

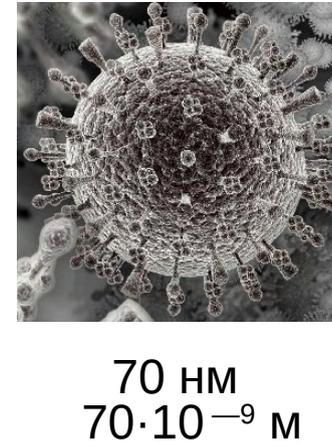
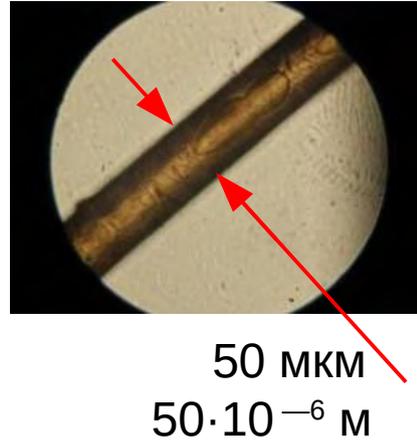
Кристаллическое строение твердых тел

к.х.н. Цымбаренко Дмитрий Михайлович



Шкала линейный размеров

Макро-объекты



Микро-объекты

Атомы Хе (туннельная микроскопия)

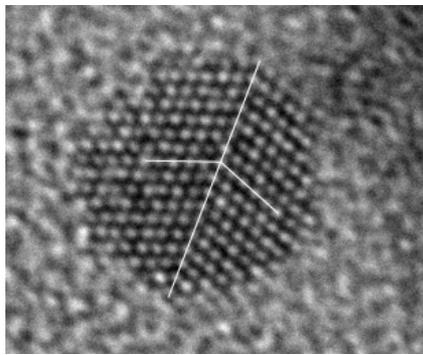
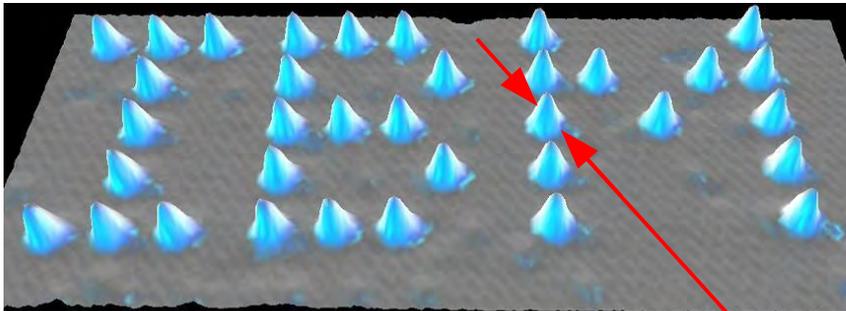
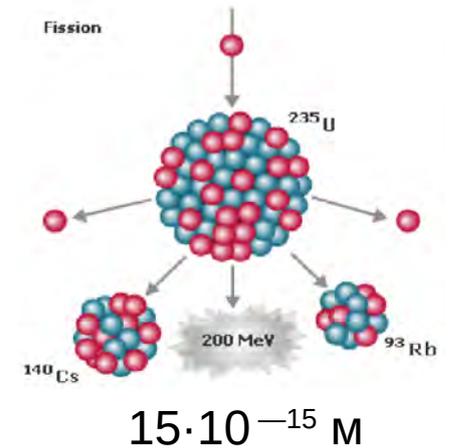


Схема деления ядра U



Химическая связь – это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов.

1. Электростатические взаимодействия:

взаимодействия зарядов

Ионная связь

2. Ковалентные взаимодействия:

перераспределение электронной плотности

Ковалентная связь

3. Дипольное взаимодействие:

ван-дер-ваальсовы силы

Ковалентная связь

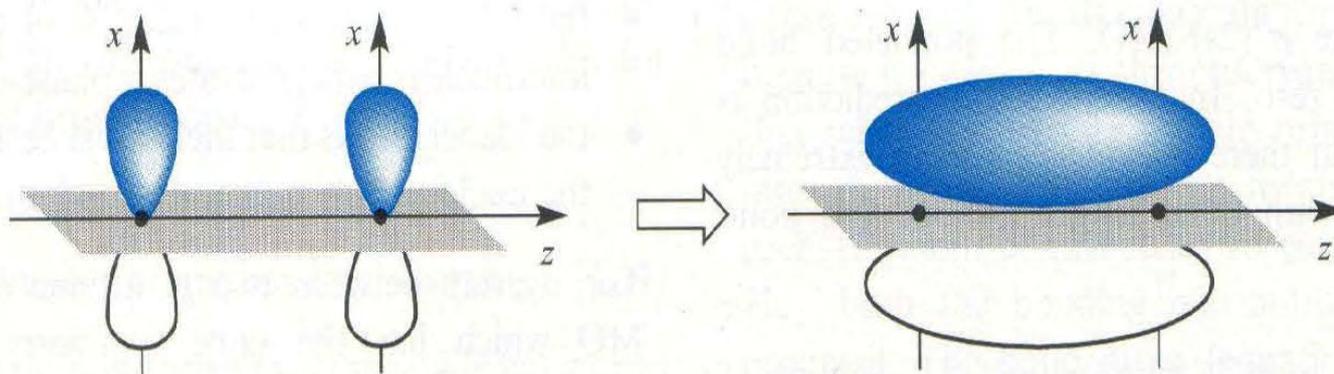
(С учетом взаимодействия s и p атомных орбиталей)



Figure 2-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong

Figure 2-16
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong

Схема образования
связывающей π МО в
результате перекрывания
двух p АО

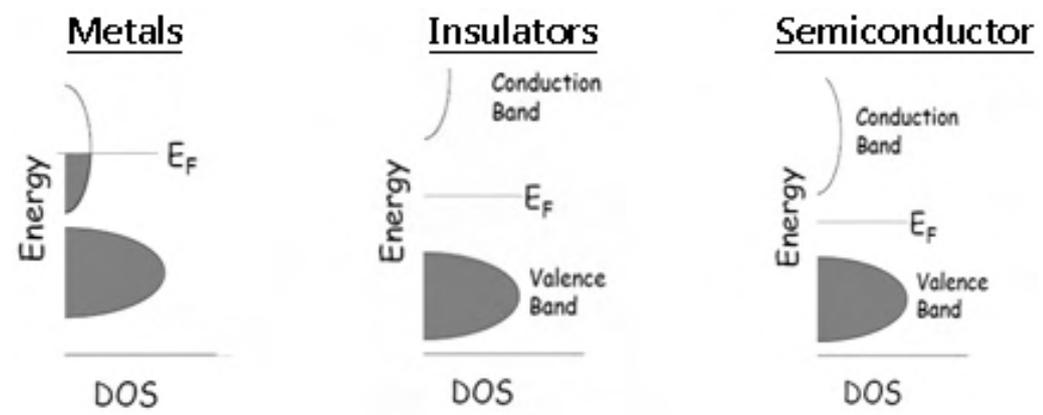
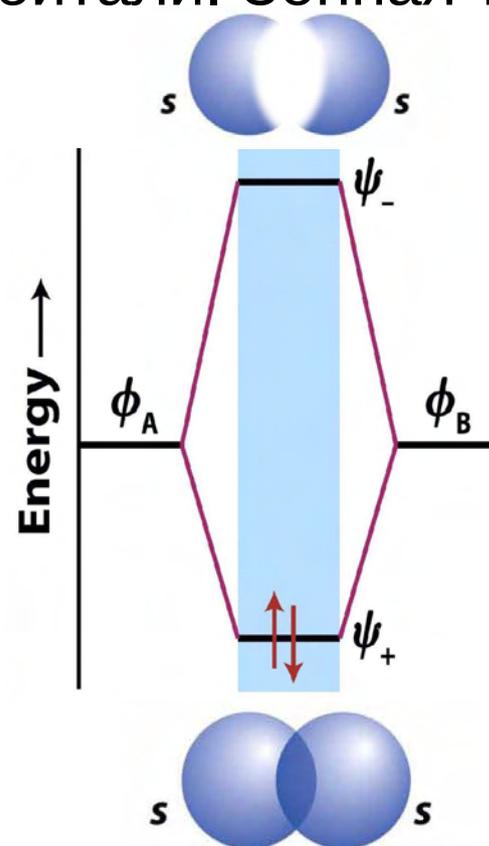


Уравнение Шредингера. Молекулярные орбитали. Зонная теория

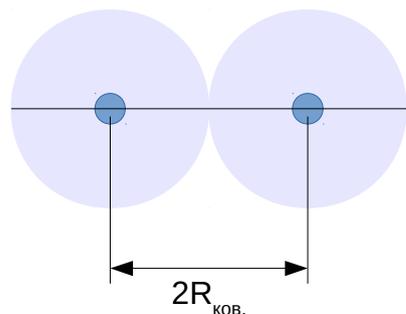
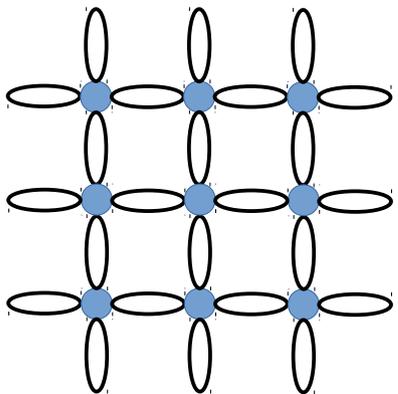
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + E_p(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r})$ — кинетическая энергия
 $E_p(\vec{r}) \psi(\vec{r})$ — потенциальная энергия

Взаимодействия:
 ядро(+) с ядром(+)
 Электрон(-) с ядром(+)
 Электрон(-) с электроном(-)

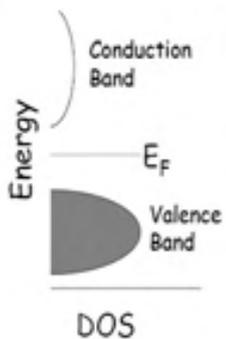


Вещества с ковалентной связью

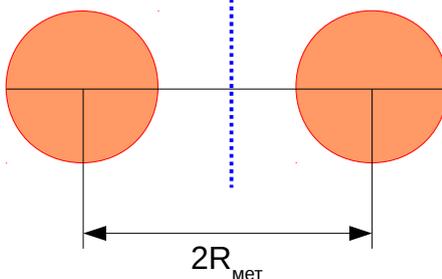
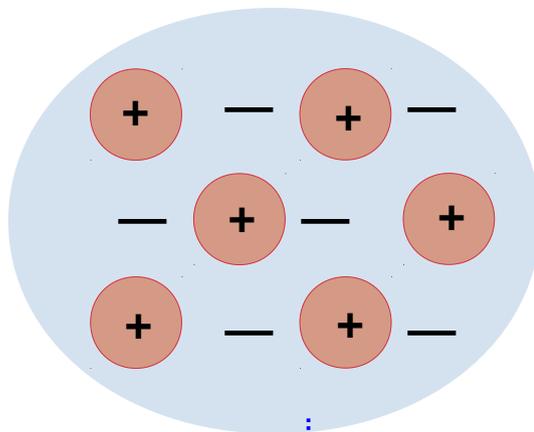


- $R_{\text{КОВ}} \text{ C} = 0.77 \text{ \AA}$
- $R_{\text{КОВ}} \text{ O} = 0.73 \text{ \AA}$
- $R_{\text{КОВ}} \text{ Cl} = 0.99 \text{ \AA}$

Полупроводники или диэлектрики

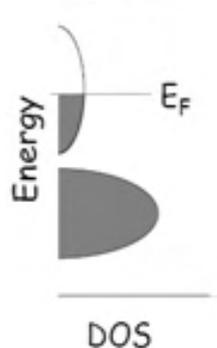


Вещества с металлической связью

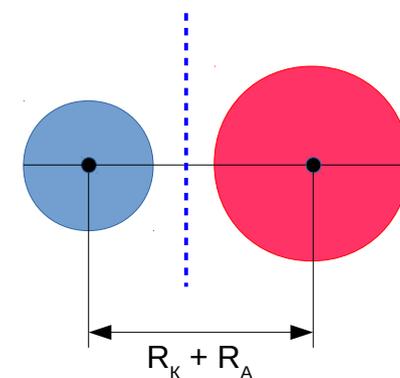
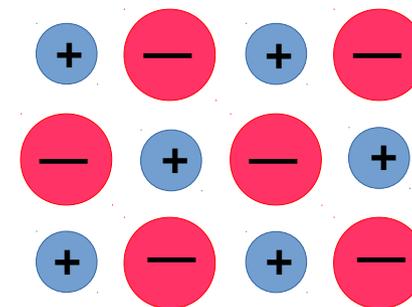


