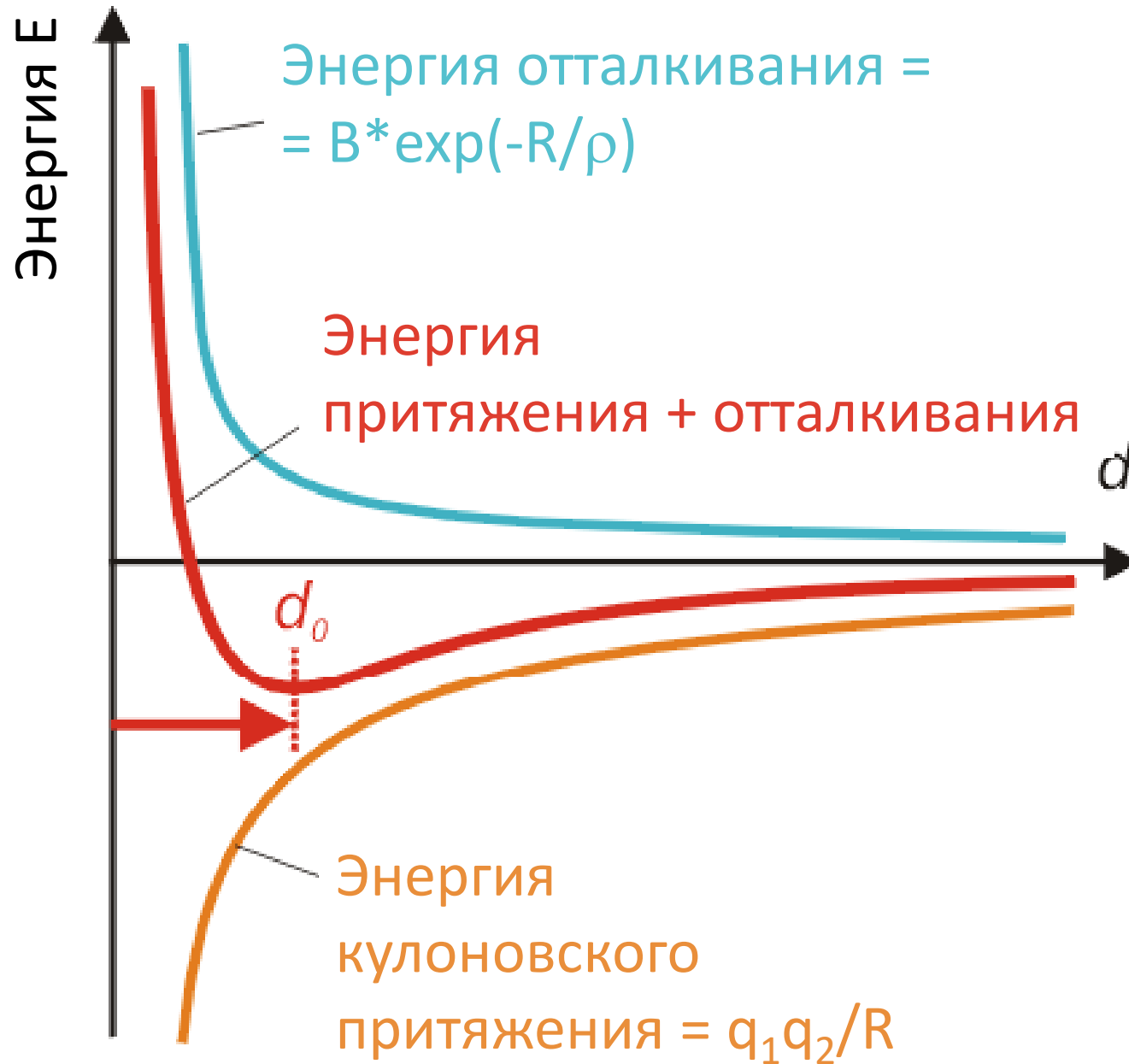
Ионная связь



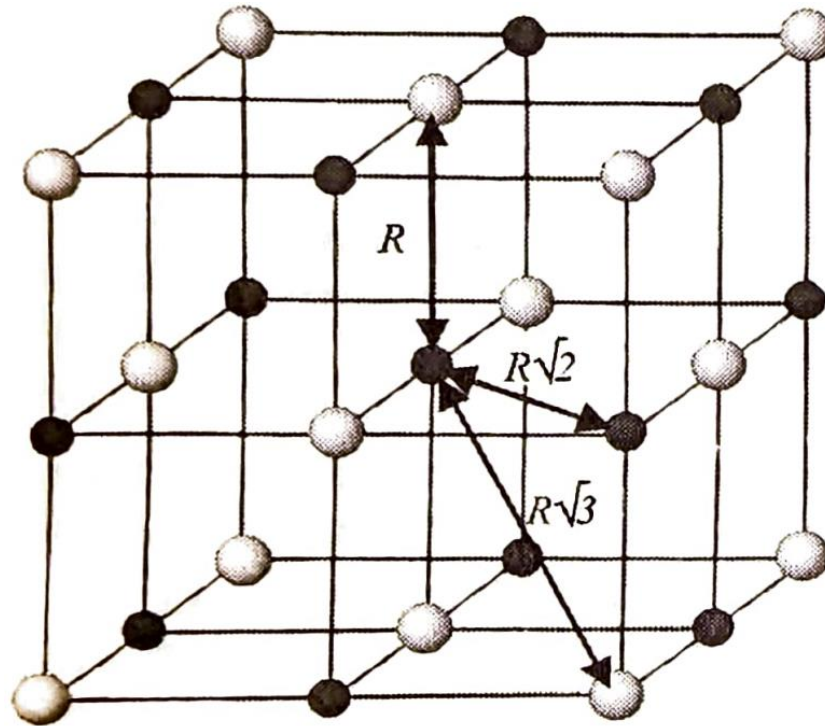
Справа: Электронная плотность LiF.

Слева: Энергия как функция от расстояния Li-F.

Ионная связь



Кулоновские взаимодействия являются
дальнодействующими. Трудно суммировать!
Пример структуры NaCl.



$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

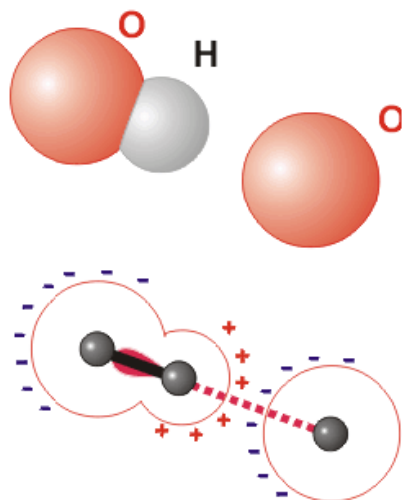
Этот ряд условно сходится.
Для его расчета необходимы
специальные методы
(например, метод Эвальда).

Число A называется
постоянной Маделунга

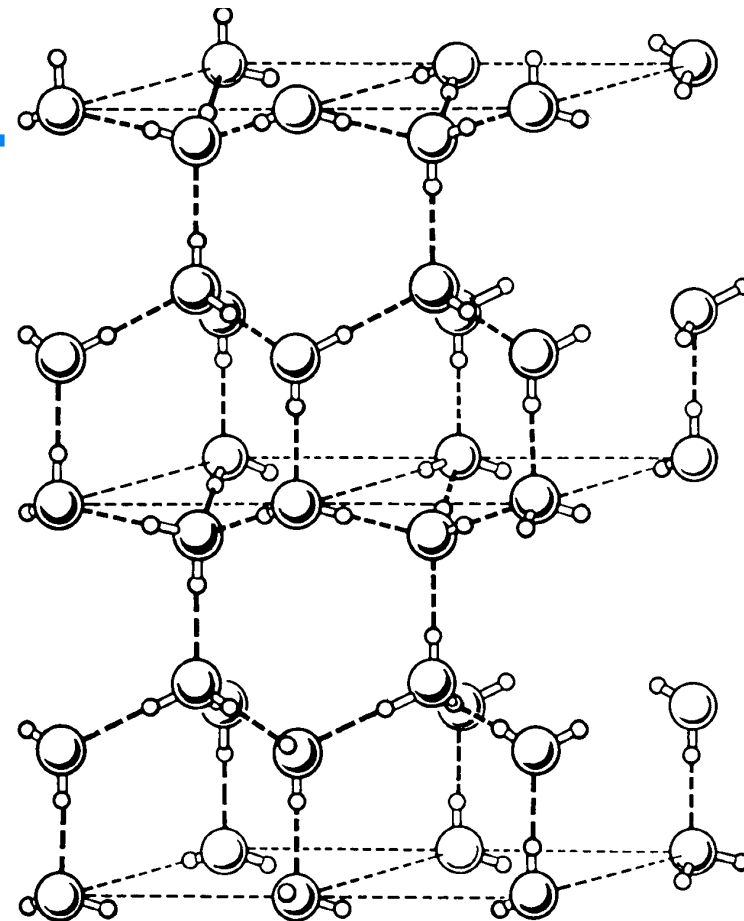
Ионная связь

	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO
d_{12}	0.231	0.279	0.294	0.318	0.211	0.241
z_1z_2	-1	-1	-1	-1	-4	-4
Температура плавления, °С	988	801	740	660	2852	2614
Температура кипения, °С	1695	1441	1393	1300	3600	2850
Твердость по Моосу	3	2	1.5	1	6	4.5

Водородная связь

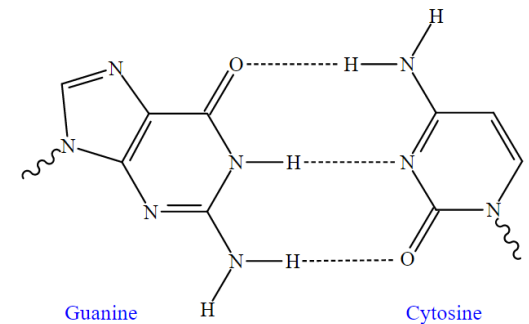
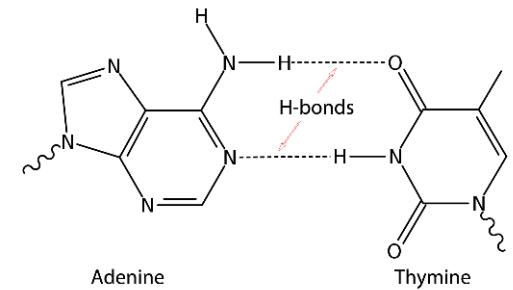
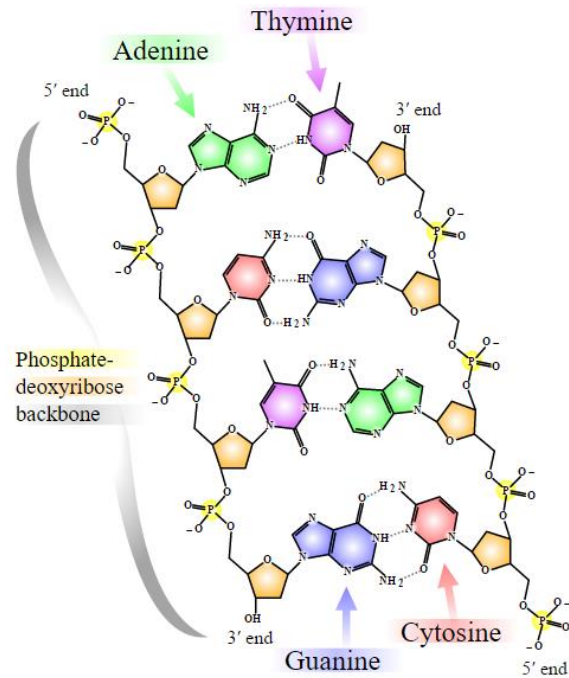
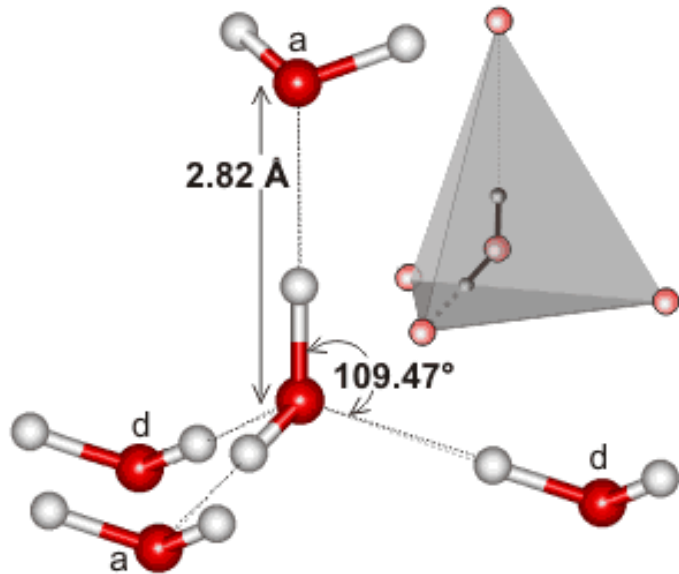


Особый случай
ионно-ковалентной связи



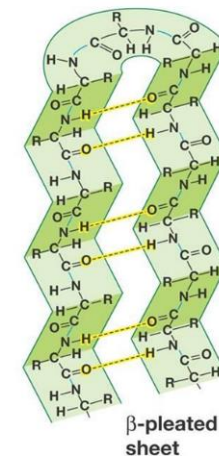
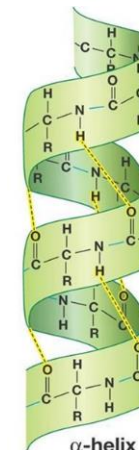
	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-48	-63	-83	0
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-4	-43	-62	100

Водородная связь – ионно-ковалентная связь между атомом Н одной молекулы и атомом О (или другим электроотрицательным атомом другой молекулы)



Энергия

- F –H ... F (38.6 ккал/моль)
- O –H ... N (6.9 ккал/моль)
- O –H ... O (5.0 ккал/моль)
- N –H ... N (3.1 ккал/моль)
- N –H ... O (1.9 ккал/моль)



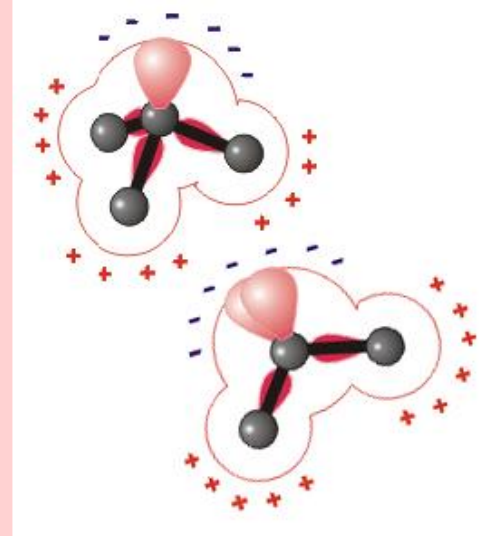
Ван-дер-ваальсовы связи

Диполь – дипольные взаимодействия:

Между постоянными дипольными моментами молекул.

