

Курс «Химия твёрдого тела»

# Кристаллические структуры и взаимодействия в структуре

НГУ 2009

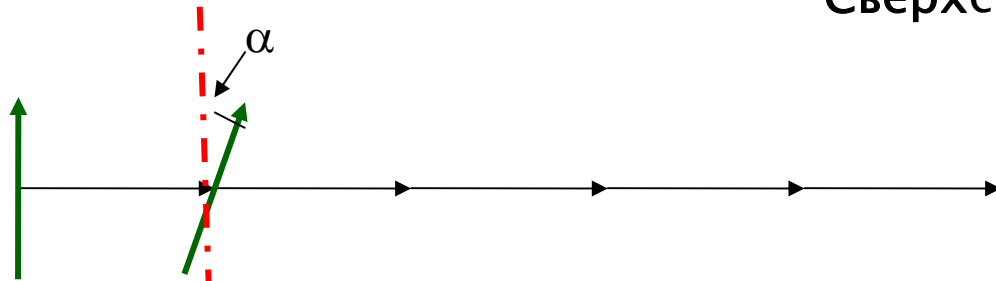
# Несоразмерные структуры (общее понятие)

- Несоразмерно модулированные  
(занятость позиций, смещение)
- Несоразмерные типа «гость-хозяин»
- За счет вращения несферических молекул
- За счет наличия магнитного момента у атомов / радикалов

Несоразмерные структуры могут  
быть:

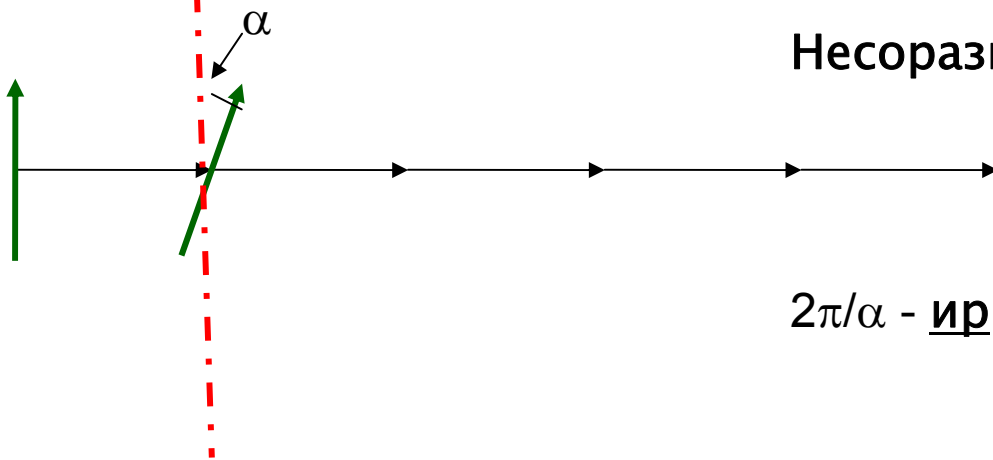
- молекулярные,
- «ГОСТЬ-ХОЗЯИН»,
- соединений металлов за  
счет магнитного момента атома,
- моноатомные структуры  
элементов

Сверхструктура ( $t' = n t$ )

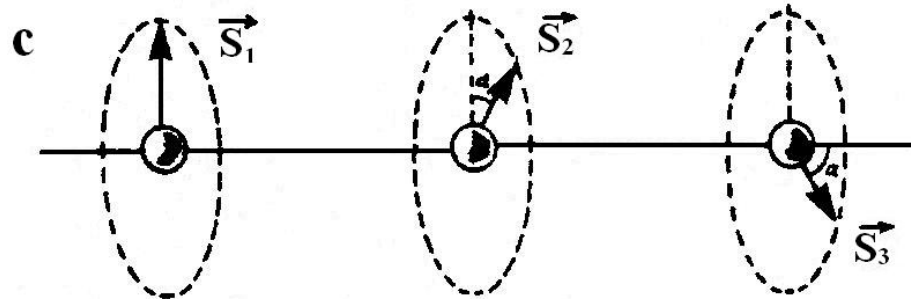
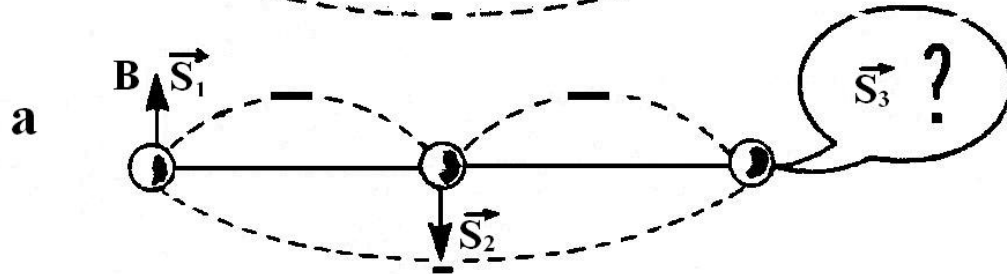
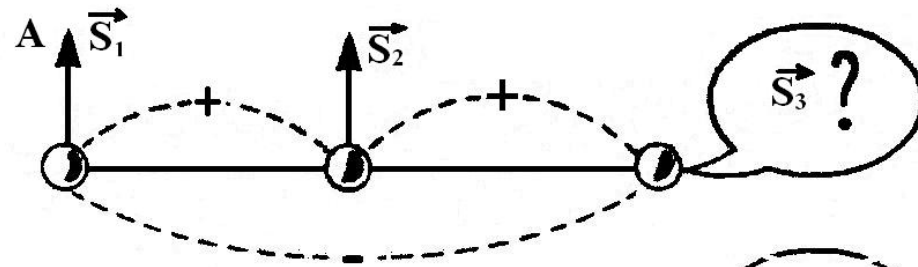


$2\pi/\alpha$  - рациональное число  $n$

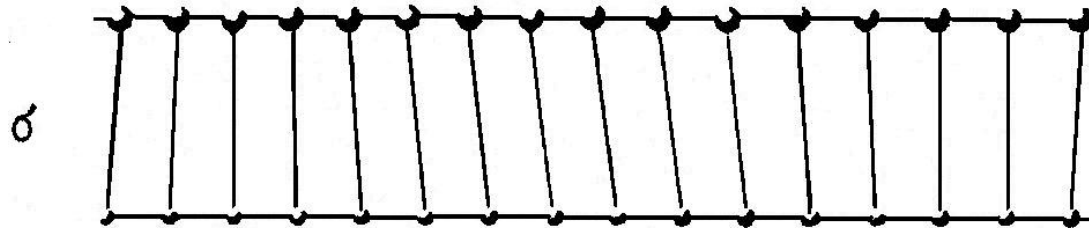
Несоразмерная структура



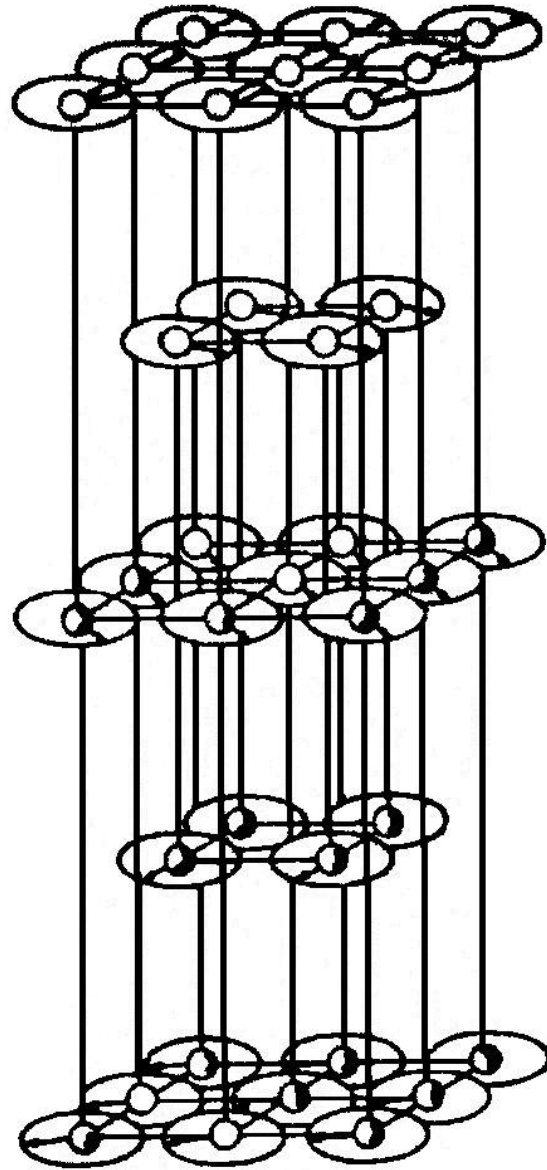
$2\pi/\alpha$  - иррациональное число



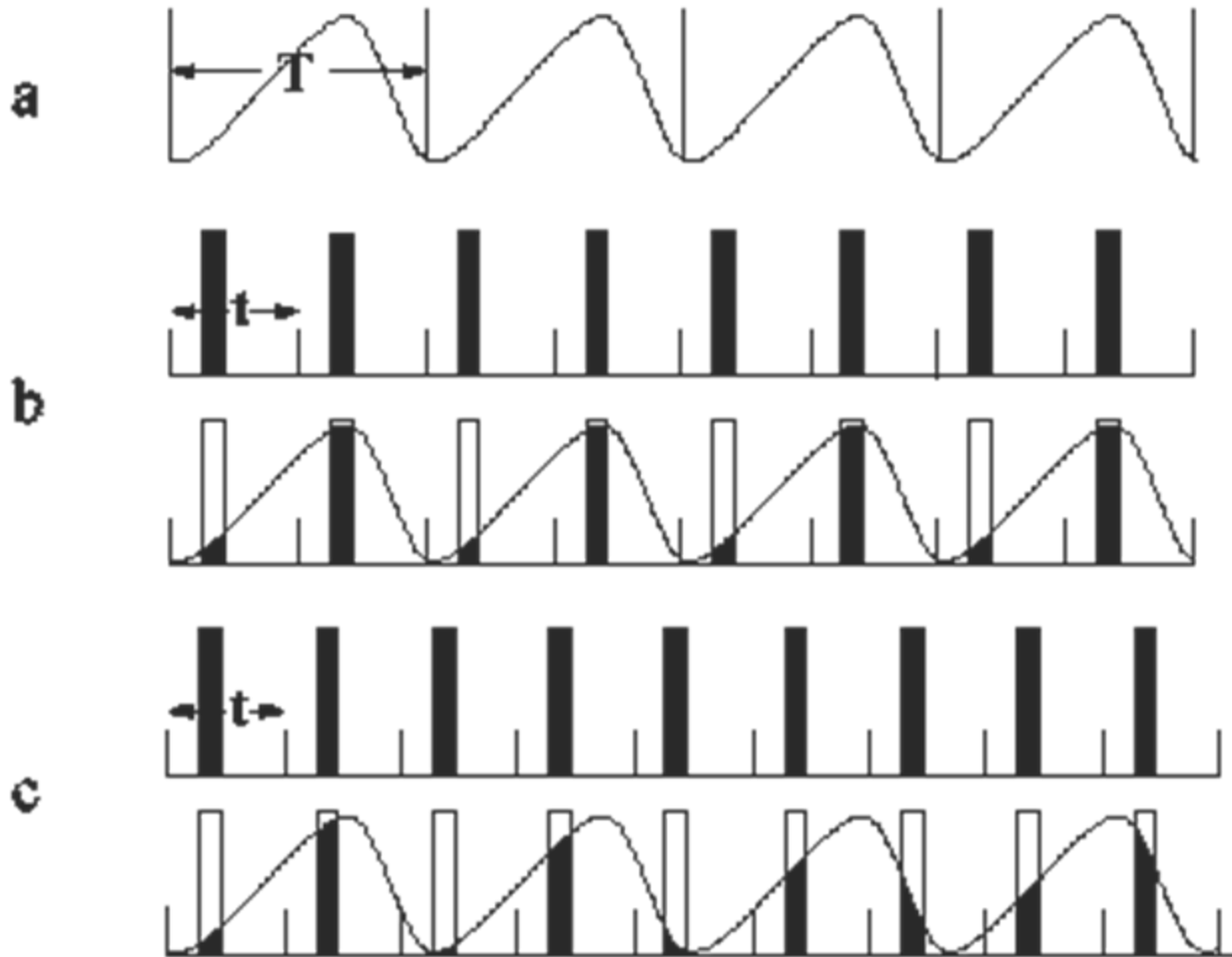
a —  $\frac{2\pi}{\omega}$  — иррациональное число;



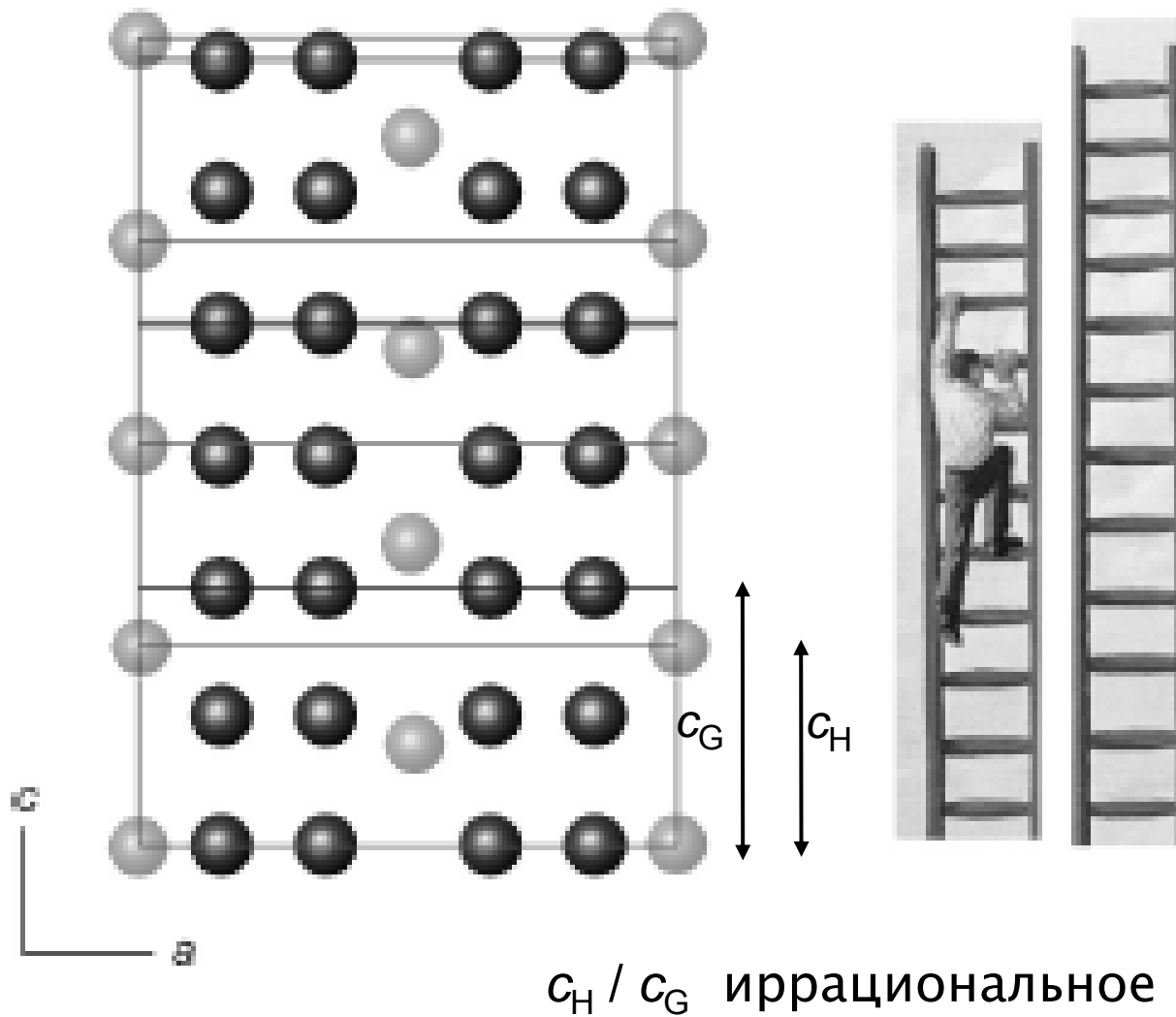
б — период смещения - иррациональное число



# Соразмерное и несоразмерное модулирование занятости позиций



# Понятие несоизмерных структур «гость – хозяин»:





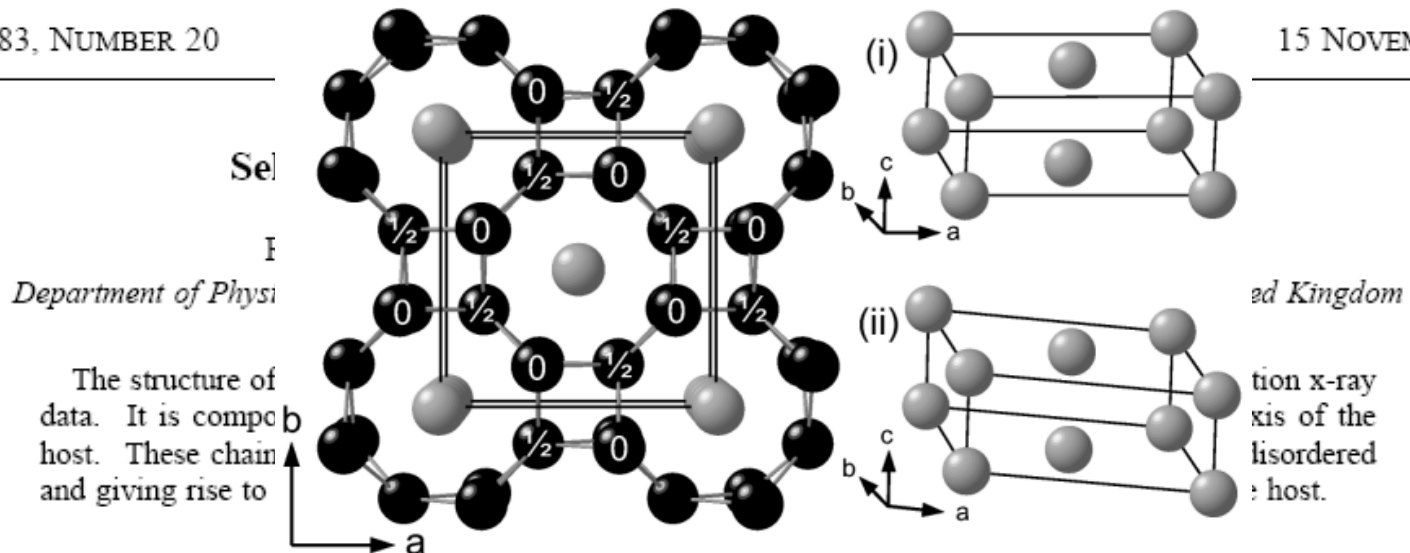
# Несоразмерные фазы высокого давления элементов II группы

<b>Ca</b>	20	32	113	139	
	ГЦК	→ оЦК	→ <i>cP1</i>	→ <i>tP8</i>	→ <i>oC8</i> < 154 ГПа
<b>Sr</b>	3.5	27	35	49	
	ГЦК	→ оЦК	→ $\beta$ -Sn, <i>tI 4</i>	→ <i>mI 12</i>	→ h-g < 117 ГПа
<b>Ba</b>		5.5	12	45	
		оЦК	→ гпу	→ Г-Х	→ гпу < 105 ГПа

# 10th Anniversary

VOLUME 83, NUMBER 20

15 NOVEMBER 1999



# Несоразмерные структуры типа «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» ЭЛЕМЕНТОВ

IA    IIA    IIIB...                    IIIA    IVA    VA    VIA    VIIA    VIIIA

Na

K

Rb

Sr

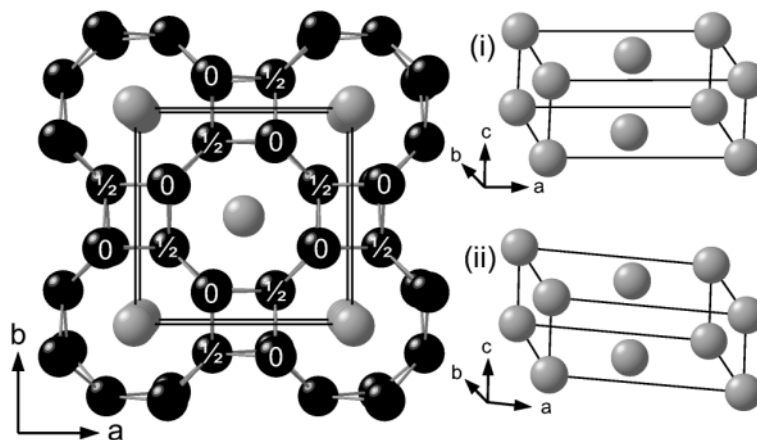
Ba

Sc

As

Sb

Bi



Na, K, Rb

[McMahon and Nelmes Z. Krist. 2004]

[McMahon and Nelmes Chem. Soc. Rev. 2006]

# Несоразмерно модулированные структуры (2003-2007)

IA    IIA    IIIB...