- $R_{\text{МЕТ}} \text{ Na} = 1.24 \text{ \AA}$
- $R_{\text{МЕТ}} \text{ Cu} = 1.28 \text{ \AA}$

Металлы



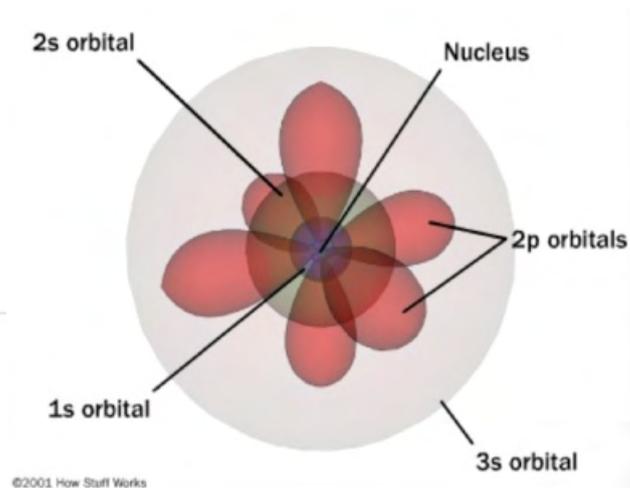
Вещества с ионной связью



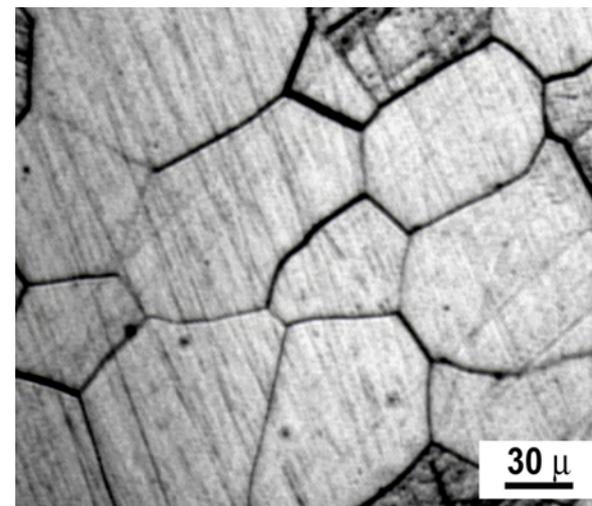
- $R_{\text{ИОН КЧ6}} \text{ Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$
- $R_{\text{ИОН КЧ8}} \text{ Na}^+ = 1.18 \text{ \AA}$
- $R_{\text{КОВ КЧ4}} \text{ O}^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
- $R_{\text{КОВ КЧ6}} \text{ Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$

Полупроводники или диэлектрики

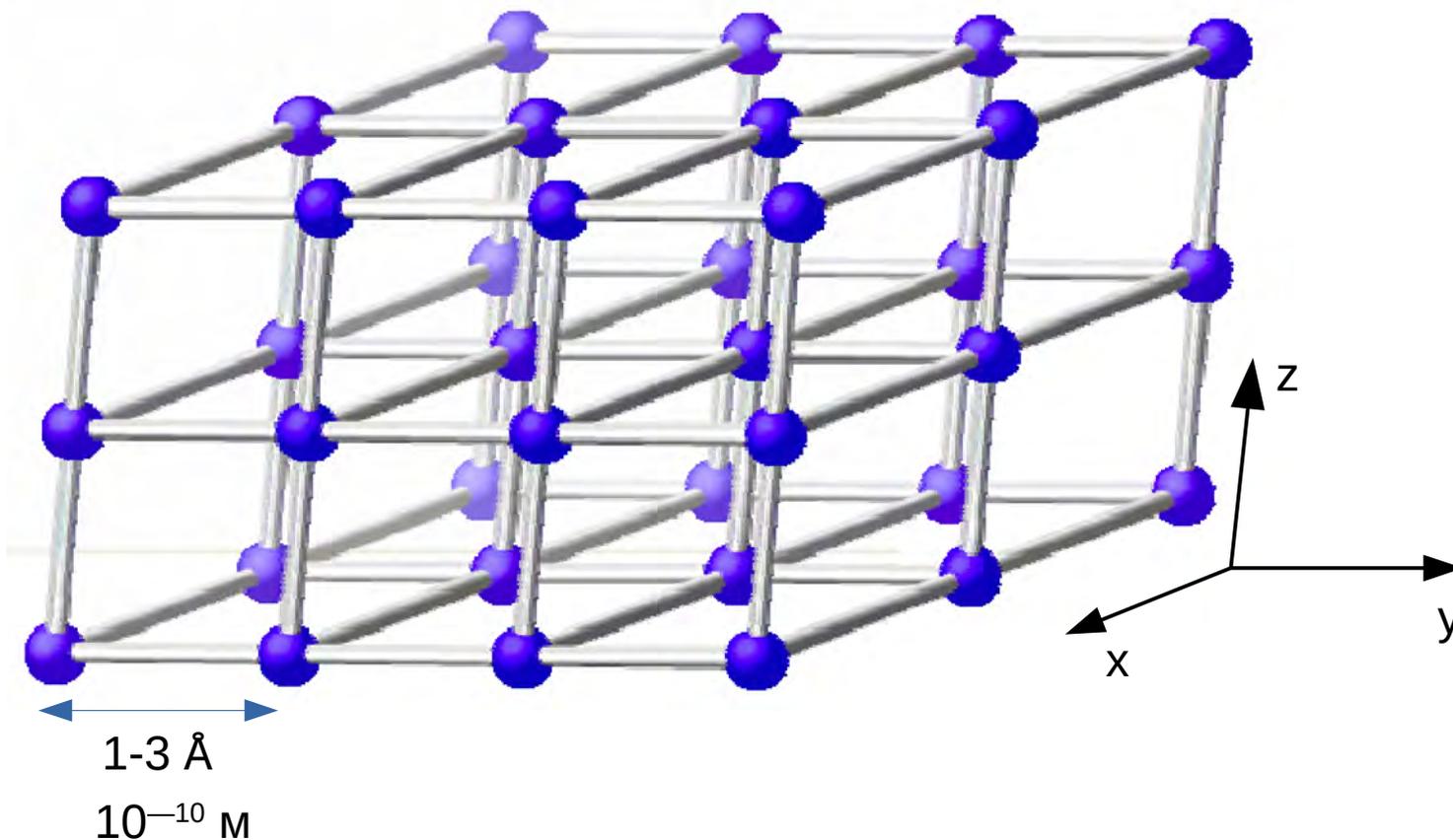
Изменение ионных радиусов в группах и периодах



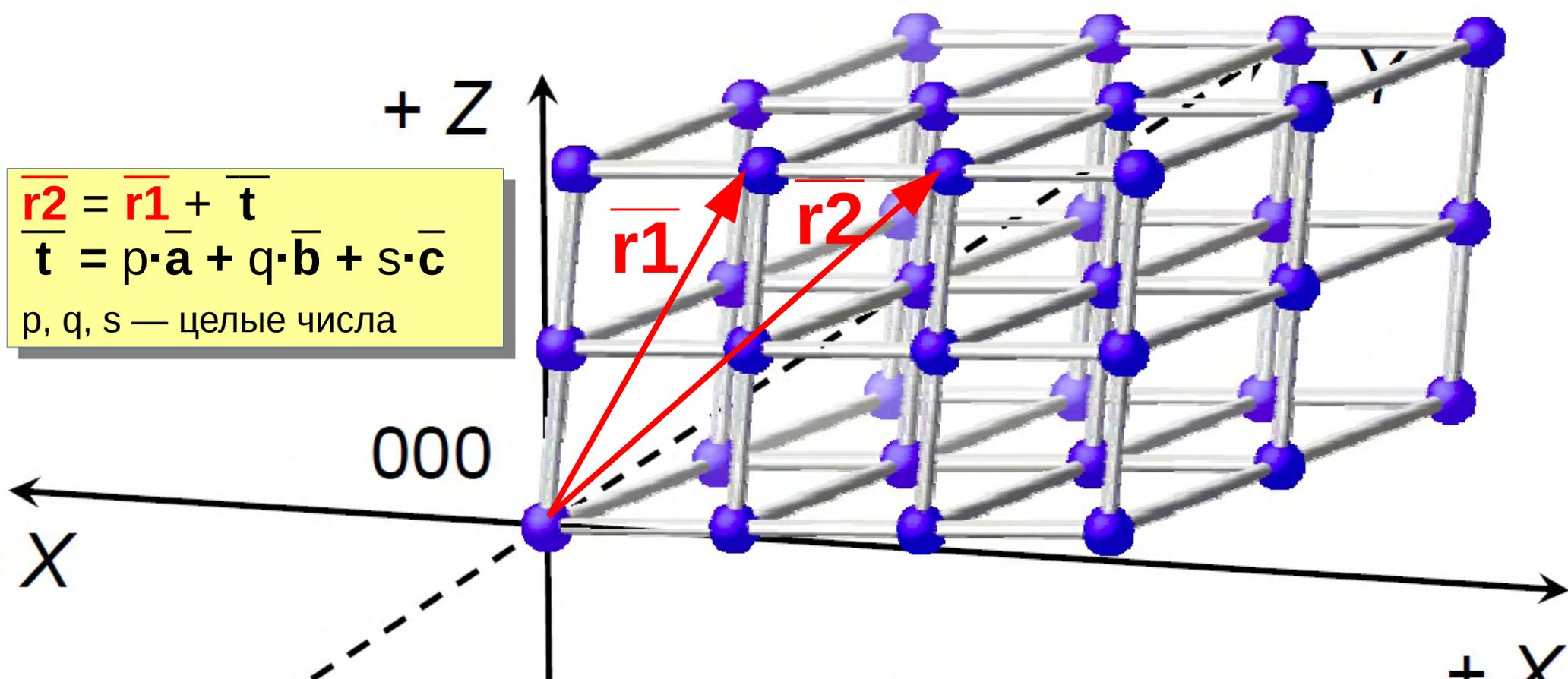
1 H 0,30																	2 He
3 Li 1,32	4 Be 1,11											5 B 0,88	6 C 0,77	7 N 0,70	8 O 0,56	9 F 0,54	10 Ne
11 Na 1,90	12 Mg 1,60											13 Al 1,43	14 Si 1,17	15 P 1,10	16 S 1,04	17 Cl 0,99	18 Ar
19 K 2,31	20 Ca 1,97	21 Sc 1,60	22 Ti 1,46	23 V 1,31	24 Cr 1,25	25 Mn 1,20	26 Fe 1,26	27 Co 1,26	28 Ni 1,24	29 Cu 1,28	30 Zn 1,29	31 Ga 1,22	32 Ge 1,22	33 As 1,21	34 Se 1,17	35 Br 1,14	36 Kr
37 Rb 2,44	38 Sr 2,13	39 Y 1,80	40 Zr 1,57	41 Nb 1,43	42 Mo 1,36	43 Tc 1,30	44 Ru 1,33	45 Rh 1,34	46 Pd 1,38	47 Ag 1,44	48 Cd 1,49	49 In 1,62	50 Sn 1,40	51 Sb 1,41	52 Te 1,37	53 I 1,33	54 Xe
55 Cs 2,62	56 Ba 2,17	57-71 La-Lu	72 Hf 1,57	73 Ta 1,43	74 W 1,37	75 Re 1,37	76 Os 1,34	77 Ir 1,35	78 Pt 1,38	79 Au 1,44	80 Hg 1,55	81 Tl 1,71	82 Pb 1,75	83 Bi 1,46	84 Po 1,40	85 At 1,40	86 Rn
87 Fr 2,70	88 Ra 2,50	89-103 Ac-Lr															



Кристалл — твердое тело, в котором атомы, ионы или молекулы упорядочены в трех направлениях и периодически повторяются на протяжении многих периодов (дальний порядок).