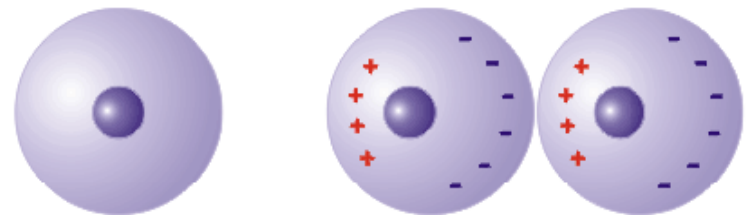
Диполь – индуцированный диполь взаимодействия:

Между постоянным диполем одной молекулы и индуцированным диполем другой молекулы.



Индуцированный диполь – индуцированный диполь взаимодействия (дисперсионные взаимодействия):

Взаимодействия между мгновенными дипольными моментами. Всегда приводят к притяжению. Определяются поляризуемостью молекул.



Ван-дер-ваальсовы связи

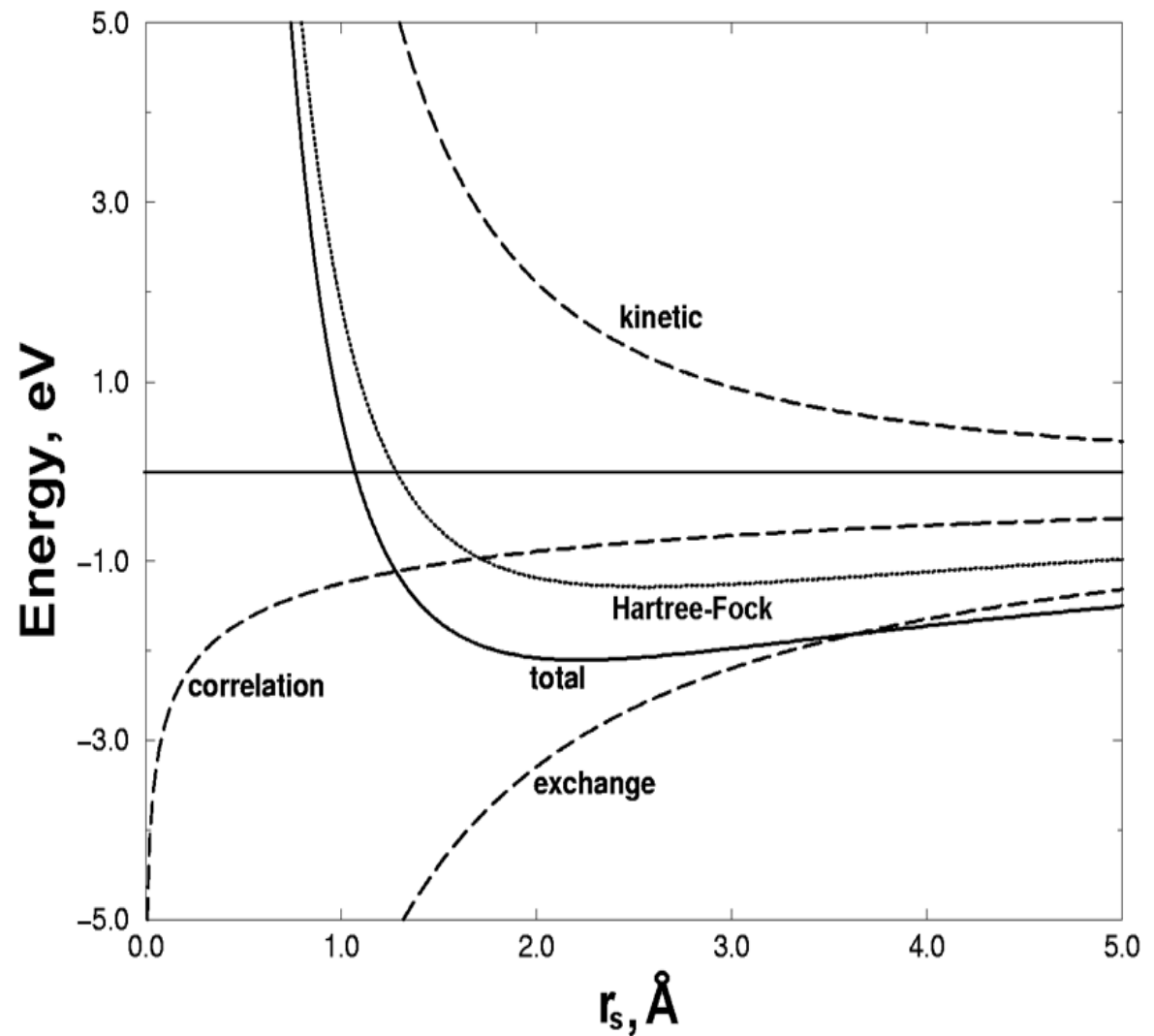
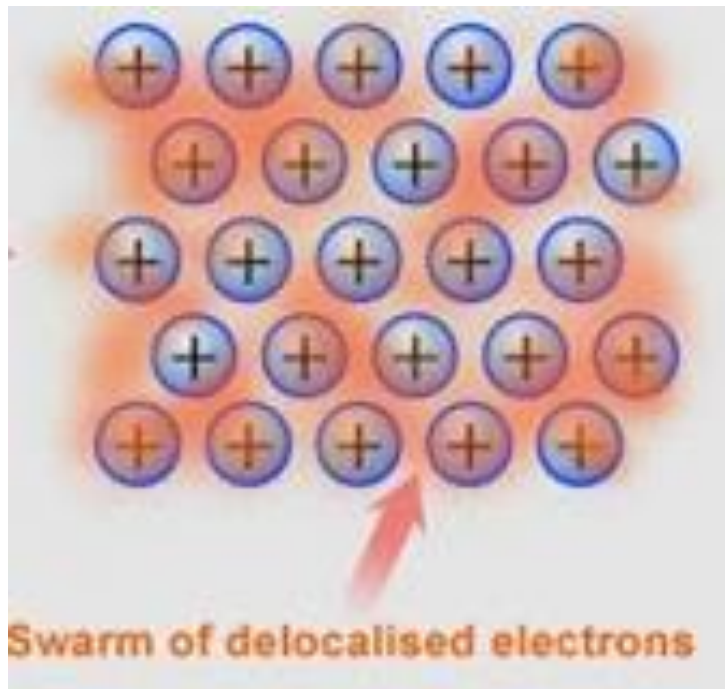
	Диполь – диполь	Индукционная	Дисперсионная
Ar	0	0	-8.50 кДж/моль
HCl	-3.31	-1.00	-16.83 кДж/моль
HI	-0.04	-0.13	-25.88 кДж/моль

Формула Лондона для дисперсионной энергии:

$$E_{AB}^{\text{disp}} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

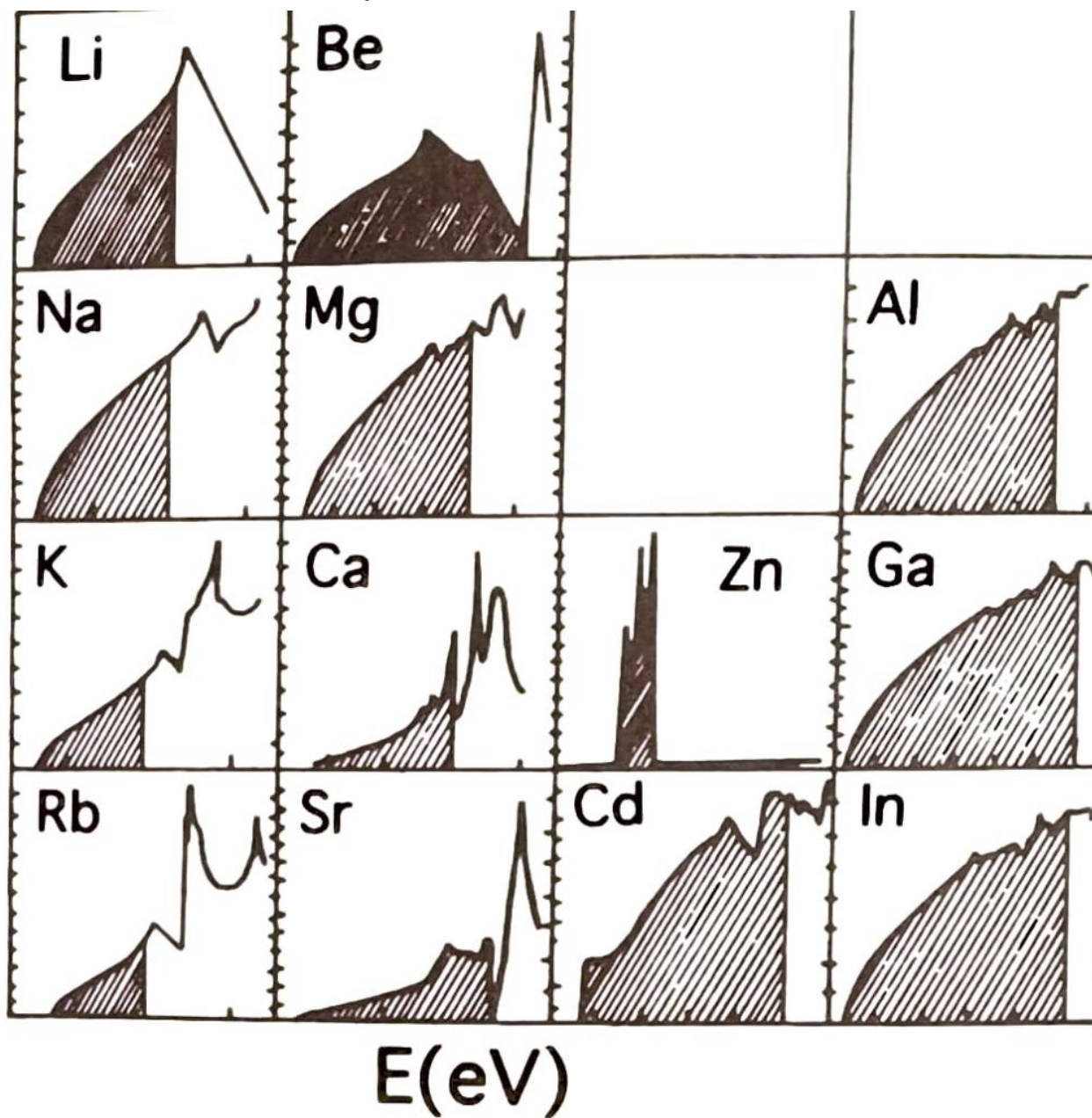
I_A и I_B - потенциалы ионизации атомов А и В, α_A и α_B – их поляризуемости

Металлическая связь: ионные остовы + электронный газ

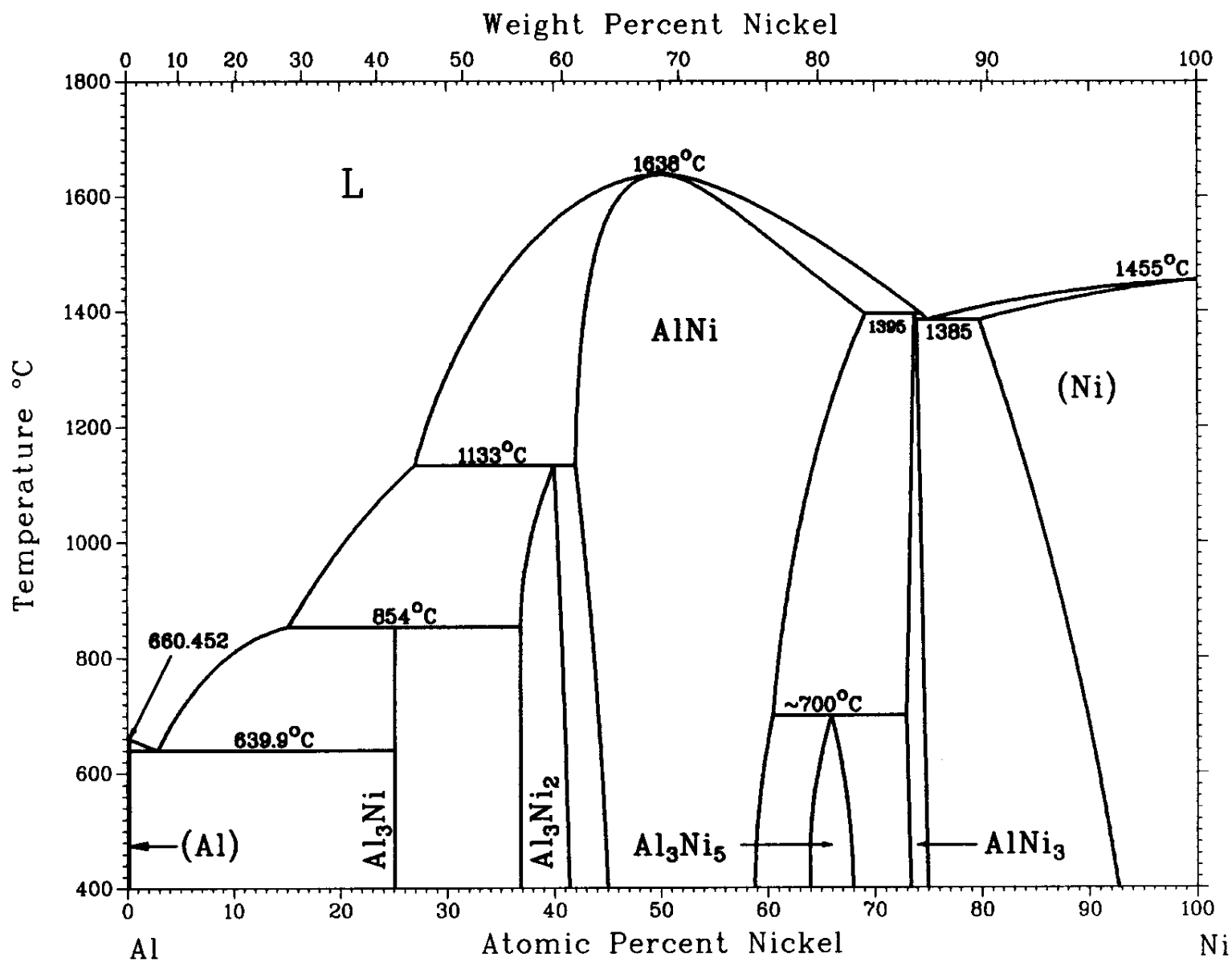


r_s - радиус Вигнера-Зейтца (радиус сферы, содержащей 1 электрон)

