






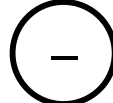

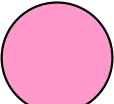


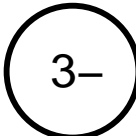
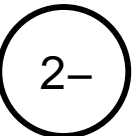
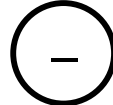
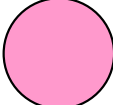
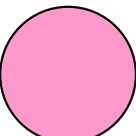


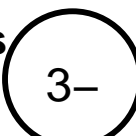
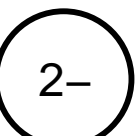
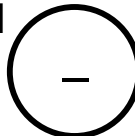
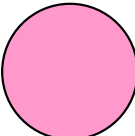
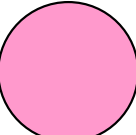


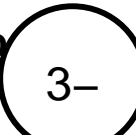

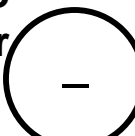
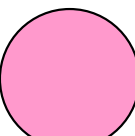
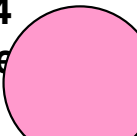


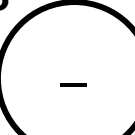
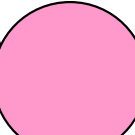
химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ
и материалов

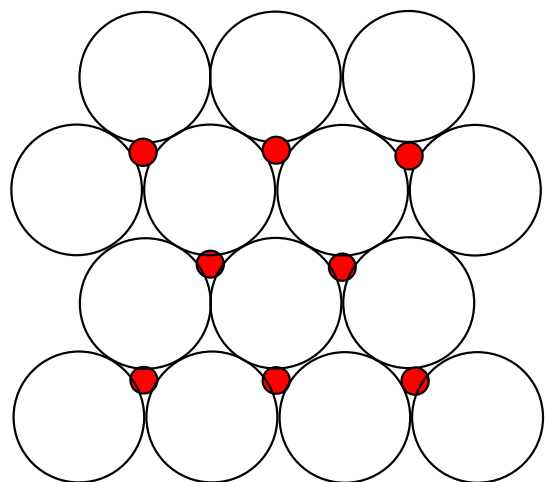
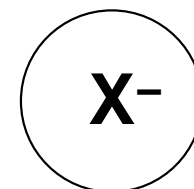
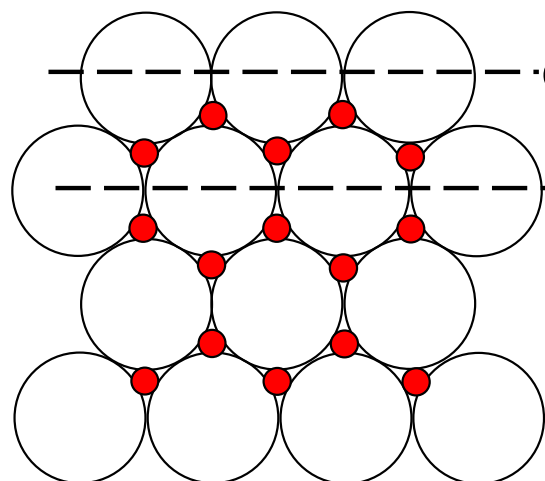
лекция №11

Строение бинарных соединений

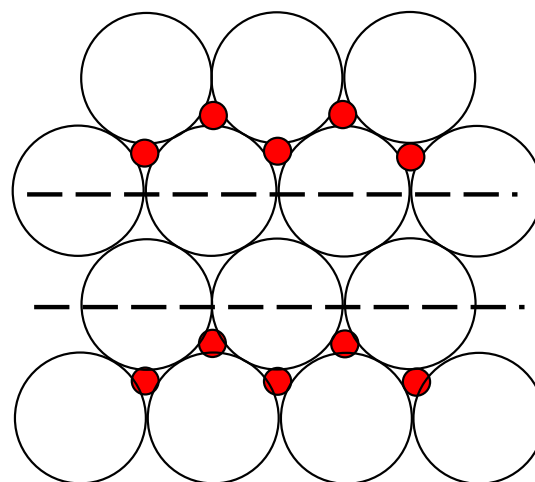
Ионные радиусы

2 He 	3 Li 	4 Be ²⁺ 	...	7 N 	8 O 	1 H 	2 He 
10 Ne 	11 Na 	12 Mg ²⁺ 	...	15 P 	16 S 	9 F 	10 Ne 
18 Ar 	19 K 	20 Ca 	...	33 As 	34 Se 	17 Cl 	18 Ar 
36 Kr 	37 Rb 	38 Sr 	...	51 Sb 	52 Te 	35 Br 	36 Kr 
54 Xe 	55 Cs 	56 Ba 	...	83 Bi	84 Po	53 I 	54 Xe 
86 Rn						85 At	86 Rn

Бинарные соединения $AХ_n$: катионы в пустотах плотной упаковки анионов



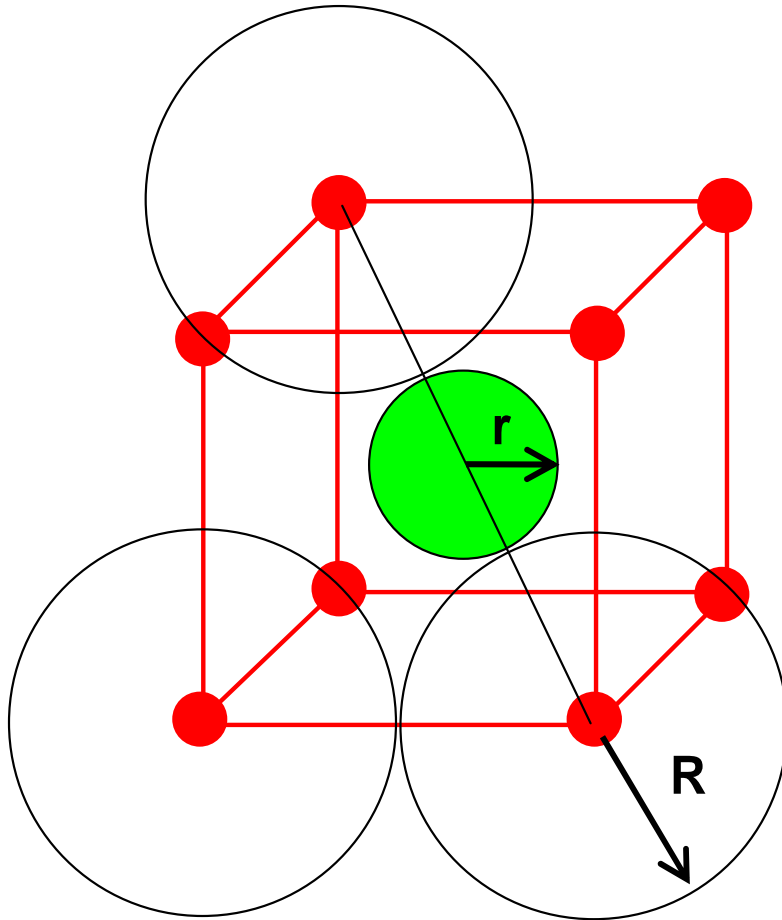
равномерно заполнена
половина пустот ($1/2+1/2+1/2...$)



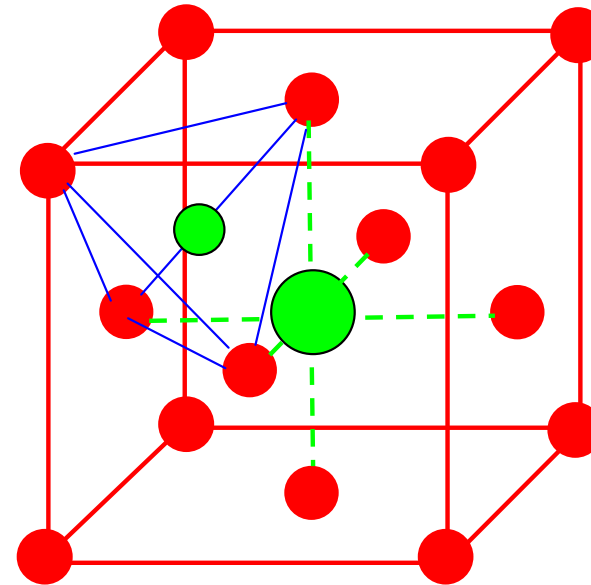
слабые межслоевые
взаимодействия,
слоистые соединения

половина пустот
заполнена послойно
($1+0+1+0+...$)

Радиусы пустот в упаковках шаров

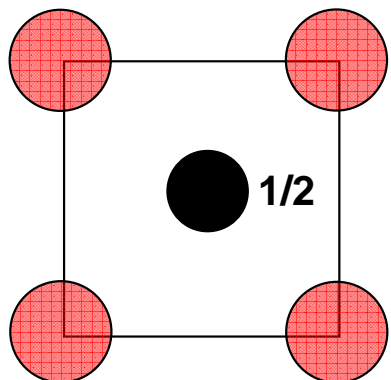


ПК, кубическая пустота
 $a = 2R$; $a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{куб}}$
 $r_{\text{куб.}} = R(\sqrt{3}-1) \approx \mathbf{0.73R}$
 1 куб. пустота на 1 атом (1:1)

