

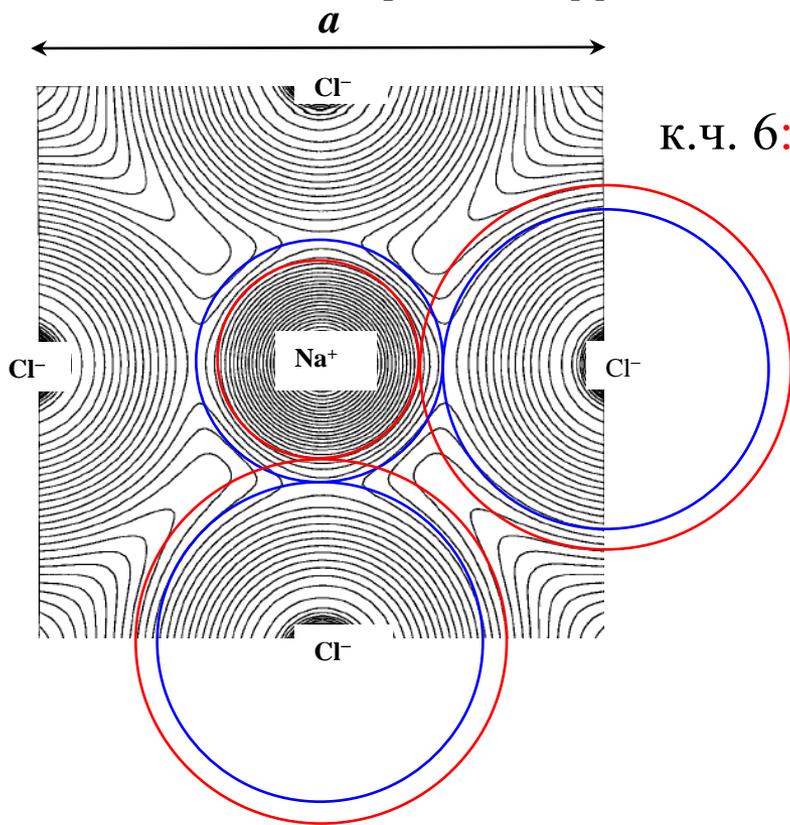
Кристаллохимия: строение кристаллических
веществ и материалов

Принципы строения бинарных соединений

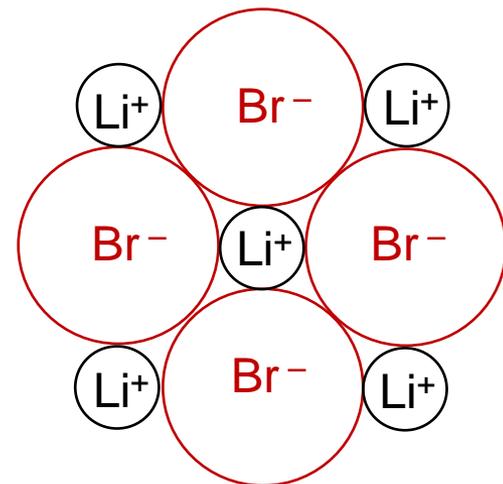
Системы ионных радиусов

$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} + 0.14 \text{ \AA} \text{ для катионов}$$

$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} - 0.14 \text{ \AA} \text{ для анионов}$$



к.ч. 6: $R_{\text{эфф}}(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$



«физические» (кристаллические)
ионные радиусы (не постоянны!)

эффективные ионные радиусы

	LiF	LiCl	LiBr
$a, \text{ \AA}$	4.03	5.14	5.50
$R(\text{X}^-), \text{ \AA}$	1.27	1.78	1.95
$R(\text{M}^+), \text{ \AA}$	0.75	0.79	(0.80)
	NaF	NaCl	NaBr
$a, \text{ \AA}$	4.63	5.64	5.97
$R(\text{X}^-), \text{ \AA}$	1.27	1.78	1.95
$R(\text{M}^+), \text{ \AA}$	1.04	1.04	1.04

$$a_{\text{LiBr}} = 2\sqrt{2}R(\text{Br}^-)$$

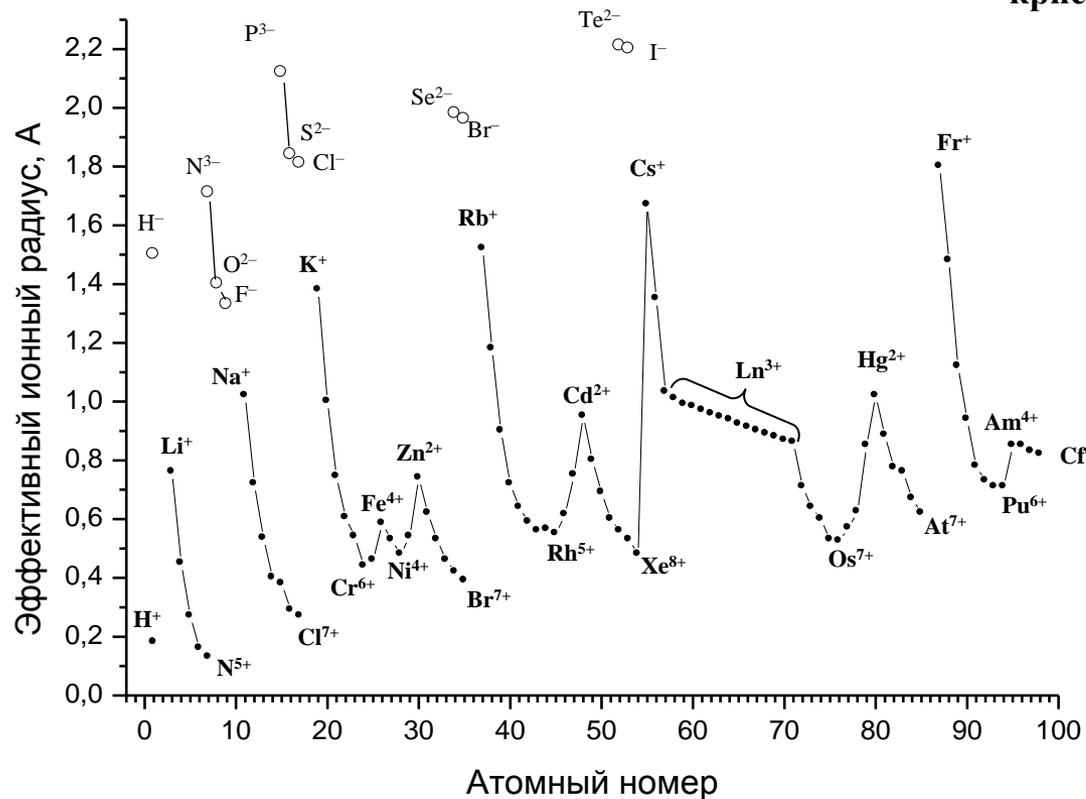
$$a_{\text{MX}} = 2[R(\text{M}^+) + R(\text{X}^-)]$$

Эффективные ионные радиусы по Шеннону

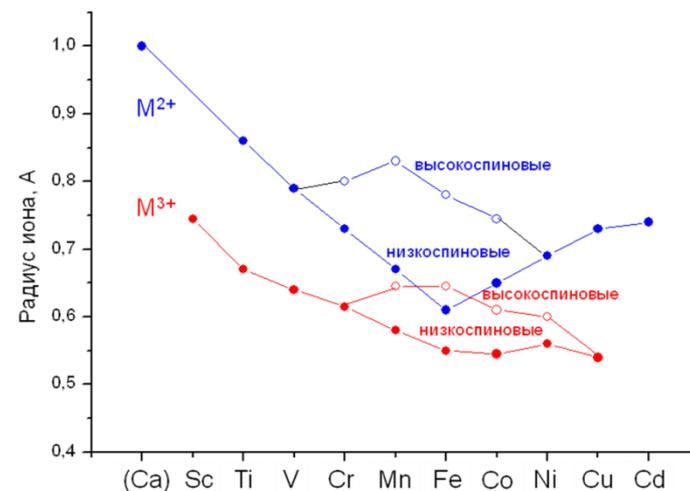
Максимальный заряд, к.ч. 6

$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} + 0.14 \text{ \AA} \text{ для катионов}$$

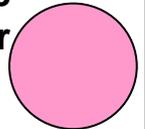
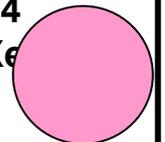
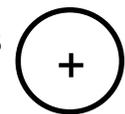
$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} - 0.14 \text{ \AA} \text{ для анионов}$$



3d-металлы, к.ч. 6



Эффективные ионные радиусы

2 He 	3 Li 	4 Be ²⁺ 
10 Ne 	11 Na 	12 Mg ²⁺ 
18 Ar 	19 K 	20 Ca 
36 Kr 	37 Rb 	38 Sr 
54 Xe 	55 Cs 	56 Ba 
86 Rn		

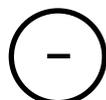
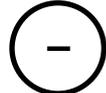
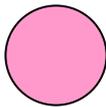
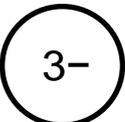
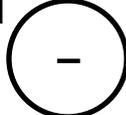
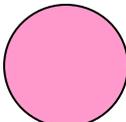
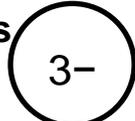
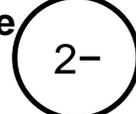
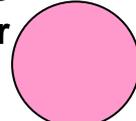
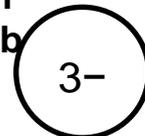
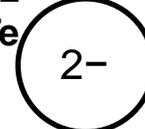
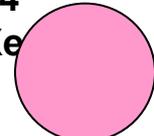
...