Электронные плотности состояний некоторых металлов похожи на плотность состояний свободных электронов ($\sim E^{1/2}$)

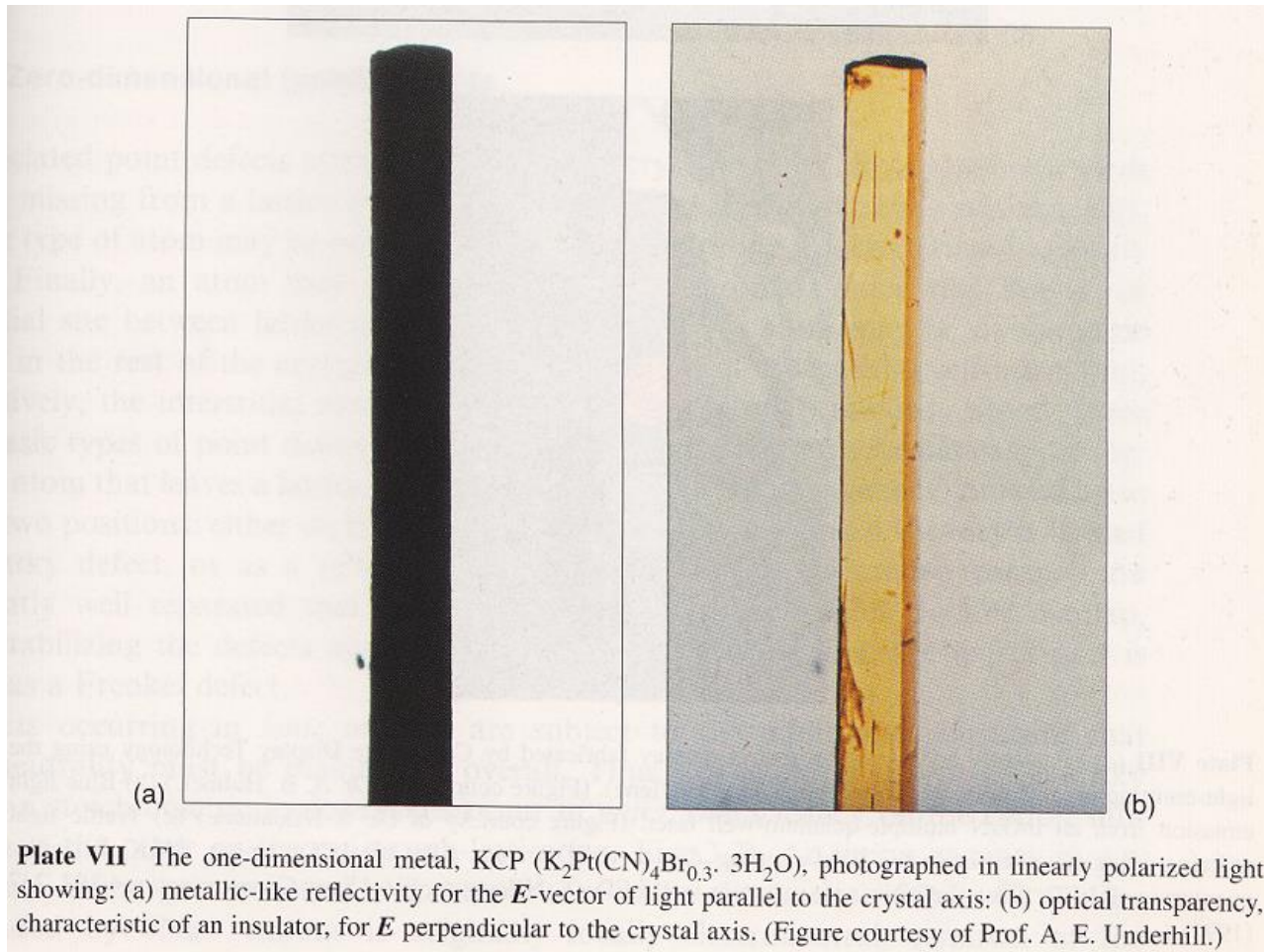


Интерметаллиды часто имеют “странную” стехиометрию

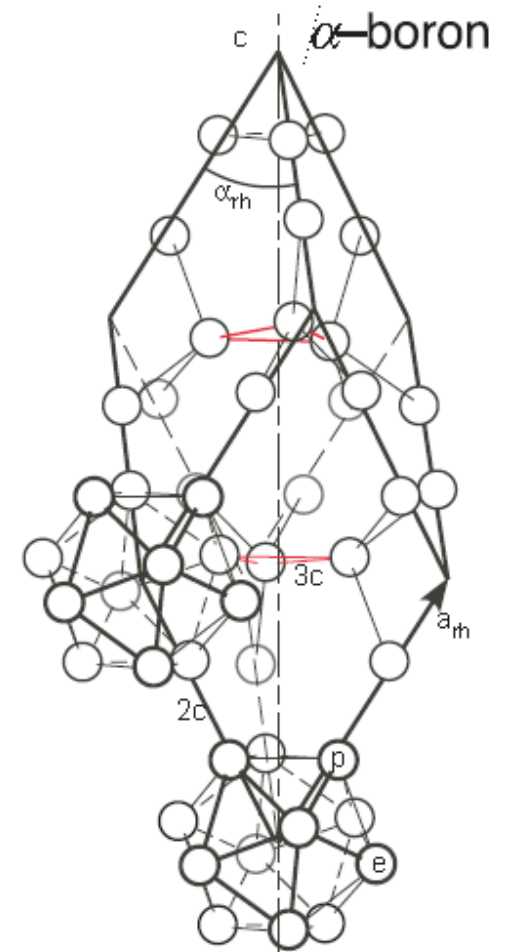


Существует ли металлическая связь?

- Л. Полинг: металлическая связь = многоцентровая ковалентная связь

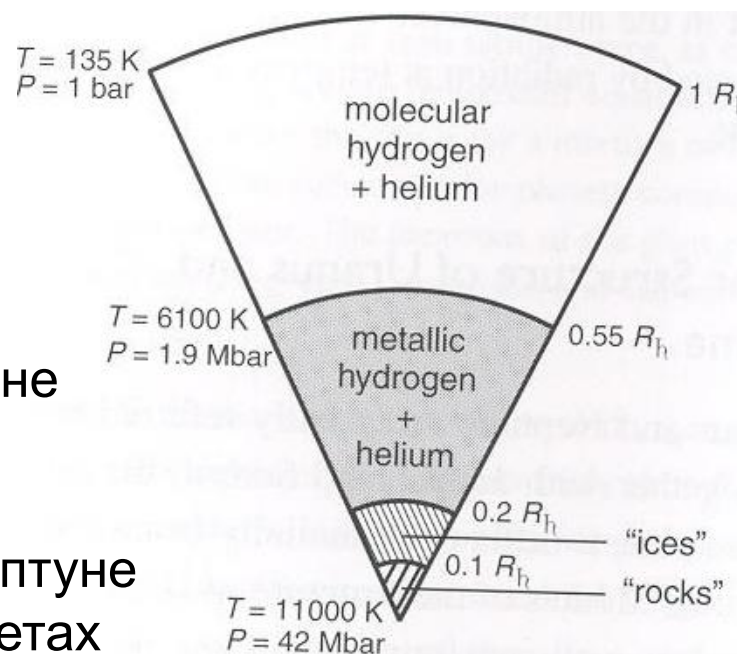
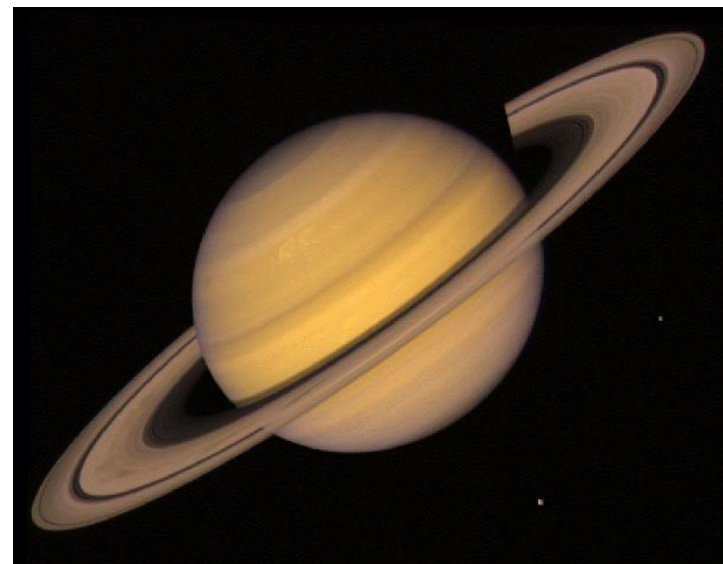
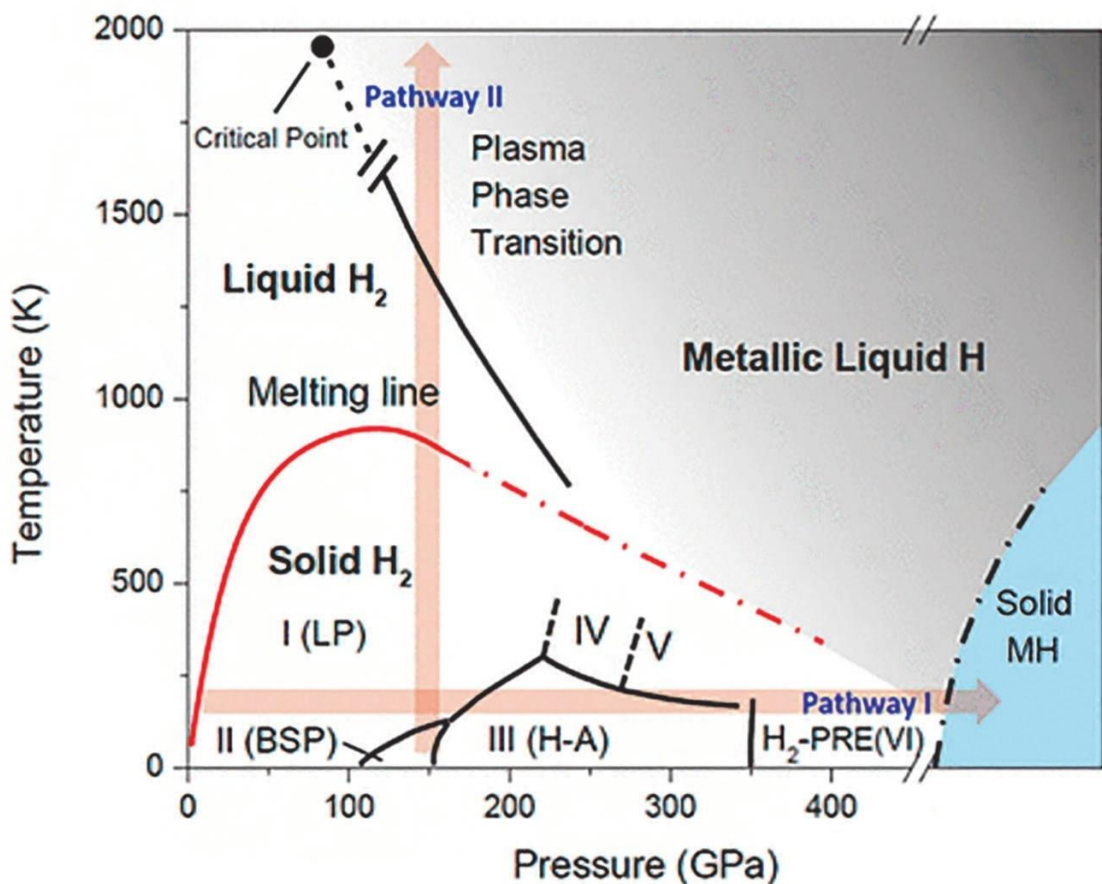


Существуют 1D-металлы!