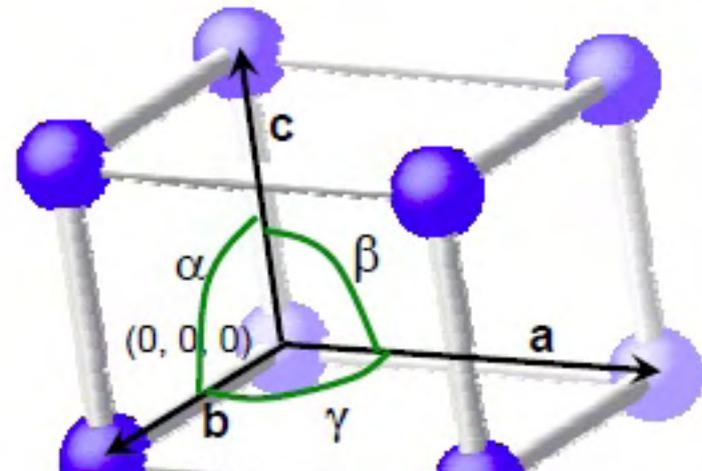
Численное описание расположения атомов в кристалле



$$\vec{r2} = \vec{r1} + \vec{t}$$
$$\vec{t} = p \cdot \vec{a} + q \cdot \vec{b} + s \cdot \vec{c}$$

p, q, s — целые числа

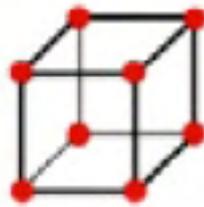
Элементарная ячейка



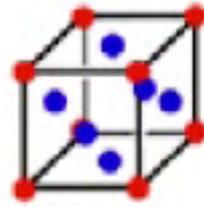
6 параметров:
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

**в ячейке есть
элементы
симметрии**

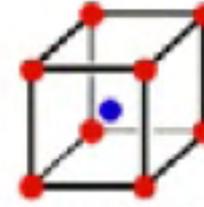
14 Решеток Браве



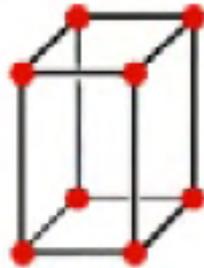
Simple cubic



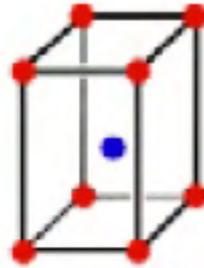
Face-centered cubic



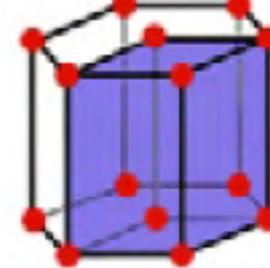
Body-centered cubic



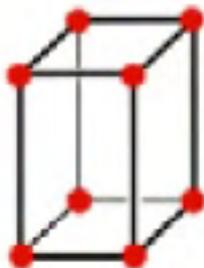
Simple tetragonal



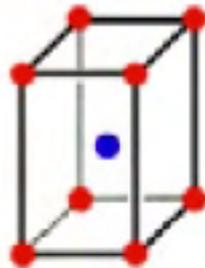
Body-centered tetragonal



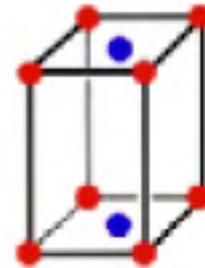
Hexagonal



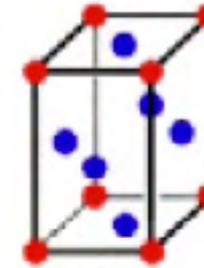
Simple orthorhombic



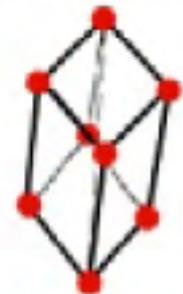
Body-centered orthorhombic



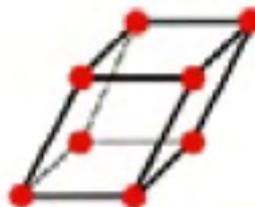
Base-centered orthorhombic



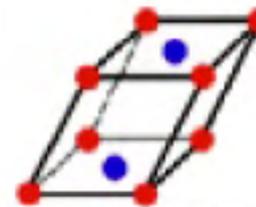
Face-centered orthorhombic



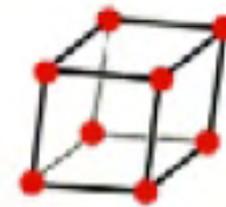
Rhombohedral



Simple Monoclinic

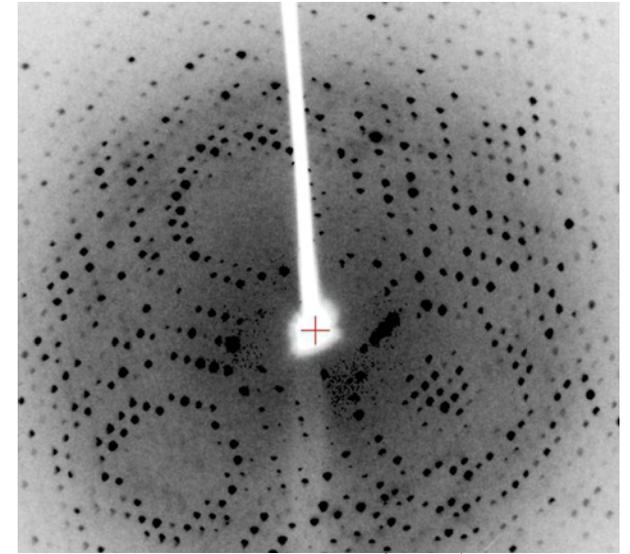
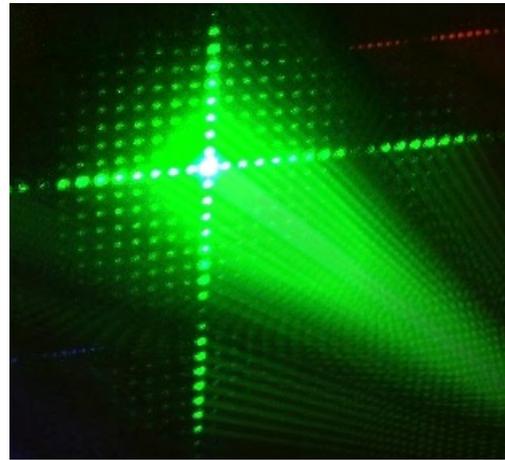
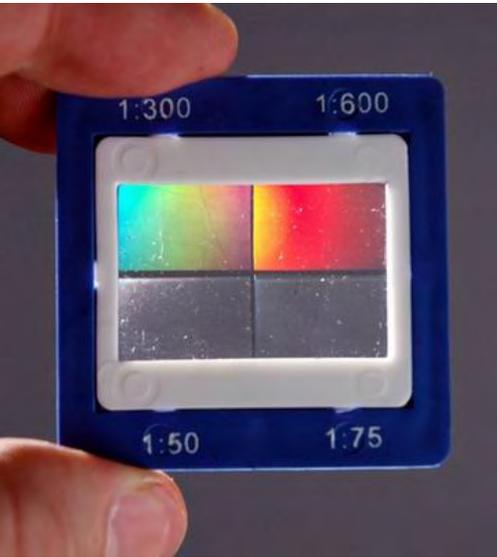


Base-centered monoclinic



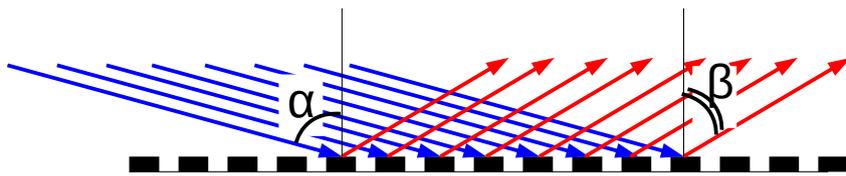
Triclinic

Кристалл и дифракционная решетка



$$d = 0.5 \text{ — } 3 \text{ мкм}$$

$$\lambda_{\text{вид}} = 0.40\text{-}0.75 \text{ мкм}$$



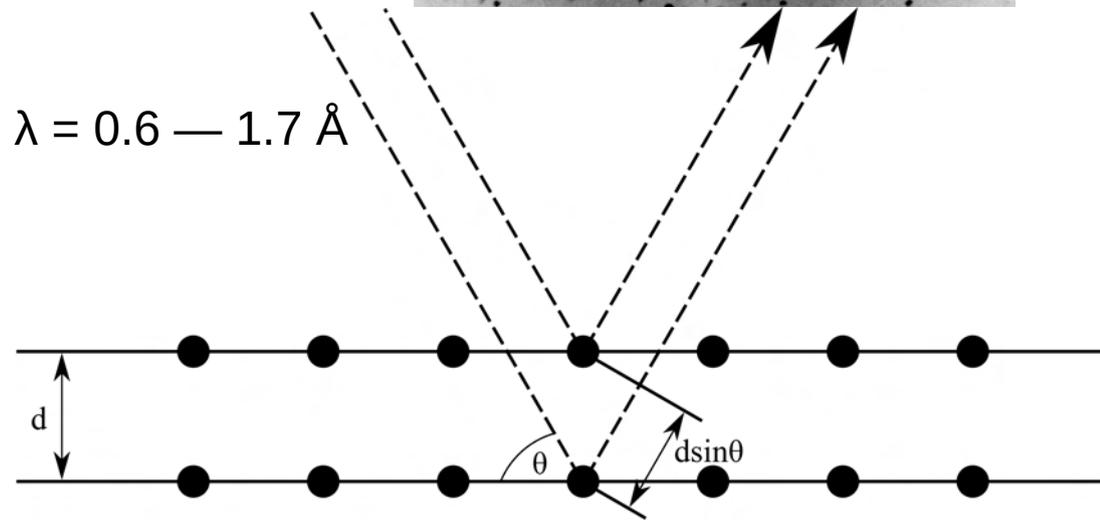
$$d (\sin \beta - \sin \alpha) = k \lambda$$

$$3.3 \text{ мкм} \cdot \sin \beta = 0.55 \text{ мкм}$$

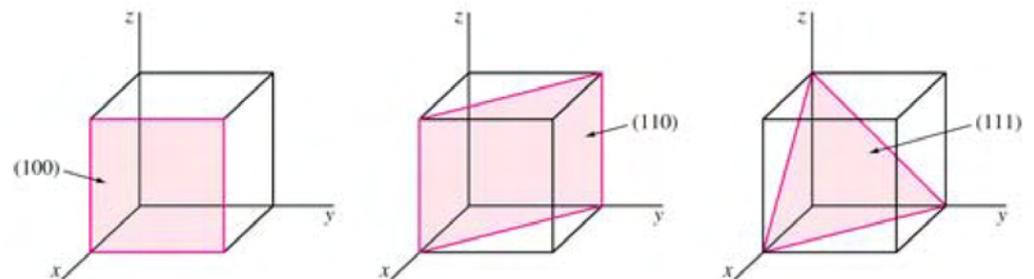
$$\sin \beta = 1 / 6$$

$$\beta \sim 10^\circ$$

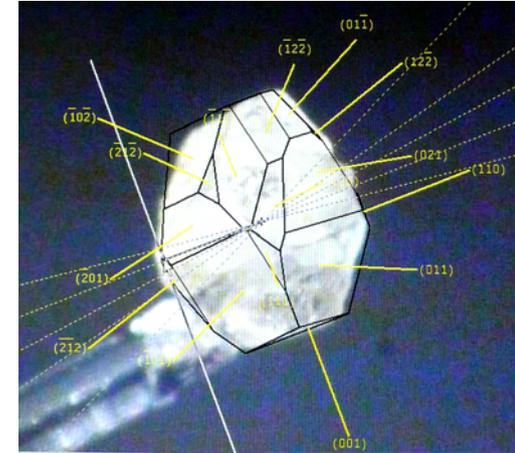
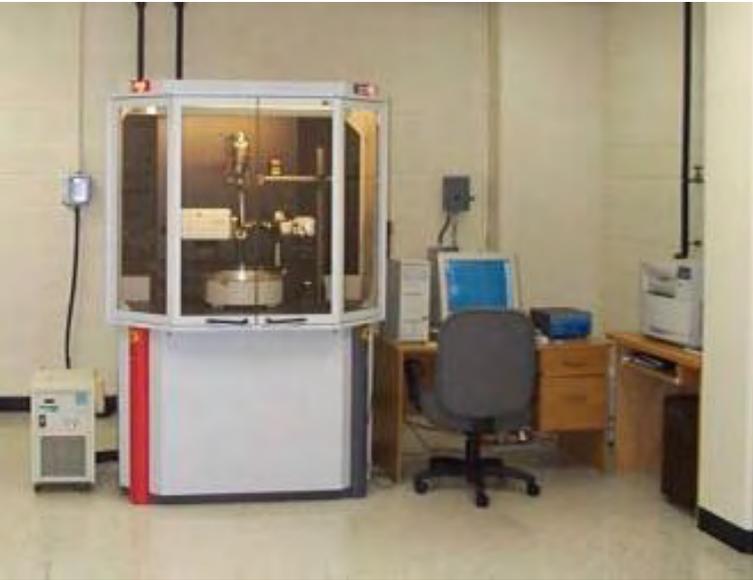
$$\lambda = 0.6 \text{ — } 1.7 \text{ \AA}$$



