

Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика

•1. Элементы кристаллохимии

- Атомная структура кристаллов и типы химических связей в кристаллах

- Классификация твердых тел по типам связи. Металлы и диэлектрики.
- Ионные кристаллы, основные свойства.
- Ковалентные кристаллы, основные свойства. Ковалентная связь в молекуле водорода. Модель Гайтлера и Лондона.

Гибридизация атомных орбиталей. sp -, sp^2 -, sp^3 - гибридизация.

- Молекулярные кристаллы. Основные свойства. Силы Ван-дер-Ваальса.

- Кристаллы с водородными связями.

- Кристаллы с промежуточным типом связи.

- Энергия связи кристаллов.

- Энергия решетки ионных кристаллов.

- Кулоновское взаимодействие. Постоянная Маделунга.

- Геометрическая теория структуры кристаллов

- Внешняя форма кристаллов. Законы внешней огранки. Закон постоянства углов.

- Закон целых чисел в кристаллографии. Кристаллографические символы.

- Формы кристаллических многогранников. Простые формы.

- Факторы, определяющие структуру кристаллов

- Геометрические закономерности атомного строения кристаллов. Кристаллохимические радиусы: эффективные радиусы атомов и ионов. Координационное число и координационный многогранник – полиэдр. Структурные группировки, гомодесмические и гетеродесмические кристаллы. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров.

- Геометрические пределы устойчивости структур. Принцип максимального заполнения пространства, связь координации с размерами атомов.

- Факторы, определяющие структуру кристаллов (Правило Гольдшмидта).

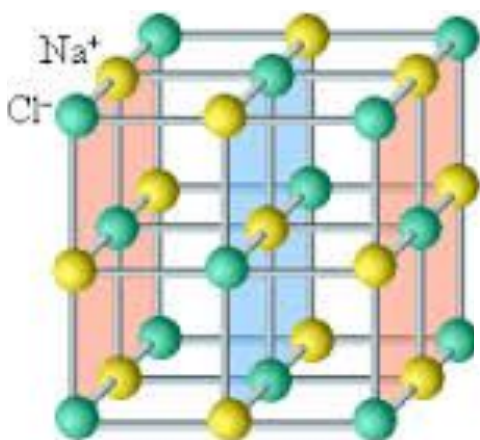
- Плотнейшие шаровые упаковки. Кубическая и гексагональные упаковки.

- Слоистые структуры. Плотнейшие атомные упаковки: плотноупакованный слой одинаковых атомов (двухслойная, трехслойная, многослойная) . Точечная и пространственная симметрия, коэффициент упаковки, тип и характер сцепления.

- Основные структурные типы

Структура меди, вольфрама, каменной соли, алмаза, графита, цинковой обманки, вюрцита, флюорита, рутила, перовскита, кремнезема, ...

Энергия связи кристаллов. Ионная модель, постоянная Маделунга.



M^{z+} и X^{z-}

Слой из 6 ионов на расстоянии $R\sqrt{1} = a/2$

Слой из 12 ионов на расстоянии $R\sqrt{2}$

Слой из 8 ионов на расстоянии $R\sqrt{3}$...

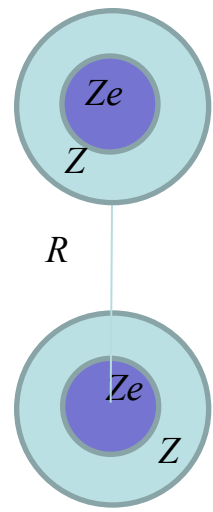
$$\frac{z^2 e^2}{R^2}; \quad - \frac{z^2 e^2}{R}$$

$$\varphi = - \frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

Постоянная Маделунга зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода (межатомного расстояния).

Константы Маделунга некоторых структурных типов соединений M^+X^-

Структурный тип	Координационное число и полиэдры	A
CsCl куб.	8, куб	1,7627
NaCl куб.	6, октаэдр	1,7476
NiAs гекс. $c/a = 1,30$	6, октаэдр и тригональная призма	1,665
ZnS куб.	4, тетраэдр	1,6380
PtS тетр. $c/a = 1$	4, плоский квадрат	1,605

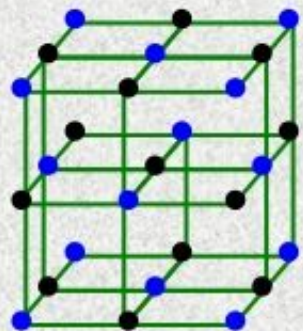


$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}$$

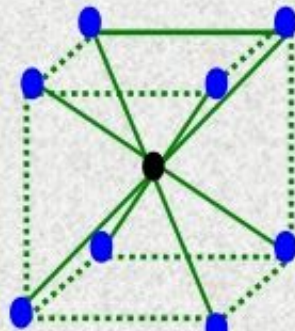
$$U_{B-L} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right); \quad U_{B-M} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

$$U = e^2 \left[\frac{Z^2}{R} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Z}{|R - r_i^{(1)}|} + \frac{Z}{r_i^{(2)}} \right) + \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{|r_i^{(1)} - r_j^{(2)}|} \right]$$

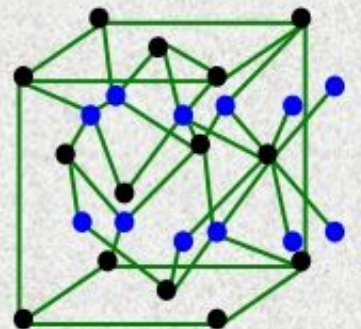
Энергия связи кристаллов. Ионная модель, постоянная Маделунга.



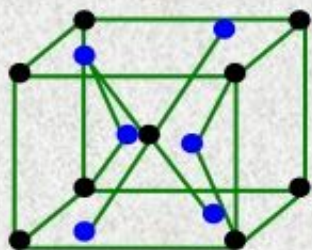
NaCl



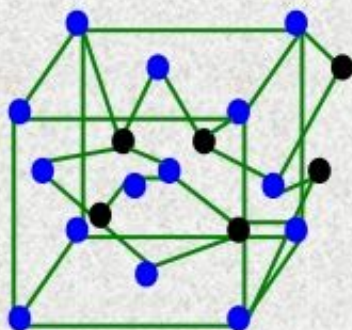
CsCl



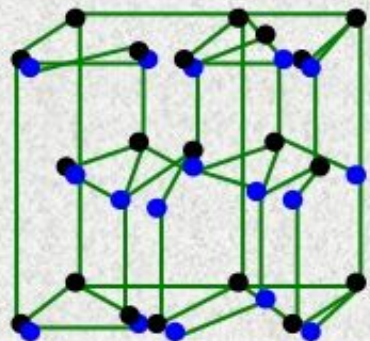
флюорит /CaF₂/



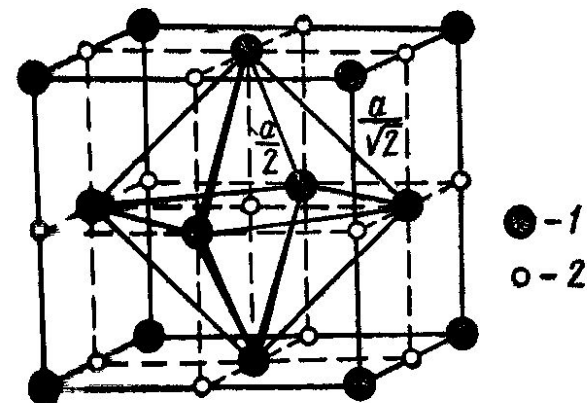
рутил /TiO₂/



цинковая обманка /CaF₂/



вюрцит /ZnS/



$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

Основные типы структур

- Структура кристалла – это конкретное расположение частиц в пространстве. Описывая структуру, надо указывать вид и размер частиц и расстояния между ними. Поскольку многие структуры сходны, часто указывают относительное расположение частиц (атомов или атомных групп) в кристалле, а не абсолютные расстояния между ними. Так появляется понятие – *структурный тип*. Кристаллы, принадлежащие к одному структурному типу, одинаковы с точностью до подобия. Принята следующая классификация по группам структур (Strukturbericht 1913-1938, Leipzig, Akad.Yerl., Structure Reports, Int.Union for Crystallography, с 1939 по настоящее время).

A – элементы;

B – соединения типа AB (например, NaCl, CsI);

C – соединения типа AB_2 (CaF_2 , TiO_2);

D - соединения типа A_nB_m (Al_2O_3);

E – соединения, образованные больше, чем двумя сортами атомов без радикалов или комплексных ионов ($CuFeS$);

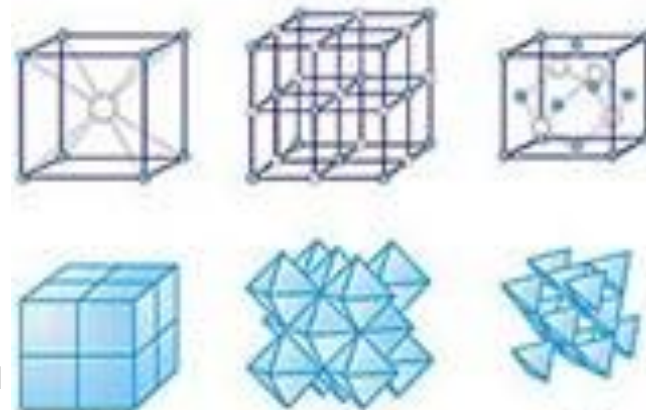
F – структуры соединений с двух- или трехатомными ионами (KCN – роданистый калий, $NaHF_2$);

G – соединения с четырехатомными ионами ($CaCO_3$, $NaClO_3$);

H – соединения с пятиатомными ионами ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaWO_4$);

L – сплавы;

S – силикаты.



Хлорид цезия,
Каменная соль,
Сфалерит.

Разновидности типов внутри группы различаются номерами

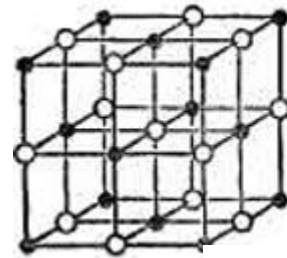
Основные типы структур

Понятие структурный тип — один из критериев сходства или различия строения кристаллов. Обычно структурный тип относят к названию одного из веществ, кристаллизующихся в нём.

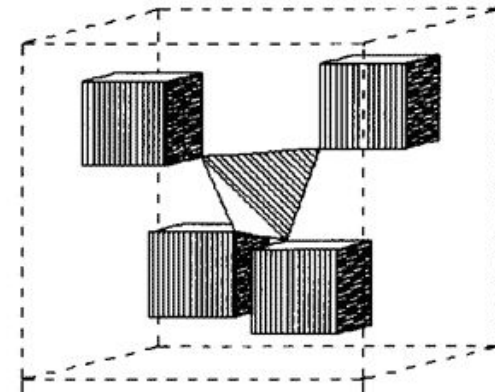
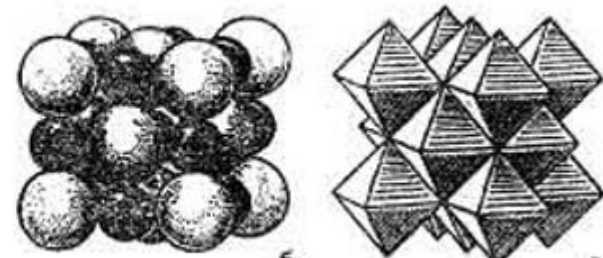
Структурный тип в кристаллографии определяет относительное расположение частиц (атомов или атомных групп) в кристалле, без указаний абсолютных расстояний между ними. Чтобы описать конкретную структуру, надо указать структурный тип и параметры структуры.

Структурный тип характеризуется:

- 1) определенной *пространственной группой симметрии* и формой ячейки Бравэ;
- 2) определенным набором *правильных систем точек* (связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными);
- 3) определенными КЧ, формой и взаимным расположением *координационных полиэдров*.



NaCl

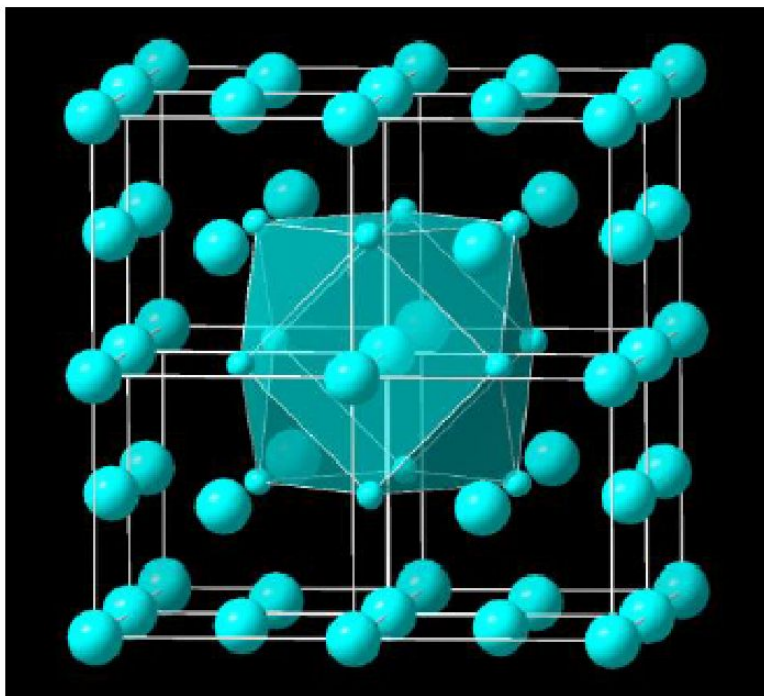


Структура торанита ThO_2
(тип флюорита)
Th – куб, O – тетраэдр

К важнейшим и распространенным структурным типам относятся:

- структура меди (тип A1), структура вольфрама (тип A2),
- структура магния (тип A3), структура алмаза (тип A4),
- структура графита (тип A9), структура каменной соли (тип B1),
- структура перовскита (тип E2), структура шпинели (тип H11).