Некоторые неметаллы имеют делокализованные электронные распределения

Переходы металл-диэлектрик в природе



- Металлический водород в Юпитере и Сатурне
- Планетные магнитные поля
- „Гелиевый дождь“ в Сатурне
- Возможная металлизация H₂O в Уране и Нептуне
- Металлический SiO₂ в гигантских (экзо)планетах

Критерии перехода металл-диэлектрик

Критерий Гольдхаммера-Герцфельда

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V}$$

n показатель преломления

R мольная рефракция $\frac{4}{3} \pi N \alpha$

V мольный объем $1/\rho$

Критерий Мотта

$$n_c^{1/3} a_H^* \sim 0.25,$$

n_c – Критическая плотность носителей
вблизи E_F

a_H^* – Боровский радиус электрона

Минимальная металлическая проводимость

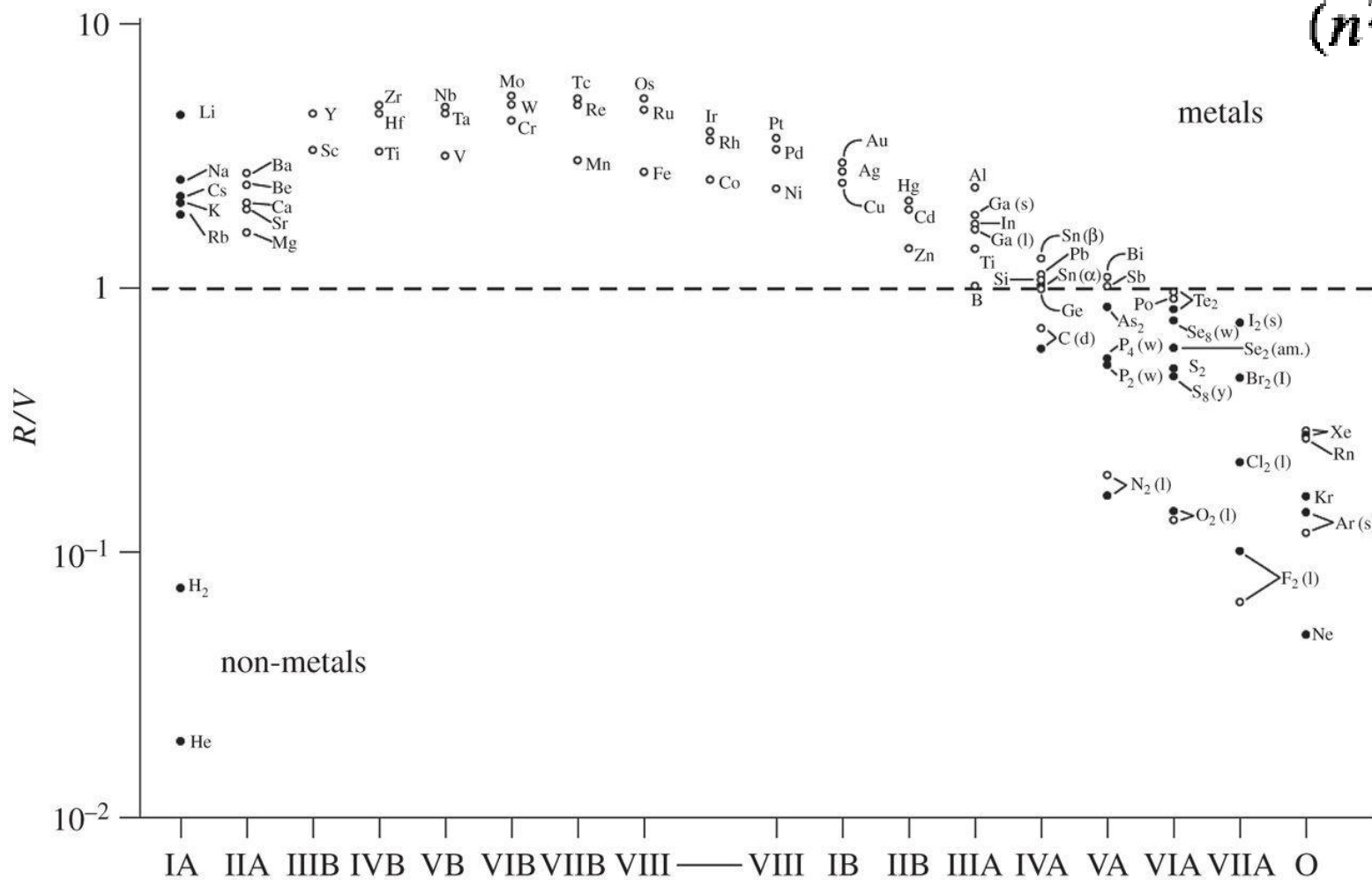
$$\sigma_{\min} = C_{\text{Mott}} \left(\frac{e^2}{h} \right) n_c^{1/3}$$

C_{Mott} константа, включающая
беспорядок

Критерий Гольдхаммера-Герцфельда: металлизация как поляризационная катастрофа

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V}$$

$$R = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$



Поляризуемость нейтральных атомов

Periodic Table with Atomic Number, Element Symbol, and Computed Polarizability																	
1 H 0.09																	2 He 0.02
3 Li 9.10	4 Be 1.34											5 B 1.51	6 C 0.73	7 N 0.52	8 O 0.54	9 F 0.46	10 Ne 0.43
11 Na 11.80	12 Mg 3.18	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 5.23	14 Si 2.19	15 P 1.34	16 S 1.30	17 Cl 1.02	18 Ar 0.91
19 K 19.69	20 Ca 6.22	21 Sc 5.09	22 Ti 4.49	23 V 4.48	24 Cr 4.33	25 Mn 3.48	26 Fe 3.07	27 Co 3.01	28 Ni 3.12	29 Cu 3.01	30 Zn 2.24	31 Ga 4.47	32 Ge 2.55	33 As 1.97	34 Se 1.90	35 Br 1.67	36 Kr 1.56
37 Rb 22.14	38 Sr 7.60	39 Y 5.57	40 Zr 4.63	41 Nb 4.45	42 Mo 4.08	43 Tc 3.80	44 Ru 3.64	45 Rh 3.49	46 Pd 2.87	47 Ag 3.29	48 Cd 2.54	49 In 5.01	50 Sn 3.02	51 Sb 2.37	52 Te 2.22	53 I 1.97	54 Xe 1.82
55 Cs 26.99	56 Ba 11.07	57–71	72 Hf 3.19	73 Ta 2.47	74 W 2.40	75 Re 2.40	76 Os 2.15	77 Ir 2.05	78 Pt 2.05	79 Au 2.00	80 Hg 1.85	81 Tl 7.00	82 Pb 4.16	83 Bi 4.04	84 Po 2.98	85 At 2.40	86 Rn 2.11

Граница между металлами и неметаллами в таблице Менделеева

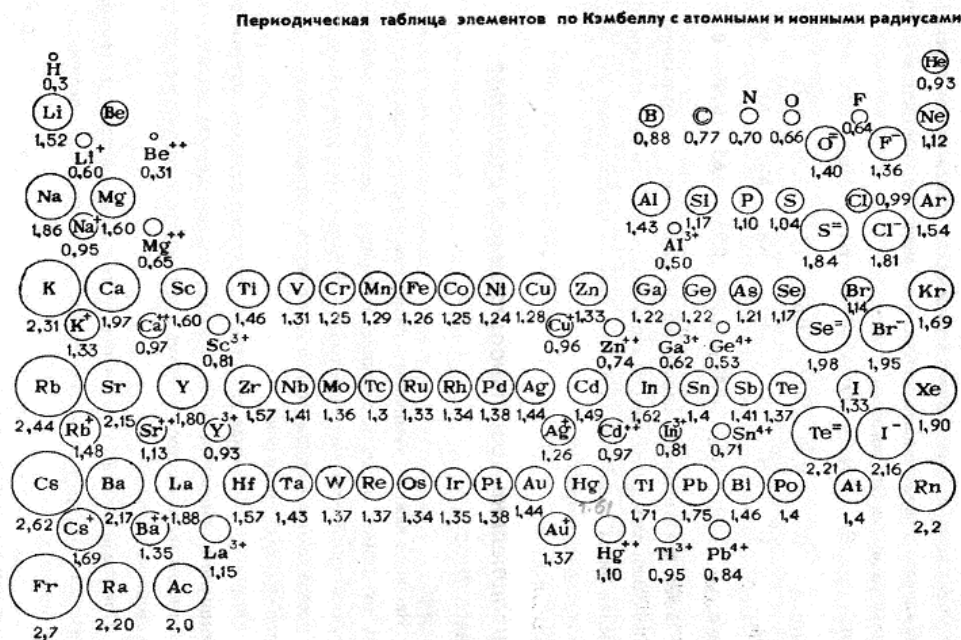
Металлические структуры												Атомные структуры		Молекулярные структуры			
												B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Ac**															

* Лантаноиды: Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

** Актиниды: Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw

Основные свойства атомов: радиус, электроотрицательность, поляризуемость

Рис. 7. Таблица Камбелла.



H																	He
2.20																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16	1.9	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.1	2.66	2.60
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89		1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	1.62	2.33	2.02	2.0	2.2	2.2
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
0.7	0.9																
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	1.1	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.2	1.1	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27		
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
	1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.13	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		

Электроотрицательность: мера способности атома смещать к себе электроны других атомов.

Атомный (ионный) радиус: радиус сферы, в которой находится 95% электронов атома (иона).

Теряя электроны, атомы уменьшаются:
 $R_{ion}(A^+) < R_{cov}(A) < R_{met}(A) < R_{vdW}(A) < R_{ion}(A^-)$

Поляризуемость α : мера деформации d электронной плотности атома во внешнем электрическом поле E: $d = \alpha E$. Чем больше атом, тем он более поляризуем.

Table 9.2 Polarizabilities for cations and anions found in low-permittivity oxides and fluorides (Shannon 1993)

Anions	Cations
F^- 1.63 Å ³	B^{3+} 0.05 Å ³
O^{2-} 2.01	Be^{2+} 0.3
OH^- 2.18	Si^{4+} 0.85
	Al^{3+} 0.29
	Mg^{2+} 1.31
	Fe^{2+} 2.22
	Ca^{2+} 3.15

Электроотрицательность: самое важное свойство атома

Электроотрицательность X по Полингу:

$$D_{AB} = 1/2(D_{AA}+D_{BB})+\Delta X^2$$

X – относительно F ($X_F=4$), в единицах эВ^{1/2}.

Электроотрицательность X по Оганову ☺ :

$$D_{AB} = 1/2(D_{AA}+D_{BB})*[1+\Delta X^2]$$

X – относительно F ($X_F=4$), безразмерная величина

Электроотрицательность X по Малликену:

$$X_A = (I_A+A_A)/2,$$

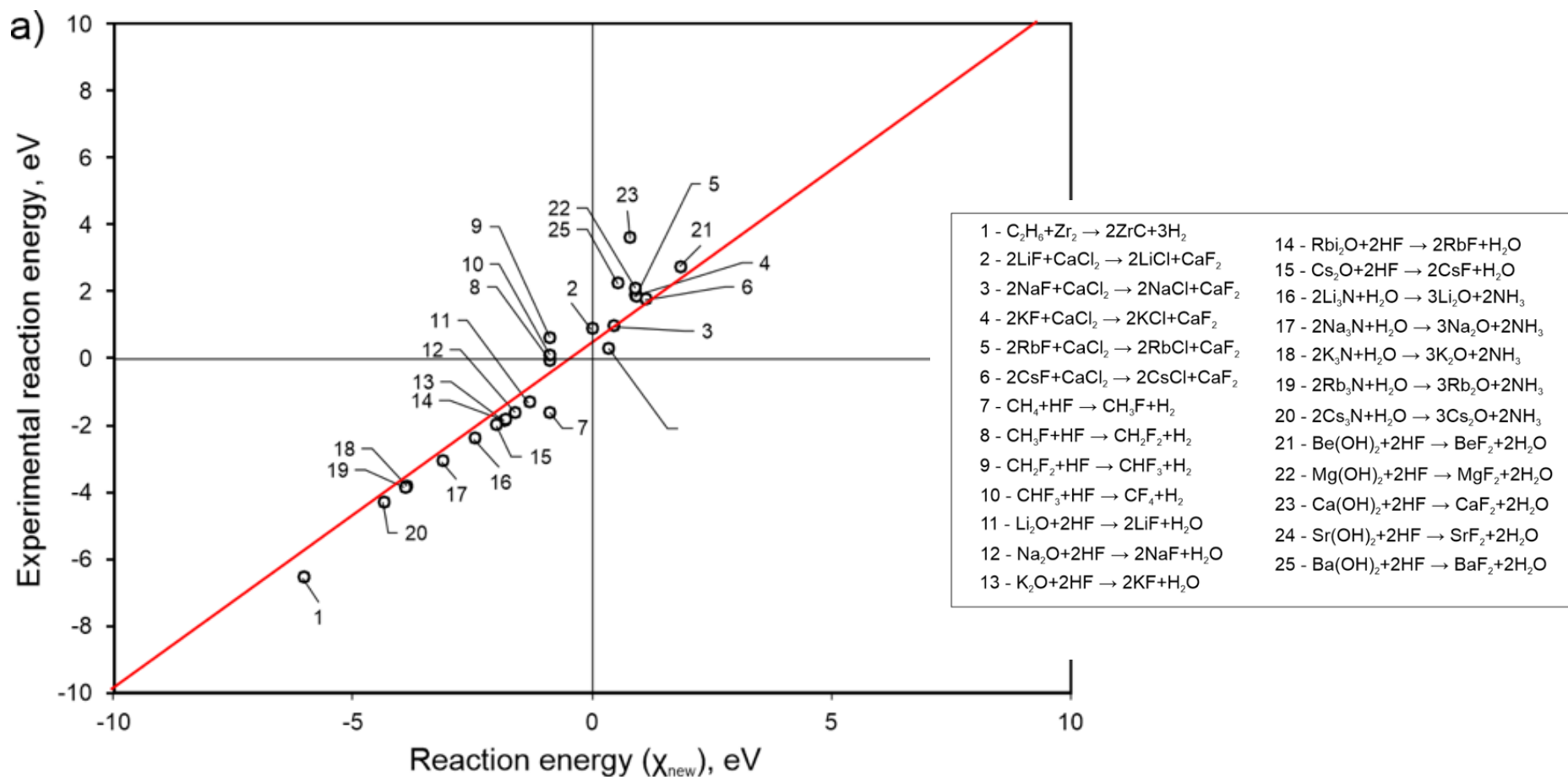
где I и A это потенциал ионизации и сродство к электрону.

