

Основы кристаллохимии.

Часть 2.

Продолжение + основные структурные типы

Содержание

1. Формирование структуры – взгляд с другой стороны

1.1 Понятие о координационном полиэдре.

1.2 Правила Полинга

2. Размерность в кристаллохимии

2.1 Система ионных радиусов (по ШП)

2.2 Условия стабильности структурных типов

2.3 Энергия кристаллической решетки ионного кристалла

2.4 Bond valence sum = BVS

3. Структурные типы и их связь с плотнейшими упаковками

3.1 Структуры металлов и ионных кристаллов

3.2 Структуры, далекие от плотнейших упаковок

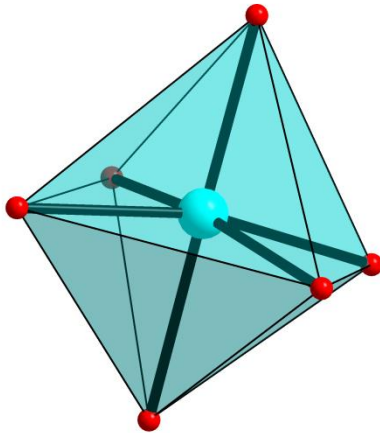
3.3 Плотная шаровая кладка и связанные структуры

4. Структурные типы тройных соединений

1.1 Понятие о координационном полиэдре

Координационный полиэдр (КП) – полиэдр, вершины которого совпадают с ближайшими к рассматриваемому атомами

Координационное число (КЧ) – число вершин полиэдра



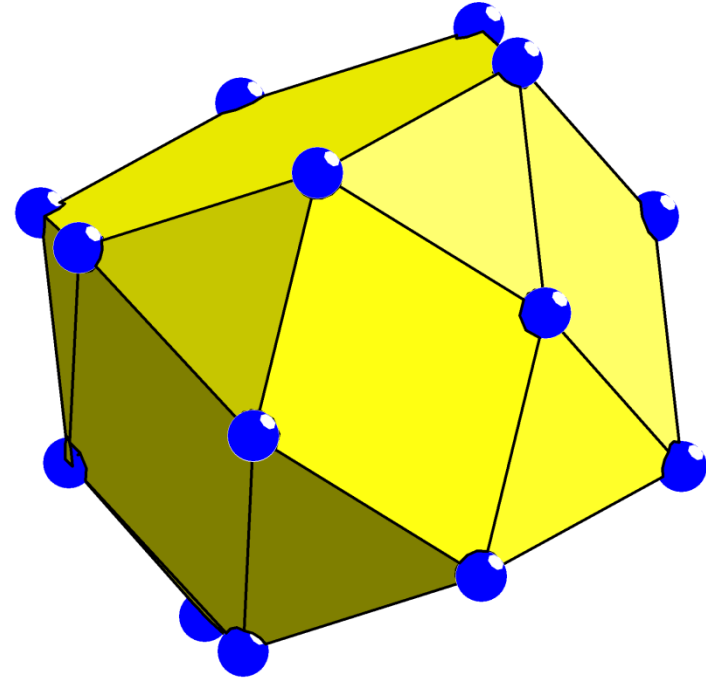
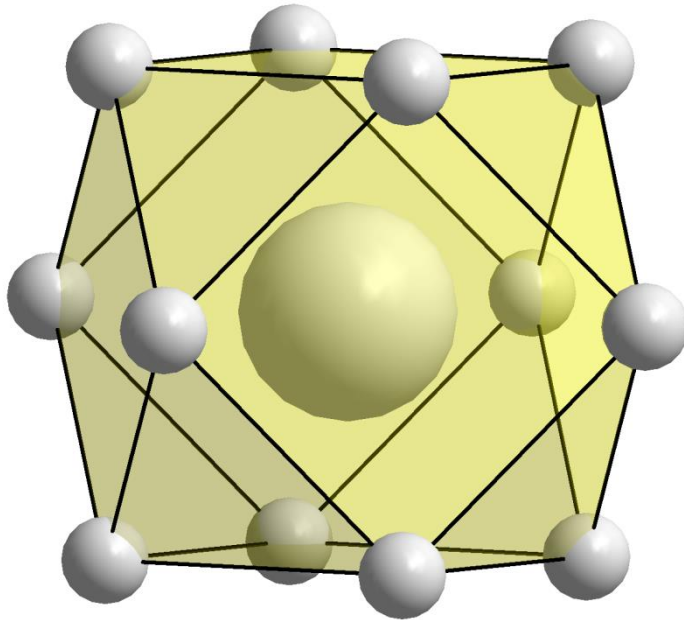
Октаэдр $[\text{GaO}_6]$ в $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Рассмотрение КП – своеобразный подход «сильной связи» в кристаллохимии. Работает для многих (не только для ионных) кристаллов.

1.1 Понятие о координационном полиэдре

КП в ПШУ (ГЦК) – кубookтаэдр, КЧ = 12.

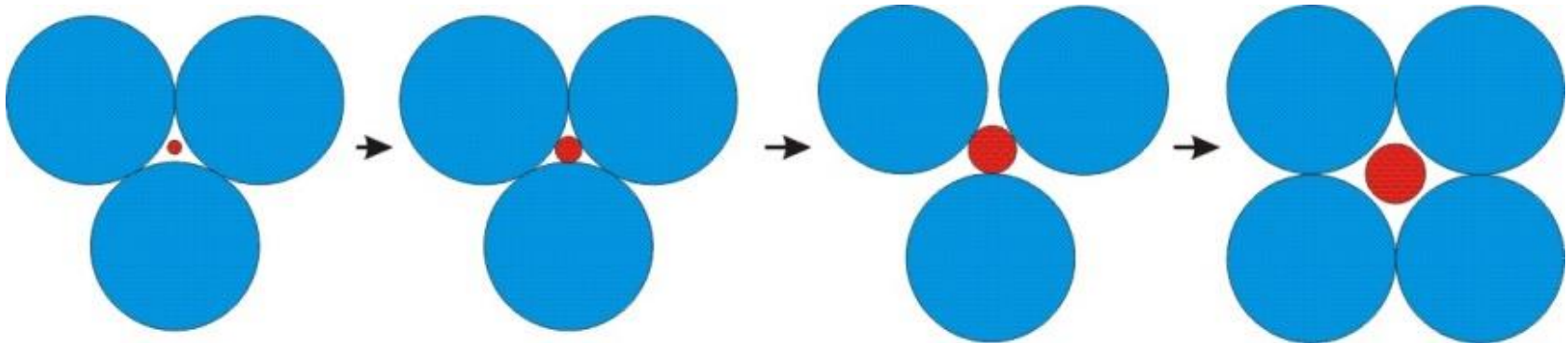
Для ГПУ – «антикубооктаэдр».