IIIA    IVA    VA    VIA    VIIA    VIIIA

P

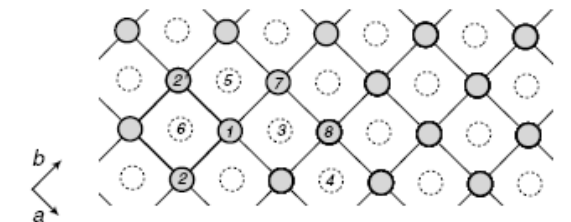
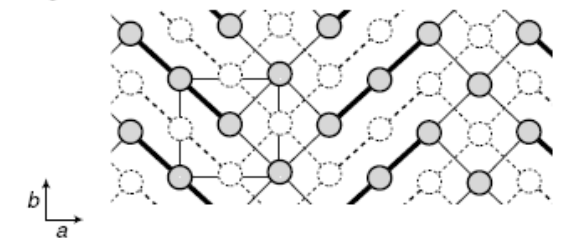
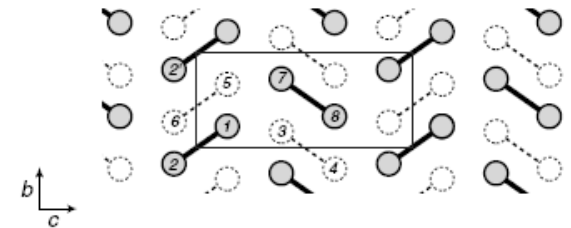
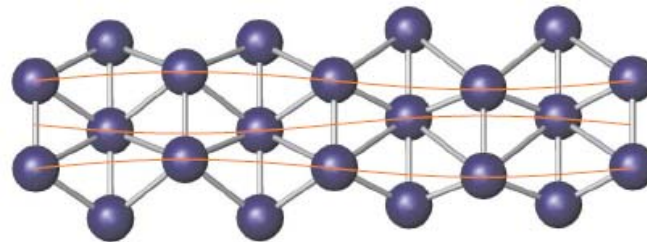
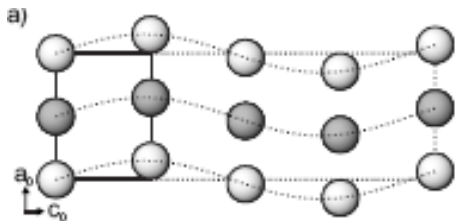
S

Se

Br

Te

I



Промежуточное состояние между молекулярными или цепочечными и моноатомными структурами

1. Несоразмерно модулированные структуры (2003-2007)

2. Несоразмерные структуры «гость-хозяин» (1999-2008)

IA IIA IIIB...

IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

Na

P

S

K

Sc

As

Se

Br

Rb

Sr

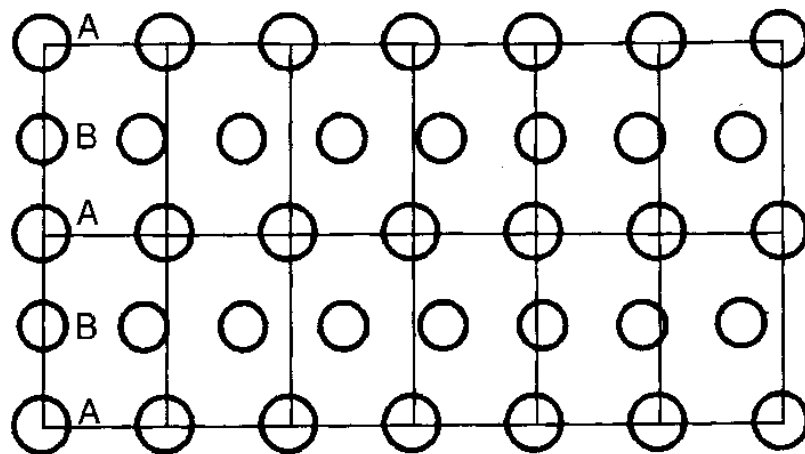
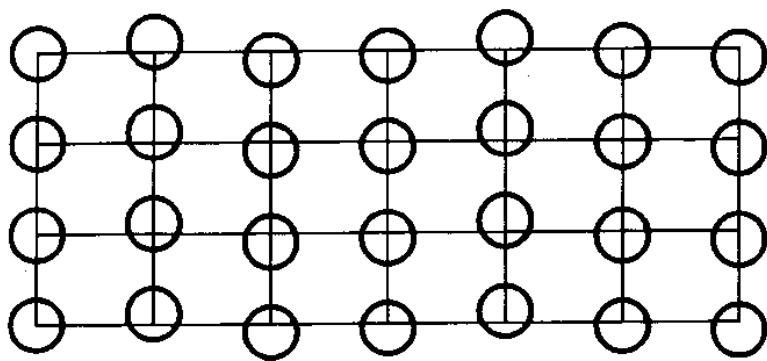
Sb

Te

I

Ba

Bi



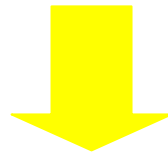
# Немолекулярные кристаллы

- Бинарные
- Тернарные
- более трех элементов

# Кристаллы соединений

# Структурные принципы ионных кристаллов

- Расстояния между ионами минимальны
- Количество окружающих противоположно заряженных ионов максимально



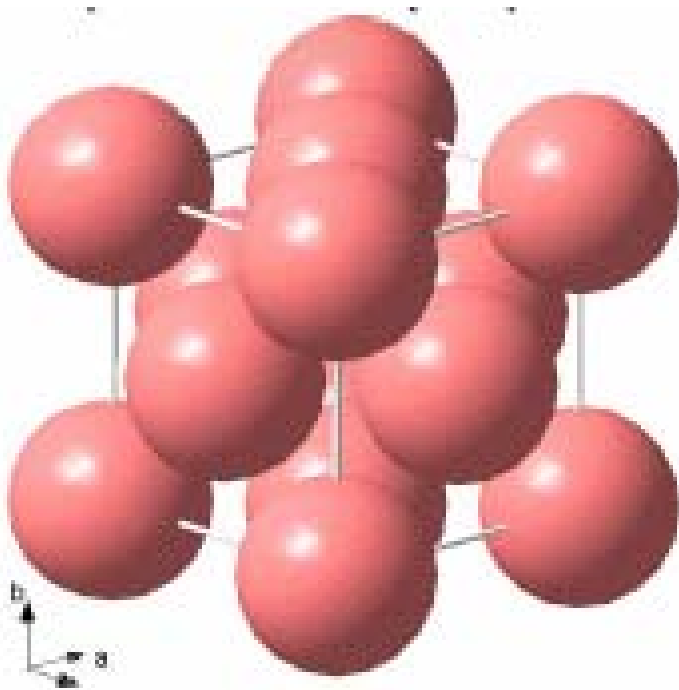
Принцип максимальной плотности упаковки

# Плотнейшие упаковки

74%

F m 3 m

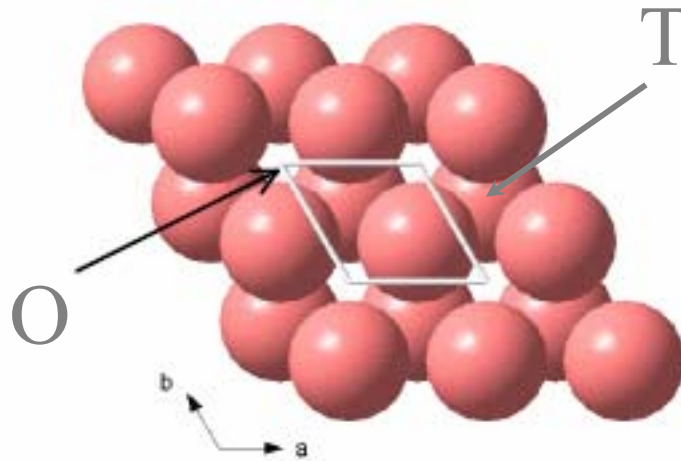
КЧ = 12



На один шар плотнейшей упаковки приходятся 2 тетра-пустоты и 1 окта-пустота



# Пустоты в упаковках

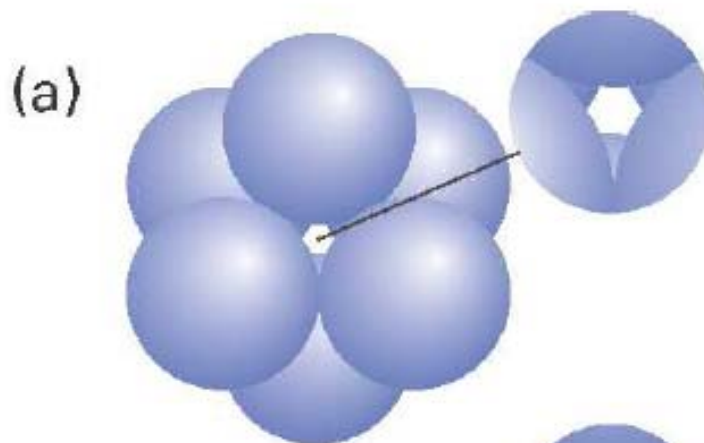


На один атом упаковки приходятся:

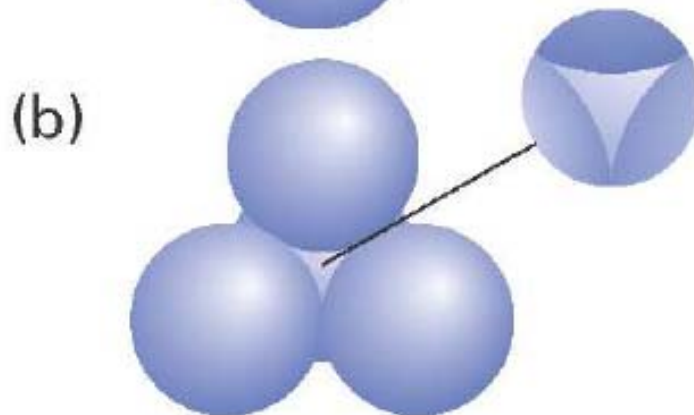
-одна октоэдрическая пустота **O**

-две тетраэдрических пустоты **T<sup>+</sup>**, **T<sup>-</sup>**

# Пустоты в плотнейших упаковках (26% объема)

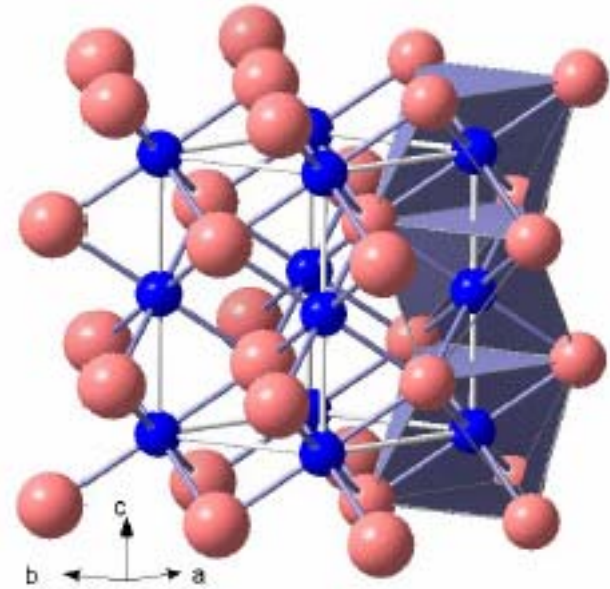
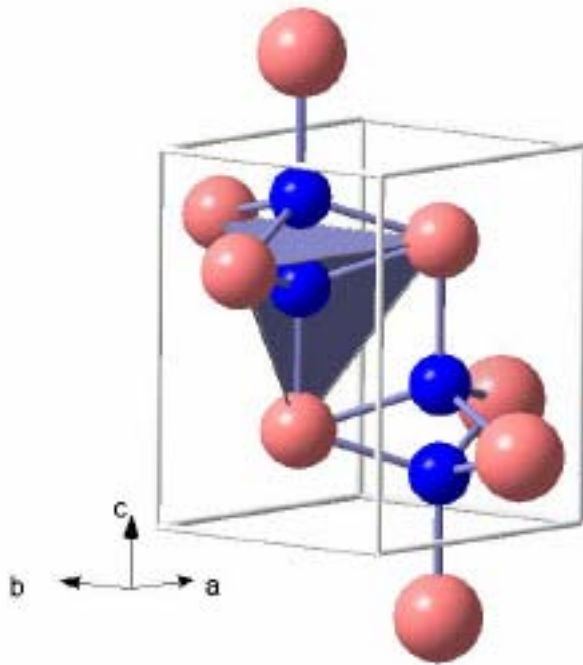


Октаэдрические:  
 $N$  атомов –  $N$  пустот  
 $r_{\text{окт}} = 0.414r$

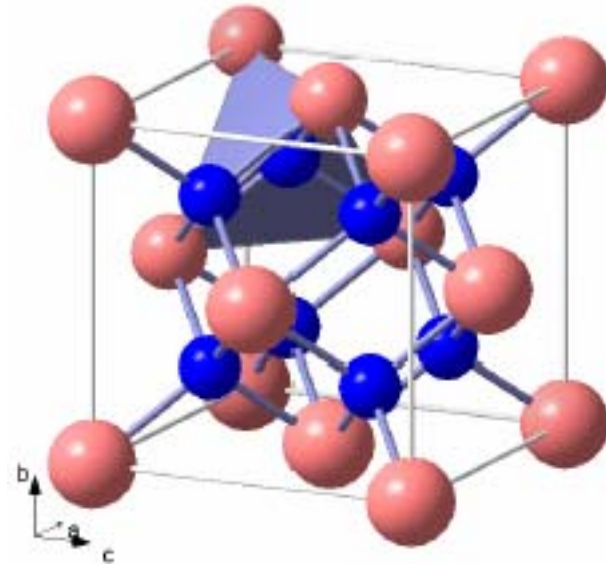
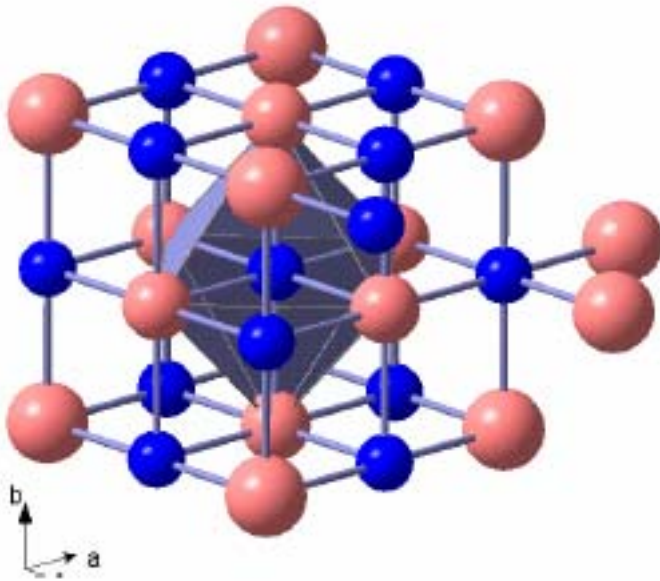


Тетраэдрические:  
 $N$  атомов –  $2N$  пустот  
 $r_{\text{тетр}} = 0.225r$

# Пустоты в упаковках (ГПУ)



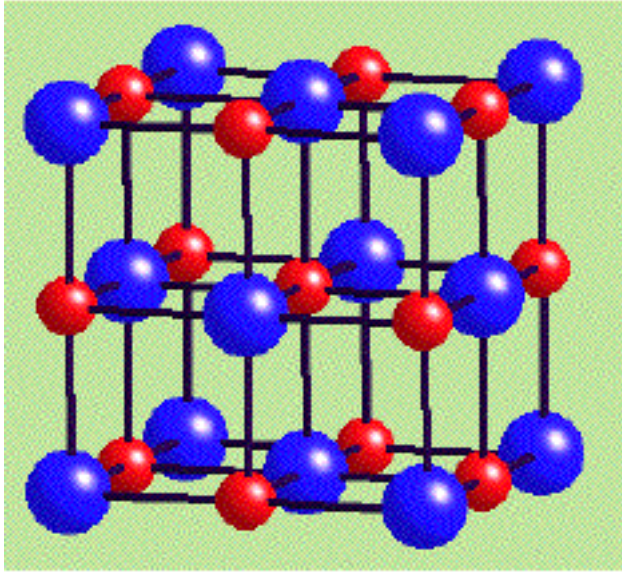
# Пустоты в упаковках (КПУ)