...

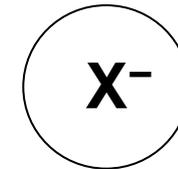
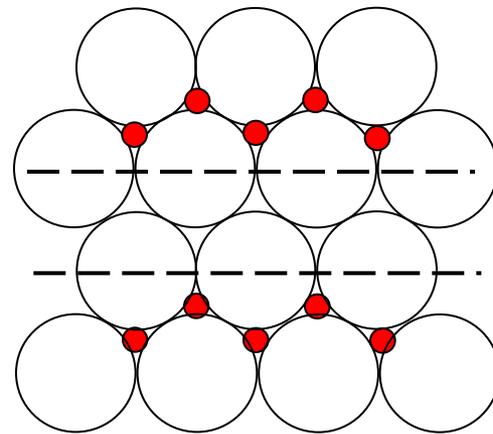
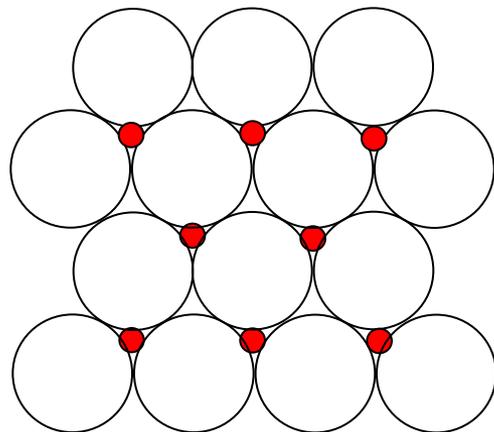
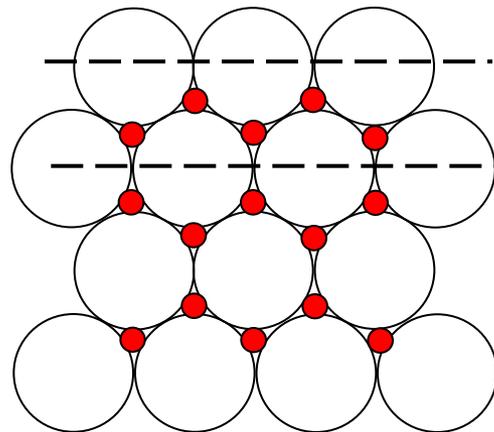
...

...

...

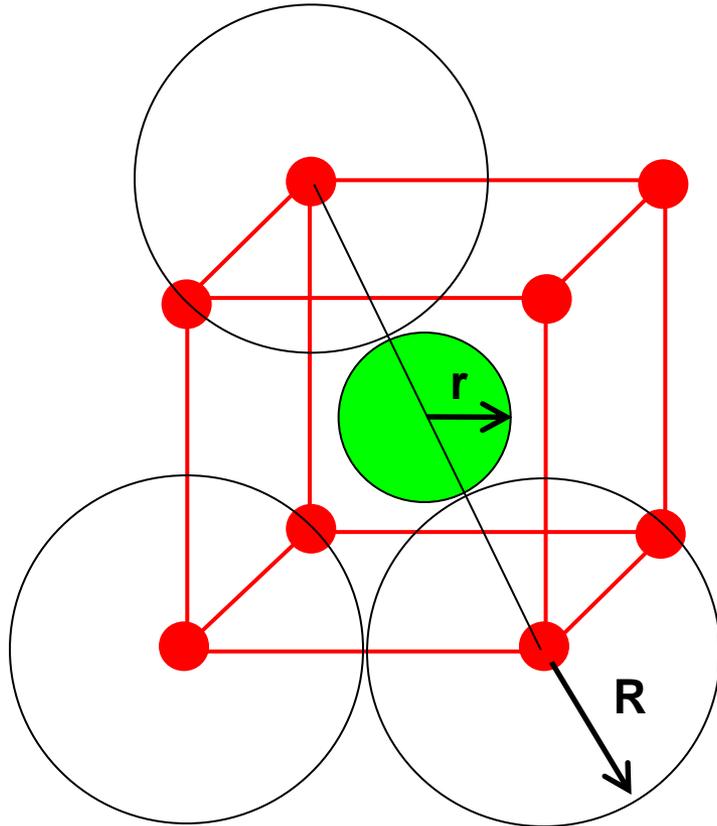
1 H 	2 He 
7 N 	8 O 
9 F 	10 Ne 
15 P 	16 S 
17 Cl 	18 Ar 
33 As 	34 Se 
35 Br 	36 Kr 
51 Sb 	52 Te 
53 I 	54 Xe 
83 Bi	84 Po
85 At	86 Rn

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

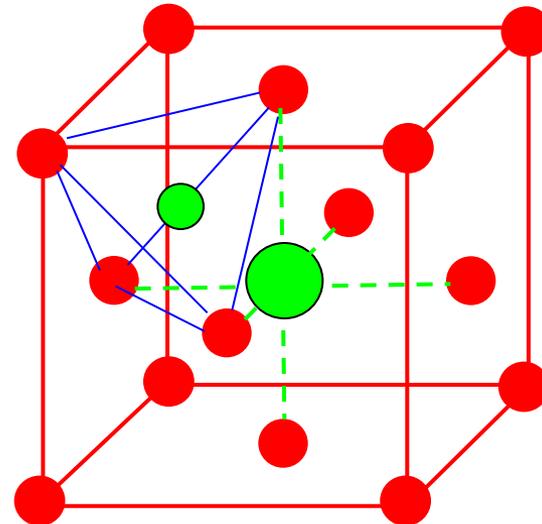


слабые
межслоевые
взаимодействия

Радиусы пустот в упаковках шаров

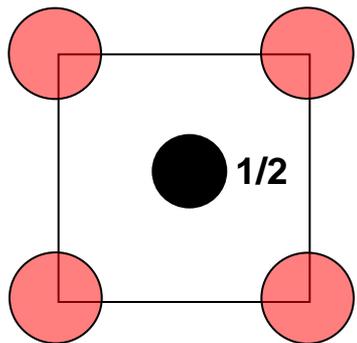


ПК, кубическая пустота
 $a = 2R$; $a\sqrt{3} = 2R + 2r_{\text{куб}}$
 $r_{\text{куб.}} = R(\sqrt{3}-1) \approx \mathbf{0.73R}$
 1 куб. пустота : 1 атом

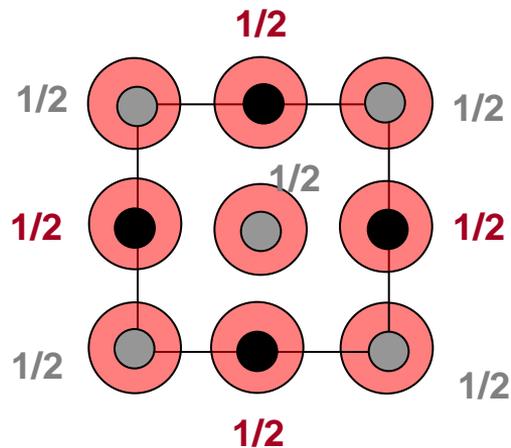


ГЦК, октаэдрические пустоты (1:1)
 $a = 2R\sqrt{2} = 2R + 2r_{\text{окт}}$
 $r_{\text{окт}} = R(\sqrt{2}-1) \approx \mathbf{0.41R}$
 тетраэдрические пустоты (2:1)
 $r_{\text{тетр}} \approx \mathbf{0.22R}$
также для ГПУ