X – абсолютная, в единицах эВ.

Физ.смысл – химический потенциал электрона в атоме!

(Малликеновская электроотрицательность поверхности кристалла – это работа выхода электрона!)

От электроотрицательностей - к термохимии!



- Полинговская формула плохо предсказывает энтальпии реакций.
- Наши электроотрицательности (Tantardini, Oganov, 2021) хорошо предсказывают энтальпии реакций – в отличие от полинговских.

Ширина запрещенной зоны Δ_g (а также характер связи) связаны с цветом

- Видимый свет – от красного (1.8 eV) до фиолетового (3.1 эВ).
- $\Delta_g \sim 1.8$ эВ означает, что весь свет, кроме красного, поглощается. Материал будет красным.
- $\Delta_g > 3.1$ эВ означает, что материал будет бесцветным (пропускает весь свет). $\Delta_g < 1.8$ эВ – весь свет поглощается.

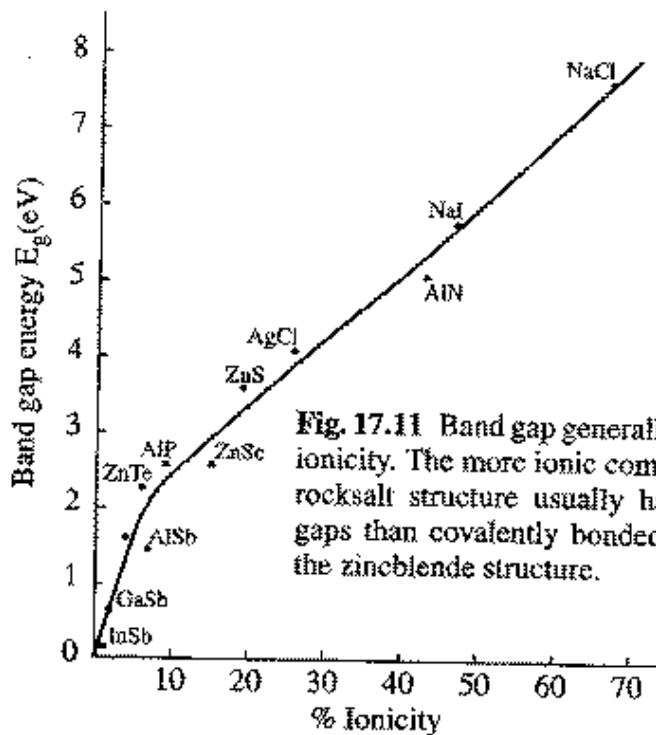
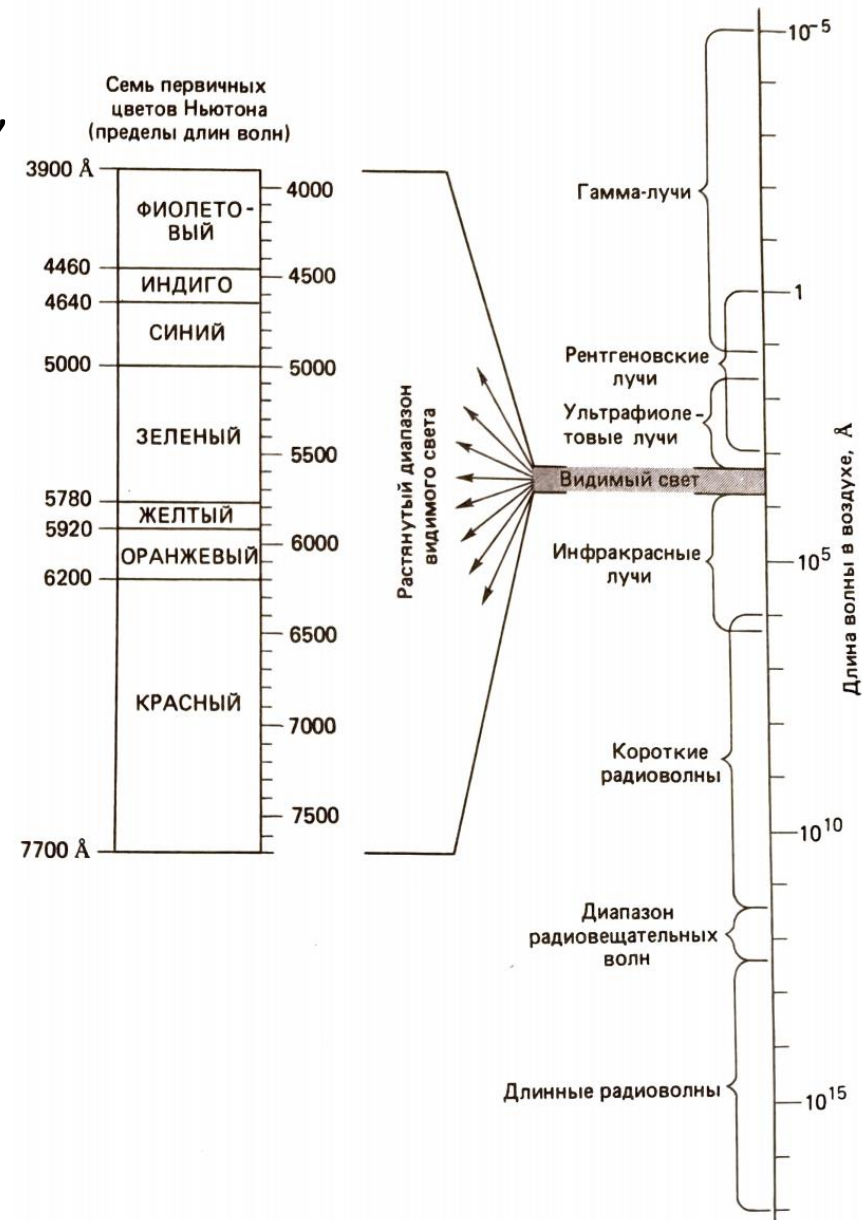
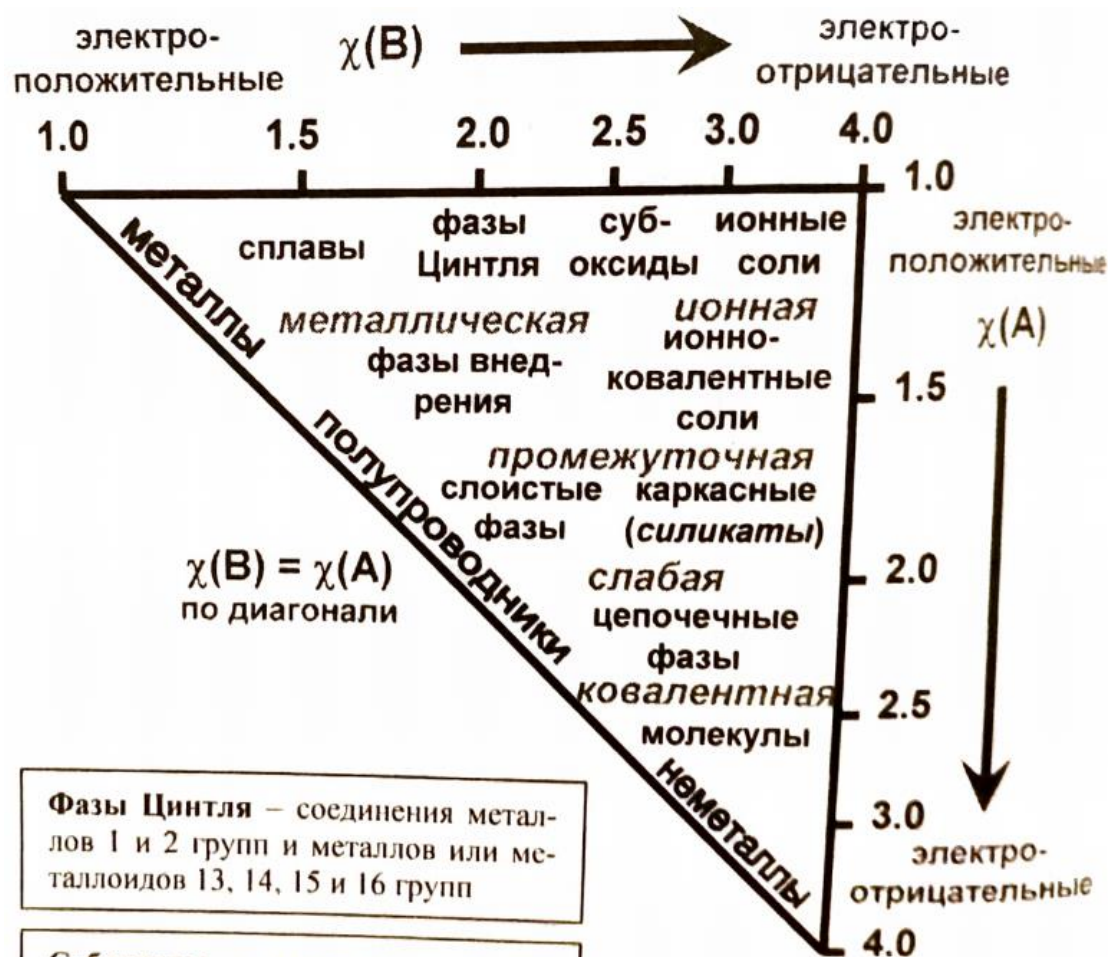


Fig. 17.11 Band gap generally increases with ionicity. The more ionic compounds with the rocksalt structure usually have wider band gaps than covalently bonded materials with the zincblende structure.



Электроотрицательность определяет характер химической связи, а также возможные составы и структуры



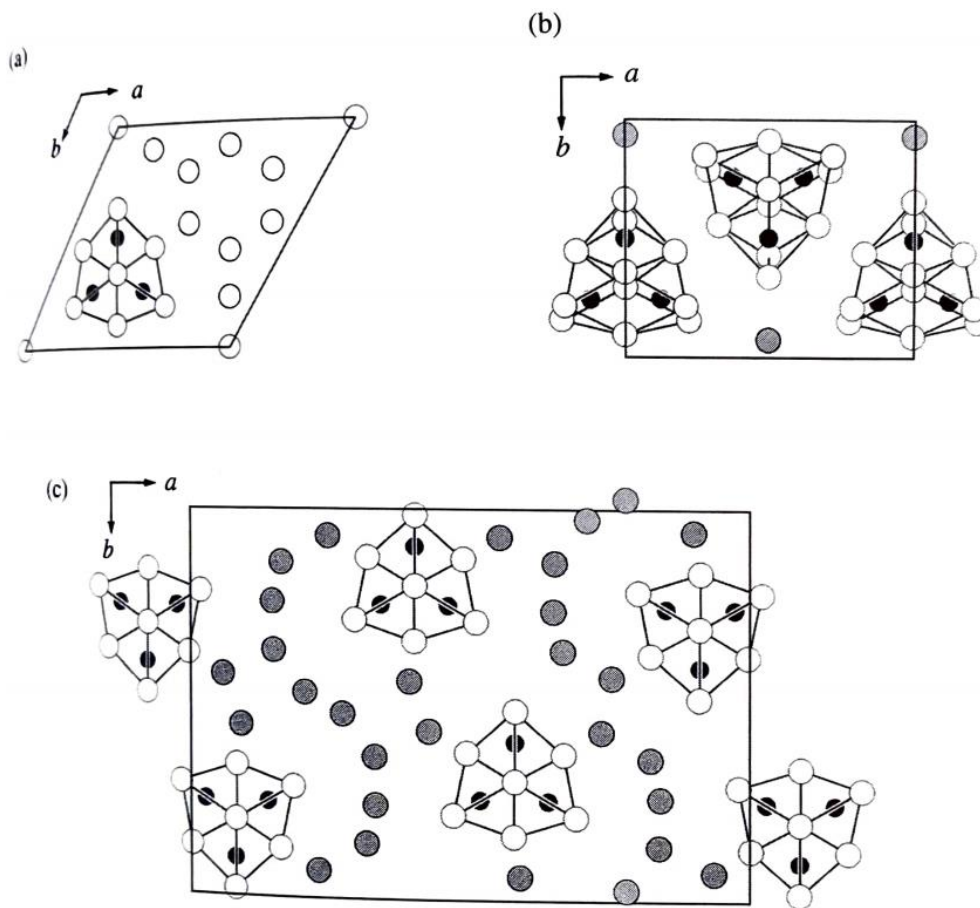
Фазы Цинтля – соединения металлов 1 и 2 групп и металлов или металлоидов 13, 14, 15 и 16 групп

Субоксиды – класс оксидов, где элемент находится в избытке по сравнению с «нормальными» оксидами, например, C_3O_2 , B_6O , Rb_9O_2

Слабая связь – невалентная связь (ван-дер-ваальсова, водородная, π - π связь и др.)