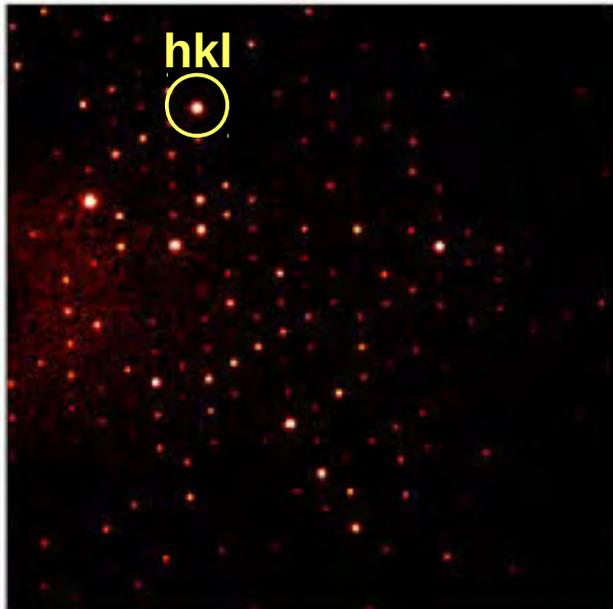
$$2d \sin \theta = n \lambda$$



Рентгеноструктурный анализ



Дифракционная картина



$$I_{hkl} = A \cdot ||F_{hkl}||^2$$

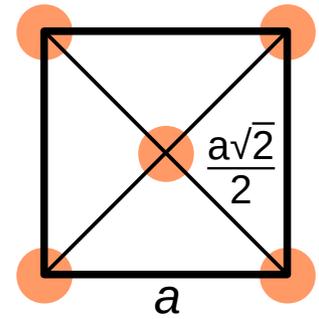
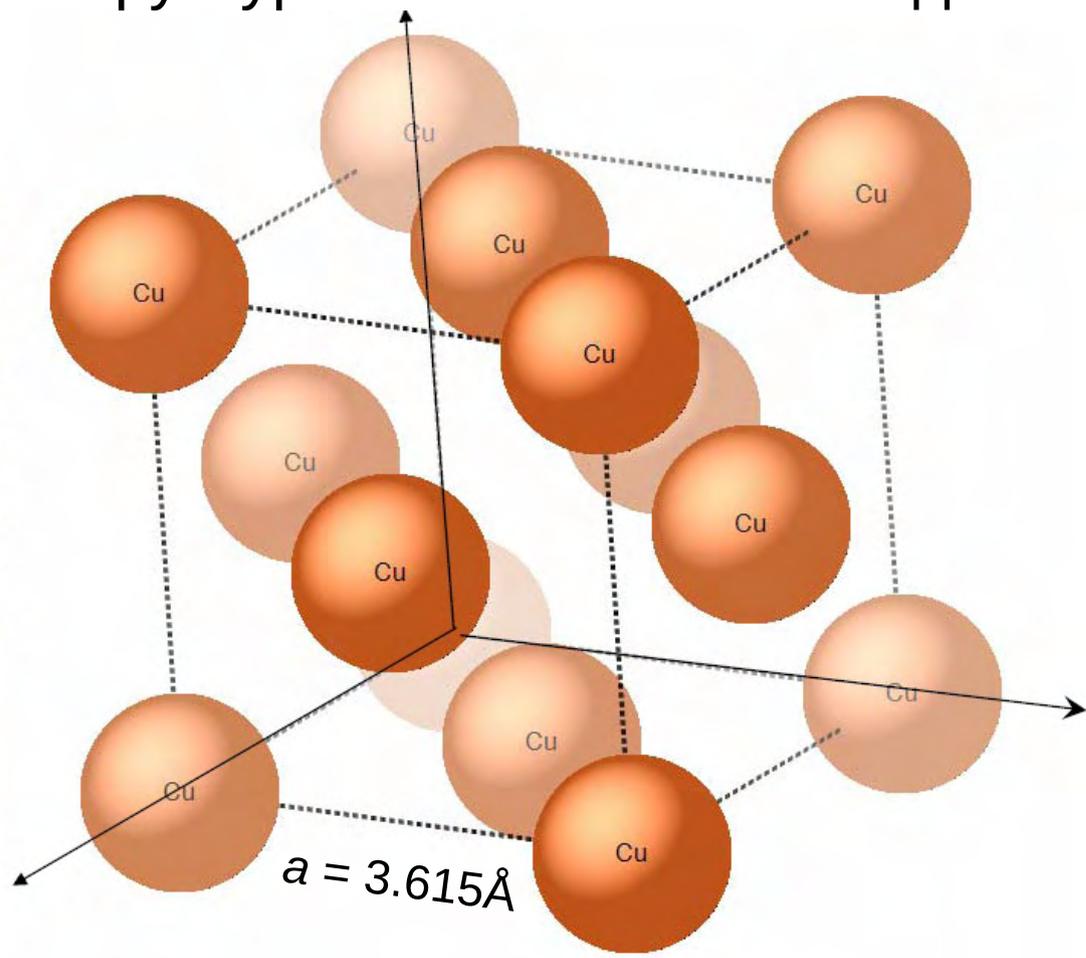
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Проблема фаз

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

ГЦК решетка — структура металлической меди

8 Cu	6 Cu
(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 0)
(1, 0, 0)	(0, 1/2, 1/2)
(0, 1, 0)	(1/2, 0, 1/2)
(0, 0, 1)	(1/2, 1/2, 1)
(1, 1, 1)	(1, 1/2, 1/2)
(1, 1, 0)	(1/2, 0, 1/2)
(1, 0, 1)	
(0, 1, 1)	



$d_{Cu-Cu} = 2.556 \text{ \AA}$

$2 \cdot R_{\text{ковал}} = 2 \cdot 1.17 = 2.34 \text{ \AA}$

$2 \cdot R_{\text{ион КЧ6}} = 2 \cdot 0.73 = 1.46 \text{ \AA}$

атомов Cu в ячейке:

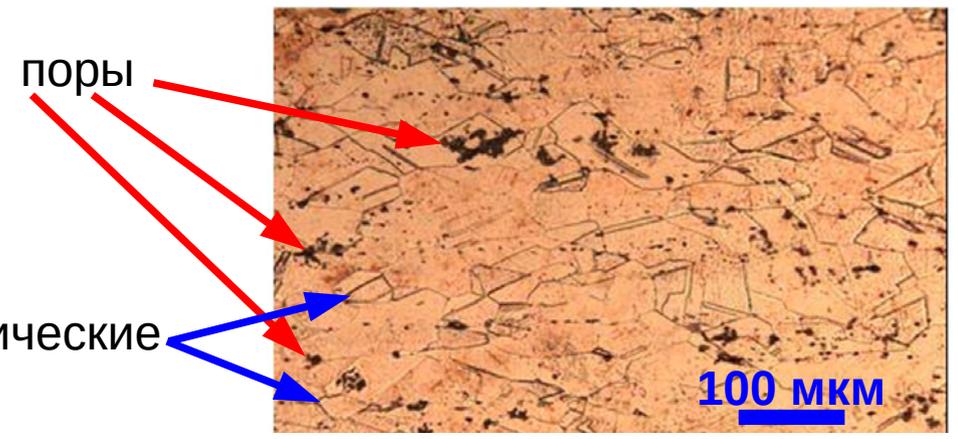
$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

$V_{\text{яч}} = 3.615^3 = 47.242 \text{ \AA}^3$

$\rho = \frac{63.546 \cdot 4}{47.242} \times \frac{10^{24}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 8.938 \text{ г/см}^3$

W $\rho = 8.92 \text{ г/см}^3$

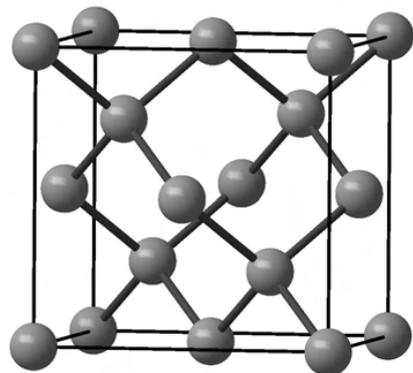
микрофотография медной пластины



Монокристаллические
зерна

Аллотропия и изоструктурность

Структура алмаза (Fd-3m)



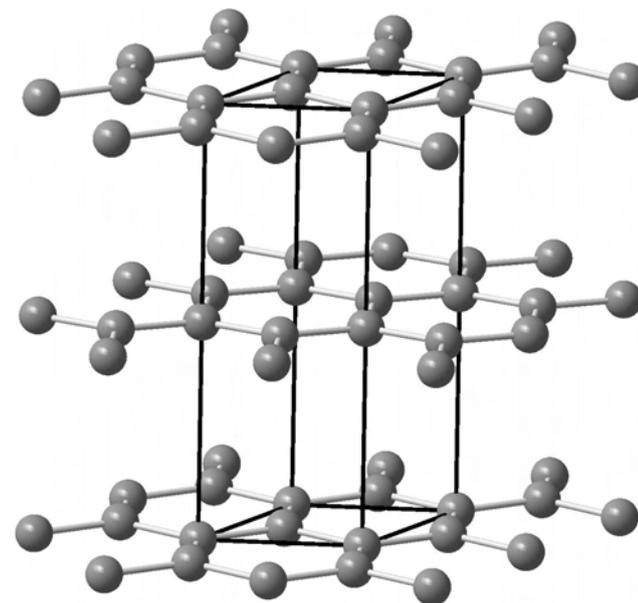
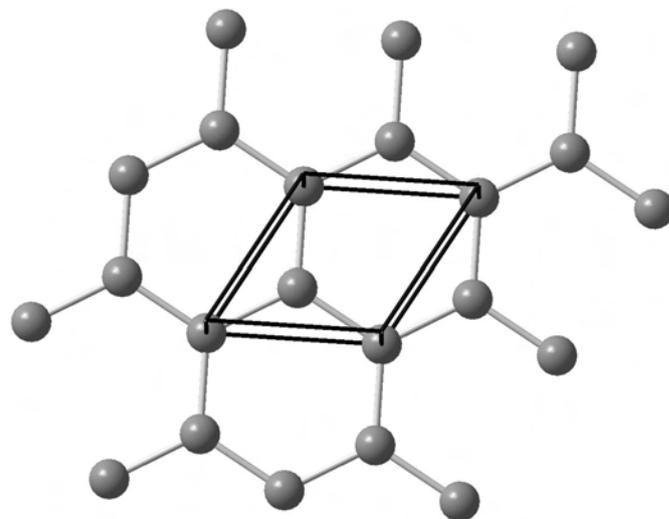
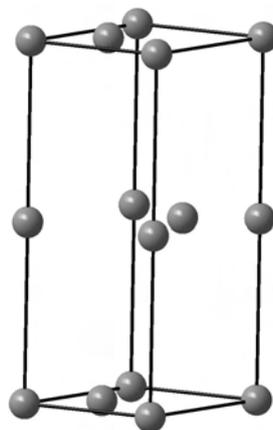
$$d_{C-C} = 1.543 \text{ \AA}$$

Ковалентные связи

Полупроводник

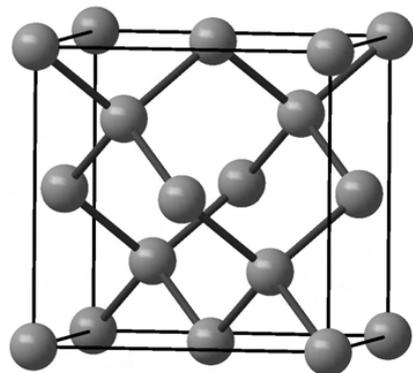
$$E_g = 5.4 \text{ eV}$$

Структура графита (P6₃/mmc)