Структура меди Cu_4 (A1)

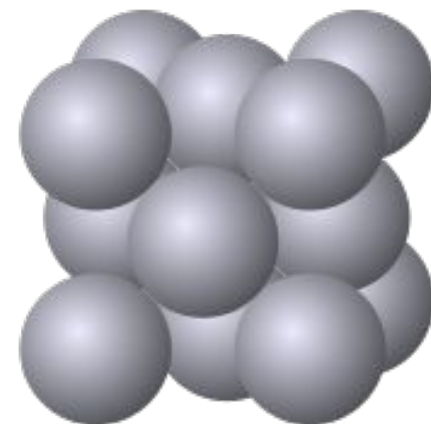


Formula sum Cu_4
Formula weight 254.18
Crystal system cubic
Space group $Fm\bar{3}m$
(no. 225) O_h^5
Unit cell $a = 3.6150 \text{ \AA}$
Cell volume 47.24 \AA^3
Pearson code cF4
Formula type X

Atomic coordinates

Atom	Wyck.	x	y	z
Cu_1^{+0}	4a	0	0	0

Кубическая трехслойная шаровая упаковка



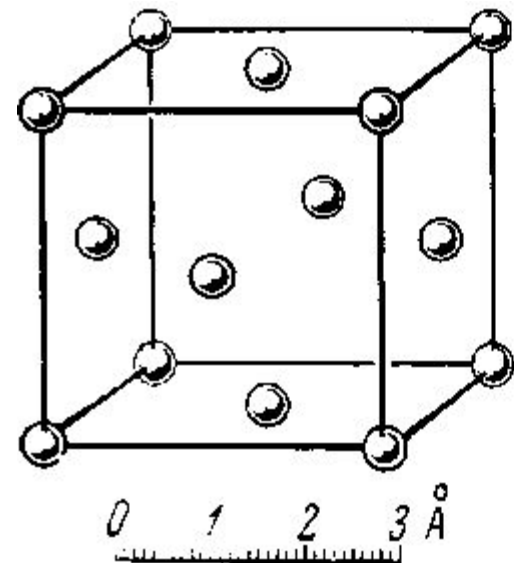
Кч = 12
координационный полиэдр — кубооктаэдр.

Формульный вес – сумма атомных весов всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого элемента в формуле.

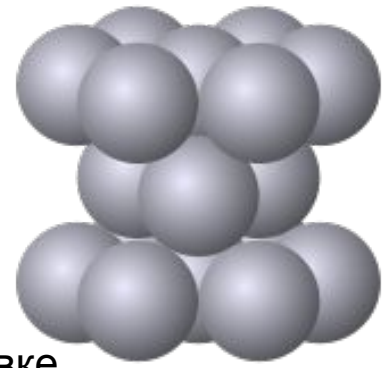
Символ Пирсона - первые две буквы указывают решетку Бравэ, при этом первая строчная буква указывает класс кристалла (или сингонию: а - триклинная, m – моноклинная, o - орторомбическая, t - тетрагональная, h – гексагональная, ромбоэдрическая, c - кубическая), а вторая заглавная буква тип решётки. Число указывает на количество атомов в элементарной ячейке.

Структура меди (тип А1)

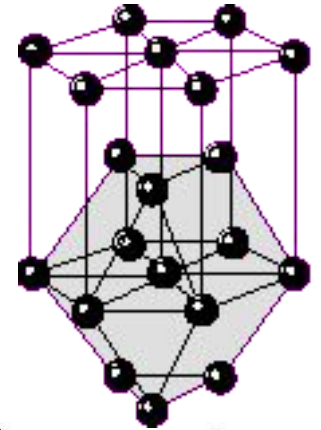
- В структурном типе меди кристаллизуются очень многин металлы: золото, серебро, никель, алюминий, кальций, торий, свинец, α -кобальт, и др. Этой структурой обладают также интерметаллические соединения AuSb , Au_2Bi , Au_2Pb , Cu_2Mg , Bi_2K , ZrH . В структуре имеется одно правильная система точек с кратностью 4. Поэтому базис, т.е. Координаты всех атомов в ячейке (000) , $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.



Структура магния (тип А3)

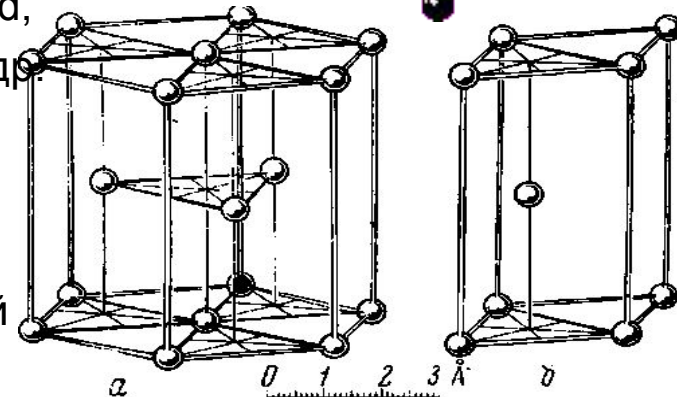


Этот структурный тип обладает гексагональной элементарной ячейкой, пространственная группа $P6_3/mmc$ (№ 194), $D6_h^4$ по Шёнфлису). $Z = 6$. Символ Пирсона $hP2$. Расположение атомов в структурном типе магния соответствует гексагональной (двухслойной) плотнейшей шаровой упаковке. Все атомы при этом однотипны. К.ч. = 12, координационный полиэдр — гексагональный кубооктаэдр. В идеализированной плотнейшей гексагональной упаковке отношение параметров элементарной ячейки $c/a = 1,633$. Элементарная ячейка построена на трех трансляциях.



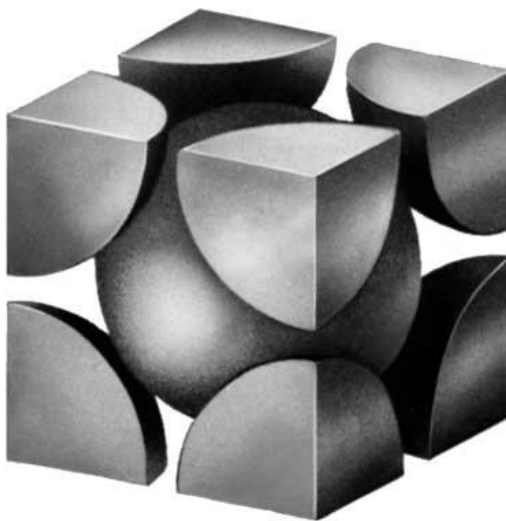
Элементарную ячейку можно разделить плоскостью симметрии на две тригональные призмы, $Z = 2$.

В структурном типе магния кристаллизуются гексагональные металлы: кадмий, бериллий, таллий, титан, никель, хром и др. Эта структура также характерна для интерметаллических соединений $AgCd$, $AgCd_3$, $AuCd$, $AuCd_3$, $CuCd_3$, $AgZn_3$, $AuZn_3$, $NiMo$, TiH , W_2C и др.

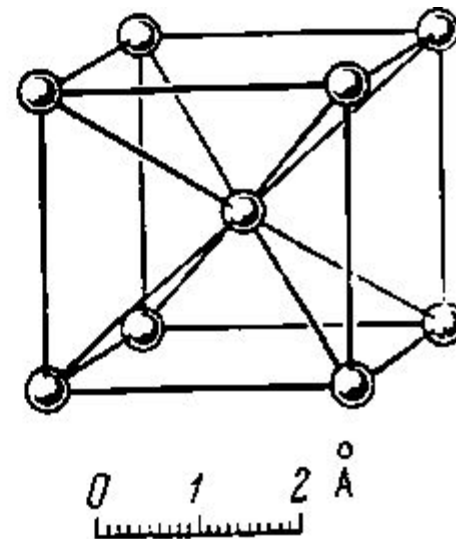


Кристаллы металлов с плотно упакованной гексагональной структурой легче всего деформируются по плоскостям (0001) и направлениям, соответствующим наиболее плотной упаковке атомов.

Структура вольфрама W (A2)

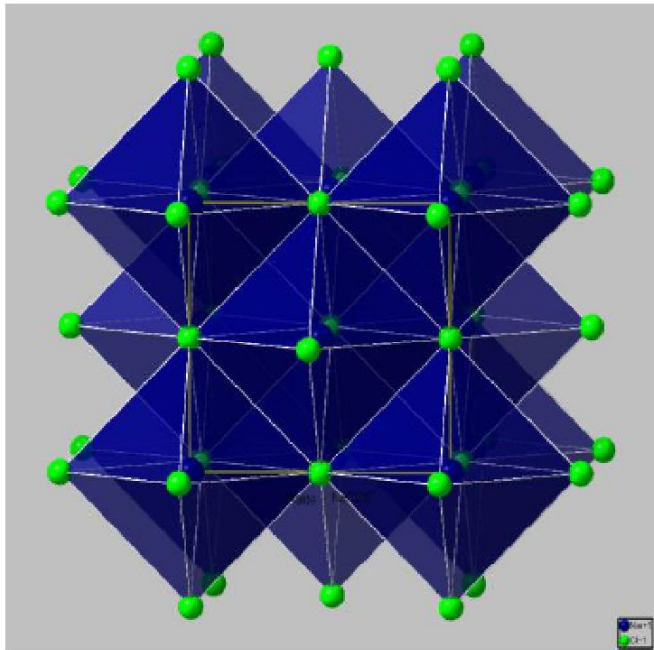


Объемно-центрированная кубическая ячейка ($a_0 = 3.16 \text{ \AA}$).
Пространственная группа вольфрама $Im\bar{3}m$, КЧ = 8.
На одну ячейку приходится 2 атома.
ОЦК-структура не является плотнейшей упаковкой атомов.
Коэффициент компактности равен 0.68.



К структурному типу вольфрама (тип ОЦК-металлов) относятся тугоплавкие металлы: хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал, α -кобальт, α -железо, титан, цирконий, гафний, щелочные элементы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий, щелочноземельные — кальций, стронций, барий, актиниды — уран, нептуний, плутоний. Из интерметаллических соединений в ОЦК-структуре кристаллизуются $AgZn$, Cu_3Al , $CoAl$, Cu_5Sn , $LiAg$, $LiAl$, TaH и др.