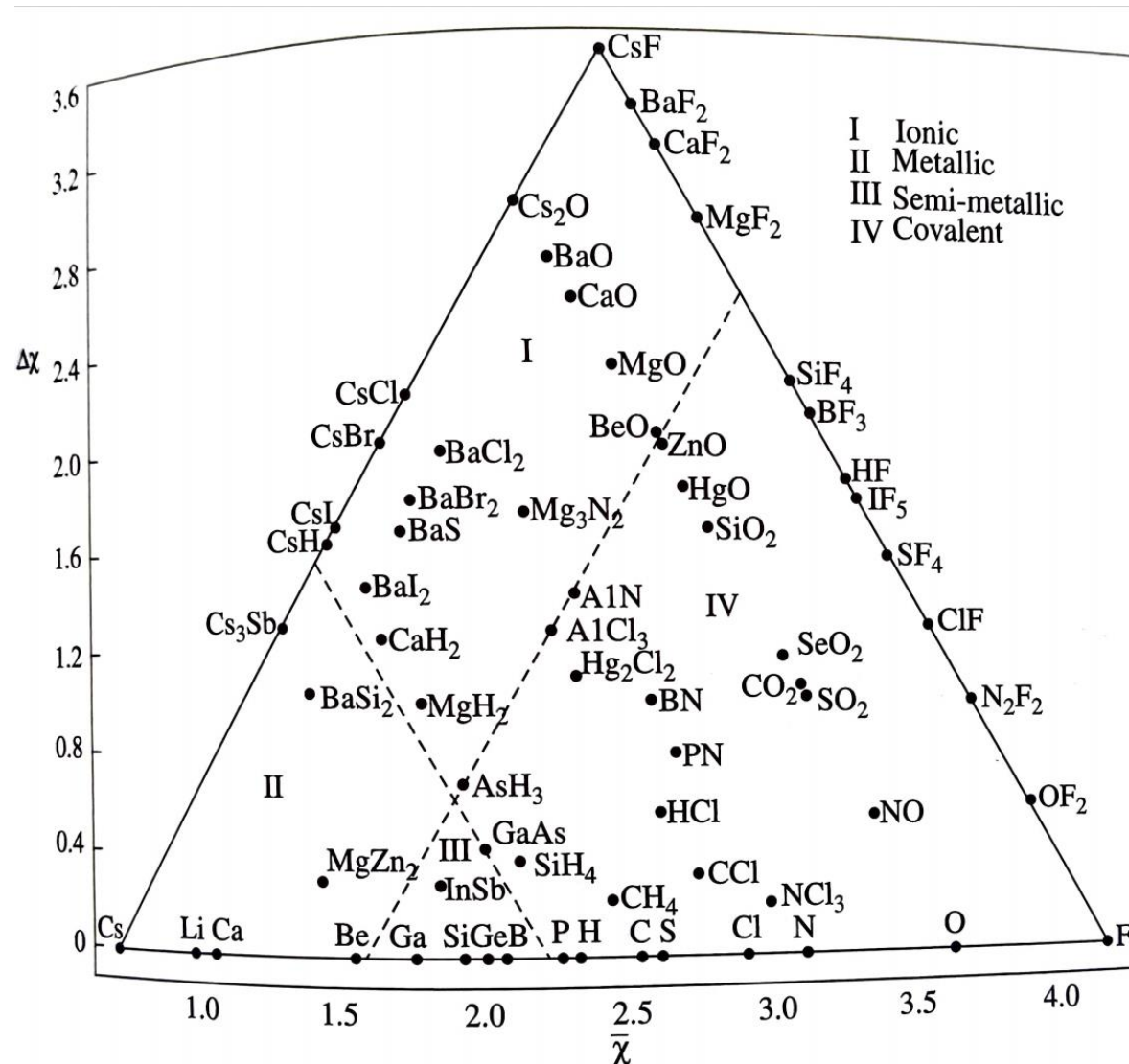
Отступление: кратко о субоксидах

- Примеры субоксидов: V_6O , Zr_3O , Zr_6O , Rb_9O_2 , TiO .



Структуры некоторых субоксидов: (a) $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}$, (b) $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Rb}$, (c) $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Rb}_7$

Электроотрицательность определяет характер химической связи, а также возможные составы и структуры



Модель Миедемы: прогнозирование образования сплавов по атомным свойствам

Простейшая модель Миедемы (1975):

$$\Delta H = -A(\Delta\varphi^*)^2 + B(\Delta n_{ws}^{1/3})^2,$$

где A и B константы, φ^* и n_{ws} энергии выхода электронов (~электроотрицательности) и средние электронные плотности.

	φ^* (Volt)	$n_{ws}^{1/3}$	$V_m^{2/3}$ (cm ²)		φ^* (Volt)	$n_{ws}^{1/3}$	$V_m^{2/3}$ (cm ²)
Sc	3.25	1.27	6.1	Li	2.85	0.98	5.5
Ti	3.65	1.47	4.8	Na	2.70	0.82	8.3
V	4.25	1.64	4.1	K	2.25	0.65	12.8
Cr	4.65	1.73	3.7	Rb	2.10	0.60	14.6
Mn	4.45	1.61	3.8	Cs	1.95	0.55	16.8
Fe	4.93	1.77	3.7	Cu	4.55	1.47	3.7
Co	5.10	1.75	3.5	Ag	4.45	1.39	4.8
Ni	5.20	1.75	3.5	Au	5.15	1.57	4.8
Y	3.20	1.21	7.3	Ca	2.55	0.91	8.8
Zr	3.40	1.39	5.8	Sr	2.40	0.84	10.2
Nb	4.00	1.62	4.9	Ba	2.32	0.81	11.3
Mo	4.65	1.77	4.4	Be	4.20	1.60	2.9
Tc	5.30	1.81	4.2	Mg	3.45	1.17	5.8
Ru	5.55	1.87	4.1	Zn	4.10	1.32	4.4
Rh	5.40	1.76	4.1	Cd	4.05	1.24	5.5
Pd	5.60	1.65	4.3	Hg	4.20	1.24	5.8
La	3.05	1.09	8.0	Al	4.20	1.39	4.6
Hf	3.55	1.43	5.6	Ga	4.10	1.31	5.2*
Ta	4.05	1.63	4.9	In	3.90	1.17	6.3
W	4.80	1.81	4.5	Tl	3.90	1.12	6.6
Re	5.50	1.90	4.3	Sn	4.15	1.24	6.4
Os	5.55	1.89	4.2	Pb	4.10	1.15	6.9
Ir	5.55	1.83	4.2	Sb	4.40	1.26	6.6*
Pt	5.65	1.78	4.4	Bi	4.15	1.16	7.2*
Th	3.30	1.28	7.3	Si	4.70	1.50	4.2*
U	4.05	1.56	5.6	Ge	4.55	1.37	4.6*
Pu	3.80	1.44	5.2				

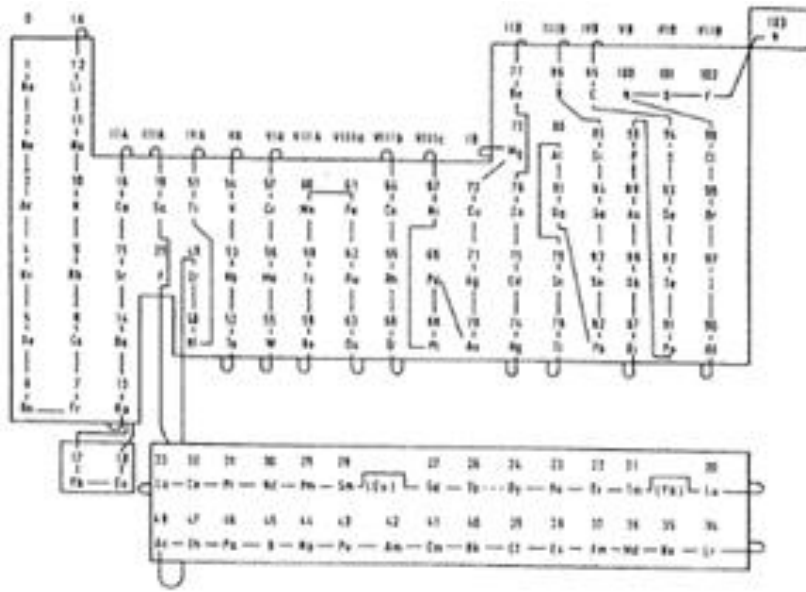
**Параметры элементов
в модели Миедемы**

Модель Миедемы: простая модель работает удивительно хорошо

Compound	$\Delta H_{\text{exp.}}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{\text{calc.}}$ (kcal/g-at.)	Ref. exp.	Compound	$\Delta H_{\text{exp.}}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{\text{calc.}}$ (kcal/g-at.)	Ref. exp.
$ \Delta\varphi^*/\Delta n_{\text{ws}}^{1/3} > 3.7$				$ \Delta\varphi^*/\Delta n_{\text{ws}}^{1/3} > 3.7$			
TiCr ₂	- 0.8	- 3.0	9	NbRe ₃	>- 8*	- 9.3	22
FeTi	- 4.8	- 6.9	10	NbIr ₃	<- 8*	-12.4	22
NiTi	- 8.1	-14.4	10	NbPt ₃	<- 8*	-15.1	22
FeV	- 2.0	- 2.7	11	ThRu	-15.3	-14.1	17
TaCr ₂	- 2.1	- 2.1	12	PuRu ₂	- 7.7	-10.5	17
NbCr ₂	- 1.7	- 2.5	12	HfRh ₃	<-14*	-15.7	22
NiMn	- 3.5	- 3.4	10	ThRh ₂	-20*	-18.3	17
Fe ₂ Zr	- 5.9	- 8.0	10	HfIr ₃	<-14*	-16.2	22
Fe ₂ Nb	- 5.7	- 5.2	13	HfPt ₃	≅-24	-21.0	22
TaFe ₂	- 4.7	- 4.7	14	TaPt ₃	<- 9*	-14.2	22
FePt ₃	- 3.8	- 2.7	10	ThIr ₂	<-10*	-18.0	22
Co ₂ Nb	- 4.6	- 8.6	10, 18	$3.4 < \Delta\varphi^*/\Delta n_{\text{ws}}^{1/3} < 3.7$			
TaCo ₂	- 6.1	- 7.8	19	ThRe ₂	-13.9	-10.0	21
Co ₃ W	- 2.5	- 0.4	20	ThOs ₂	- 9	-12.8	17
CoPt	- 3.2	- 2.6	10	PuFe ₂	- 2.2	- 2.1	17
CoTh	-11.2	- 8.6	15	$3.07 < \Delta\varphi^*/\Delta n_{\text{ws}}^{1/3} < 3.4$ and U-compounds			
NiNb	- 5.4	-11.0	10	ThFe ₃	- 5.9	- 2.7	15
NiPt	- 2.2	- 1.7	10	YRe ₂	-11.8	- 6.7	21
NiTh	-10.8	-11.3	15	LaIr ₂	-15.7	- 8.9	26
YIr ₂	<-11*	-15.7	22	URu ₃	-13.4	- 8.8	25
YPt	<-17*	-24	22	URh ₃	-15.3	- 9.5	25
ZrRu	-21.5*	-21.2	22	UPd ₃	-15.5*	-15.0	17
ZrRh	<- 7*	-23.4	22	UOs ₂	-11.3	-10.0	22
ZrPd ₃	<-11*	-27	22	UIr ₂	-17	-12.7	17
ZrRe ₂	>-15*	-16	22	UFe ₂	- 2.6	- 3.0	16
ZrOs	<-11*	-20	22				
ZrIr ₃	<-11*	-18.5	22				
ZrPt ₃	-27	-23.6	23, 24				

Она прогнозирует знак (и величину) энтальпии образования

Менделеевское число (Pettifor, 1984): описание химии элемента одним числом. Предсказания стабильности, структуры и свойств материалов



Менделеевское число элементов по Д. Петтифору.

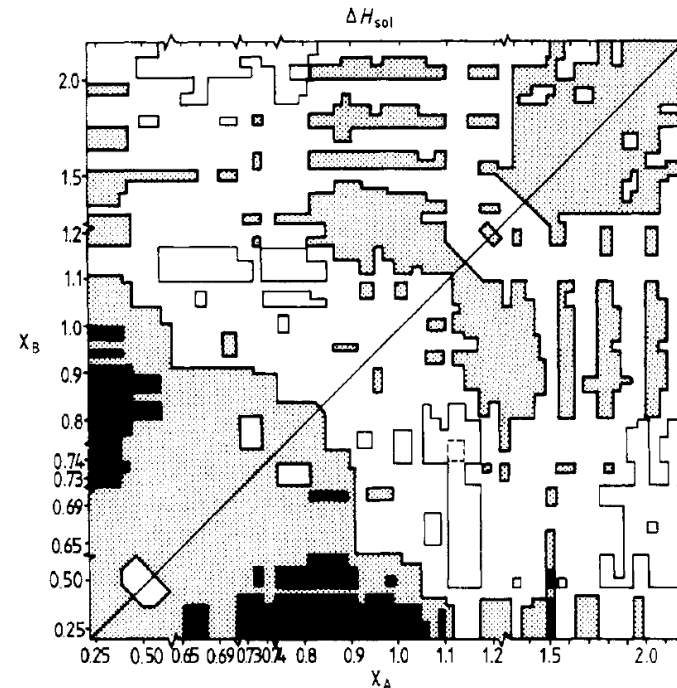
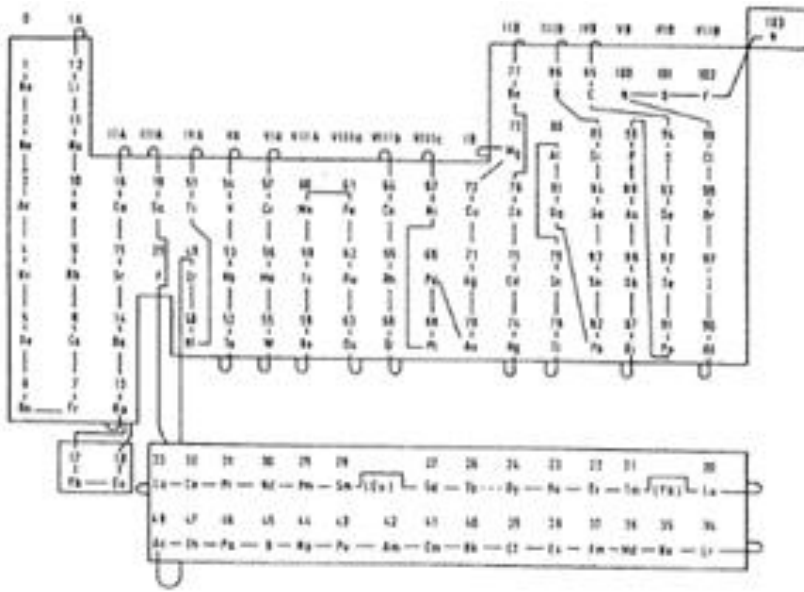