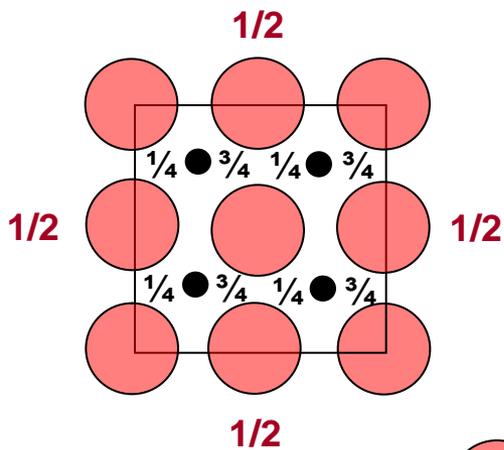
Кубические упаковки анионов



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

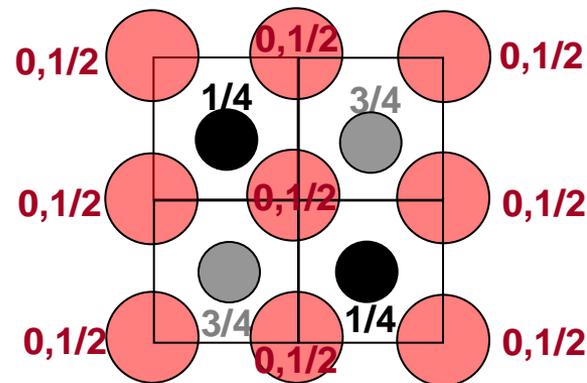


ГЦК из **X + M**
в окт. пустотах
тип **NaCl**
 $F m \bar{3} m, Z=4$

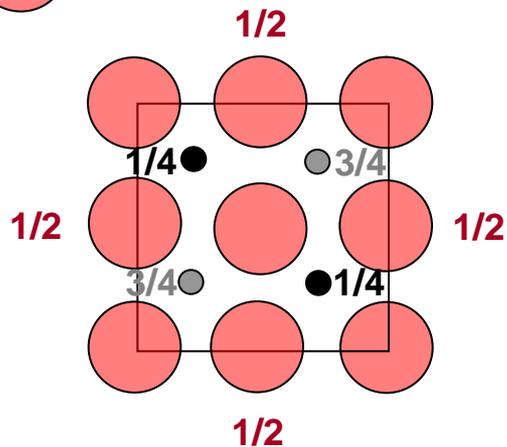


ГЦК из **X + M**
в тетр. пустотах
тип **Li₂O**
 $F m \bar{3} m, Z=4$

ИЛИ

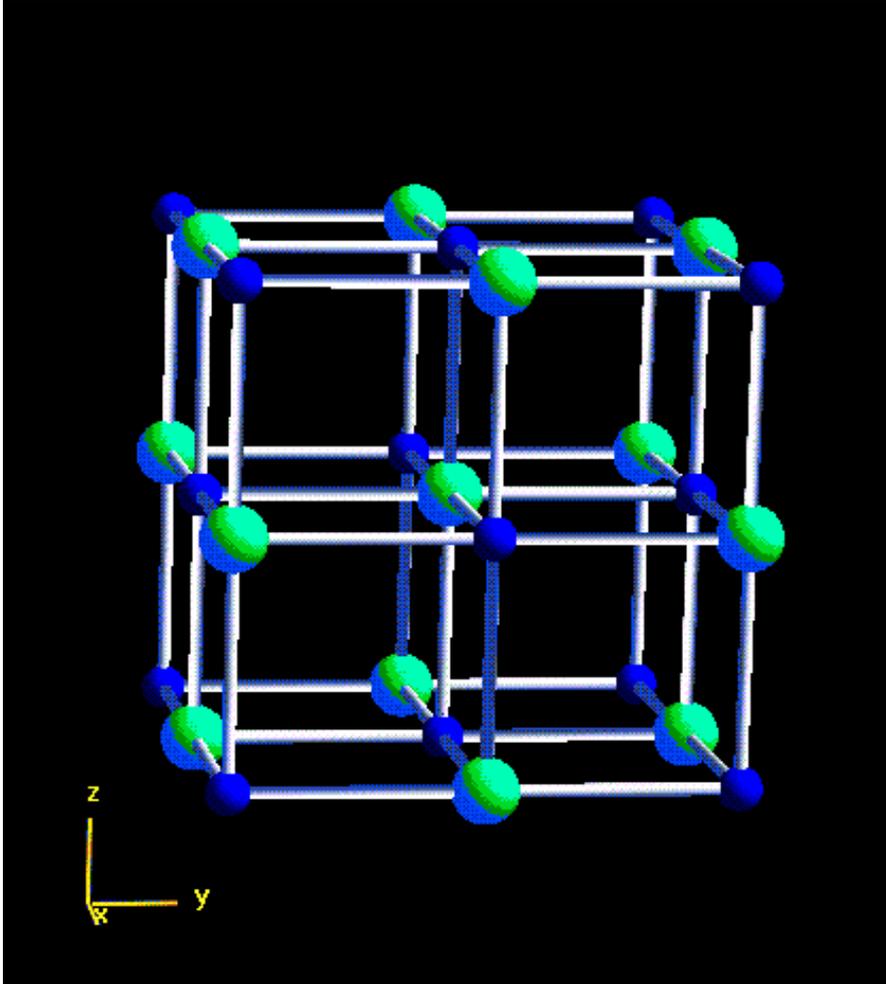


ПК из **X + M**
в куб. пустотах
тип **CaF₂**



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

NaCl



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)