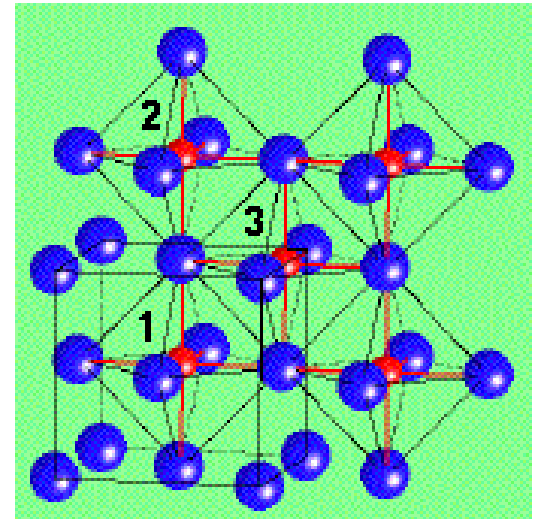
# Образование ионных структур

- В пустотах упаковки, образованной ионами одного знака располагаются ионы противоположного знака
- Тип занимаемых пустот определяется размерами и химической природой ионов

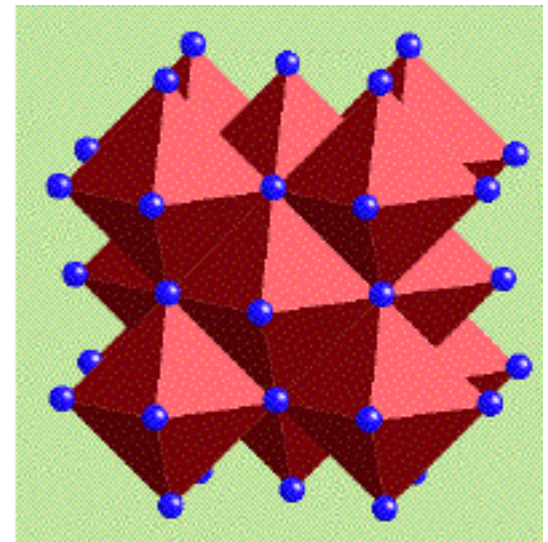
# Структурный тип NaCl



КПУ



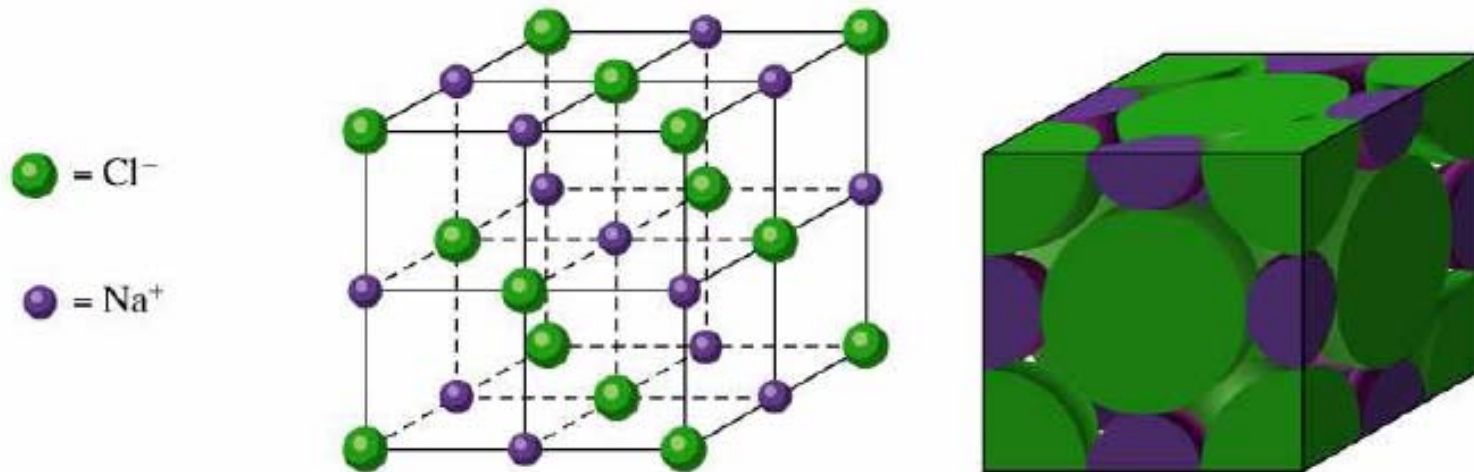
Заняты все  
октаэдрические пустоты





# Структурный тип NaCl

KBr, AgCl, MgO, TiO, UC



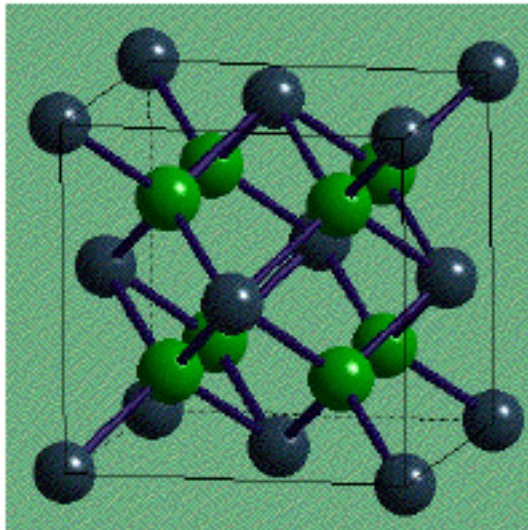
ГЦК упаковка анионов, катионы – в октаэдр. пустотах.  
Координация (6,6)

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

Элементарная ячейка  
содержит 4 формульные  
единицы

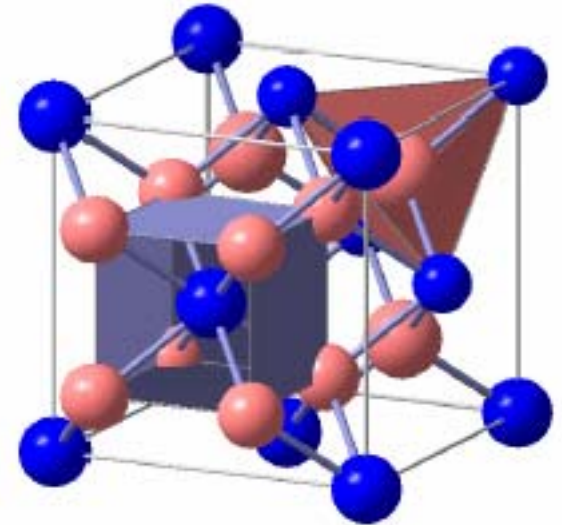
# Структурный тип $\text{CaF}_2$ (флюорит)

КПУ



Ca :  
КЧ=8,  
окружение - куб

F :  
КЧ=4,  
окружение - тетраэдр

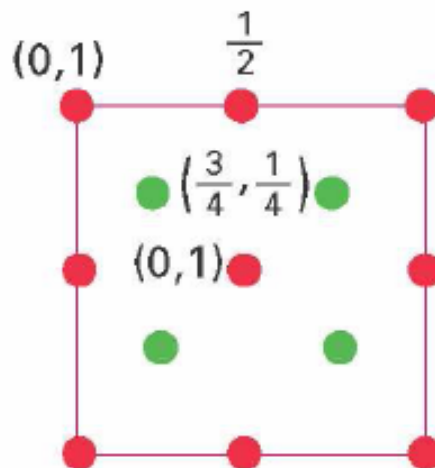
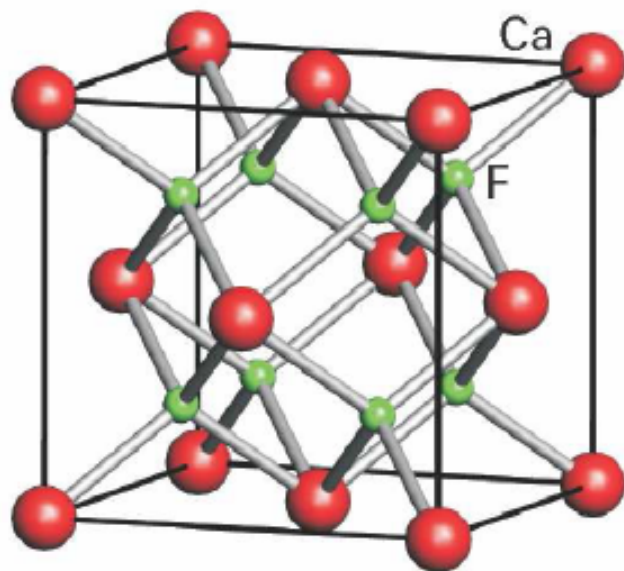


Заняты все тетраэдрические пустоты



# Структурный тип $\text{CaF}_2$ (флюорит)

$\text{UO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{PbO}_2$



ГЦК упаковка катионов, анионы – в тетраэдр. пустотах.  
Координация (8,4)

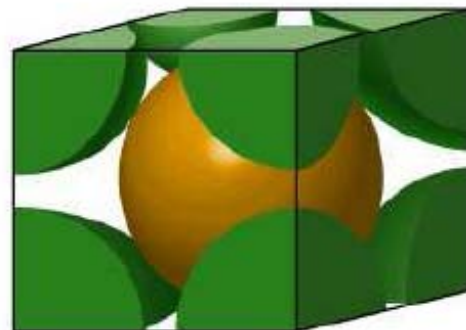
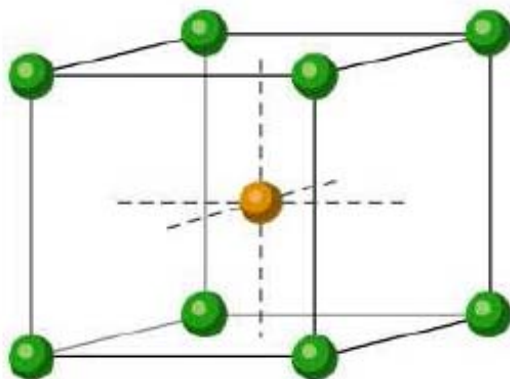
$$N(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$
$$N(\text{F}^-) = 8$$

# Структурный тип CsCl

CaS, CsCN, CuZn, NH<sub>4</sub>Cl

 = Cl<sup>-</sup>

 = Cs<sup>+</sup>

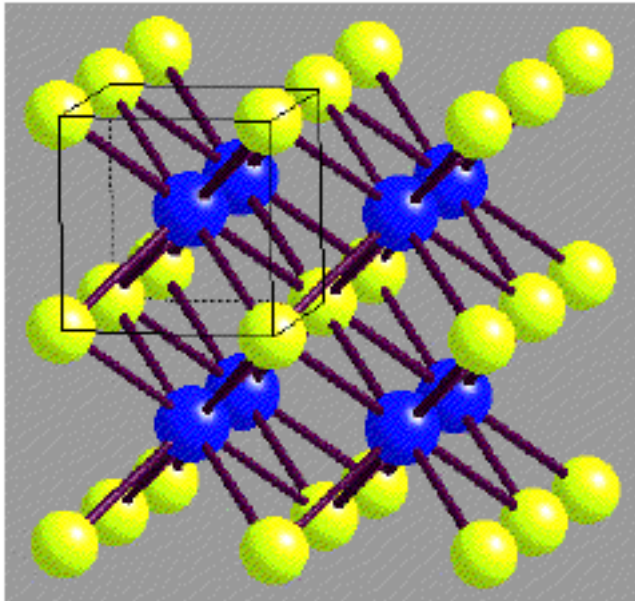


Координация (8,8)

$$N(\text{Cs}^+) = 1$$

$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) = 1$$

# Структурный тип CsCl



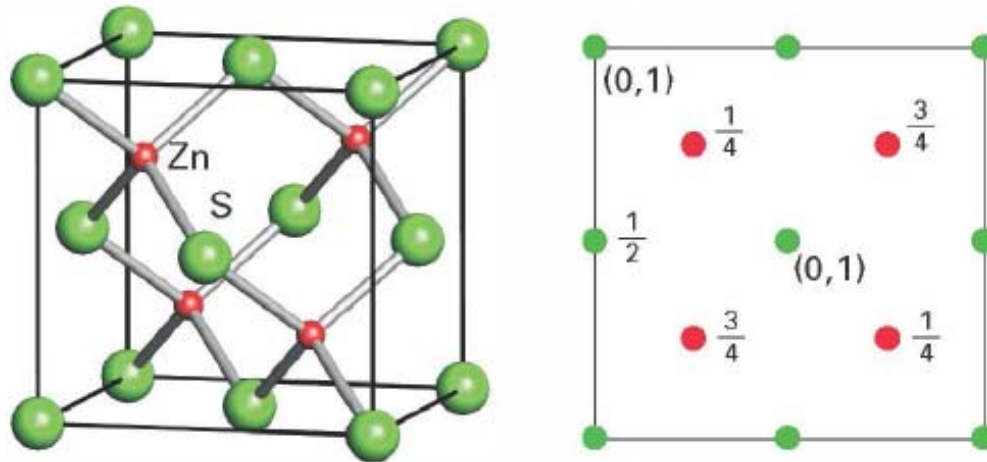
Упаковка:  
примитивная кубическая

Противоионы находятся  
в кубических пустотах

# Халькогениды

- Формально – заполнение пустот
- Учет направленности связей – в предпочтительном заполнении пустот определенного типа (тетра- или окта-)

# Структурный тип ZnS (цинковая обманка или *сфалерит*) CuCl, HgS, GaP

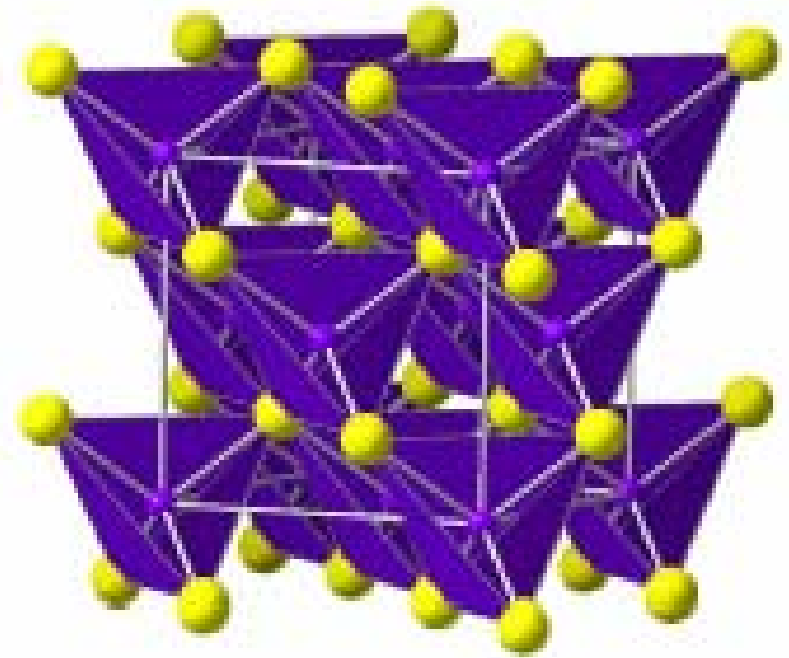
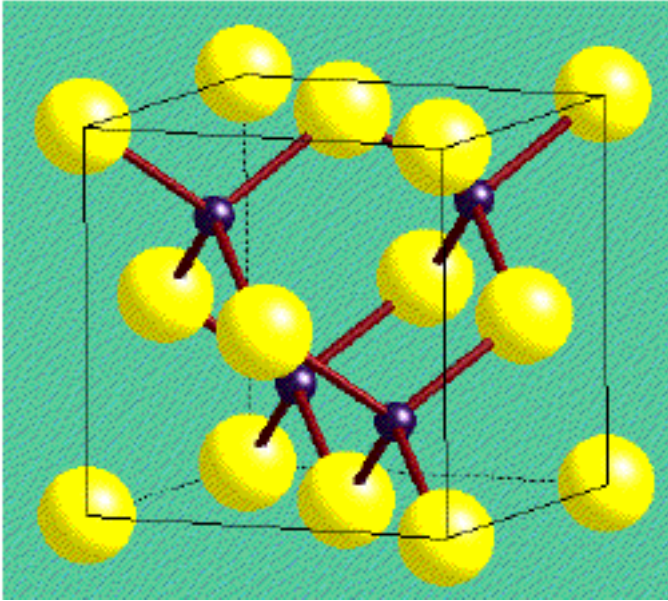


ГЦК упаковка анионов, катионы – в тетраэдр. пустотах.  
Координация (4,4)

$$N(\text{Zn}^{2+}) = 4$$
$$N(\text{S}^{2-}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