Структура NaCl (галит) – каменной соли (B1)



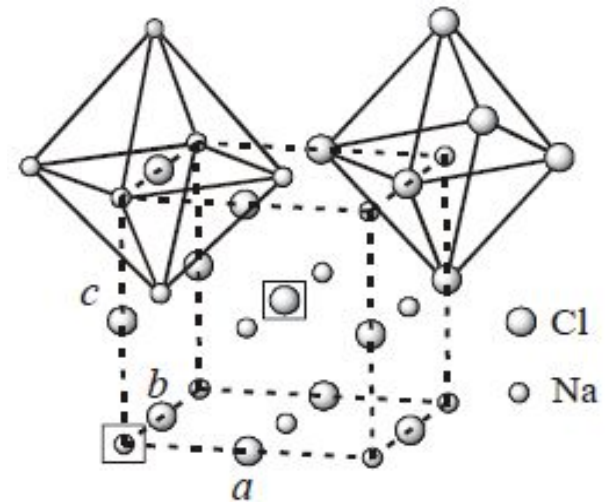
Sodium chloride *Formula* Na Cl

• Crystal data

Formula sum Na Cl
 Crystal system cubic
 Space group $Fm\bar{3}m$ (no.225)
 Unit cell dimensions $a = 5.6250(5)$ E
 Cell volume $179.40(3)$ E³
 Z=4
 Pearson code cF8
 Formula type AX
 Wyckoff sequence ba

• Atomic coordinates

Atom	Wyck.	x	y	z
Na ₁ ⁺¹	4a	0	0	0
Cl ₁ ⁻¹	4b	½	½	½



катионы: $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

анионы: $\frac{1}{2}\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

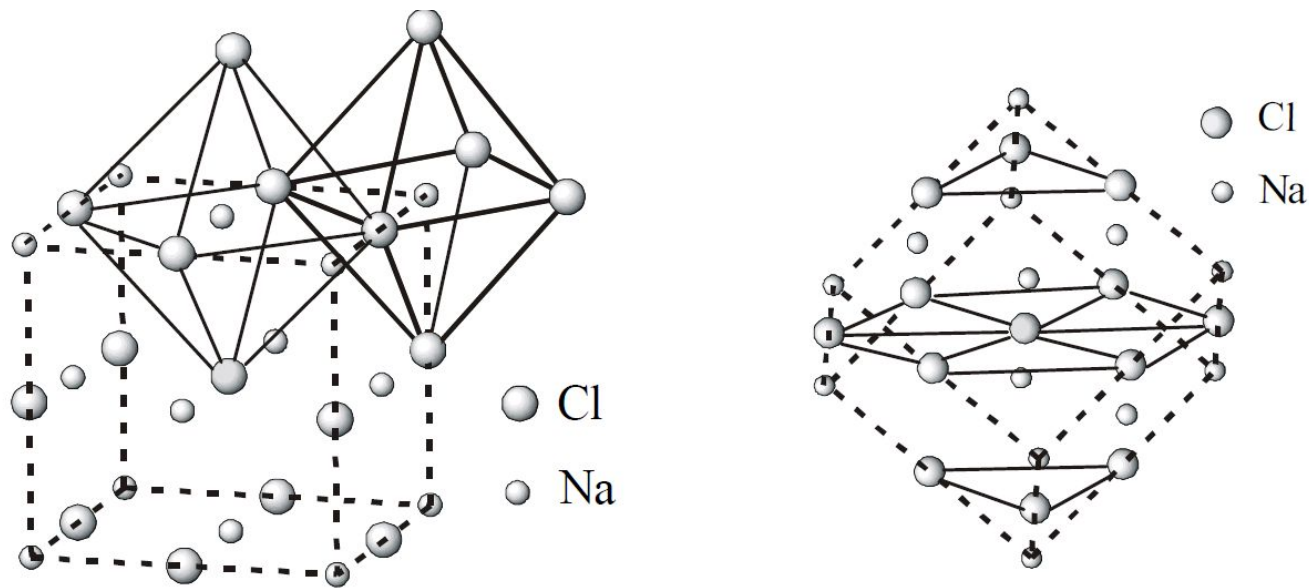
Структуру типа NaCl можно описать как две кубические гранецентрированные решетки, сдвинутые одна относительно другой так, что узел одной ячейки совпадает с узлом другой ячейки. Структура NaCl характеризуется гранецентрированной F ячейкой Бравэ. В структурном типе галита NaCl и катионы, и анионы расположены по закону кубической плотнейшей упаковки. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

В структуре галита кристаллизуются почти все галогениды щелочных металлов (LiF, LiCl, NaF, RbF, RbCl.), кроме галогенидов цезия, и окислы щелочноземельных элементов (MgO, CaO и др.). Структурой типа NaCl обладают также оксиды переходных элементов TiO, MnO, FeO, NiO, нитриды и карбиды переходных подгрупп Ti и V, галоиды серебра AgCl, AgBr, AgF, сульфиды и селениды свинца и теллура, а также другие полупроводниковые соединения группы AIVBVI (GeTe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe).

Структура NaCl (галит) – каменной соли (B1)

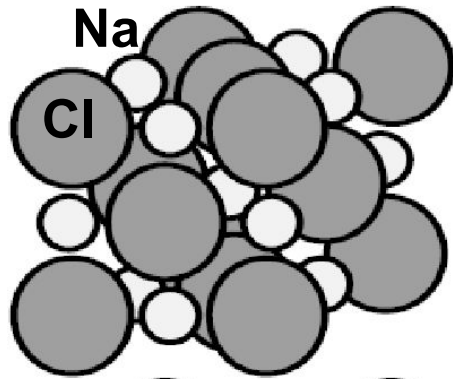
Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. Координационное число NaCl = $ClNa = 6$. координационный многогранник – октаэдр.

Октаэдр удобно принять за структурную единицу при моделировании структурного типа NaCl. Решетка NaCl образована октаэдрами, которые соединены ребрами (каждое ребро принадлежит одновременно двум октаэдрам), что не приводит к полному заполнению имеющегося объема; между соединенными октаэдрами образуются тетраэдрические пустоты.

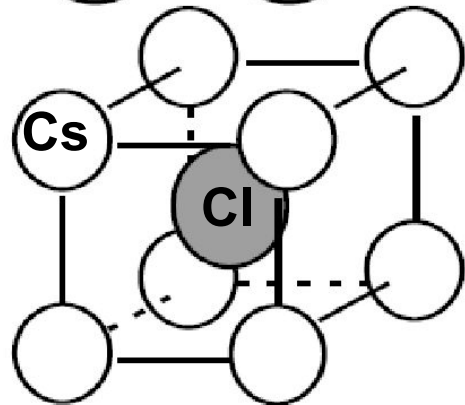


Анионы имеют больший размер, чем катионы ($r_{Na^+} = 1.13 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$), можно рассматривать решетку как образованную из плотнейших слоев анионов хлора, уложенных по принципу кубической плотнейшей упаковки (...ABC...). Слои расположены перпендикулярно оси третьего порядка (любой из четырех, характерных для группы симметрии куба), которая совпадает с объемной диагональю кубической элементарной ячейки. Все октаэдрические пустоты в плотнейшей кубической упаковке анионов хлора заняты катионами натрия.

CsCl и NaCl



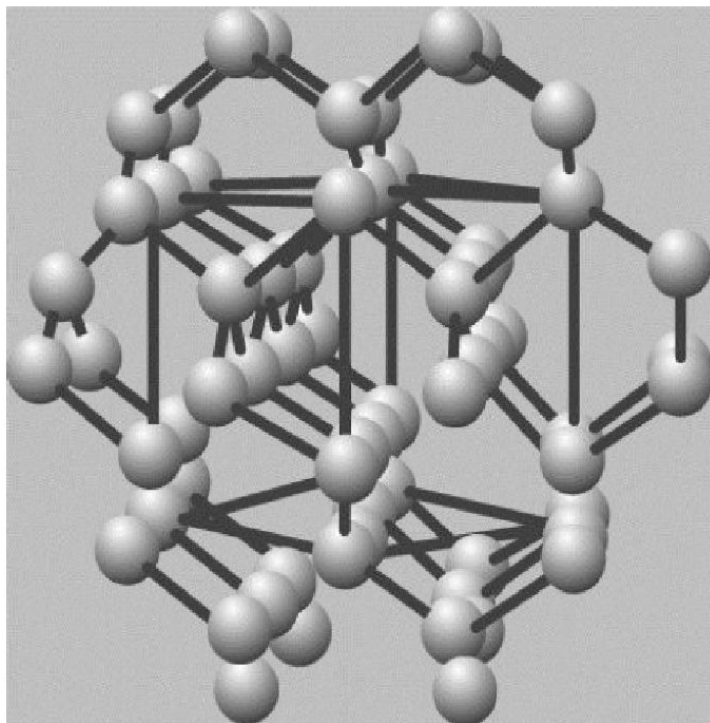
- Кристаллическая структура CsCl — простая кубическая ячейка, базис которой состоит из атома Cs с координатами 0;0;0 и атома Cl с координатами 1/2;1/2;1/2. Элементарная ячейка содержит 1 “молекулу” CsCl.
- Кристаллическая структура NaCl — гранецентрированная кубическая ячейка. Базис состоит из атома Cl с координатами 0;0;0 и атома Na с координатами 1/2;0;0. Элементарная ячейка содержит 4 “молекулы” NaCl.



Параметр элементарной ячейки $a=4.115\text{\AA}$, $Z=1$. Ячейка CsCl не является объемноцентрированной, поскольку в вершинах и в центре куба расположены различные ионы. К.ч. Cs и Cl = 8, координационный полиэдр для обоих ионов - куб. Структуру CsCl нельзя рассматривать как плотноупакованную, т.к. в ней нельзя выделить плотноупакованных слоев. С позиций сочленения полиэдров ее можно рассматривать как кубы, соединенные общими вершинами, ребрами и гранями, причем каждая вершина — общая для восьми, ребро — для четырех, грань — для двух элементарных ячеек. К структурному типу хлорида цезия относятся структуры галогенидов цезия (кроме фторида), некоторых галогенидов таллия и аммония.

АЛМАЗ

германий, кремний, серое олово



- Алмаз, С. Название от греч. "адамас" - непреодолимый (имелась в виду необычайная твердость алмаза). Кристаллизуется из ультраосновной магмы в виде октаэдров при давлениях свыше 10 ГПа и температурах около 2000 °С. Алмаз, вероятно, кристаллизуется из магмы первым на больших глубинах, после чего выносится жидкой магмой к дневной поверхности через жерла гигантских вулканов. Остатки таких вулканических трубок (диатрем), заполненных ультраосновной магмой, подвергшейся выветриванию в течение 140 - 150 млн. лет, находят в наше время в Якутии (Россия) и в ЮАР.

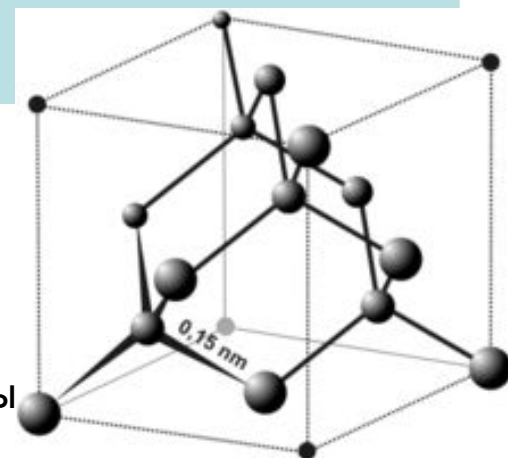
Carbon-Diamond *Formula C*

Crystal data

Formula sum C	
Formula weight	12.01
Crystal system	cubic
Space group <i>Fd-3m</i> (no. 227)	
Unit cell <i>a</i> = 3.5625(0) Å	
Cell volume 45.21(0) Å ³	
<i>Z</i> 8	
Density, calculated	3.529 g/cm ³
Pearson code	cF8
Formula type N	
Wyckoff sequence	a

• Atomic coordinates

• Atom	Wyck.	X	y	z
• C ₁ ⁺⁰	8a	0	0	



Тип ячейки Браве — гранецентрированная кубическая. Атомы углерода занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов, на которые можно разбить куб, причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке. Каждый атом окружен четырьмя такими же атомами, располагающимися по вершинам тетраэдра. На одну элементарную ячейку приходится восемь атомов. Пространственная группа структуры алмаза *Fd3m*.

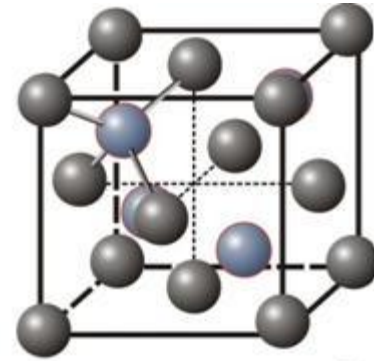
АЛМАЗ

Все атомы в структуре алмаза относятся к одной правильной системе точек.

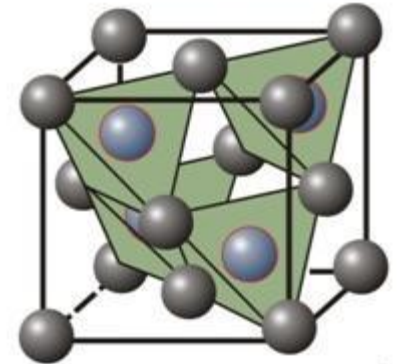
В алмазе атомы углерода для наглядности удобно разделить на два «сорта». Первый «сорт» представлен атомами, находящимися в узлах гранцентрированной кубической ячейки (серые). Эти атомы уложены по мотиву плотнейшей кубической упаковки. Второй «сорт» атомов углерода занимает положение половины тетраэдрических пустот (голубые). Пустоты заполнены так, что все тетраэдры в структуре алмаза ориентированы параллельно друг другу.

КЧ атомов обоих «сортов» равно 4. Связь между атомами ковалентная. В структуре алмаза параллельно $\{111\}$ можно выделить гофрированные слои, в которых каждый атом связан с тремя другими атомами, в то время как имеет только одну связь с атомом в соседнем слое. Этим можно объяснить совершенную спайность алмаза по $\{111\}$.

Коэффициент компактности решетки алмаза равен 0.34, т. е. вдвое меньше, чем у ОЦК. Междоузлия представляют собой тетраэдрические пустоты. Радиус сферы, вписанный в междоузлия велик и близок к радиусу атома $0,885R_{ат}$. Такая рыхлость решетки существенно сказывается на особенностях образования точечных дефектов, растворимости и диффузии примесей в алмазоподобных полупроводниках (Ge и Si).