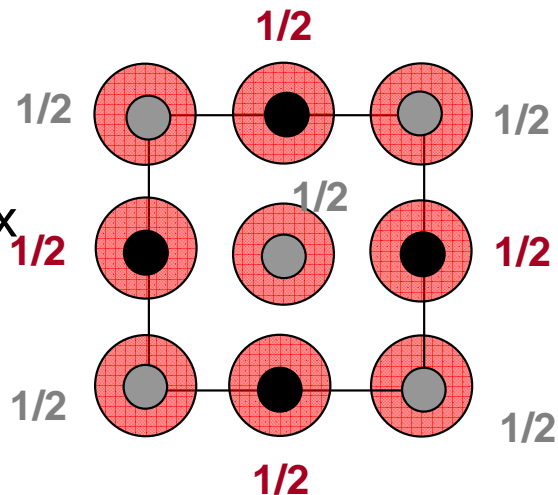


ГЦК (КПУ), октаэдрические пустоты (1:1)
 $a = 2R\sqrt{2} = 2R + 2r_{\text{окт}}$
 $r_{\text{окт}} = R(\sqrt{2}-1) \approx \mathbf{0.41R}$
 тетраэдрические пустоты (2:1)
 $r_{\text{тетр}} \approx \mathbf{0.22R}$
также для ГПУ

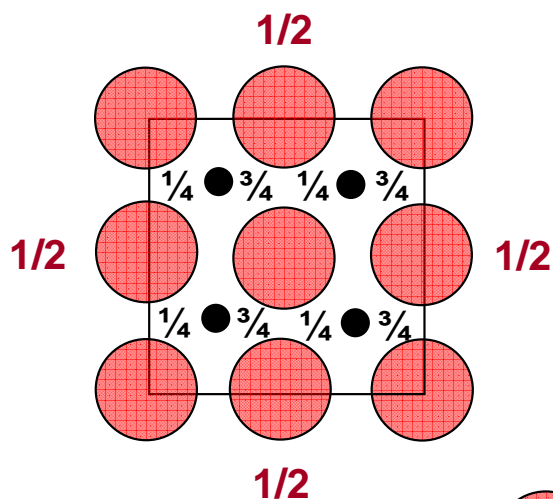
Кубические упаковки анионов



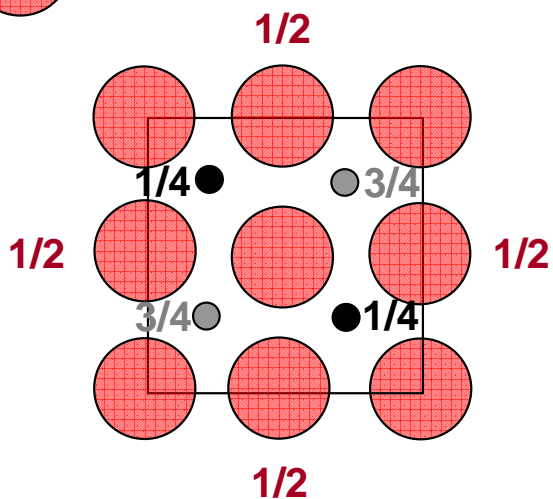
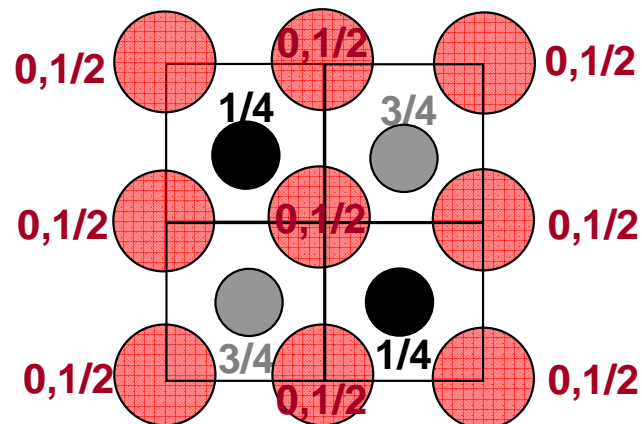
ПК из **X**,
M в кубич. пустотах
тип CsCl
 $Pm\bar{3}m, Z=1$



ГЦК из **X**,
M в октаэдрических
 пустотах
тип NaCl
 $Fm\bar{3}m, Z=4$



ГЦК из **X**,
M в тетраэдрических
 пустотах
или
тип Li₂O
 $Fm\bar{3}m, Z=4$



ГЦК из **X**,
M в половине всех
 тетраэдрич. пустот
тип ZnS (сфалерит)
 $F\bar{4}3m, Z=4$

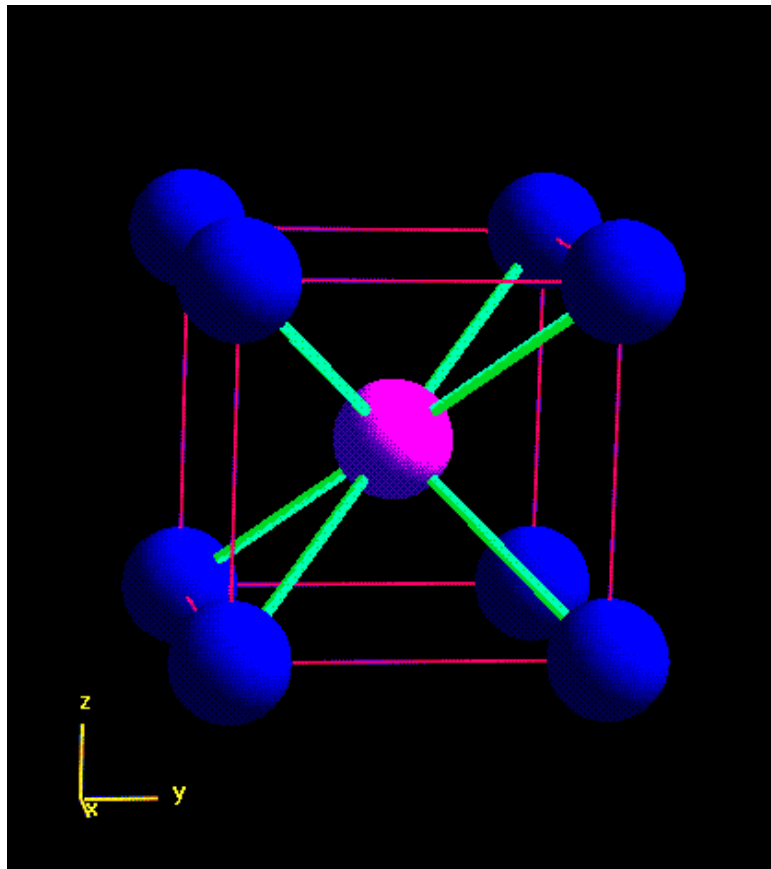
ПК из **X**,
M в половине
 всех кубических
 пустот
тип CaF₂

CsCl

Плотная кубическая (ПК) упаковка анионов,
катионы во всех кубических пустотах.

Координационное число (к.ч.): (8, 8).

Координационный полиэдр (КП): куб



CsCl

Cesium chloride

Space group: **$Pm\bar{3}m$**

Unit cell dimensions:

$a = 4.24 \text{ \AA}$. $Z=1$

Atomic positions:

Cs at (0, 0, 0)

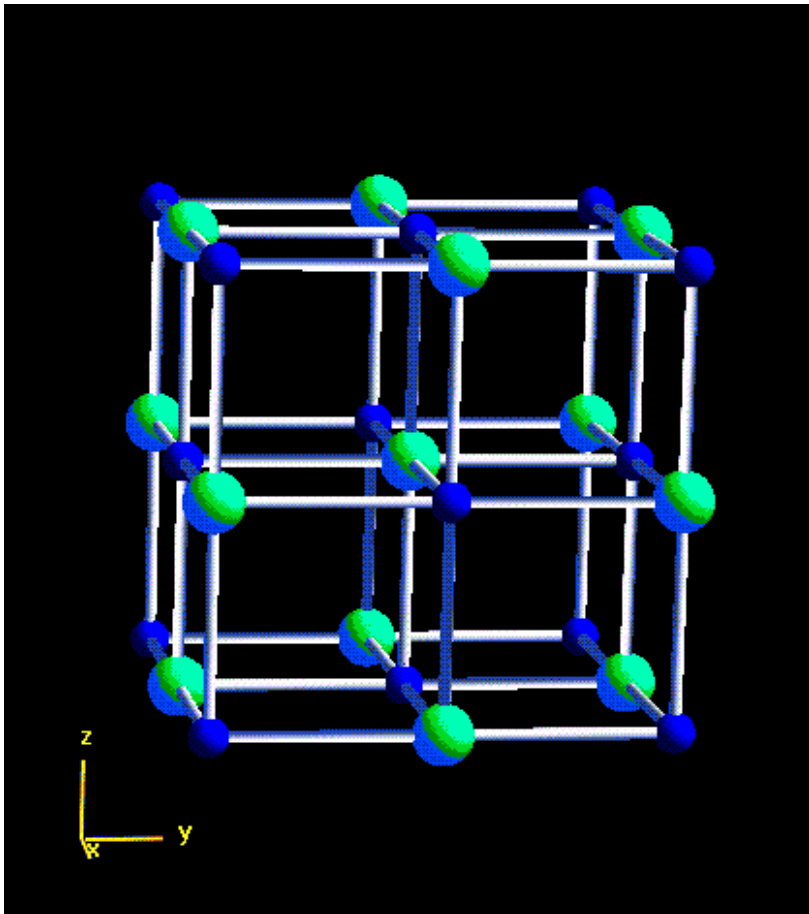
Cl at (1/2, 1/2, 1/2)

Coordination:

Cubic (8, 8)

NaCl

3-слойная кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) анионов,
катионы во всех октаэдрических пустотах,
к.ч. (6, 6), КП: октаэдр



NaCl

Rock salt

Space group: **F m $\bar{3}$ m**

Unit cell dimensions:

$a = 5.64 \text{ \AA}$, $Z=4$

Atomic positions:

Na at (0, 0, 0)