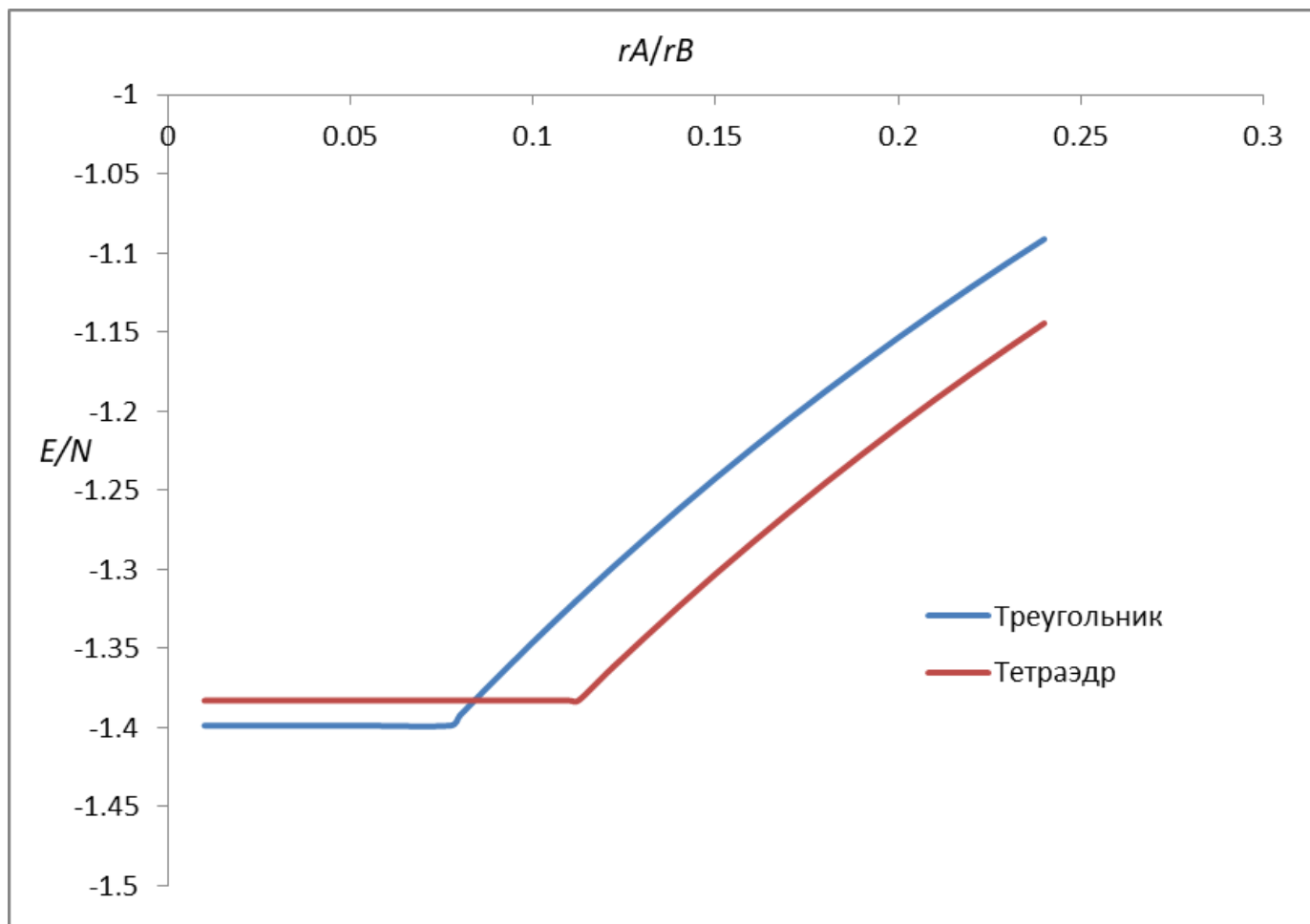
В интерметаллидах встречаются КП и с большими КЧ – например, $[\text{CaCu}_{18}]$ в CaCu_5 .

1.1 Понятие о координационном полиэдре

1. В ионных кристаллах существуют «дальнодействующие» отталкивательные взаимодействия между ионами одного знака
2. Необходимо максимизировать число контактов «+/-», но уменьшить число (или максимально увеличить расстояние) контактов «+/+» и «-/-».
3. Появляется диапазон устойчивости локальных окружений (полиэдров).



1.1 Понятие о координационном полиэдре

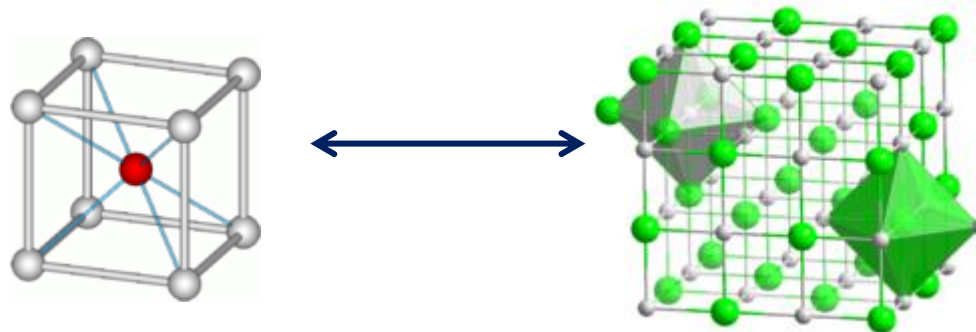


1.2 Правила Полинга для ионных кристаллов

1. КЧ определяется соотношением радиусов ионов:

КЧ	КП	Соотношение радиусов
3	Треугольник	0.155
4	Тетраэдр	0.225
5	Тригональная бипирамида	около 0.33
6	Октаэдр	0.414
7	Одношапочный октаэдр	0.592
8	Квадратная антипризма	0.645
8	Куб	0.732
9	Трехшапочная тригональная призма	0.732
12	Кубооктаэдр	1.000

Соотношения здесь понимаются как минимальные.



1.2 Правила Полинга для ионных кристаллов

2. Сумма валентных усилий ξ ионов в КП равна заряду центрального иона (т.н. локальная электронейтральность)

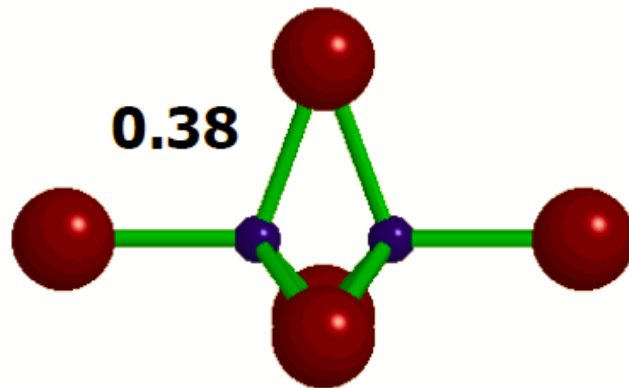
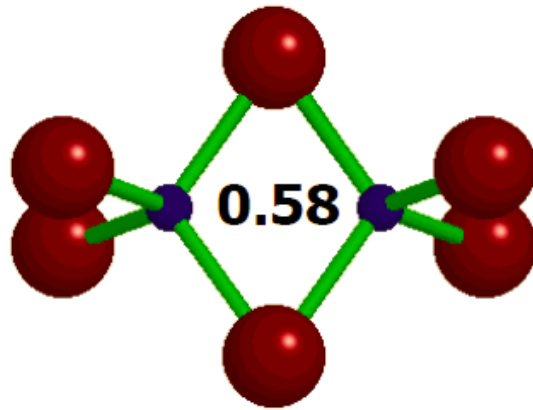
$$\xi = \sum_{KЧ_A} \frac{Z_B}{KЧ_B} = Z_A$$

Например, в CaF_2 КЧ F^- равно четырем, валентное усилие – $\frac{1}{4}$, сумма валентных усилий на кальции с КЧ = 8 равна 2.

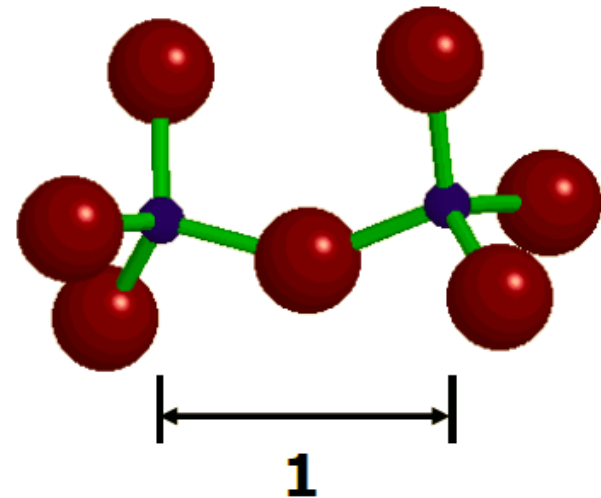
Иногда это правило нарушается – но обычно тогда, когда кристалл не получается рассматривать как чисто ионный

1.2 Правила Полинга для ионных кристаллов

3. Полиэдры, по возможности, объединяются вершинами, реже ребрами, еще реже гранями.



3-е правило



1.2 Правила Полинга для ионных кристаллов

4. Высокозарядные ионы, по возможности, делят полиэдры с низкозарядными (для увеличения расстояния между высокозарядными ионами).

5. Количество разнообразных окружений атомов в кристалле невелико (своеобразная «Бритва Оккама»).

2.1 Система радиусов Шеннона-Прюитта

1. Задача системы ионных радиусов – правильное предсказание расстояний(!) между ионами.
2. Расстояние равно сумме ионных радиусов.
3. Ионный радиус зависит от КЧ (больше КЧ – больше радиус)
4. В качестве репера обычно принимают радиус O^{2-} (1.4 Å) и, дополнительно, радиус F^{-} (1.33 Å).
5. Ионный радиус зависит от электронного состояния иона (степень окисления, HS/LS)

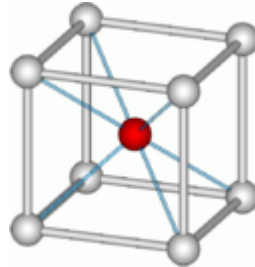
1. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925.
2. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1970, **B26**, 1046.

