II. Неметаллы

# Кристаллические структуры простых веществ

лекция №10

Строение кристаллических веществ и материалов

химфак МГУ, осень 2009

### р-Элементы, примыкающие к неметаллам

| (H)<br>ë |          | k            | крист                 | аллі      | Ы         |           | Ж         | кидкс     | СТИ      |          |          | га        | 13Ы       |           |           | 1<br>H   | 2<br>He  |
|----------|----------|--------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 3<br>Li  | 4<br>Be  | $\leftarrow$ | ГПУ                   | /         |           |           |           |           |          |          |          | 5<br>B    | 6<br>C    | 7<br>N    | 8<br>O    | 9<br>F   | 10<br>Ne |
| 11<br>Na | 12<br>Mg |              | 293 К (20 ⁰С)<br>ГЦК→ |           |           |           |           |           | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S   | 17<br>Cl  | 18<br>Ar  |           |          |          |
| 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc     | 22<br>Ti              | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga  | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y      | 40<br>Zr              | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In  | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I  | 54<br>Xe |
| 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57*<br>La    | 72<br>Hf              | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>TI  | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89**<br>Ac   | 104<br>Rf             | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt |          |          |          |           | ГЦК       |           |           |          |          |
| *Lr      | า        | 58<br>Ce     | 59<br>Pr              | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |          |          |
| **/      | ١        | 90<br>Th     | 91<br>Pa              | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |          |          |

### «Пограничные» металлы Ga, In, TI, Pb, Bi: d(M–M) увеличены, Т<sub>пл</sub> понижена

|   | Zn            | Ga            | Ge            | As            |  |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|--|
| a | 6+6 ~ГПУ      | 1+6           | 4             | 3+3           |  |
| Μ | <b>2.66 Å</b> | <b>2.70</b> Å | <b>2.44</b> Å | 2.51 Å        |  |
|   | Cd            | In            | β– <b>Sn</b>  | Sb            |  |
|   | 6+6 ~ГПУ      | 12 ~ГЦК       | 4+2+4         | 3+3           |  |
|   | <b>2.97</b> Å | <b>3.34</b> Å | <b>3.18</b> Å | <b>2.90</b> Å |  |
|   | Hg            | TI            | Pb            | Bi            |  |
|   | 12 ~ГЦК       | 12 ГПУ        | 12 ГЦК        | «3+3»         |  |
|   | 2.95 Å        | <b>3.40</b> Å | <b>3.49</b> Å | <b>3.07</b> Å |  |

к.ч., упаковка

кратч. М-М

### «Пограничные» металлы: связи М-М ослаблены



 AI: ГЦК, 3s<sup>2</sup>-AO «выключены»
 In: искаженная ГЦК

 Ga: сильные искажения структуры, T<sub>пл</sub>= 30 °C

# Галлий, Т<sub>пл</sub> = 30 °С

### пр. гр. Стсе, Z=8

к.ч. = **1** + 6 **2.47** Å 2.70 – 2.79 Å

«гранецентированная» ячейка: пары Ga<sub>2</sub>



в жидком металле сохраняются «молекулы» Ga<sub>2</sub> с расстоянием Ga – Ga ~2.50 Å

удельное сопротивление (×10<sup>-6</sup> ом/см): Al 2.5 Zn 5.7 **Ga 40** Ge ~90000 Cd 7.1 In 8.2 Sn 11.2





икосаэдры В<sub>12</sub>

# Алмаз

бесцветные и прозрачные кубические кристаллы

Общий вид Атомная структура длина связи C-C 1.54 Å Бесцветный, сверхтвердый, a = 3.57 Åдиэлектрик, сильно преломляет свет. Сгорает в кислороде; при t > 800 °C темнеет (частично переходит в графит)



Плоскости d («diamond») в структуре алмаза

плоскость d (001): не погашены hk0 h+k=4n

# Лонсдейлит

P6<sub>3</sub>/mmc, Z=4, a=2.52 Å, c=4.18 Å,





Kathleen Lonsdale 1903-1971

### Алмаз



Обычный (кубический) алмаз. Получается из графита при очень высоком давлении и температуре выше 1500 °С

## Лонсдейлит



Гексагональный алмаз: **лонсдейлит**. Получается из аморфного углерода при ударном воздействии (в метеоритах)

Различаются расположением гофрированных слоев из 6-членных циклов С<sub>6</sub> со структурой «кресла» (соседние слои химически связаны!)

## Наноалмаз

частицы алмаза с размерами в несколько нанометров. Получаются при взрыве («неполное сгорание» тротила)



**Рис. 1.**Монтаж новой экспериментальной станции "Взрыв-1", предназначенной для исследования детонационных процессов при мощности взрыва до 50 г тротилового эквивалента.