Cl at (1/2, 1/2, 1/2)

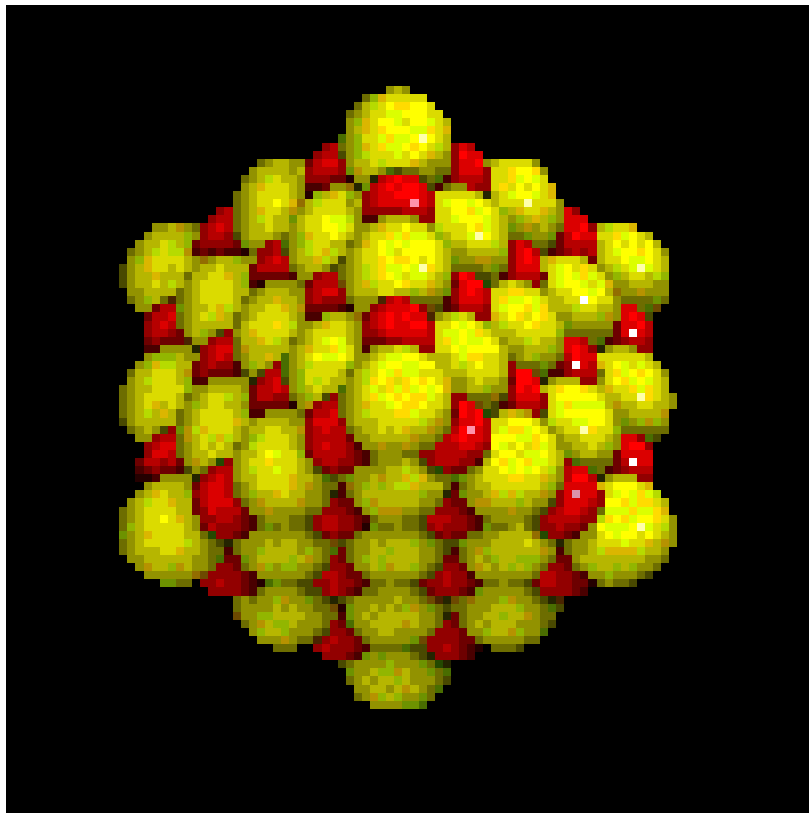
Coordination:

Octahedral (6, 6)

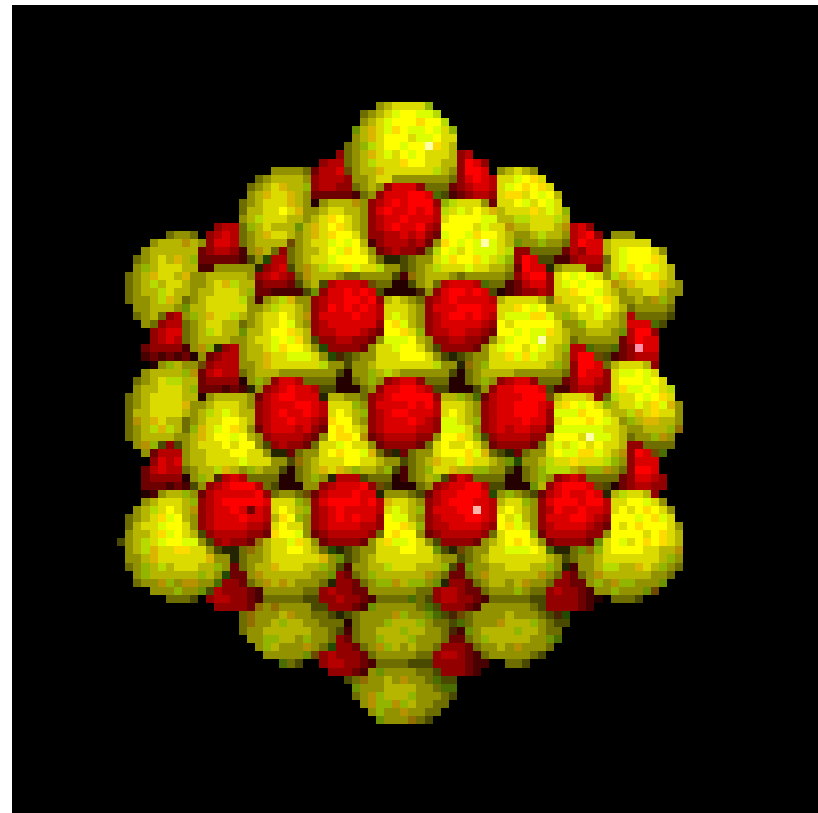
Фрагменты кристалла типа NaCl

(а) кубический, плотные грани (100)

(б) октаэдрический, плотнейшие грани (111)

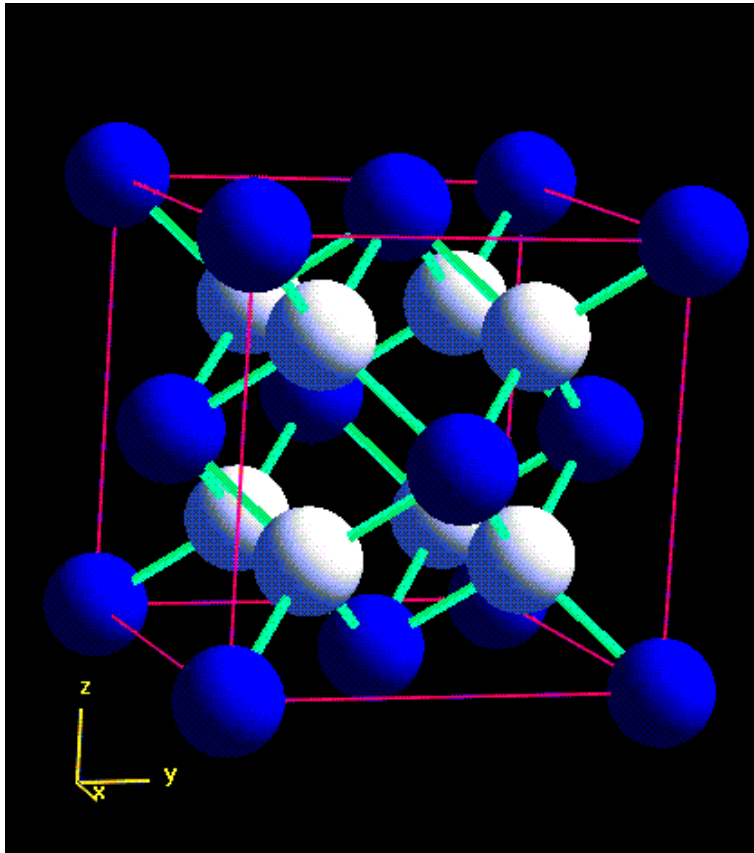


(а)



(б)

Флюорит (CaF_2)



CaF_2

Calcium fluoride

Space group: $Fm\bar{3}m$

Unit cell dimensions:

$a = 5.462 \text{ \AA}$, $Z=4$

Atomic positions:

Ca at $(0, 0, 0)$

F at $(1/4, 1/4, 1/4)$

Coordination

Ca: cubic (8)

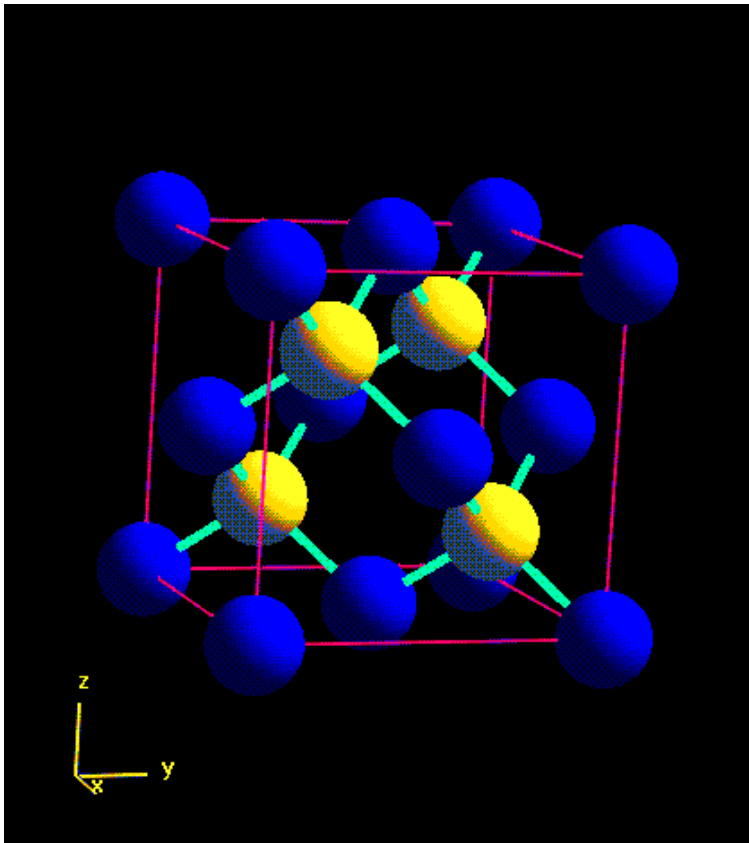
F: tetrahedral (4)

Тип Li_2O (антифлюорит): **КПУ** анионов, катионы во всех тетраэдрических пустотах.