2.2 Условия стабильности структурных типов

1. Выполнение правил Полинга

Например: $r(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$ (КЧ = 6), $1.74 \text{ \AA}$ (КЧ = 8)

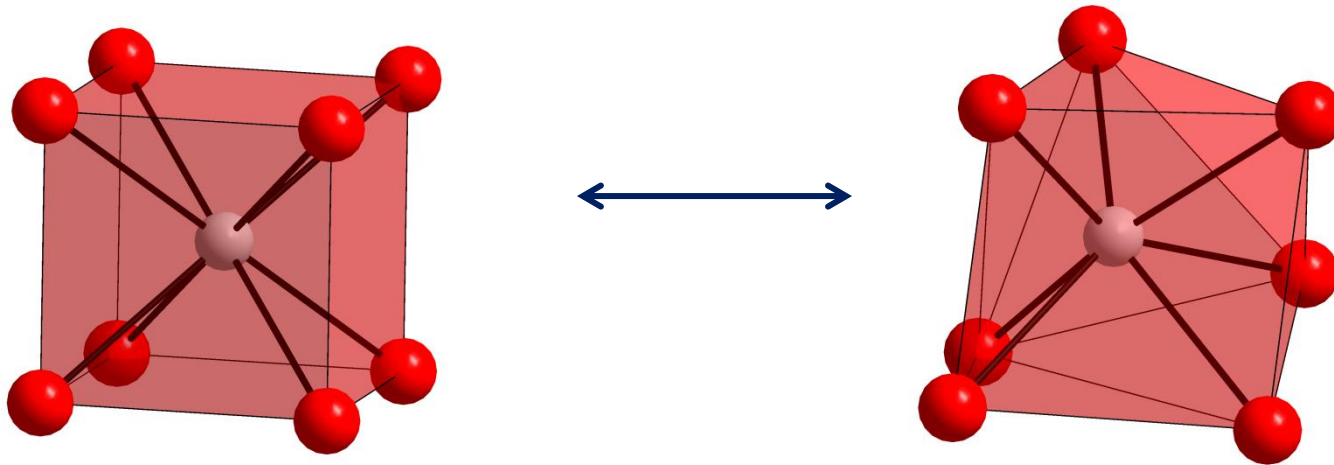
$r(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$ (КЧ = 6). Соотношение радиусов для типа NaCl (КЧ = 6) равно 0.922 – слишком велико для заполнения октаэдрических пустот. В результате CsCl кристаллизуется в собственном структурном типе с КЧ = 8:



2.2 Условия стабильности структурных типов

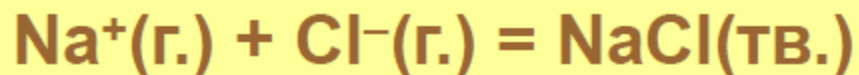
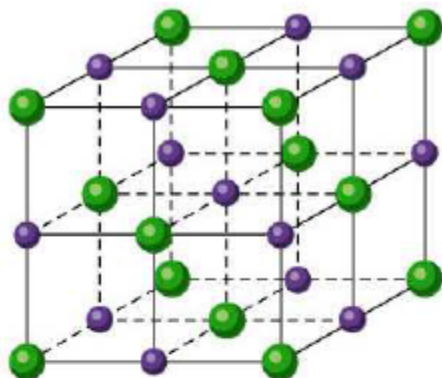
2. Для твердых растворов можно использовать средние величины (математические ожидания радиусов):

Например: $r(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 - 0.78 - 0.84 \text{ \AA}$ (КЧ = 6-7-8). Соотношение радиусов Zr/O^{2-} для КЧ = 8 равно 0.6. Искажение до КЧ = 7.



Допирование Y_2O_3 ($r(\text{Y}^{3+}) = 1.019 \text{ \AA}$ для КЧ = 8) – стабилизация флюорита. Допирование CaO ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1.12 \text{ \AA}$ для КЧ = 8) – аналогичный результат.

2.3 Энергия кристаллической решетки



$$-\Delta_f H_0^\circ = -\Delta H_L^\circ = L_0$$

Lattice - решетка

Ион Na^+

6 ионов Cl^-	на расстоянии R
12 ионов Na^+	на расстоянии $R \times 2^{1/2}$
8 ионов Cl^-	на расстоянии $R \times 3^{1/2}$
6 ионов Na^+	на расстоянии $R \times 2$
24 иона Cl^-	на расстоянии $R \times 5^{1/2}$



$$L_0 = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Энергия решетки

$$U_{\text{кул.}} = -\frac{N_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)}_{\text{Константа Маделунга } A}$$

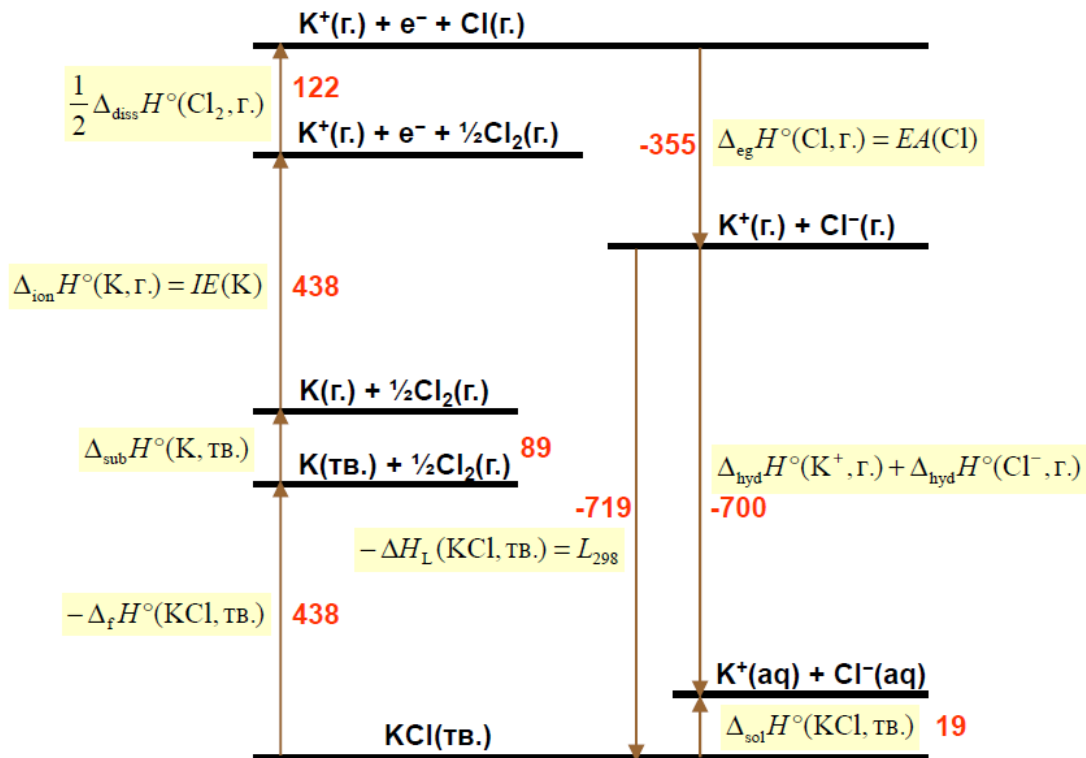
Чисто электростатическая энергия образования решетки из бесконечно удаленных ионов

Структура	A
NaCl	1.748
CsCl	1.763
ZnS	1.638
CaF_2	2.519

2.3 Энергия кристаллической решетки

Разумеется, необходимо учитывать не только кулоновские взаимодействия.

Отталкивание тоже играет роль (все-таки отталкивательный потенциал – не ступенька).



Компоненты энергии решетки (эВ)

Энергия	LiF	NaCl	CsI
Кулоновская	-12.4	-8.92	-6.4
Отталкивание	+1.9	+1.03	+0.63
Ван-дер-Ваальсова	-0.17	-0.13	-0.48
Нулевых колебаний	+0.17	+0.08	+0.3

2.4 Bond valence sum = BVS

Второе правило Полинга: сумма валентных усилий ξ ионов в КП равна заряду центрального иона (т.н. локальная электронейтральность).

Учтем зависимость от расстояния и инвертируем задачу:

$$s_{ij} = f(d_{ij})$$

$$\sum_j s_{ij} = V_i$$

$$\sum_i s_{ij} = V_j$$

Валентное усилие связи s_{ij} – сопоставлено с V_i и V_j .

