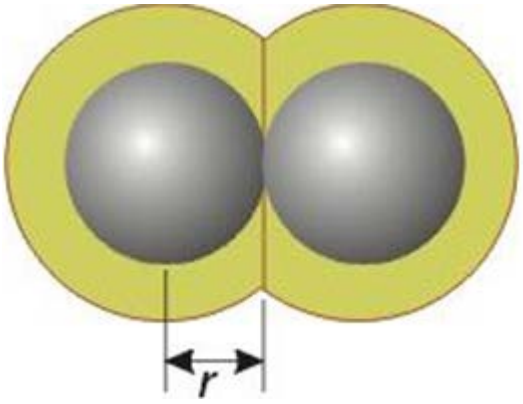
Лекция 12

Бинарные соединения, описываемые через анионные упаковки и кладки и заполнение в них пустот катионами

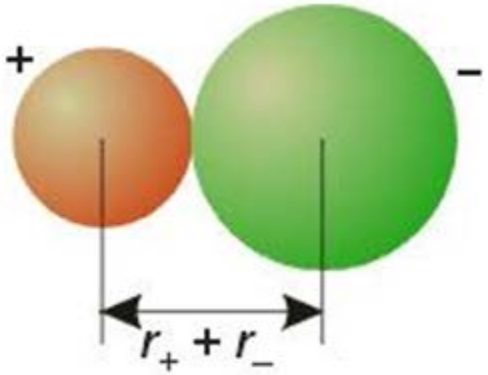
Типы кристаллохимических радиусов

Неметаллы



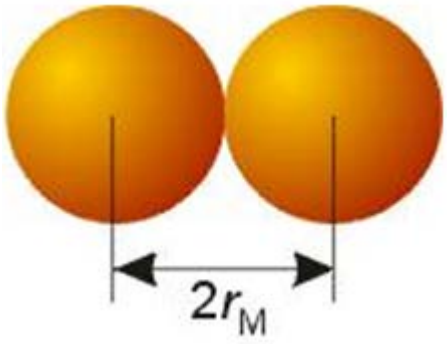
Ковалентный радиус,
$r_X = d/2$

Бинарные ионные соединения



Ионные радиусы
$d = r_{X^-} + r_{M^+}$

Металлы



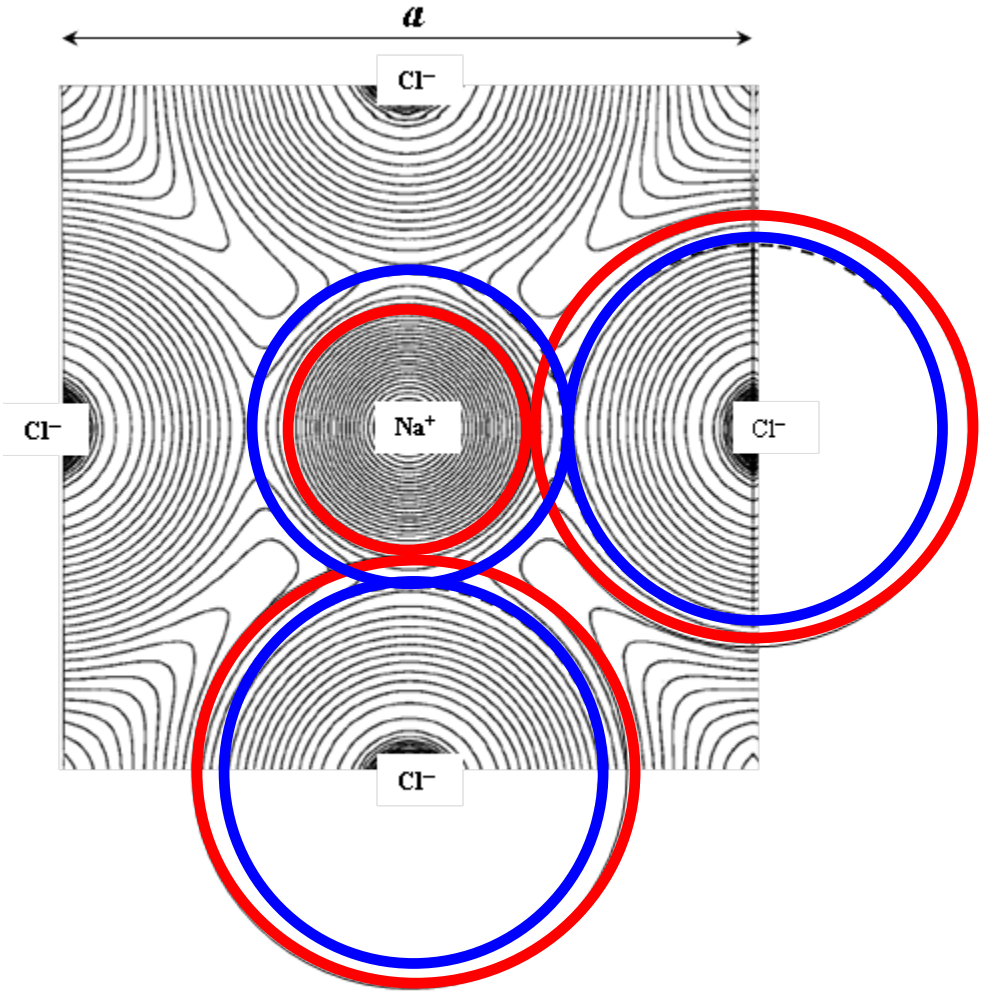
Металлический радиус,
$r_M = d/2$

Эффективные и кристаллические ионные радиусы

«Физические» ионные радиусы: по распределению электронной плотности

Эффективные ионные радиусы: рассчитываются по опорным данным

Сечение электронной плотности кристалла NaCl.



для катионов:

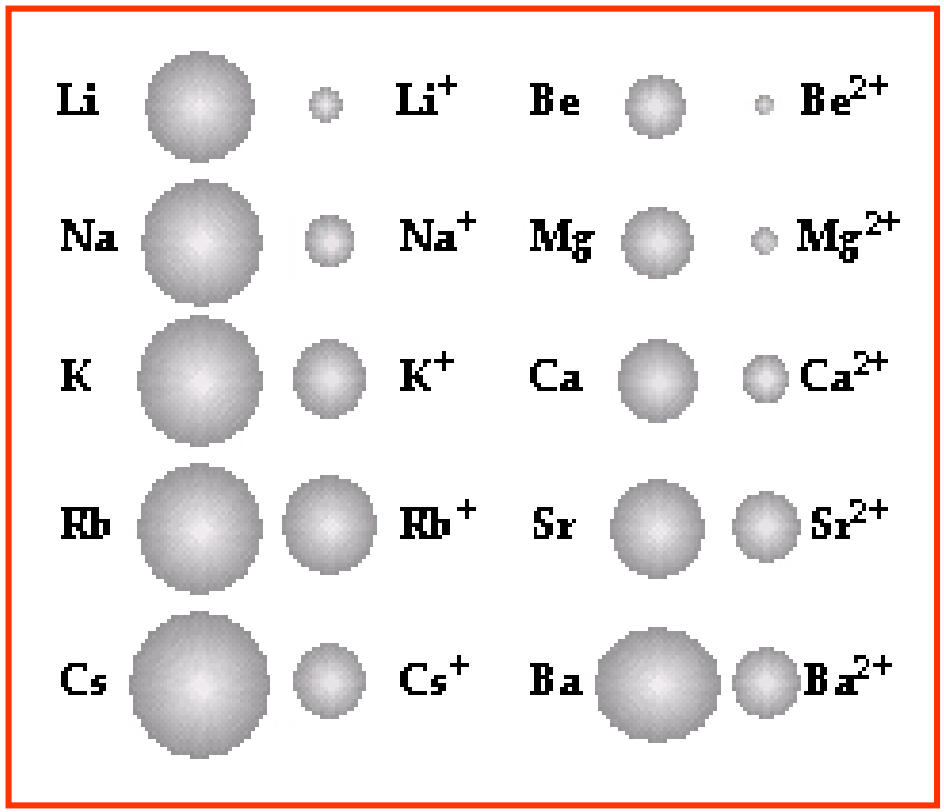
$R_{эфф}(M^{n+}) = R_{крист}(M^{n+}) - 0.14$ Å

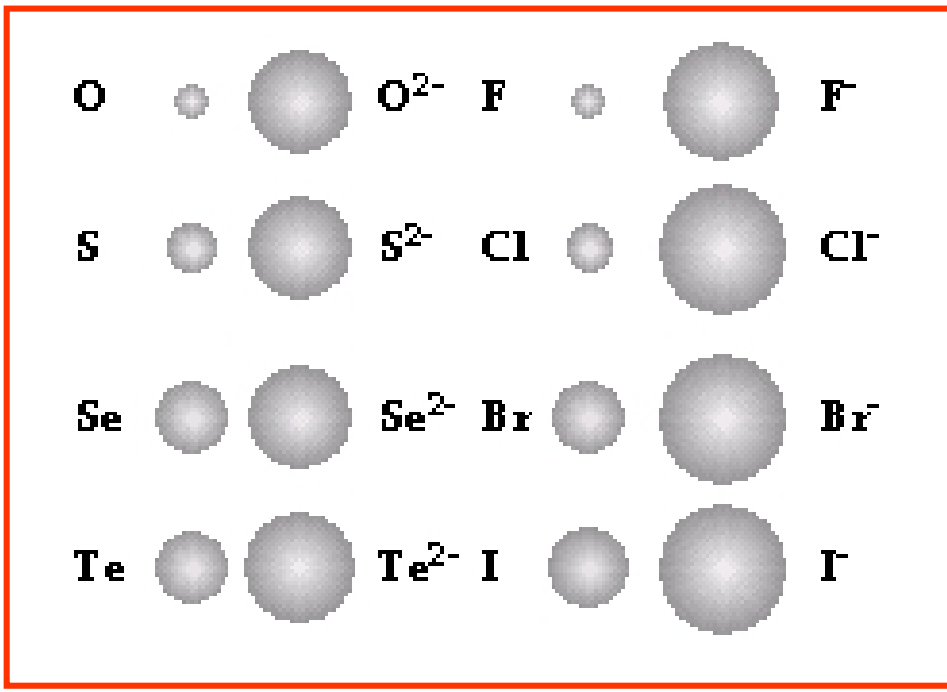
для анионов:

$R_{эфф}(X^{q-}) = R_{крист}(M^{q-}) + 0.14$ Å

G.B.Gibbs, M.A.Spackman, M.B.Boisen, Amer. Mineralogist, 1992, **77**, 741

Атомные и ионные радиусы



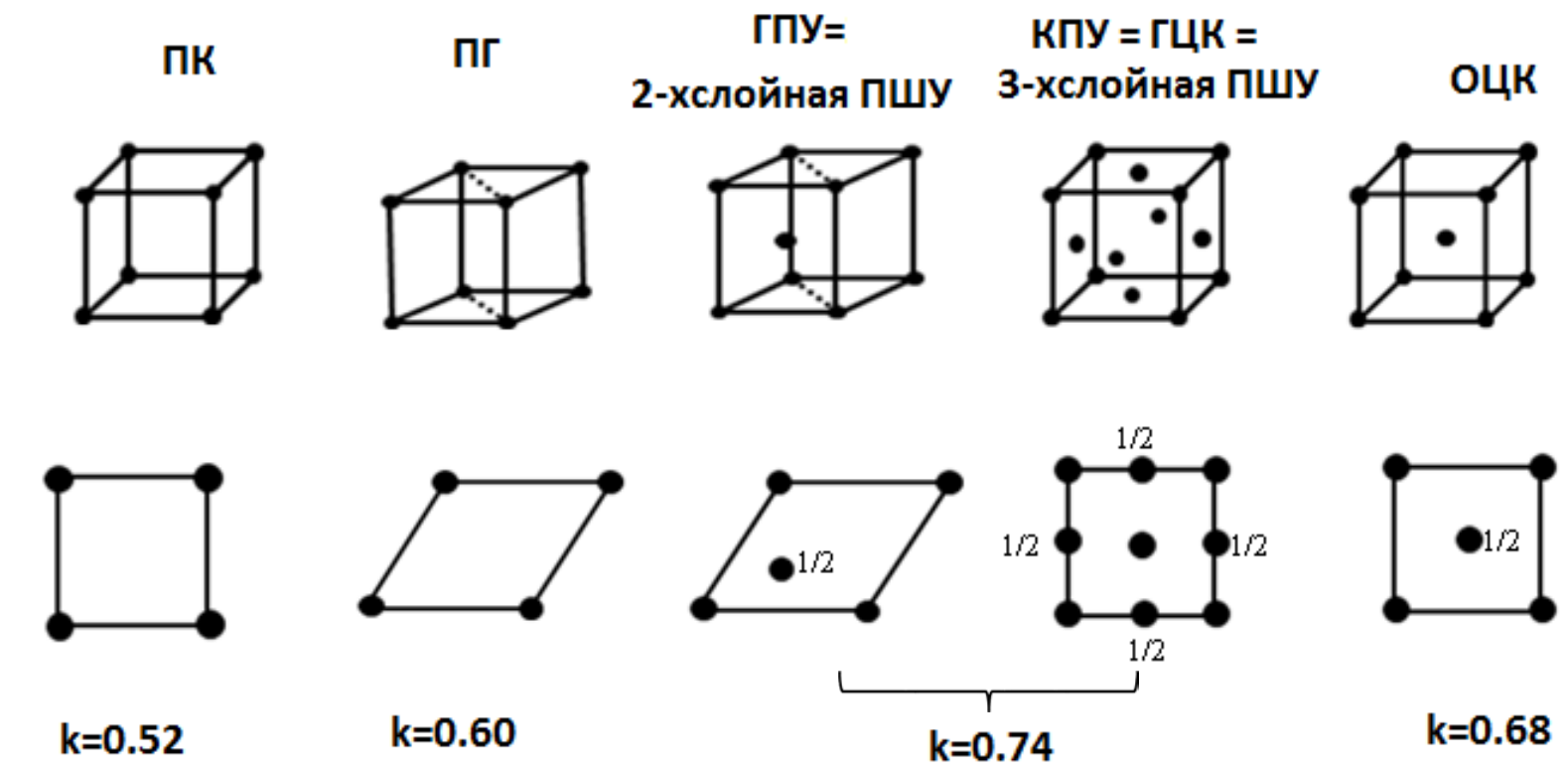


Для расчета ионных радиусов нужны реперные величины.
Обычно это радиусы F^- или O^{2-}

Ионная модель описания структуры бинарных соединений

- Кристаллическая структура – совокупность шаров разного радиуса (ионов), связи - ионные
- Ионы не поляризуются (сохраняют шарообразую форму)
- Сумма ионных радиусов = межатомному расстоянию в кристалле
- **Шаровые упаковки образуют большие по размеру анионы, катионы находятся в пустотах упаковки**