Ионные радиусы и пустоты в простейших структурных типах

MCl

Cl^- , $R=1.81 \text{ \AA}$

окт. пустота

0.75 Å

кубич. пустота

1.33 Å

Li^+

0.76 Å

Na^+

1.02 Å

K^+

1.38 Å

Rb^+

1.52 Å

Cs^+

1.67 Å

тип CsCl

M_2O

O^{2-} , $R=1.40 \text{ \AA}$

тетр. пустота

0.31 Å

Li^+

0.59 Å

Na^+

0.99 Å

K^+

1.37 Å

Rb^+

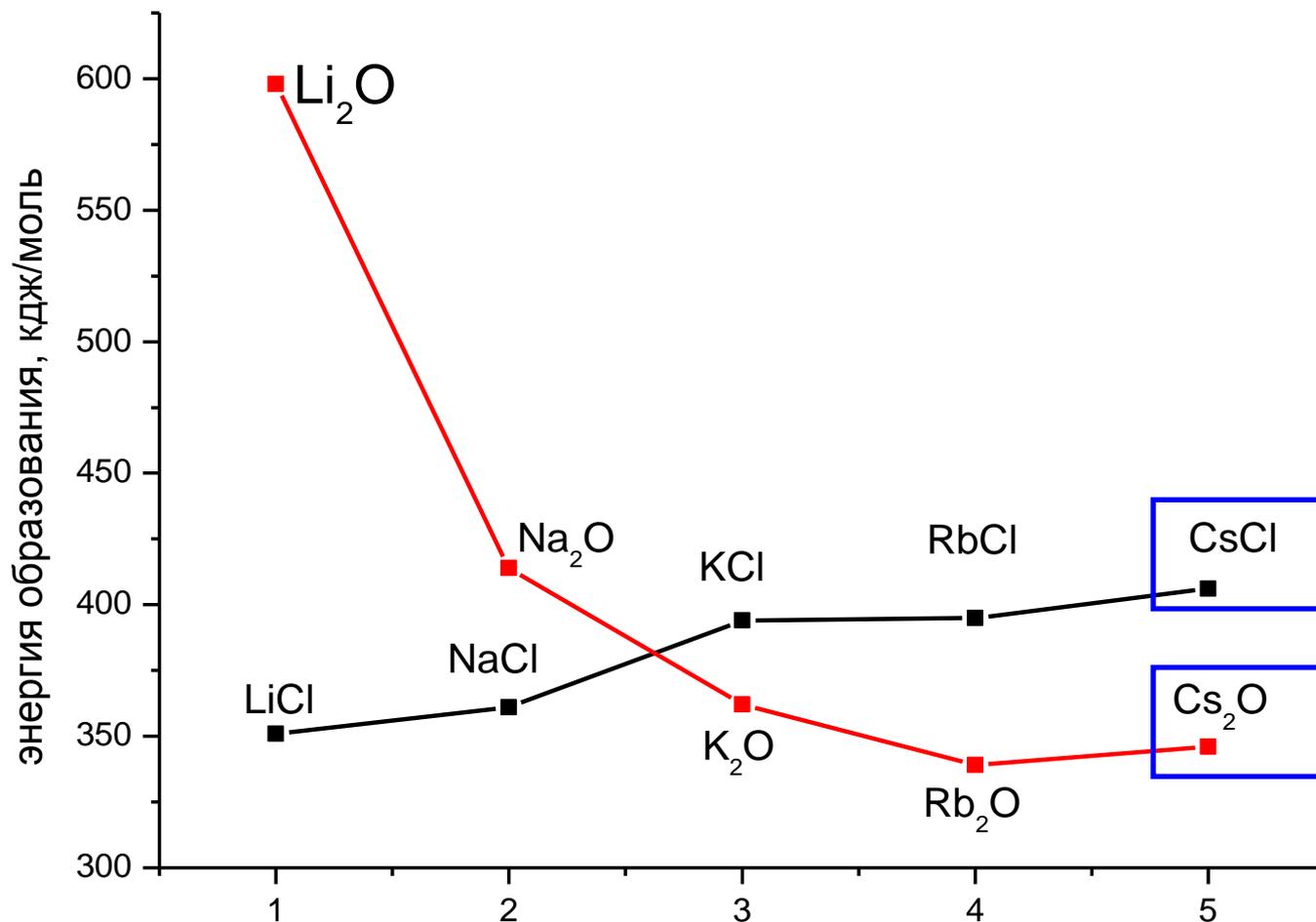
1.52 Å

Cs^+

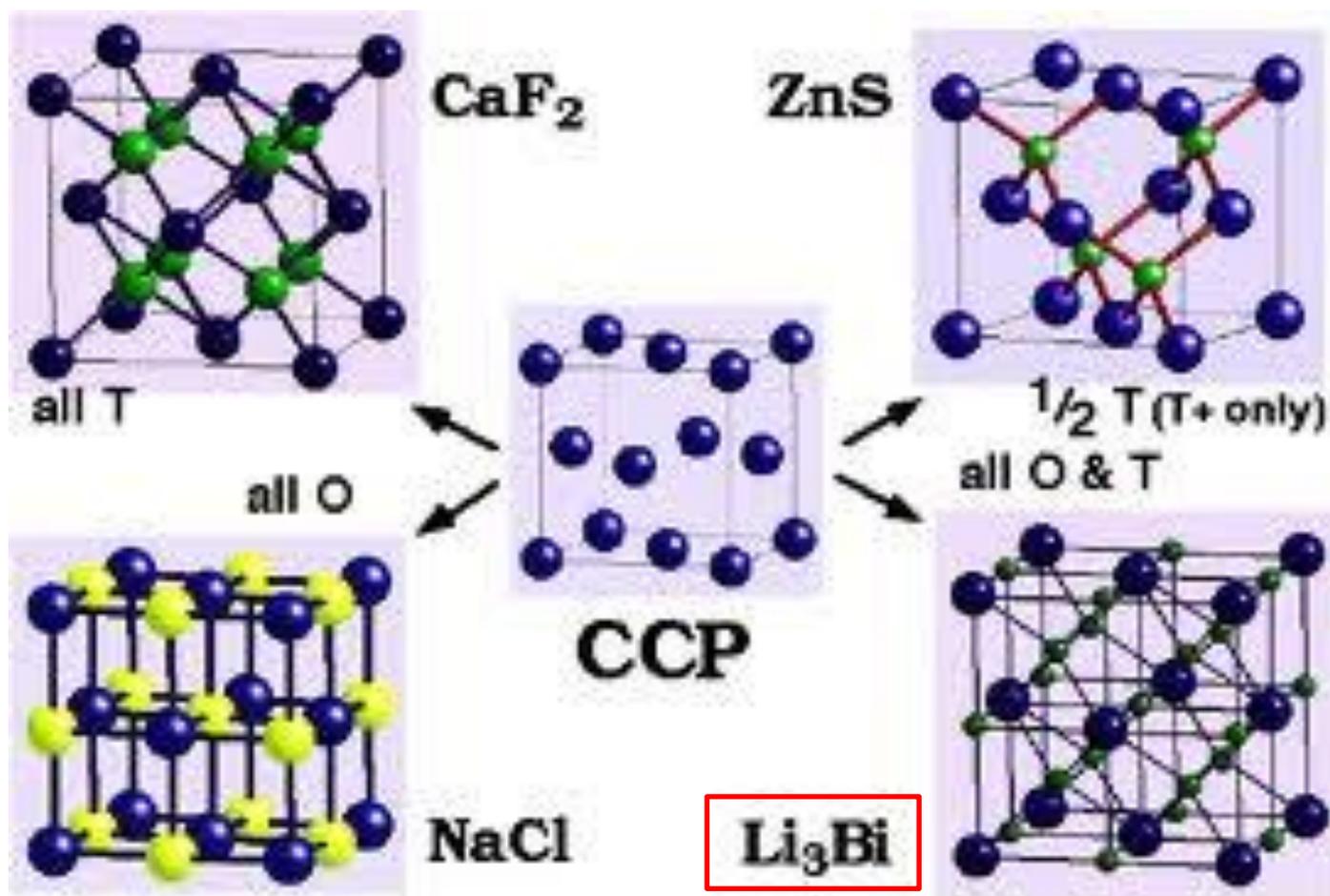
1.67 Å

тип анти- CdCl_2

Энтальпии образования оксидов и хлоридов щелочных металлов

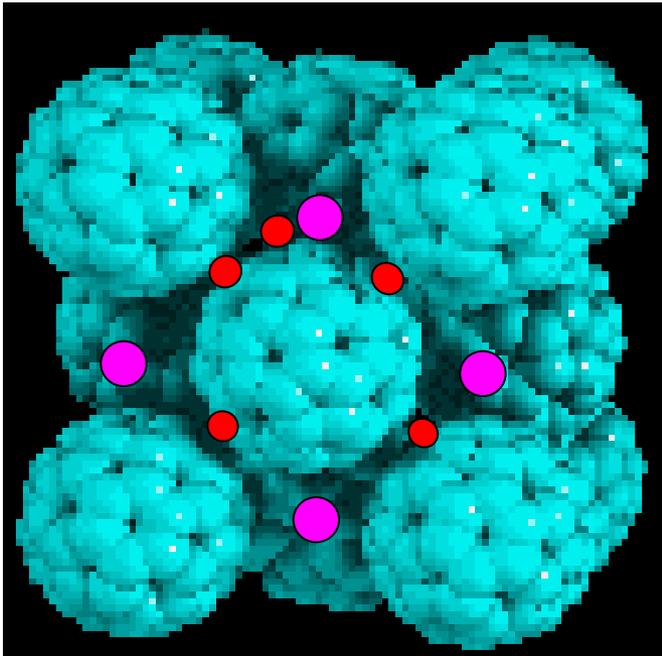


Заполнение пустот в КПУ (ГЦК-мотив анионов)



заполнены все тетраэдрические
и все октаэдрические пустоты

Фуллериды металлов



ГЦК-МОТИВ анионов C_{60}^{3-}

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

$$r_{\text{тетр.}} = 1.1 \text{ \AA}$$

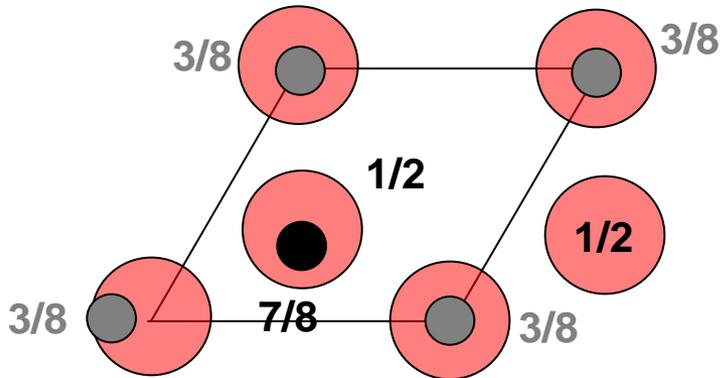
$$r_{\text{окт.}} = 2.1 \text{ \AA}$$

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

M_3C_{60}
 T_c до 35 К
($M = K, Rb, Tl$)

BiF_3 : анти- Li_3Bi
(анти- K_3C_{60})

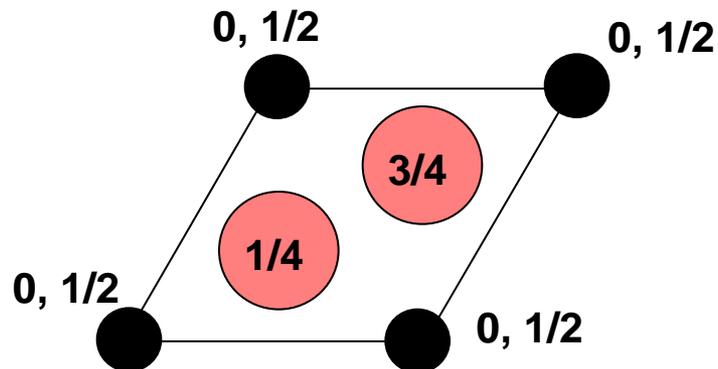
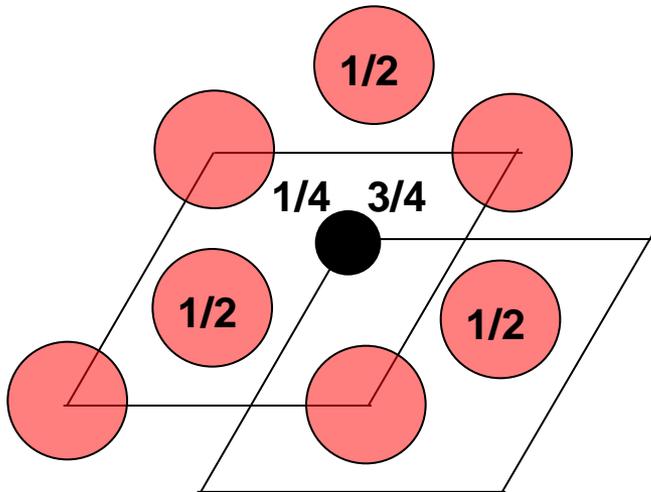
ГПУ анионов



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



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



два выбора начала координат

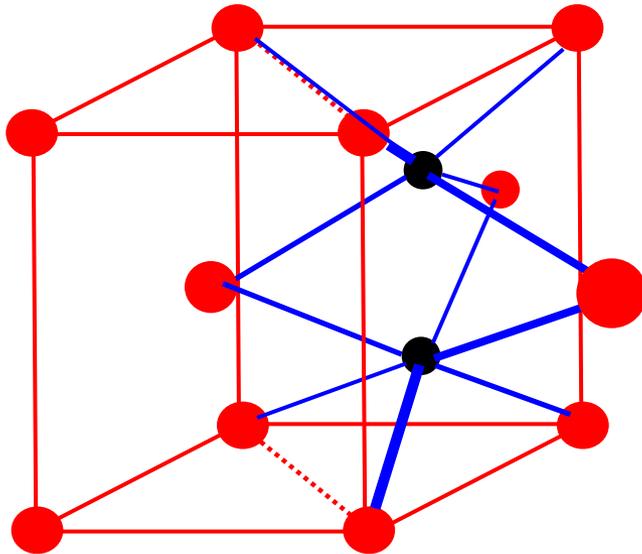
Никелин (NiAs)

2-слойная ПШУ (ГПУ) анионов,
катионы в октаэдрических пустотах.