Исследования взрывного синтеза наноалмазов в Сибирском центре СИ



ядра кристаллической структуры алмаза в "шубе" из органических заместителей (ОН, С=О, СООН)



Оранжевая область - образование (+) наноалмазов при взрыве тротила (интенсивность малоуглового рассеяния СИ)



Применение наноалмазов: (1) для тонкой шлифовки (2) для смазки (!!) (3) в электронных блоках (4) в оптике

и многое другое

# α-Графит

# Общий вид Структура кристалла



Непрозрачный, серый с металлическим блеском, мягкий (грифель, твердая смазка), хорошо проводит ток. В кислороде сгорает, в инертной атмосфере устойчив до 3500 °C. Хороший теплоизолятор. Переходит в алмаз под давлением около 100 тыс. атм. при температуре 1500 – 2000 °C.

## Графитовая сетка: атомы занимают 2/3 позиций плотнейшего гексагонального слоя



доказывается построением: в элементарной ячейке сетки 2 атома и 1 центр кольца

### α-Графит (...АВАВАВ...)



a=2.46 Å, c= 6.70 Å, P6<sub>3</sub>/mmc, Z=4

## Ромбоэдрический графит (...ABCABC...)



(гексагональная установка)

### Гексагональный α–графит (...АВАВАВ...)



Ромбоэдрический β-графит (...ABCABC...) Α С

и еще бывает *тубулярный* (трубчатый) графит...

Слоистые соединения внедрения (ССВ) графита





Пример 1: ССВ с калием Пример 2: фторид графита





### Рентгенограммы графита и продукта внедрения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



# Нанотрубки углерода [n,m]



Однослойные нанотрубки (single-wall nanotubes: SWNT), электронная микроскопия



# Интеркалированные нанотрубки

### KI@SWNT электронная микроскопия

### реконструкция «начинки» (KI)<sub>∞</sub>



Рис. 4.9. ПЭМ изображение высокого разрешения композита KI@OCHT (а) и модель одномерного кристалла KI, состоящего из чередующихся колонок K-I и I-K (б).

М.В.Чернышева, "Синтез одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок", химфак МГУ, 2008



### М. Эшер, «Спирали», 1953 г.

## Молекулы фуллеренов С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>



С<sub>60</sub> («футбольный мяч», I<sub>h</sub>)

30 связей 6/6 (1.389 Å) 60 связей 6/5 (1.450 Å) **R (центр-С) 3.540 Å** 





úġ

С<sub>70</sub> («мяч для регби», D<sub>5h</sub>)

Цвет раствора С<sub>60</sub> в бензоле Цвет раствора С<sub>70</sub>

## Как нарисовать футбольный мяч



где В – число вершин, Р – ребер, Г – граней полиэдра,

### $C_{60}$ : P = B + $\Gamma$ - 2 = 60 + 32 - 2 = 90

30 связей 6/6 длиной 1.39 Å (как в бензоле) 60 связей 6/5 1.45 Å (немного длиннее)

Правило изолированных пятиугольников: в молекулах фуллеренов НЕ ДОЛЖНО БЫТЬ соседних пятичленных циклов

# Ван-дер-ваальсовы размеры фуллереновых молекул в кристалле



кратчайшие невалентные контакты: отталкивание + притяжение удаленных атомов в молекулах



# Полиморфные модификации С<sub>60</sub>

ГЦК-С<sub>60</sub>: стабилен, 295 К: a=14.152 Å, F m 3 m, Z=4 (4 молекулы C<sub>60</sub>, ротационно разупорядочены); <256 K: F m 3 m  $\rightarrow$  P a 3, частичное упорядочение молекул

Α **C**<sub>60</sub> Α

B

С

ГПУ-С<sub>60</sub>: P6<sub>3</sub>/mmc, c/a ≈1.63, метастабилен, 295 К: переход в ГЦК  $P 6_3/mmc \rightarrow F m 3 m$ 

**C**<sub>60</sub>

2R<sub>вдВ</sub> ≈ 10 Å



# Ближайшее окружение атома С в разных формах углерода



## Еще одна форма углерода: КАРБИН

Белый или светло-серый, полимер, найден в метеоритах и кратерах вулканов, кристаллы чистого карбина не получены

 $\dots C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - \dots$  или  $\dots C = C = C = C = C \dots$ 

Жидкий ацетилен НС≡СН взрывчат Диацетилен НС≡С–С≡СН уже опасен!

Но карбиновую цепочку …–С≡С–С≡С–… можно СТАБИЛИЗИРОВАТЬ, если присоединить к ней атомы металла





Олигомеры C<sub>6</sub> – C<sub>28</sub> Q. Zheng, et al., *Chem. Eur. J.* 2006, **12**, 6486 – 6505

# Сажа

## аморфный углерод (не образует кристаллов)

Получается при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Состоит из микрочастиц, по структуре напоминающих графит. Обычно содержит 1-2 ат.% водорода. Проводит электрический ток, сгорает на воздухе, химически гораздо активнее графита и алмаза.