Аллотропия и изоструктурность

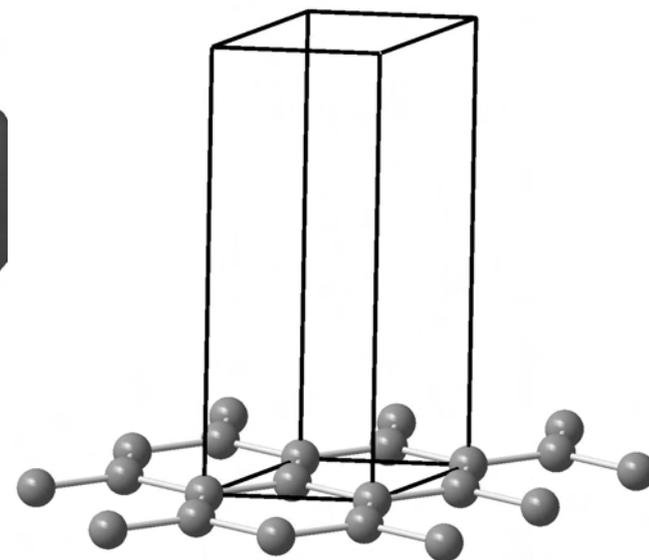
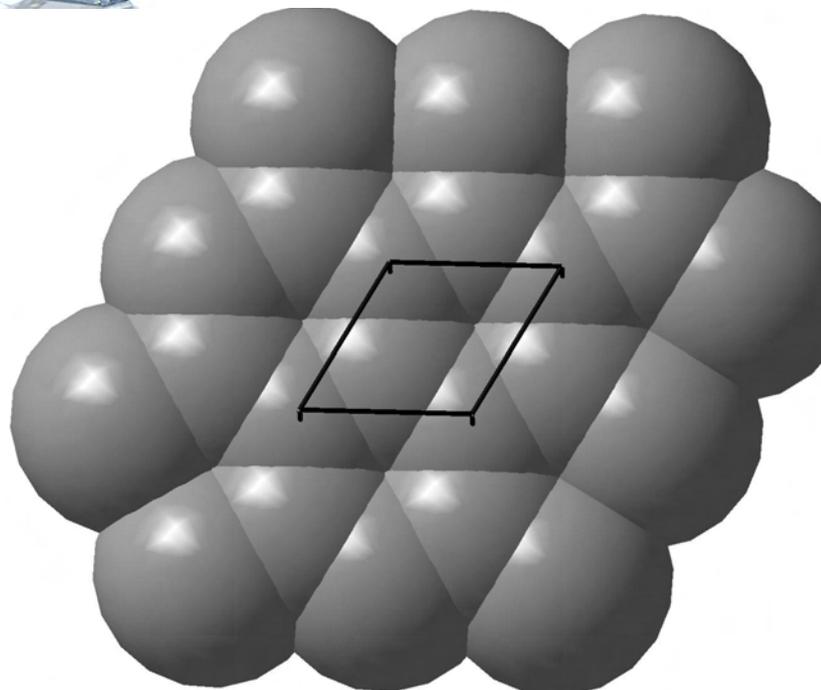
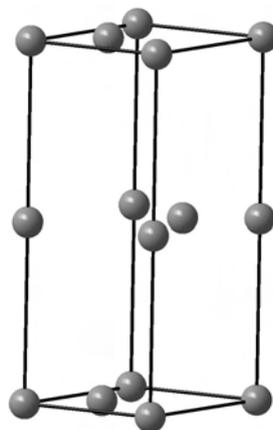
Структура алмаза (Fd-3m)



$$d_{C-C} = 1.543 \text{ \AA}$$

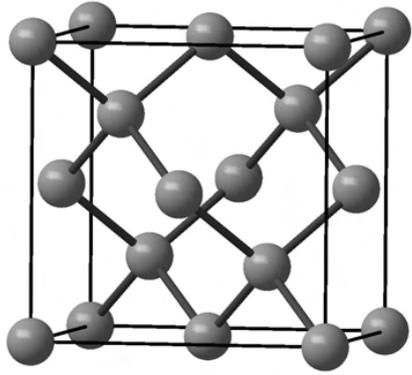
Ковалентные связи
Полупроводник

Структура графита (P6₃/mmc)



Аллотропия и изоструктурность

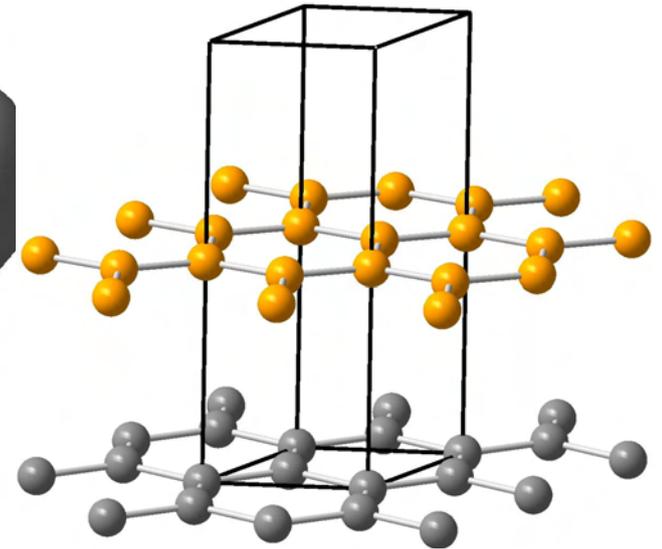
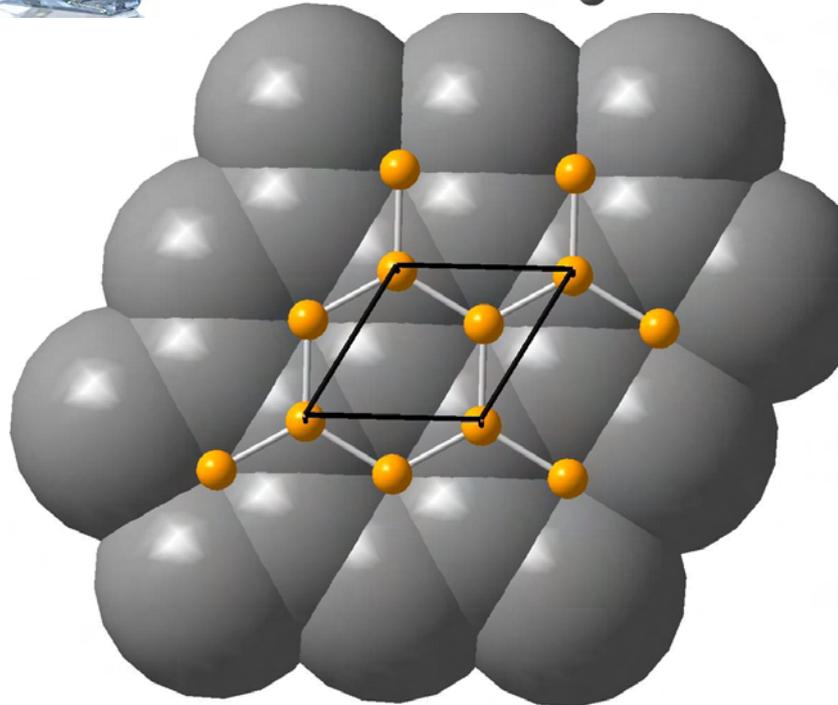
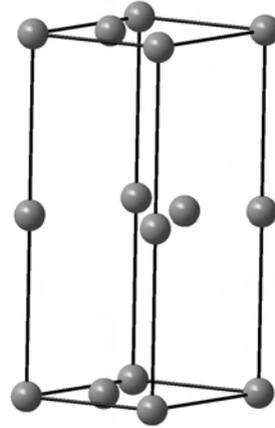
Структура алмаза (Fd-3m)



$d_{C-C} = 1.543 \text{ \AA}$

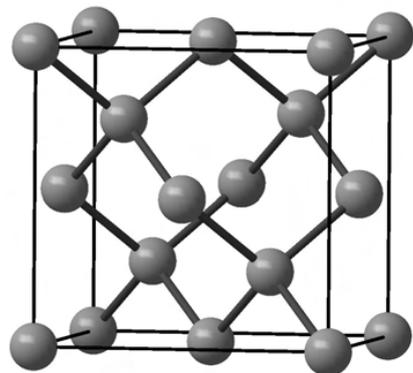
Ковалентные связи
Полупроводник

Структура графита (P6₃/mmc)



Аллотропия и изоструктурность

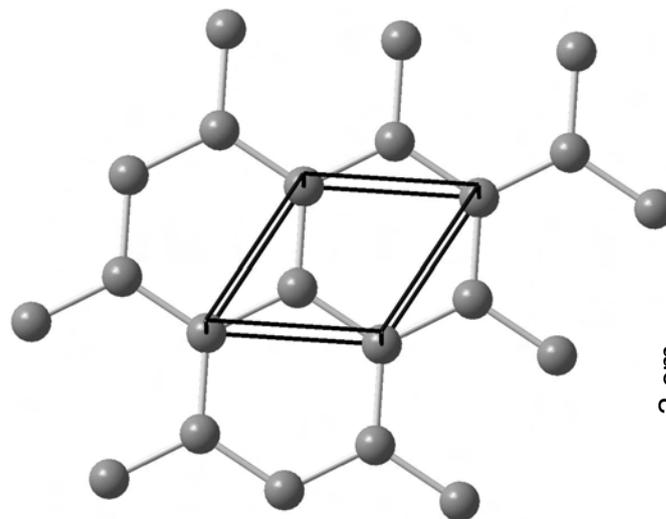
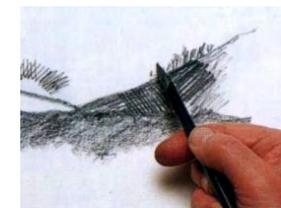
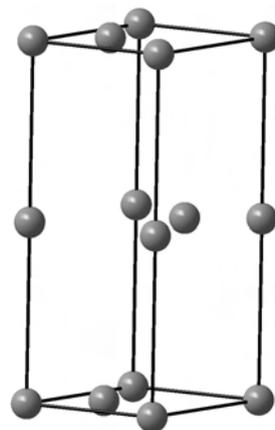
Структура алмаза (Fd-3m)



$$d_{C-C} = 1.543 \text{ \AA}$$

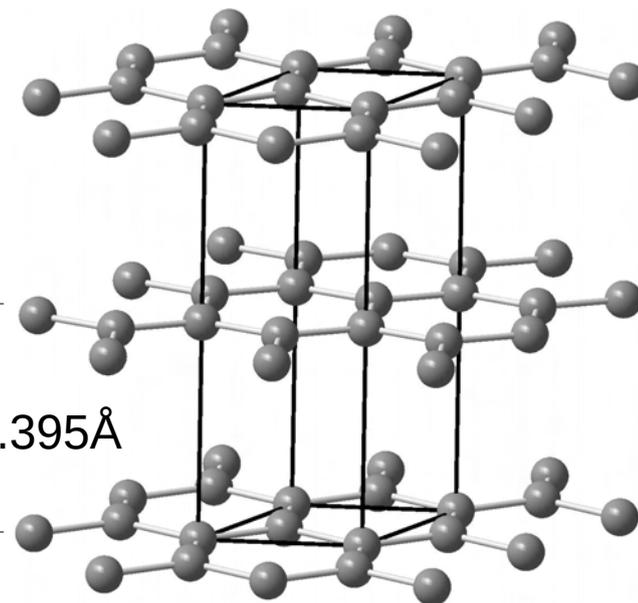
Ковалентные связи
Полупроводник

Структура графита (P6₃/mmc)



$$d_{C-C} = 1.426 \text{ \AA}$$

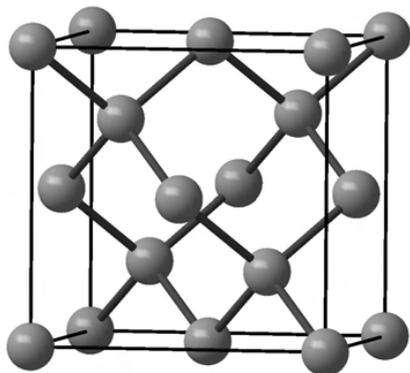
3 ковалентных связи внутри слоя



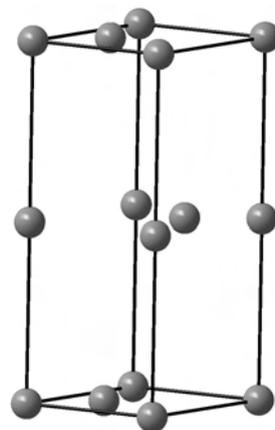
Г Р У П П Ы Э Л				
III		IV		V
а	б	а	б	а
В БОР 10,811	5	С УГЛЕРОД 12,011	6	Н АЗОТ 14,007
А АЛЮМИНИЙ 26,982	13	Si КРЕМНИЙ 28,086	14	Р ФОСФОР 30,974
				О КИСЛОРОД 15,999
				S СЕРА 32,06

Аллотропия и изоструктурность

Структура алмаза (Fd-3m)