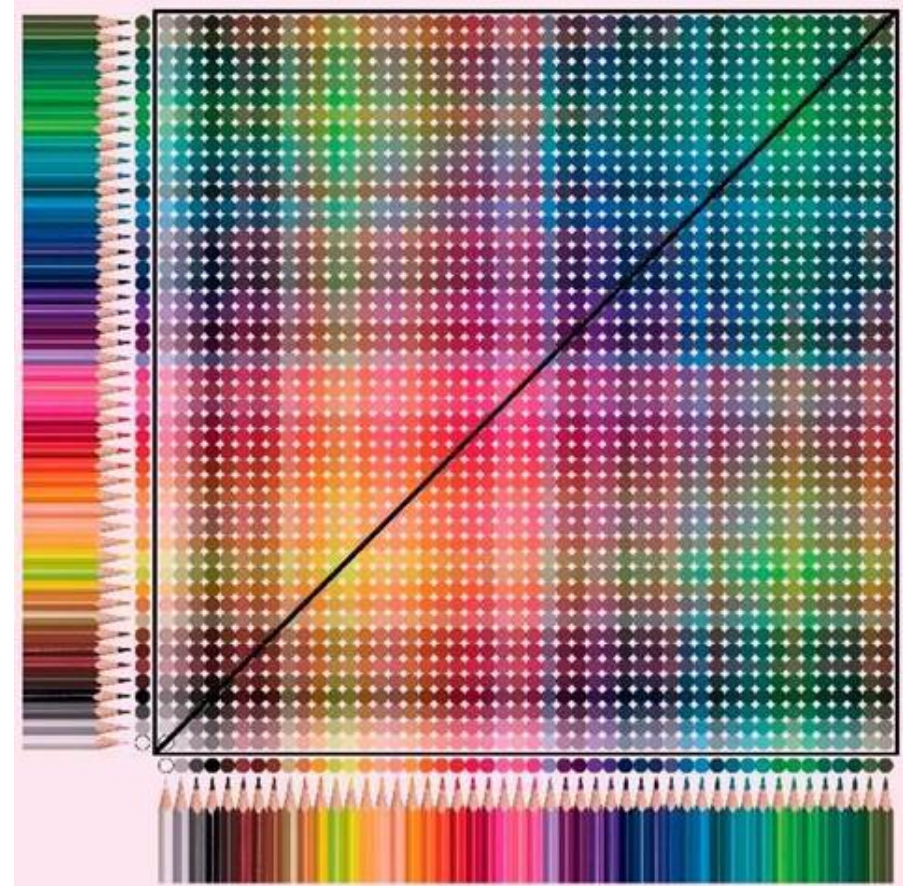
Figure 5. The heat of solution of B in liquid metal A according to the semi-empirical model of Miedema *et al* (1977). The full-solid lines and the diagonal correspond to the contour $\Delta H_{sol} = 0$. The dotted and full shaded regions correspond to $0 < \Delta H_{sol} < 200$ and $\Delta H_{sol} > 200$ kJ mol⁻¹ respectively. The light full and broken lines correspond to the contours $\Delta H_{sol} = -200$ and $\Delta H_{sol} = -400$ kJ mol⁻¹ respectively.

Энтальпии образования соединений

Менделеевское число (Pettifor, 1984). Предсказания стабильности, структуры и свойств материалов

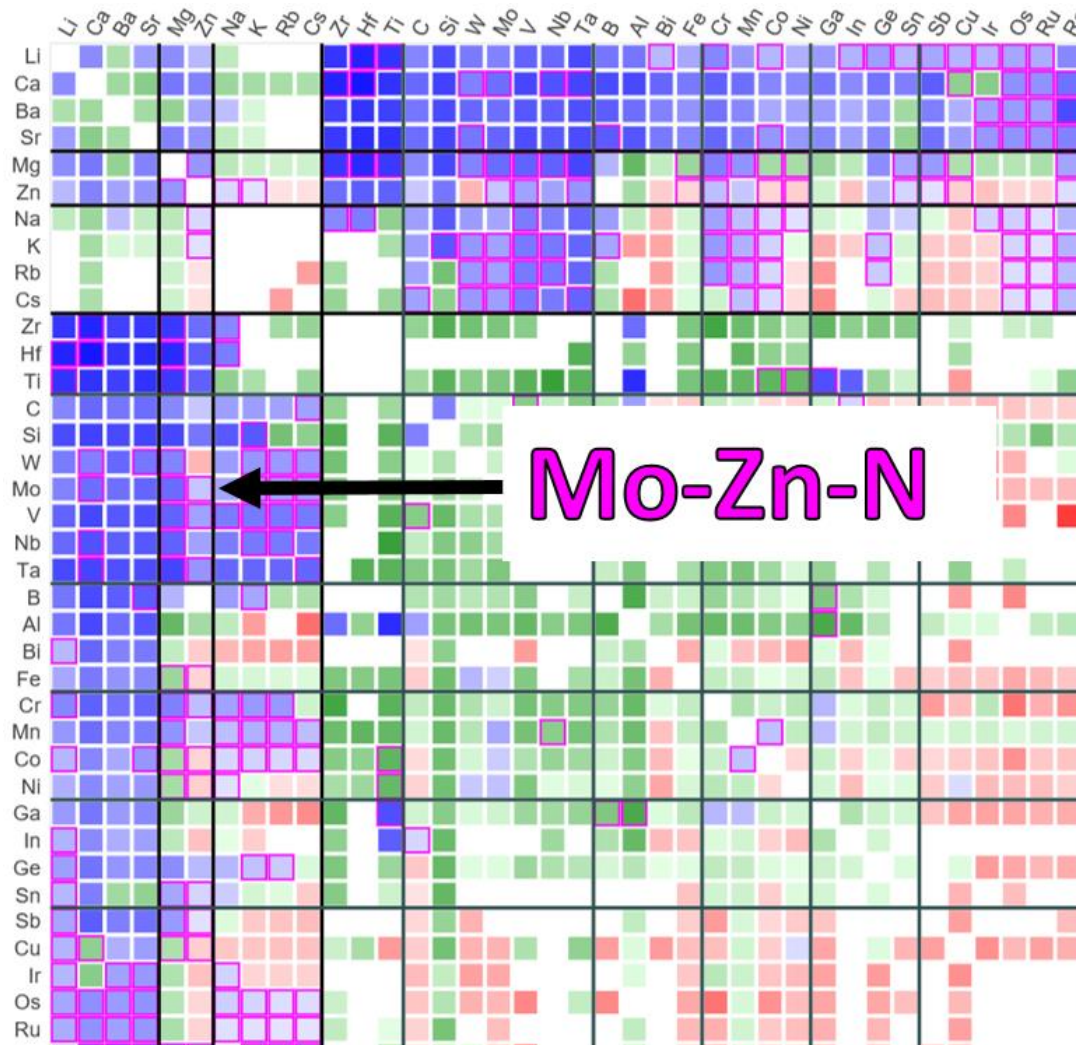


Менделеевское число элементов



Аналогия цветных карандашей

Пример: поиск новых стабильных нитридов (Sun, 2019)



916 система

246 содержит стабильные нитриды

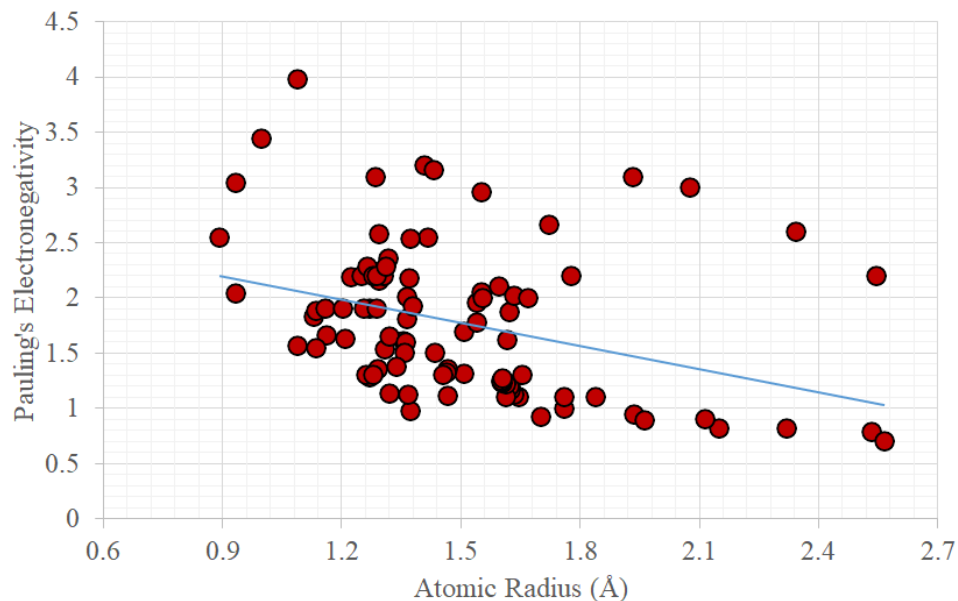
В 127 из них нитриды еще не получены

Как построить химическое пространство?

[Allahyari & Oganov, *J. Phys. Chem. C*, 2020]

Закон Гольдшмидта (1929, 1955): кристаллическая структура определяется стехиометрией и свойствами атомов (размерами, поляризуемостями, электроотрицательностями).

Пространство «размер-электроотрицательность-(поляризуемость)» – сильно вытянутое облако. Его главная компонента – **наилучшее описание свойств элементов одним параметром – и есть менделеевское число.**



Менделеевское число – способ упорядочения элементов и соединений по свойствам

[Pettifor, 1984; Allahyari & Oganov, *J. Phys. Chem. C*, 2020]

Mendelev Number	Atom	Mendelev Number	Atom	Mendelev Number	Atom
1	Fr	32	Tl	62	Po
2	Cs	33	U	63	Fe
3	Rb	34	Pa	64	Cu
4	K	35	Zr	65	Co
5	Ra	36	Pu	66	As
6	Ba	37	Np	67	Ni
7	Sm	38	Nb	68	Kr
8	Gd	39	Ta	69	Mo
9	Eu	40	In	70	I
10	Sr	41	Pb	71	Pd
11	Tm	42	Cd	72	Ir
12	Pm	43	Xe	73	Os
13	Ca	44	Ti	74	P
14	Na	45	Al	75	Ru
15	Ac	46	Bi	76	Pt
16	La	47	Sn	77	At
17	Yb	48	Hg	78	Rh
18	Tb	49	Zn	79	W
19	Y	50	Ga	80	Rn
20	Dy	51	V	81	Se
21	Ho	52	Mn	82	B
22	Ce	53	Sb	83	Au
23	Er	54	Te	84	S
24	Li	55	Cr	85	Br
25	Th	56	Ag	86	H
26	Lu	57	Be	87	C
27	Pr	58	Ge	88	Cl
28	Nd	59	Re	89	N
29	Mg	60	Si	90	O
30	Sc	61	Tc	91	F
31	Hf				

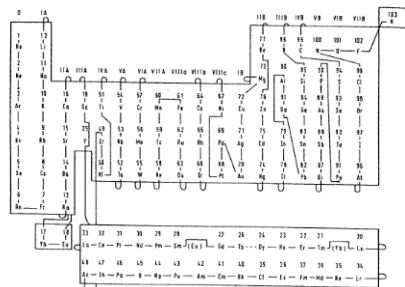
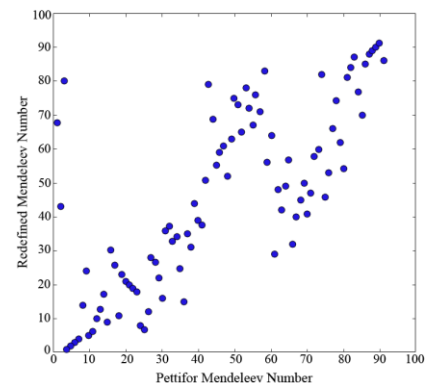
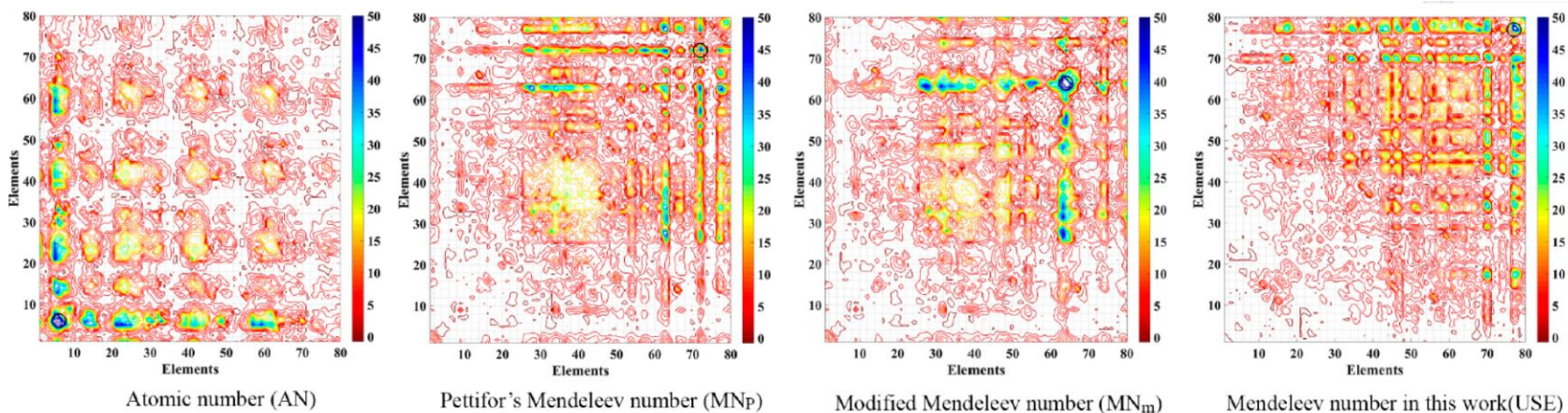


Fig. 1.8 The string running through this modified periodic table puts all the elements in sequential order, given by the relative ordering number J . From Pettifor (1988).