Тип CaF_2 (флюорит): **ПК** анионов, катионы в $1/2$ кубических пустот (альтернативное описание, т.к. $R(\text{Ca}^{2+}) \sim 1.0 \text{ \AA}$ и $r_{\text{тетр.}} \sim 0.2 \text{ \AA}$, а $R(\text{F}^-) \sim 1.3 \text{ \AA}$)

ZnS сфалерит (цинковая обманка)

КПУ анионов, катионы в $\frac{1}{2}$ тетраэдрических пустот,
к.ч.: (4, 4). КП: тетраэдр



ZnS

Zincblende

Space group: **F $\bar{4}3m$**

Unit cell dimensions:

$a = 5.383 \text{ \AA}$, $Z=4$

Atomic positions:

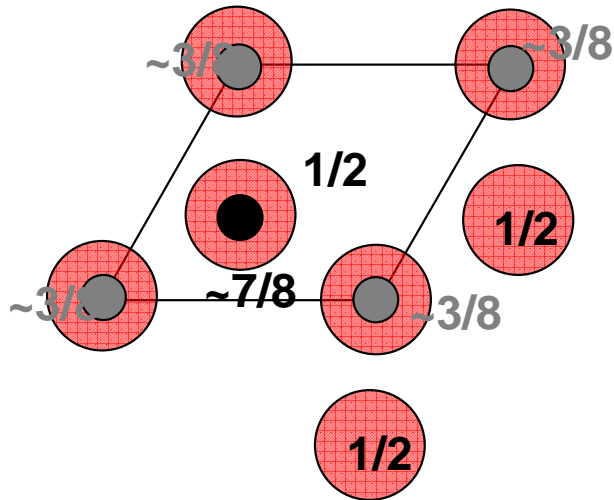
Zn at (0, 0, 0)

S at ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)

Coordination:

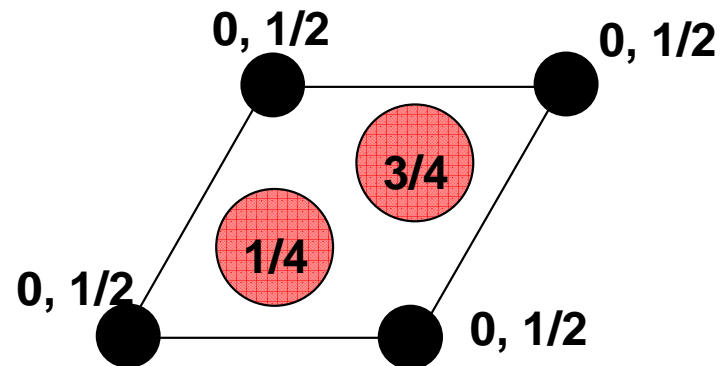
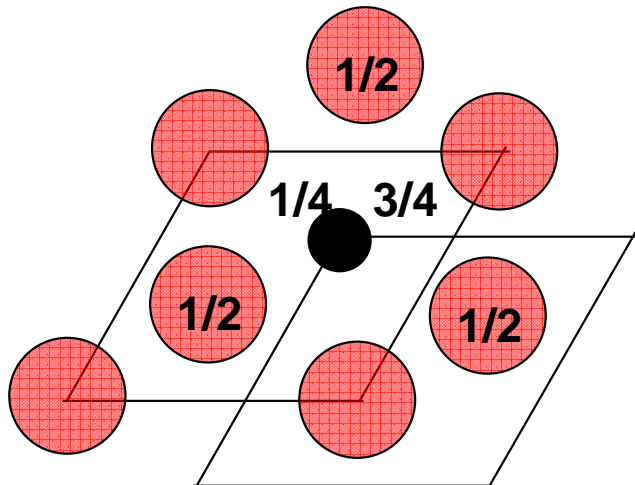
Tetrahedral (4, 4)

ГПУ анионов



ГПУ из анионов **X**
катионы **M** в половине тетраэдрических пустот
тип **ZnS (вюрцит), $P6_3mc$, $Z=2$**

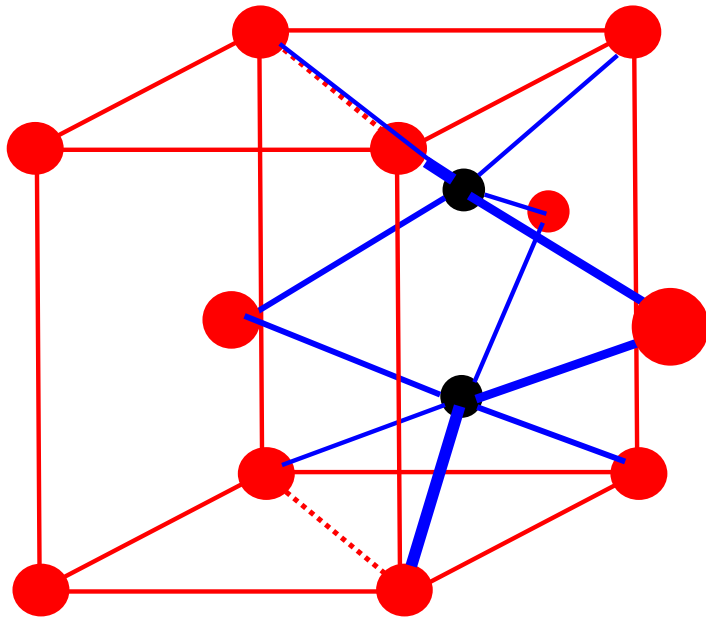
ГПУ из анионов **X**
катионы **M** во всех октаэдрических пустотах
тип **NiAs (никелин), $P6_3/mmc$, $Z=2$**



два выбора начала координат в структурном типе NiAs

Никелин (NiAs)

2-слойная ПШУ (ГПУ) анионов,
катионы в октаэдрических пустотах. к.ч. (6, 6).
КП: Ni – октаэдр, As – тригональная призма



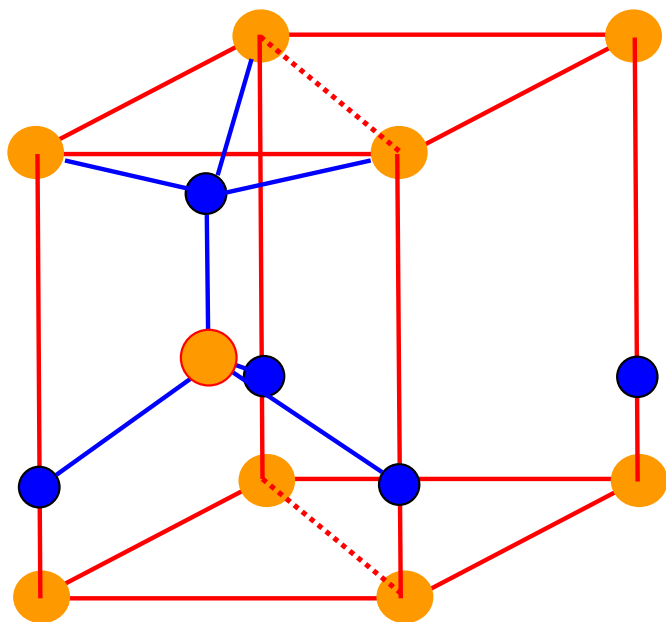
$P6_3/mmc$, $Z=2$
 $a=3.62 \text{ \AA}$, $c=5.03 \text{ \AA}$
 $c/a=1.39$

	x/a	y/b	z/c
As:	0	0	0
Ni:	1/3	2/3	1/4
As(2)	2/3	1/3	1/2
Ni(2)	1/3	2/3	3/4

симметрически независимые атомы

ZnS вюрцит

2-слойная ПШУ (ГПУ) анионов,
катионы в половине тетраэдрических пустот.
к.ч. (4, 4), КП: тетраэдр



ZnS

Wurtzite

Space group: $P6_3mc$, $Z=2$

Unit cell dimensions:

$a = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \text{ \AA}$

$c/a = 1.64$

Atomic positions:

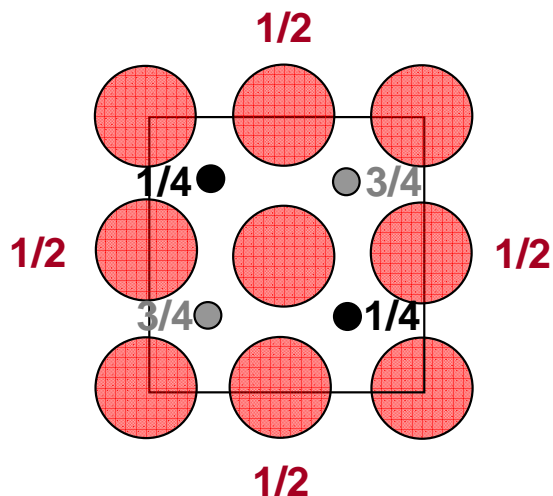
Zn at $(0, 0, z \sim 3/8)$

S at $(0, 0, 0)$

Coordination:

Tetrahedral (4, 4)

Полиморфные модификации ZnS: сфалерит и вюрцит



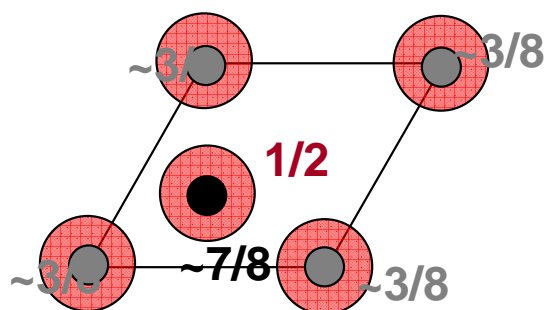
Тип сфалерита

Описание на основе упаковок: ГЦК из анионов,

катионы в половине всех тетраэдрических пустот

Описание на основе мотива ковалентных связей:

атомы М и Х альтернируют в каркасе алмаза



Тип вюрцита

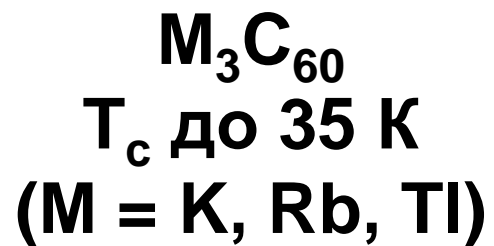
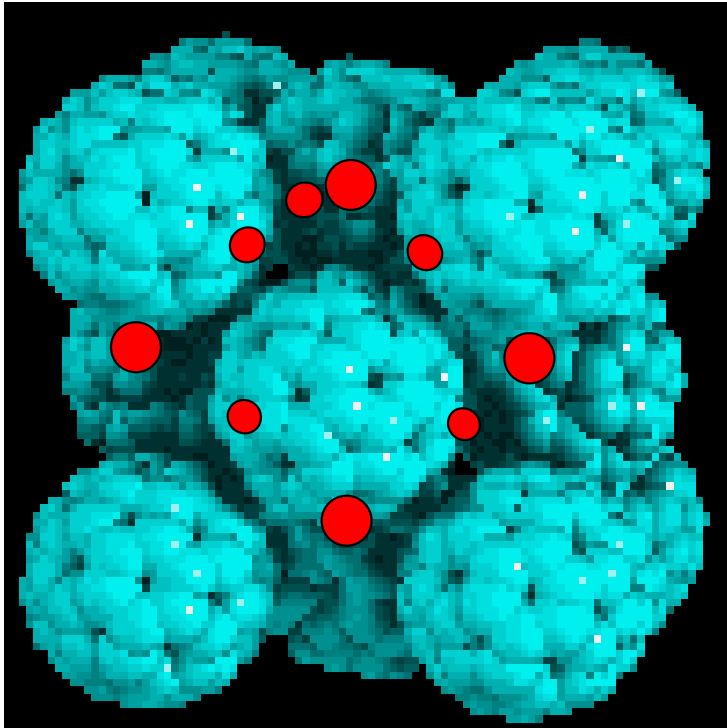
На основе упаковок: ГПУ из анионов,

катионы в половине тетраэдрических пустот

На основе мотива ковалентных связей:

атомы М и Х альтернируют в каркасе лонсдейлита

Фуллериды металлов



ГЦК-МОТИВ анионов C_{60}^{3-}

$$R = 5.0 \text{ \AA}$$

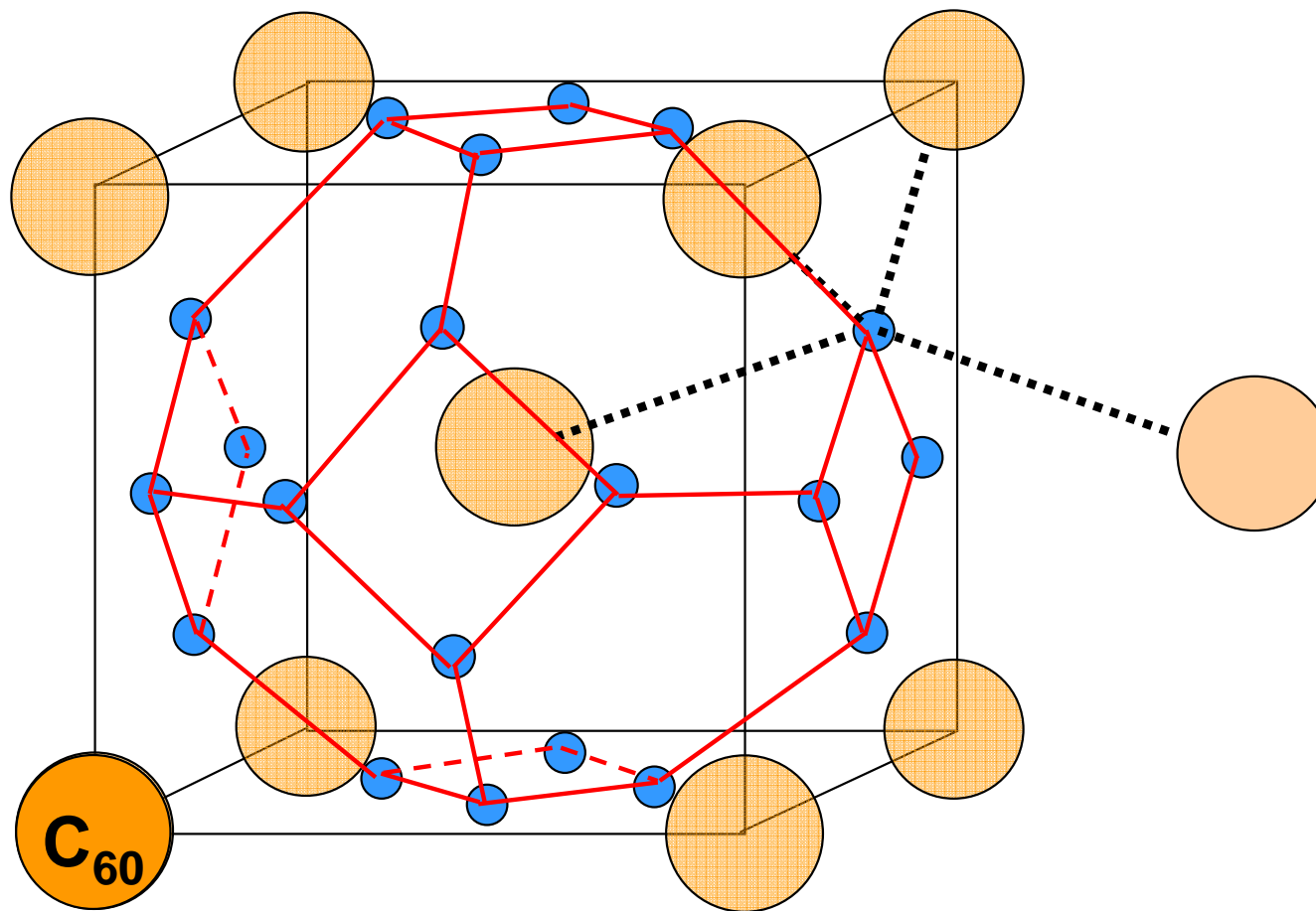
$$r_{\text{тетр.}} = 2.3 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{окт.}} = 4.1 \text{ \AA}$$

атомы М **как в тетраэдрических,**
так и в октаэдрических пустотах (3:1)



Фуллериды M_6C_{60} : ОЦК-мотив C_{60}



атомы M в искаженно-тетраэдрических пустотах
расположены по вершинам усеченного октаэдра