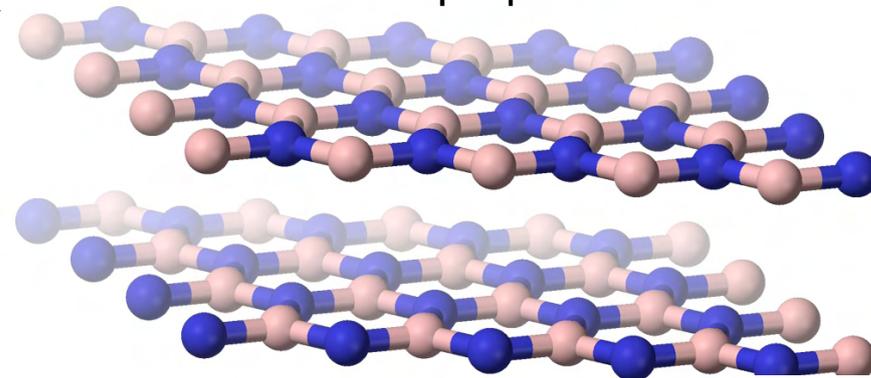
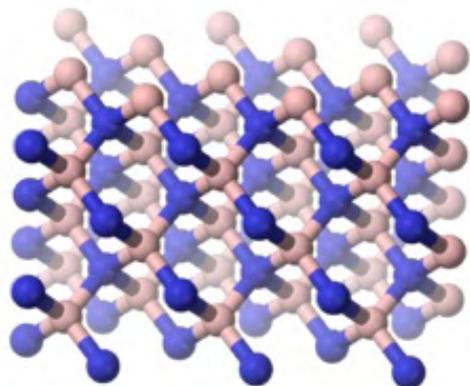
Структура графита (P6₃/mmc)



Боразон

BN

«Белый графит»



Оловянная «чума»

Серое олово

Белое олово

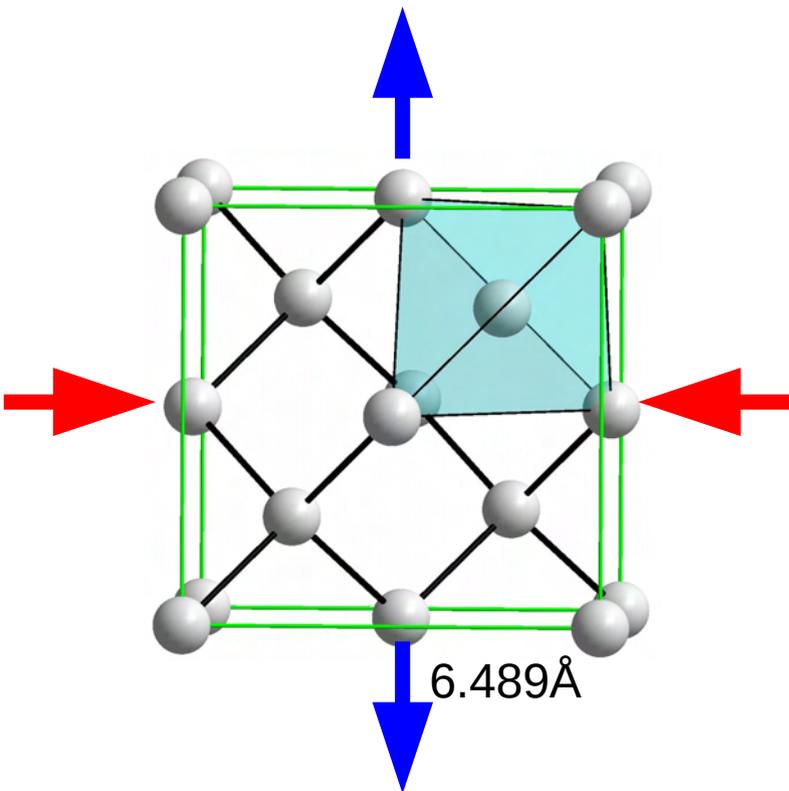


< 13°C
←
(-33°C)

Олово находится в одной группе с C, Si, Ge и Pb

1	Олово находится в одной группе с C, Si, Ge и Pb																2						
Н Водород s ¹ 1.00794																	He Гелий s ² 4.0026						
3	4																	5	6	7	8	9	10
Li Литий s ¹ 6.941	Be Бериллий s ² 9.0121																	B Бор s ² 10.811	C Углерод s ² 12.0107	N Азот s ² 14.0067	O Кислород s ² 15.9994	F Фтор s ² 18.9984	Ne Неон s ² 20.1797
11	12																	13	14	15	16	17	18
Na Натрий s ¹ 22.9897	Mg Магний s ² 24.3050																	Al Алюминий s ² 26.9815	Si Кремний s ² 28.0855	P Фосфор s ² 30.9737	S Сера s ² 32.065	Cl Хлор s ² 35.453	Ar Аргон s ² 39.948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K Калий s ¹ 39.0983	Ca Кальций s ² 40.078	Sc Скандий s ² 44.9559	Ti Титан s ² 47.867	V Ванадий s ² 50.9415	Cr Хром s ¹ 51.9961	Mn Марганец s ² 54.938	Fe Железо s ² 55.845	Co Кобальт s ² 58.933	Ni Никель s ² 58.6934	Cu Медь s ¹ 63.546	Zn Цинк s ² 65.38	Ga Галлий s ² 69.723	Ge Германий s ² 72.63	As Мышьяк s ² 74.9216	Se Селен s ² 78.96	Br Бром s ² 79.904	Kr Криптон s ² 83.798						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb Рубидий s ¹ 85.468	Sr Стронций s ² 87.62	Y Иттрий s ² 88.906	Zr Цирконий s ² 91.224	Nb Ниобий s ¹ 92.906	Mo Молибден s ² 95.96	Tc Технеций s ² 97.907	Ru Рутений s ¹ 101.07	Rh Родий s ¹ 106.42	Pd Палладий s ¹ 107.87	Ag Серебро s ¹ 107.87	Cd Кадмий s ² 112.41	In Индий s ² 114.82	Sn Олово s ² 118.71	Sb Сурьма s ² 121.76	Te Теллур s ² 127.60	I Иод s ² 126.90	Xe Ксенон s ² 131.29						
55	56																	61	62	63	64	65	66
Cs Цезий s ¹ 132.91	Ba Барий s ² 137.33																	Tl Таллий s ² 204.37	Pb Свинец s ² 207.19	Bi Висмут s ² 208.98	Po Полоний s ² 208.98	At Астат s ² 209.98	Rn Радон s ² 222.01
87	88																	113	114	115	116	117	118
Fr Франций s ¹ 223.02	Ra Радий s ² 226.02																	Uut Унунтрий s ² 284	Uuq Унунквдий s ² 289	Uup Унунпентий s ² 288	Uuh Унунгексий s ² 293	Uus Унунсептий s ² 294	Uuo Унуноктий s ² 294

α -Sn
Серое олово (< 13°C)
Структурный тип алмаза ($Fd\bar{3}m$)



$$d \text{ Sn-Sn} = 2.81 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} R_{\text{металлич.}} &= 1.58 \text{ \AA} \\ R_{\text{ковалент.}} &= 1.41 \text{ \AA} \end{aligned}$$

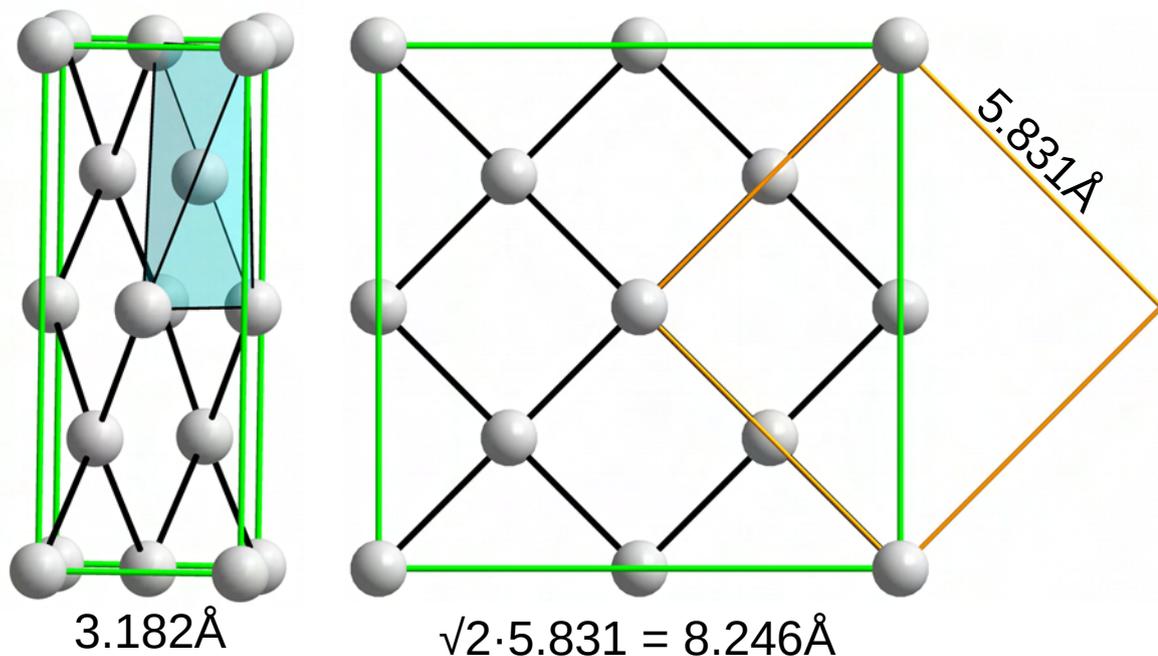
атомов Sn в ячейке:

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot 1 = 8$$

$$V_{\text{яч}} = 6.489^3 = 273.23 \text{ \AA}^3$$

$$\rho = \frac{118.7 \cdot 8}{273.23} \times \frac{10^{24}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 5.77 \text{ г/см}^3$$

β -Sn
Серое олово (> 13°C)
Тетрагональная ячейка ($I4_1/amd$)



$$d \text{ Sn-Sn} = 3.02 \text{ \AA}$$

$$Z = 8$$

$$V_{\text{яч}} = 8.246^2 \cdot 3.182 = 216.36 \text{ \AA}^3$$

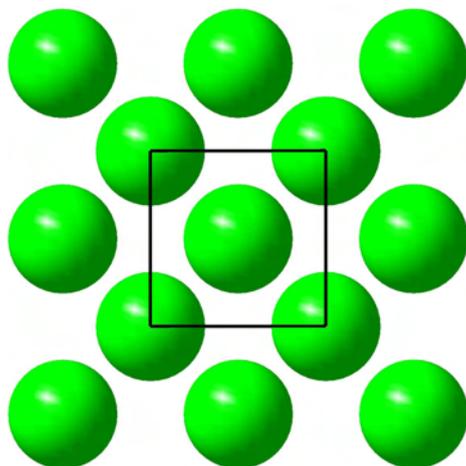
$$\rho = \frac{118.7 \cdot 8}{216.36} \times \frac{10^{24}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 7.29 \text{ г/см}^3$$

Структура поваренной соли

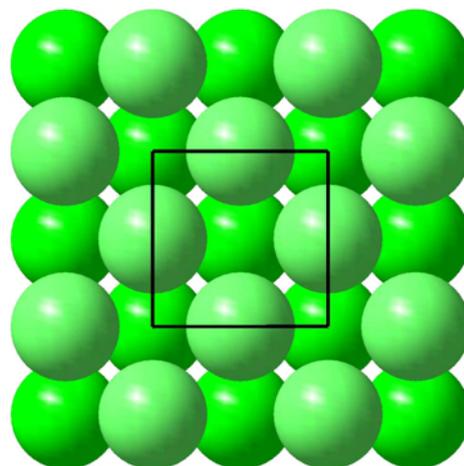
ГЦК упаковка ионов Cl^-



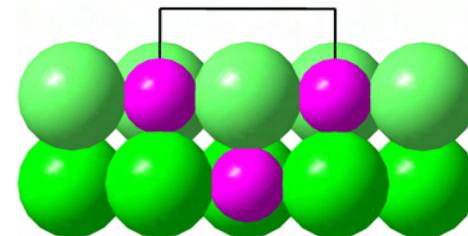
первый слой



+ второй слой

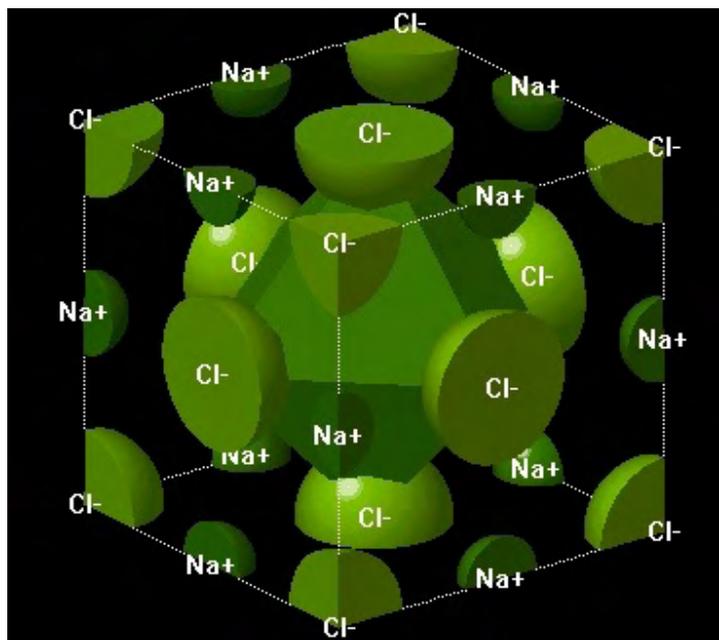


катионы Na^+ расположены в пустотах каждого слоя



$$R_{\text{ион КЧ6}} \text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{ион КЧ6}} \text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$$