Координация (6, 6):

Ni – октаэдр (+ 2 связи Ni–Ni 2.51 Å)

As – тригональная призма



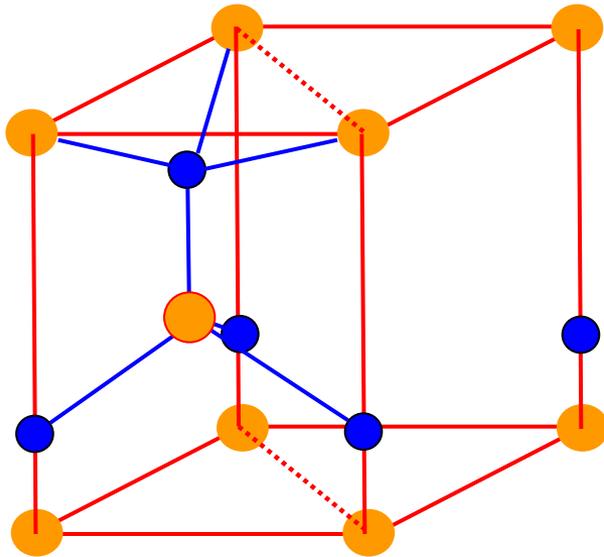
$P6_3/mmc$, $Z=2$
 $a=3.62 \text{ \AA}$, $c=5.03 \text{ \AA}$

$c/a=1.39$

	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



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:

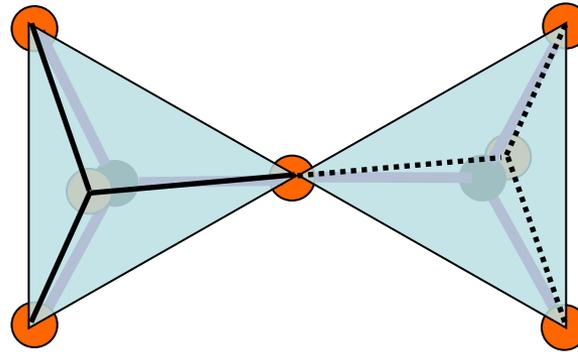
Zn at $(0, 0, z \sim 3/8)$

S at $(0, 0, 0)$

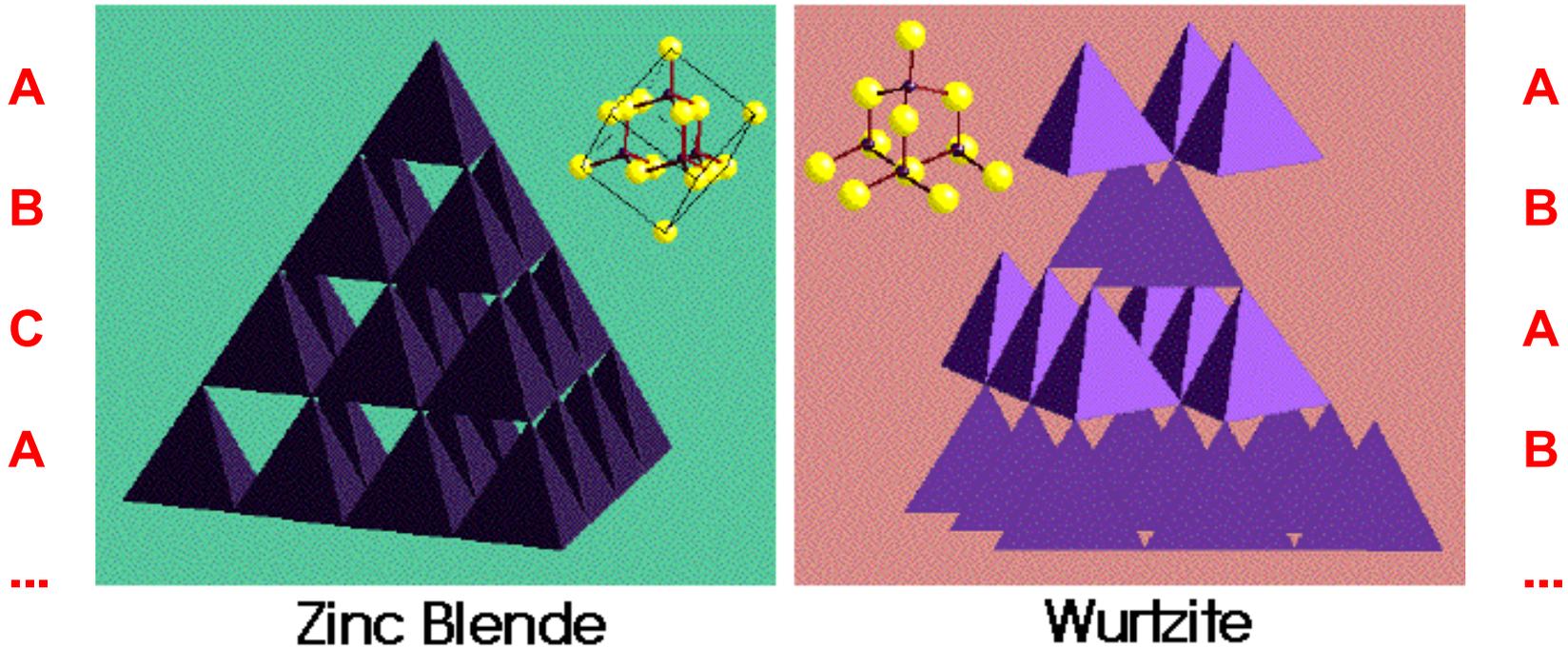
Coordination:

Tetrahedral (4, 4)

Кристаллическая структура как комбинация координационных полиэдров

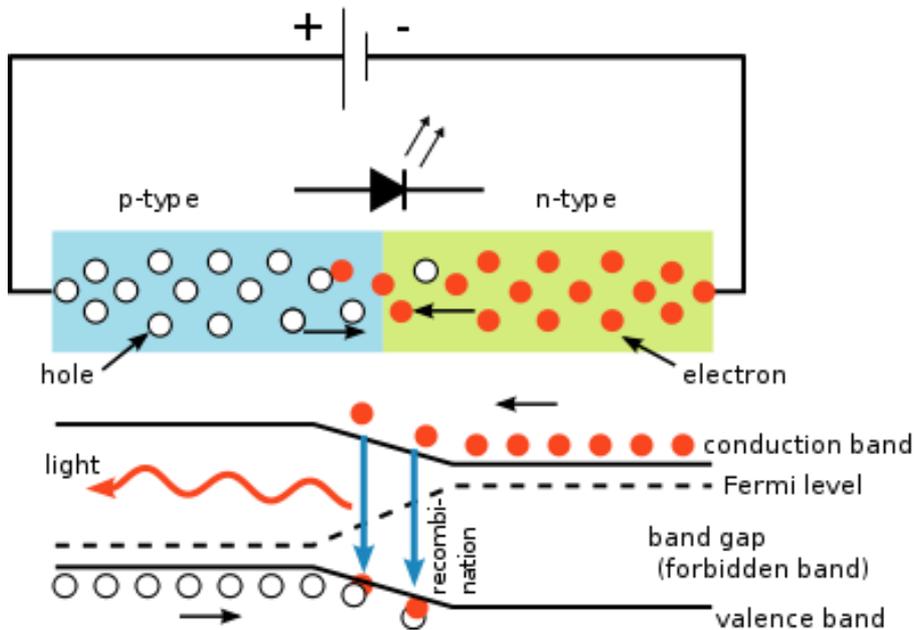


POLYHEDRAL REPRESENTATIONS

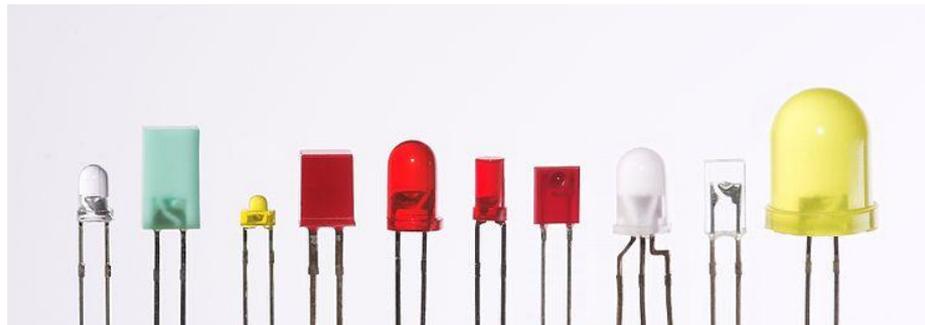


Vertex-linked tetrahedra only, but layers skewed in Wurtzite, & not in Blende

Полупроводники, сцинтилляторы, светодиоды (light-emitting diodes, LED)



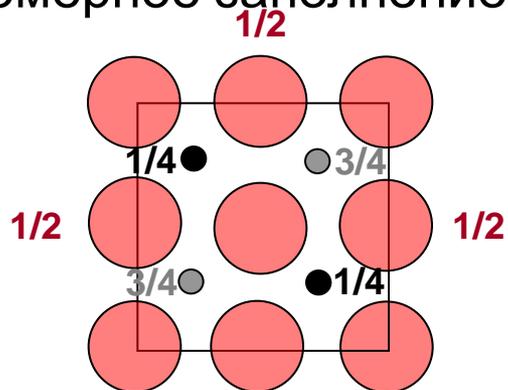
GaAs, тип сфалерита



Заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в ПШУ

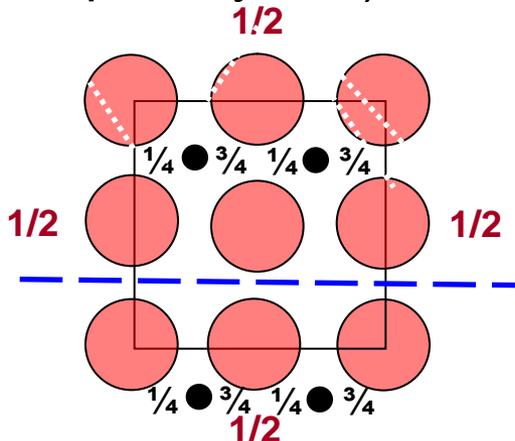
ZnS сфалерит:

Равномерное заполнение

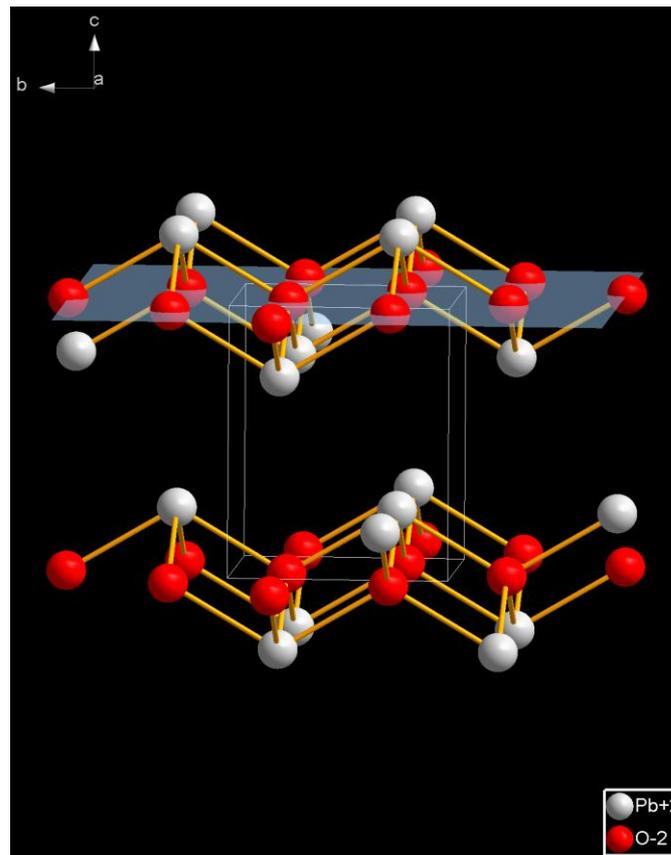


LiOH: послойное заполнение;

Н-связи между слоями
(ГЦК OH⁻, Li⁺ послойно
в 1/2 тетраэдрич. пустот)



PbO: анти-LiOH,



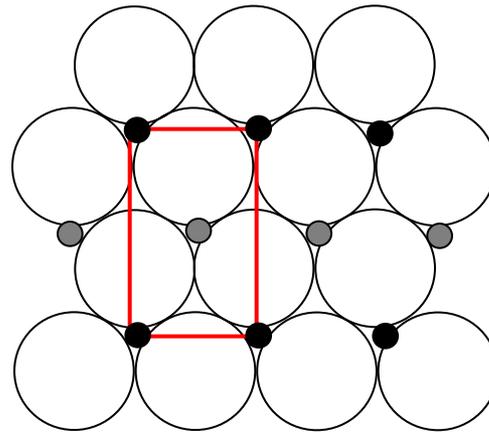
Pb – Pb 3.97 Å (в слое)
3.84 Å (между слоями)
Pb – Pb в металле 3.49 Å

Тип рутила (TiO_2): $R(\text{O}^{2-})=1.40 \text{ \AA}$, $r_{\text{окт}}=0.58 \text{ \AA}$, $R(\text{Ti}^{4+})=0.60 \text{ \AA}$

искаженная ГПУ анионов, катионы равномерно заполняют $1/2$ октаэдрических пустот ($1/2+1/2+1/2\dots$), тетрагональная сингония, искаженно-октаэдрическая (Ti) и плоско-тригональная (O) координация

анионы ...А В А В ...

катионы ... $1/2+1/2+1/2+\dots$

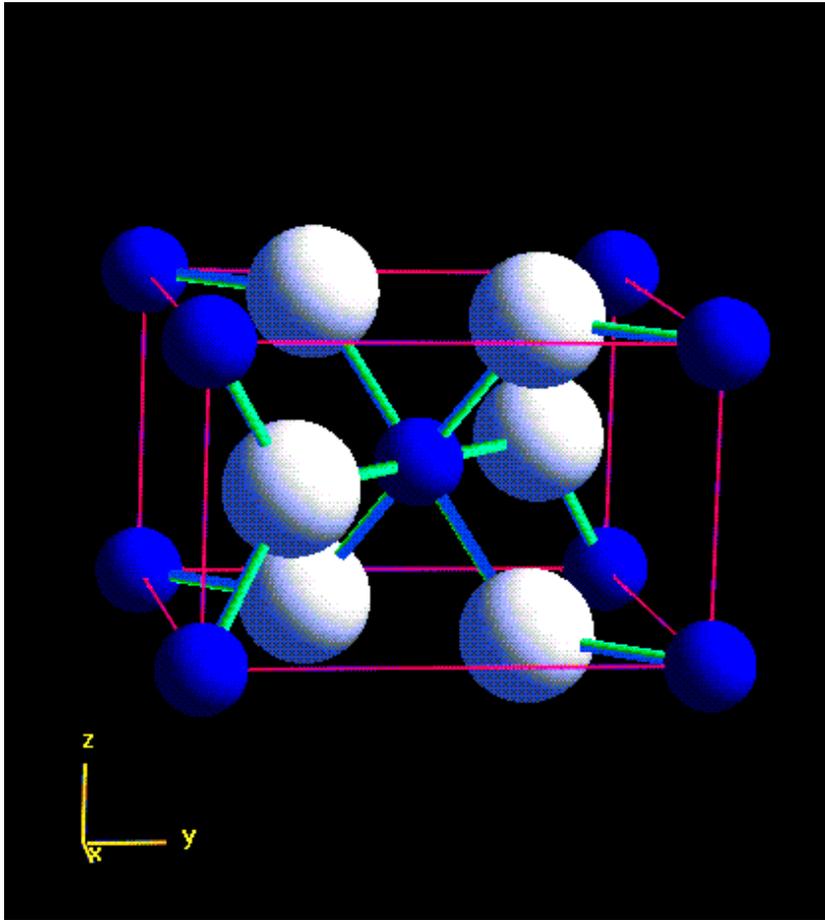


сдвиг $1/2$

Тип CaCl_2 (гидрофилит): $R(\text{Cl}^-)=1.81 \text{ \AA}$, $r_{\text{окт}}=0.75 \text{ \AA}$, $R(\text{Ca}^{2+})=1.00 \text{ \AA}$

Почти неискаженная ГПУ анионов, катионы в $1/2$ октаэдрических пустот ($1/2+1/2+1/2\dots$), псевдотетрагональная орторомбическая структура, октаэдрическая координация катионов, анионы слегка пирамидализваны

Структура рутила (TiO_2)



TiO₂

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)

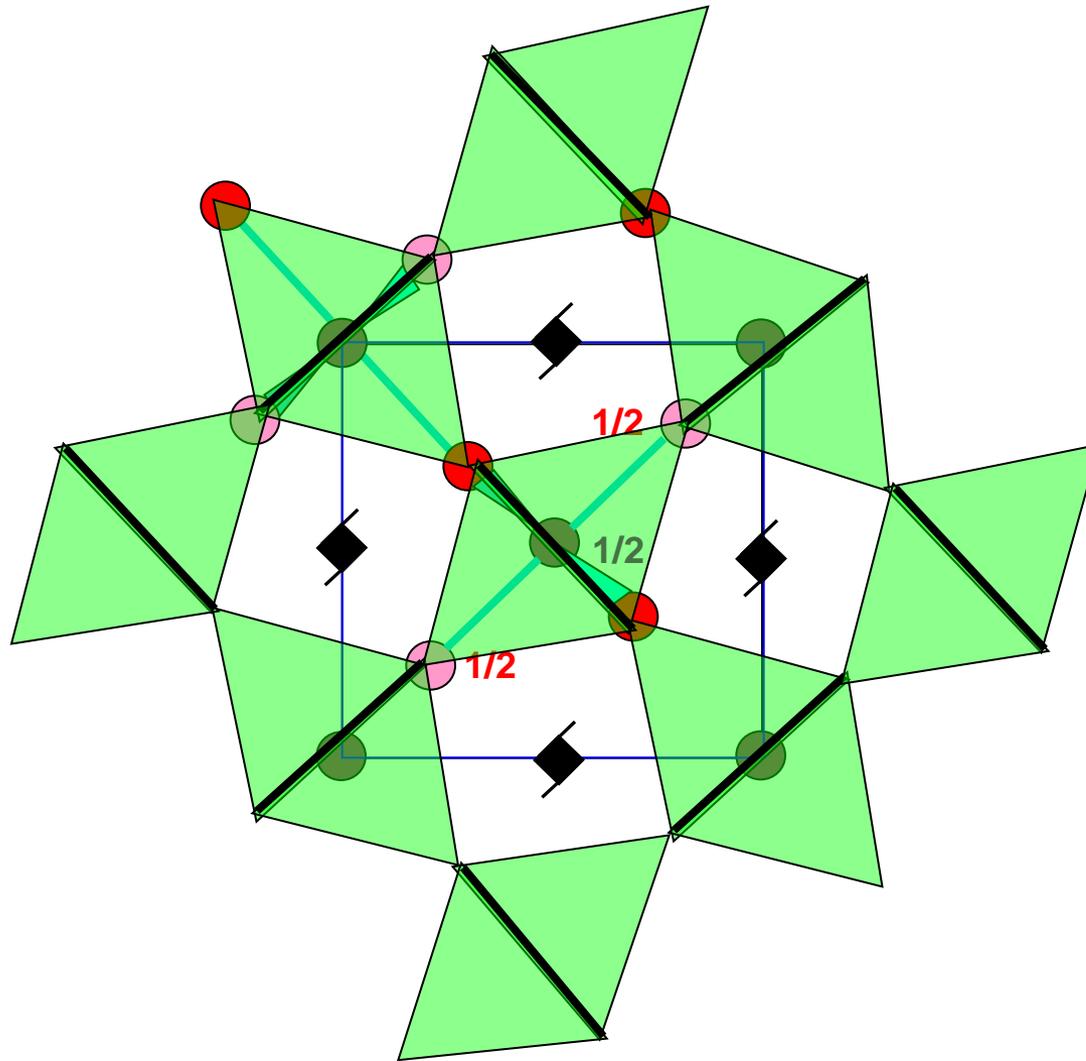
O at (0.3053, 0.3053, 0)