## Кремний, германий, олово

Алмазоподобные кубические модификации

|      | X–X, Å | ∆E, эВ |               |                                  |
|------|--------|--------|---------------|----------------------------------|
| С    | 1.54   | 5.2    | диэлектрик    |                                  |
| Si   | 2.34   | 1.1    | полупроводник | Si, p>200 кбар,                  |
| Ge   | 2.44   | 0.67   | полупроводник | Ge, p>120 кбар –                 |
| α–Sn | 2.80   | 0.08   | узкозонный    | тетрагональные, тип $\beta$ –Sn, |
|      |        |        | полупроводник | металлич. проводимость           |

1/2



 $\beta$ –Sn (белое олово, металл): сжатие  $\alpha$ –Sn вдоль *с*, Sn–Sn 3.02 (×4) + 3.18(×2) Å **F d 3 m**  $\rightarrow$  **I 4<sub>1</sub>/amd** плотность:  $\alpha$ –Sn 5.75 г/см<sup>3</sup>,  $\beta$ –Sn 7.31 г/см<sup>3</sup>  $\beta$ –Sn метастабильно ниже 13 °C, фазовый переход: «оловянная чума»

# Рb: металл, ГЦК



Si β–Sn С гр. Ge Pb Элемент 4+2 3(+2) 4 4 12 к.ч. плотн. г/см<sup>3</sup> 2.2 2.3 11.3 5.3 7.3 ~4800 1415 773 т<sub>⊓Л</sub>, °С 937 327

## Фосфор



**белый:** метастабилен, триклинный, центры молекул Р<sub>4</sub> по ГЦК-мотиву



красный: стабилен, аморфный, фрагменты цепочек фиолетового фосфора



фиолетовый (фосфор Гитторфа): перекристаллизацией красного Р из жидкого Рb или Bi; моноклинный, связанные скрещенные «трубки» ... – P<sub>2</sub> – P<sub>8</sub> – P<sub>9</sub> – P<sub>2</sub> – ...; волокнистый (2005 г.): триклинный, параллельные связанные «трубки» ... – P<sub>2</sub> – P<sub>8</sub> – P<sub>9</sub> – P<sub>2</sub> – ...

черный: стабилен, Стсе, Z=8, складчатые двойные слои …ABAB… из «кресел» (2 проекции)

> 83 кбар: тип α-As
> 111 кбар: ПК (тип α–Ро)



### Мышьяк, сурьма, висмут

желтый мышьяк: молекулы As<sub>4</sub> серый мышьяк ( $\alpha$ -As): R  $\overline{3}$ m, гофрир. слои, ...ABCABC...



|    | X–X, Å | XX, Å | XX/X–X |
|----|--------|-------|--------|
| Р  | 2.22   | 3.59  | 1.62   |
| As | 2.51   | 3.15  | 1.25   |
| Sb | 2.87   | 3.37  | 1.17   |
| Bi | 3.10   | 3.47  | 1.12   |

сурьма, 1 бар: тип α–Аs > 85 кбар: тип α–Ро >100 кбар: ГПУ

висмут, 1 бар: тип  $\alpha$ –As, но близок к  $\alpha$ –Po, к.ч. 3+3 (см. табл.) черный фосфор: полупроводник As, Sb, Bi: металлическая электропроводность

## Сера

α-**S**<sub>8</sub>: (орто)ромбическая, стабильна при T<96 <sup>0</sup>C **Fddd, Z=16** (молекулы в позициях 2) β-**S**<sub>8</sub>: моноклинная, **P2**<sub>1</sub>/a, Z=6 (1, 1) стабильна при 113<T<125 <sup>0</sup>C



В.И.Путляев, В.В.Еремин

S<sub>6</sub>: ромбоэдрическая сера, R 3, Z=6
S<sub>6</sub> − S<sub>20</sub>: аллотропные модификации
(кристаллы из циклических молекул S<sub>m</sub>)

Бесконечные цепочки **S**<sub>∞</sub>: пластическая сера (аморфн.), волокнистая сера (кристаллич.)