2.4 Bond valence sum = BVS

Один из вариантов (наиболее популярный):

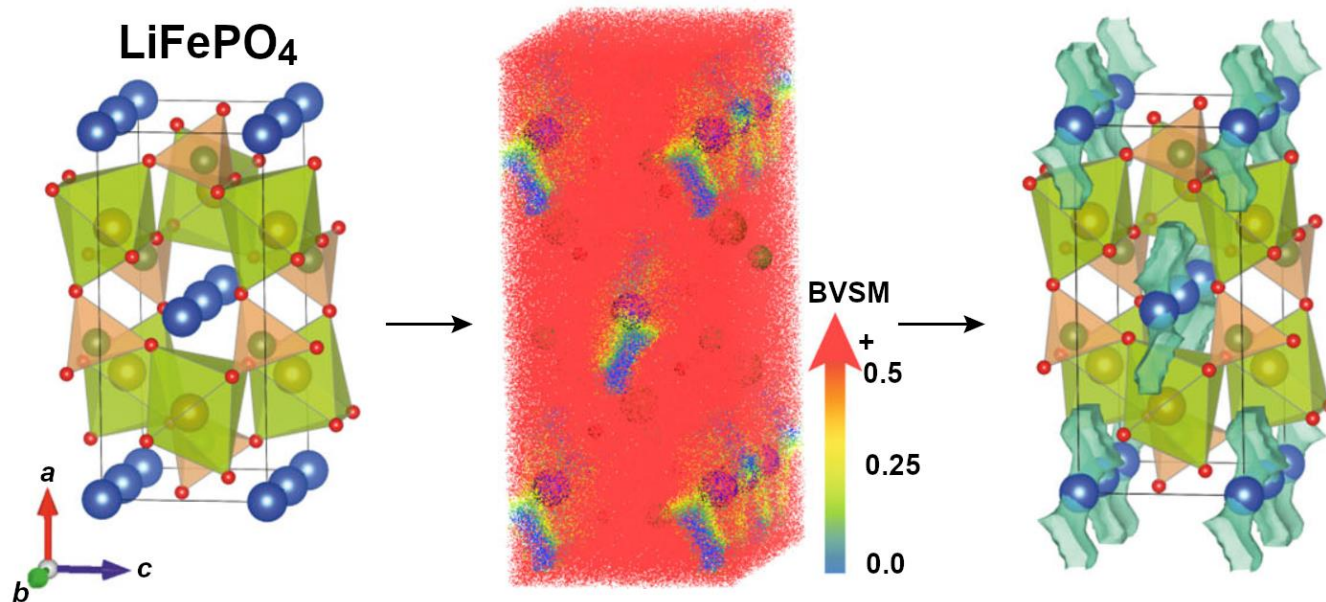
$$s_{ij} = \exp\left(\frac{d_{ij}^0 - d_{ij}}{b_{ij}}\right) \rightarrow \begin{cases} b_{ij} = b(Z_i, V_i, Z_j, V_j) \leftrightarrow b = 0.37 \text{ \AA} \\ d_{ij} = d(Z_i, V_i, Z_j, V_j) \end{cases}$$

Brown, Altermatt, *Acta Cryst.*, 1985, **B41**, 244

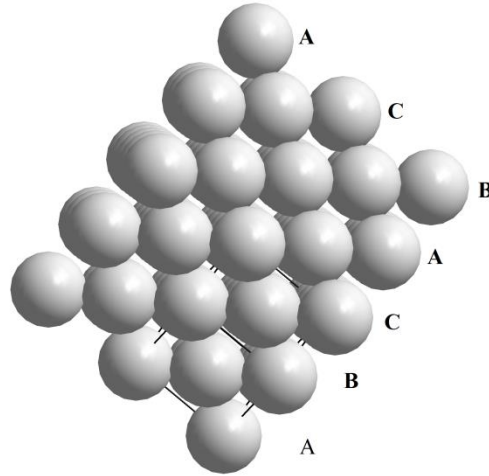
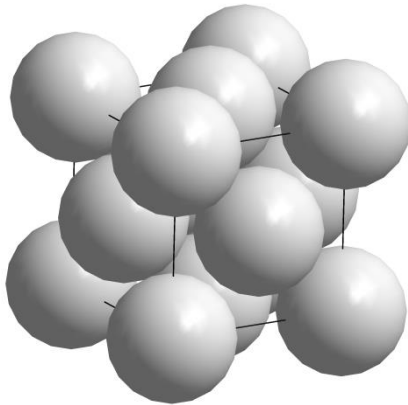
		r_0	σ_e	σ'	n			r_0	σ_e	σ'	n
Ag 1	O -2	1.842 (9)		0.063	48 R	Mg 2	O -2	1.693 (3)		0.040	206 R
Ag 1	S -2	2.119 (7)		0.042	42 R	Mn 2	Cl -1	2.133 (10)		0.037	16
Al 3	Cl -1	2.032 (7)		0.037	30	Mn 2	F -1	1.698 (5)		0.020	17 R
Al 3	F -1	1.545 (2)		0.007	22 R	Mn 2	O -2	1.790 (3)		0.033	173 R
Al 3	O -2	1.651 (2)		0.037	397 R	Mn 3	O -2	1.760 (5)		0.036	51 R
As 3	O -2	1.789 (5)		0.023	24 R	Mn 4	O -2	1.753 (6)		0.020	13 R
As 3	S -2	2.272 (4)		0.022	26 R	Mo 6	O -2	1.907 (2)		0.027	186 R
As 5	F -1	1.620 (10)		0.038	16 R	N 3	O -2	1.361 (9)		0.037	17 R
As 5	O -2	1.767 (3)		0.028	86 R	N 5	O -2	1.432 (2)		0.016	106 R
B 3	F -1	1.281 (3)		0.009	11 R	Na 1	F -1	1.677 (8)		0.089	126

2.4 Bond valence sum = BVS

- Проверка корректности структуры
- Оценка возможности формирования твердых растворов
- Нахождение оптимальных позиций для задач динамики ионов $BVSM_i = \sum_j s_{ij} - V_i$
- Построение карт для нахождения путей миграции

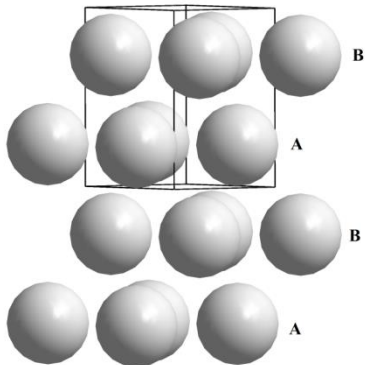


3.1 Основные структурные типы: ПШУ



Это структурный тип
Cu – в нем
кристаллизуются
многие металлы (Al,
Cu, Ni, Au, Ag...)

Возможно понижение симметрии с упорядочением в
многокомпонентных структурах

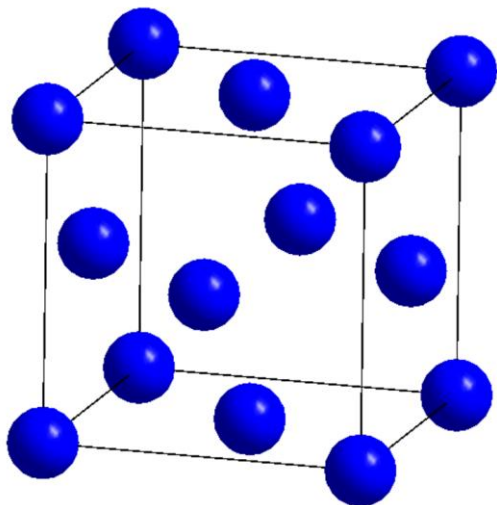


А вот двухслойная упаковка –
структурный тип Mg ($P6_3/mmc$)

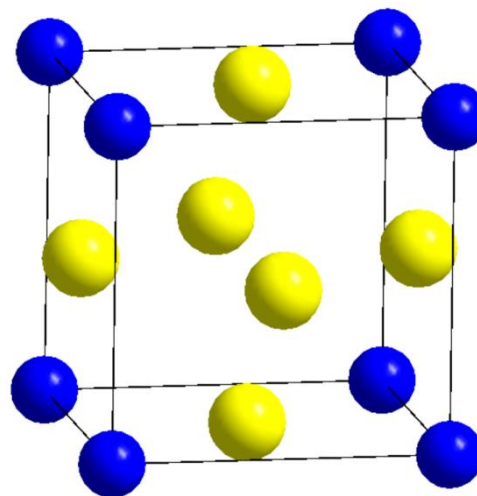
Это Be, Mg, Ti, ...