а

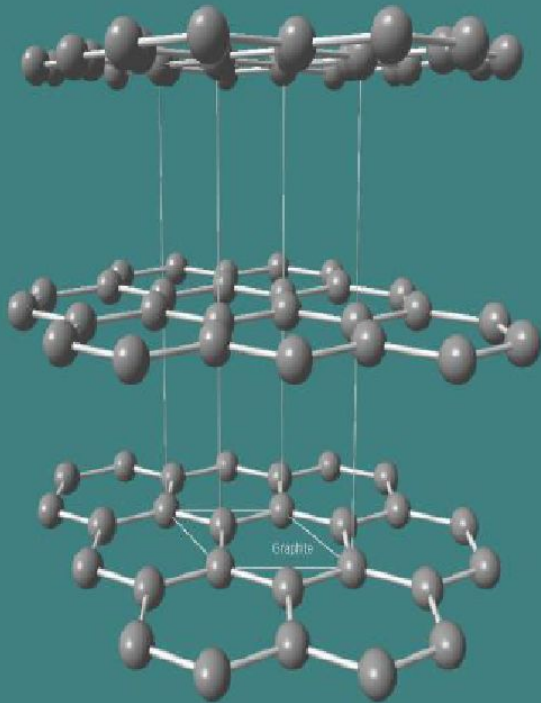


б



в

Структура графита



Carbon - Graphite *Formula* C

Crystal data

Formula sum	C ₂
Formula weight	24.02
Crystal system	hexagonal
Space group	P 63 m c (no. 186)
Unit cell dimensions	a = 2.4700 E c = 6.7900 E
Cell volume	35.88 E3
Z	4
Density, calculated	4.447 g/cm3
Pearson code	hP8
Formula type	N

Atomic coordinates

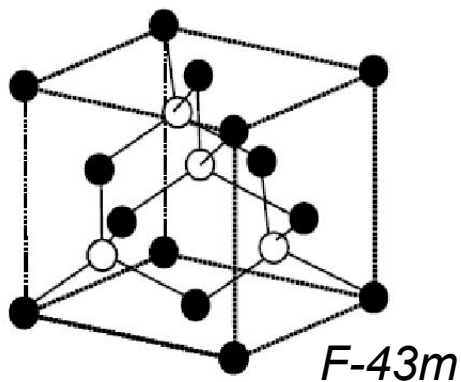
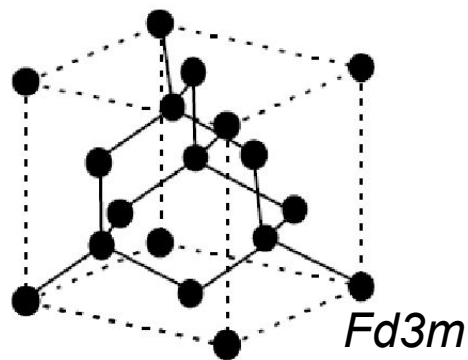
Atom	Wyck.	X	y	z
C ₁ ⁺⁰	2a	0	0	0
C ₂ ⁺⁰	2b	1/3	2/3	0.00500

Графит — гексагональная модификация углерода.

Структура графита слоистая, причем каждый из чередующихся слоев (0001) построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум соседним, точно повторяющим друг друга, на половину большой диагонали гексагона. Структура двухслойная с чередованием слоев,....ABABAB...

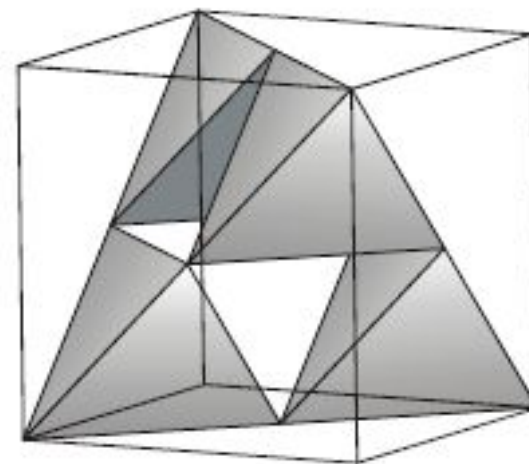
В элементарной ячейке содержатся четыре атома. В структуре графита есть две правильные системы точек с кратностью 2. Пространственная группа структуры графита $P6_3/mmc$ ($c/a = 2.75$). В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек главной оси симметрии.

АЛМАЗ и СФАЛЕРИТ (цинковая обманка)



Структура алмаза. Показана ориентация валентных связей. Координационное число равно четырем, тогда как в ГЦК-решетке — 12.

- Структура цинковой обманки (сульфид цинка) — то же, что и структура алмаза, но базис кубической гранецентрированной решетки состоит в данном случае из двух разных атомов.



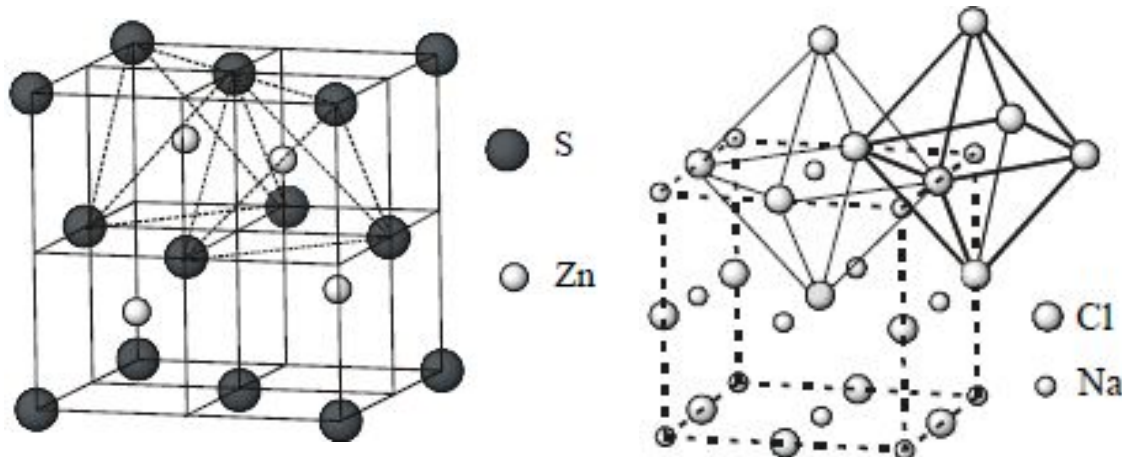
Сингония: кубическая
 Ячейка: гранецентрированная
 Пространственная группа: $F\bar{4}3m$
 Параметры элементарной ячейки: $a=5.43$
 $Z_{Zn} = 4$
 $Z_S = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$
 $KЧ_{Zn/S} = 4$, КП - тетраэдр
 $KЧ_{S/Zn} = 4$, КП - тетраэдр
 Формула: AX; Z = 4
 Координаты анионов: $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.
 Координаты катионов: $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$.

Структура алмаза и сфалерита имеет одну и ту же ГЦК решетку Бравэ, но алмаз относится к голоэдрическому классу кубической сингонии $m3m$, а сфалерит гемиздри $43m$. Соответственно, у алмаза большее богатство наборов симметрично эквивалентных плоскостей и направлений, чем у сфалерита, но значительно меньшая анизотропия физических свойств. Пространственная группа симметрии сфалерита $F43m$ (у алмаза - $Fd3m$). В отличие от алмаза у сфалерита нет центра симметрии, структура полярна.

Сфалерит и хлорид натрия

Структура ZnS может быть представлена плотноупакованными слоями анионов серы, в которой половина тетраэдрических пустот занята меньшими по размеру катионами цинка ($r_{S^{2-}} = 1.84\text{Å}$, $r_{Zn^{2+}} = 0.74\text{Å}$). Тетраэдрические пустоты показаны пунктиром, октаэдрические позиции расположены посередине ребер и в центре объема ячейки.

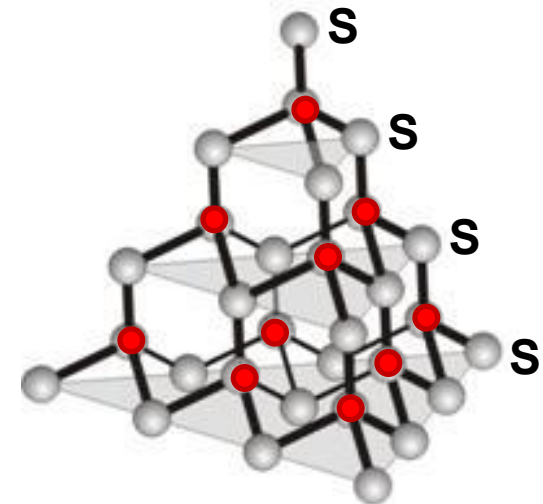
Разделение элементарной ячейки на октанты (или другие многоугольники) облегчает вычисления таких параметров, как длина связи, угол между связями и т.д.



Геометрическая полярность структуры сфалерита хорошо видна из рисунка структуры, особенно если сравнить его с рисунком для алмаза. Двойные слои, параллельные $\{111\}$, в сфалерите состоит как бы из двух подслоев разных ионов-подслоев цинка и подслоев серы. Поэтому плоскости (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, так же как и направления $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ различны по своим физическим свойствам.

Из последовательного рассмотрения структур сфалерита и каменной соли видно, что они принципиально очень близки. Обе эти структуры можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку анионов, в которой пустоты заняты катионами (в NaCl- все октаэдрические пустоты, в сфалерите – половина тетраэдрических пустот).

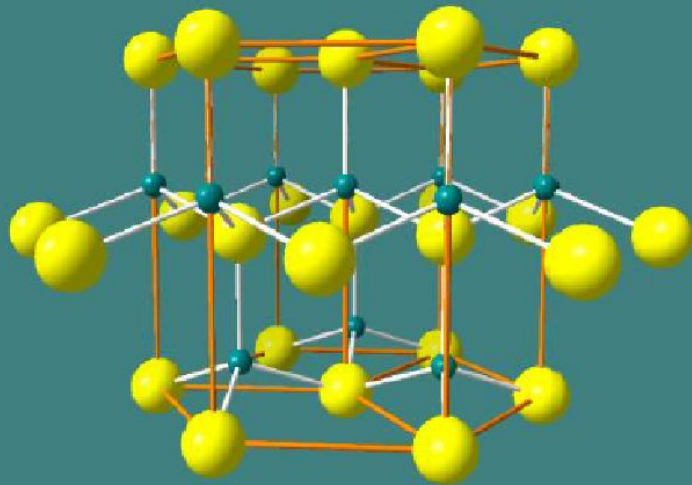
К структурному типу сфалерита принадлежат структуры таких соединений, как CuF, CdSe, BeS, GaP.



Zinc sulfide - Wurtzite - ZnS

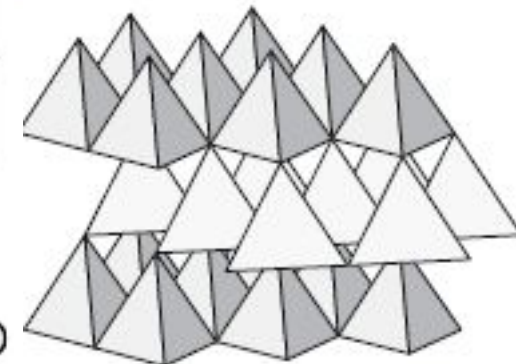
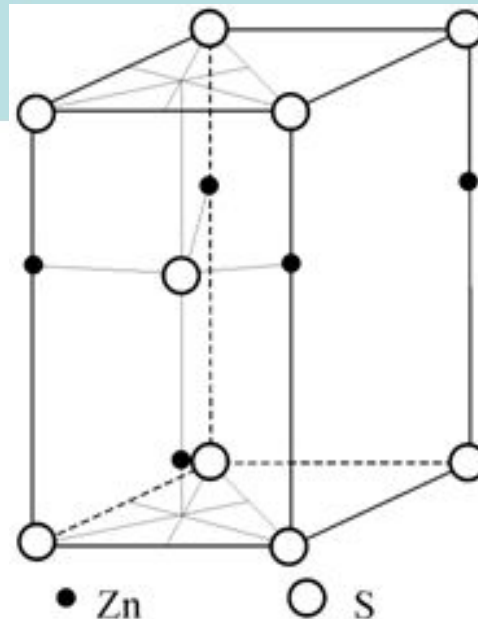
Ионы серы занимают вершины гексагональной призмы, центры ее базисных граней и центры трех тригональных призм, а ионы цинка находятся в тех же трех тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах гексагональной призмы. Плотнейшая упаковка образована параллельными слоями анионов. Катионы находятся между четырьмя анионами на равных расстояниях от них, заполняя половину тетраэдрических пустот.

Сфалерит – низкотемпературная модификация ZnS. При температуре в 1080°C Переходит в гексагональную модификацию - вюрцит.