Coordination

Ti: octahedral (6)

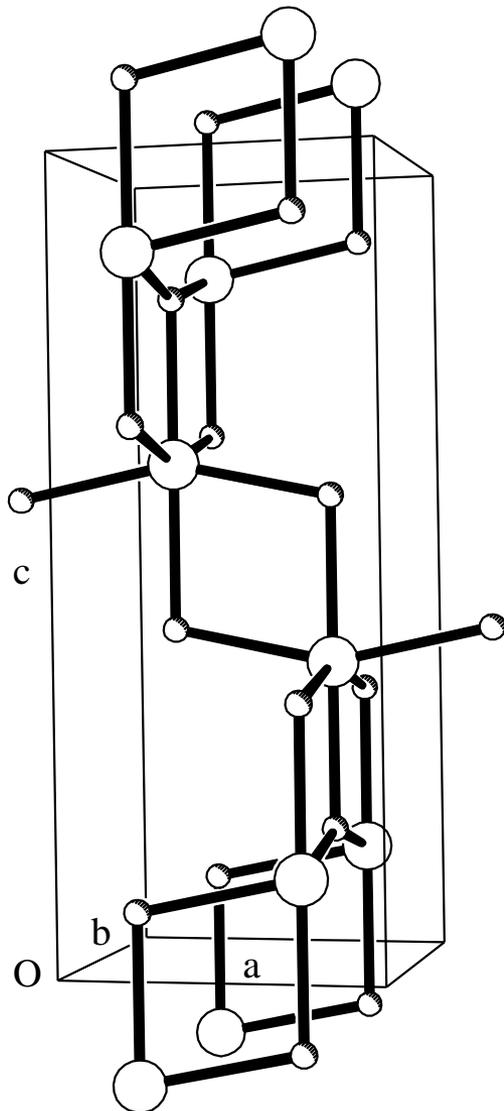
O: trigonal (3)

Структура рутила в полиэдрах



Тип CaCl₂: октаэдры повернуты на 10°

Другие полиморфные модификации TiO₂



анатаз

I4₁/amd,

a=4.49 Å

c=9.37 Å

Z=4

(a√2 = 5.28 Å)

трехслойная
упаковка O²⁻

...ABCABC...

брукит

Pbca,

a=5.14 Å

b=5.45 Å

c=9.17 Å

Z=8

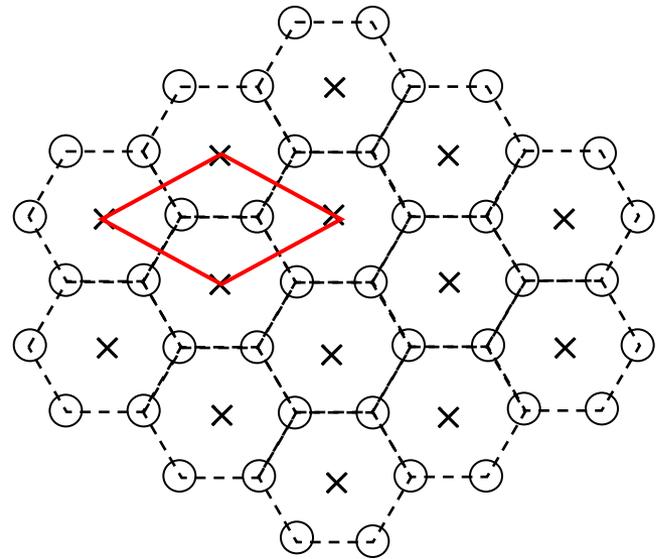
четырёхслойная
упаковка O²⁻

...ABCBAVCB...

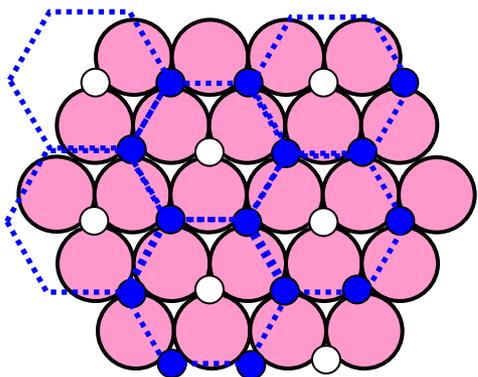
ионы Ti⁴⁺ равномерно заполняют
половину всех искаженно-
октаэдрических пустот
(...1/2+1/2+1/2+...)

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

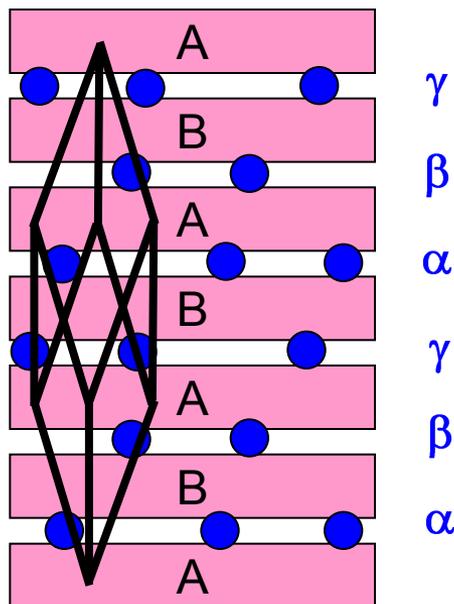


Тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



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

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



γ

β

α

γ

β

α



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:

Al (0, 0, 0.355)

O (0.303, 0, 1/4)

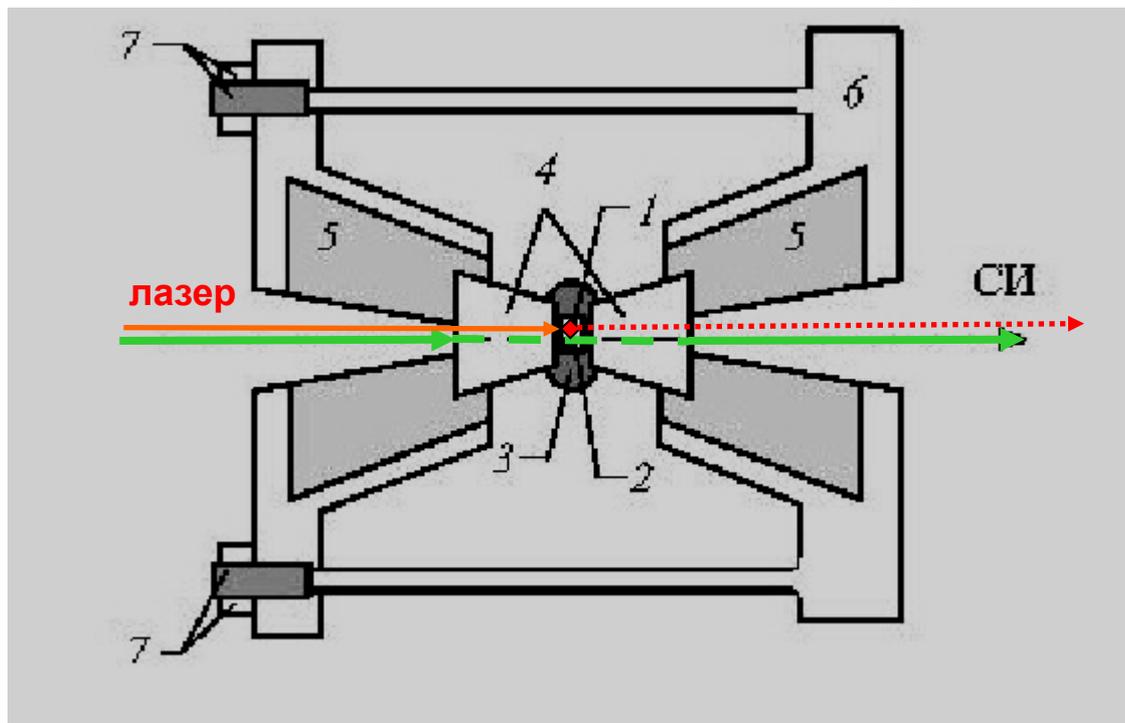
также V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

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

$(\text{Al}^{3+})=0.53 \text{ \AA}$, $R(\text{Cr}^{3+})=0.61 \text{ \AA}$, $\Delta R/R = 15\%$