# Структурный тип ZnS (сфалерит)

КПУ

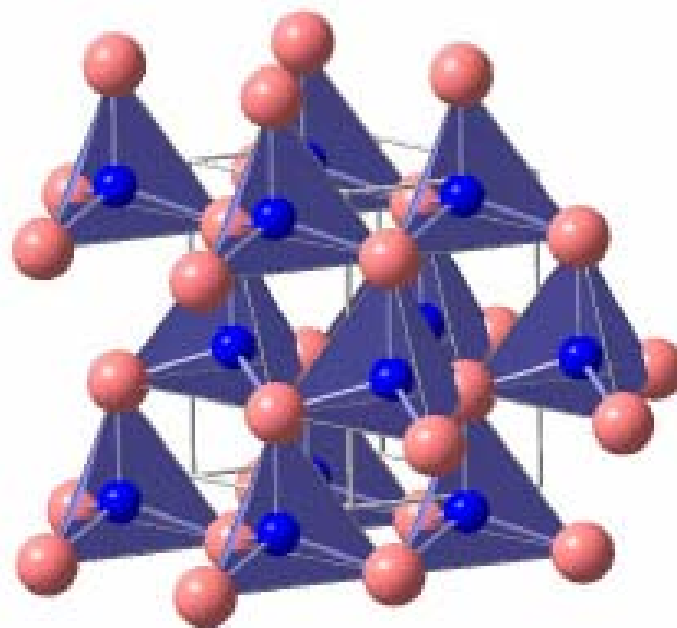
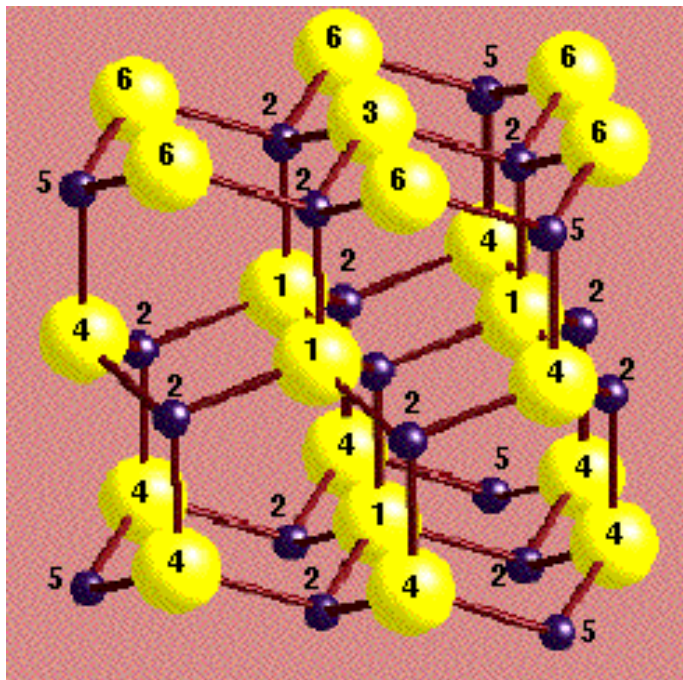


Занята половина  
тетраэдрических пустот  
(все тетрапустоты одной  
ориентации)



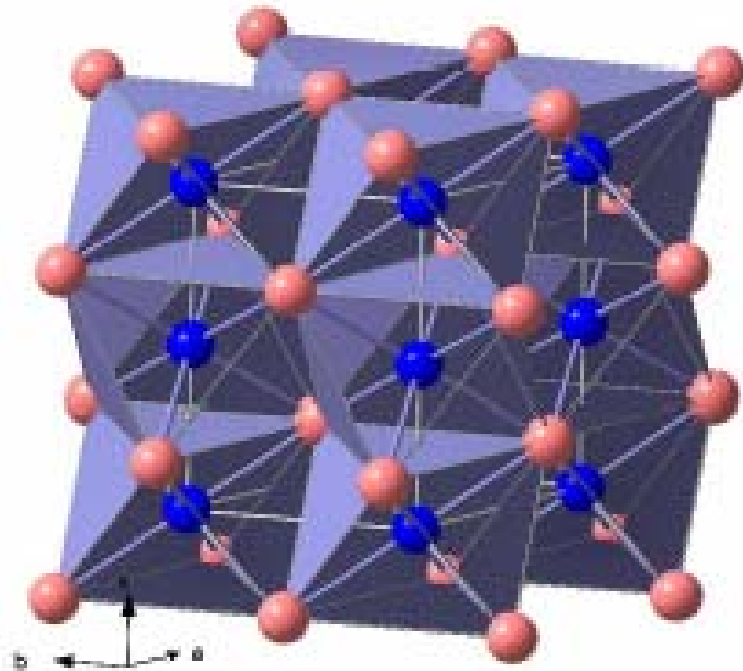
# Структурный тип $ZnS$ (вюрцит)

ГПУ



Занята половина тетраэдрических  
пустот (все тетрапустоты одного знака)

# Структурный тип NiAs



ГПУ

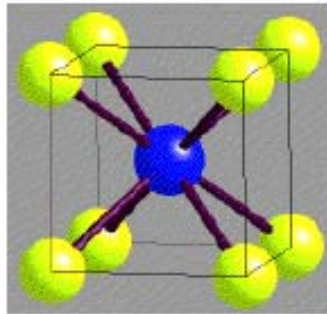
Заняты все  
октаэдрические  
пустоты



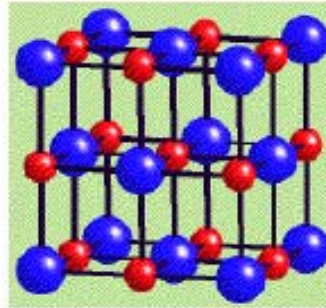
# Радиусы ионов

1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152	Be 111	B 80	C 77	N 75	O 73	F 71							
59 Li <sup>+</sup>	31 Be <sup>2+</sup>	20 B <sup>3+</sup>		N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133							
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99							
99 Na <sup>+</sup>	65 Mg <sup>2+</sup>	50 Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181							
K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 123	As 125	Se 116	Br 114							
K <sup>+</sup> 138	99 Ca <sup>2+</sup>	62 Ga <sup>3+</sup>		69 As <sup>3+</sup>	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196							
Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 145	Te 143	I 133							
Rb <sup>+</sup> 148	113 Sr <sup>2+</sup>	92 In <sup>3+</sup>	93 Sn <sup>2+</sup>	89 Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220							
Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155									
Cs <sup>+</sup> 169	135 Ba <sup>2+</sup>	149 Tl <sup>+</sup>	132 Pb <sup>2+</sup>	96 Bi <sup>3+</sup>									
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133				
			Cr <sup>3+</sup> 64	Mn <sup>2+</sup> 91	Fe <sup>3+</sup> 67	Co <sup>3+</sup> 64		Cu <sup>2+</sup> 72					
83 Sc <sup>3+</sup>	80 Ti <sup>2+</sup>	72 V <sup>2+</sup>	84 Cr <sup>2+</sup>	91 Mn <sup>2+</sup>	82 Fe <sup>2+</sup>	82 Co <sup>2+</sup>	78 Ni <sup>2+</sup>	96 Cu <sup>+</sup>	83 Zn <sup>2+</sup>				

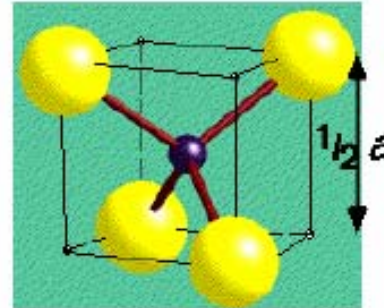
# Отношение радиусов



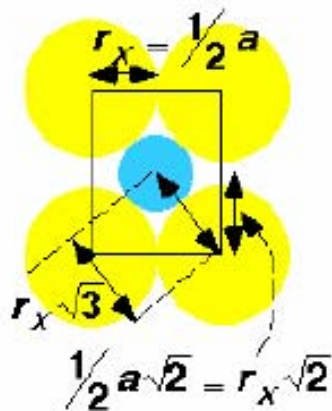
cell side  $a$



face diagonal  $a\sqrt{2}$



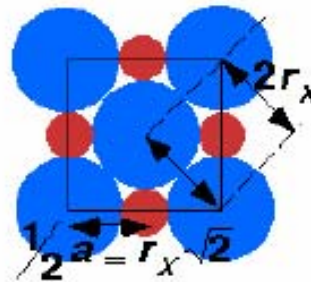
body diagonal  $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

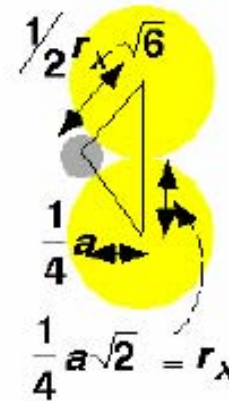
$$= 0.732$$



$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

# Отношение радиусов

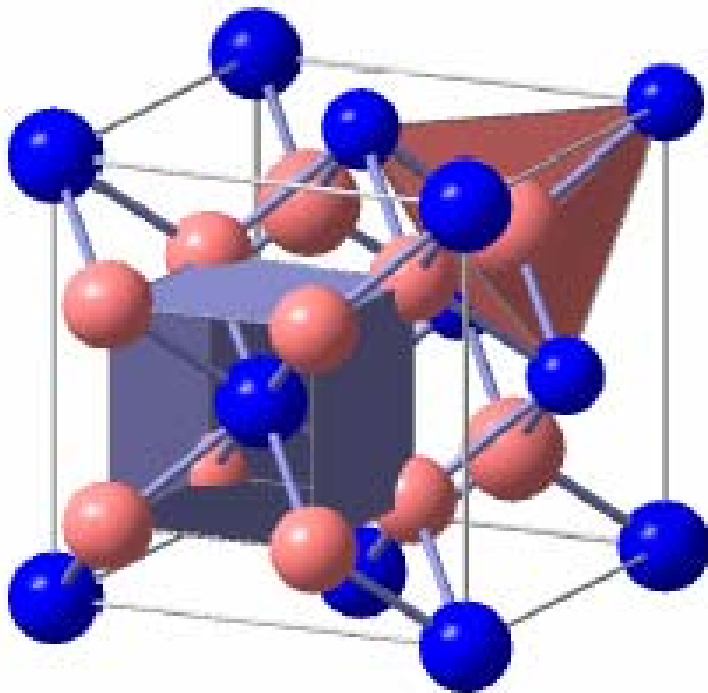
Отношение радиусов	КЧ	Бинарный структурный тип
$r_+ / r_- = 1$	12	Неизвестен
$1 > r_+ / r_- > 0.732$	8	CsCl
$0.732 > r_+ / r_- > 0.414$	6	NaCl
$0.414 > r_+ / r_- > 0.225$	4	ZnS

# Проблемы:

- Понятие «радиуса» атома / иона условно,
- Существуют различные системы радиусов атомов и ионов,
- Атомы не сферичны
- Заполнение пустот далеко не всегда объясняется относительными размерами (предпочтительная координация)

# Координационные числа ИОНОВ

Чем выше валентность, тем больше  
координационное число

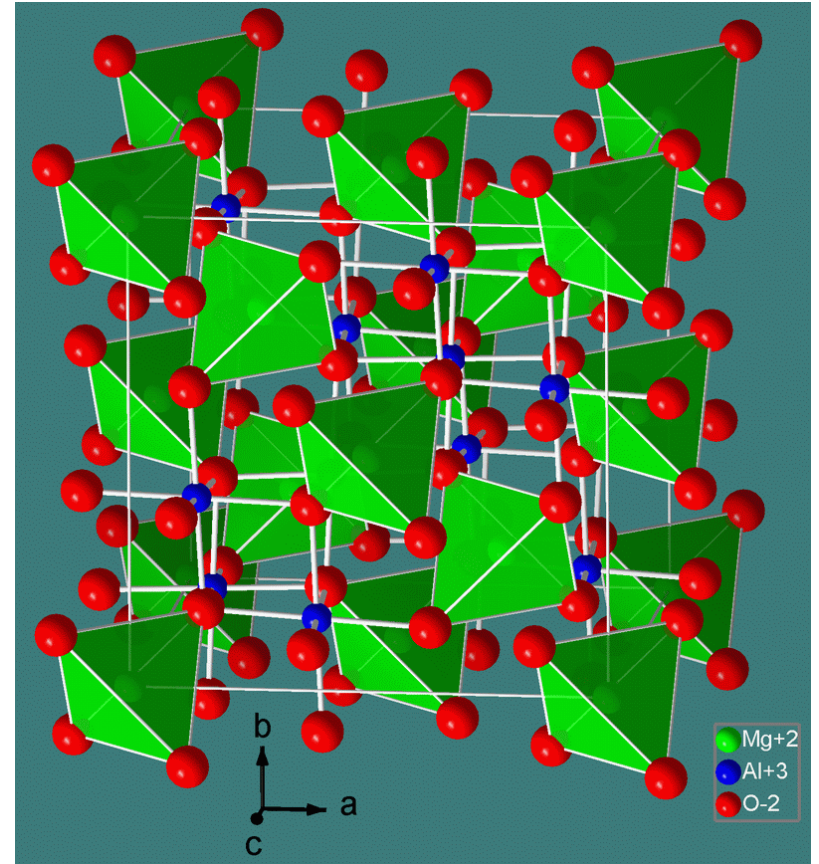
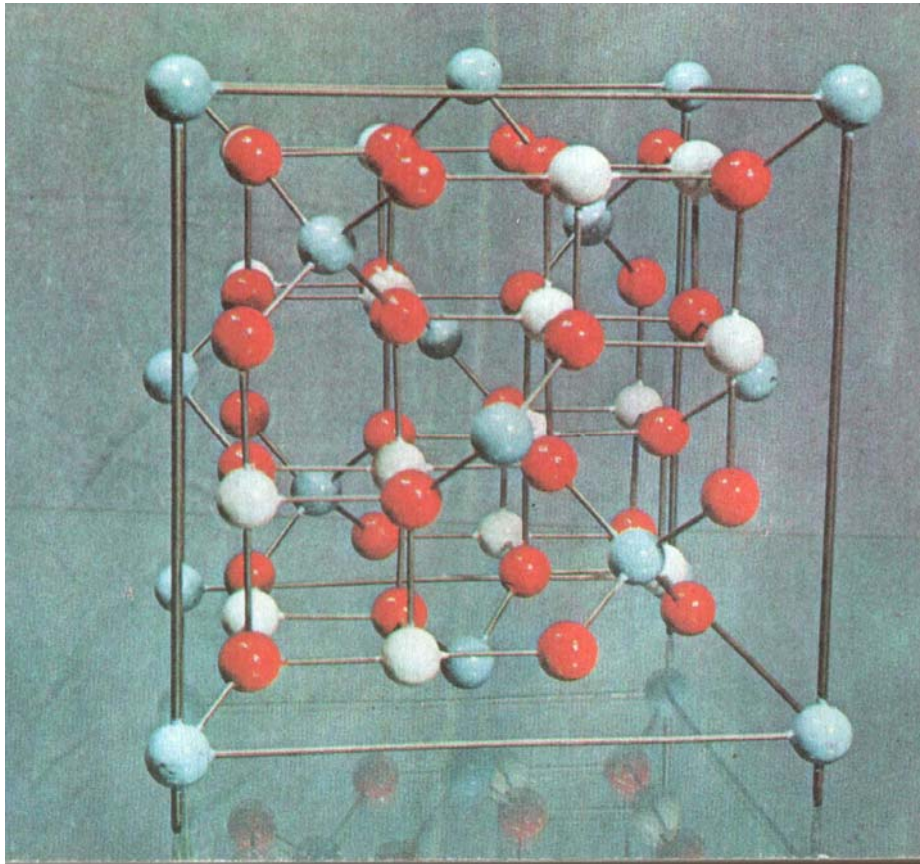


# Радиусы ионов

1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152	Be 111	B 80	C 77	N 75	O 73	F 71							
59 Li <sup>+</sup>	31 Be <sup>2+</sup>	20 B <sup>3+</sup>		N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133							
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99							
99 Na <sup>+</sup>	65 Mg <sup>2+</sup>	50 Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181							
K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 123	As 125	Se 116	Br 114							
K <sup>+</sup> 138	99 Ca <sup>2+</sup>	62 Ga <sup>3+</sup>		69 As <sup>3+</sup>	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196							
Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 145	Te 143	I 133							
Rb <sup>+</sup> 148	113 Sr <sup>2+</sup>	92 In <sup>3+</sup>	93 Sn <sup>2+</sup>	89 Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220							
Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155									
Cs <sup>+</sup> 169	135 Ba <sup>2+</sup>	149 Tl <sup>+</sup>	132 Pb <sup>2+</sup>	96 Bi <sup>3+</sup>									
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133				
			Cr <sup>3+</sup> 64	Mn <sup>2+</sup> 91	Fe <sup>3+</sup> 67	Co <sup>3+</sup> 64		Cu <sup>2+</sup> 72					
83 Sc <sup>3+</sup>	80 Ti <sup>2+</sup>	72 V <sup>2+</sup>	84 Cr <sup>2+</sup>	91 Mn <sup>2+</sup>	82 Fe <sup>2+</sup>	82 Co <sup>2+</sup>	78 Ni <sup>2+</sup>	96 Cu <sup>+</sup>	83 Zn <sup>2+</sup>				

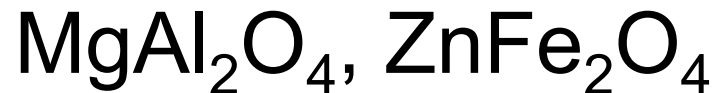


# Структурный тип $MgAl_2O_4$ (шпинель)



# Шпинели

- нормальные  $A(II)[B(III)_2]O_4$

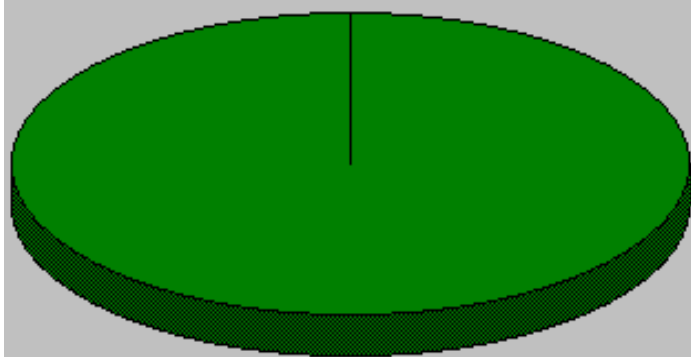


- обращенные  $B(III)[A(II)B(III)]O_4$





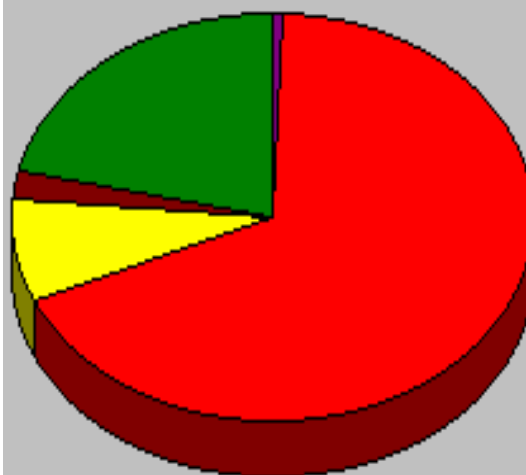
# Zn



- Zero Oxidation State
- +1 Oxidation State
- +2 Oxidation State
- +3 Oxidation State
- +4 Oxidation State
- +5 Oxidation State
- +6 Oxidation State
- +7 Oxidation State