Ионные радиусы и пустоты в простейших структурных типах

МСI

Cl⁻, **R=1.80 Å**
октаэдрич. пустота **0.74 Å**
кубич. пустота **1.31 Å**

Li⁺	0.60 Å
Na⁺	0.95 Å
K⁺	1.33 Å
Rb⁺	1.48 Å
Cs⁺	1.65 Å

тип CsCl

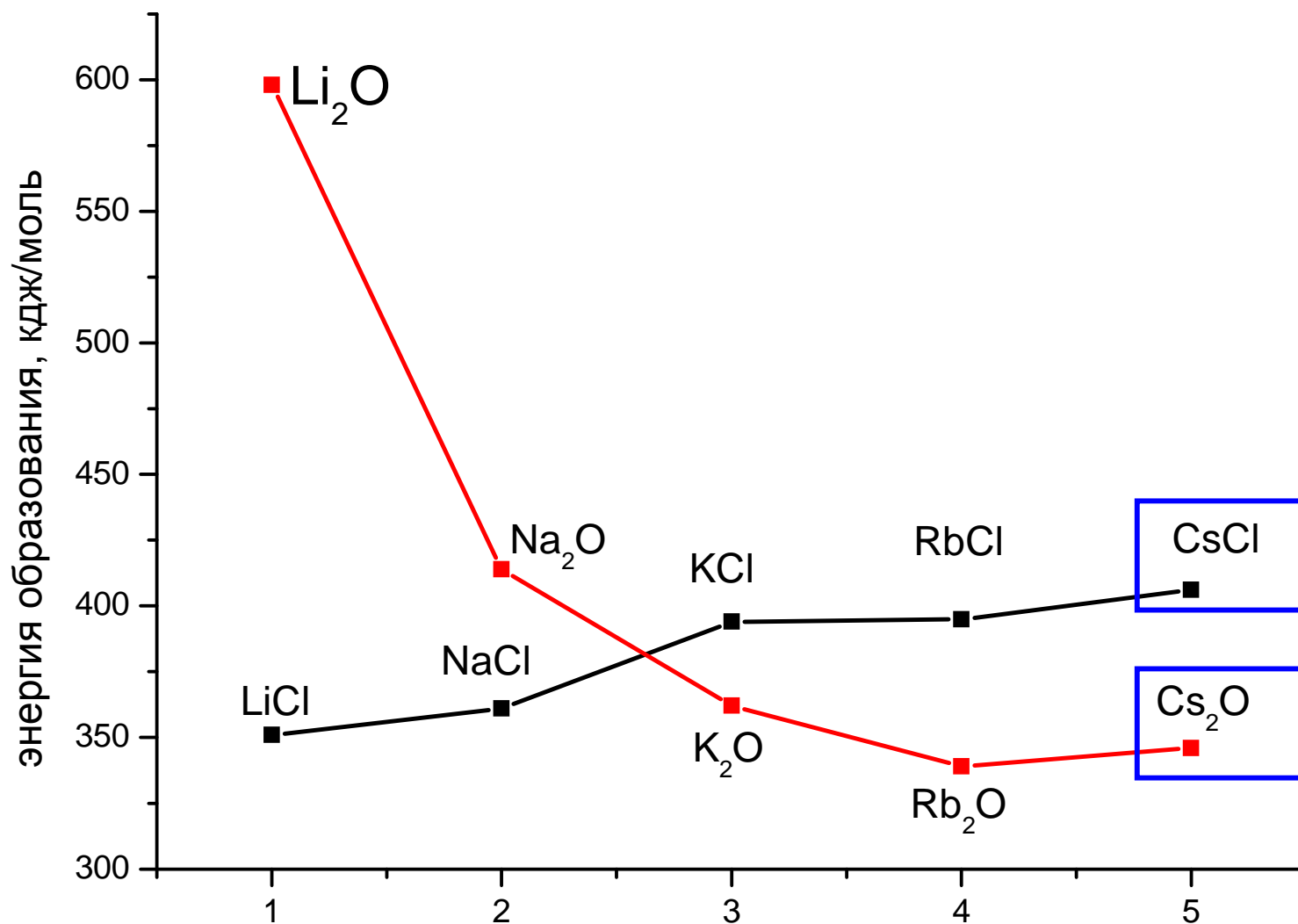
M₂O

O²⁻, **R=1.40 Å**
тетраэдрич. пустота **0.31 Å**

Li⁺	0.60 Å
Na⁺	0.95 Å
K⁺	1.33 Å
Rb⁺	1.48 Å
Cs⁺	1.65 Å

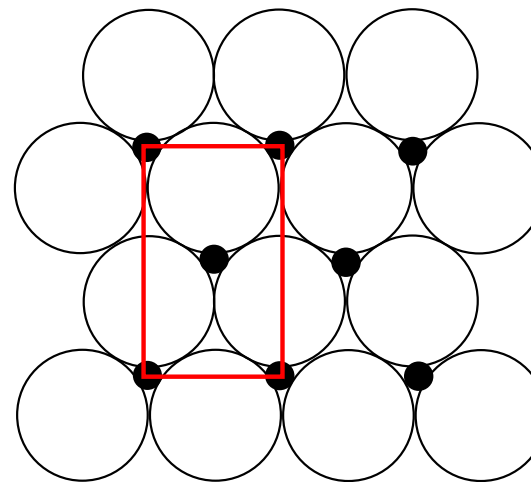
тип анти-CdCl₂

Энтальпии образования оксидов и хлоридов щелочных металлов

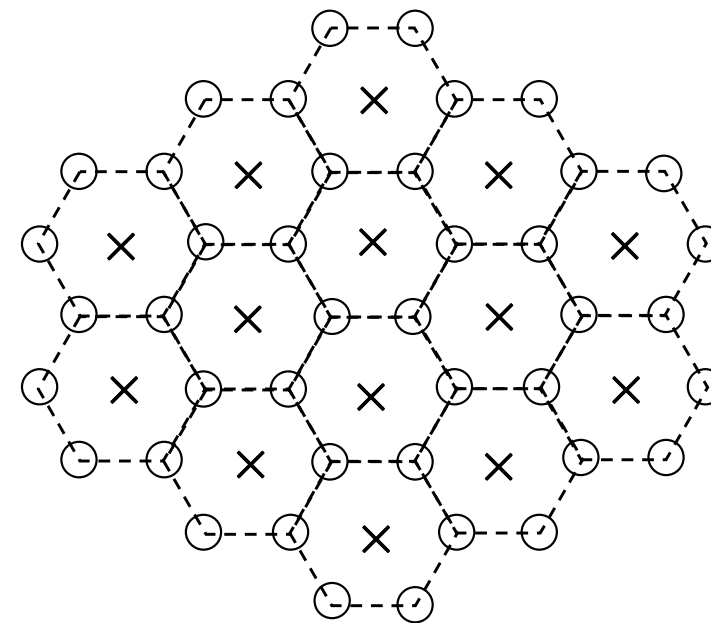


Частичное заполнение октаэдрических пустот

Тип рутила (TiO_2):
искаженная ГПУ анионов,
катионы равномерно заполняют
половину октаэдрических пустот
($1/2+1/2+1/2+\dots$)



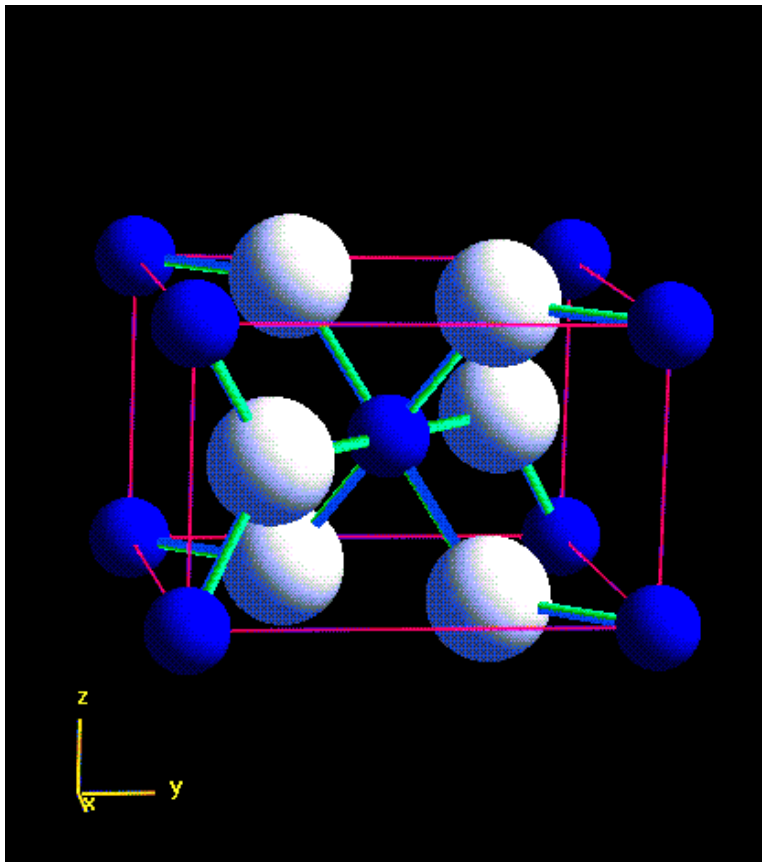
Тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$):
искаженная ГПУ анионов,
катионы равномерно заполняют
2/3 октаэдрических пустот
($2/3+2/3+2/3+\dots$)



корундовый мотив:
графитоподобные «соты»
из не связанных друг с другом
катионов Al^{3+}

Структура рутила (TiO_2)

искаженная ГПУ анионов,
катионы равномерно заполняют половину октаэдрических пустот
($1/2+1/2+1/2+\dots$), к.ч. (6, 3), КП: Ti – октаэдр, O – треугольник



TiO_2

Rutile

Space group: $P4_2/mnm$

Unit cell dimensions:

$a = 4.594 \text{ \AA}$

$c = 2.958 \text{ \AA}$, $Z=2$.

Atomic positions:

Ti at (0, 0, 0)

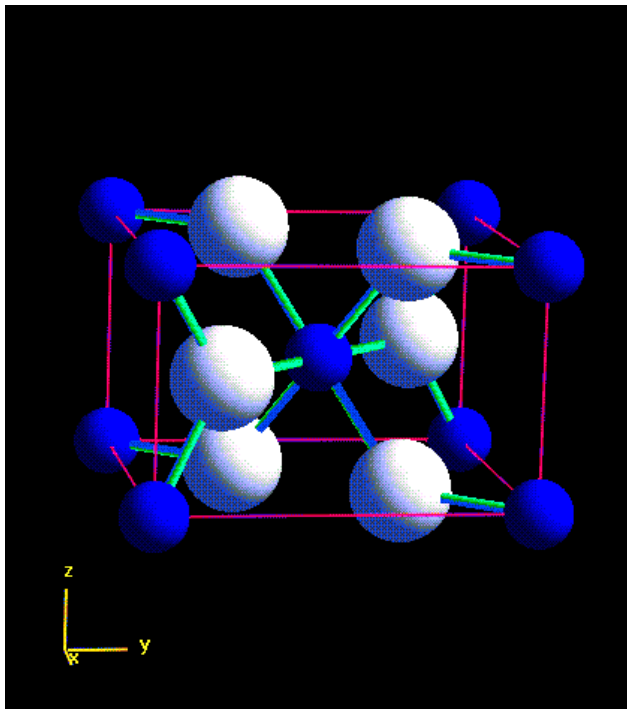
O at (0.3053, 0.3053, 0)

Coordination

Ti: octahedral (6)

O: trigonal (3)