Драгоценный камень; первый лазерный материал

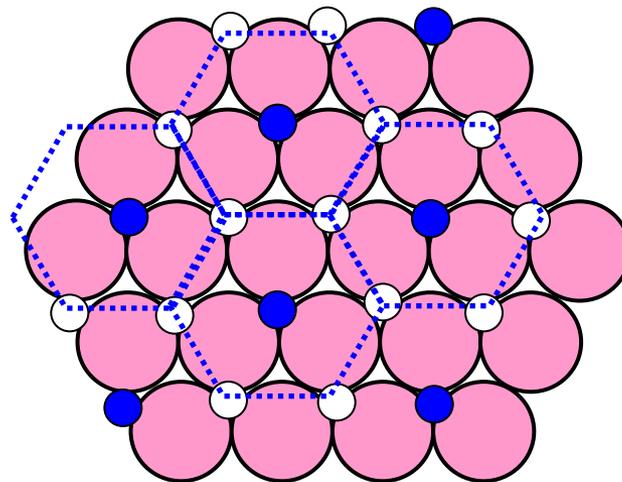
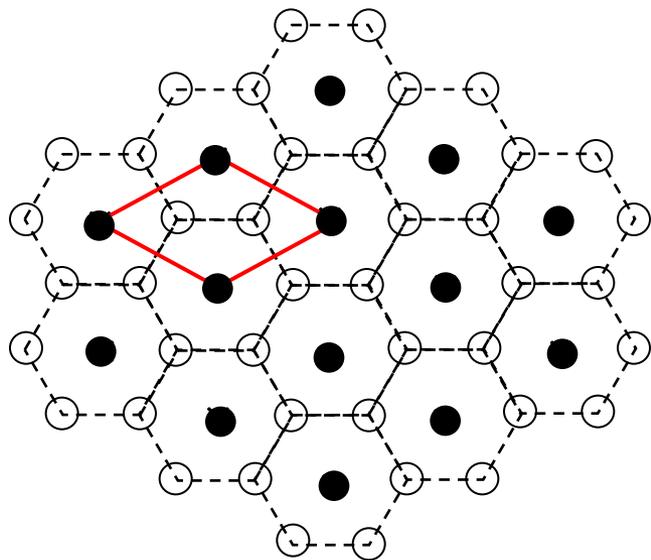
РСА под давлением: «алмазные наковальни»



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

Diamond Anvil Cell (DAC)

Антикорундовый мотив: 1/3 пустот в слое



AlF_3 : $R(\text{F}^-)=1.33 \text{ \AA}$, $r_{\text{ОКТ}}=0.55 \text{ \AA}$

$R \bar{3}$, $Z=6$, $a=4.925$, $c=12.448 \text{ \AA}$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $R(\text{O}^{2-})=1.40 \text{ \AA}$, $r_{\text{ОКТ}}=0.58 \text{ \AA}$

$R \bar{3}c$, $Z=6$, $a=4.758$, $c=12.991 \text{ \AA}$

$R(\text{Al}^{3+})=0.53 \text{ \AA}$

MF_3 (3d-металлы)

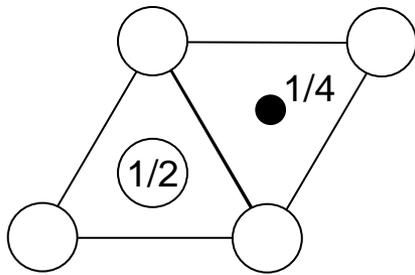
$\alpha\text{-TiCl}_3$, ZrCl_3

антикорундовый мотив

заполнения пустот:

$1/3+1/3+1/3\dots$

Слоистые структуры MX_2



Тип CdI_2 : ГПУ анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот

... **A c B A c B** ... (двухслойный CdI_2)

MCl_2 , MBr_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит), TiS_2 и др.

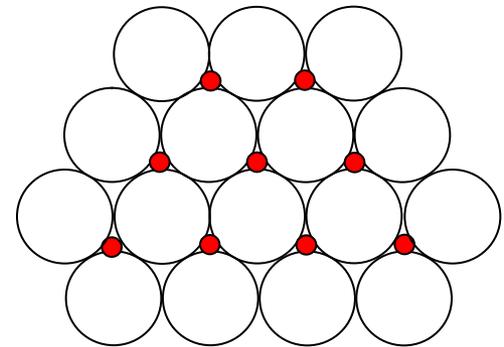
... **A c B C a B A c B** ... (четырёхслойный CdI_2)

ПОЛИТИПЫ

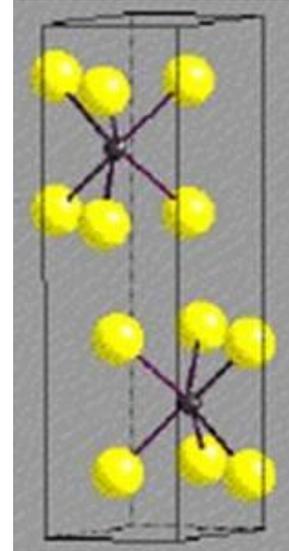
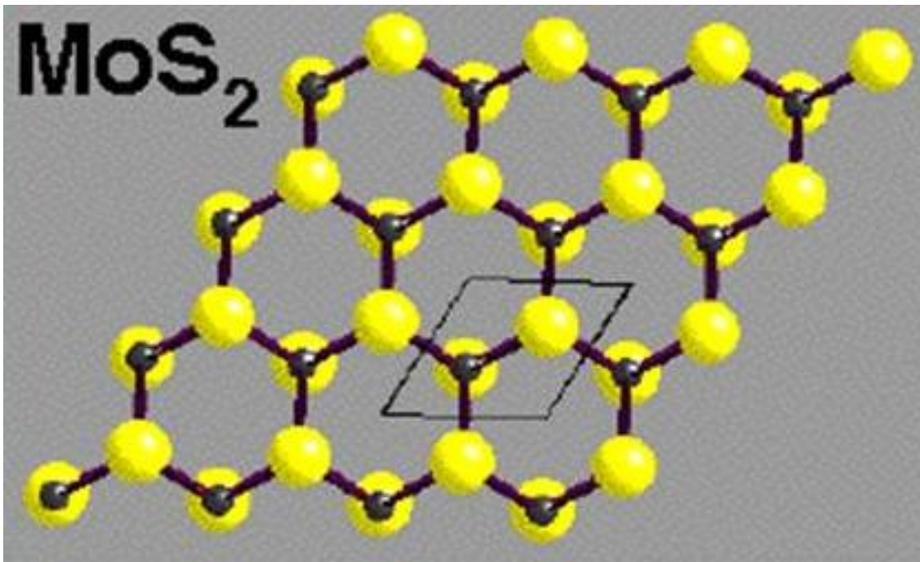
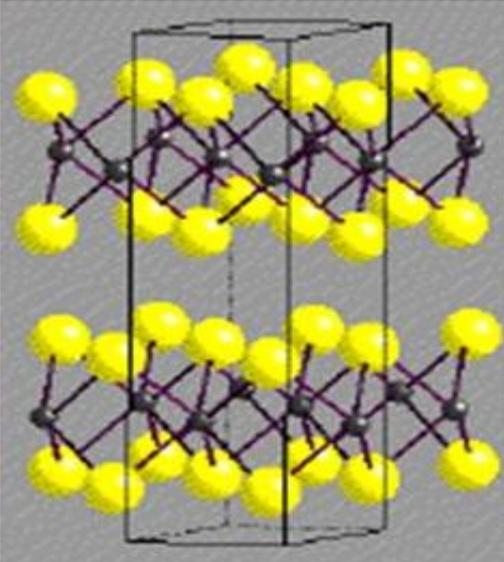
Тип CdCl_2 : ГЦК анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот ... **A c B C b A B a C A c B** ... (шестислойный)
 MCl_2 , $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = 3d$ -металл), TaSe_2 .

Cs_2O : анти- CdCl_2

Тип 2H-MoS_2 : трехатомные слои с ПГ-расположением анионов, катионы заполняют половину тригонально-призматических пустот:
... **A b A B a B A b A** ...



атомы металла в пустотах – по мотиву плотнейшего гексагонального слоя



MoS₂ Mo: КЧ = 6 (тригональная призма)

S: КЧ = 3 (вершина тригональной пирамиды)

Последовательность слоев ... **AABBAABB...**

NbS₂: последовательность слоев ...**AABVССAABVСС....**

Ионные радиусы по Шеннону и координация атома М в MS₂

$$R(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{окт.}} = 0.41R = 0.75 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{призм}} = 0.53R = 0.97 \text{ \AA}$$

R(Ti ⁴⁺)=0.60 Å октаэдр	R(V ⁴⁺)=0.57 Å октаэдр	R(Cr ⁴⁺)=0.55 Å октаэдр
R(Zr ⁴⁺)=0.72 Å октаэдр	R(Nb ⁴⁺)=0.68 Å триг. призма	R(Mo ⁴⁺)=0.65 Å триг. призма
R(Hf ⁴⁺)=0.71 Å октаэдр	R(Ta ⁴⁺)=0.68 Å триг. призма	R(W ⁴⁺)=0.66 Å триг. призма

Частичное заполнение октаэдрических пустот

TiO_2 : 1/2 октаэдрических пустот **равномерно** (...1/2+1/2+1/2+...)

ГПУ анионов (...АВАВАВ...) – **рутил**

КПУ анионов (...АВСАВС...) – **анатаз**

4-слойная упаковка (...АВАСАВАС...) – **брукит**

CdI_2 : 1/2 октаэдрических пустот **послойно** (...1+0+1+0+...)

ГПУ анионов (...АВАВАВ...) – 2-слойный политип

КПУ анионов (...АВСАВС...) – 6-слойный политип (также CdCl_2)

4-слойная упаковка (...АВАСАВАС...) – 4-слойный политип

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**корунд**): в ГПУ анионов (...АВАВАВ...)

равномерно заполнены 2/3 октаэдрических пустот

(...2/3+2/3+2/3+...) – **корундовый мотив**

AlF_3 : ГПУ анионов (...АВАВАВ...),

равномерно заполнены 1/3 октаэдрических пустот

(...1/3+1/3+1/3+...) – **антикорундовый мотив**

FeCl_3 : ГПУ анионов, 1/3 октаэдрических пустот заполнены

по корундовому мотиву **послойно** (...2/3+0+2/3+0+...)