Oxidation State Distribution

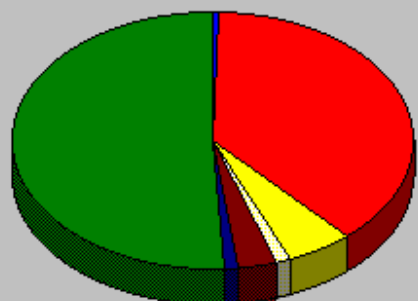
# Zn



- Coordination of 2, Linear
- Coordination of 2, Bent
- Coordination of 3, Trigonal Planar
- Coordination of 3, T-Shaped
- Coordination of 3, Pyramidal
- Coordination of 4, Tetrahedral
- Coordination of 4, Trigonal Pyramidal
- Coordination of 4, Square Planar
- Coordination of 5, Pentagonal Pyramidal
- Coordination of 5, Trigonal Bipyramidal
- Coordination of 5, Square Pyramidal
- Coordination of 6, Octahedral
- Coordination of 6, Trigonal Prism

Oxidation State II

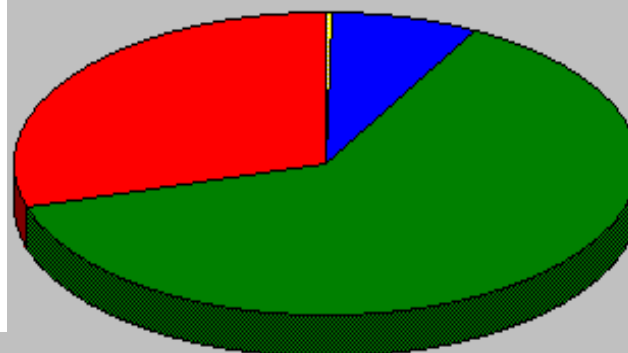
Co



Oxidation State II

- Coordination of 2, Linear
- Coordination of 2, Bent
- Coordination of 3, Trigonal Planar
- Coordination of 3, T-Shaped
- Coordination of 3, Pyramidal
- Coordination of 4, Tetrahedral
- Coordination of 4, Trigonal Pyramidal
- Coordination of 4, Square Planar
- Coordination of 5, Pentagonal Pyramidal
- Coordination of 5, Trigonal Bipyramidal
- Coordination of 5, Square Pyramidal
- Coordination of 6, Octahedral
- Coordination of 6, Trigonal Prism

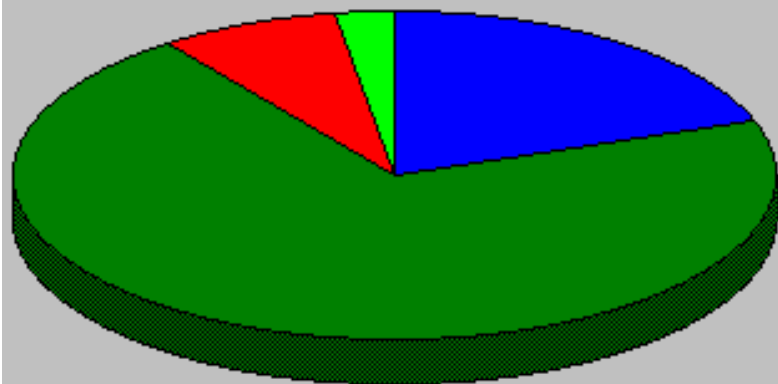
Co



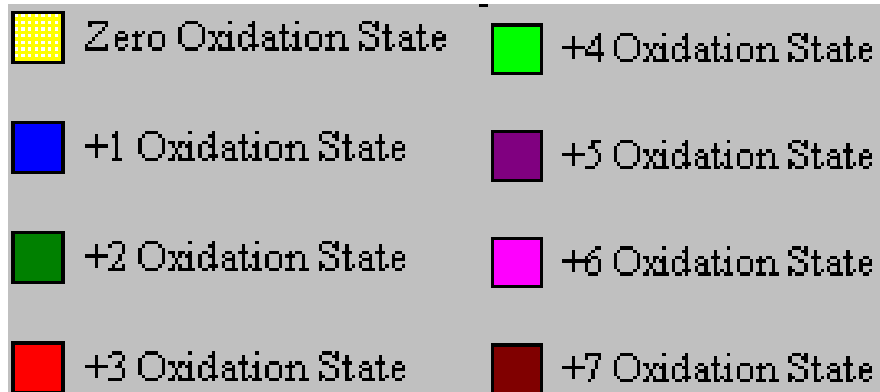
Oxidation State Distribution

- Zero Oxidation State
- +1 Oxidation State
- +2 Oxidation State
- +3 Oxidation State
- +4 Oxidation State
- +5 Oxidation State
- +6 Oxidation State
- +7 Oxidation State

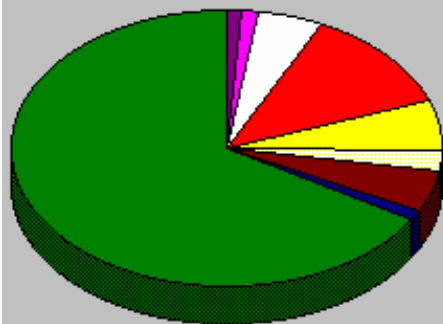
Mn



Oxidation State Distribution



Mn



Oxidation State II

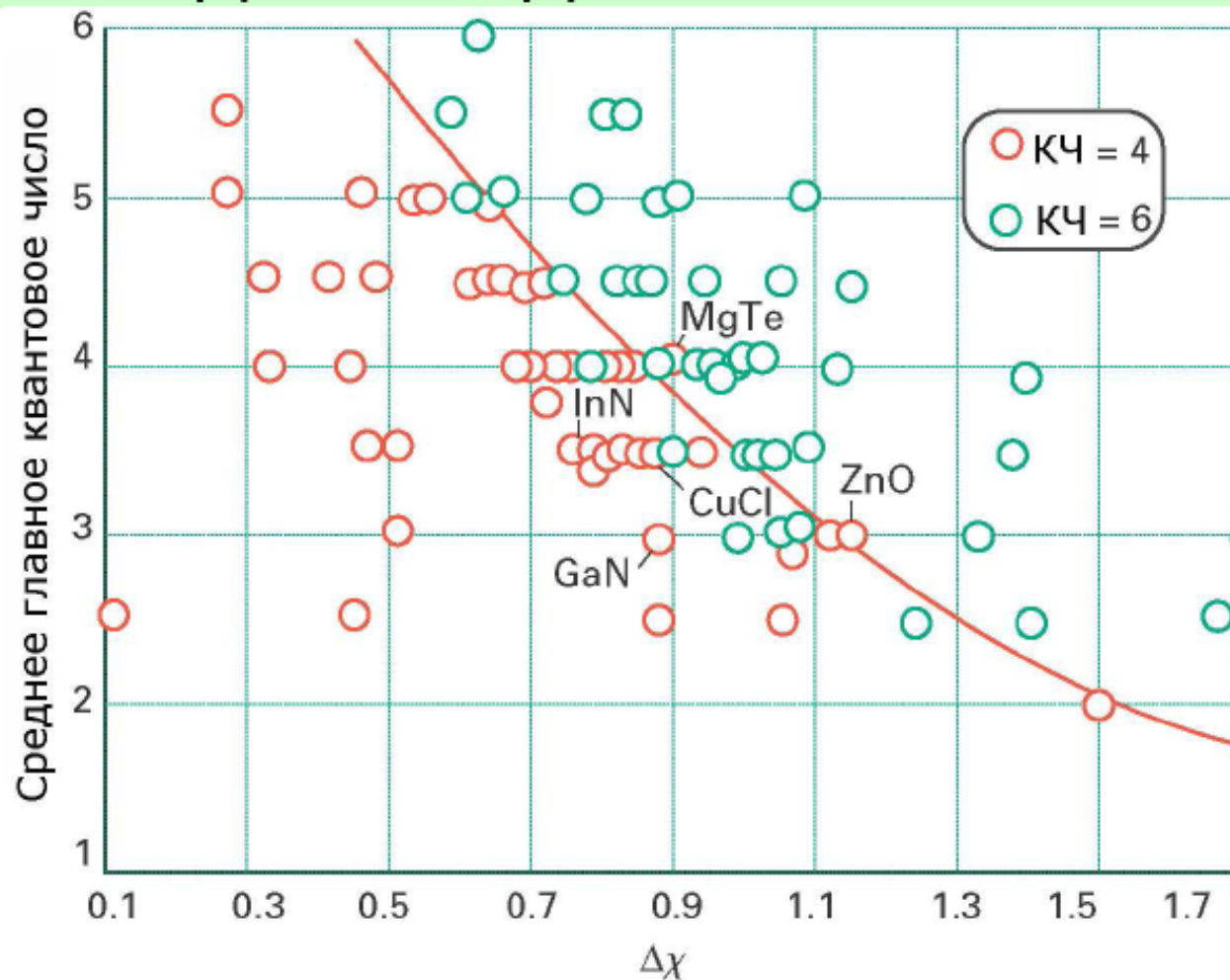


The table lists the different complexes that have been formed by the use of  $Mn^{2+}$  ions - different geometrical arrangements

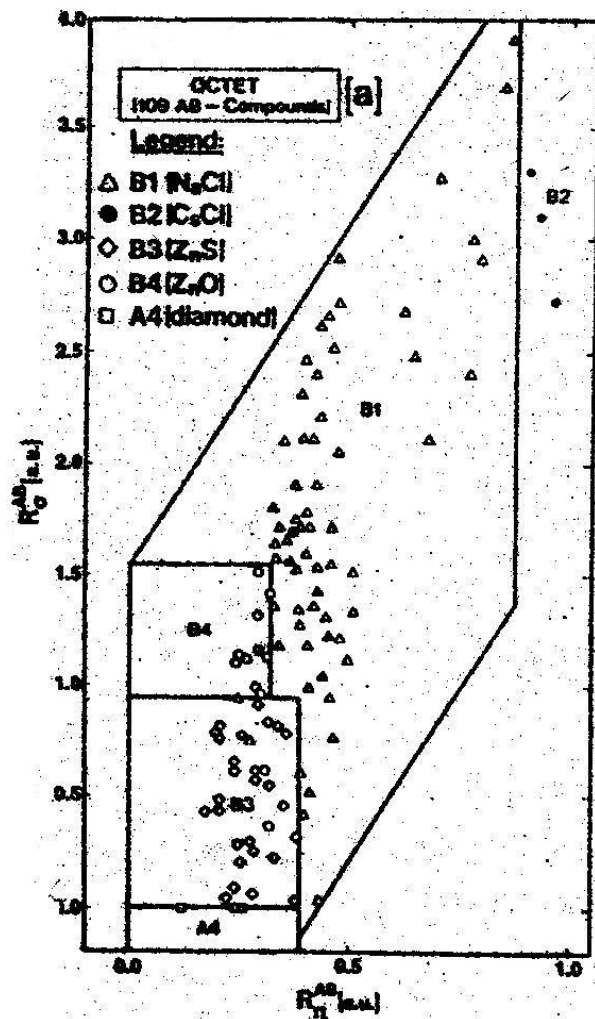
### Experimental Results

Coordination of 2, Linear	0
Coordination of 2, Bent	0
Coordination of 3, Trigonal Planar	1
Coordination of 3, T-Shaped	1
Coordination of 3, Pyramidal	4
Coordination of 4, Tetrahedral	10
Coordination of 4, Trigonal Pyramidal	5
Coordination of 4, Square Planar	2
Coordination of 5, Pentagonal Pyramidal	0
Coordination of 5, Trigonal Bipyramidal	4
Coordination of 5, Square Pyramidal	1
Coordination of 6, Octahedral	55
<b>Coordination of 6, Trigonal Prism</b>	<b>0</b>

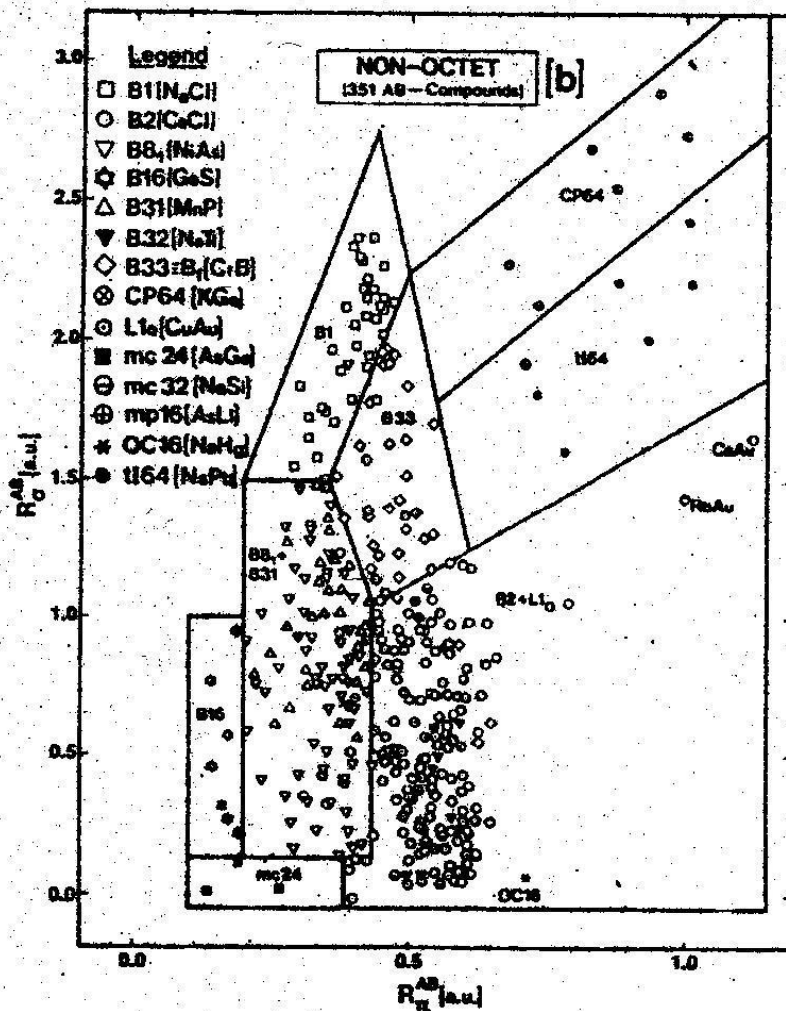
# Структурная карта для соединений АВ



# Пример карты сортировки структур бинарных соединений АВ

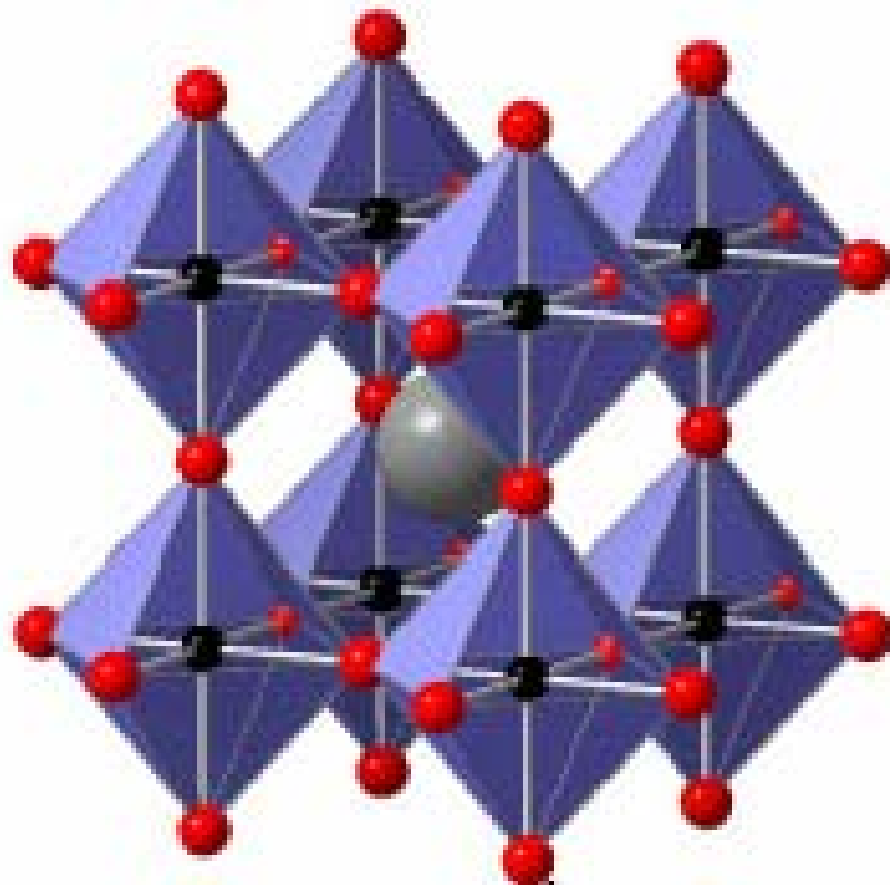
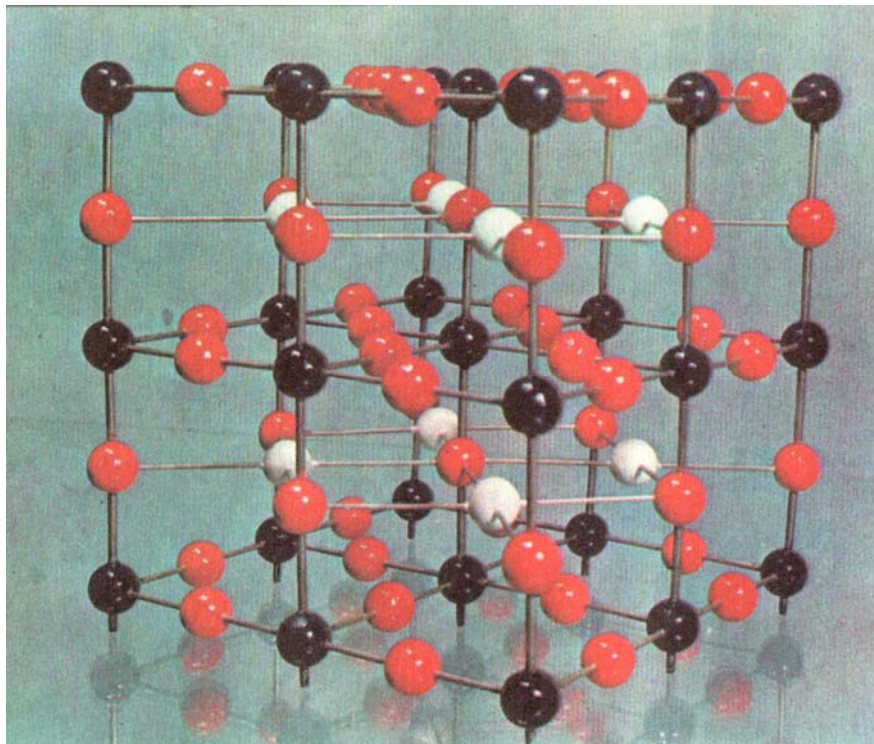


$$R_G^{AB} = |r_p^A - r_s^A| + |r_p^B - r_s^B|$$



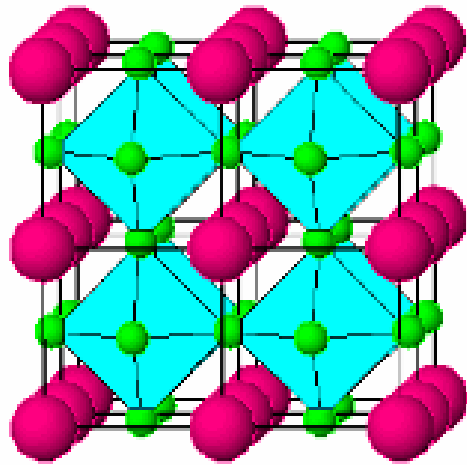
$$R_G^{AB} = |(r_p^A + r_s^A) - (r_p^B + r_s^B)|$$