Виды шаровых упаковок и кладок



a-Po
P m $\bar{3}$ m,
Z=1

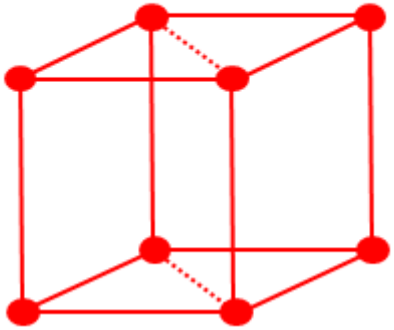
P 6/mmm
Z=1

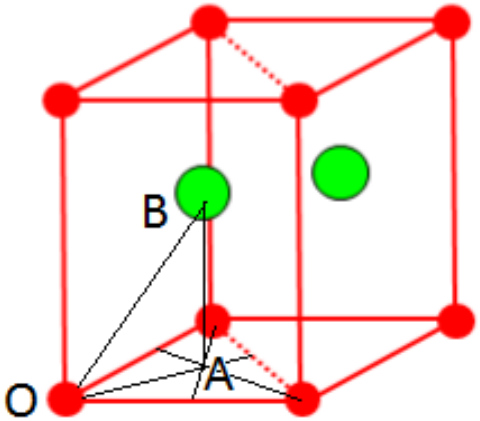
Mg
P 6_3/mmc,
Z=2

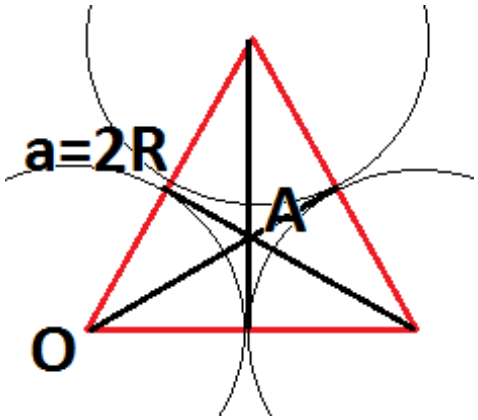
Cu
F m $\bar{3}$ m,
Z=4

a-Fe
I m $\bar{3}$ m,
Z=2

Простая гексагональная **кладка**







ПГК, тригонально-призматические пустоты

На 1 атом приходится

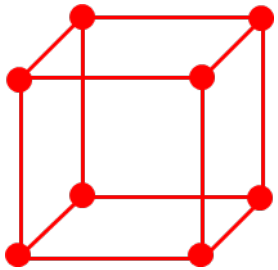
2 триг.-призм. пустоты

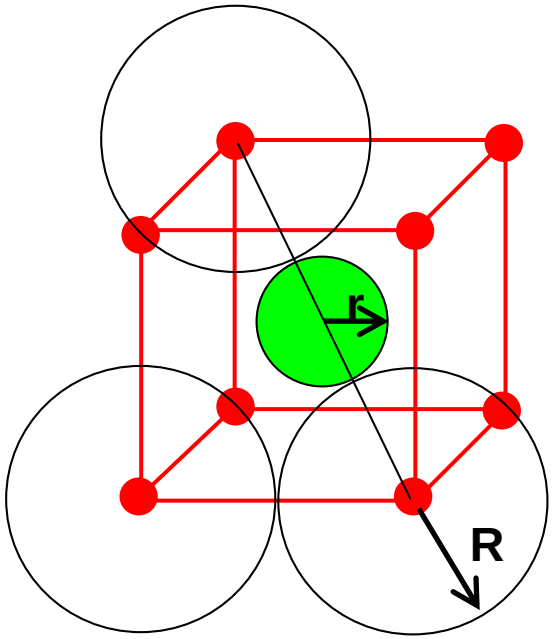
$a = 2R$; $OA = 2/3(a\sqrt{3}/2)$

$AB = a/2$, $OB = R + r_{тр.призм}$

$\mathbf{r_{триг.-призм}} = R((\sqrt{7}/3)-1) \approx \mathbf{0.53R}$

Простая кубическая кладка





ПКК, кубическая пустота

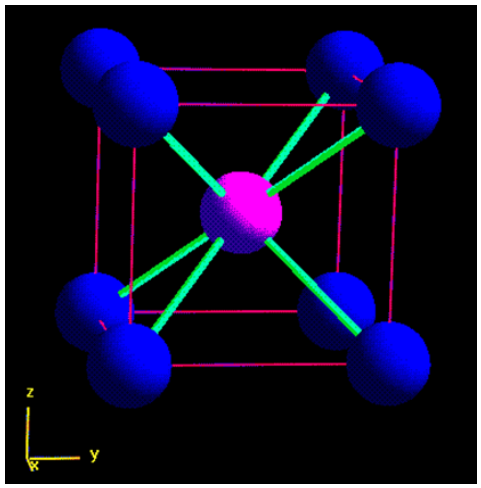
На 1 атом приходится

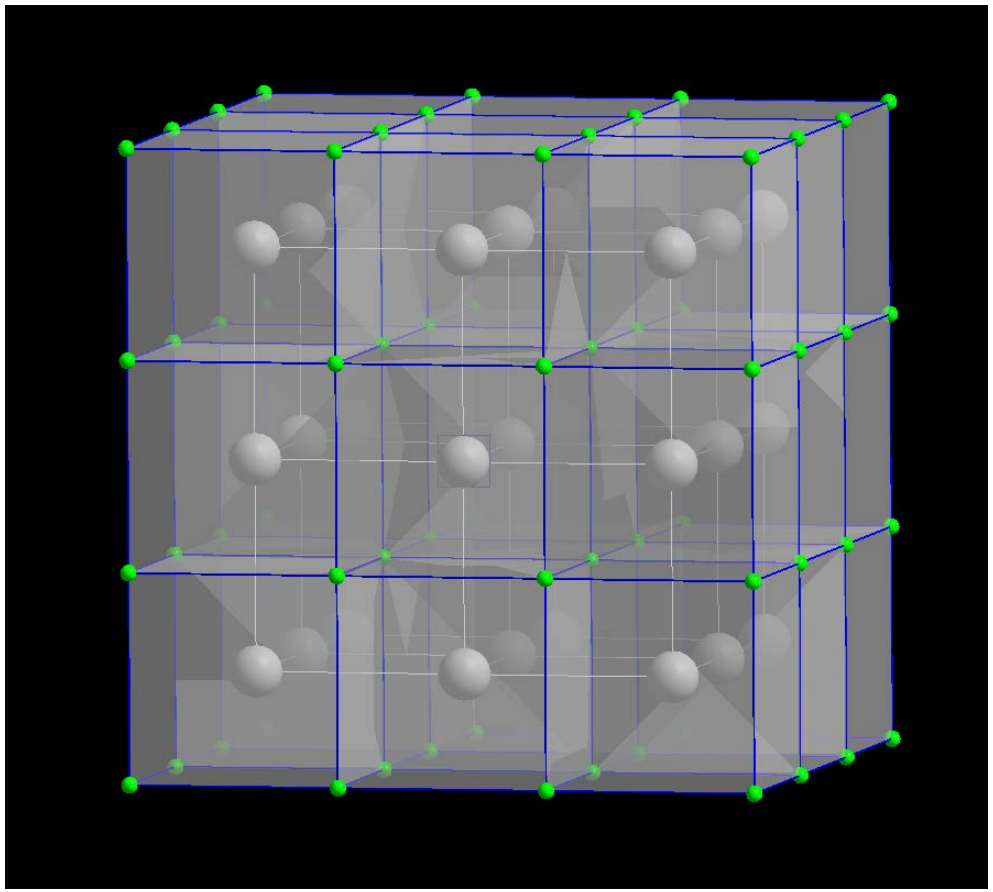
1 куб. пустота

$a = 2R;\ a\sqrt{3} = 2R + 2r_{куб}$

$\mathbf{r_{куб.}} = R(\sqrt{3}–1) \approx \mathbf{0.73R}$

CsCl





CsCl

Cesium chloride

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

Unit cell dimensions :

a = 4.24 Å. Z=1

Atomic positions:

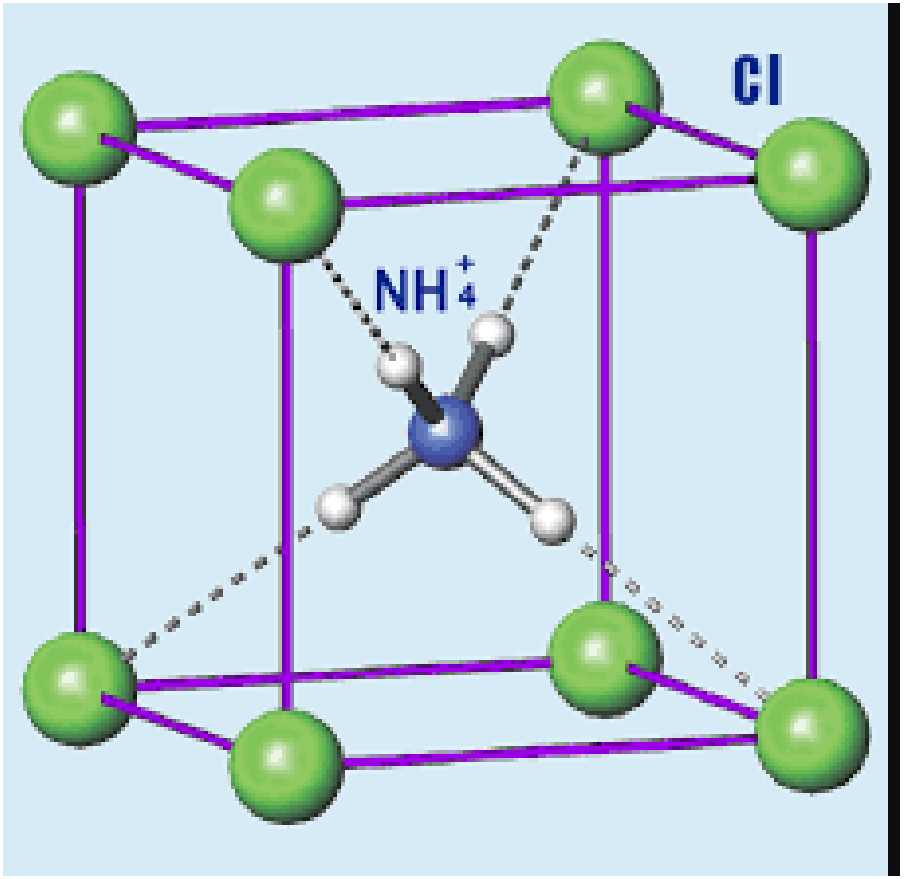
Cs at (0, 0, 0)

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

Coordination:

Cubic (8, 8)

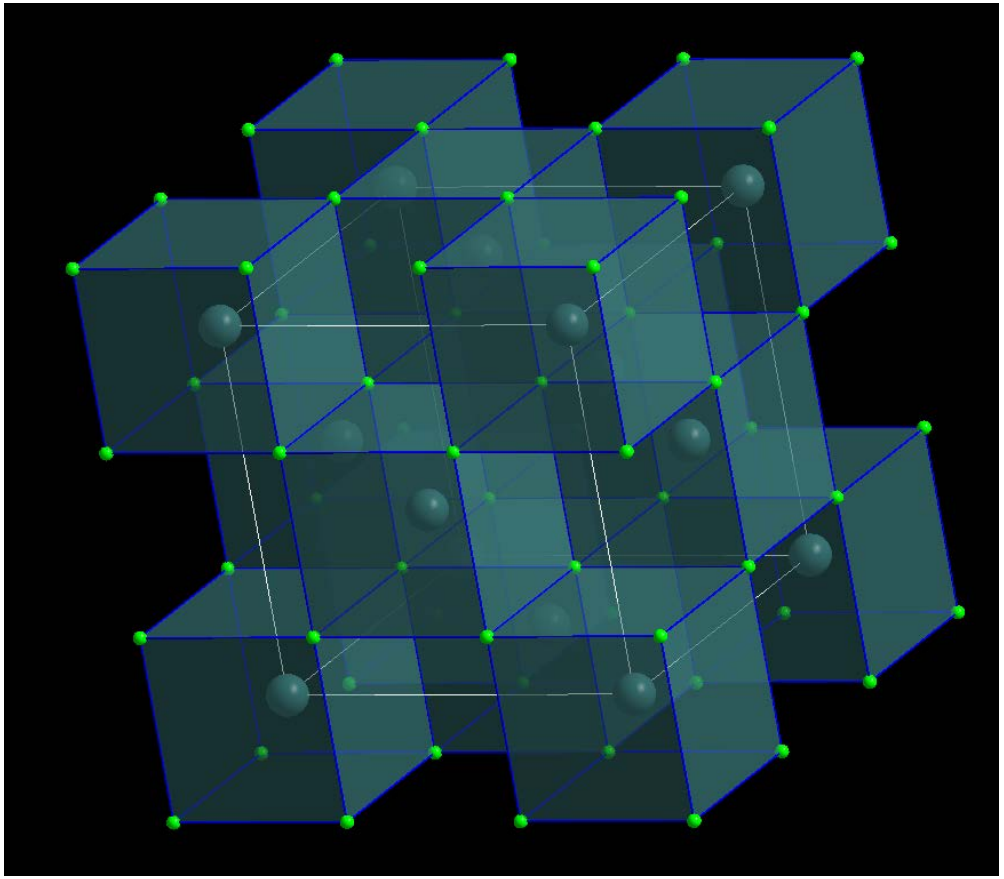
Заняты все кубические пустоты



RbCl, CsI, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, TlCl, TlBr

Флюорит (CaF_2)

CaF_2
Calcium fluoride
Space group: F m $\bar{3}$ m
Unit cell dimensions:
a = 5.462 Å, Z=4
Coordination
Ca: cubic (8)
F: tetrahedral (4)



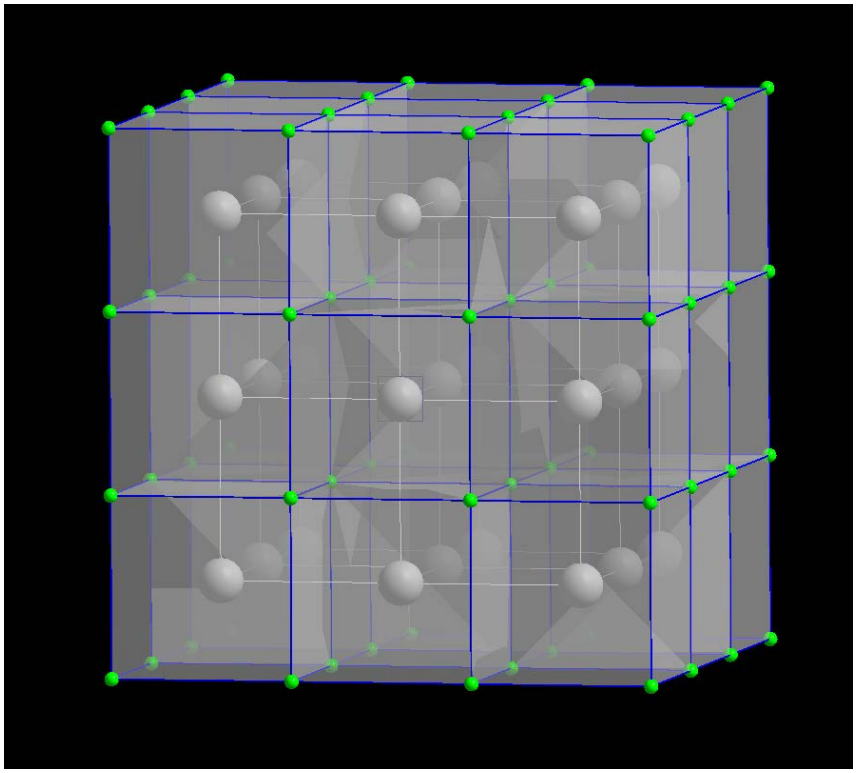
Тип CaF_2 (флюорит): ПКК анионов, катионы в 1/2 кубических пустот
$R(Ca^{2+})$ ~1.0 Å $R(F^-)$ ~1.3 Å

BaF_2, SrF_2, $SrCl_2$, HgF_2, CeO_2, ThO_2, UO_2, NpO_2

Разный способ заполнения одинаковых пустот

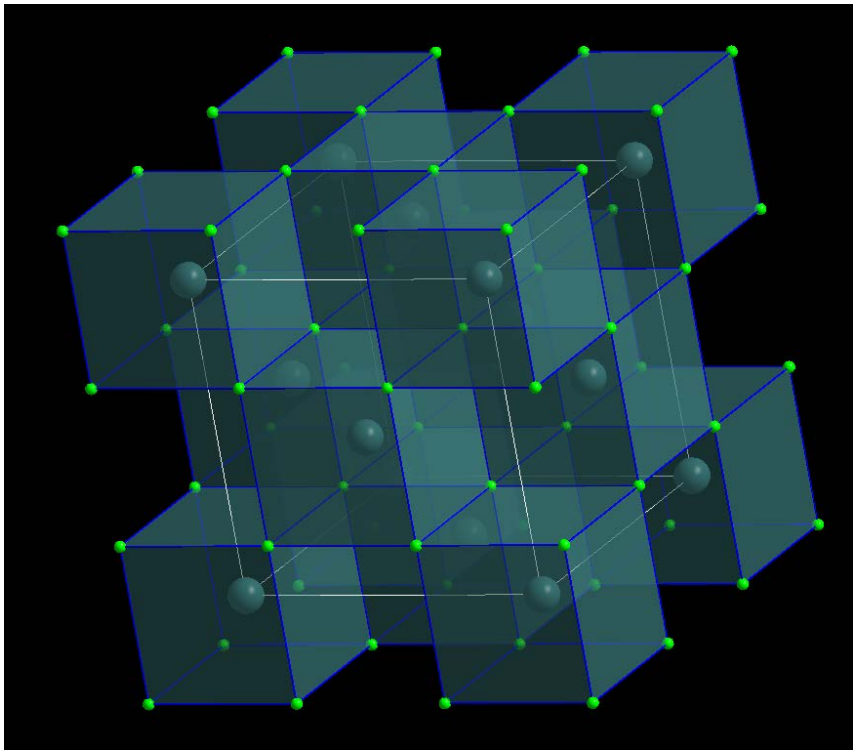
CsCl

Заполнены все кубические пустоты

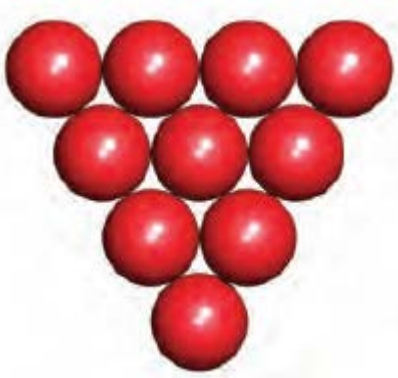


CaF_2

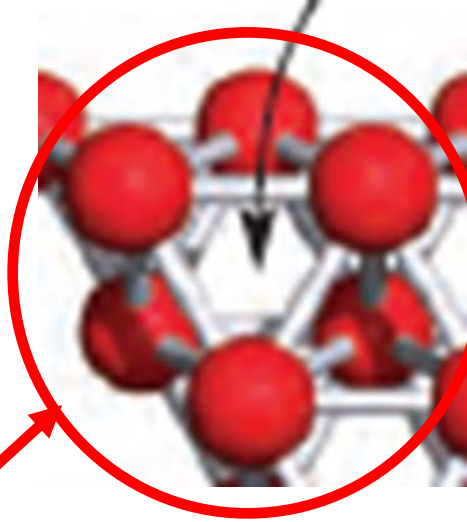
Заполнена половина кубических пустот



Пустоты в ПШУ



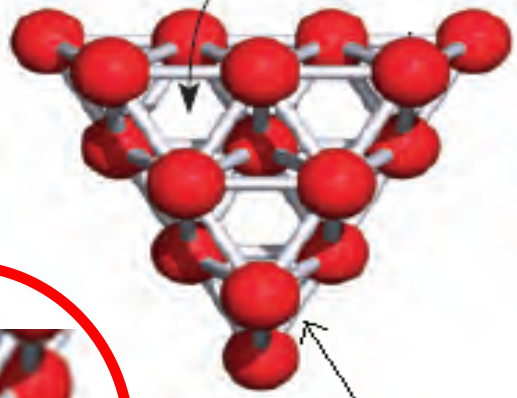
Октаэдрические пустоты: между слоями, в «сквозных» лунках