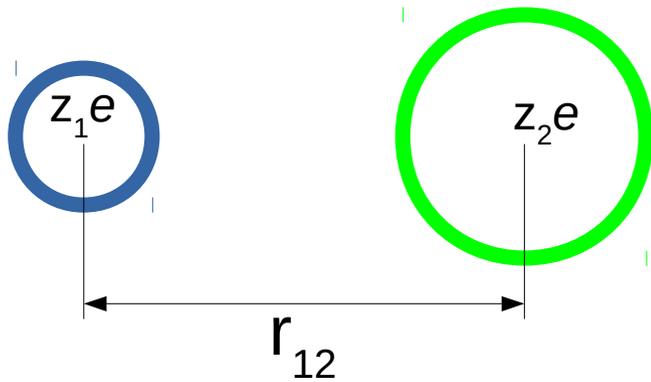


$$\text{Cl}^- : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{Na}^+ : 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Рассчитаем энергию кристаллической решетки

Энергия ионной решетки

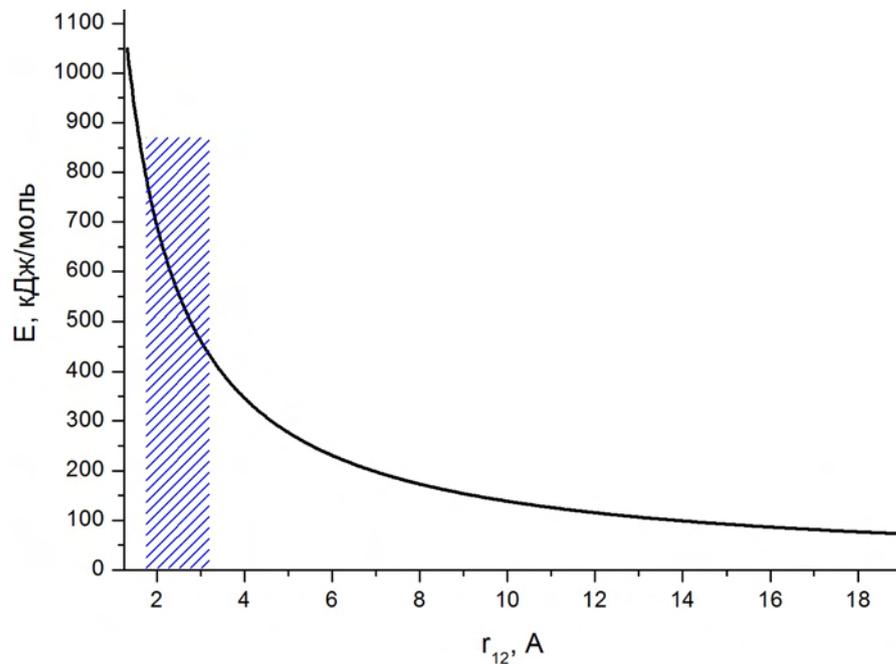
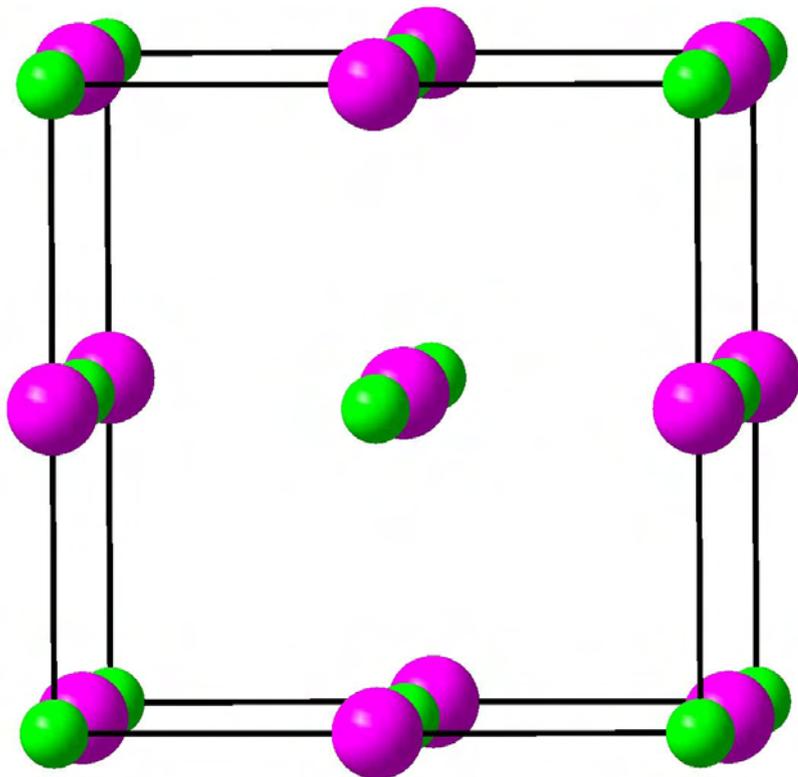


Кулоновское взаимодействие

$$E_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r_{12}}$$



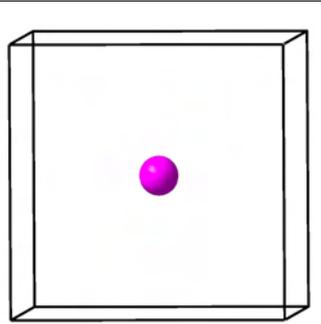
Шарль Огюстен де Кулон



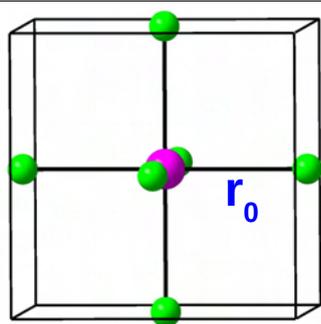
$$E_i = \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{r_{ij}}$$

Кулоновское взаимодействие — дальнедействующее взаимодействие и требует учета всех соседей

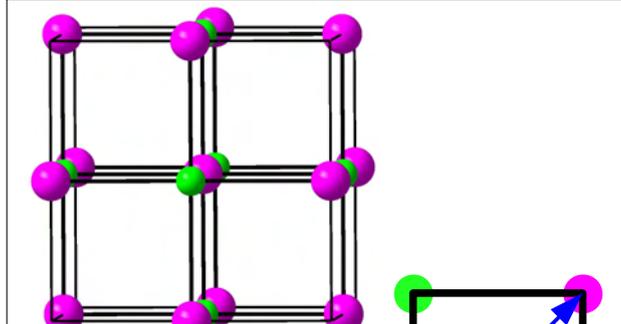
Постоянная Маделунга



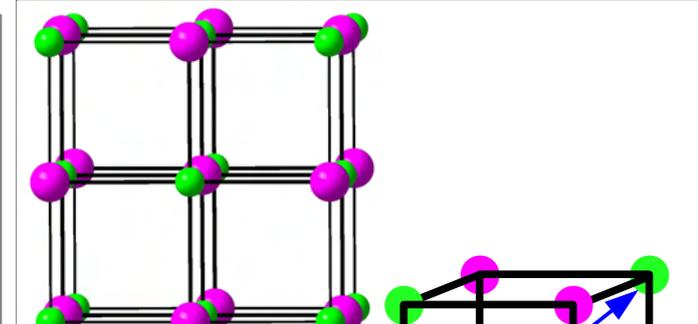
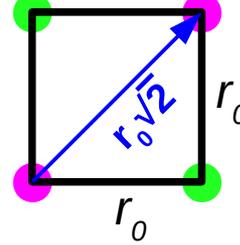
1 Na⁺



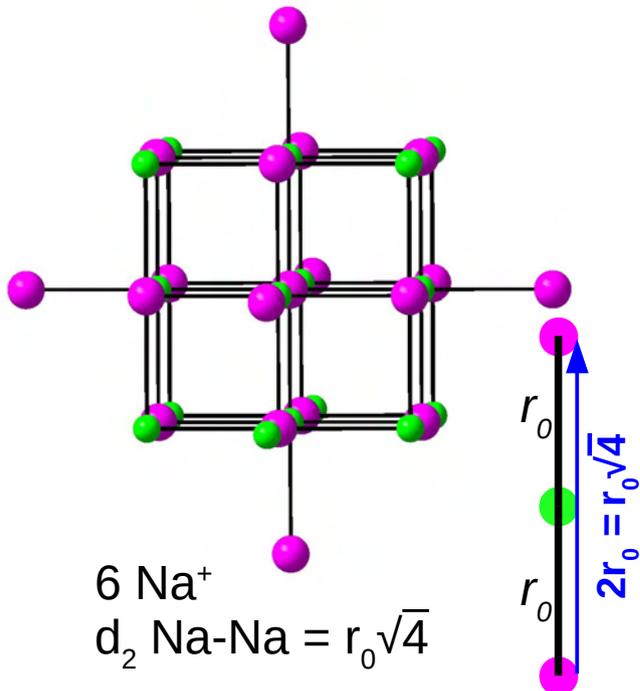
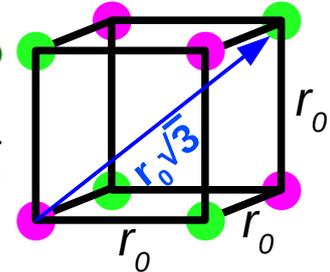
6 Cl⁻
d₁ Na-Cl = r₀



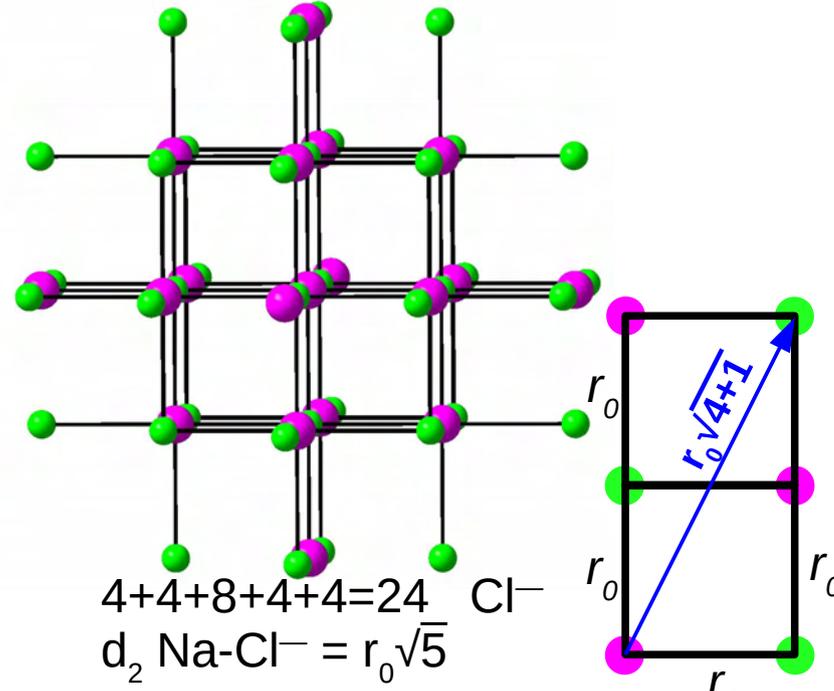
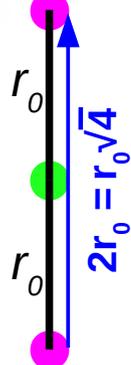
12 Na⁺
d₂ Na-Na = r₀√2