# Структурный тип $\text{CaTiO}_3$ (перовскит)



# Семейство перовскитов (тема с вариациями)

Тема:



Идеальный кубический  
Перовскит,  
 $\text{SrTiO}_3$  (Pm-3m)

Вариации:

Наклон октаэдров

Искажение октаэдров

Искажение куба (тригональное,  
тетрагональное, ромбическое)

Смещение катионов внутри октаэдров

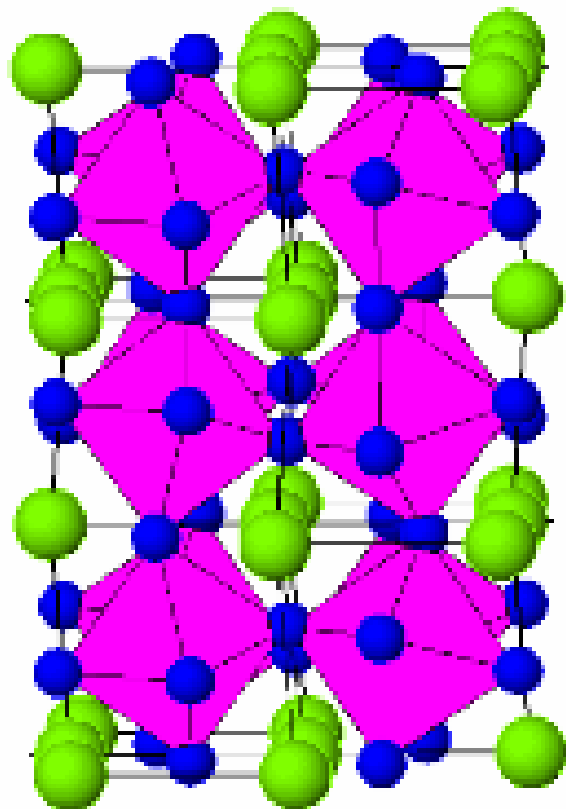
Дефицит по кислороду

Вставки фрагментов из других структур

Замещение части катионов,  
сопровождающееся искажениями



# Вариации



ромбический

Критерий Гольдшмидта:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

$0.78 < t < 1.05$  – структура устойчива

$0.81 > t$  – А слишком мал, наклон октаэдров

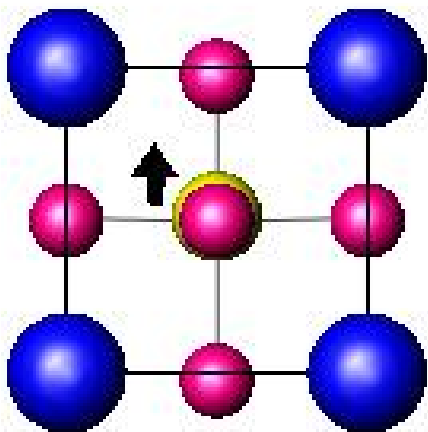
$t = 1$  – идеальная кубическая

# Вариации

2  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$ :

Искажение октаэдров из-за эффекта Яна-Теллера

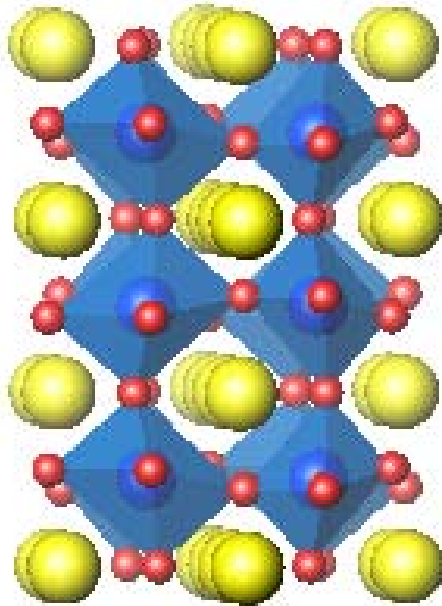
3



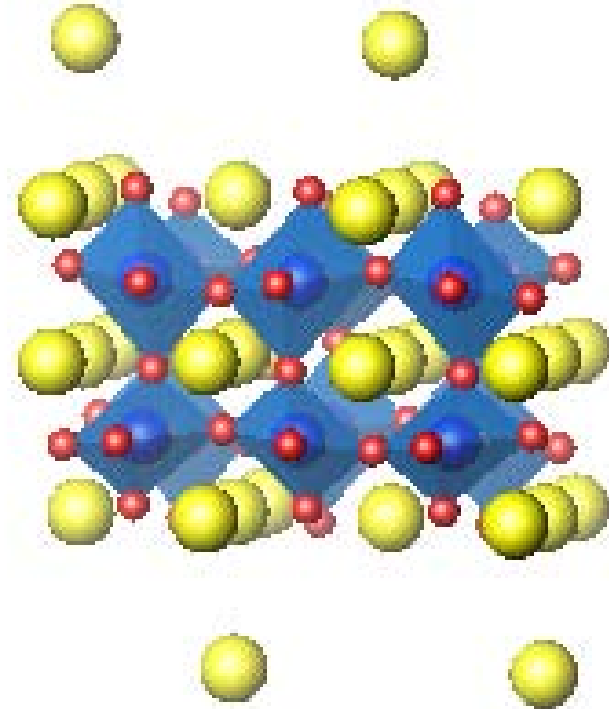
Смещение катиона внутри октаэдра ( $0.1 \text{ \AA}$ ) вызывает поляризацию и обеспечивает пьезоэлектрические свойства

# Вариации

4



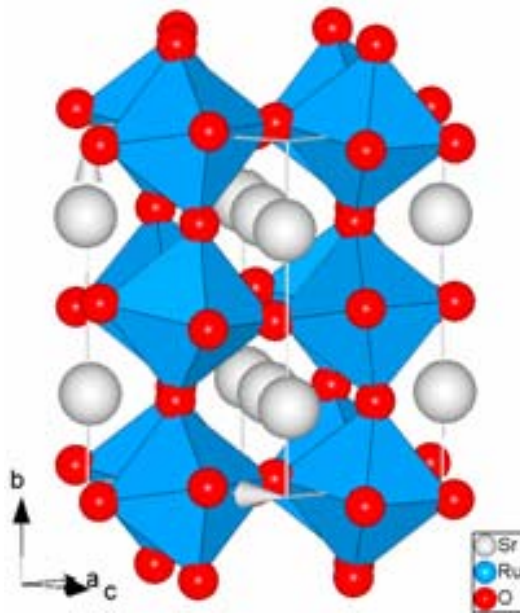
Наклоны октаэдров + смещения ионов Na



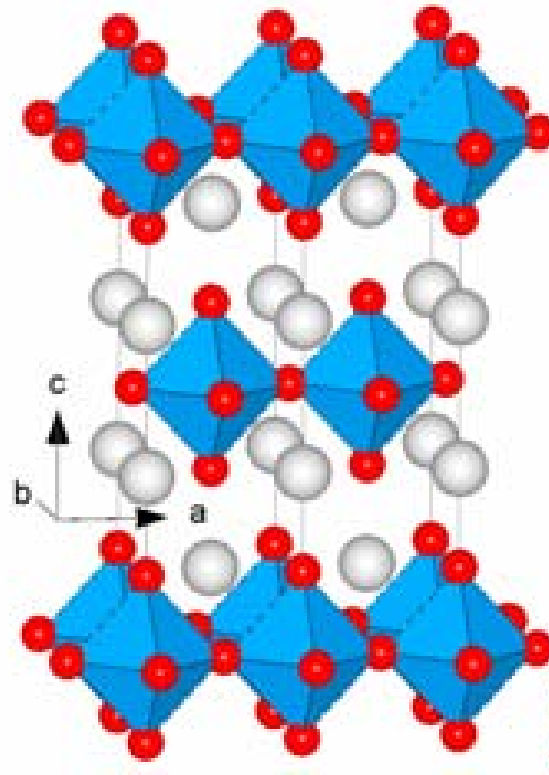
Фотокатализ  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

# Вариации

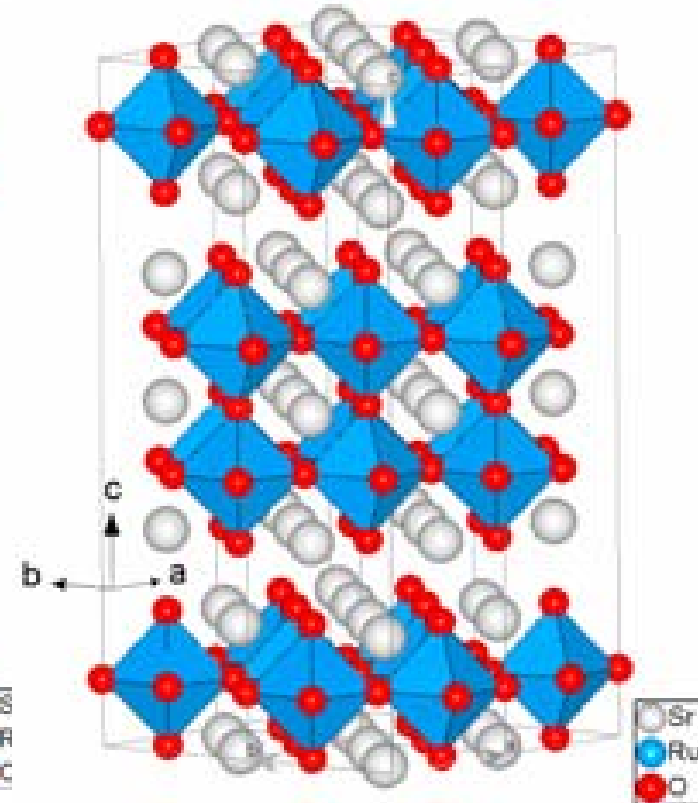
5



$\text{SrRuO}_3$   
 $\text{Pnma}$



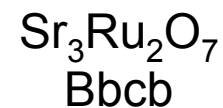
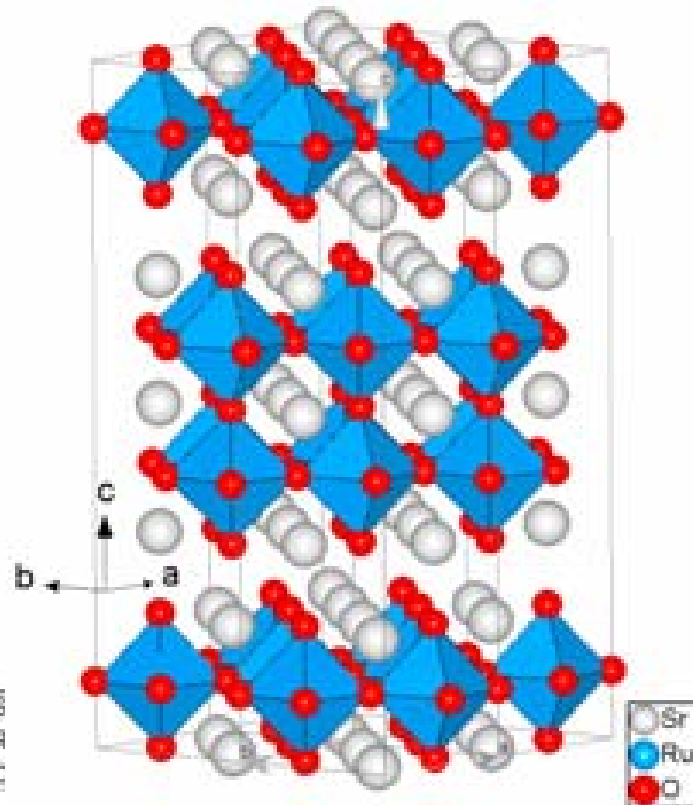
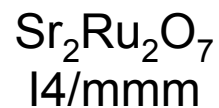
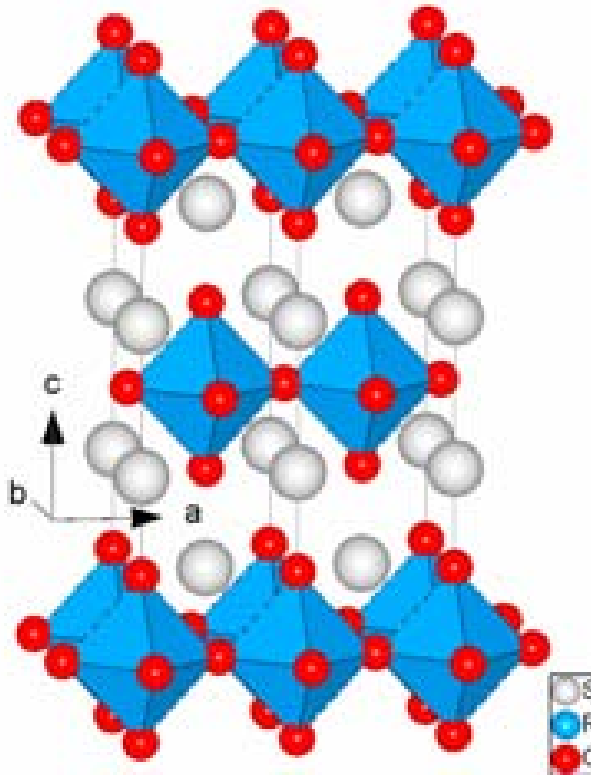
$\text{Sr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$   
 $\text{I4/mmm}$



