

# CRISTALOGRAFIE:

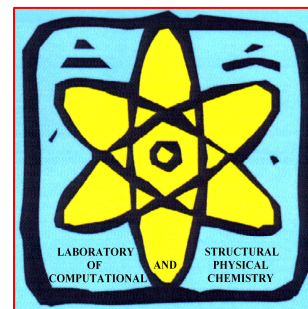
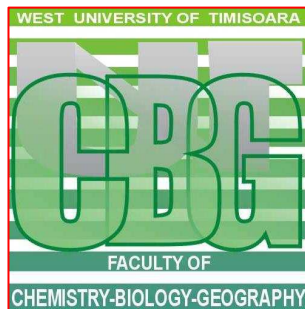
## C9: CRISTALOCHEMIE: STABILITATEA REȚELELOR

### Conf. Dr. Mihai V. PUTZ

Chemistry Department, West University of Timisoara,  
Pestalozzi Street No.16, Timisoara, RO-300115, Romania;  
E-mails: [mvputz@cbg.uvt.ro](mailto:mvputz@cbg.uvt.ro) or [mv\\_putz@yahoo.com](mailto:mv_putz@yahoo.com) ;  
Web: <http://www.mvputz.iqstorm.ro>

Member of American Chemical Society  
Member of European Society of Mathematical Chemistry

Editor in-Chief of *Int. J. Chem. Model.* (at NOVA Publishers)  
Editor in-Chief of *Int. J. Environ. Sci.* (at SERIALS Publishers)  
Guest Editor & Editor of *Int. J. Mol. Sci.* (at MDPI Organization)



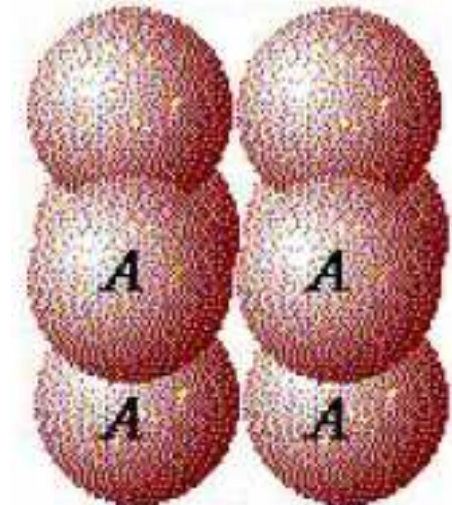
## Stabilitatea Spațială în Modelul Sferelor Identice

Gradul de compactizare se definește ca raportul între volumul sferelor aparținătoare unei celule elementare (numarul de sfere “n” × volumul unei sfere “v”) și volumul acesteia (V).

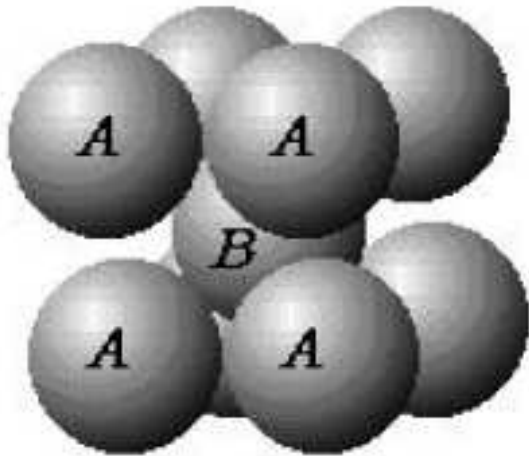
Structura cea mai “afânată” corespunde aranjamentului cubic simplu  
În acest caz, sferele vin în contact după latura cubului astfel încât:

- latura cubului:  $a=2R$ ;
- volumul cubului:  $V=a^3=8R^3$ ;
- conținutul cubului: o singură particulă  $\Rightarrow n=1$ ;
- volumul particulei:  $v=(4/3)\pi R^3$ ;
- gradul de ocupare al spațiului va fi:

$$\frac{1 \cdot v}{V} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0.5236$$