3.1 Плотнейшая упаковка – структуры металлов

Cu или (Cu,Au): $Fm\bar{3}m$



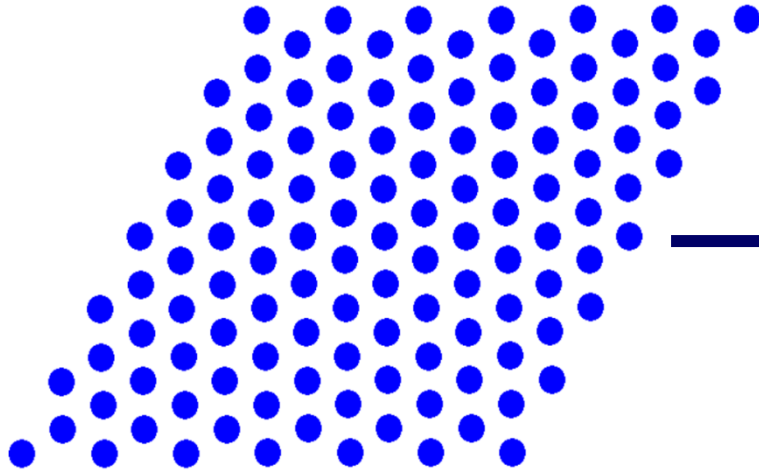
CuAu₃: $Pm\bar{3}m$



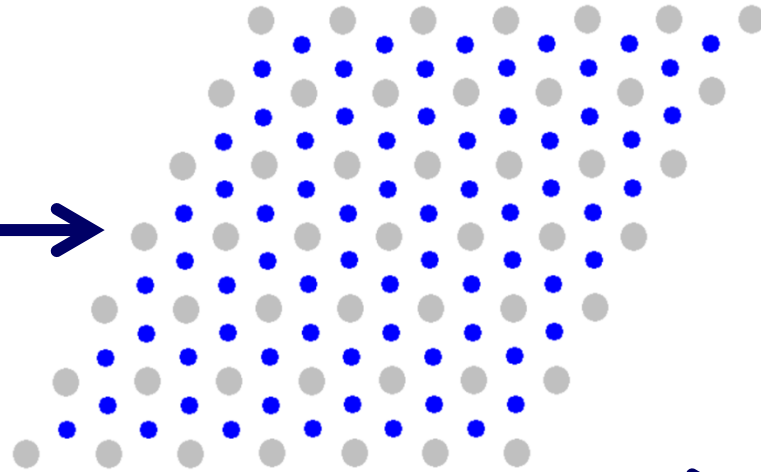
3.1 Плотнейшая упаковка – структуры металлов

Возможны сложные упорядочения

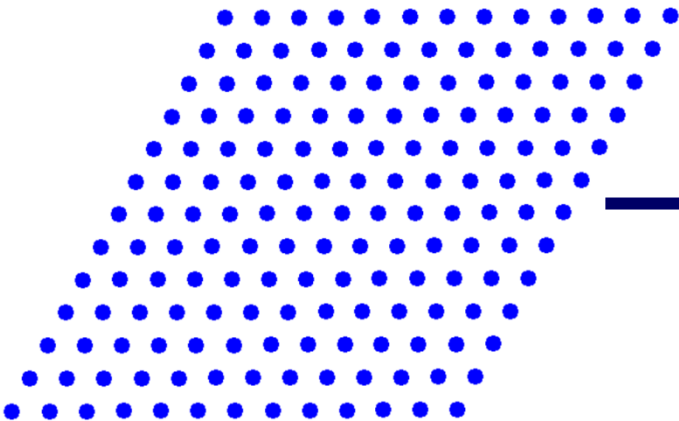
Слой $(\text{Cu})_3$



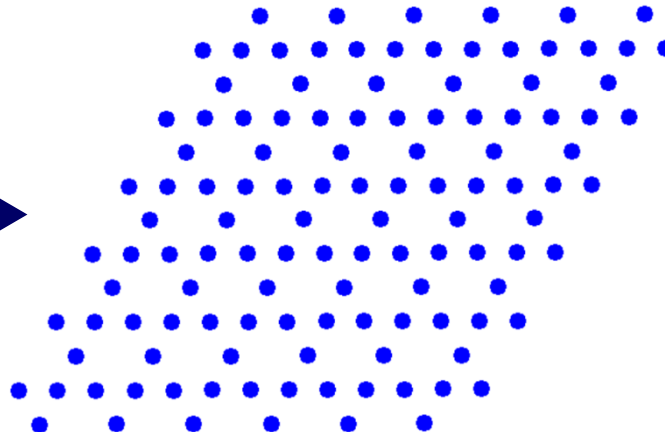
Слой CaCu_2



Слой $(\text{Cu})_4 a(3/2)^{0.5}$



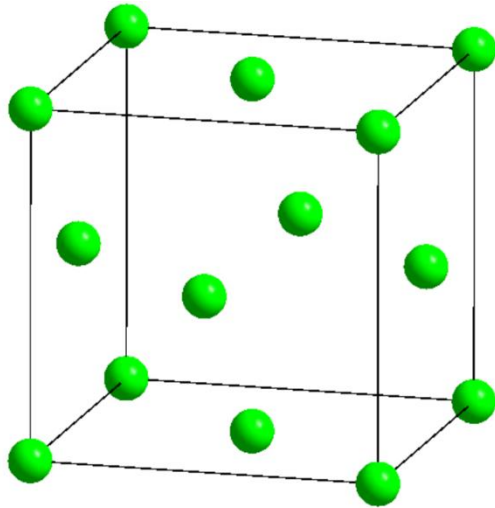
Слой $\square\text{Cu}_3$



CaCu_5

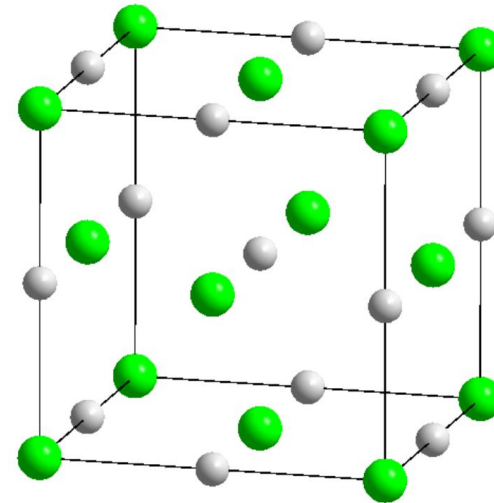
3.1 Плотнейшая упаковка – структуры ионных кристаллов

Упаковка Cl^-



3-х слойная ПШУ

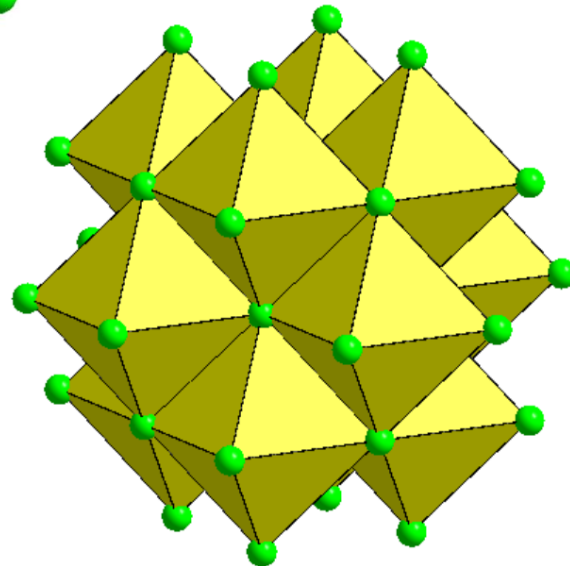
NaCl



Группа $Fm-3m$

Октаэдры NaCl_6
соединены ребрами!