Zinc sulfide – a ZnS

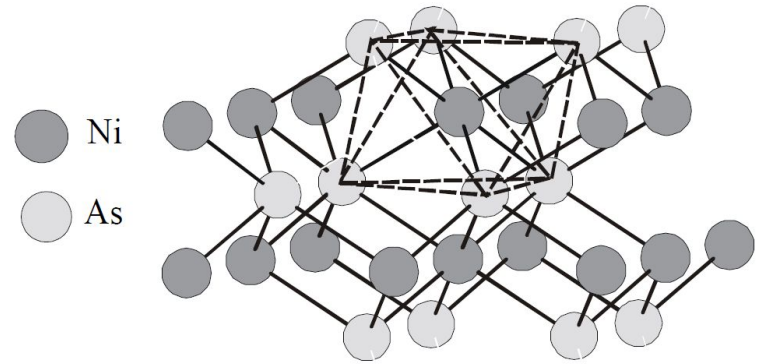
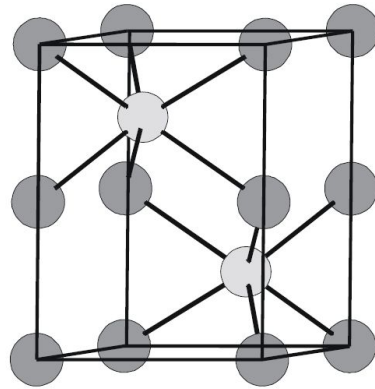
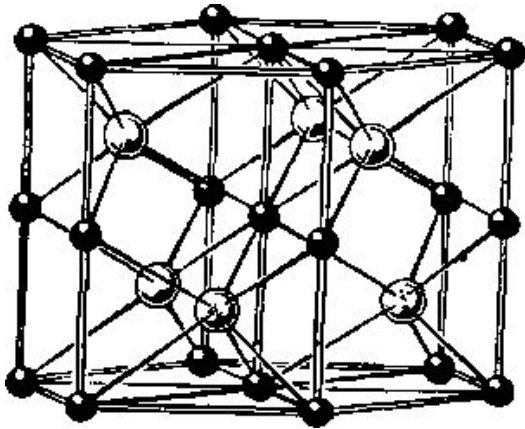
Crystal data				
Formula sum	S Zn			
Crystal system	hexagonal			
Space group	<i>P</i> 63 m c (no. 186)			
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 3.8360 E			
	<i>c</i> = 6.2770 E			
Cell volume	80.00 E3			
Z=2				
Pearson code	hP24			
Formula type	AX			
Wyckoff sequence	d2			
Atomic coordinates				
Atom	Wyck.	X	y	z
Zn ⁺²	2b	1/3	2/3	0
S ⁻²	2b	1/3	2/3	3/8



Структура вюрцита как трехмерный каркас из тетраэдров

Вюрцит принадлежит к классу *6mm*, в котором ось *6* является не только полярным, но и единичным направлением. Поэтому анизотропия физических свойств в кристаллах со структурой вюрцита еще сильнее, чем в сфалерите. Элементарная ячейка вюрцита составлена из двух тригональных призм. Внутри правой из призм нет ионов, а левая призма заполнена: в ней есть еще по одному катиону и аниону на линии, проходящей через центры ее оснований (см. рисунок). На одну элементарную ячейку приходится по два аниона ($8 \cdot 1.8 + 1$) и по два катиона ($4 \cdot 1.4 + 1$). К.ч. Zn = к.ч. S = 4.

Структурный тип никелина NiAs

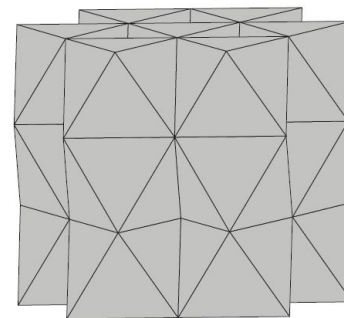


Элементарная ячейка состоит из двух коротких гексагональных призм, составленных основаниями («двухэтажная ячейка»). Атомы мышьяка располагаются во всех шести призмах, по три в каждом этаже, чередуясь с пустыми. Правильные системы точек, занимаемые атомами никеля и мышьяка, не эквивалентны друг другу, федоровская группа симметрии $P6_3/mmc$. Элементарная ячейка содержит два атома никеля $0\ 0\ 0$ и $0\ 0\ 1/2$ и два атома мышьяка $2/3\ 1/3\ 1/4$ и $1/3\ 2/3\ 3/4$.

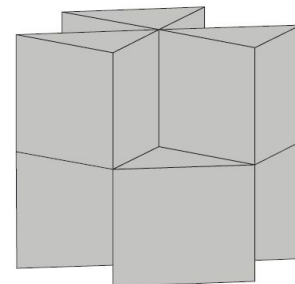
Является гексагональным аналогом структуры хлорида натрия. Для обоих структурных типов характерно полное заполнение октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке. Различие заключается в том, что атомы мышьяка образуют гексагональную, а не кубическую плотнейшую упаковку.

Координационные числа катионов и анионов равны 6, а координационные полиэдры различны: ионов Ni окружены октаэдром, ионы As – тригональной призмой.

Структурный тип арсенида никеля является достаточно распространенным. К нему относятся структуры многих галогенидов и халькогенидов переходных элементов общей формулы MeX .

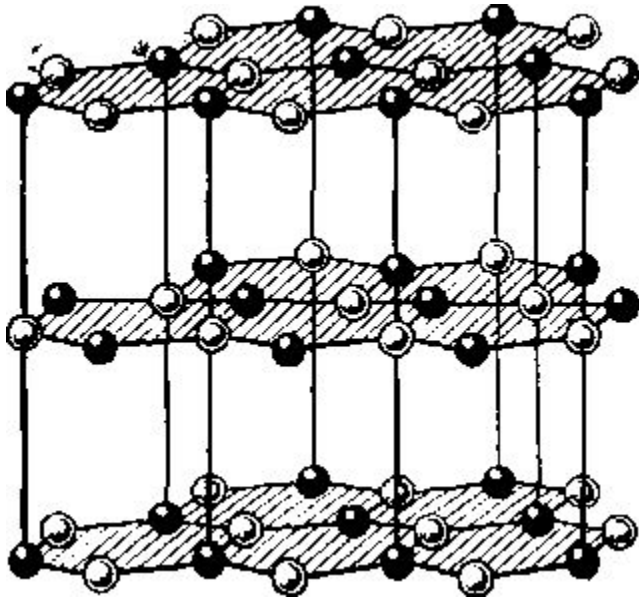


NiAs₆



AsNi₆

Структурный тип нитрида бора BN



Сингония: кубическая

Ячейка: гранецентрированная

Пространственная группа: $F\bar{4}3m$

Параметры элементарной ячейки: $a=5.43$

$$Z_{Zn} = 4$$

$$Z_S = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$$

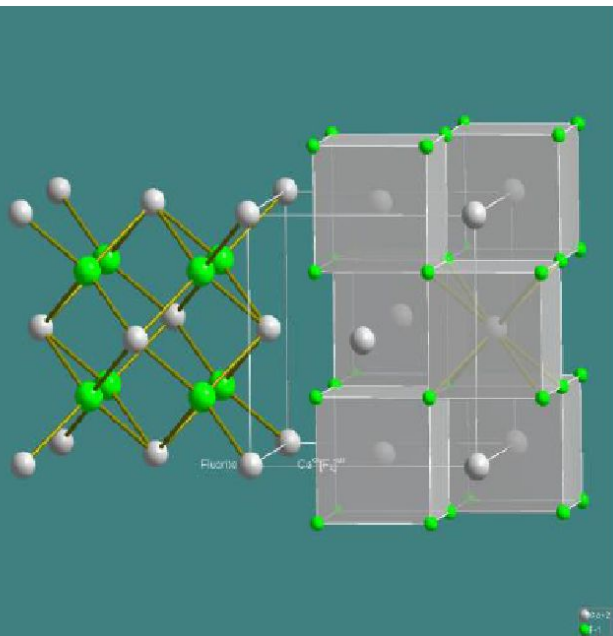
$KЧ_{Zn/S} = 4$, КП - тетраэдр

$KЧ_{S/Zn} = 4$, КП - тетраэдр

Формула: AX; $Z = 4$

Простейшие структуры соединений типа AX_2 и A_2X .

Структура флюорита CaF_2



Calcium fluoride **Formula** CaF_2
Crystal data
Formula sum CaF_2
Crystal system cubic
Space group $Fm\bar{3}m$ (no. 225)
Unit cell dimensions $a = 5.4375(1) \text{ \AA}$
Cell volume $162.1(1) \text{ \AA}^3$
Pearson code $cF12$
Formula type AX_2
Wyckoff sequence ca

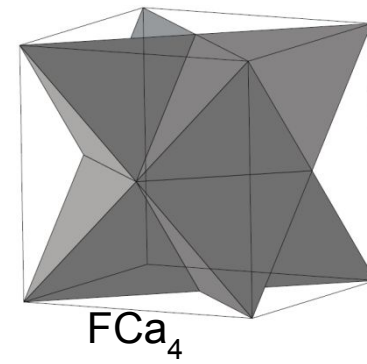
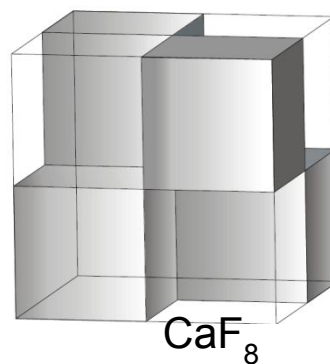
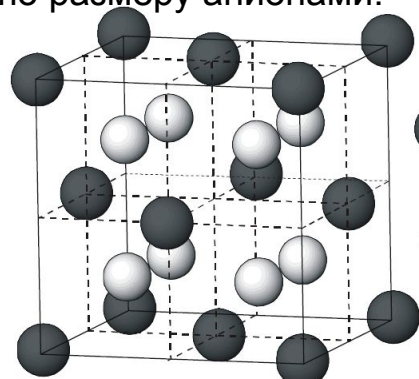
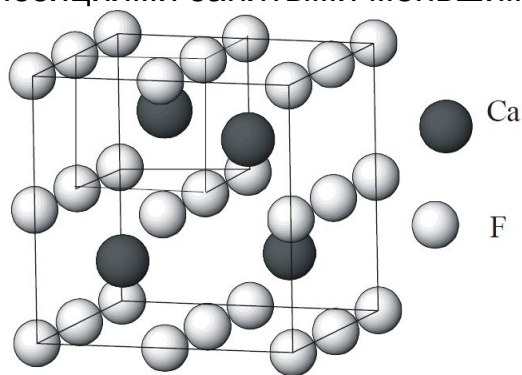
Atomic coordinates

Atom	Wyck.	X	y	z
Ca_1^{+2}	4a	0	0	0
F_1^{-1}	8c	¼	¼	¼

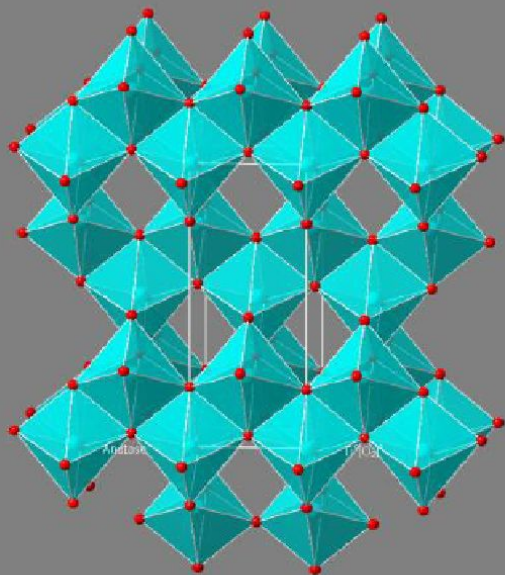
Ионы кальция располагаются по узлам гранцентрированной кубической решетки, ионы фтора — в центрах каждого октанта. К.ч.Са = 8, коорд. многогранник — куб; к.ч.Ф = 4, коорд. многогранник — тетраэдр. Федоровская группа симметрии $Fm\bar{3}m$.

В этом структурном типе кристаллизуется много различных по составу веществ, в частности оксид тория ThO_2 , по которому иногда и называют этот структурный тип. Окислы и сульфиды щелочных металлов — Li_2O , Na_2O , Na_2S и др. — имеют аналогичную структуру, но места, занимаемые в структуре CaF_2 катионами, в этих структурах занимают анионы, и наоборот. Такие пары структурных типов часто называют *антиизоморфными*.

Кубическая плотнейшая упаковка катионов с тетраэдрическими позициями занятыми меньшими по размеру анионами.