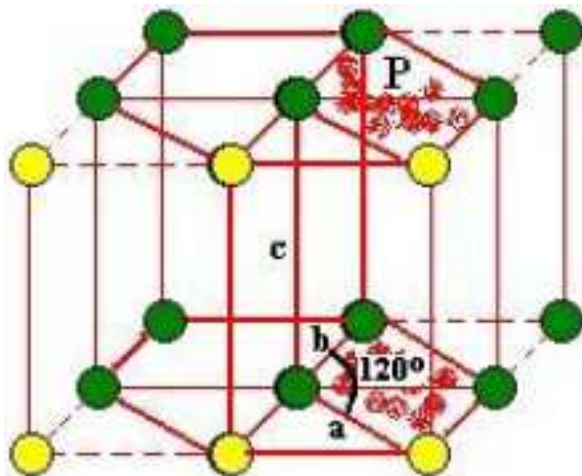
În structura cubică centrată intern (CCI) sferele vin în contact după axa  $A^3$  (diagonala mare) a cubului



- latura cubului:  $a=4R/\sqrt{3}$ ;
- volumul cubului:  $V=a^3=4^3R^3/(3\sqrt{3})$ ;
- conținutul cubului: două particule  $\Rightarrow n=2$ ;
- gradul de ocupare al spațiului va fi:

$$\frac{2 \cdot v}{V} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{4^3}{3\sqrt{3}} R^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} = 0.68017$$

În structura hexagonal simplă sferele vin în contact pe fiecare șir reticular astfel că:

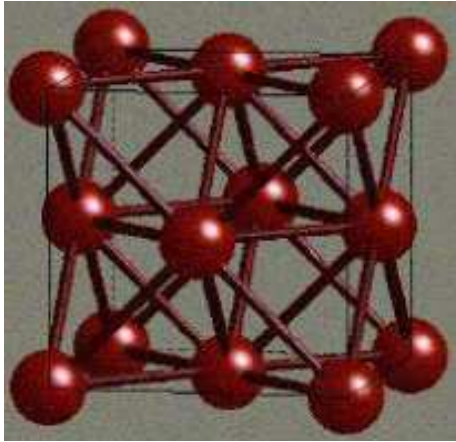


- latura hexagonului este:  $a=2R$ ;
- suprafața bazei hexagonale:  $S=6 [a (a \sqrt{3}/2) (1/2)]=6\sqrt{3}R^2$ ;
- înălțimea prisme:  $h=2R$ ;
- volumul prisme elementare:  $V=S h=12\sqrt{3}R^3$
- conținutul celulei elementare:  $n=3=12 (1/6)+2(1/2)$ ;

➤ gradul de ocupare al spațiului va fi:

$$\frac{3 \cdot v}{V} = \frac{3 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{12\sqrt{3}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0.6046$$

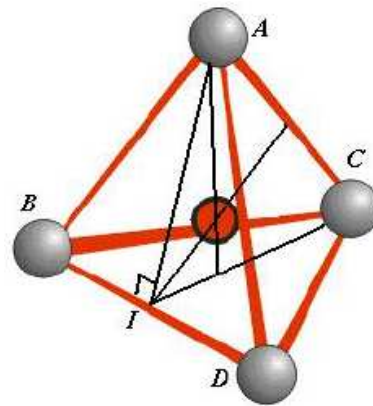
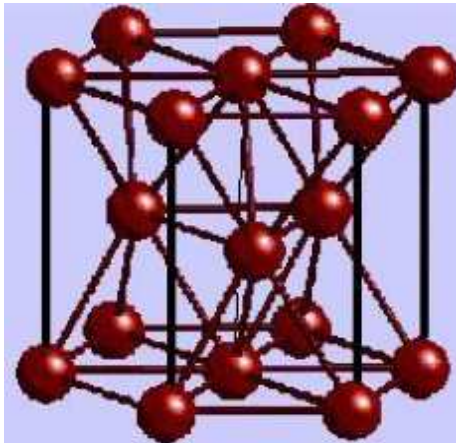
În aranjamentul cubic compact particulele sunt în contact pe diagonala feței astfel că:



- diagonala fezelor cubului:  $d=4R=a\sqrt{2}$ ;
- latura cubului:  $a=2\sqrt{2}R$
- volumul cubului:  $V=a^3=2^4\sqrt{2} R^3$ ;
- celula conține patru particule:  $n=4=8(1/8)+6(1/2)$ ;
- gradul de ocupare al spațiului în ordonarea CCF va fi:

$$\frac{4 \cdot v}{V} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{2^4 \sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

În aranjamentul hexagonal compact (HC) sferile sunt în contact în fiecare plan iar sferile din două straturi neadiacente se plasează în golurile stratului intermediar.