$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$   
 $\text{Bbcb}$

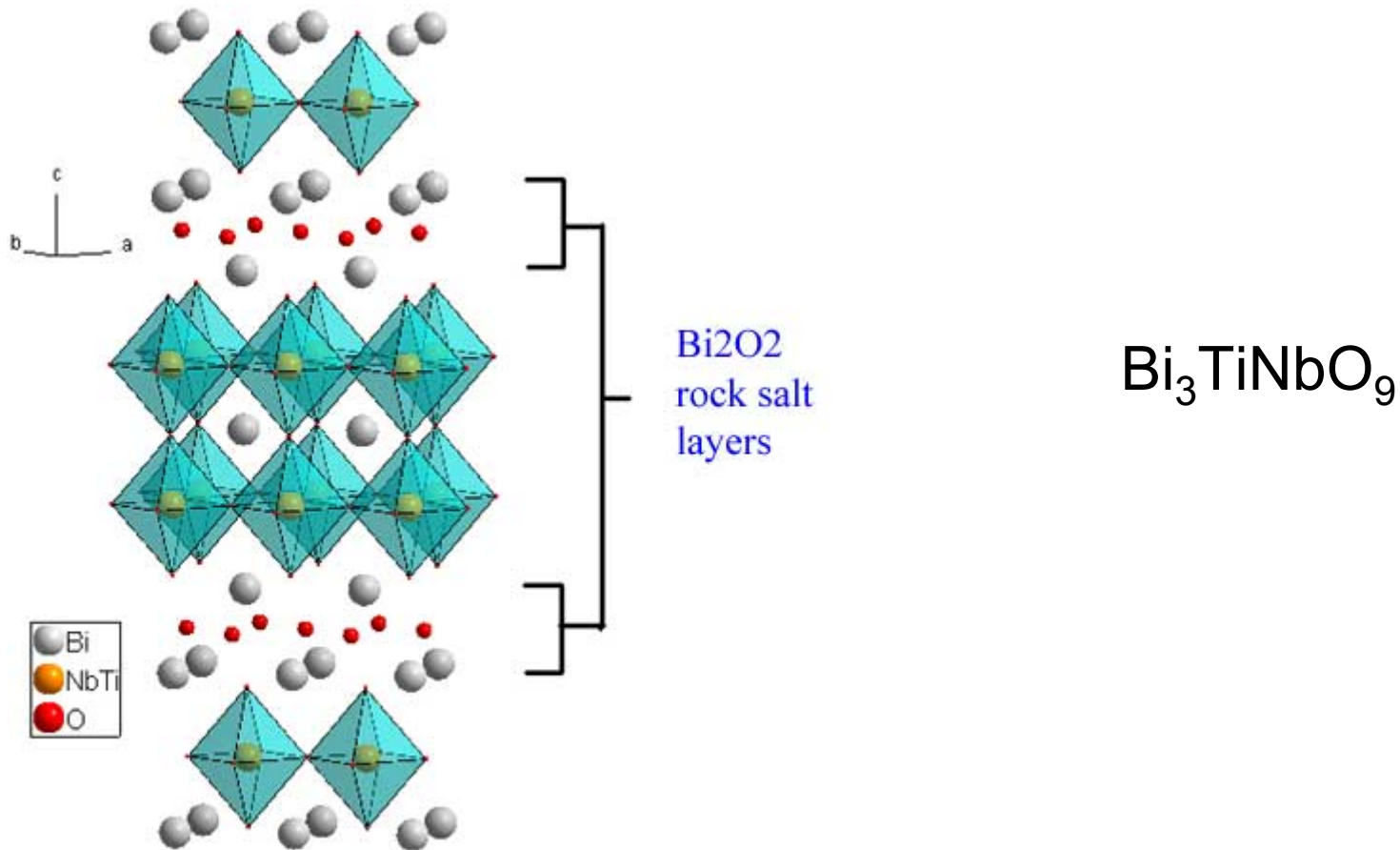
# Слоистые перовскиты

Фазы Ruddleson-Popper, Aurivillius и Dion Jacobson



# Слоистые перовскиты

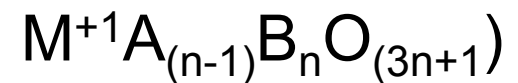
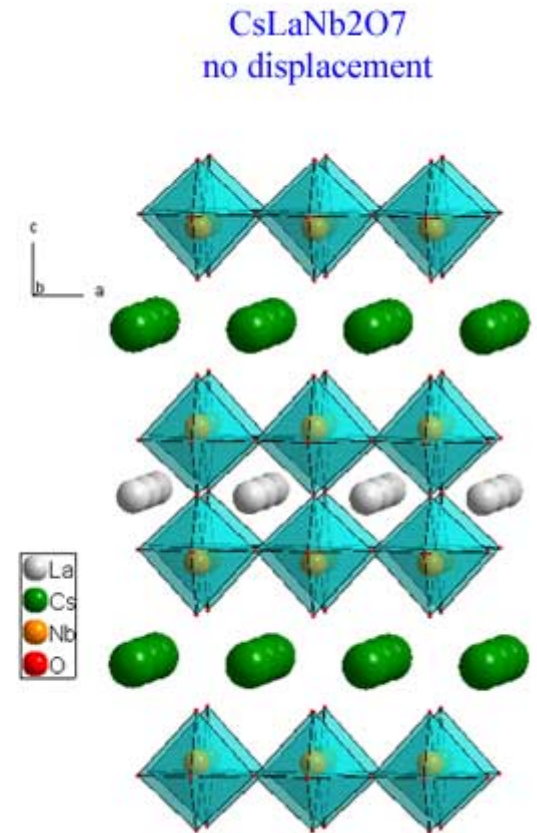
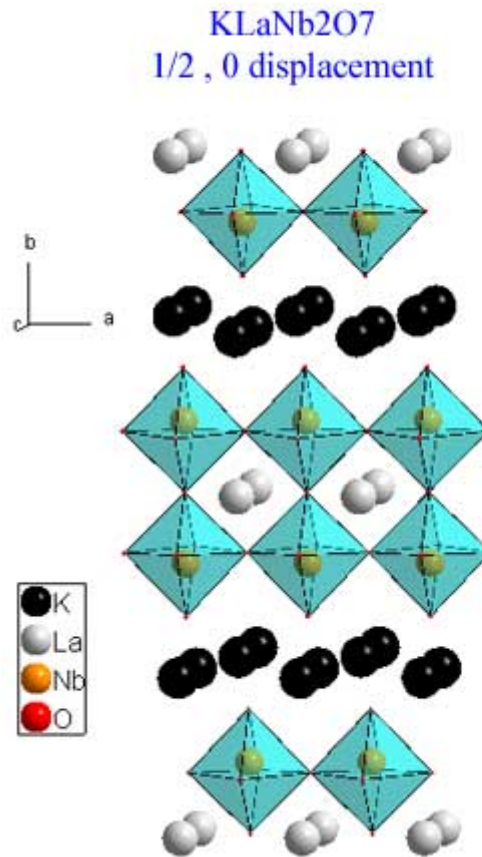
Фазы Ruddlesden-Popper, Aurivillius и Dion Jacobson



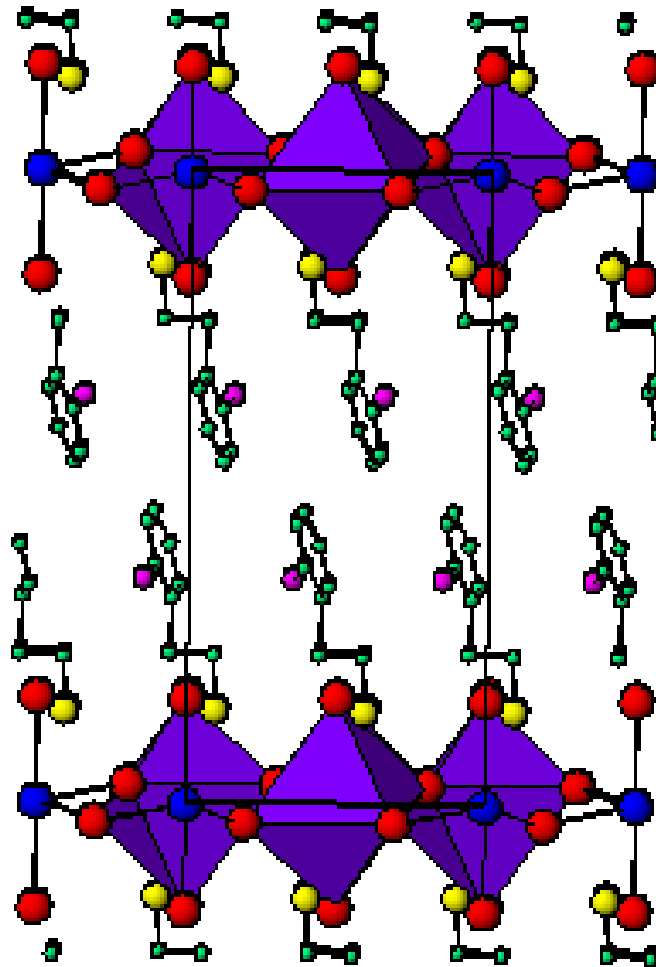
# Слоистые перовскиты

Фазы Ruddleson-Popper, Aurivillius и Dion

Jacobson



# Слоистые перовскиты



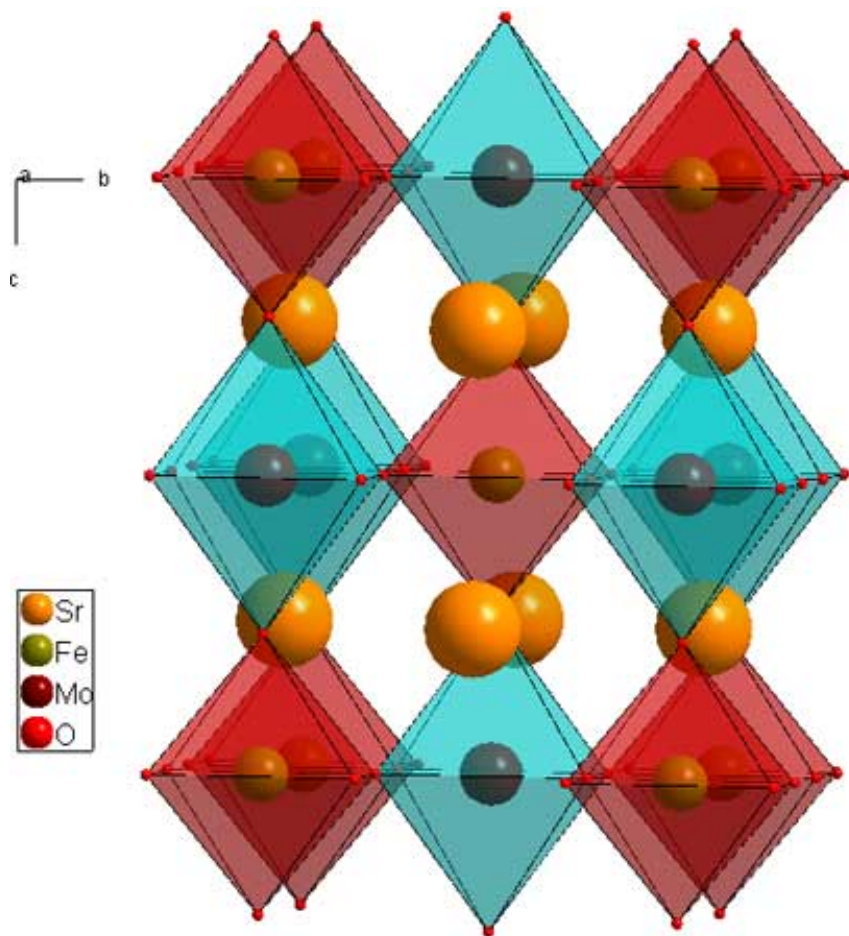
Органо-неорганические гибридные материалы



# Вариации

6

## «Двойные перовскиты»



Fe и Mo чередуются внутри октаэдров в шахматном порядке

# Вариации

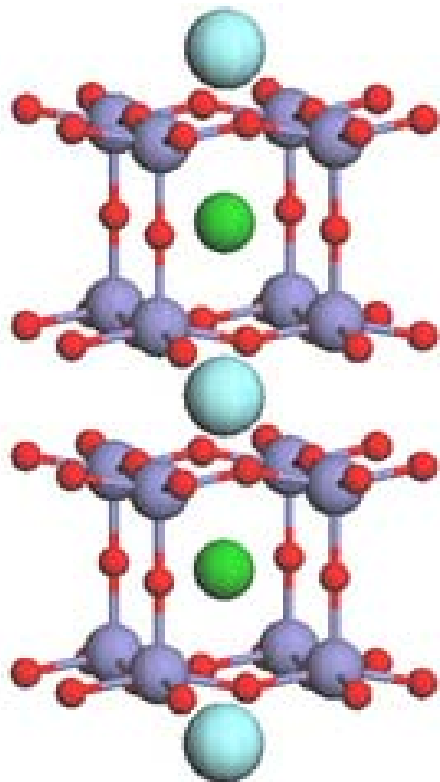
7

«Кислород-дефицитные перовскиты»

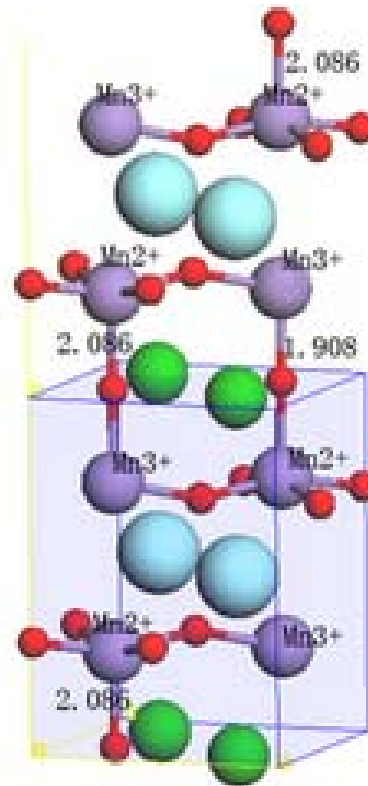
Y

Ba

Mn



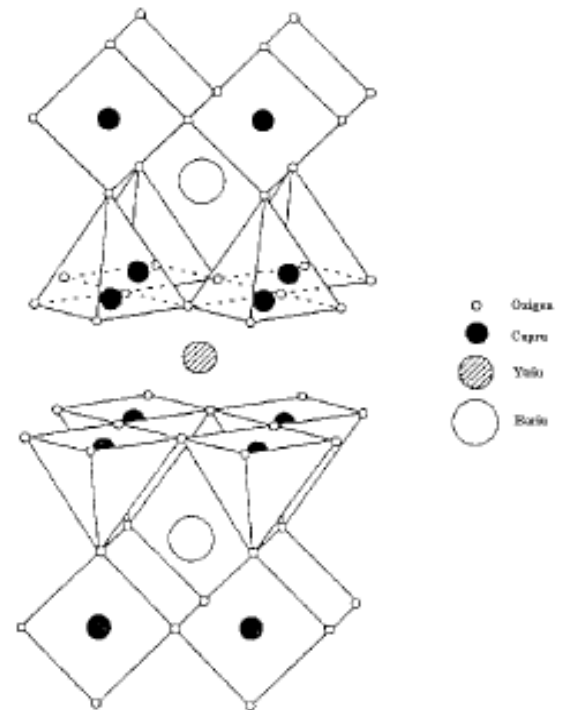
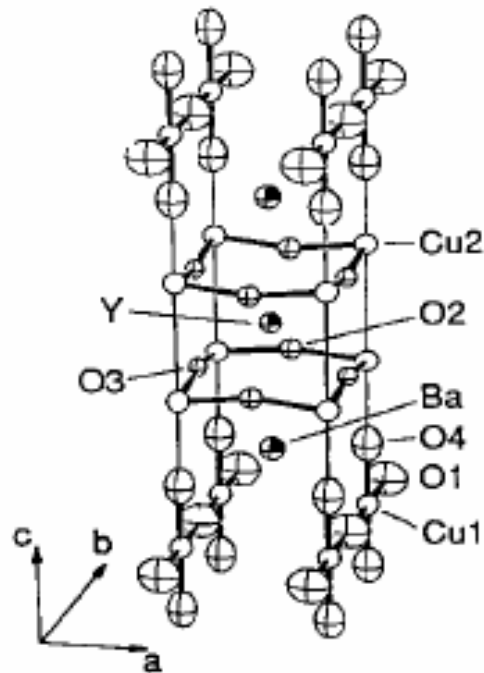
$\text{YBaMn}_2\text{O}_5$   
P4/mmm



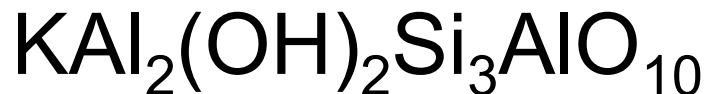
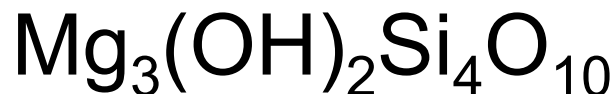
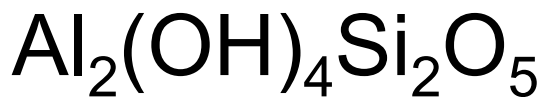
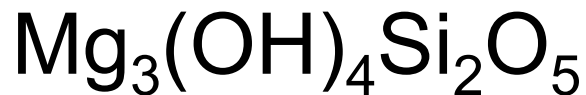
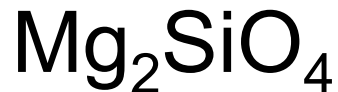
$\text{YBaMn}_2\text{O}_5$   
P4/nmm

# Высокотемпературные сверхпроводники

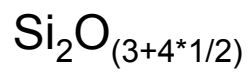
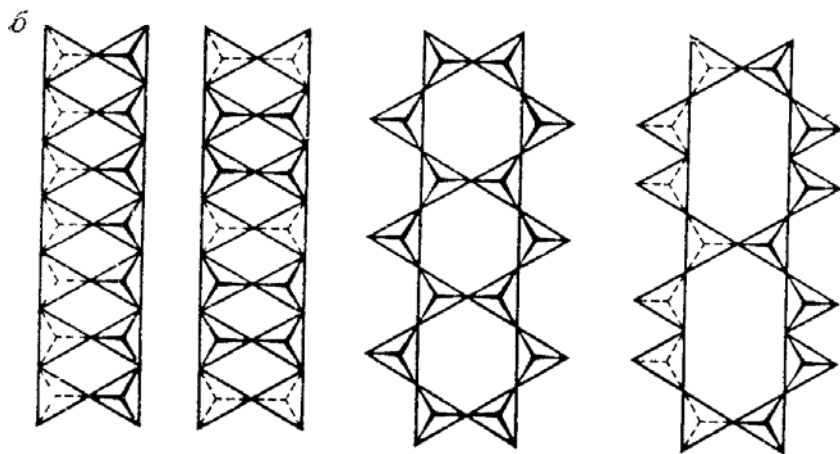
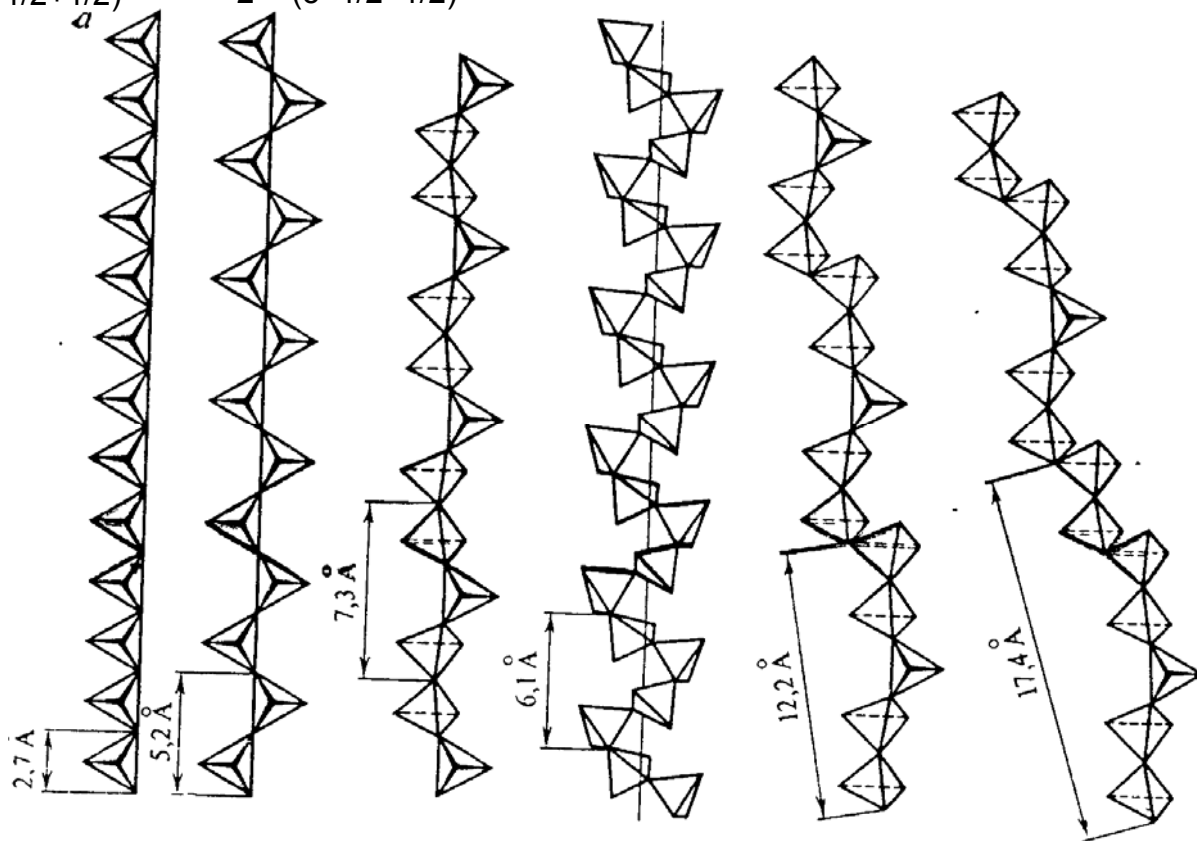
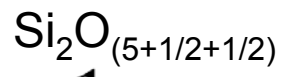
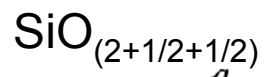
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $T = 92 \text{ K}$ )
- $\text{Hg}_{12}\text{Tl}_3\text{Ba}_{30}\text{Ca}_{30}\text{Cu}_{45}\text{O}_{127}$  ( $T = 138 \text{ K}$ )