Titanium oxide – Anatase -TiO₂



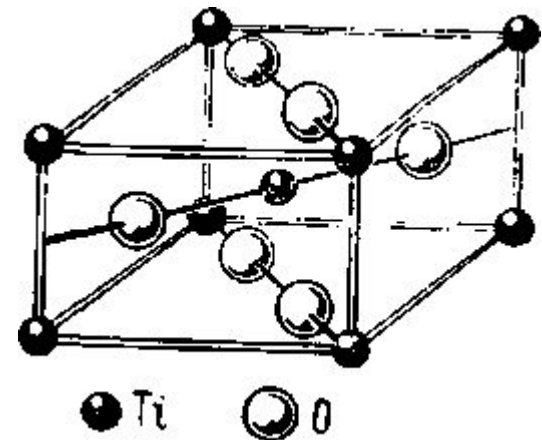
Titanium oxide **Formula** TiO₂

• **Crystal data**

Formula sum TiO₂
Crystal system tetragonal
Space group I4₁/amd (no. 141)
Unit cell a = 3.7845 c = 9.5143
Cell volume 136.30 E3
Z=4
RAll 0.031
Pearson code tI12
Formula type AX2
Wyckoff sequence ea

Atomic coordinates

Atom	Wyck.	x	y	z
Ti ⁺⁴	4a	0	0	0
O ⁻²	8e	0	0	0.20801



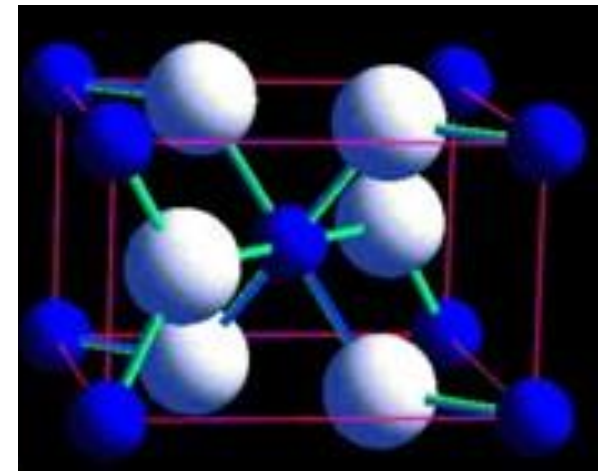
Структурный тип рутила.

К.ч.Тi = 6, к.ч.О = 3, к. мн. Тi – октаэдр, к.мн. О – треугольник.

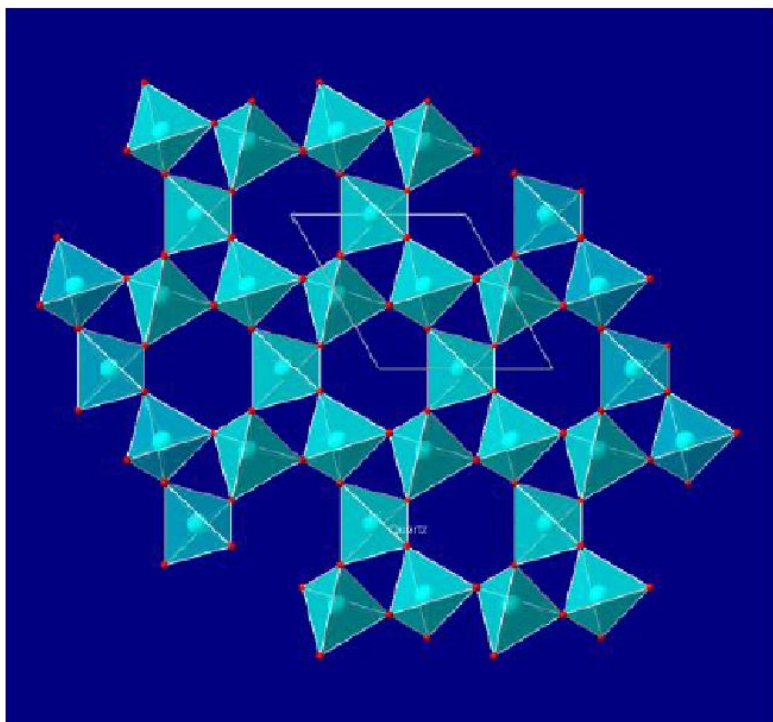
Федоровская группа симметрии $P4_2/mnm$.

Октаэдры TiO₆ связаны между собой двумя общими ребрами, при этом образуются цепочки, параллельные оси *c*.

Искаженная ГПУ из анионов кислорода, катионы титана равномерно занимают половину всех октаэдрических пустот.



Структура кремнезема - Quartz- SiO_2



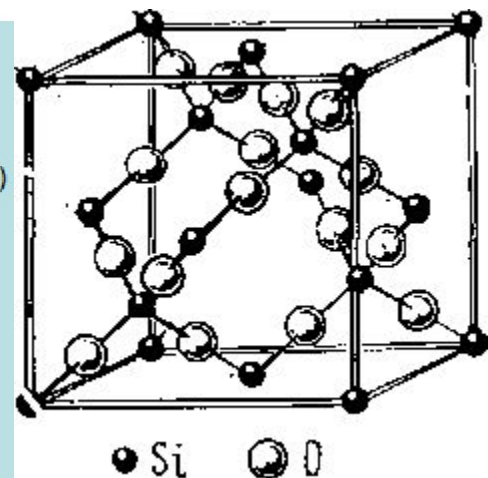
SILICON OXIDE *Formula* SiO_2

Crystal data

Formula sum	SiO_2
Crystal system	trigonal
Space group	$P3221S$ (no. 154)
Unit cell	$a = 4.9128 \text{ \AA}$ $c = 5.4042 \text{ \AA}$
Cell volume	112.96 \AA^3
Z=3	
RAI0.018	
Pearson code	hP9
Formula type	AX2
Wyckoff sequence	ca

Atomic coordinates

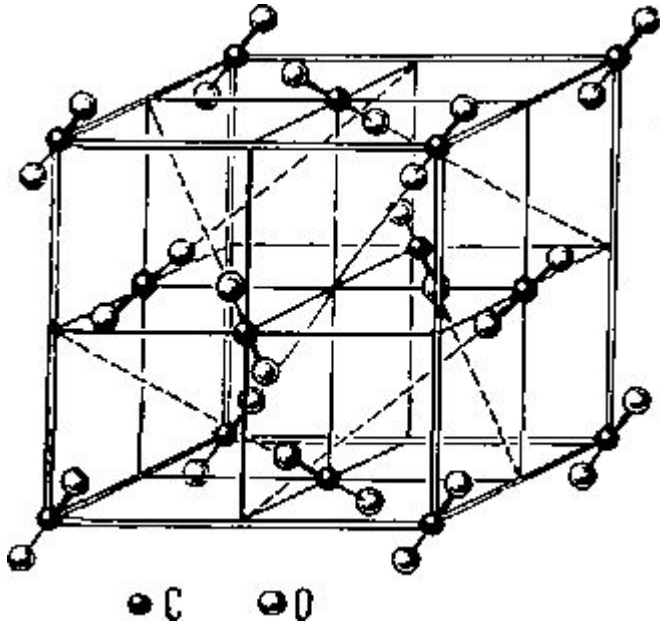
Atom	Wyck.	X	y	z
Si_1^{+4}	3a	0.46875	0.00000	0.00000
O_1^{-2}	6c	0.41211	0.26563	0.11865



Атомы кремния располагаются в кубической ячейке так же, как атомы углерода в структуре алмаза. В промежутке между каждой парой ближайших атомов кремния находится атом кислорода. Координационный многогранник у кремния — тетраэдр, у кислорода — *гантель*. К. ч. Si = 4, к.ч.О = 2.

- *Кварц* (SiO_2). Название от нем. "куерэрц" - поперечная руда (имеются в виду кварцевые жилы, располагающиеся обычно по трещинам поперек направления пластов горных пород). Кристаллы кварца имеют облик псевдогексагональных призм и дипирамид с характерной поперечной штриховкой граней призм. Земная кора содержит до 13 % (по массе) кварца, который является самым распространённым минералом на земле. Происхождение магматическое и гидротермальное. Легко узнаётся по форме кристаллов, раковистому излому и отсутствию спайности, высокой твердости.
- Разновидности кварца: прозрачный бесцветный - горный хрусталь, прозрачные: желтый - *цитрин*, фиолетовый - *аметист*, дымчатый - *раухтопаз* (дымчатый кварц). Черный непрозрачный - *морион*.

Структурный тип CO₂

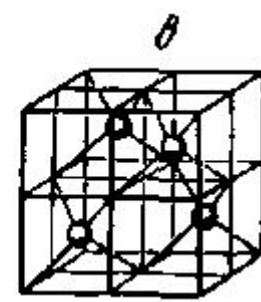
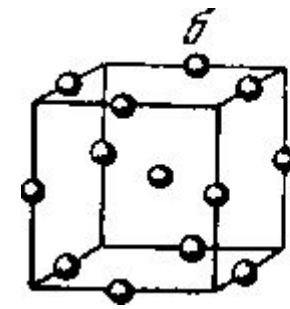
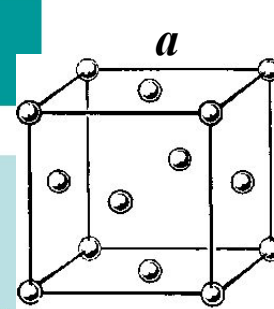


Кристаллическая двуокись углерода имеет кубическую решетку: атомы углерода занимают узлы гранецентрированной ячейки, атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода.

К.ч.С = 2, к.ч.О = 1.

Пространственное расположение атомов кислорода: ячейка разбивается на 8 малых кубов, в каждом малом кубе выбирается по одной пространственной диагонали (по одной тройной оси) так, чтобы эти диагонали при продолжении до бесконечности не пересекали бы друг друга. Этот тип (мотив) расположения материальных частиц удлиненной формы называется «расположением по четырем тройным непересекающимся осям».

Структура пирит FeS_2



Ячейку гранецентрированной кубической решетки можно рассматривать в различных аспектах: (а) исходная точка правильной системы помещена в начало координат (000); (б) исходная точка имеет координаты исходной точки (1/2 00); (в) координаты исходной точки (1/4 1/4 1/4).

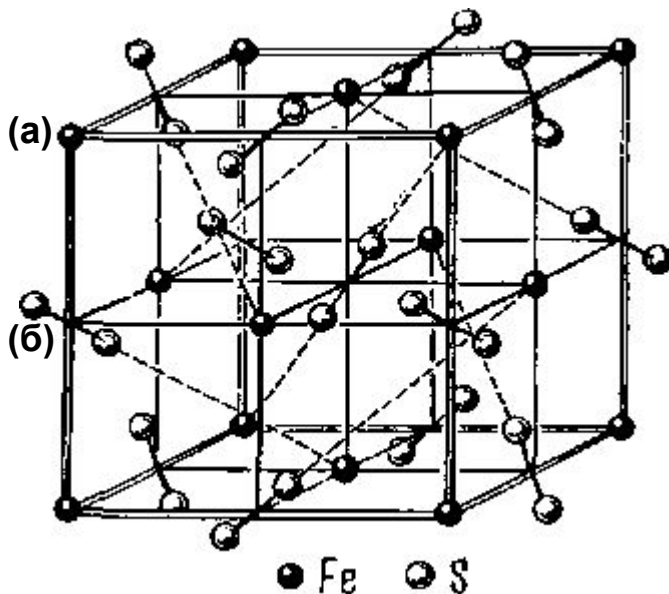
Iron persulfide *Formula* FeS_2

Crystal data

Formula sum FeS_2
 Crystal system cubic
 Space group $P a -3$ (no. 205)
 Unit cell dimensions $a = 5.4063(11) \text{ \AA}$
 Cell volume $158.01(6) \text{ \AA}^3$
 $Z=4$
 RAI10.075
 Pearson code cP12
 Formula type AX_2
 Wyckoff sequence ca

Atomic coordinates

Atom	Wyck.	X	y	z
Fe^{+2}	4a	0	0	0
S_1^{-1}	8c	0.38281	0.38281	0.38281



Сингония: кубическая

Ячейка: гранецентрированная

Пространственная группа: $F \bar{4}3m$

Параметры элементарной ячейки: $a=5.43$

$$Z_{\text{Zn}} = 4$$

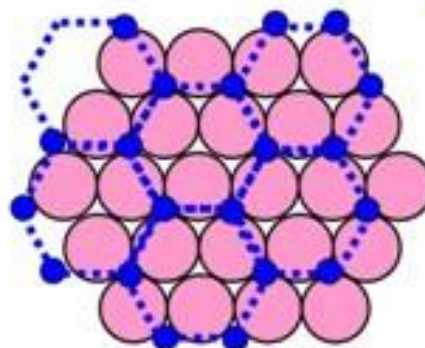
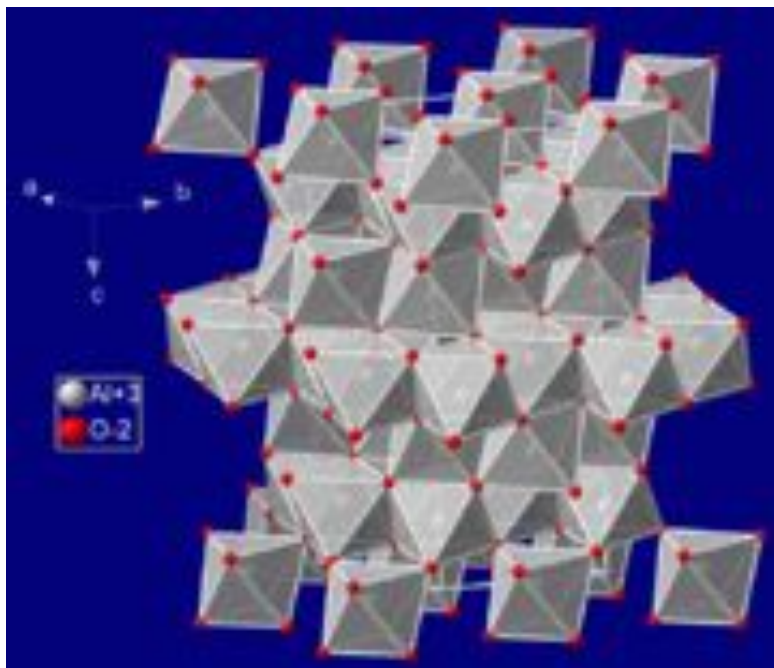
$$Z_{\text{S}} = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$$