Транзитивная структура

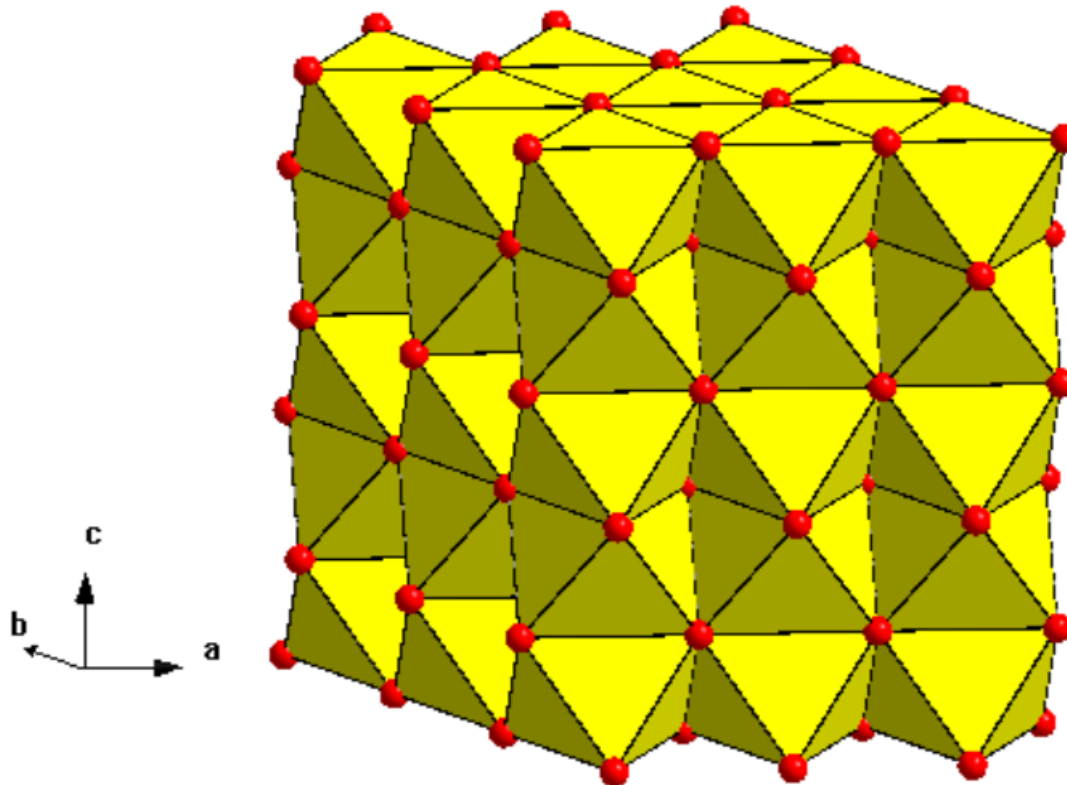


3.1 Плотнейшая упаковка – структуры ионных кристаллов

2-х слойная ПШУ

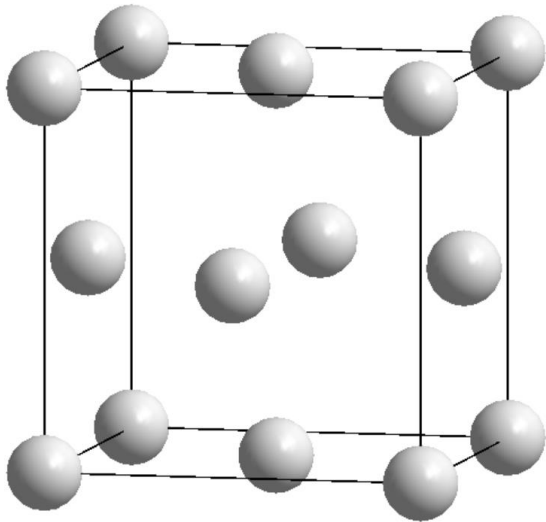
Группа $P6_3/mmc$

Октаэдры $NiAs_6$
соединены ребрами
и гранями

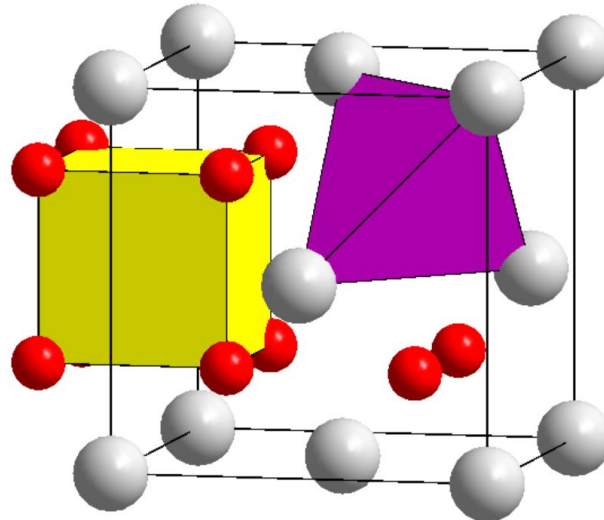
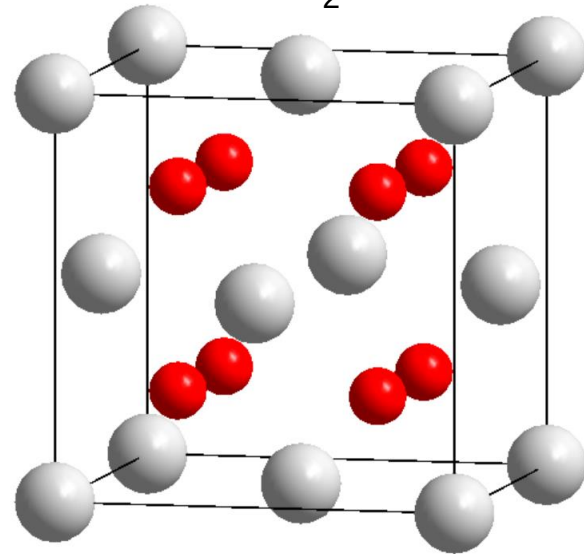