$AI \perp BD$ ;  
 $BD=2R=a \Rightarrow AI=a\sqrt{3}/2$ ;  
 $\Delta AIC$  este isoscel  $\Rightarrow AI=IC= a\sqrt{3}/2$   
 &  $AC=a$ ;

$$\cos(\angle ACI) = (a/2)/IC = \sqrt{3}/3$$

$$\Rightarrow \sin(\angle ACI) = \sqrt{2}/\sqrt{3};$$

din teorema sinusului:  
 $\sin(\angle AIC)/a = \sin(\angle ACI)/AI$   
 $\Rightarrow \sin(\angle AIC) = 2\sqrt{2}/3$

Înălțimea celulei elementare este dublul înălțimii tetraedrului. Astfel:

- latura bazei este:  $a=2R$ ;
- suprafața bazei hexagonale:  $S=6 [a (a \sqrt{3}/2) (1/2)]=6\sqrt{3}R^2$ ;
- înălțimea prisme:  $h=AI \sin(\angle AIC)=2 (a\sqrt{3}/2) (2\sqrt{2}/3)=4R\sqrt{2}/(\sqrt{3})$ ;
- volumul prisme elementare:  $V=S h=24\sqrt{2} R^3$
- celulei îi aparțin:  $n=6=12 (1/6)+2(1/2)+3 (1)$  particule;
- gradul de ocupare al spațiului în ordonarea HC va fi:

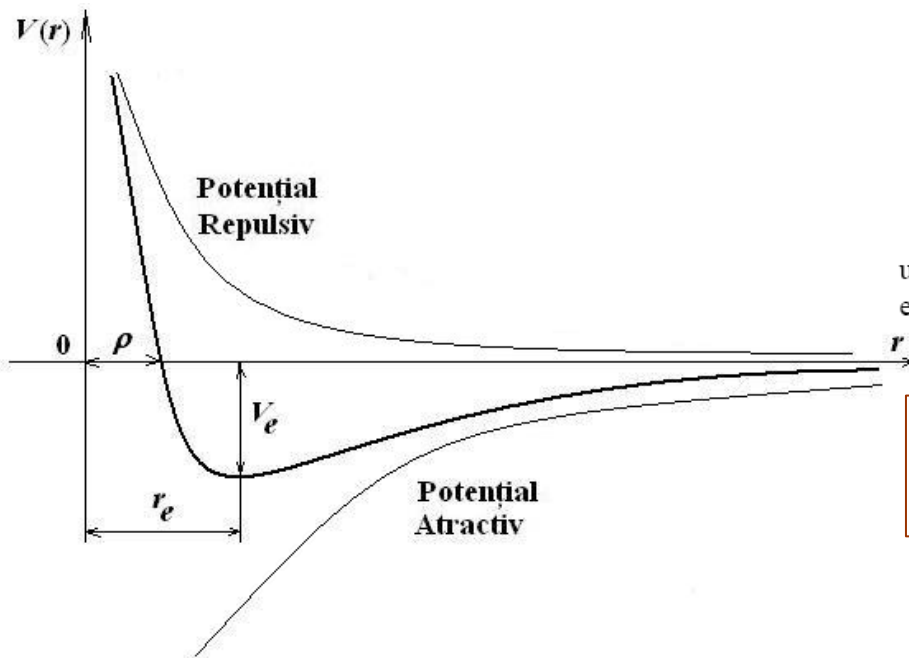
$$\frac{6 \cdot v}{V} = \frac{6 \frac{4}{3} \pi R^3}{24\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

Cele două aranjamente compacte (CCF și HC) au același grad de compactizare.

## Paradigma Funcțiilor de Potențial a Legăturii Chimice

Astfel, energia de legătură măsoară *efectul de schimb*, adică repartitia sarcinilor electrice în funcție de orientarea reciprocă de spin, conform principiului lui Pauli, fiind o măsură cuantică a interacției columbiene.

Trebuie însă remarcat că nu există o relație între tăria legăturii și compactitatea structurii, fapt demonstrat de compararea structurii afânate a diamantului cu aceea compactă a cristalelor gazelor inerte.



$$V(r) = V_r(r) + V_a(r)$$

$$V(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad n > m$$

unde  $n$ ,  $m$ ,  $A$  și  $B$  depind de tipul de legătură, și cu valori ce se pot determina experimental.