Конструкция Петтифора



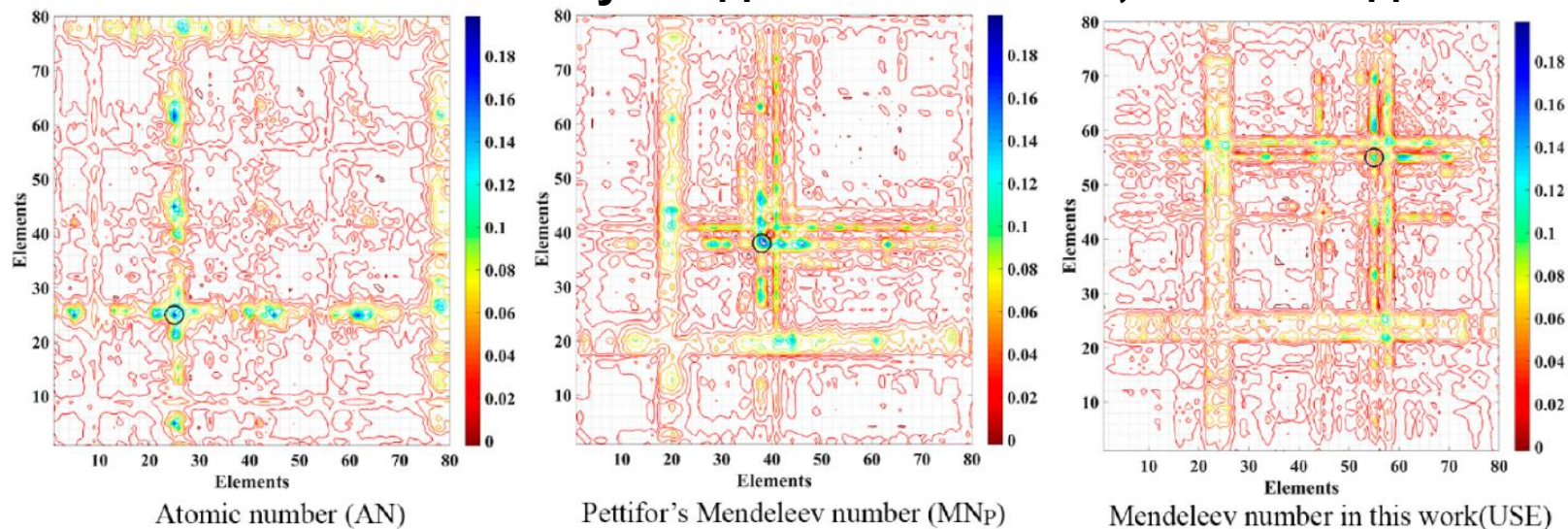
Сравнение с числами Петтифора



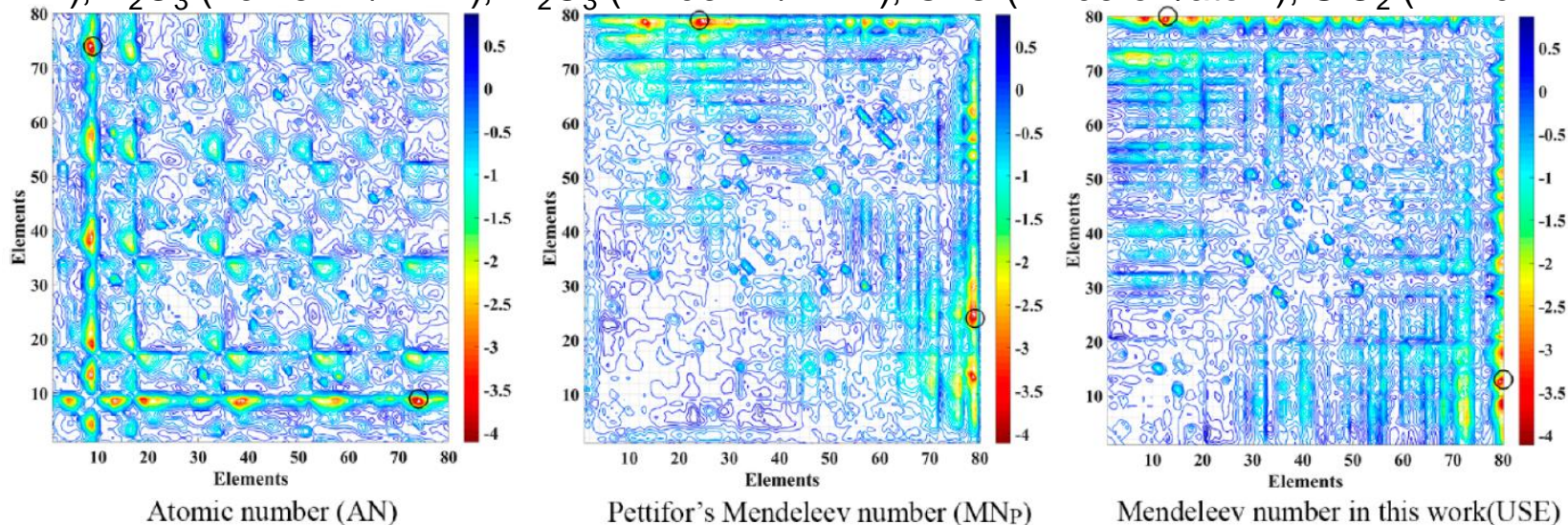
Группировка соединений по твердости: (а) по атомному номеру и по менделеевским числам (б) Петтифора, (с) Главе, и (д) нашему

Неэмпирическое менделеевское число работает лучше, чем эмпирические [Allahyari & Oganov, *J.Phys.Chem. C.*, 2020]

Максимальная намагниченность у соединений Fe и Co, лантаноидов и актиноидов



Самые экзотермические соединения образованы сильно отличающимися атомами: ThF_4 (-4.11 eV/atom), AcF_3 (-4.09 eV/atom), CaF_2 (-3.92 eV/atom), ZrF_4 (-3.62 eV/atom), Th_4O_7 (-3.61 eV/atom), Y_2O_3 (-3.48 eV/atom), Al_2O_3 (-2.95 eV/atom), CaO (-2.95 eV/atom), SiO_2 (-2.79 eV/atom).



Химические связи и свойства

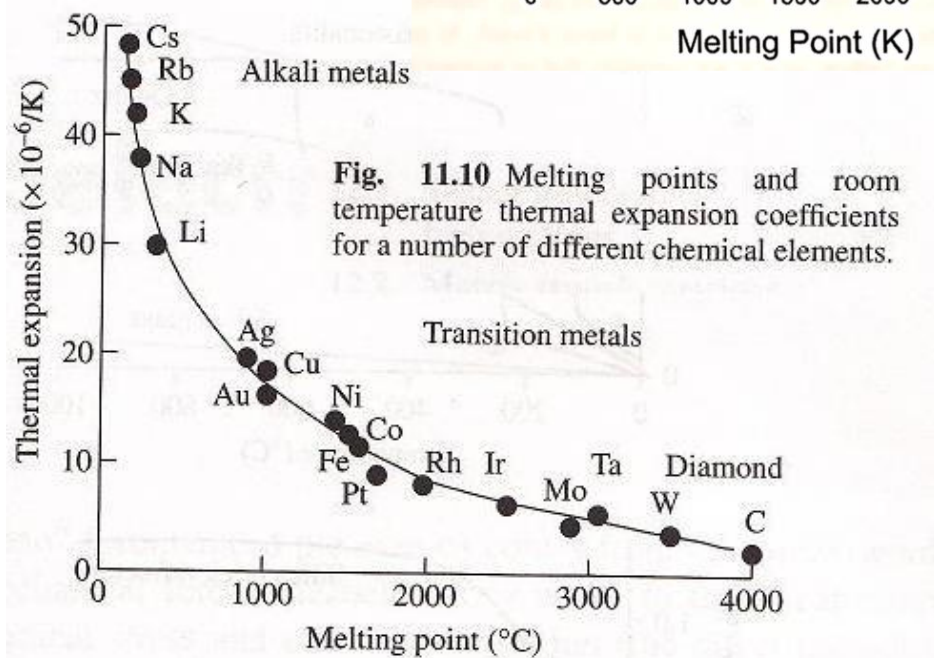
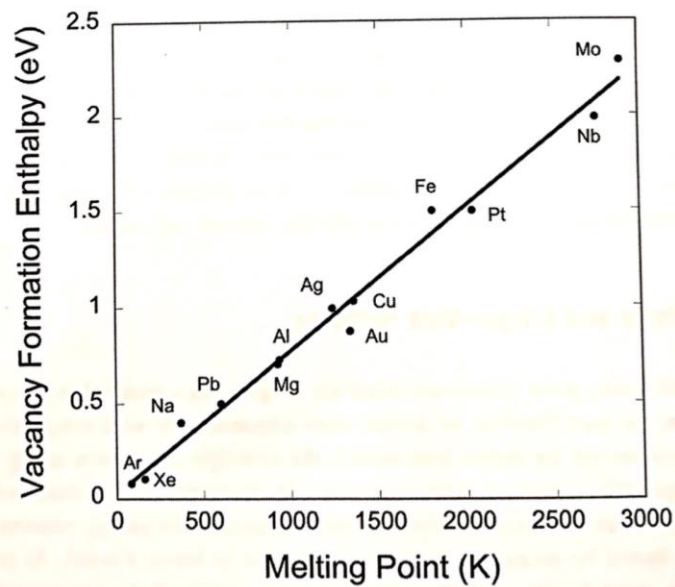


Fig. 11.10 Melting points and room temperature thermal expansion coefficients for a number of different chemical elements.

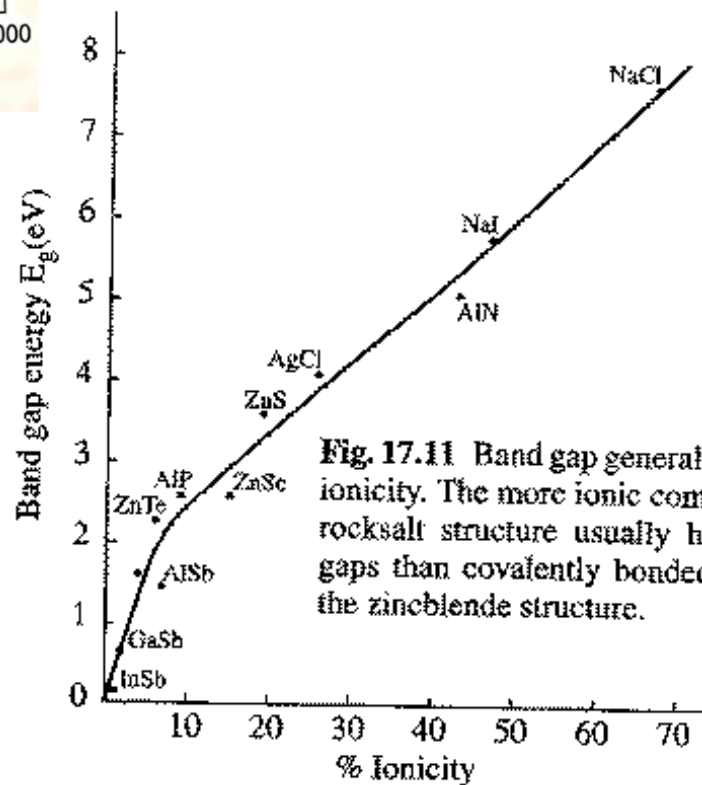


Fig. 17.11 Band gap generally increases with ionicity. The more ionic compounds with the rocksalt structure usually have wider band gaps than covalently bonded materials with the zincblende structure.

Ковалентные кристаллы обычно более твердые и тугоплавкие и имеют меньшее тепловое расширение

Ионность увеличивает запрещенную зону

Основная идея

Когда химическая связь ненаправленная, атомы образуют плотнейшие упаковки; их плотность 74.05%. Атомы меньшего размера заполняют пустоты в плотнейшей упаковке.

При перекрывании, атомные орбитали смешиваются, и возникают молекулярные орбитали (связывающие и антисвязывающие), которые образуют дискретный спектр энергий - или кристаллические орбитали, которые образуют энергетические зоны. Зонная структура отличает диэлектрик от полупроводника и от металла. Ширина запрещенной зоны определяет поглощение света (и, например, фотовольтаические свойства).

Характер хим. связи зависит от свойств атомов – и определяет структуру и свойства вещества.

Самые важные свойства атома – радиус, электроотрицательность, поляризуемость. Их можно «сконденсировать» в одно – менделеевское число.

Домашние задания

- Посмотреть 15-минутную видеолекцию (ПостНаука, А.Оганов про Полинга): <https://www.youtube.com/watch?v=c163gqbzXLc>
- Посмотреть 15-минутную видеолекцию (ПостНаука, А.Оганов про химическую связь): <https://www.youtube.com/watch?v=KAA9eTQVQgU>

- По менделеевским числам имеем ряд элементов:

Al-Be-Si-P-B-C-N-O

-Постройте график температуры плавления чистых элементов в этом ряду.

-Постройте график температуры кипения чистых элементов в этом ряду.

-Рассмотрите бинарные соединения A-B (где A и B – элементы этого ряда).
Взяв соединения AlP, AlB₂, AlN, Al₂O₃, Be₂C, BeO, SiB₃, SiC, Si₃N₄, SiO₂, P₂O₅,
постройте 2D-карту какого-либо свойства (например, температуры плавления), основываясь на экспериментальных данных.