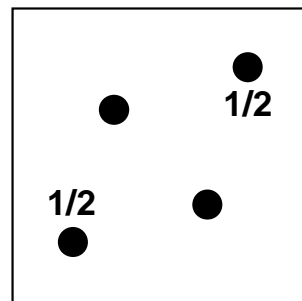
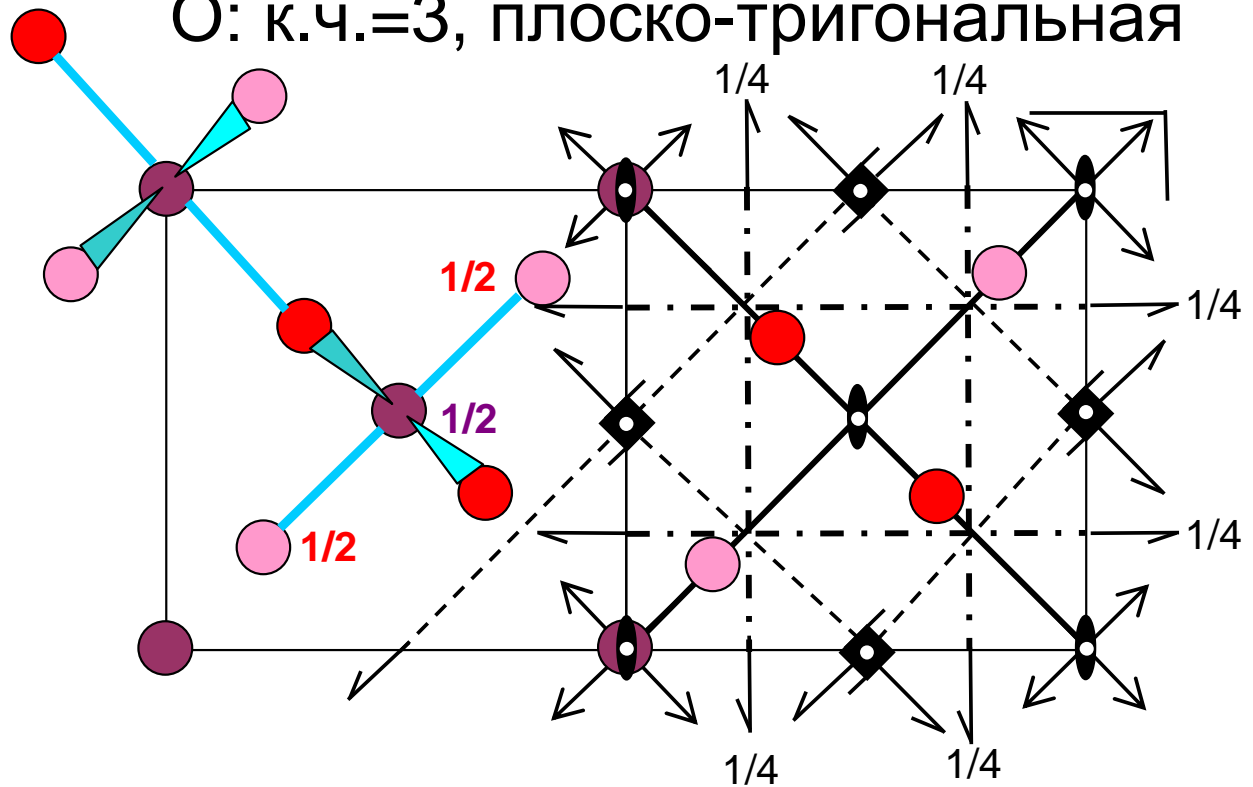
TiO_2 рутил: $a = 4.59 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$, $P4_2/mnm$, $Z=2$



координация атомов:

Ti: к.ч.=6, октаэдрическая

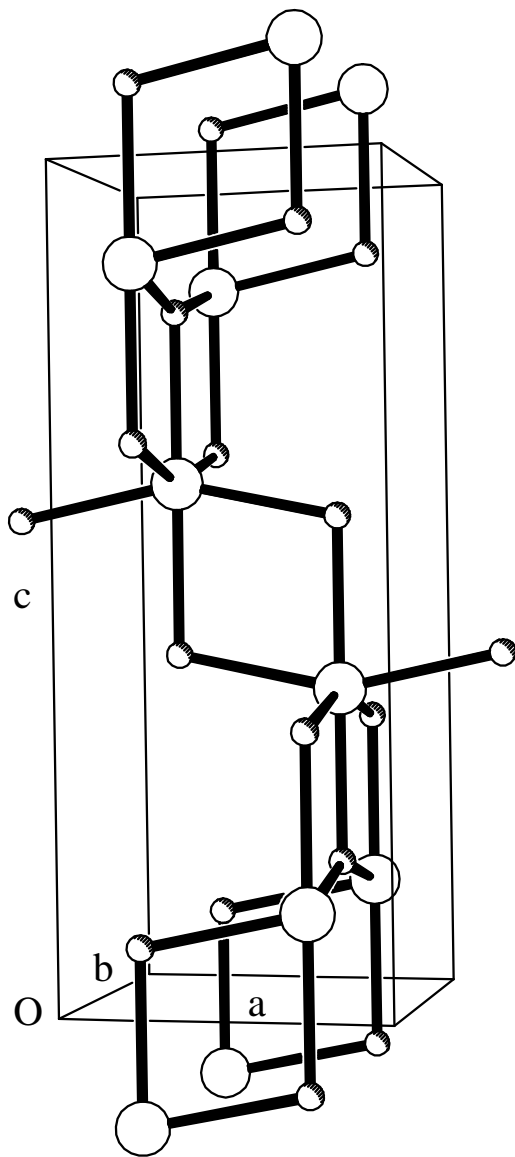
O: к.ч.=3, плоско-тригональная



«Зрительный образ»
пространственной группы
 $P4_2/mnm$ ($P 4_2/m 2_1/n 2/m$)

Другие полиморфные модификации TiO₂

TiO₂ анатаз



анатаз

$I4_1/amd$,

$a=4.49 \text{ \AA}$

$c=9.37 \text{ \AA}$

$Z=4$

$(a\sqrt{2} = 5.28 \text{ \AA})$

трехслойная
упаковка O²⁻

...ABCABC...

брукит

$Pbca$,

$a=5.14 \text{ \AA}$

$b=5.45 \text{ \AA}$

$c=9.17 \text{ \AA}$

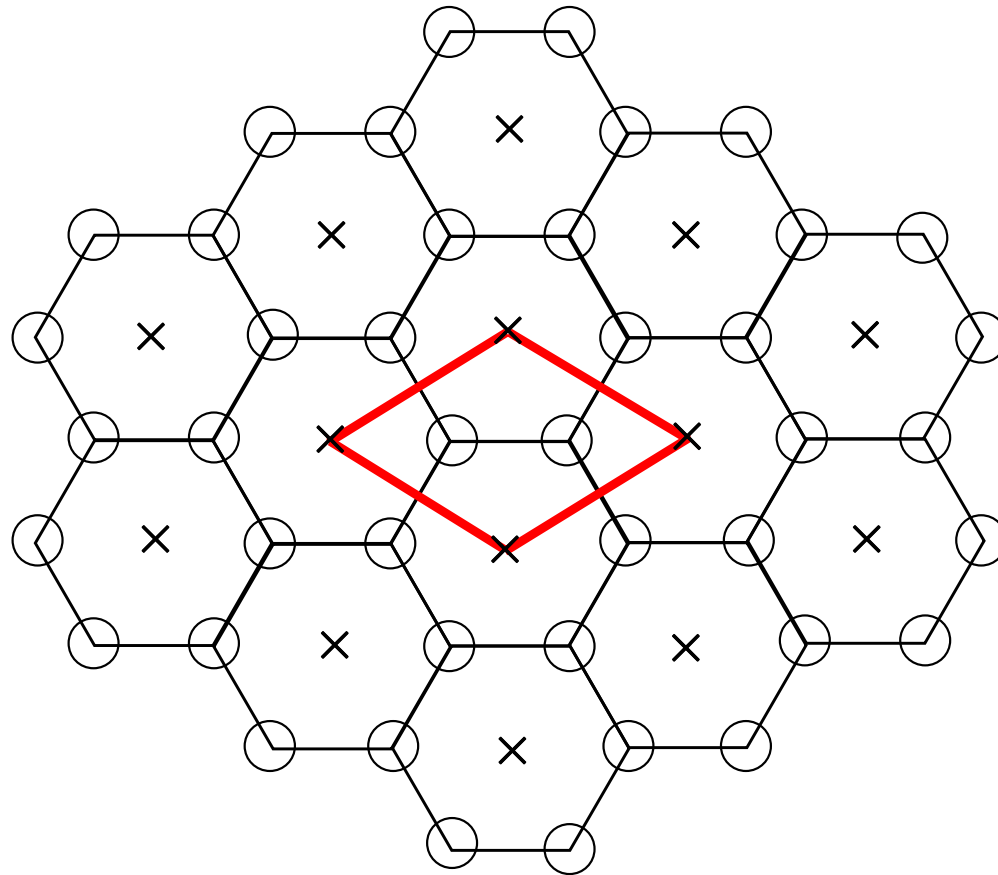
$Z=8$

четырёхслойная
упаковка O²⁻

...ABCBAVCB...

ионы Ti⁴⁺ равномерно заполняют
половину всех искаженно-
октаэдрических пустот
(...1/2+1/2+1/2+...)