$$\left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0 = -n \frac{A}{r^{n+1}} + m \frac{B}{r^{m+1}} \Rightarrow \frac{nA}{mB} = r_e^{n-m}$$

$$V_e \equiv V(r_e) = \frac{B}{r_e^m} \left( \frac{m}{n} - 1 \right) = \frac{A}{r_e^n} \left( 1 - \frac{n}{m} \right)$$

ceea ce permite abstragerea parametrilor  $A$  și  $B$  ca funcții de  $V_e$ :

$$A = \frac{m}{m-n} V_e r_e^n, \quad B = \frac{n}{m-n} V_e r_e^m$$

ecuația lui Mie

$$V(r) = \frac{V_e}{m-n} \left[ m \left( \frac{r_e}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_e}{r} \right)^m \right]$$

energia de disociere

$$V_d \equiv V(r \rightarrow \infty) - V(r = r_e) = 0 - V_e = -V_e$$

în cazul interacției slabe de tip van der Waals

$$V(r = \rho) = 0 \Rightarrow m \left( \frac{r_e}{\rho} \right)^n = n \left( \frac{r_e}{\rho} \right)^m \Rightarrow r_e = \rho \left( \frac{n}{m} \right)^{1/(n-m)}$$

rezultă funcția de potențial caracteristică legăturii chimice slabe

$$V(r) = \frac{V_d}{n-m} \left( \frac{n^n}{m^m} \right)^{1/(n-m)} \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^n - \left( \frac{\rho}{r} \right)^m \right]$$

empiric  $n=2m=12$

potențialul "6-12"

$$V_{6-12}^{\text{Lennard-Jones}}(r) = 4V_d \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right]$$

Trecând acum la "înghețarea" legăturii în starea solidă  
suma potențialului Lennard-Jones asupra tuturor ( $N$ ) perechilor de atomi din cristal:

$$-E_L = N \sum_{ij} V(r_{ij})$$

energia de coeziune a lăței va fi:

$$E_L^{Lennard-Jones}(r) = 4NV_d \sum_{ij} \left[ \left( \frac{\rho}{d_{ij}r} \right)^{12} - \left( \frac{\rho}{d_{ij}r} \right)^6 \right]$$

distanțele ( $d_{ij}$ ) dintre un atom de referință ( $j$ ) și atomii ( $i$ ) ce-l coordonează

$$(CCF) \begin{cases} \sum_{ij} d_{ij}^{-12} = 12.13188 \\ \sum_{ij} d_{ij}^{-6} = 14.45392 \end{cases} ; \quad (HC) \begin{cases} \sum_{ij} d_{ij}^{-12} = 12.13229 \\ \sum_{ij} d_{ij}^{-6} = 14.45489 \end{cases}$$

Deoarece structura CCF este cea specifică sării NaCl, prototipul paradigmei legăturii ionice formale, generalizată aici prin funcțiile de potențial

$$E_L^{Lennard-Jones}(r) = 4NV_d \left[ 12.13 \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 14.45 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right]$$



prin impunerea condiției de echilibru,

$$\left( \frac{\partial E_L^{\text{Lennard-Jones}}(r)}{\partial r} \right)_{r_0} = 0 = 4NV_d \left[ (12)(12.13) \frac{\rho^{12}}{r_0^{13}} - (6)(14.45) \frac{\rho^6}{r_0^7} \right] \Rightarrow \frac{r_0}{\rho} = 1.09$$

rezultând forma generală a energiei laticelor gazelor rare:

$$E_L^{\text{Lennard-Jones}} \left( \frac{r_0}{\rho} = 1.09 \right) = -(4.30)(4NV_d)$$

*Energia Lennard-Jones și proprietățile cristalelor gazelor inerte*

$$N = 6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$T = \frac{p^2}{2M_X} = \frac{h^2}{2M_X \lambda^2}$$

Element	He	Ne	Ar	Kr	Xe
<b>Proprietăți</b>	<b>(lichid)</b>				
$V_d (10^{-16} \text{ erg})$	14	50	167	225	320
$-E_L^{\text{teoretic}} (\text{KJ/mol})$	1.45	5.178	17.297	23.305	33.145
$-E_L^{\text{experimental}} (\text{KJ/mol})$	-	1.88	7.74	11.2	16.0
$r_0 (\text{Å})$	-	3.13	3.76	4.01	4.35
$\rho (\text{Å})$	2.56	2.74	3.40	3.65	3.98
$r_0/\rho$	-	1.14	1.11	1.10	1.09

De exemplu, numai considerarea energiei cinetice cuantice:

reduc legătura și energia de coeziune în procent de cca. 28, 10, 6 și 4% conform raportului între masele atomice,  $M_X = 20.2, 39.9, 83.8, 131.3$ , pentru  $X = \text{Ne, Ar, Kr, și Xe}$ , respectiv.