На 1 шар:
1 октаэдрическая
2 тетраэдрических пустоты

октаэдрическая пустота

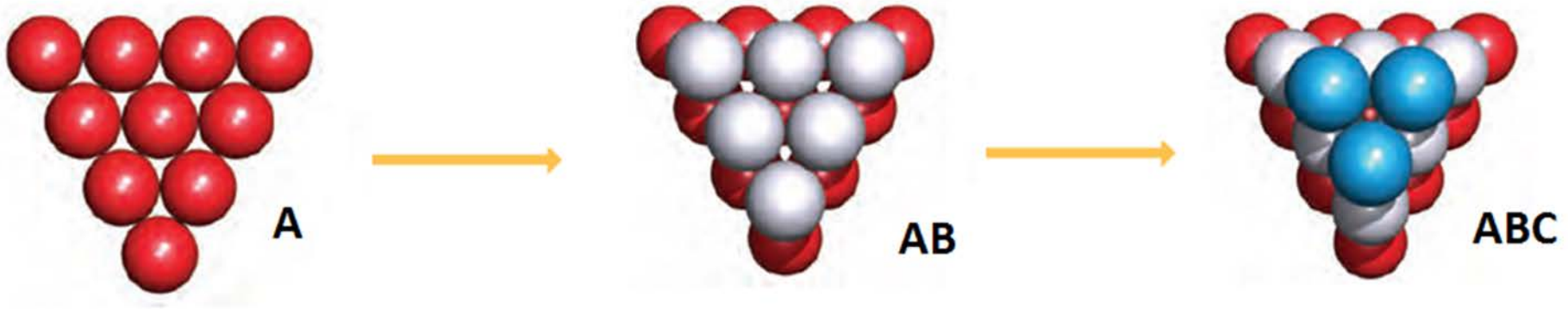


Тетраэдрические пустоты: в занятых лунках, под шарами

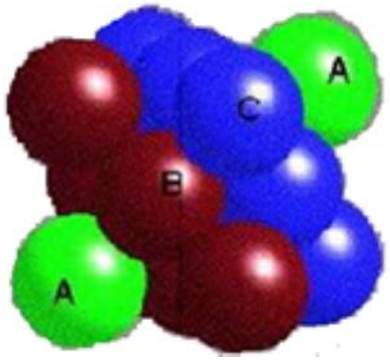


Тетраэдрическ пустота

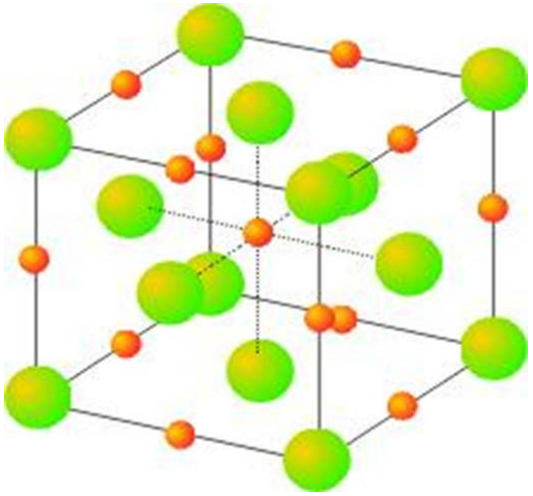
3-слойная ПШУ = ГЦК ячейка



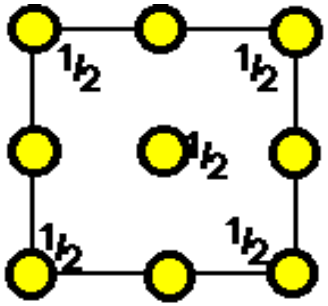


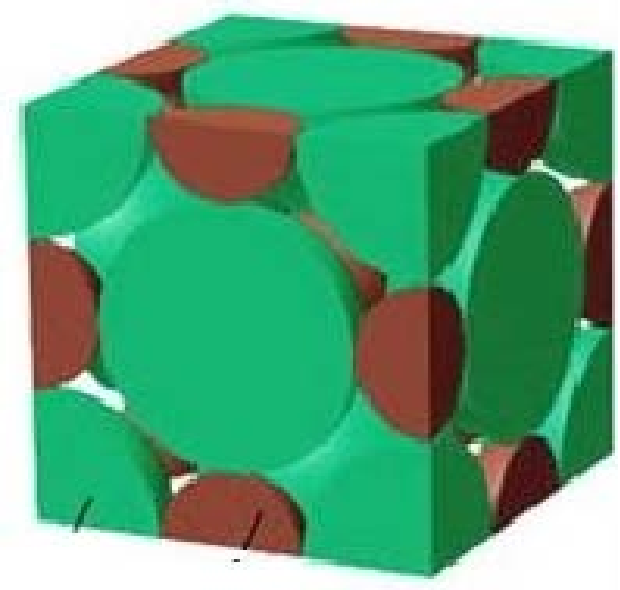


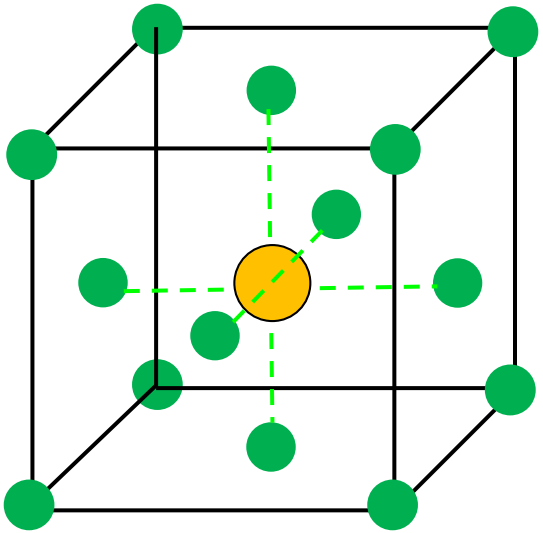
Октаэдрические пустоты в ГЦК-ячейке (3-хслойная ПШУ)

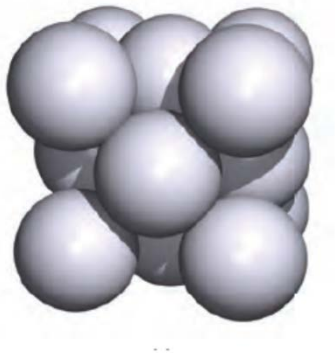


на середине всех ребер
и в центре ячейки
4 октаэдрических пустоты на ячейку
1шар : 1 октаэдрическая пустота



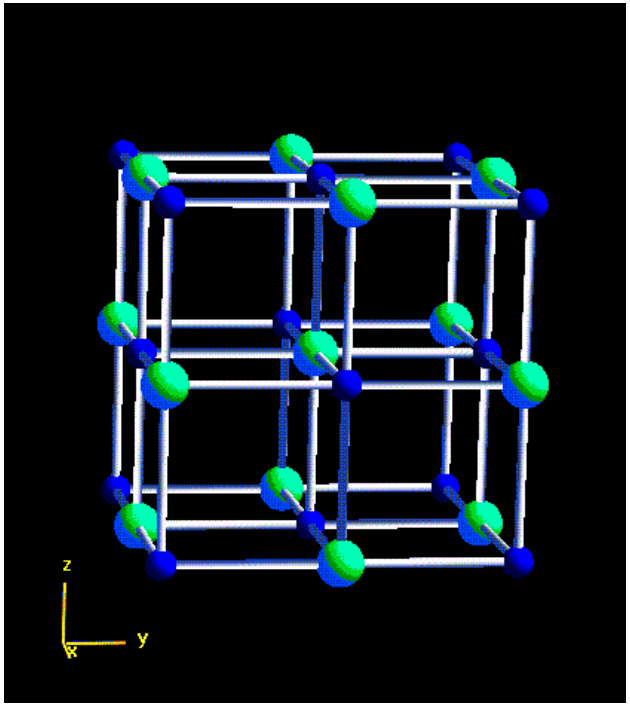






$a = 2R;\ a\sqrt{2} = 2R + 2r_{окт}$

$\mathbf{r_{окт} = R(\sqrt{2}-1) \approx 0.41R}$



NaCl

NaCl

Rock salt

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

Unit cell dimensions:

a = 5.64 Å, Z=4

Coordination:

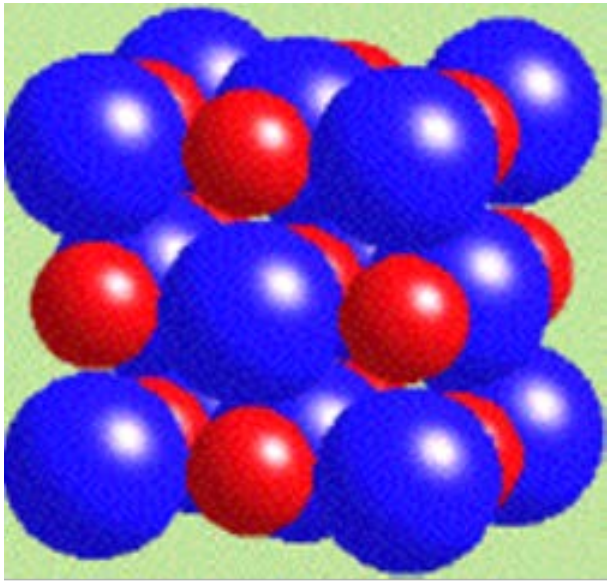
Octahedral (6, 6)

Гидриды щелочных металлов: LiH, NaH, KH, RbH, CsH

Галогениды щелочных металлов и серебра: LiF, LiCl, LiBr, NaF, NaI, KCl, KI, RbI, AgF, AgBr

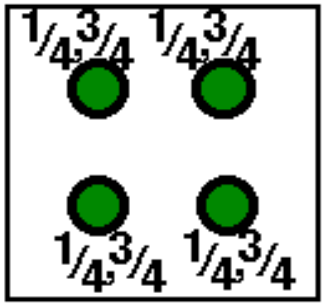
Оксиды щелочно-земельных и переходных металлов: MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, TiO, NbO …

Сульфиды, селениды, теллуриды щелочно-земельных металлов и лантаноидов: MgS, MgSe, SrS, SrSe, SrTe, CaS, CaSe....



Тетраэдрические пустоты в ГЦК-ячейке (3-хслойная ПШУ)





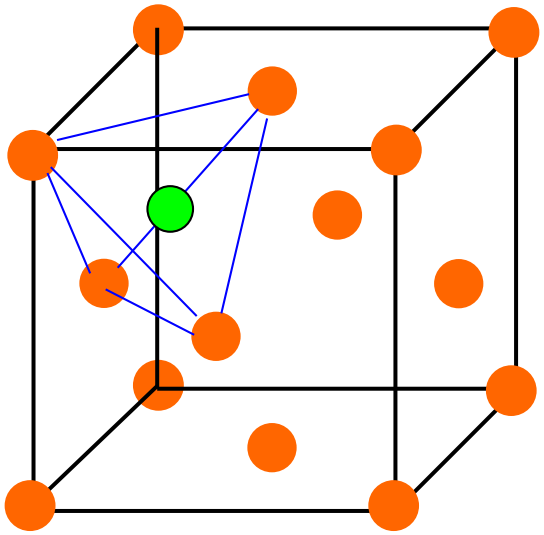
в центре всех октантов

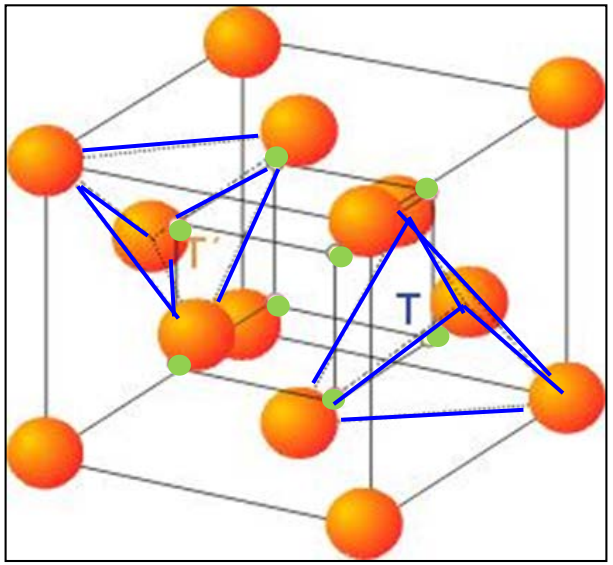
8 тетраэдрических пустот на ячейку

1 шар : 2 тетраэдрических пустоты

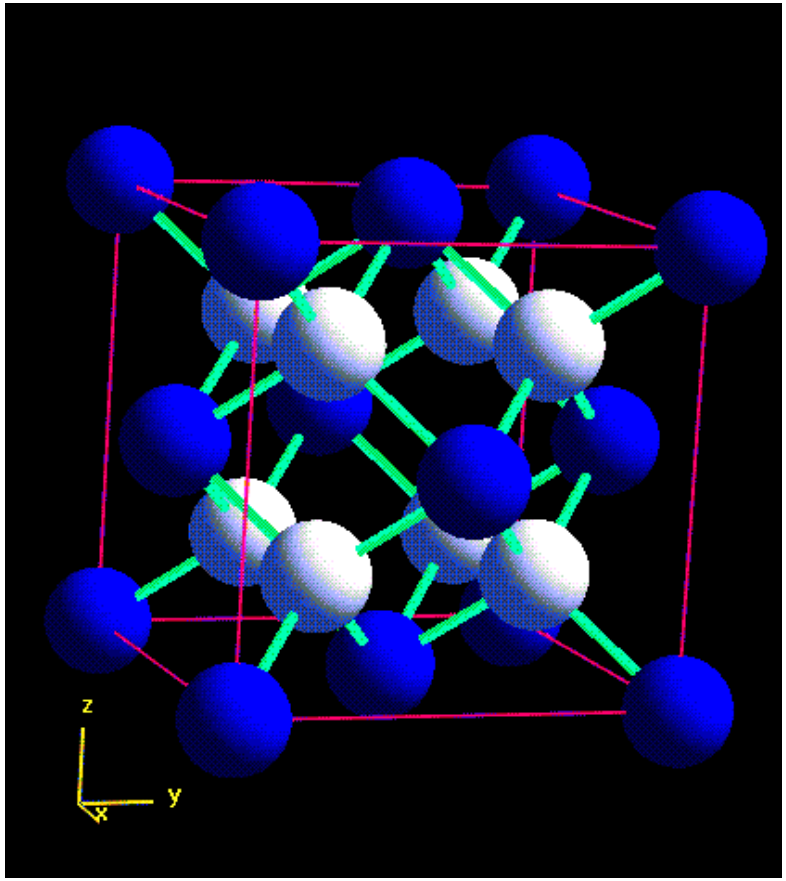
$(a/2)\sqrt{3} = 2R + 2r_{тетр}$; $a\sqrt{2} = 2R$

$r_{тетр} \approx 0.22R$





Li_2O



Li_2O

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

Atomic positions:

O at (0, 0, 0)

Li at (1/4, 1/4, 1/4)

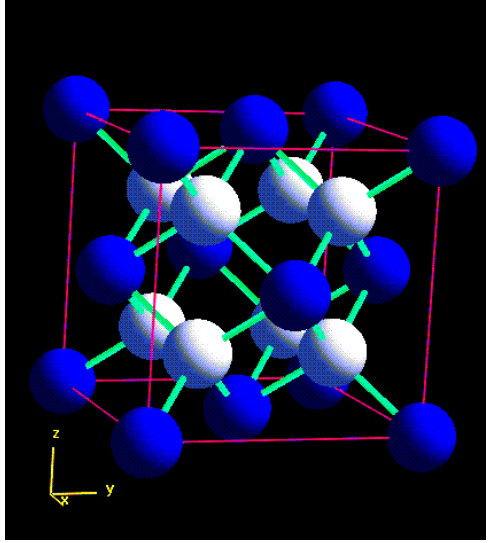
Coordination

O: cubic (8)

Li: tetrahedral (4)

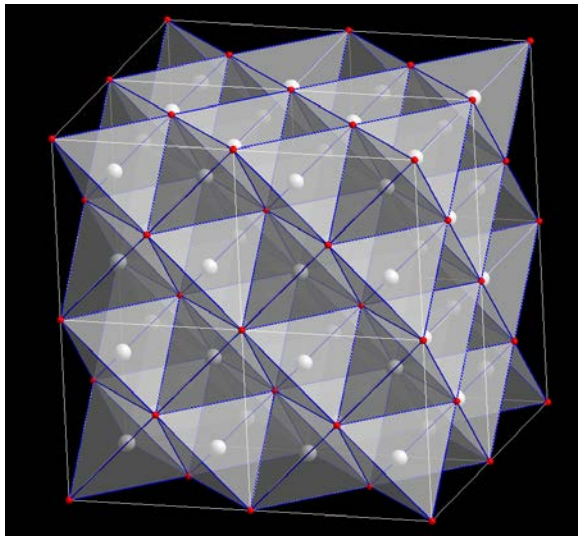
K_2O, Na_2O, Li_2S, Na_2S, K_2S,

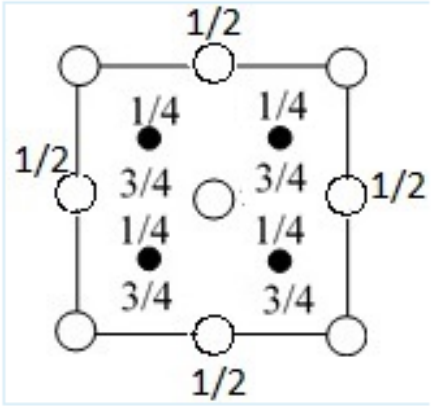
Rb_2S, Li_2Se, K_2Se, Na_2Te, K_2Te

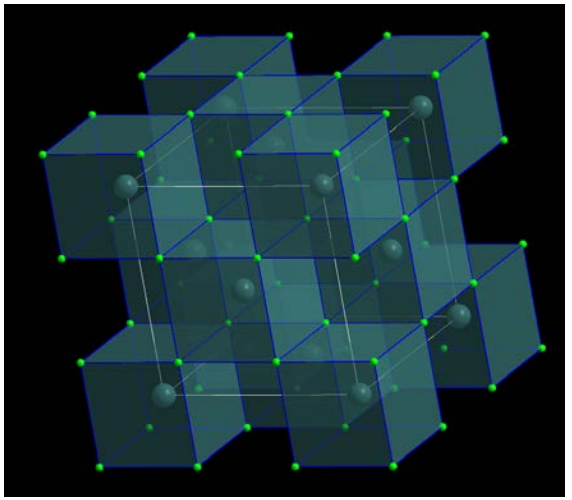


Li_2O и CaF_2

Одинаковые проекции элементарных ячеек: разное описание структур







Флюорит

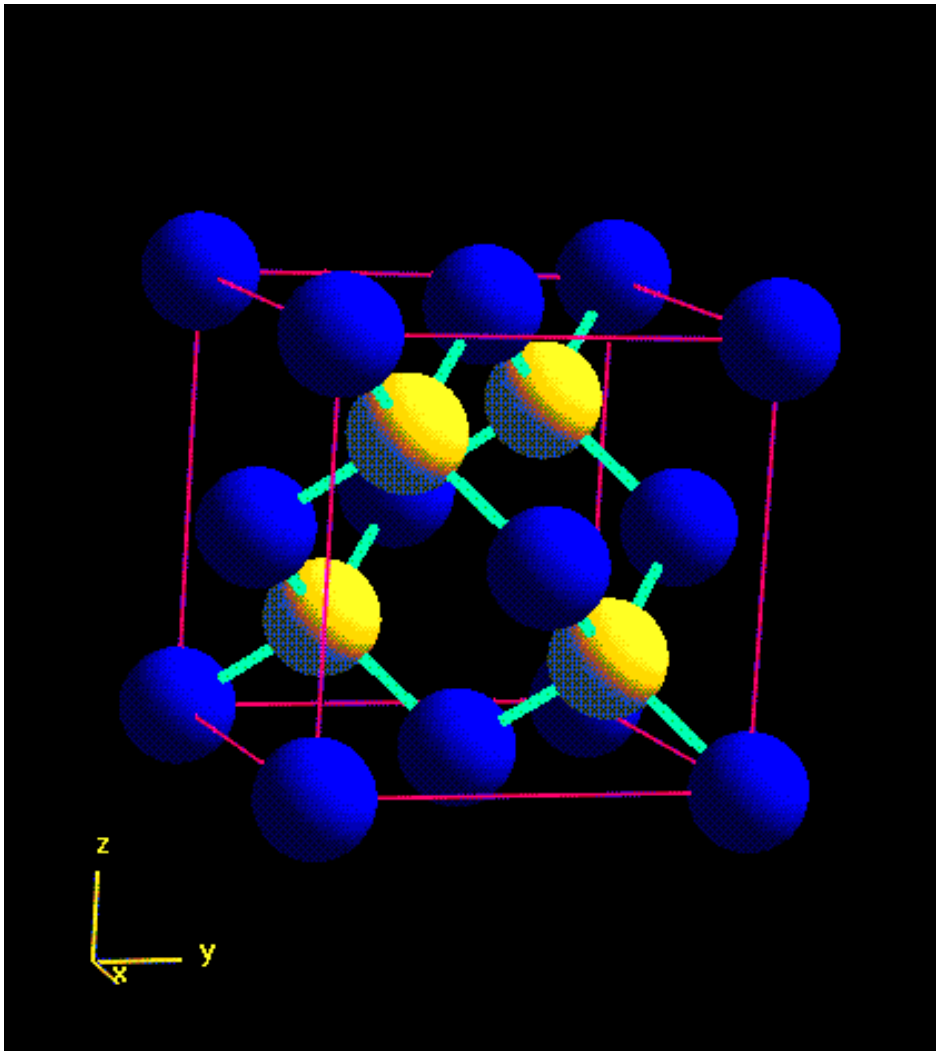
Занято ½ кубических пустот

Антифлюорит

Заняты все тетраэдрические пустоты

ZnS сфалерит

Равномерное заполнение ½ тетраэдрических пустот



ZnS

Zincblende

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

Unit cell dimensions:

a = 5.383 Å, Z=4

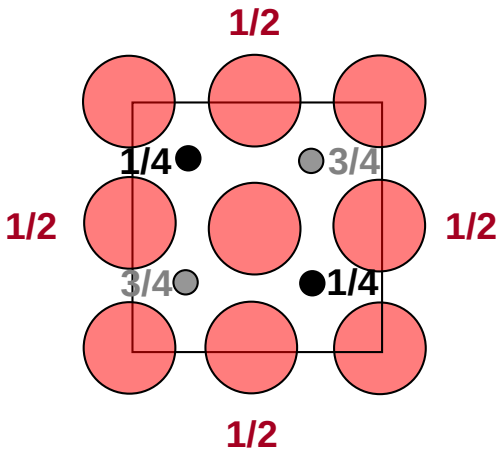
Atomic positions:

Zn at (0, 0, 0)

S at (1/4, 1/4, 1/4)

Coordination:

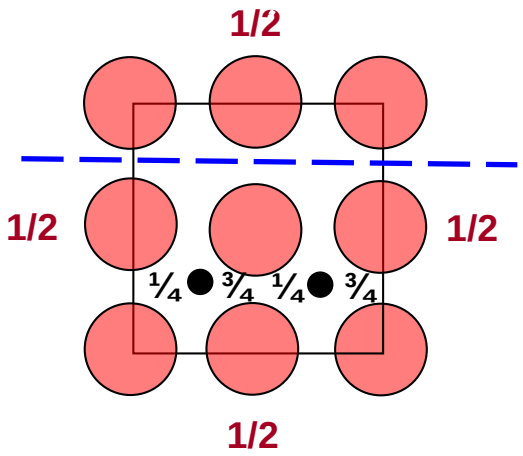
Tetrahedral (4, 4)



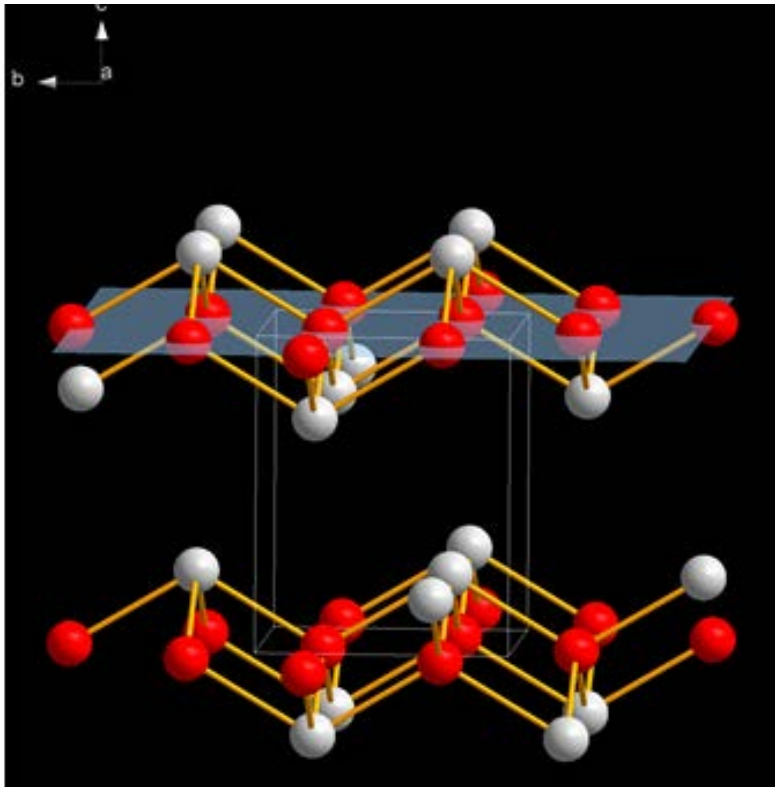
HgS, CdS, ZnSe, CdSe, HgSe, HgTe

Заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в ПШУ

LiOH: послойное заполнение;
H-связи между слоями
(ГЦК OH^-, Li^+ послойно
в 1/2 тетраэдрич. пустот)

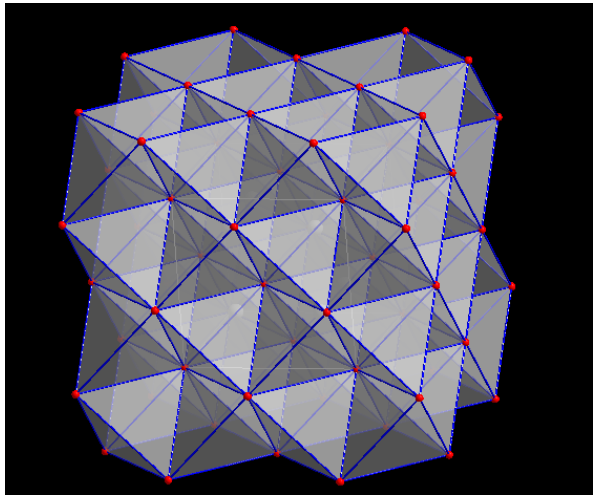


LiOH

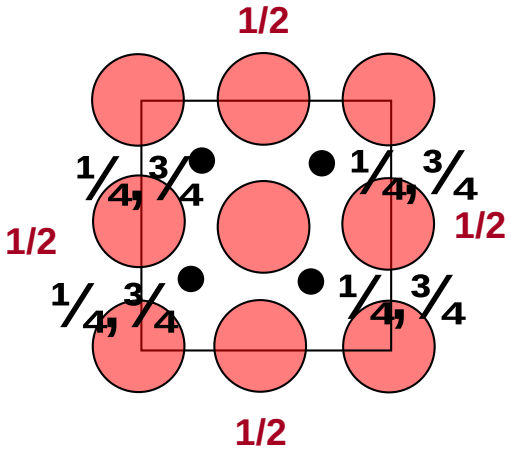


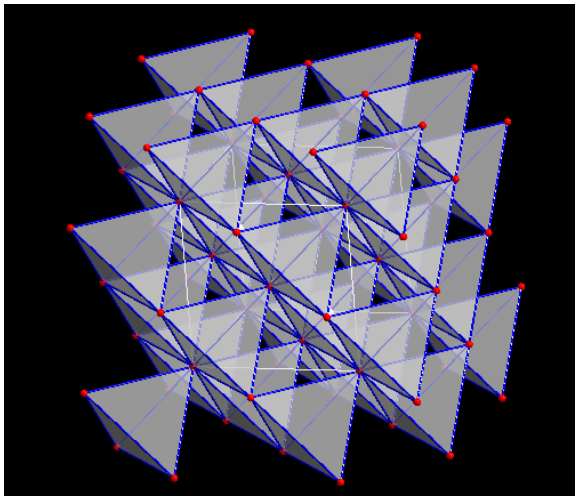


Заполнение тетраэдрических пустот в 3-слойной ПШУ анионов

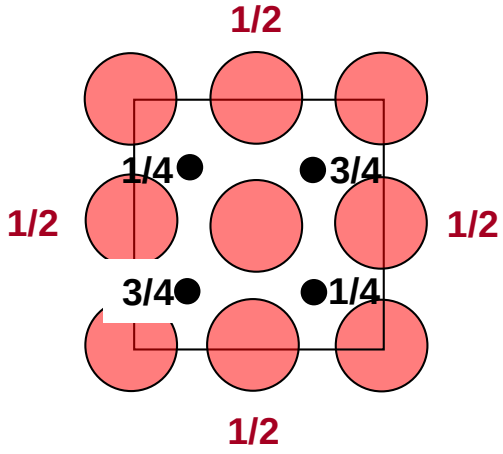


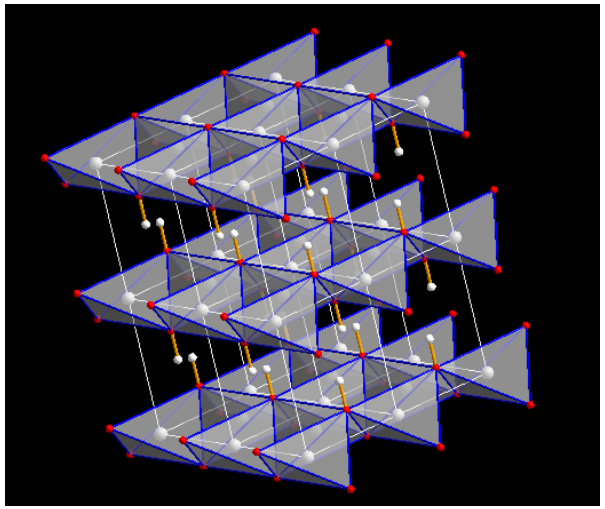
Li_2O заполнены
Все тетр.пустоты



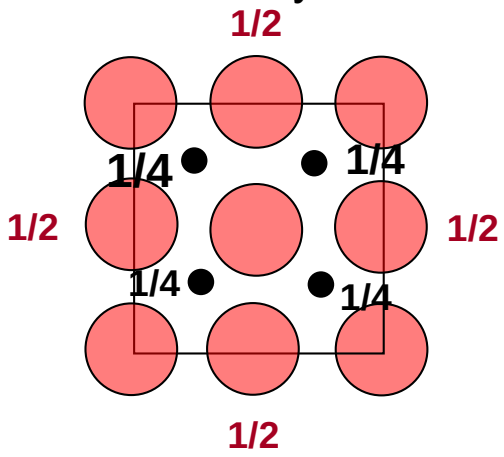


ZnS сфалерит:
½ тетр. пустот
равномерно
(½+½+½…)

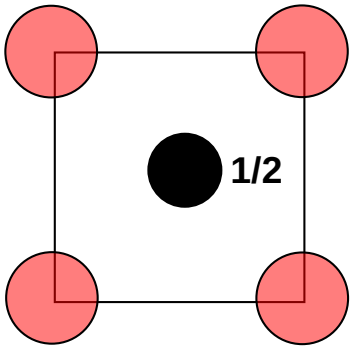




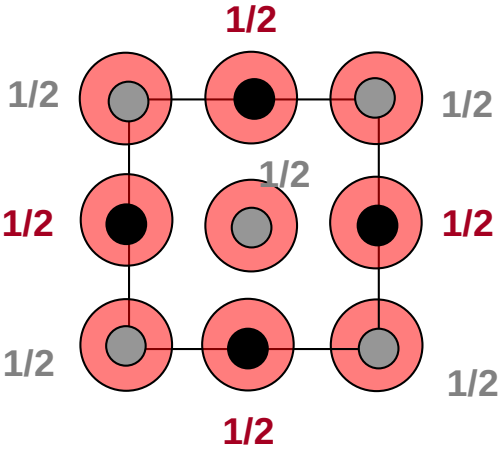
LiOH:
½ тетр.пустот **послойно**
(1+0+1+0+1…)
H-связи между слоями



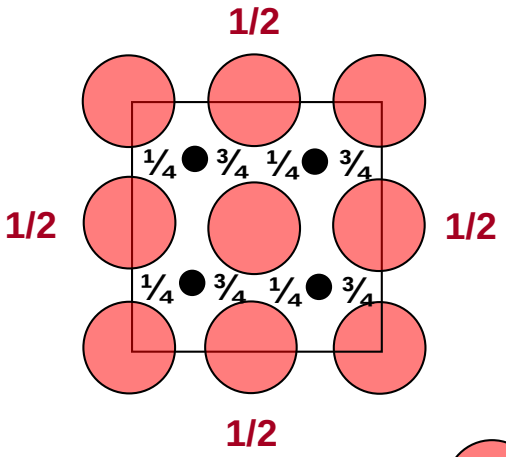
Основные структурные типы на основе кубических упаковок анионов



MX
X - ПКК
M - все кубич. пустоты
тип CsCl
P m $\bar{3}$ m, Z=1

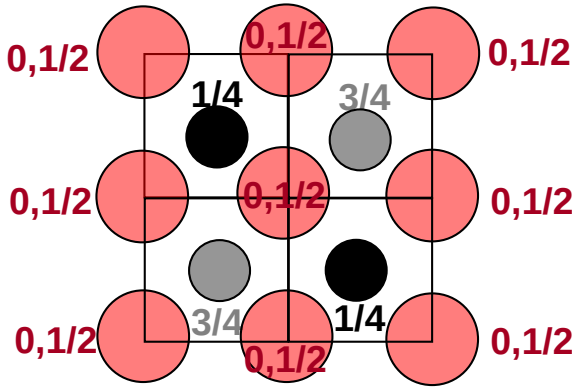


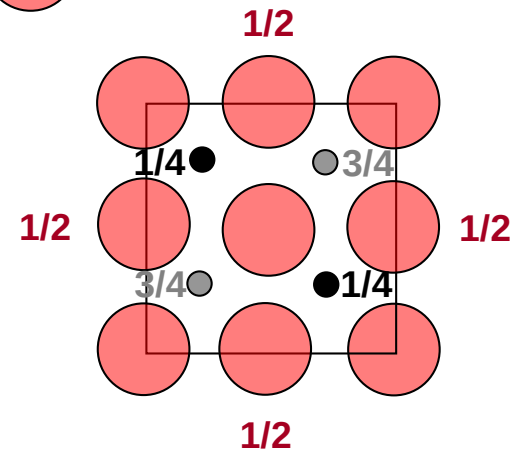
MX
X – 3-слойная ПШУ
M - все окт. пустоты
тип NaCl
F m $\bar{3}$ m, Z=4



M_2X
X – 3-слойная ПШУ
M – все тетр. пустоты
тип Li_2O
F m $\bar{3}$ m, Z=4

ИЛИ

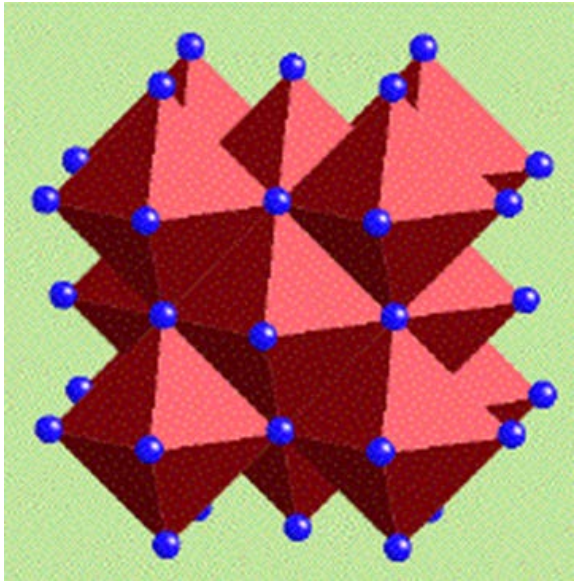




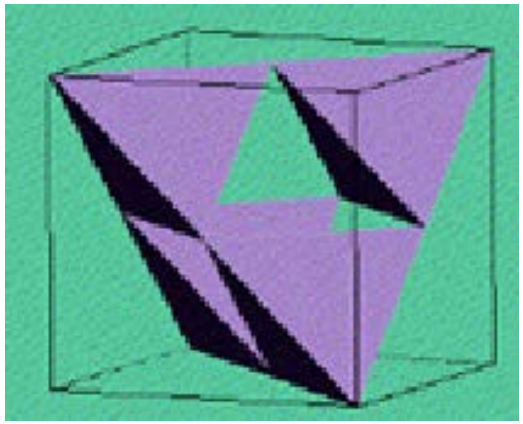
MX
X – 3-слойная ПШУ
M - ½ тетр. пустот
тип ZnS (сфалерит)
F $\bar{4}$ 3 m, Z=4

MX_2
X - ПКК
M – 1/2 куб. пустот
тип CaF_2

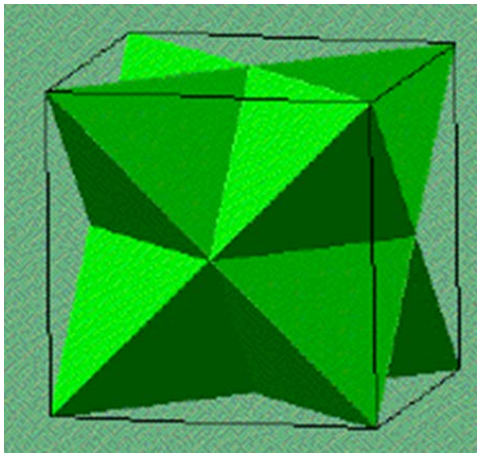
Полиэдрический способ представления кристаллических структур