3.1 Плотнейшая упаковка – структуры ионных кристаллов

Упаковка Ca^{2+}



CaF_2

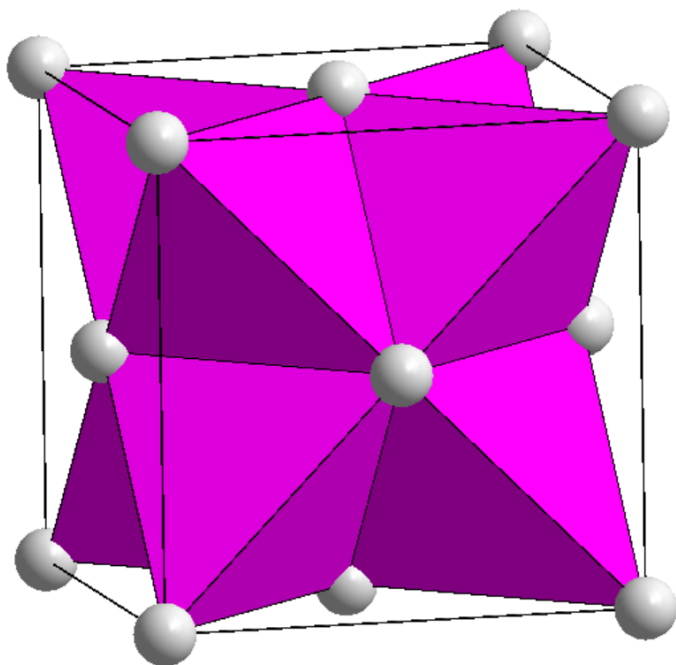


Группа $Fm-3m$

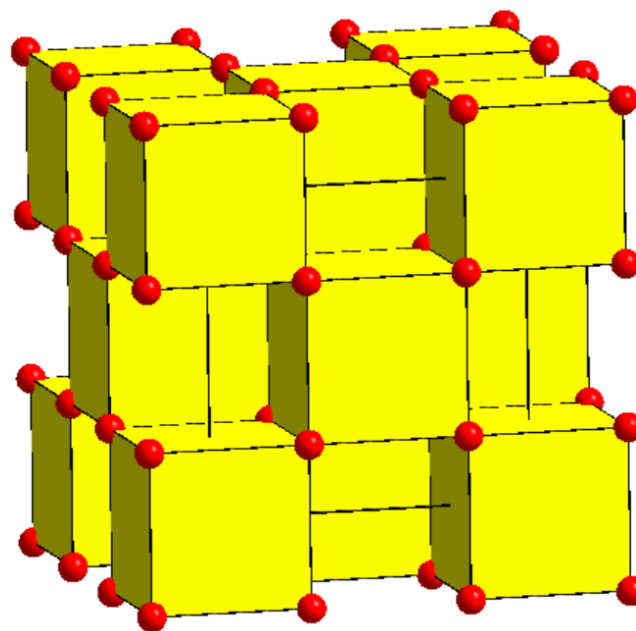
3-х слойная ПШУ

3.1 Плотнейшая упаковка – CaF_2

FCa_4

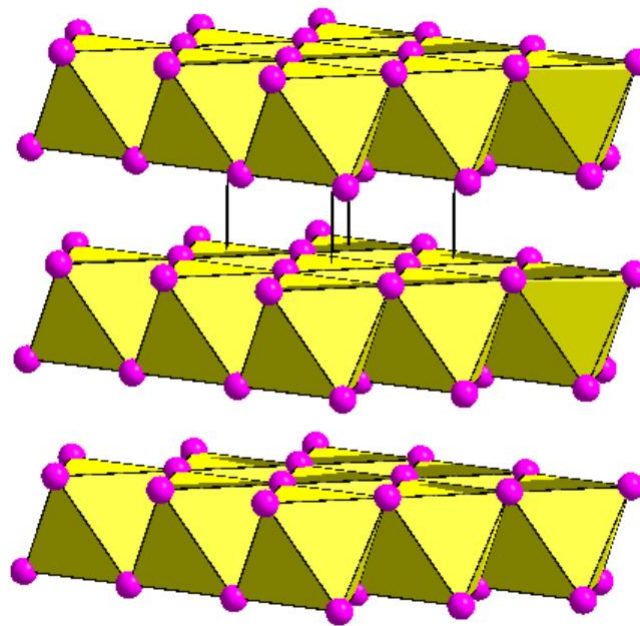
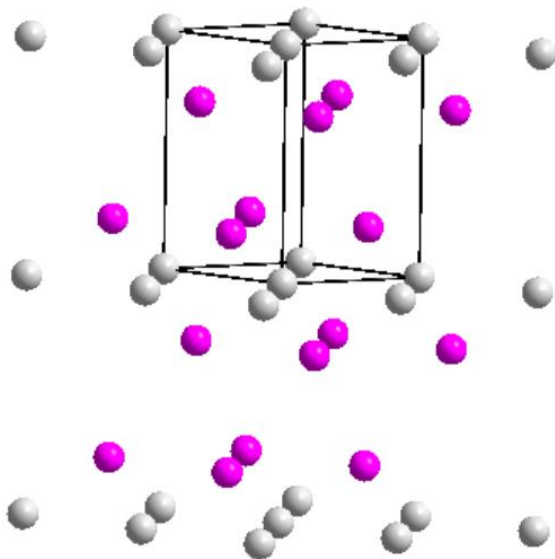
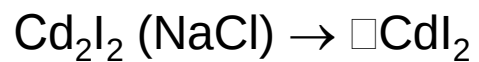


CaF_8



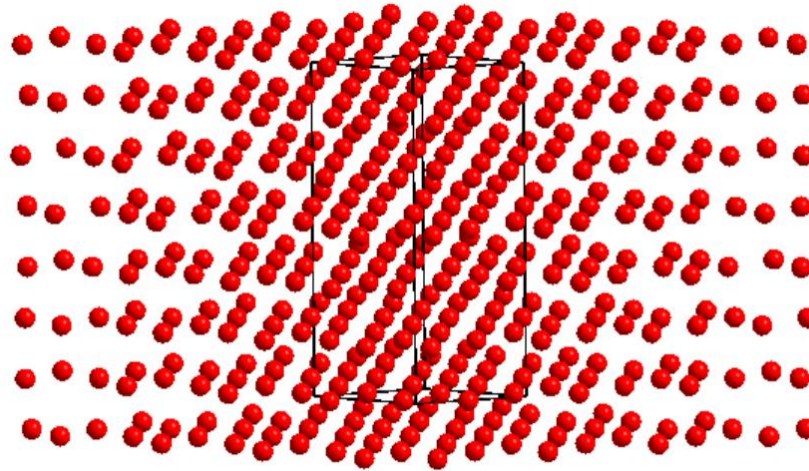
Координационные полиэдры соединены ребрами!

3.1 Плотнейшая упаковка – катионные дефекты



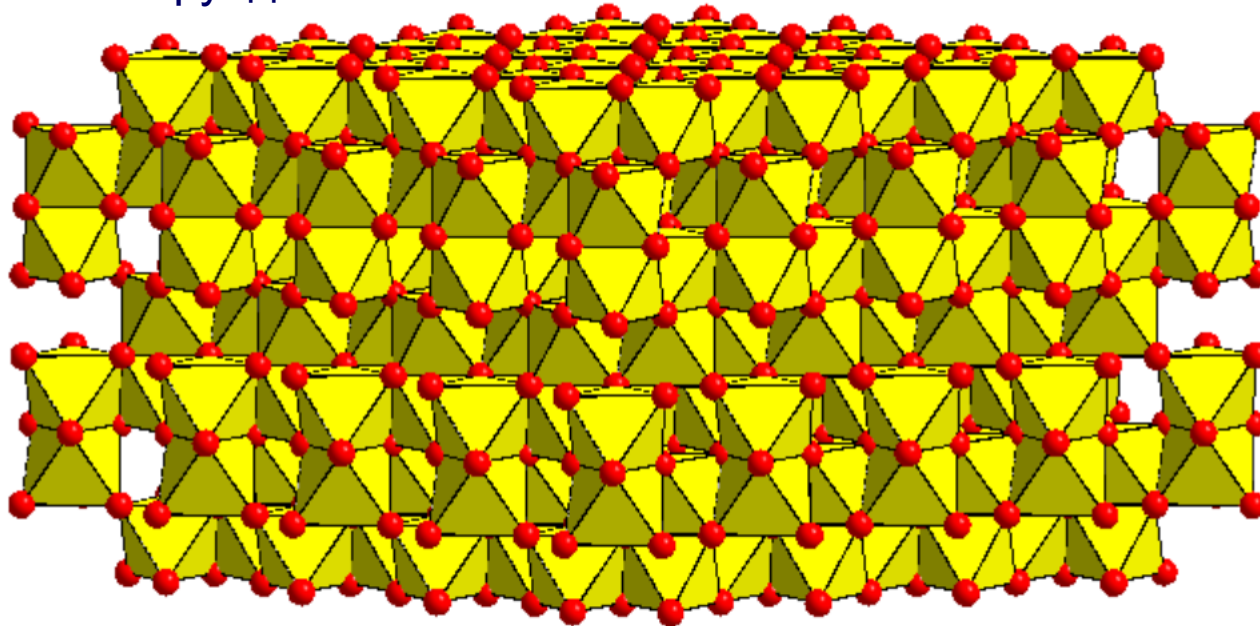
3.1 Плотнейшая упаковка – катионные дефекты

2-х слойная ПШУ O^{2-}



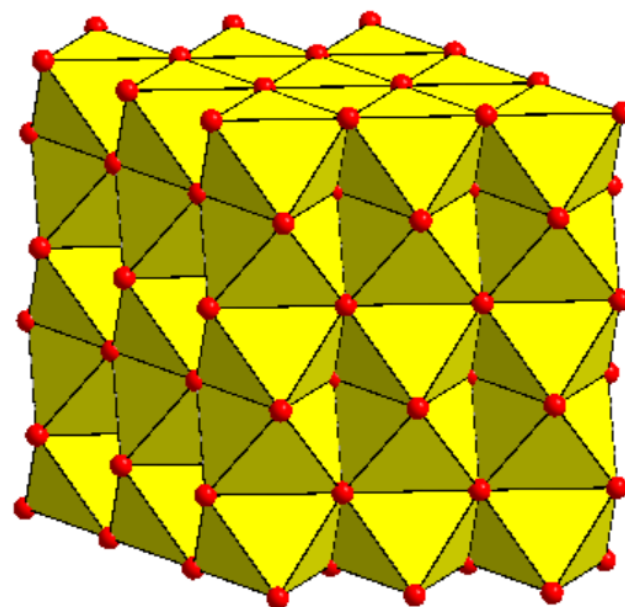
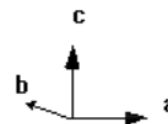
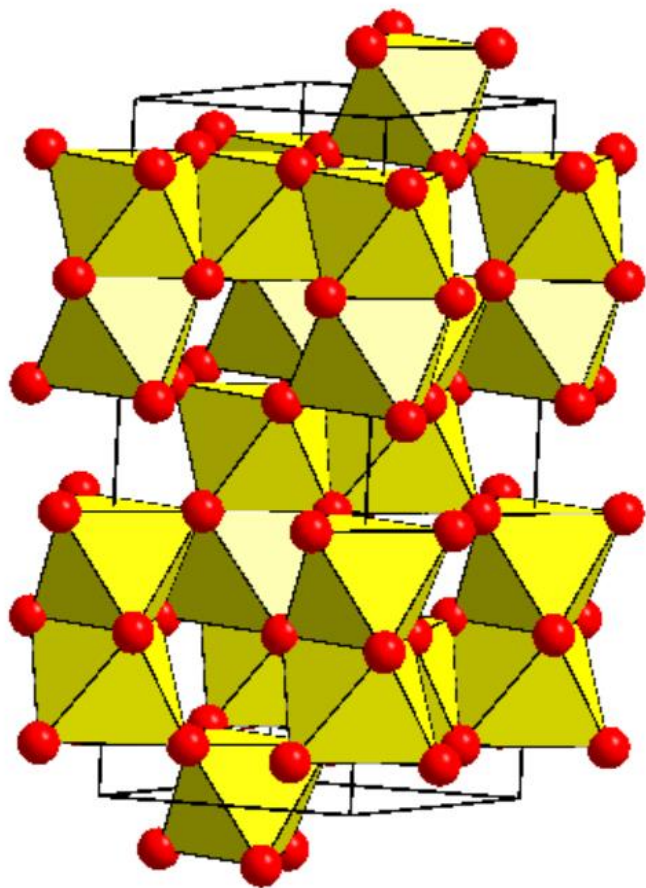
Структурный тип - корунд