## Молекула S<sub>8</sub>: «корона», $\overline{8}$ 2m (D<sub>4d</sub>)



## Искажения решетки алмаза



алмаз: Z=8, позиция 43m β–Sn: Z=2<u>,</u> позиция 42m Z=8: позиция 222 α–S<sub>8</sub>: Z=16,

молекулы в позиции на оси 2

## Селен, теллур, полоний



### Простейшие ван-дер-ваальсовы кристаллы

<u>Инертные газы</u> Не (1.7К, 30 бар): ГПУ, Р6<sub>3</sub> mmc, Z=2, *a*=3.65 *, c*= 5.95 Å Ne – Xe: ГЦК, F m 3 m *c/a* = 1.629

<u>Двухатомные молекулы</u>

H<sub>2</sub> (4 K, 1 бар): P6<sub>3</sub>mmc, Z=2, *a*=3.78, *c*=6.17 Å β–N<sub>2</sub> (50 K, 1 бар): P6<sub>3</sub>mmc, Z=2, *a*=4.04, *c*=6.63 Å

ротационная мезофаза, «ГПУ» упорядоченные кристаллы: плотнейшая упаковка «гантелей»

1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2
 1/2



# Плоскости е в структурном типе Cl<sub>2</sub> (*Стсе*, Z=4)



+  $\frac{1}{1}$ плоскость b

плоскость e = a, b

Графические обозначения и система эквивалентных позиций (см. лекцию 7)

плоскость е, перпендикулярная к плоскости рисунка



плоскость е, параллельная плоскости рисунка

## Геометрическое подобие галлия и хлора



Ga,  $T_{nn}$ = 30 °C np. rp. Cmce, Z=8 K.4. = 1 + 6 2.47 Å 2.70 - 2.79 Å Cl<sub>2</sub>,  $T_{nn}$ = -101 °C,  $T_{KMN}$ = -34 °C np. rp. Cmce, Z=4 K.4. = 1 + 10 (1.98 Å, 3.3 - 3.7 Å)

позиции атомов Ga – как в структурном типе Cl<sub>2</sub> !

# Упаковка молекул $N_2$ в $\alpha$ -азоте



α-N<sub>2</sub>: T < 21 K P a 3, Z=4 β-N<sub>2</sub>: 21K < T < 63 K P6<sub>3</sub>/mmc, Z=2 разупорядочен



**CO<sub>2</sub>**: τип α–N<sub>2</sub>; **CS<sub>2</sub>**: тип Cl<sub>2</sub>

### Полиморфные модификации кислорода

O<sub>2</sub>, 1бар: 90–55 К голубая жидкость 55–44 К γ–O<sub>2</sub> кубич. 44–24 К β–O<sub>2</sub> ромбоэдрич. <24 К α–O<sub>2</sub> монокл.

кислород, 300 К ~100 кбар δ–О<sub>2</sub>, оранжевые кристаллы 100 – 960 кбар ε–О<sub>2</sub> темно-красные >960 кбар ζ–О<sub>2</sub> металлический



R.Steudel, M.W.Wong, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1768

### Мотивы расположения атомов в неметаллах

#### Группы элементов-аналогов

| Мотив         | С                                   | Ν   | 0   | F                            |
|---------------|-------------------------------------|---|---|------------------------------|
| 0D            | фуллерены                           | N <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> , As <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> , S <sub>n</sub> , Se <sub>8</sub> | X <sub>2</sub> (X=F,CI,Br,I) |
| 1D            | нанотрубки,<br>карбин               | фосфор<br>Гитторфа                                | волокнистая сера;<br>серый Se; Te                 | _                            |
| 2D            | α– и β–графит                       | черный Р,<br>серый As; Sb                         | _   | _                            |
| 3D ar         | тмаз (Si, Ge, α–Sn)<br>лонсдейлит в | , фазы Р и As<br>ысокого давлен                   | а–Ро<br>ния                                       | _                            |
| аморф-<br>ные | сажа                                | красный Р   | пластическая сера<br>(цепочки)                    | a —                          |

## Невалентные контакты Х...Х в неметаллах

|                       | X–X, Å | XX     | ХХ    | XX / X–X |
|-----------------------|--------|--------|-------|----------|
|                       |        | в слое | межс. | п.       |
|                       | 1.98   | 3.32   | 3.74  | 1.68     |
| Br <sub>2</sub>       | 2.27   | 3.31   | 3.99  | 1.46     |
| <b>I</b> <sub>2</sub> | 2.67   | 3.50   | 4.27  | 1.31     |
|                       |        | X–X, Å | ХХ    | XX / X–X |
| S <sub>8</sub>        |        | 2.04   | 3.37  | 1.65     |
| Se <sub>8</sub>       |        | 2.34   | 3.35  | 1.43     |
| серь                  | ый Se  | 2.37   | 3.44  | 1.45     |
| Те                    |        | 2.84   | 3.50  | 1.23     |
|                       |        | X–X, Å | XX    | XX / X–X |
| Ρ                     |        | 2.22   | 3.59  | 1.62     |
| As                    |        | 2.51   | 3.15  | 1.25     |
| Sb                    |        | 2.87   | 3.37  | 1.17     |
| Bi                    |        | 3.10   | 3.47  | 1.12     |

усиление невалентных взаимодействий для тяжелых элементов в подгруппе

## Дисперсионные силы в неметаллах