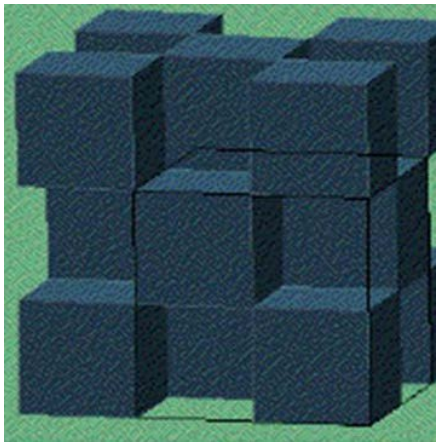
Октаэдры $NaCl_6$ в NaCl



Тетраэдры ZnS_4 в ZnS

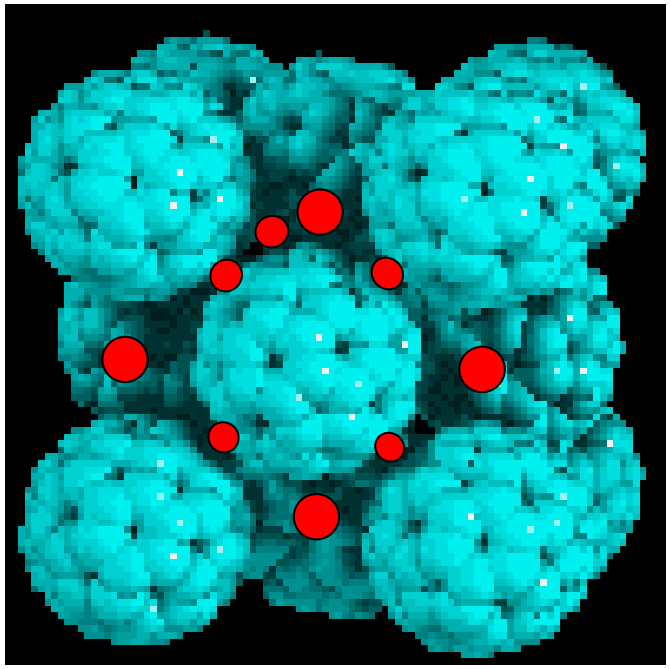


Тетраэдры LiO_4 в Li_2O



Кубы CaF_8 в CaF_2

Фуллериды металлов



ГЦК-мотив анионов C_{60}^{3-}

R = 5.0 Å

$r_{тетр.}$ = 1.1 Å

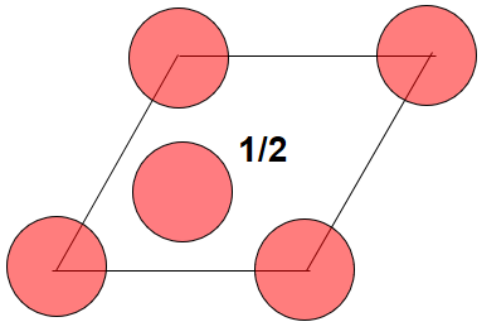
$r_{окт.}$ = 2.1 Å

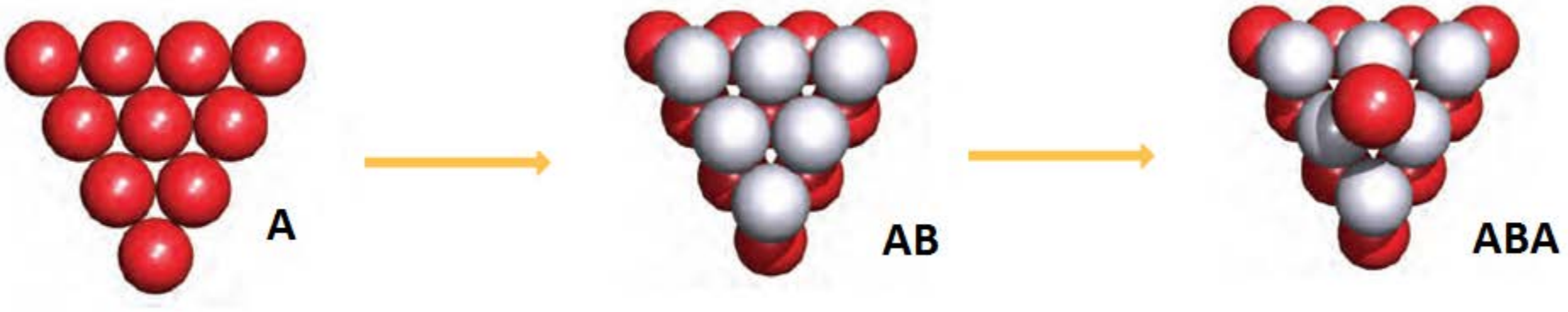
атомы M **как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах** (3:1)

M_3C_{60} (M = K, Rb, Tl)

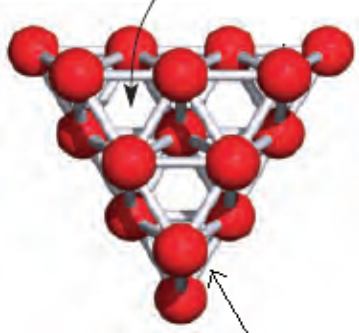
T_c до 35 К

2-слойная ПШУ

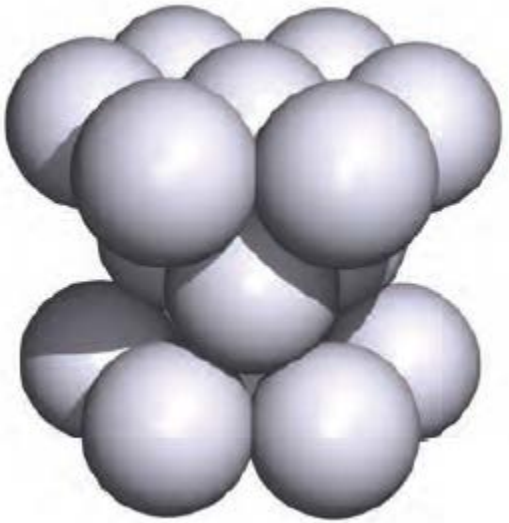




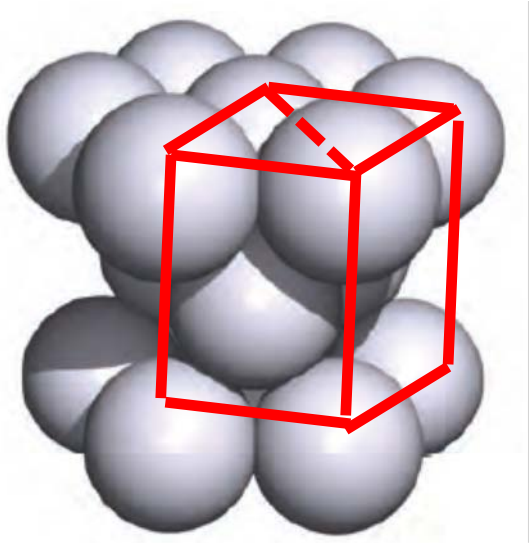
октаэдрическая пустота

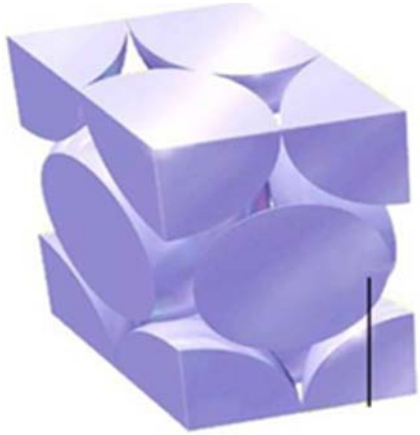


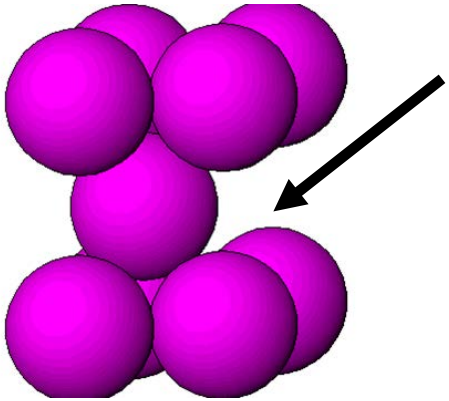
Тетраэдрическая пустота



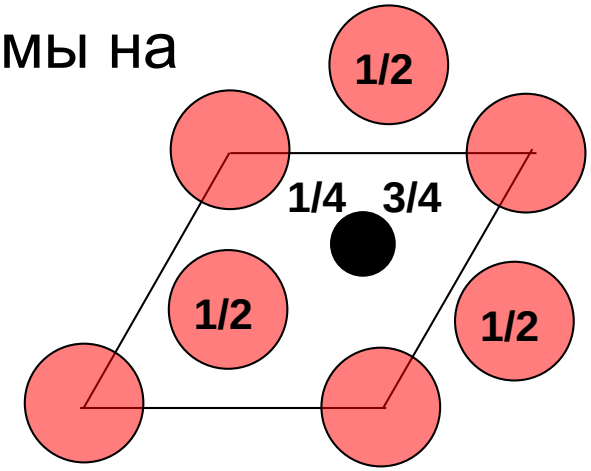
Октаэдрические пустоты в ГПУ = 2-слойная ПШУ





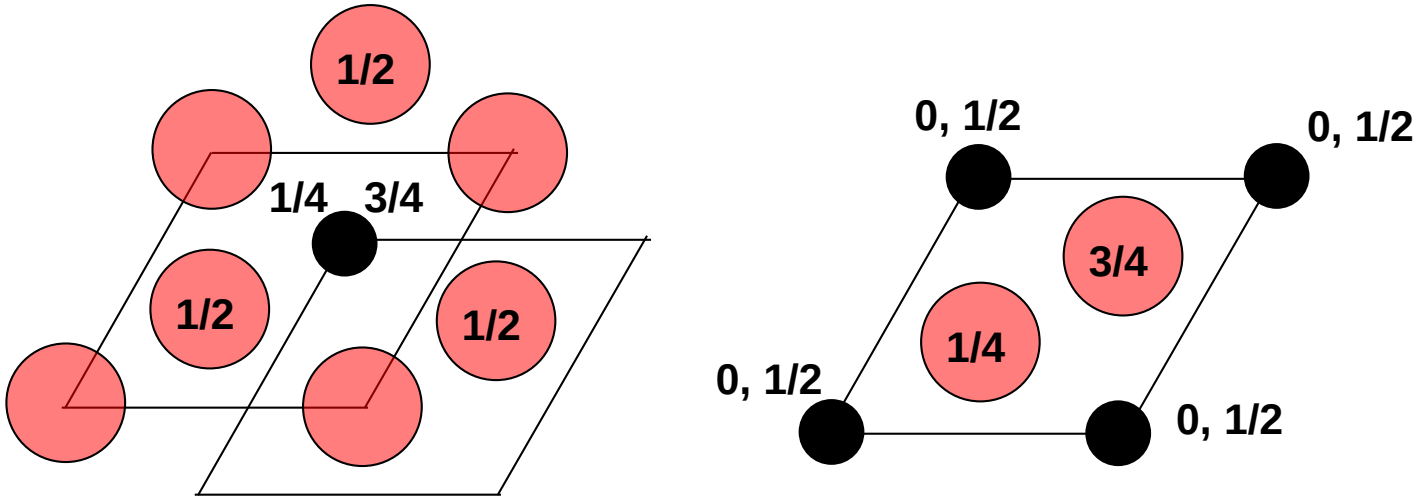


Октаэдрические пустоты: внутри «свободной» тригональной призмы на высоте ¼ и ¾



ГПУ анионов

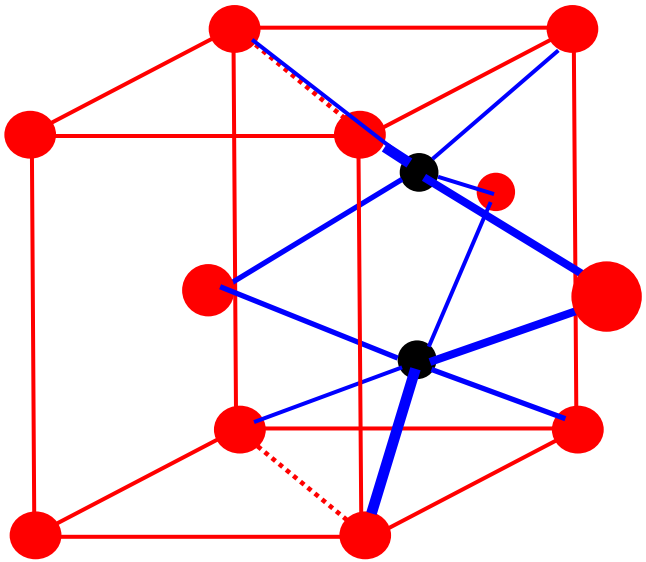
2-слойная ПШУ из анионов **X**
M – занимает все
октаэдрические пустоты
тип NiAs (никелин), $P6_3/mmc$, Z=2



два выбора начала координат

Никелин (NiAs)

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



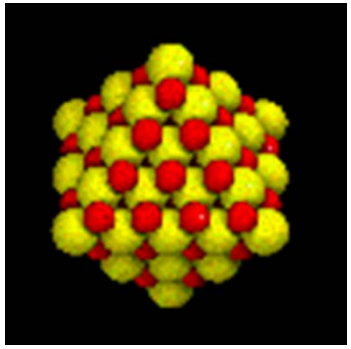
MnAs, NiSb, MnSb, FeSb, NiBi,
NiS, FeSe, FeTe, FeS- пирротин

$P6_3/mmc$, Z=2
a=3.62 Å, c=5.03 Å
c/a=1.39

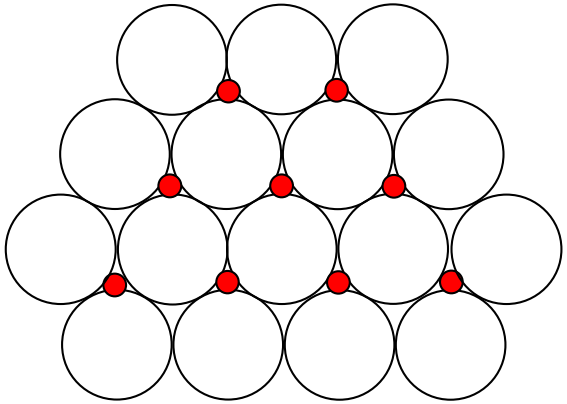
	x/a	y/b	z/c
As:	**0**	**0**	**0**
Ni:	**1/3**	**2/3**	**1/4**
As(2)	2/3	1/3	1/2
Ni(2)	1/3	2/3	3/4

симметрически независимые атомы

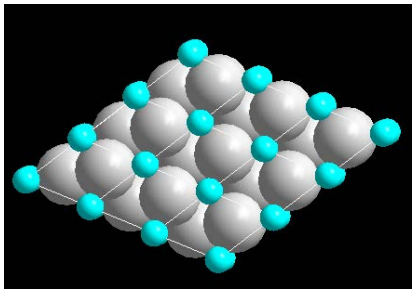
Структурные типы: NaCl и NiAs
Структуры с полностью заполненными октаэдрическими пустотами



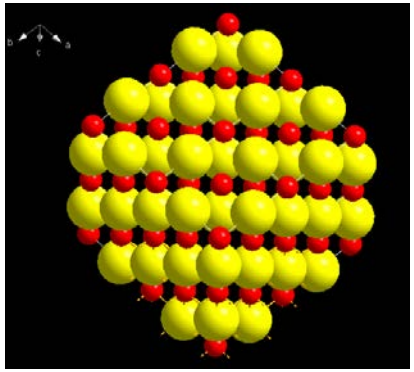
NaCl : заполнены все октаэдрические пустоты в 3-хслойной ПШУ анионов

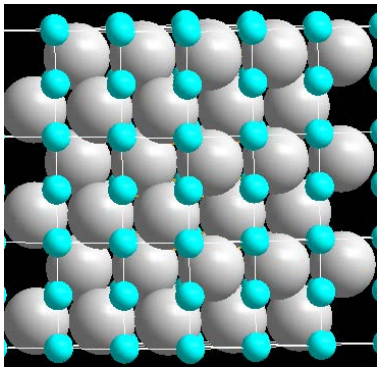


Атомы металла в слое полностью занятых октаэдрических пустот образуют мотив плотнейшего (гексагонального) слоя



NiAs : заполнены все октаэдрические пустоты в 2-хслойной ПШУ анионов

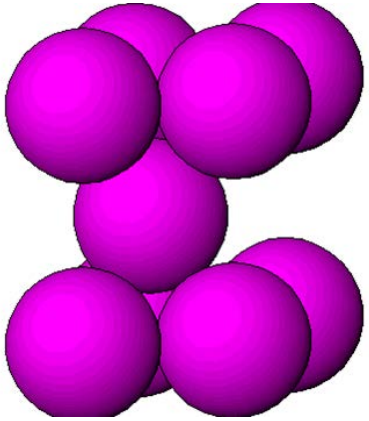


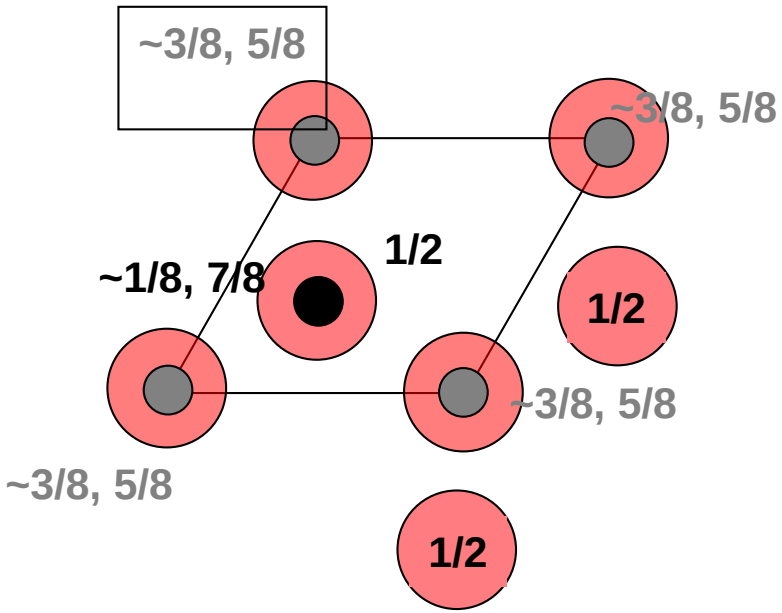


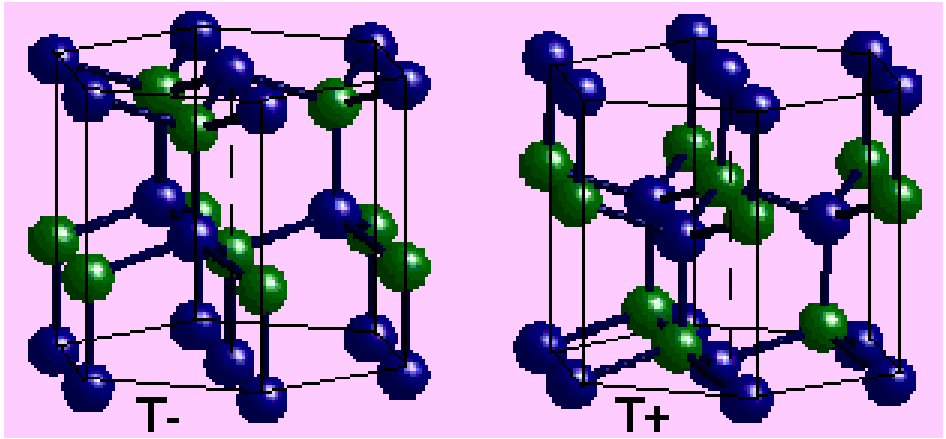
Пустоты в ГПУ = 2-слойная ПШУ

Тетраэдрические пустоты:

по две на каждом ребре и внутри ячейки над и под атомом в «занятой» тригональной призме

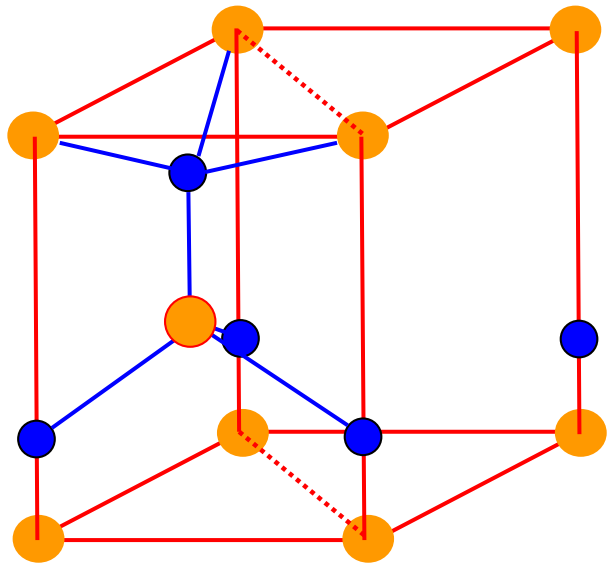






ZnS вюрцит

2-слойная ПШУ из анионов **X**
катионы **M** -
1/2 тетраэдрических пустот
тип ZnS (вюрцит), $P6_3mc$, Z=2

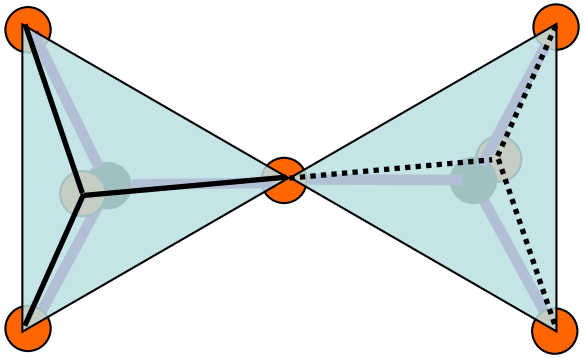


HgS, CdS, MnS, CdSe,
AlN, InN, GaN

ZnS
Wurtzite
Space group: $P6_3mc$, Z=2
Unit cell dimensions:
a =3.81 Å, c=6.23 Å
c/a = 1.64
Atomic positions:
Zn at (0, 0, z ~3/8)
S at (0, 0, 0)
Coordination:
Tetrahedral (4, 4)

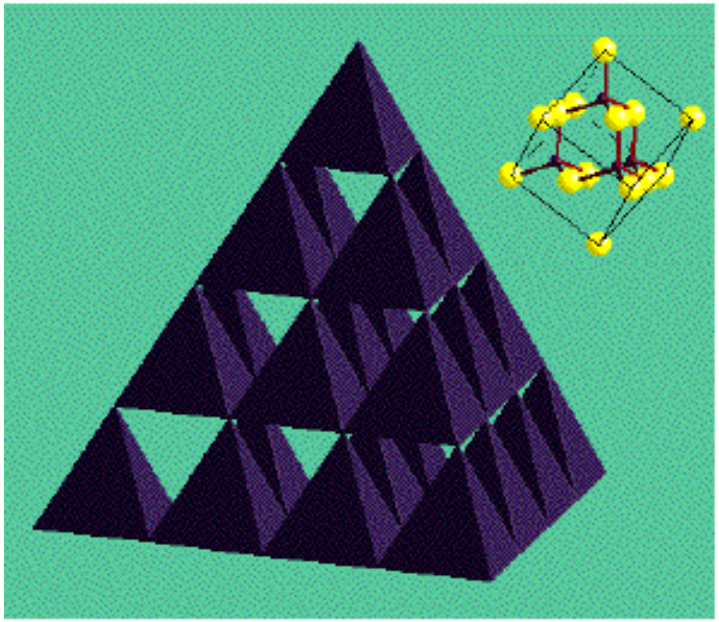
Политипные модификации ZnS

ПОЛИТИПИЯ

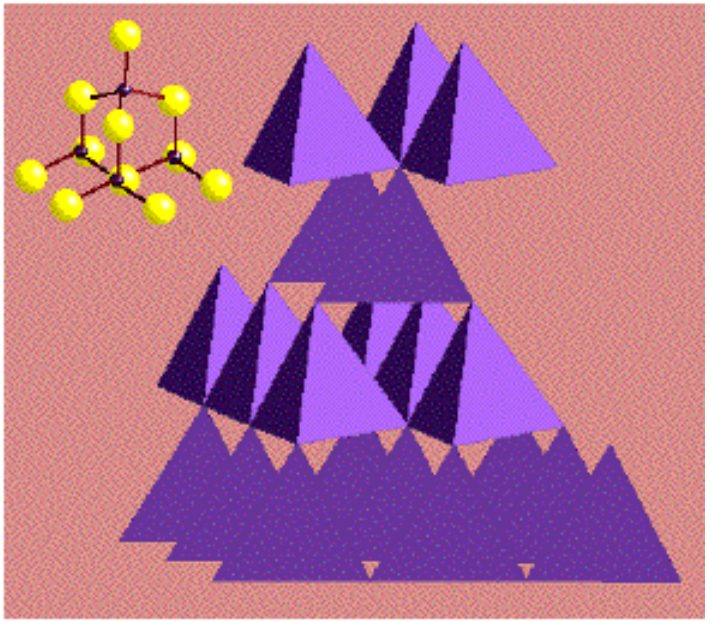


POLYHEDRAL REPRESENTATIONS

A
B
C
A
...



Zinc Blende

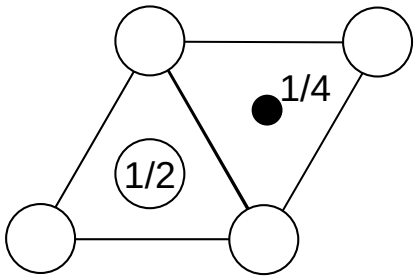


Wurtzite

A
B
A
B
...

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

Слоистые структуры MX_2 : частичное **послойное** заполнение октаэдрических пустот

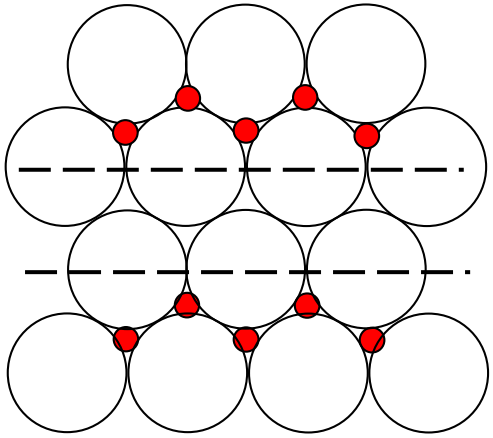


Тип CdI_2: 2-хслойная ПШУ анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот

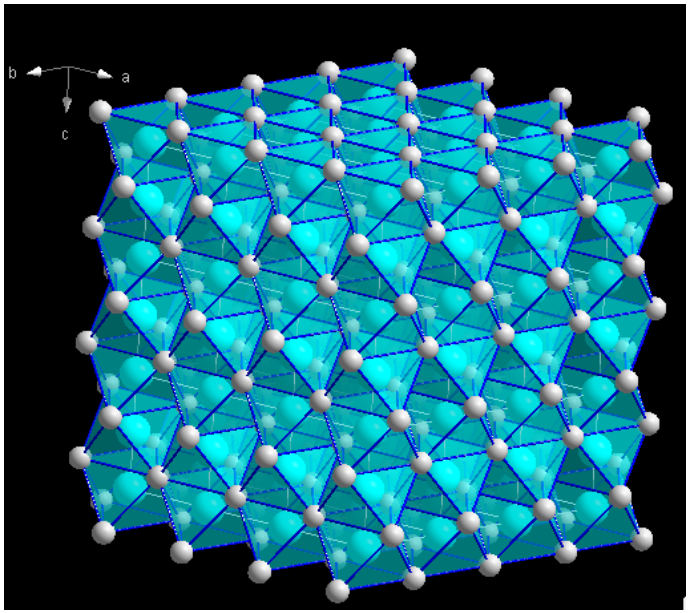
... A c B A c B ... (двухслойный CdI_2)

Гидроксиды, дийодиды и дибромиды: Ti, Mn, Fe, Co, Mg

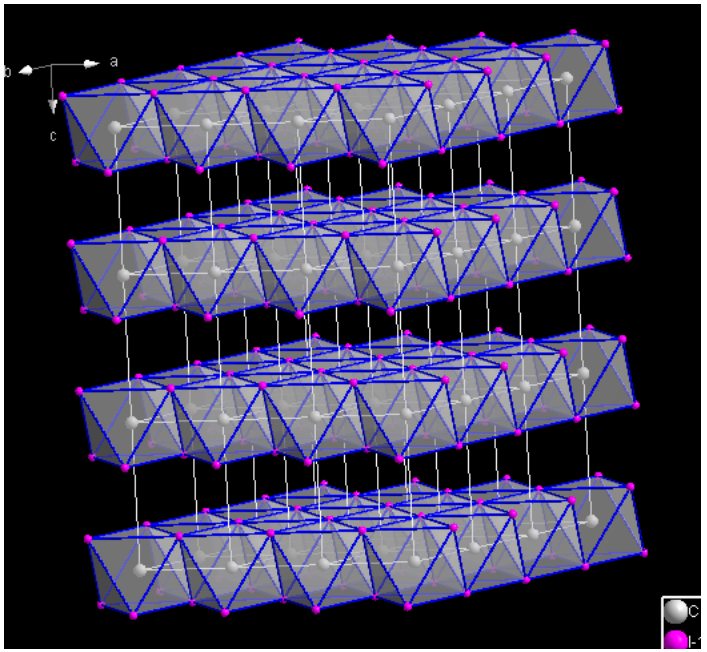
слабые межслоевые взаимодействия



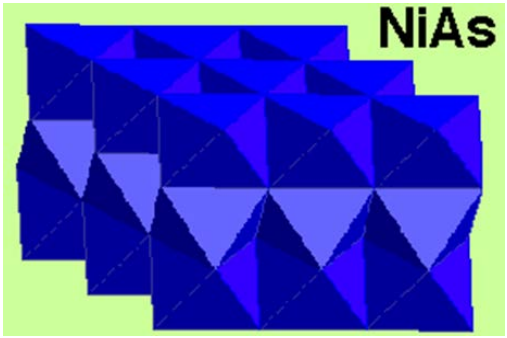
Структурные типы на основе 2-хслойной ПШУ анионов: NiAs и CdI_2

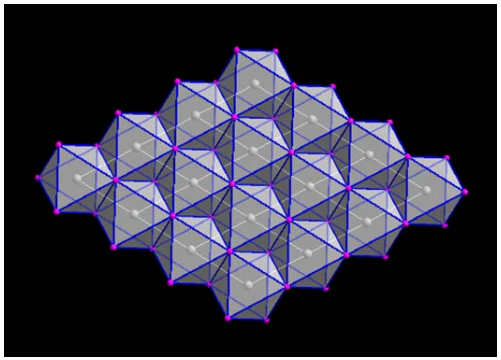


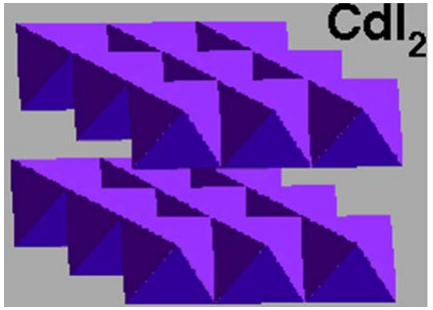
NiAs : заполнены все октаэдрические пустоты



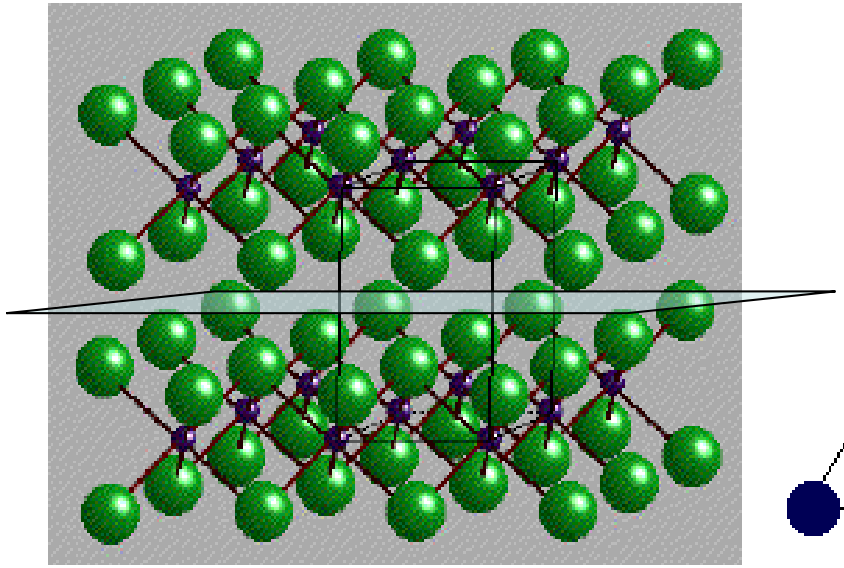
CdI_2 : заполнены 1/2 октаэдрических пустот послойно

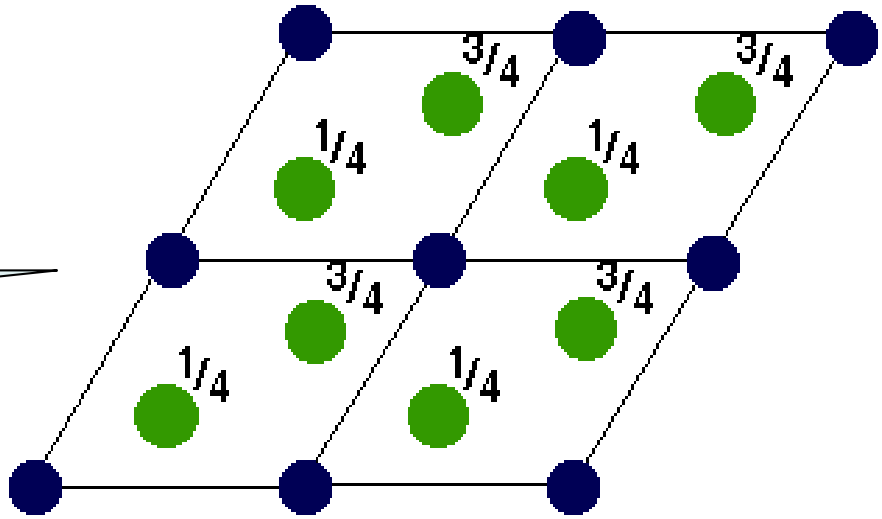


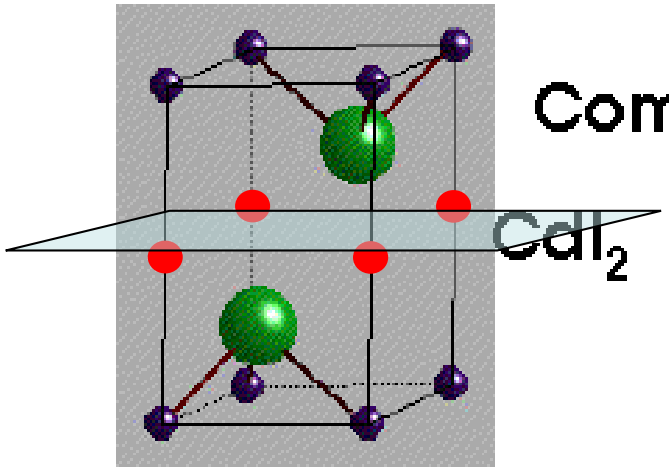




Сравнение структур CdI_2 и NiAs

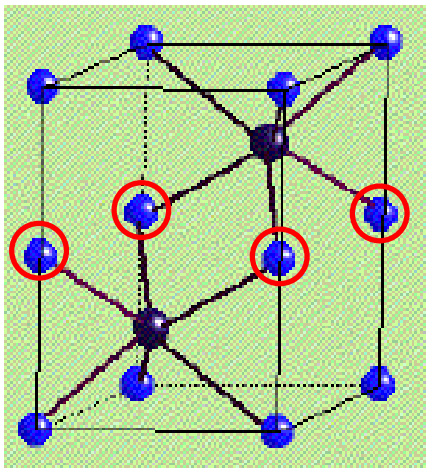






Comparison

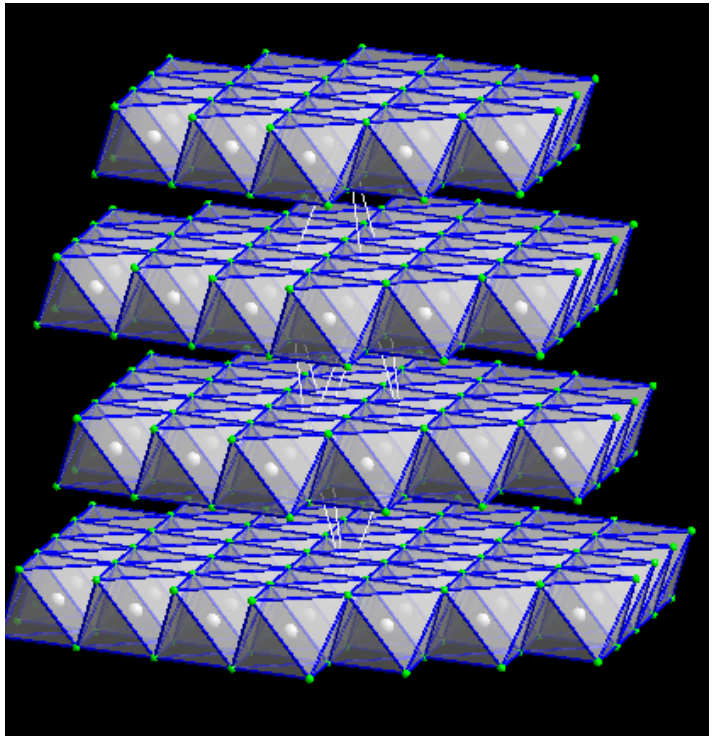
vs



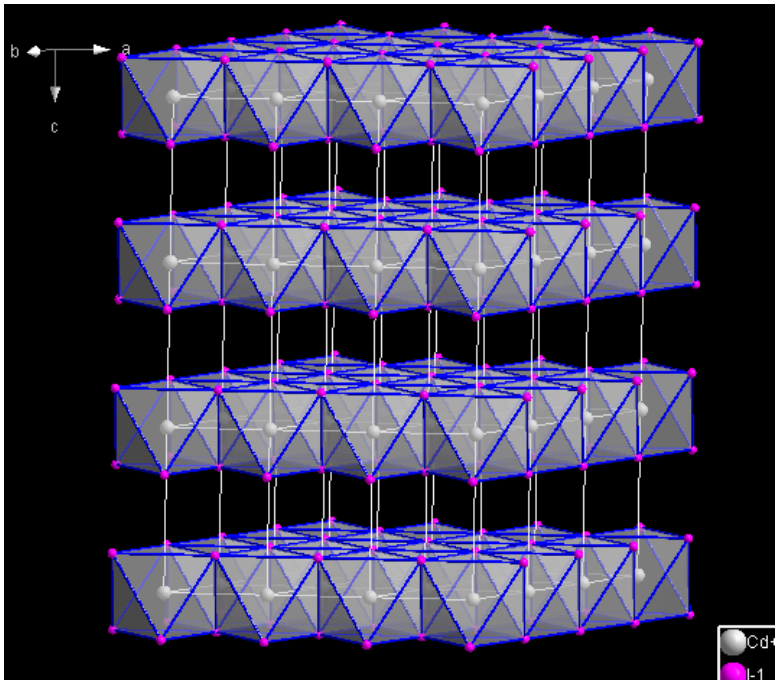
слоистая («гетеродесмическая»)