$K\text{Ч}_{\text{Zn/S}} = 4$, КП - тетраэдр

$K\text{Ч}_{\text{S/Zn}} = 4$, КП - тетраэдр

Формула: AX ; $Z = 4$

Структурный тип корунда Al_2O_3



ГПУ: тип корунда ($\alpha-Al_2O_3$)

Al_2O_3
Corundum

Space group: $R \bar{3}c$, $Z=6$

Unit cell dimensions:

$a = 4.758 \text{ \AA}$

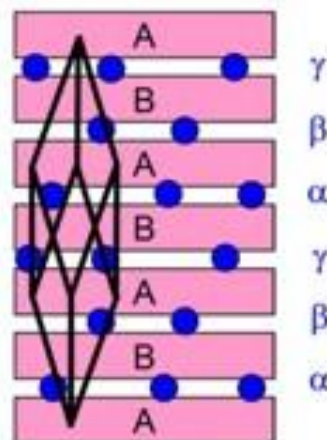
$c = 12.991 \text{ \AA}$

$a=b=90^\circ$, $g=120^\circ$

Atomic positions:

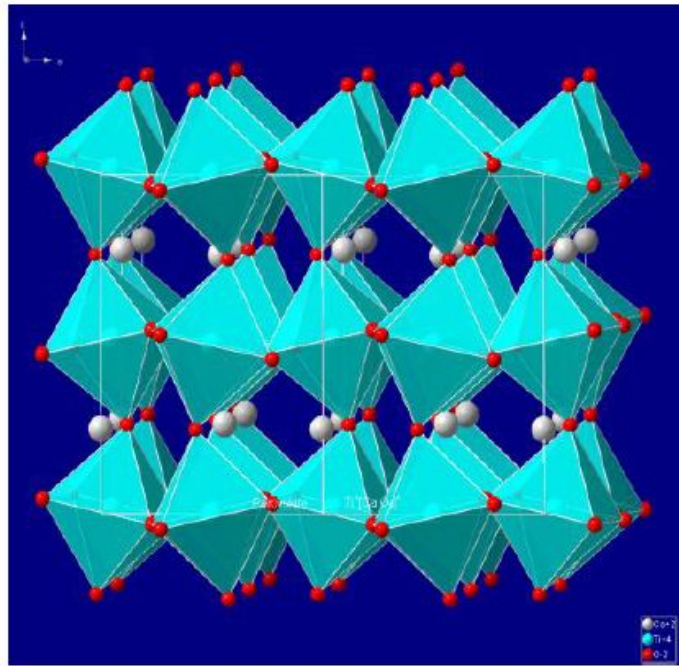
Al at $(0, 0, 0.355)$

O at $(0.303, 0, 1/4)$



Искаженная ГПУ из O^{2-} (...**ABABAB**...) графитоподобный («корундовый») мотив из катионов Al^{3+} в октаэдрич. пустотах каждого межслоевого промежутка, последовательность «корундовых» слоев как в β -графите (... **$\alpha\beta\gamma\alpha\beta\gamma$** ...)

Структуры перовскита CaTiO_3



Calcium titanium trioxid CaTiO_3

Crystal data

Formula sum Ca Ti O_3

Crystal system
orthorhombic

Space group $Pbnm$ (no. 62)

Unit cell dimensions

$a = 5.3750(1) \text{ \AA}$

$b = 5.4375(3) \text{ \AA}$

$c = 7.6250(5) \text{ \AA}$

Cell volume $223.70(2) \text{ \AA}^3$

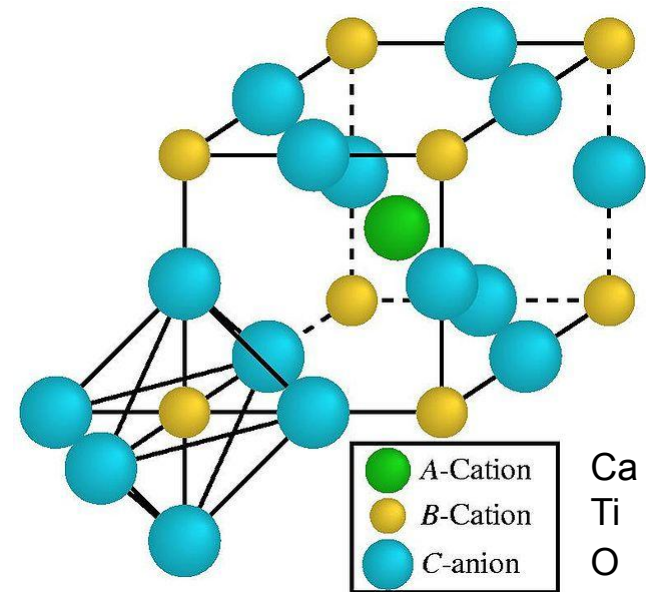
$Z=4$

$R_{\text{all}} = 0.023$

Pearson code $oP20$

Formula type ABX_3

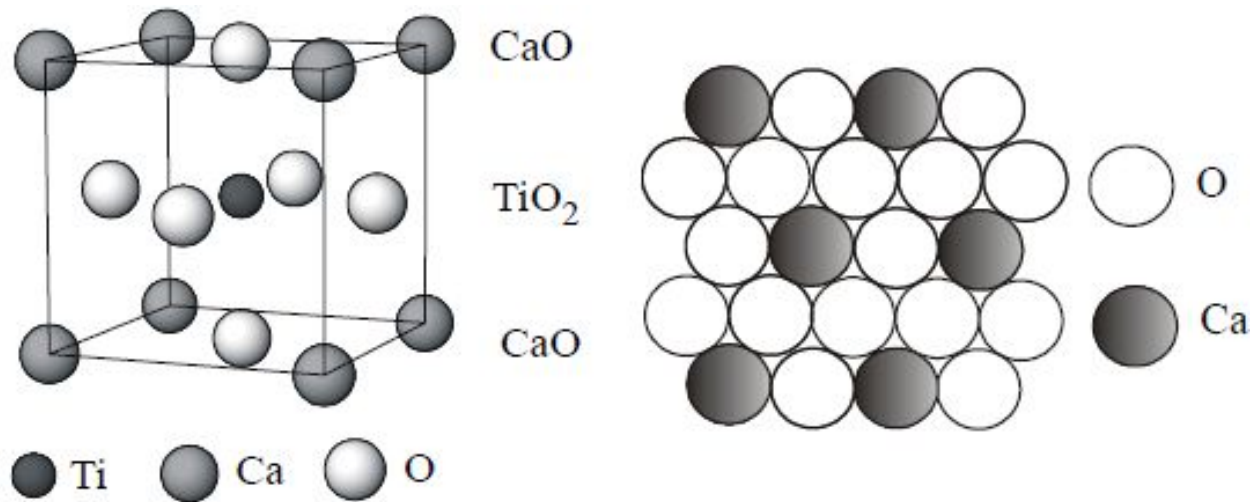
Wyckoff sequence $dc2b$



Структура перовскита CaTiO_3 и изоморфных ему соединений BaTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 характерна для многих сегнетоэлектрических кристаллов, в которых размеры катиона B позволяют ему разместиться в октаэдрах из анионов C, а большой катион A по своим размерам близок к анионам C.

Несмотря на то, что внутри ячейки имеется ион, решетка не объемно-центрированная, а примитивная, трансляций внутри объема нет, ион кальция принадлежит ячейке целиком. Координационное число Ti равно 6, его координационный полиэдр – октаэдр. Ион кальция окружен двенадцатью ионами кислорода, расположенными в вершинах кубооктаэдра. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

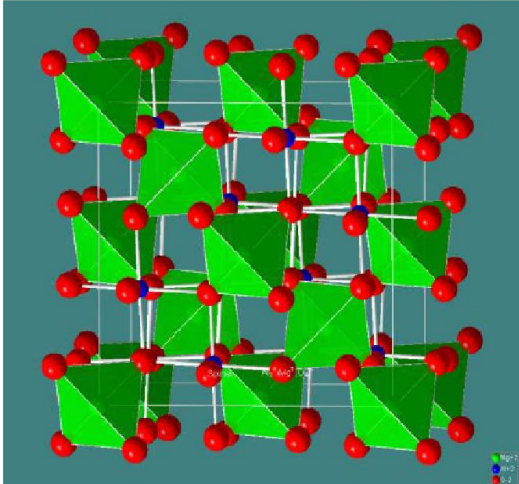
Структуры перовскита CaTiO_3



В структуре перовскита на $4N$ шаров плотнейшей упаковки (1 ион титана и 3 иона кислорода) приходится N катионов кальция, которые располагаются в октаэдрических пустотах между кислородно-титановыми октаэдрами.

Атомы кислорода вместе с атомами кальция (радиус $\text{Ca} = 1.35\text{\AA}$ и $\text{O} = 1.40\text{\AA}$) образуют кубическую плотнейшую упаковку (легко увидеть, если поместить Ca в вершину кубической элементарной ячейки). Тогда Ca и O образуют псевдо-гранецентрированную решетку, которую можно описать в терминах плотнейшей кубической упаковки. Слои состава CaO_3 располагаются перпендикулярно оси третьего порядка. Октаэдрические пустоты заняты ионами Ti . Поскольку на каждый атом, образующий плотнейшую шаровую упаковку приходится одна октаэдрическая пустота, то на четыре атома (CaO_3) – четыре, и, значит, в структуре перовскита занята только $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот..

Magnesium dialuminium oxide $MgAl_2O_4$



Magnesium dialuminium oxide $Al_2 Mg O_4$

Crystal data

Formula sum $Al_2 Mg O_4$

Crystal system cubic

Space group $Fd\bar{3}m$ (no. 227)

Unit cell dimensions $a = 8.0625(7) \text{ \AA}$

Cell volume $530.40(8) \text{ \AA}^3$

Z=8

RAI10.025

Pearson code cF56

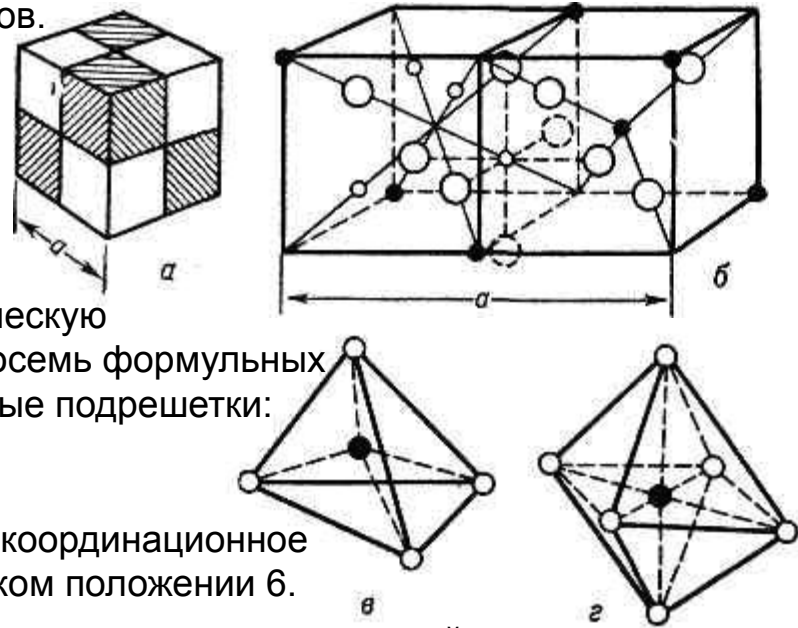
Formula type AB₂X₄

Wyckoff sequence eda

Atomic coordinates

Atom	Wyck.	X	y	z
Mg ⁺²	8a	0	0	0
Al ⁺³	16d	5/8	5/8	5/8
O ₁ ⁻²	32e	0.3867	0.3867	0.3867

Структура шпинели $MgAl_2O_4$ характерна для соединений типа $X^{2+}Y^{3+}_2O_4^{2-}$, где X и Y — катионы, из которых хотя бы один элемент принадлежит к группе переходных элементов, O — кислород (F^- , Cl^- , CN^- , S_2^{2-} , Se_2^{2-} , Te_2^{2-}). В обычных шпинелях катион X является двухвалентным (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), катион Y — трехвалентным (Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}). Структура шпинели характерна для ферритов.



Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку $Fd\bar{3}m$ (Oh7), в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. На элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая или А-подрешетка (заполнены 1/8 позиций), и октаэдрическая, или В-подрешетка (заполнены 1/2 позиций). Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6.

Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода, т.е. природой катиона. Существуют разновидности структуры шпинели: нормальные и обращенные. В нормальных шпинелях катионы X^{2+} занимают тетраэдрические А-, а катионы Y^{3+} октаэдрические В-междоузлия, так что общая формула $X^{2+}Y^{3+}_2O_4^{2-}$. В обращенных шпинелях октаэдрические междоузлия заняты двумя сортами катионов: все катионы X^{2+} занимают В-положения, половина катионов Y^{3+} тоже находится в В-положениях, а вторая половина — в А-положениях, так что общая формула будет $X^{4+}_4Y^{2+}_2O_4^{2-}$. К обращенным шпинелям относятся $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $Fe_3O_4(Fe \cdot Fe_2O_4)$, $NiFe_2O_4$. Существует ряд шпинелей, промежуточный между нормальными и обращенными.

Политип

Структуры, имеющие различный порядок укладки сходных слоёв называют **политипами**.

Политипия - изменение в структуре путем небольшого смещения слоев (линейного или поворотного), приводящего к увеличению периодичности в направлении, перпендикулярном слоям.

В плоскости плотноупакованного слоя *политипы* имеют одинаковый параметр решетки, в перпендикулярном направлении периоды различны и кратны расстоянию между соседними слоями.

По характеру связей и типу кристаллической решетки такие вещества можно разделить на две группы: первая — вещества с алмазоподобной кристаллической решеткой (C, Si, SiC, ZnS, AlN, BN, B₄C, ...), все связи преимущественно ковалентные; вторая — вещества с гексагональной слоевой решеткой типа графита (C, BN, ...), связи ковалентные (в слоях) и ван-дер-ваальсовы между слоями.

Система Л. С. Рамсделла: кубическая (C), гексагональная (H), ромбоэдрическая (R) и тригональная (T). Цифра - число слоёв или *пакетов* в одной элементарной ячейке.

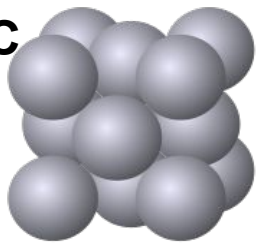
Структурный тип меди, алмаза, сфалерита, MgCu₂ ...ABCABC...

Структурный тип магния, бериллия, вюрцита, MgZn₂ ...ABAB...

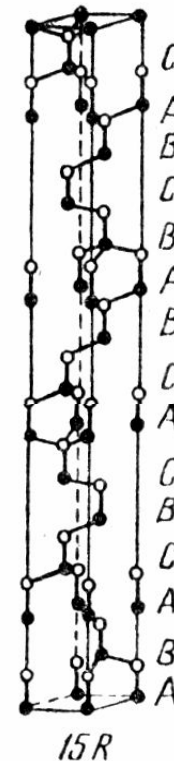
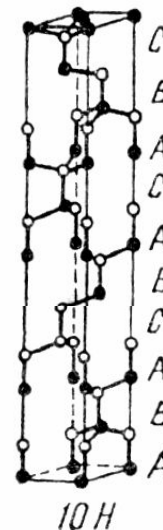
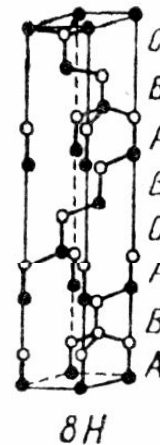
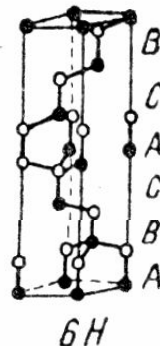
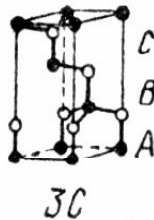
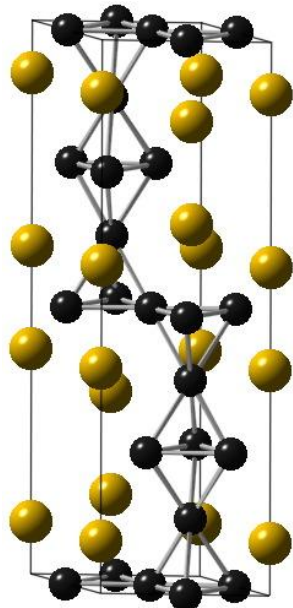
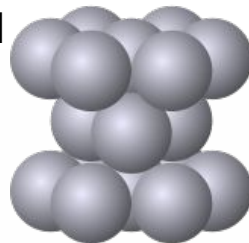
Структурный тип лантана, MgNi₂, ABACABAC

Политипы ZnS

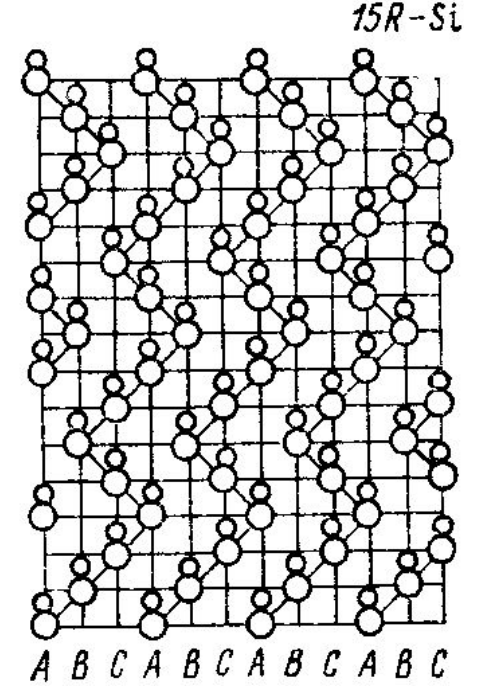
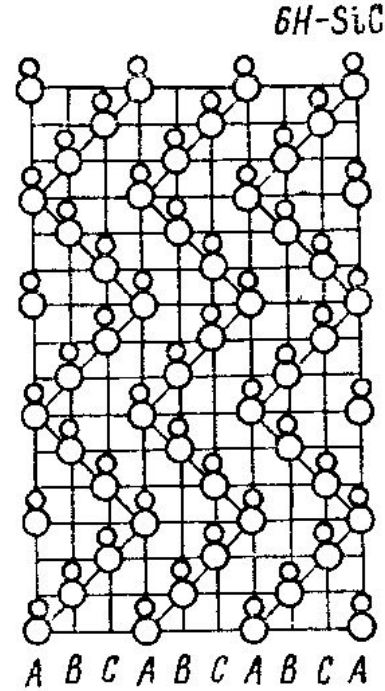
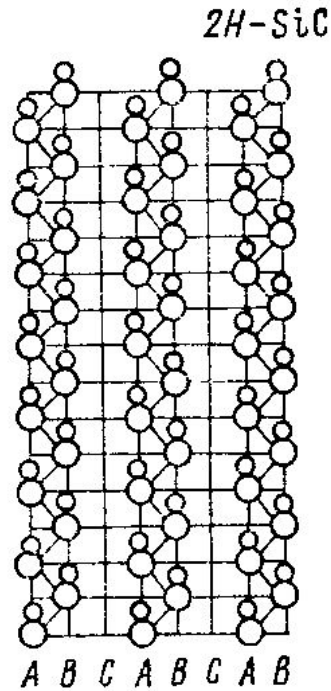
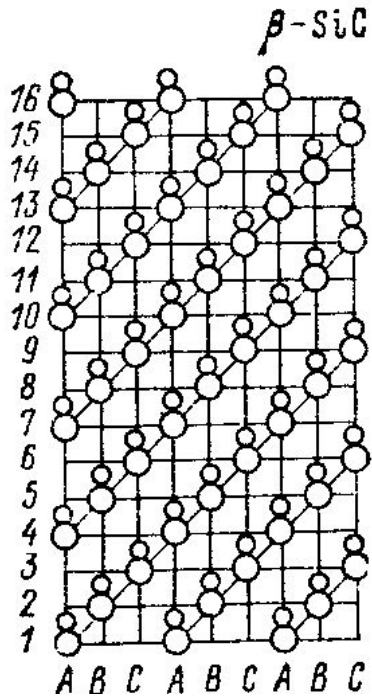
3C



2H



Поли типы карбида кремния



Порядок следования слоев

Классификация по Рамделлу

ABC	3C
AB	2H
ABAC	4H
ABCACB	6H
ACBCABC	8H
ABCACBCACB	10H
ABCBCACBACBCACB	15R
ABCACBACBACBACBACB	21R
ABCBAACBACBACBACB	27R
ABCBCACBACBACBACBACB	33R

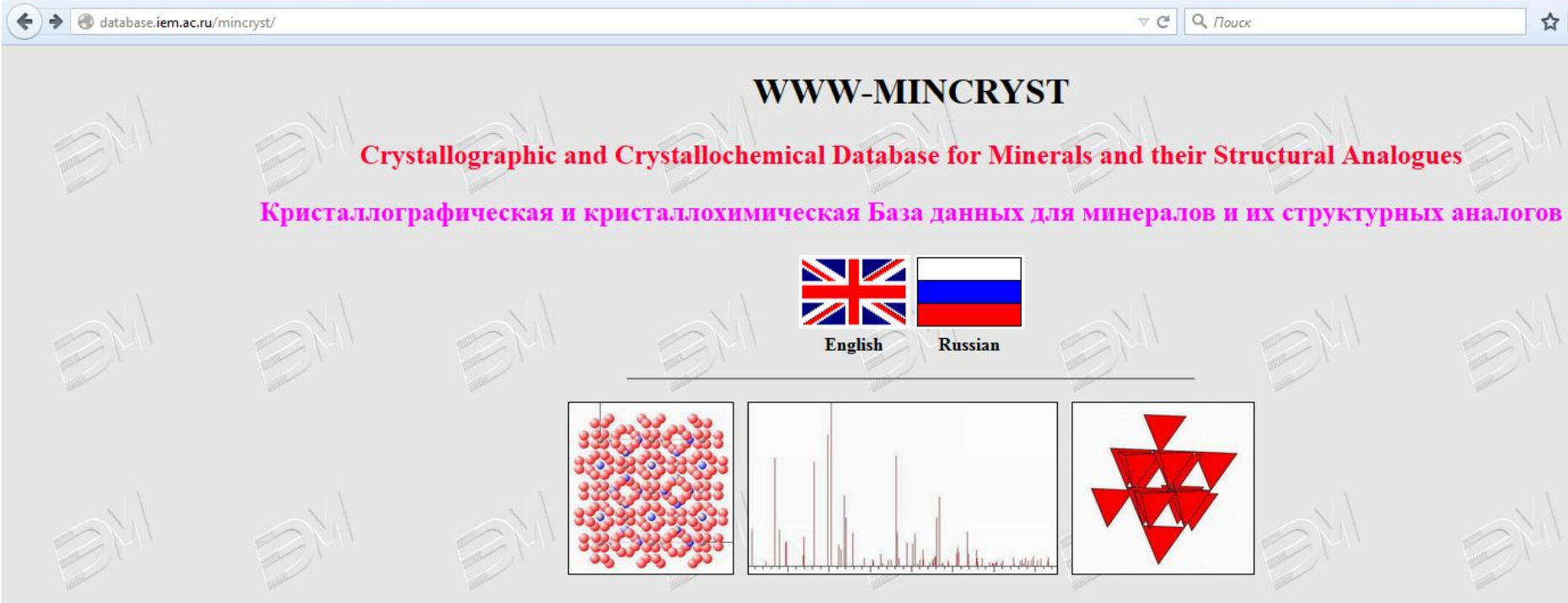
Карбиды кремния гексагональных 6H и 4H политипов имеют ширину запрещенной зоны 3.0 и 3.24 эВ, соответственно.

Карбиды кремния кубического 3C политипа с шириной запрещенной зоны 2.34 эВ

Основные структурные типы

<http://database.iem.ac.ru/mincryst> - кристаллографическая база данных.

Программа Atoms.



WWW-MINCRYST

Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues

Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов

English Russian

Three images illustrating crystallographic concepts: a ball-and-stick model of a crystal structure, a powder X-ray diffraction pattern, and a geometric diagram of a crystal structure.

1. $S, \lambda/\sin(\Theta)$ – вектор рассеяния,
2. LPG – систематическая поправка,
3. MF multiplicity of reflection – число эквивалентных рефлексов,
4. F – структурная амплитуда,
5. $I \text{ int.} * 100 = F^2$ – интегральная интенсивность дифракционного рефлекса,
6. $I \text{ int.n.}$ – интегральная интенсивность дифракционного рефлекса, нормированная на максимальный.