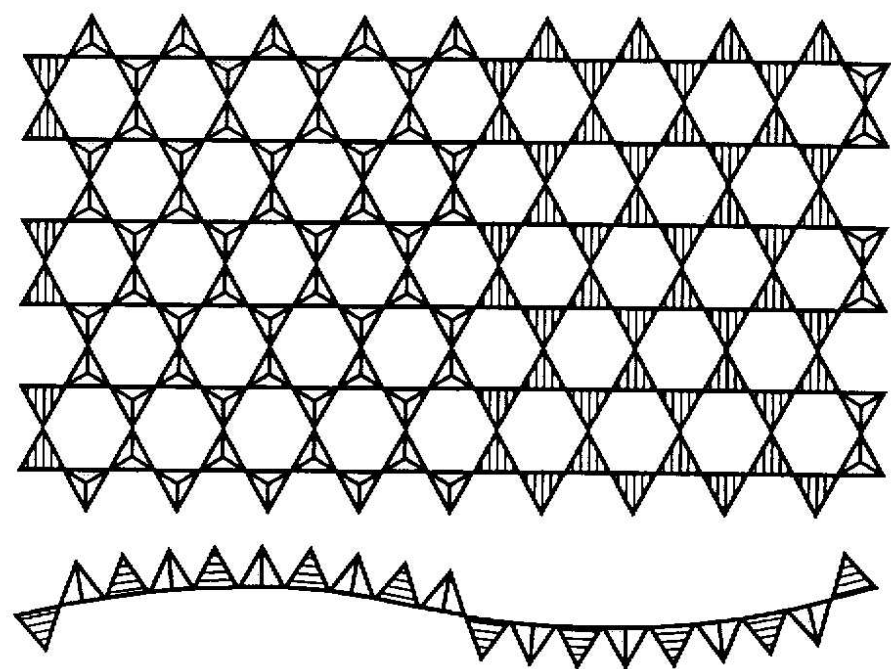
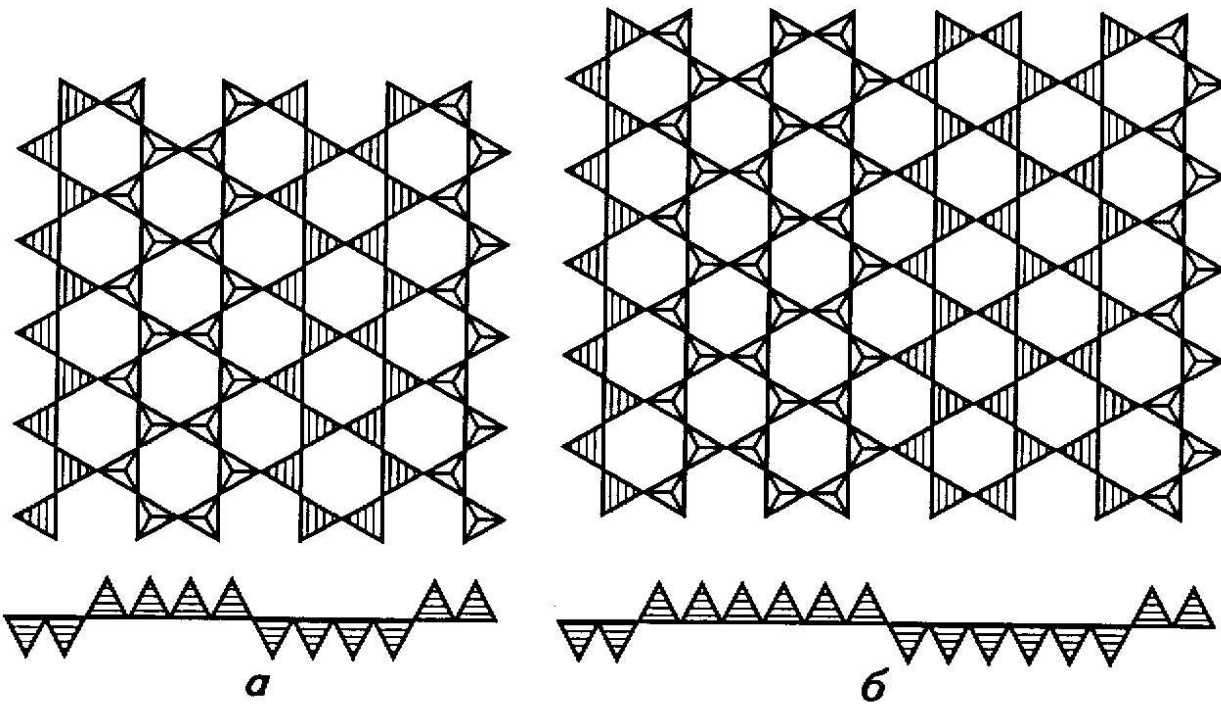


# Структуры силикатов и кремнезема



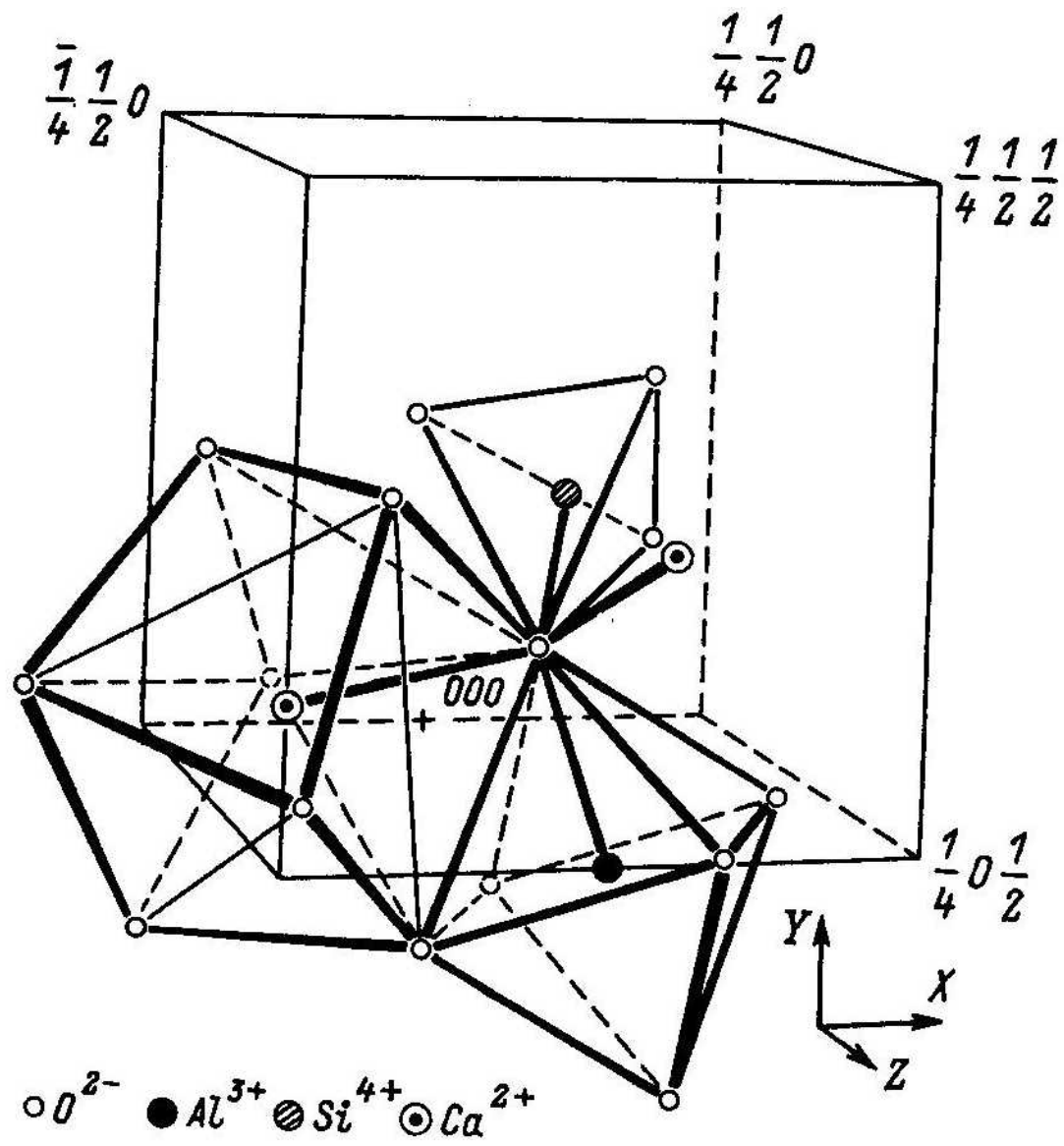
Универсальная строительная  
единица – тетраэдр  $(\text{SiO}_4)^{4-}$





$\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{Cl}$  - алюмосиликат

$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  - силикат алюминия





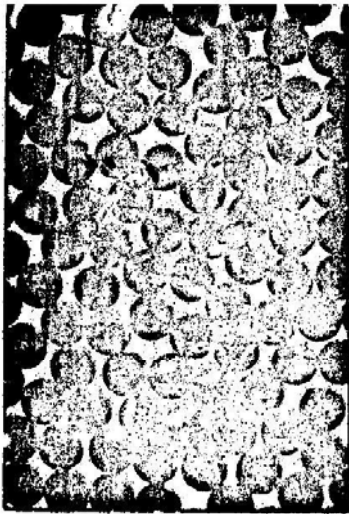
# АМОРФНЫЕ СТРУКТУРЫ

# ЭЛЕМЕНТЫ, ДЛЯ КОТОРЫХ ПОЛУЧЕНЫ СТЕКЛА

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

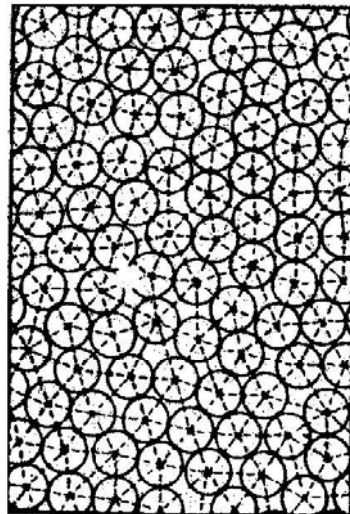
## Получение:

- ▲ - путем сублимации и конденсирования на охлаждаемой подложке;
- - осаждением в результате химических реакций;
- - при сверхбыстром охлаждении;
- X - электролитическим осаждением;
- P - плазменным испарением;
- \* - в чистом виде



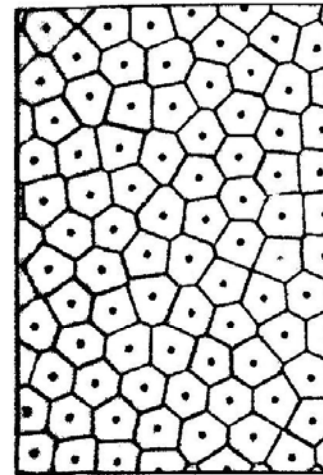
а

а - упаковка;



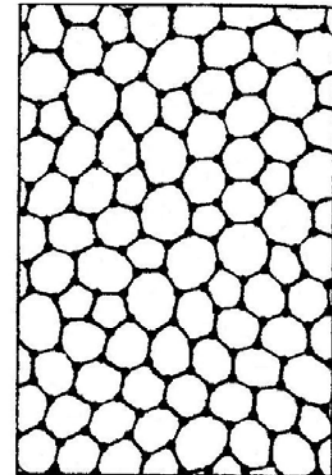
б

б - пунктиром соединены центры всех шаров;



в

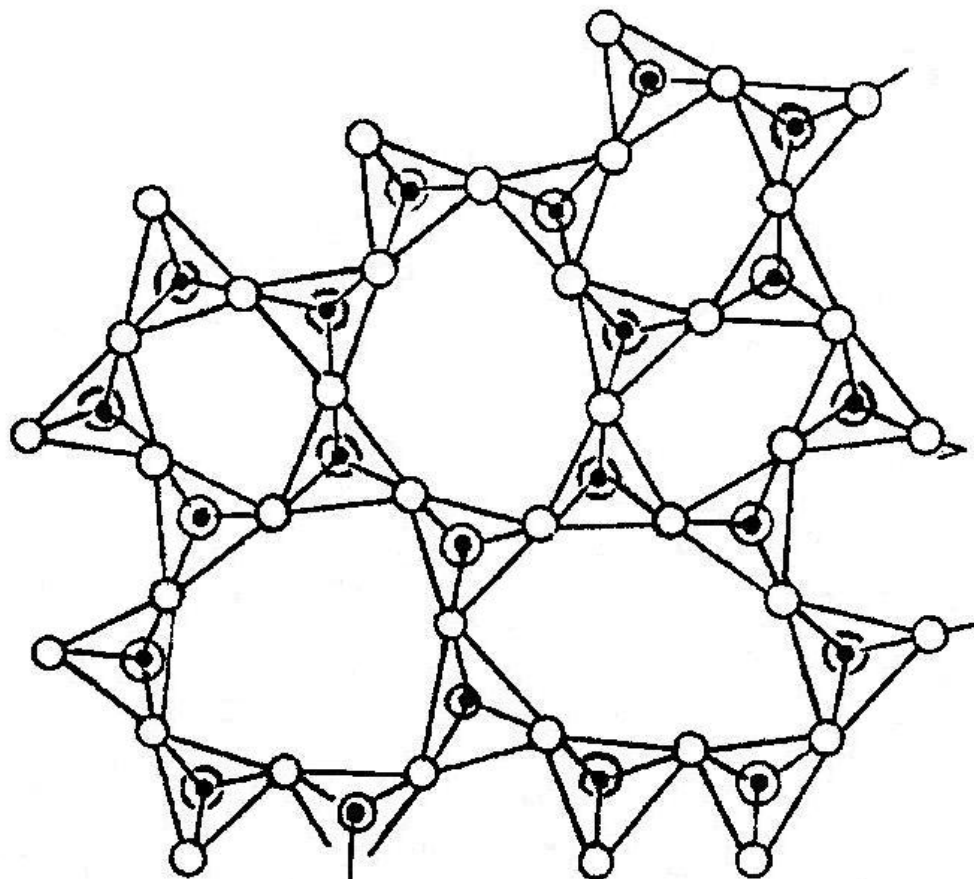
в - построены многогранники Вороного;



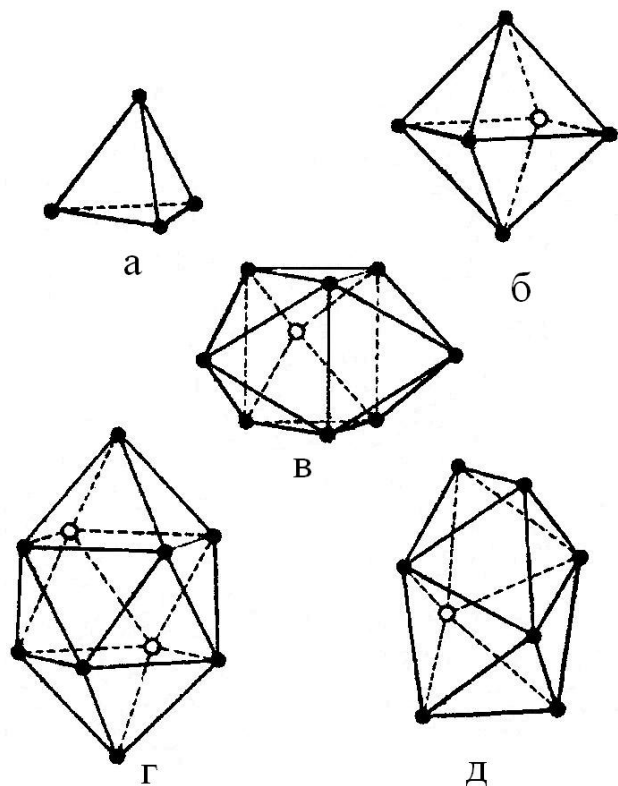
г

г - построена обратная случайная сетка: точки помещены в центры всех треугольников, образовавшихся при соединении центров шаров

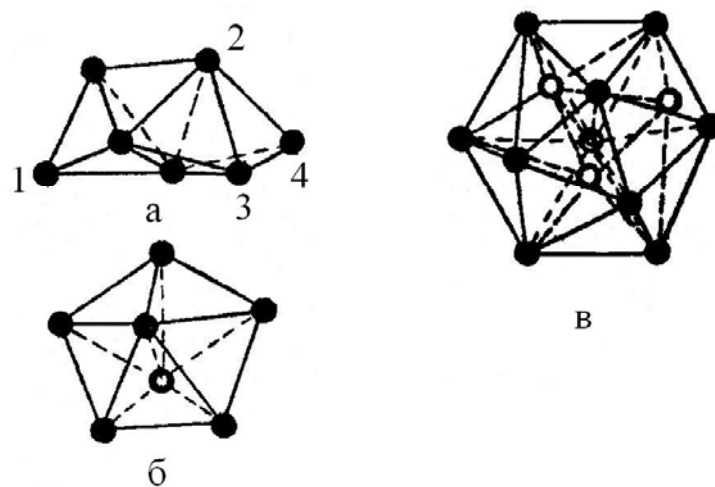
Фрагмент структуры аморфного  $\text{SiO}_2$ ,  
представленной в полиэдрах



## Канонические многогранники Бернала



Псевдодрa, составленные из примкнутых друг к другу тетраэдров:



а - цепочка;  
б - пентагональная пирамида  
в - икосаэдр

## Доля различных многогранников Бернала в модели плотной нерегулярной упаковки

Тип многогранника	Относительная доля, %	
	по количеству	по объему
Тетраэдр	73,0	48,4
Полуоктаэдр	20,3	26,9
Тригональная призма	3,2 0,4	7,8 2,1
Архимедова антипризма	3,1	14,8
Тетрагональный додекаэдр		

	Плотнейшие упаковки	
	регулярные	нерегулярные
Трансляционная симметрия	есть	нет
Возможные многогранники Бернала	тетраэдры и октаэдры	тетраэдры, октаэдры, тигональная призма, архимедова антипризма, тетрагональный додекаэдр
Отношение: <u>Число тетраэдров</u> Число октаэдров	2	~ 7
Коэффициент упаковки	0.74	0.637
Заполнение пространства	Равномерное	Неравномерное (есть «псевдоядра» и более рыхлые области)