непрерывная («гомодесмическая»)

Другие структуры с послойным заполнением октаэдрических пустот **(1+0+1+0+...)**: чередование пустых и заполненных слоев



$CdCl_2$: 3-хслойная ПШУ анионов

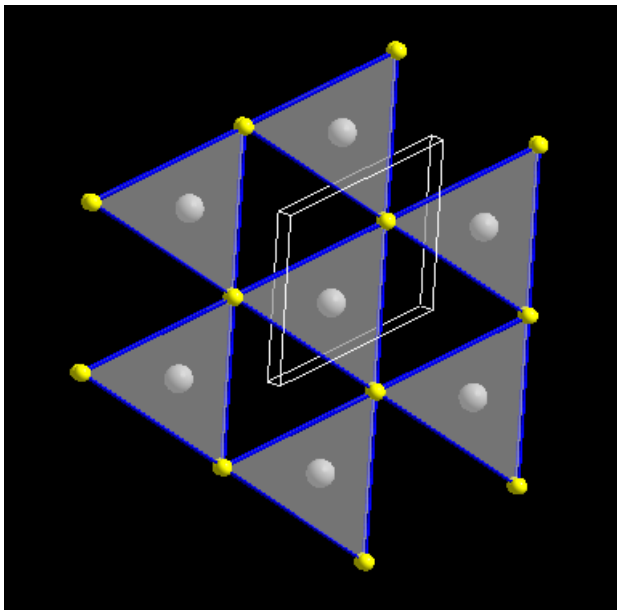


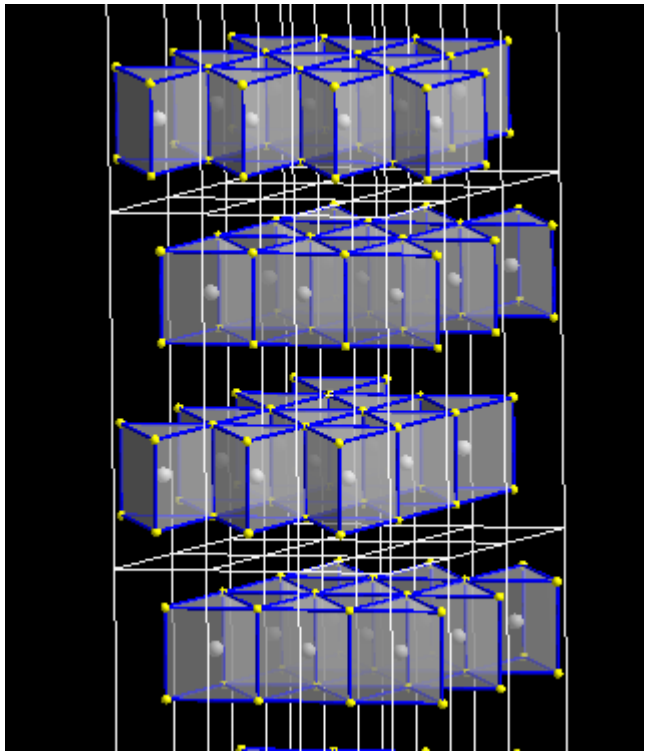
CdI_2 : 2-хслойная ПШУ анионов

Тип $CdCl_2$: 3-хслойная ПШУ анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот **... A c B C b A B a C A c B ...**
(шестислойный)

Cs_2O: анти-$CdCl_2$

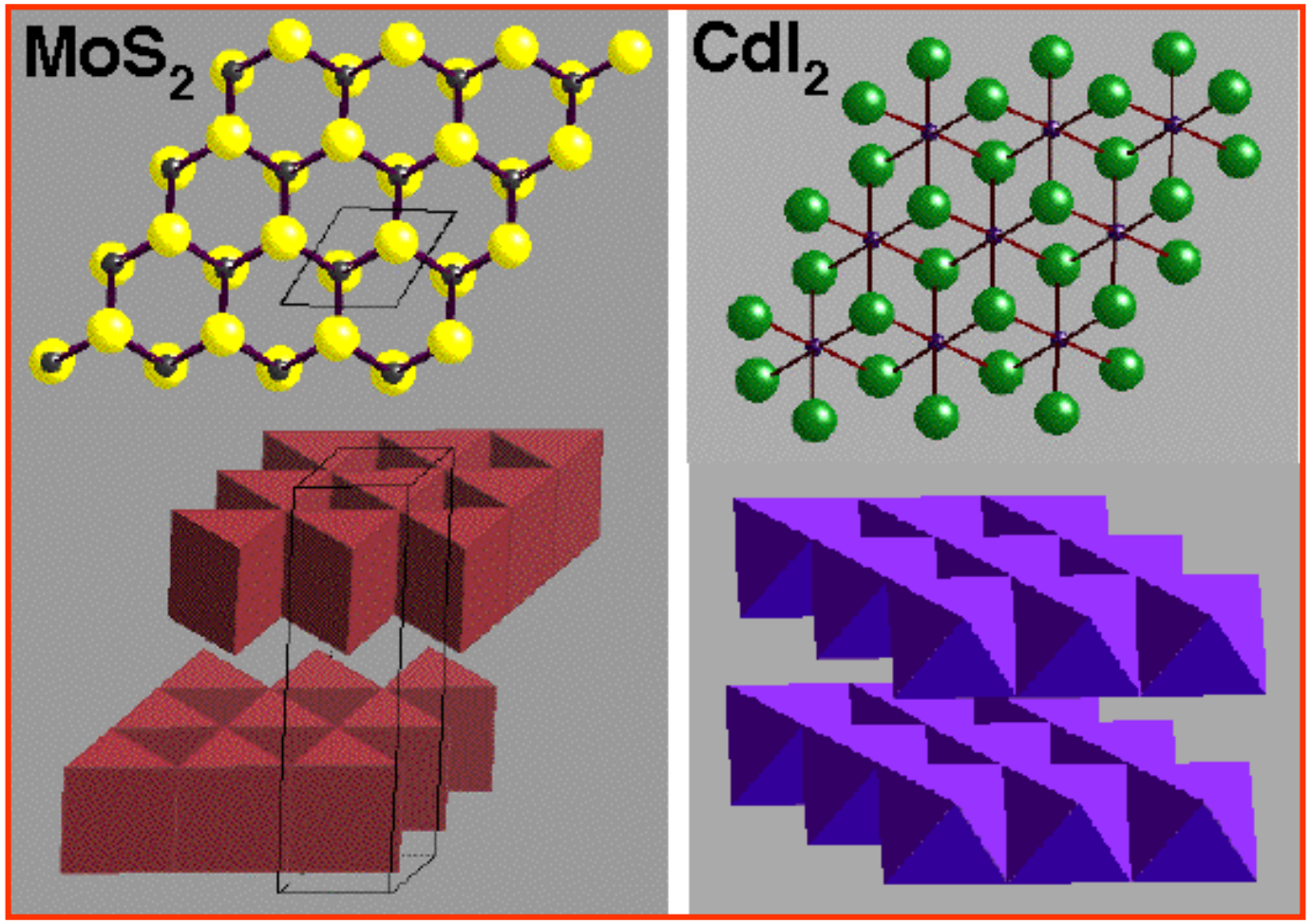
MoS_2 и NbS_2 : чередование пустых и заполненных тригональных призм в слое, сочетание мотивов ПШУ и ПГК





MoS_2: сдвоенные слои с расположением анионов по мотиву ПГ укладываются по мотиву ГПУ: **A A B B A A B B…...** ,
катионы заполняют 1/2 тригонально-призматических пустот: **… A b A B a B A b A**

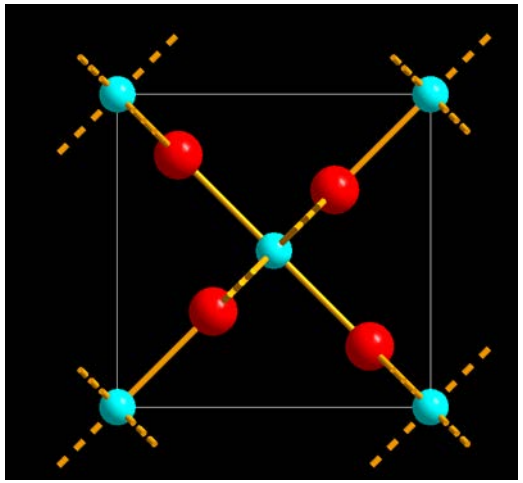
NbS_2: трехслойный мотив расположения сдвоенных слоев
…A A B B C C A A B B C C…

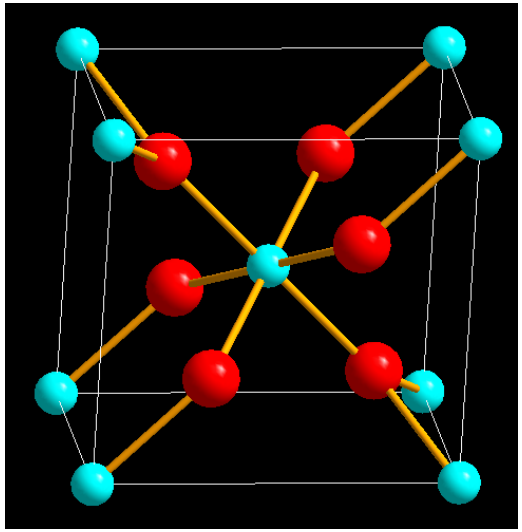


Двуслойный мотив из тригональных призм в MoS_2

Двуслойный мотив из октаэдров в CdI_2

Структура рутила TiO_2: равномерное заполнение ½ октаэдрических пустот в ГПУ





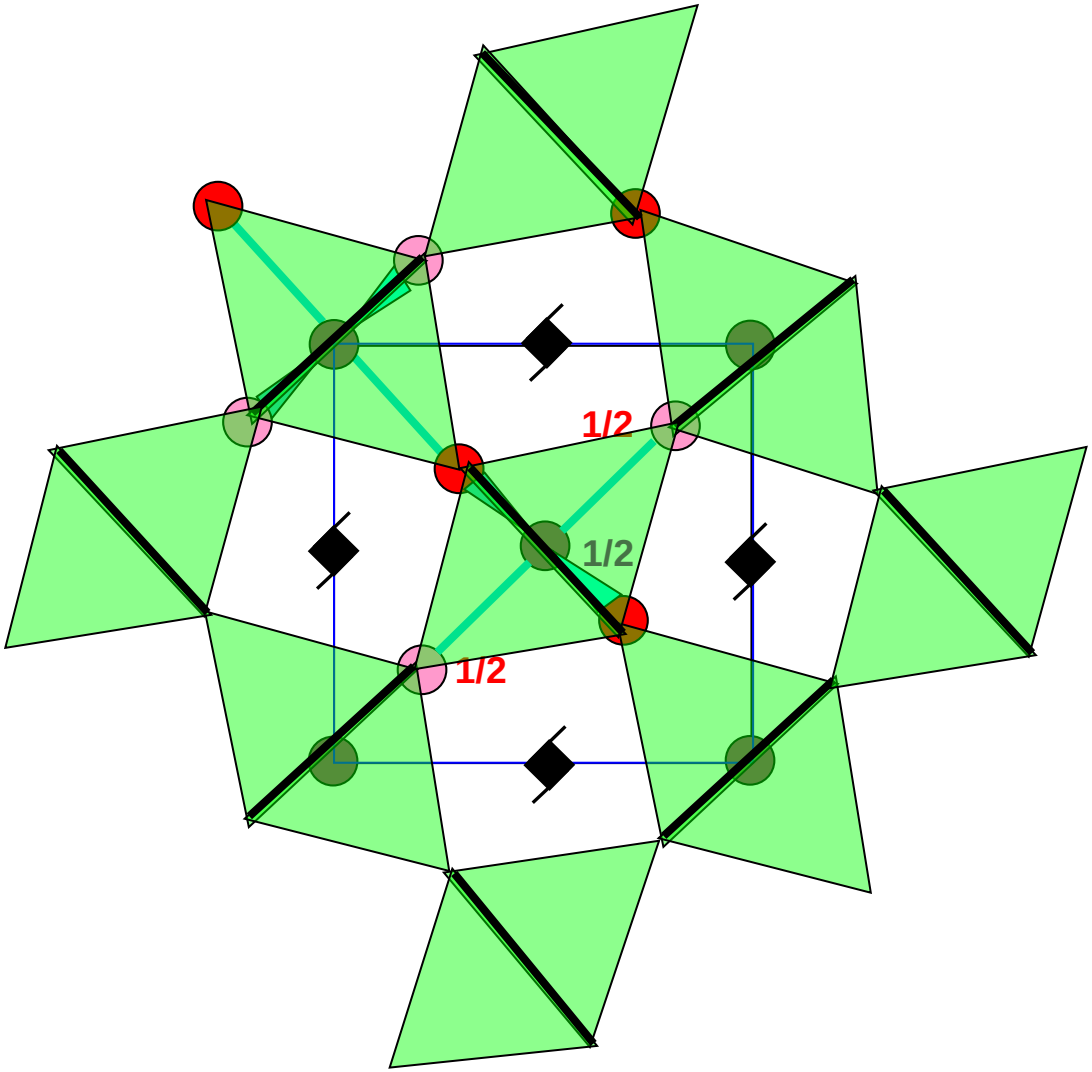
Тетрагональная сингония:
Особая упаковка атомов кислорода
КЧ = 11 + 2

$R(O^{2-})$=1.40 Å
$r_{окт}$=0.58 Å
$R(Ti^{4+})$=0.60 Å

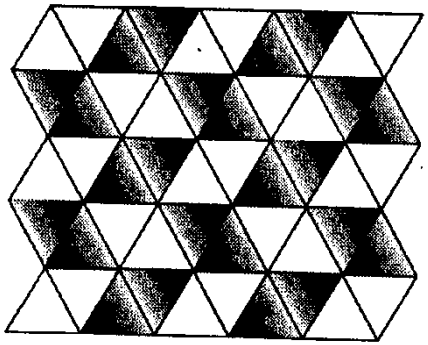
анионы …A B A B …
катионы …1/2+1/2+1/2+…

Подобный структурный тип: $CaCl_2$
$R(Cl^-)$=1.81 Å, $r_{окт}$=0.75 Å, $R(Ca^{2+})$=1.00 Å

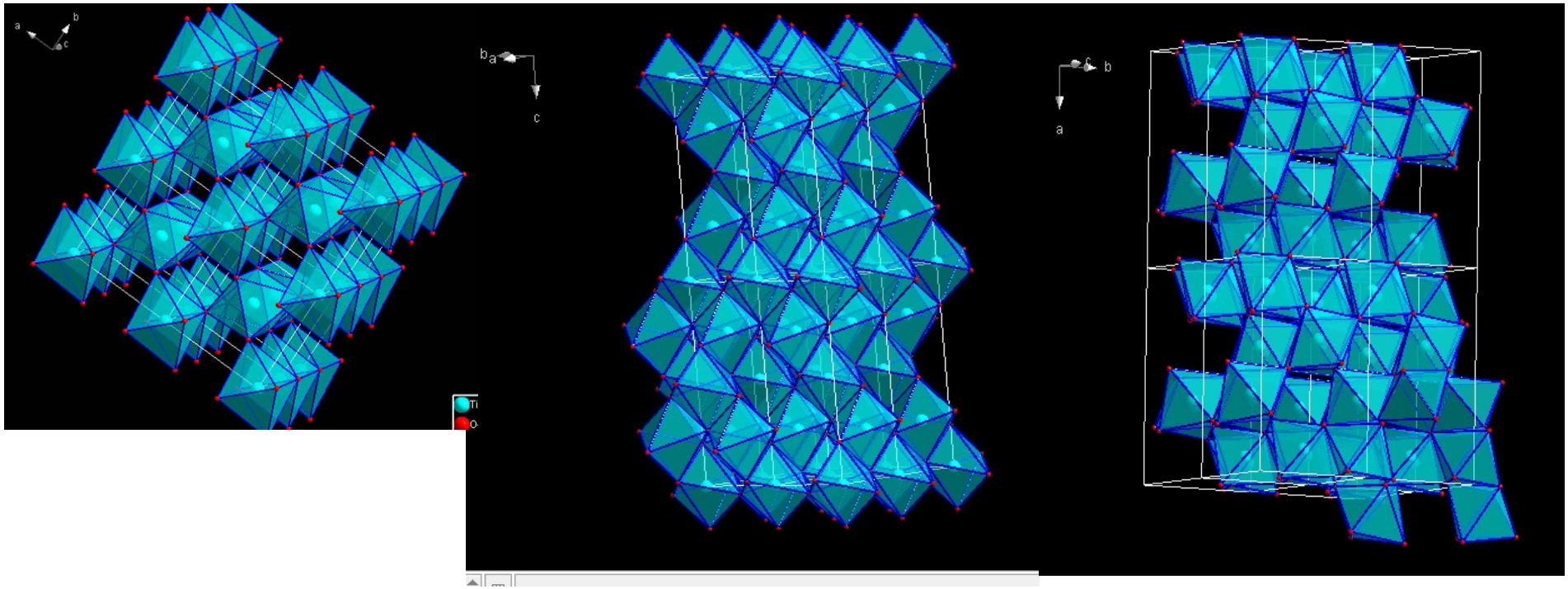
Искажения ГПУ в структуре рутила: появляются оси 4_2