Гексагональная графитовая сетка занимает $2/3$ позиций
плотнейшего гексагонального слоя (см. лекцию №10)



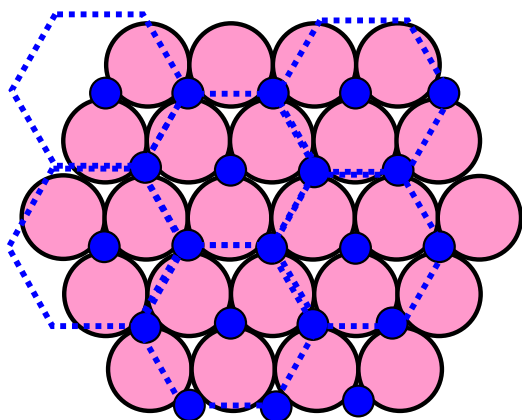
доказывается построением:

в элементарной ячейке сетки 2 узла и 1 вакансия

Катионы М в графитоподобной сетке из октаэдрических пустот:

составы M_2X_3 (равномерно: $2/3+2/3+2/3...$), MX_3 (послойно: $2/3+0+2/3+0...$)

Тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



искаж. ГПУ ионов O^{2-}
графитоподобный
(корундовый)
слой катионов,
нет связей $\text{Al}^{3+}\dots\text{Al}^{3+}$



Corundum

Пр. группа **R-3c**, **Z=6**

$$a = 4.758 \text{ \AA}$$

$$c = 12.991 \text{ \AA}$$

$$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$

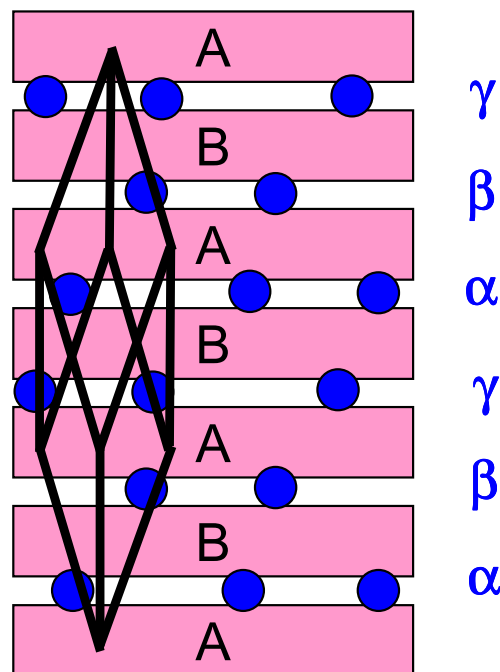
ПОЗИЦИИ атомов:

$$\text{Al} (0, 0, 0.355)$$

$$\text{O} (0.303, 0, 1/4)$$

также V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

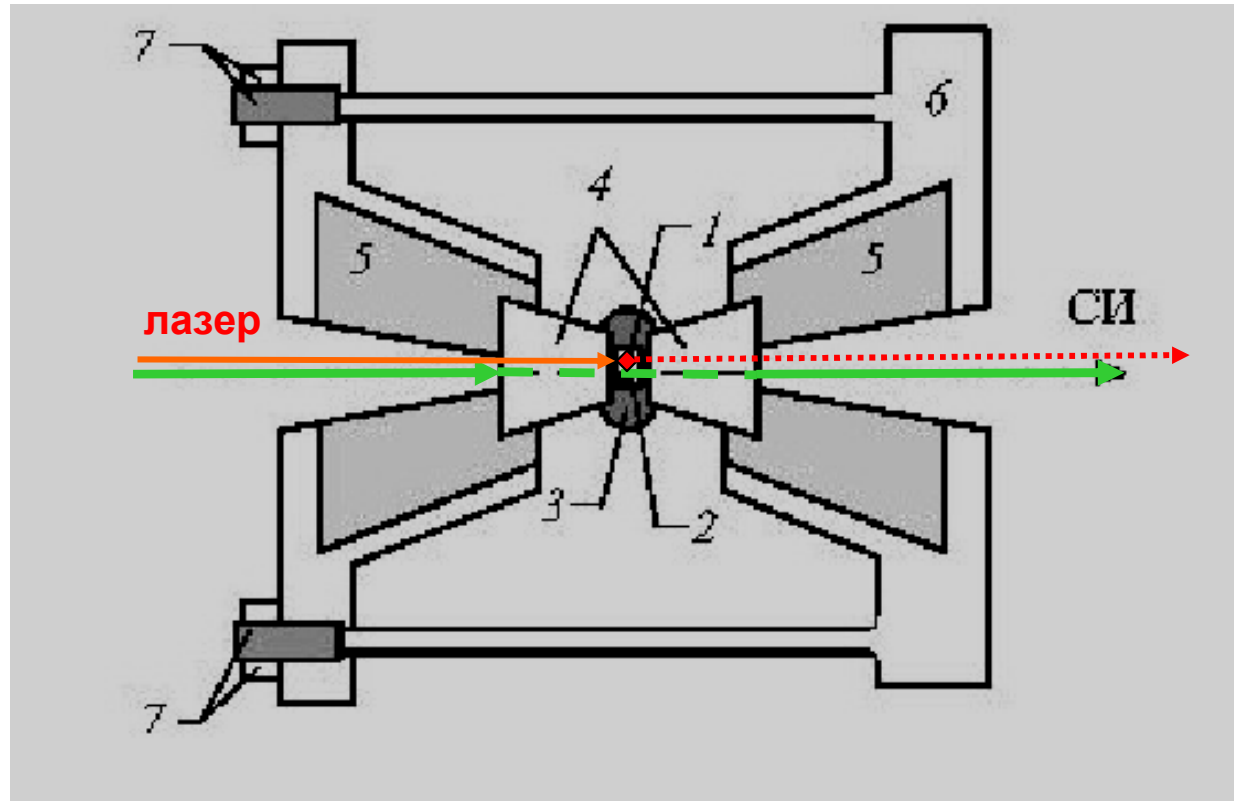
заполнение
пустот между
слоями:
 $2/3+2/3+2/3+\dots$



Рубин: изоморфное замещение $\leq 1\%$ Al^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на Cr^{3+} .

Драгоценный камень; первый лазерный материал

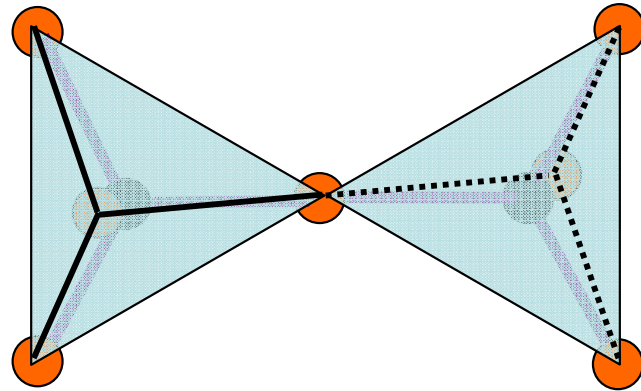
РСА под давлением: «алмазные наковальни»



1 – образец; 2 – кристалл рубина; 3 – рубашка (gasket);
4 – алмазные конусы («наковальни»), 5-7 – корпус ячейки ВД

Diamond Anvil Cell (DAC)

Кристаллическая структура как комбинация координационных полиэдров



POLYHEDRAL REPRESENTATIONS

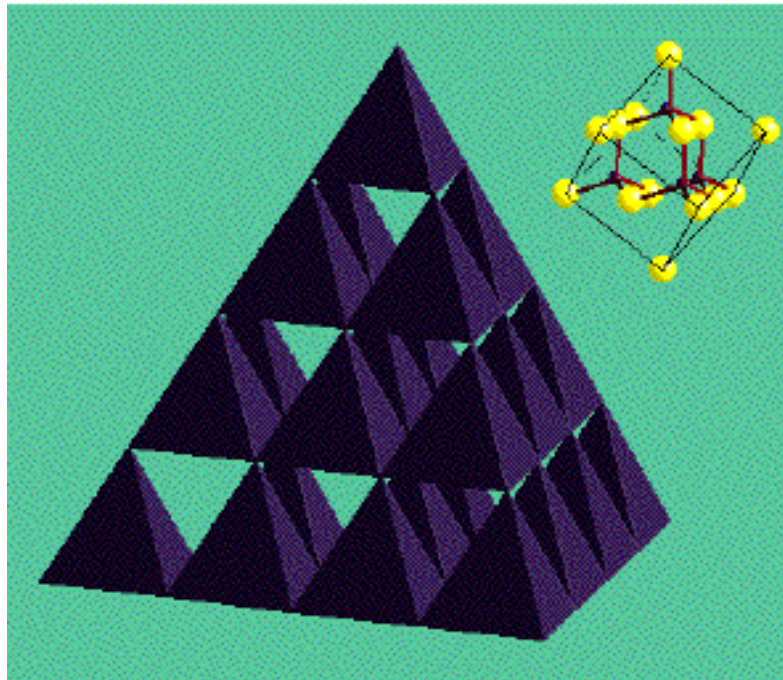
A

B

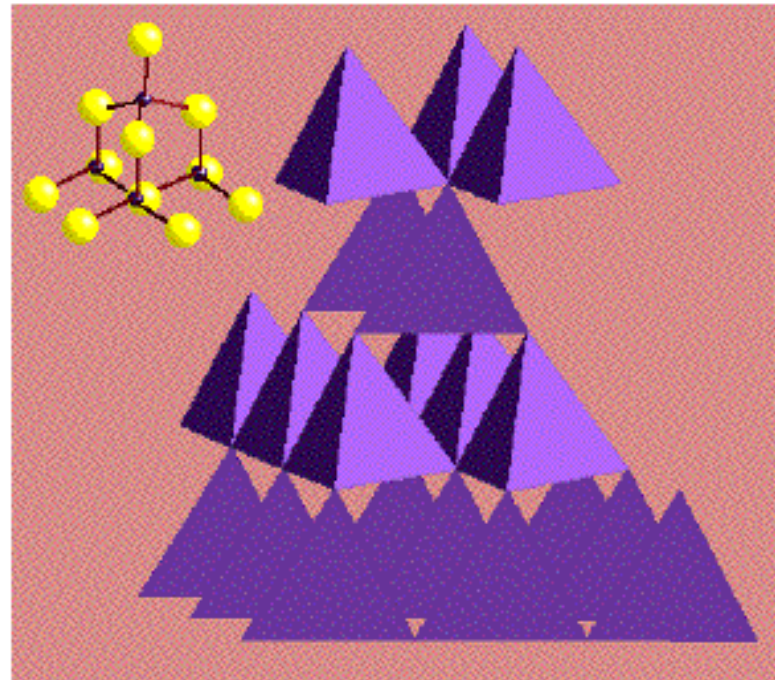
C

A

...



Zinc Blende



A

B

A

B

...

Wurtzite

Vertex-linked tetrahedra only, but layers skewed in Wurtzite, & not in Blende

Структура рутила в полиэдрах