Al_2O_3
(*R-3c*)



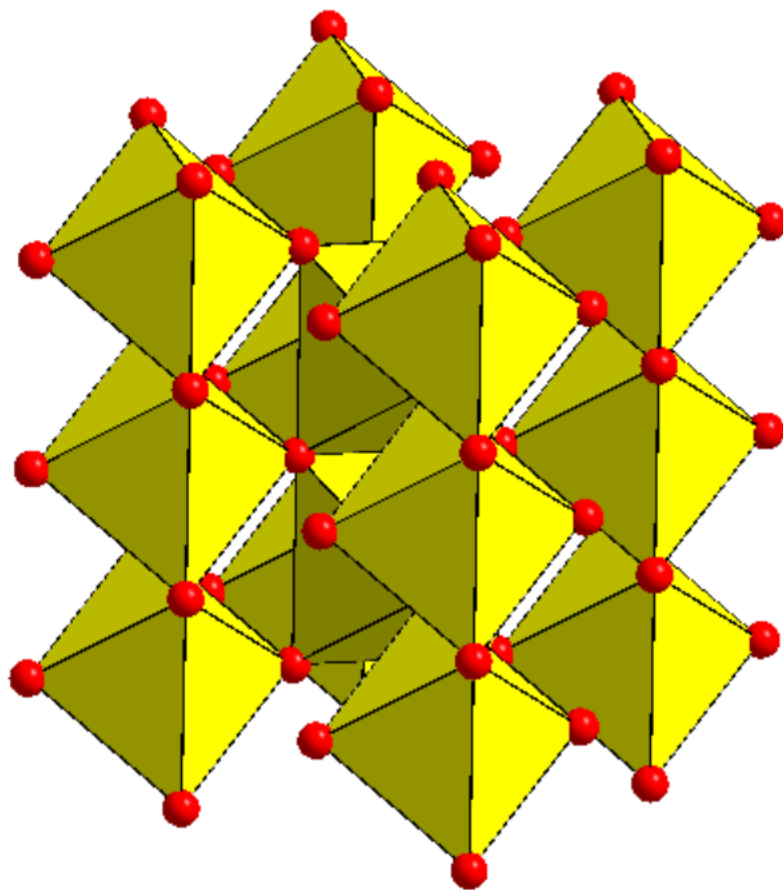
3.1 Плотнейшая упаковка – катионные дефекты

Корунд vs. NiAs



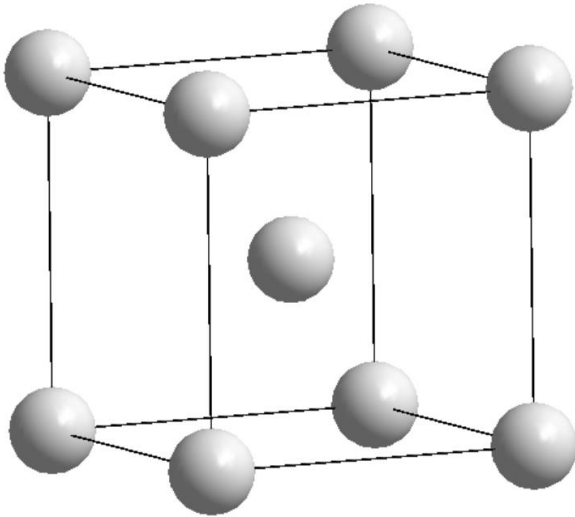
3.2 Структуры, далекие от плотнейшей упаковки

TiO_2
 $P4_2/mnm$

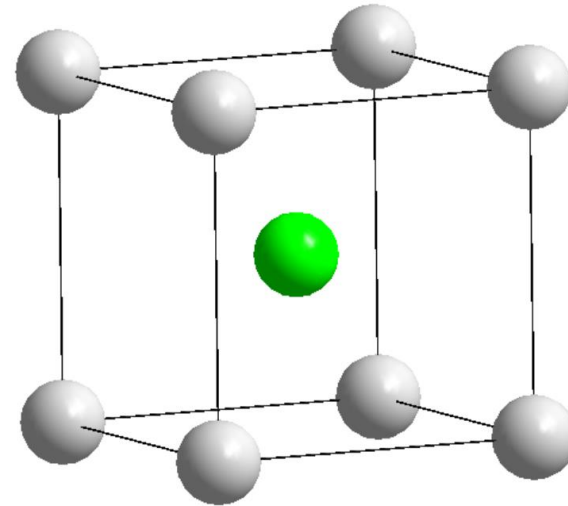


3.3 Плотная кладка

α -Fe ($Im-3m$)

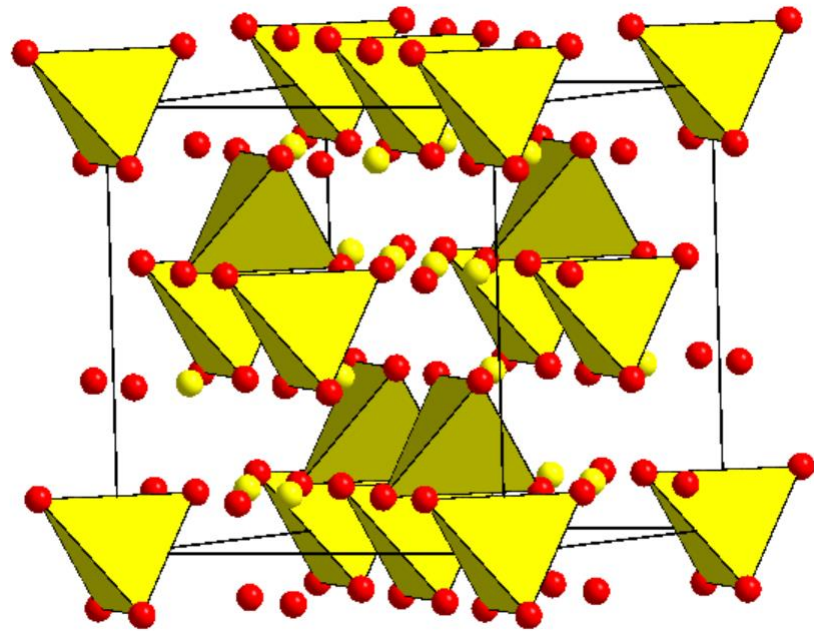
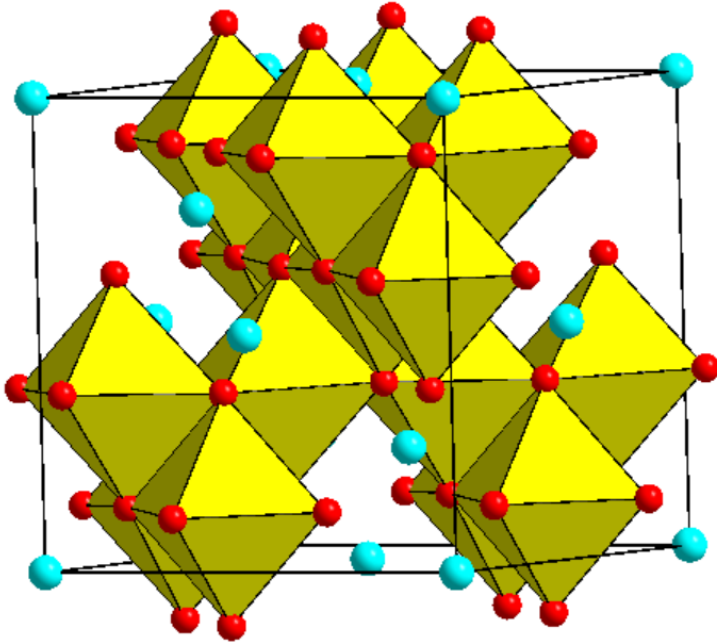


CsCl ($Pm-3m$)



4. Тройные соединения

Структурный тип шпинели AB_2O_4 : $MgAl_2O_4$
3-х слойная ПШУ. $Fd-3m$



4. Тройные соединения

Структурный тип перовскита ABO_3 : $CaTiO_3$