идеальная ГПУ
с равнослойным
заполнением
½ октаэдрических
пустот



Полиморфные модификации TiO_2: разные способы сочленения октаэдров



рутил

$P4_2/mnm$,
a=4.59 Å
c=2.96 Å
Z=2

анатаз

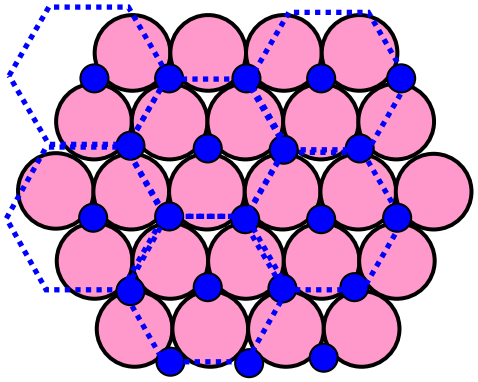
$I4_1/amd$,
a=4.49 Å
c=9.37 Å
Z=4

брукит

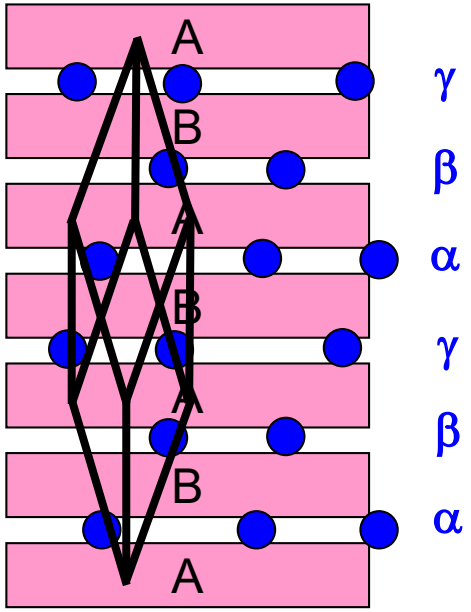
Pbca,
a=5.14 Å
b=5.45 Å
c=9.17 Å
Z=8

Тип корунда (α–Al_2O_3)

графитоподобный **(корундовый)** слой



искаженная ГПУ анионов, катионы равномерно заполняют 2/3 октаэдрических пустот (2/3+2/3+2/3+…)



Пр. группа R-3c, Z=6

a = 4.758 Å

c = 12.991 Å

$\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$

позиции атомов:

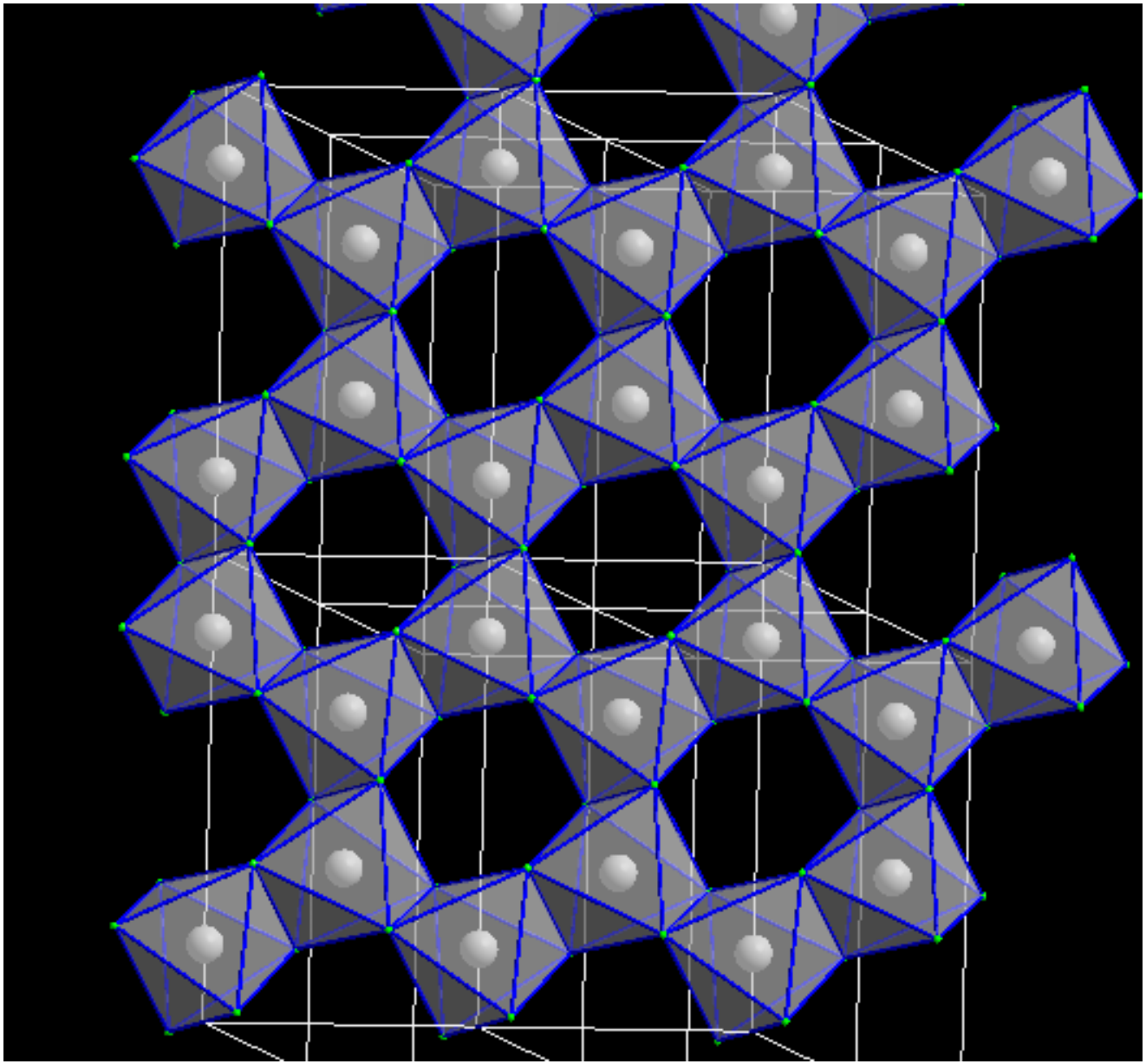
Al (0, 0, 0.355)

O (0.303, 0, 1/4)

также **V_2O_3, Cr_2O_3, α–Fe_2O_3**

Рубин: изоморфное замещение ≤1% Al^{3+} в α–**Al_2O_3** на Cr^{3+}.

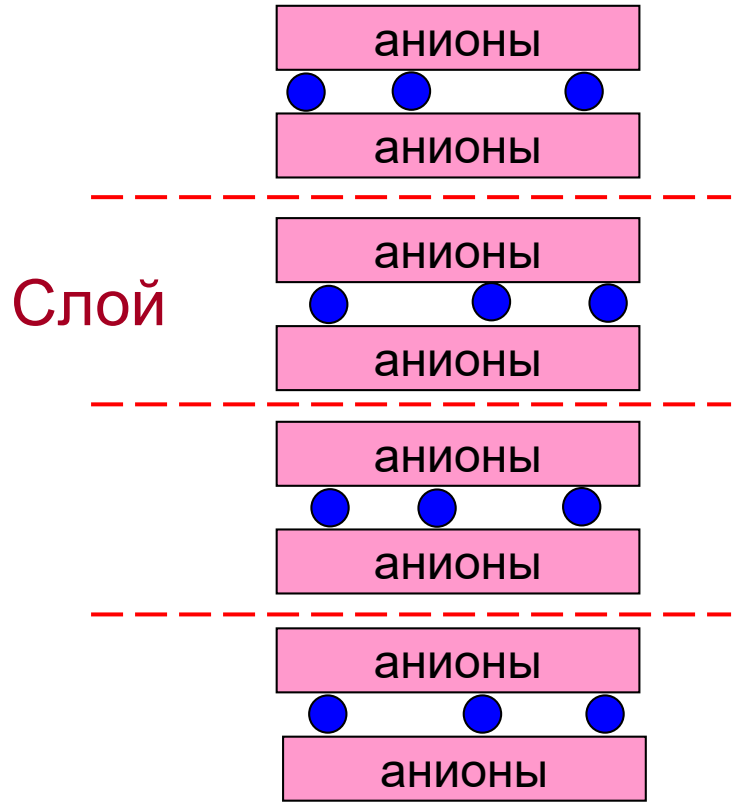
Драгоценный камень; первый лазерный материал



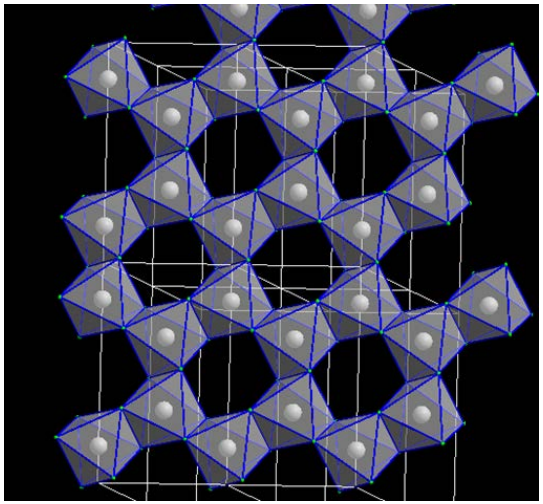
Слоистые соединения MX_3 : частичное заполнение пустот

по корундовому мотиву

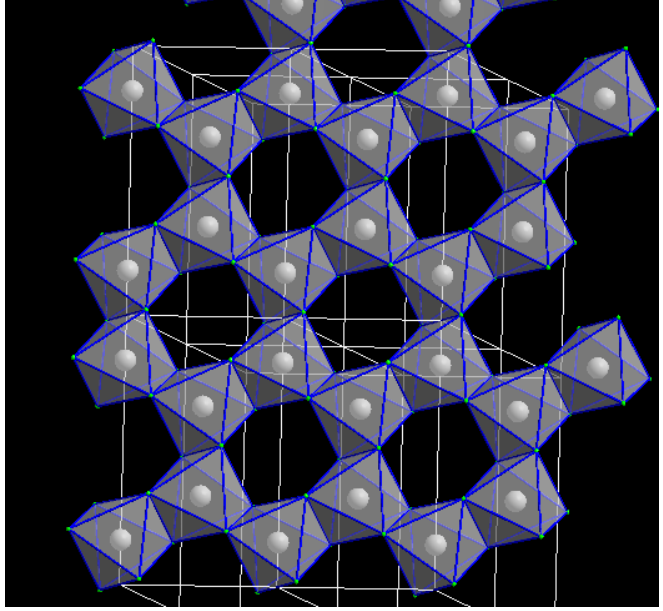
$FeCl_3$ (BiI_3, $CrCl_3$, $Al(OH)_3$ и др.): ГПУ анионов,
катионы в октаэдрических пустотах **послойно**: 2/3+0+2/3+0...
$AlCl_3$: тот же мотив в моноклинном кристалле

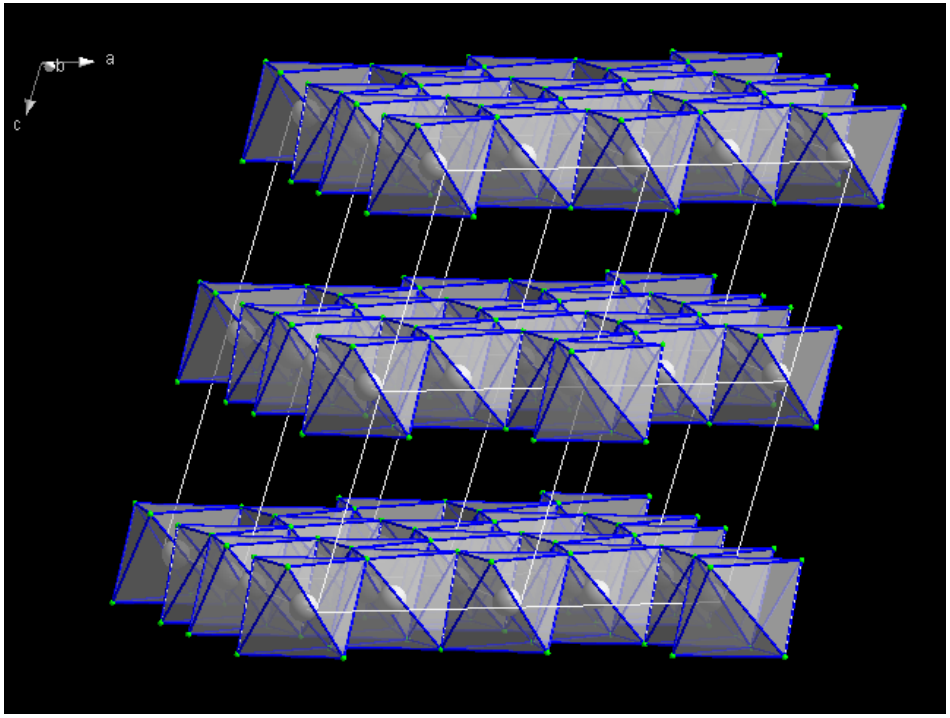


катионы в 2/3 октаэдрических пустот

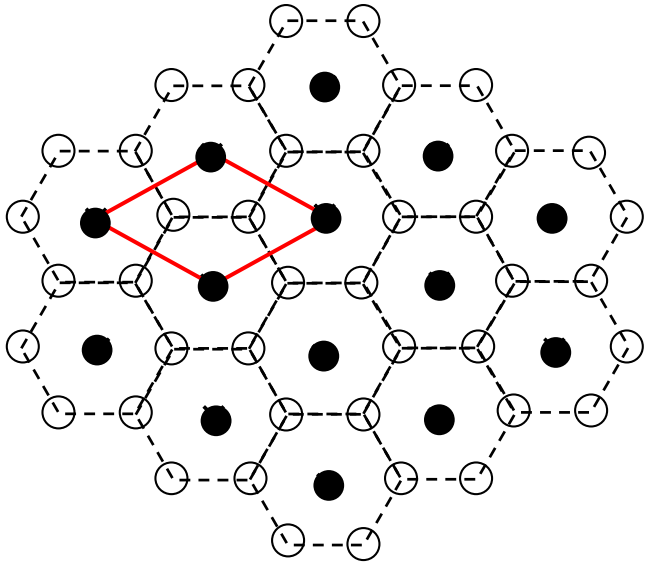


$AlCl_3$: послойное заполнение октаэдрических пустот по корундовому мотиву в моноклинном кристалле: C2/m, Z=4





Антикорундовый мотив в AlF_3
заполнение октаэдрических пустот
в 1/3 позиций плотнейшего слоя



AlF_3: R(F^-)=1.33 Å, $r_{окт}$=0.55 Å

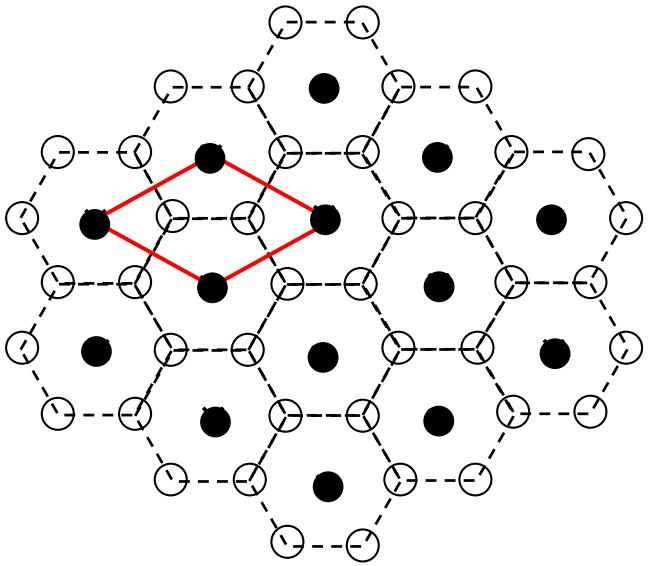
R $\bar{3}$, Z=6, a=4.925, c=12.448 Å

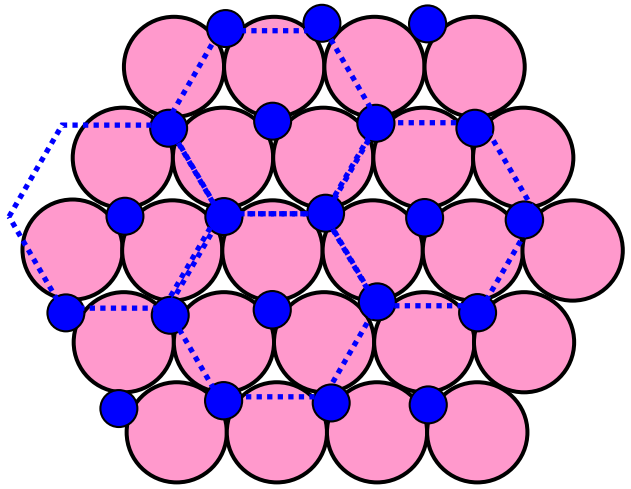
α–Al_2O_3: R(O^{2-})=1.40 Å, $r_{окт}$=0.58 Å

R $\bar{3}$*c*, Z=6, a=4.758, c=12.991 Å

R(Al^{3+})=0.53 Å

Антикорундовый мотив: 1/3 пустот в слое





AlF_3

антикорундовый мотив заполнения пустот: 1/3+1/3+1/3…

$d_{M...M} = 2\sqrt{3}R_X$

WCl_6

Слоистые соединения с антикорундовым мотивом заполнения пустот: 1/3+0+1/3+0…

Основные структурные типы к экзамену

Тип	ПК	КПУ (3-слойн. ПШУ)	ГПУ (2-хслойн. ПШУ)
CsCl	все куб.	—	—
CaF_2 флюорит	1/2 куб.	—	—
NaCl	—	все окт.	—
NiAs	—	—	все окт.
ZnS сфалерит	—	1/2+1/2+... тетр.	—
ZnS вюрцит	—	—	1/2+1/2+... тетр.
Li_2O антифлюорит	—	все тетр.	—
TiO_2 рутил	—	—	1/2+1/2+... окт.
CdI_2	—	—	1+0+1+... окт.
$CdCl_2$ (анти-Cs_2O)	—	1+0+1+... окт.	—
α–Al_2O_3	—	—	2/3+2/3+... окт.
$FeCl_3$	—	—	2/3+0+2/3... окт.
ABO_3 ($CaTiO_3$)	—	(уп. A+3O), 1/4 окт.	—
ReO_3	—	«ABO_3 минус A»	—
AB_2O_4 (шпинель)	—	1/8 тетр. + 1/2 окт.	—