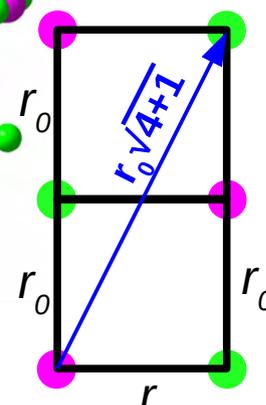
8 Cl⁻
d₃ Na-Cl = r₀√3



6 Na⁺
d₂ Na-Na = r₀√4



4+4+8+4+4=24 Cl⁻
d₂ Na-Cl⁻ = r₀√5



$$M_{\text{NaCl}} = 1.7475$$

$$E = -\frac{N_A M z^+ z^- q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$(1 - 1/n) = 0.886$$

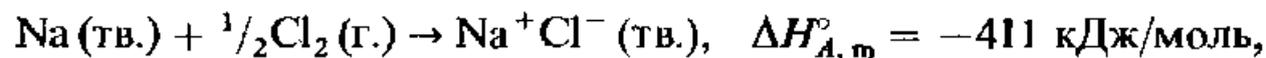
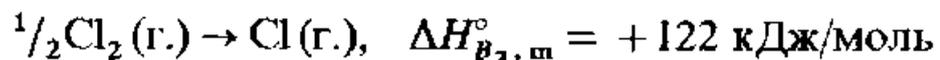
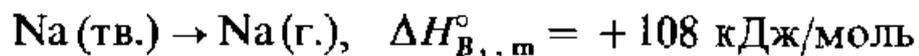
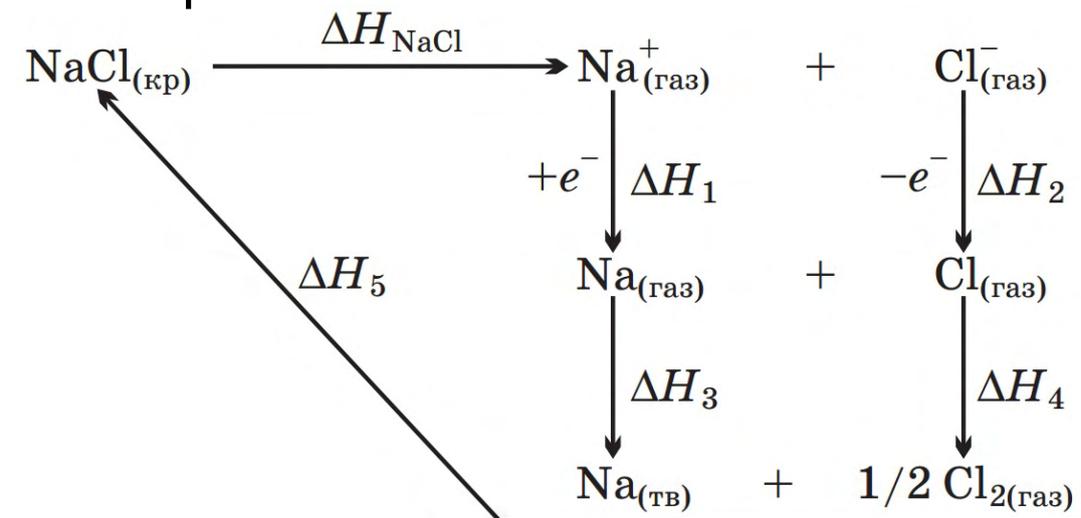
$$a = 5.625 \text{ \AA}$$

$$r_0 = \frac{1}{2} a = 2.813 \text{ \AA}$$

$$E = -762 \text{ кДж/моль}$$

$$M_{\text{NaCl}} = \sum_{j,k,l=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{j+k+l}}{\sqrt{j^2+k^2+l^2}}$$

Экспериментальное значение энтальпии кристаллической решетки



$$\Delta H_{\text{NaCl}} = [(-411) - (108 + 495 + 122 - 360)] \text{ кДж/моль} = -776 \text{ кДж/моль}$$

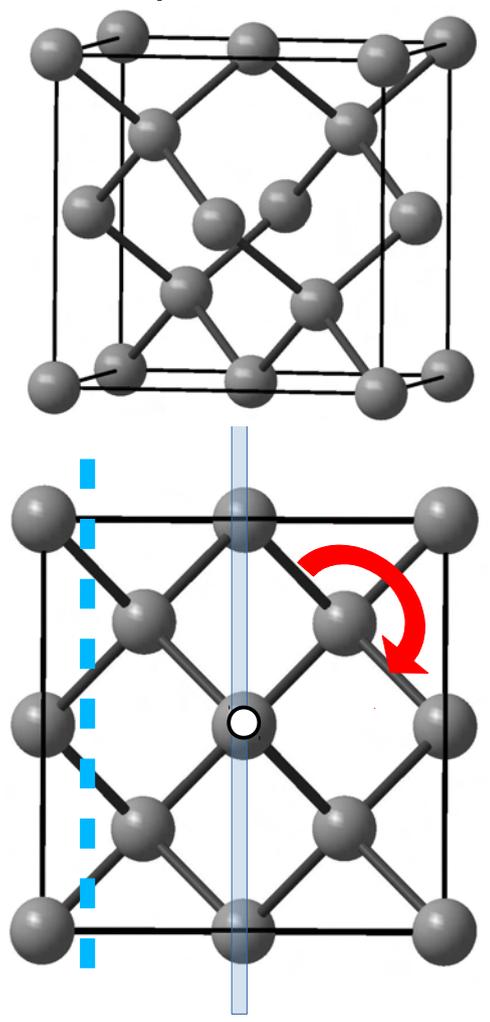
Периоды	Ряды	I		VII	
		а	б	а	б
1	1	1 Н ВОДОРОД 1,008	1		
2	2	3 Li ЛИТИЙ 6,941	10 Ne	9 F ФТОР 18,998	
3	3	11 Na НАТРИЙ 22,99	18 Ar	17 Cl ХЛОР 35,453	
4	4	19 K КАЛИЙ 39,102	36 Kr	35 Br БРОМ 79,904	
5	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	54 Xe	53 I ИОД 126,905	
6	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,468	86 Rn	85 At АСТАТ (210)	
7	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,868	118 Og	107 Bh БОРИЙ (262)	
8	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905			
9	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967			
10	10	87 Fr ФРАНЦИЙ (223)			



Вещество	Энтальпия кристаллической решетки, кДж/моль		Вещество	Энтальпия кристаллической решетки, кДж/моль	
	Теоретическое значение	Экспериментальное значение		Теоретическое значение	Экспериментальное значение
NaCl	-766	-776	AgCl	-769	-921
NaBr	-731	-719	AgBr	-759	-876
NaI	-686	-670	AgI	-736	-862

Элементы симметрии кристалла

Элементарная ячейка алмаза



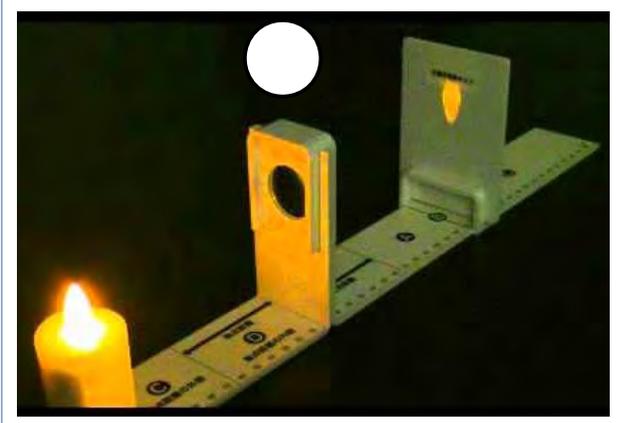
Полный набор элементов симметрии зашифрован в символе пространственной группы: **Fd-3m**

Зеркальная плоскость



$$\bar{r}(x,y,z) \rightarrow \bar{r}'(x,-y,z)$$

Центр инверсии



$$\bar{r}(x,y,z) \rightarrow \bar{r}'(-x,-y,-z)$$

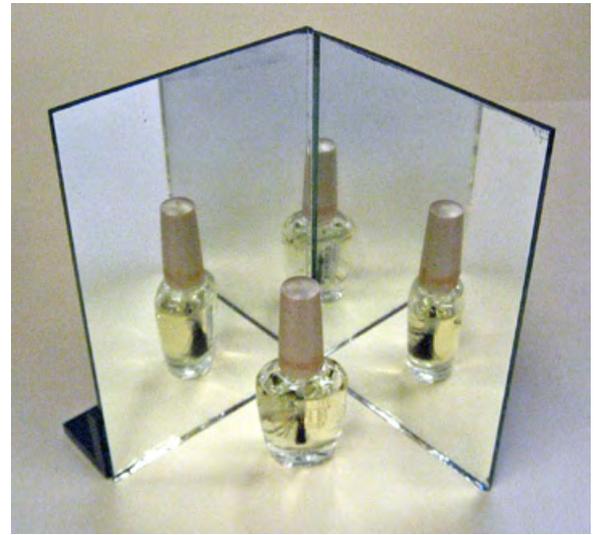
Оси поворота



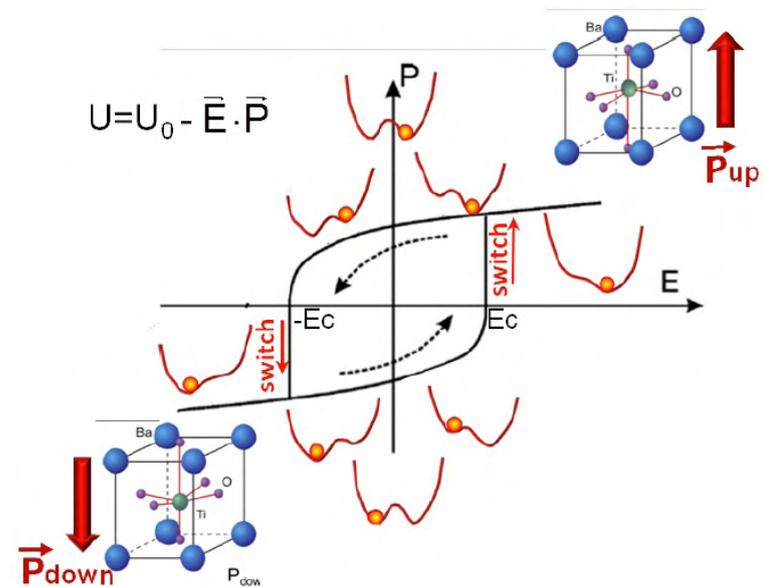
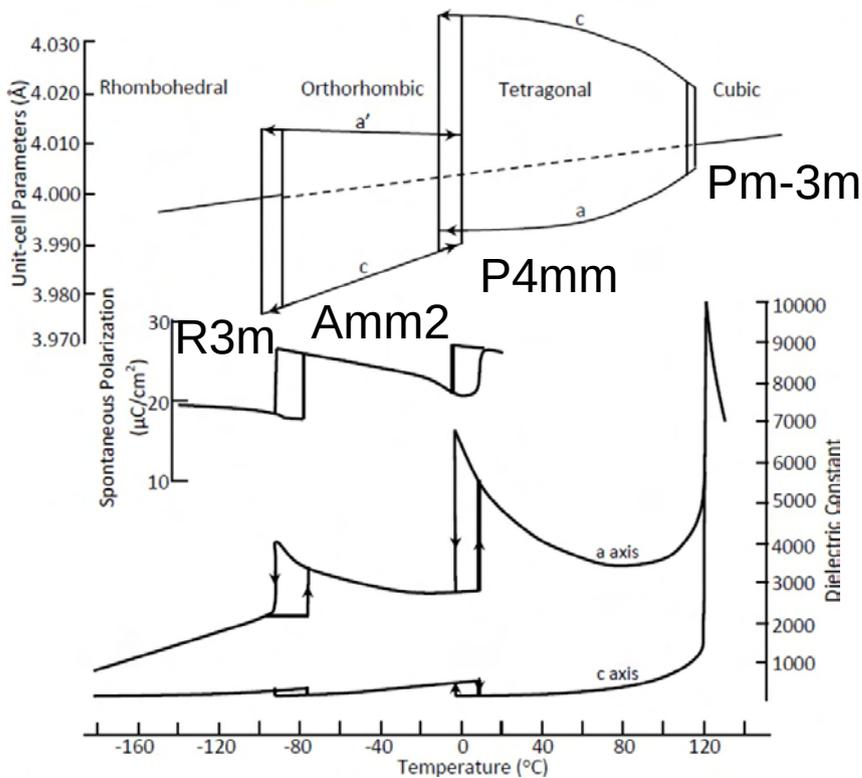
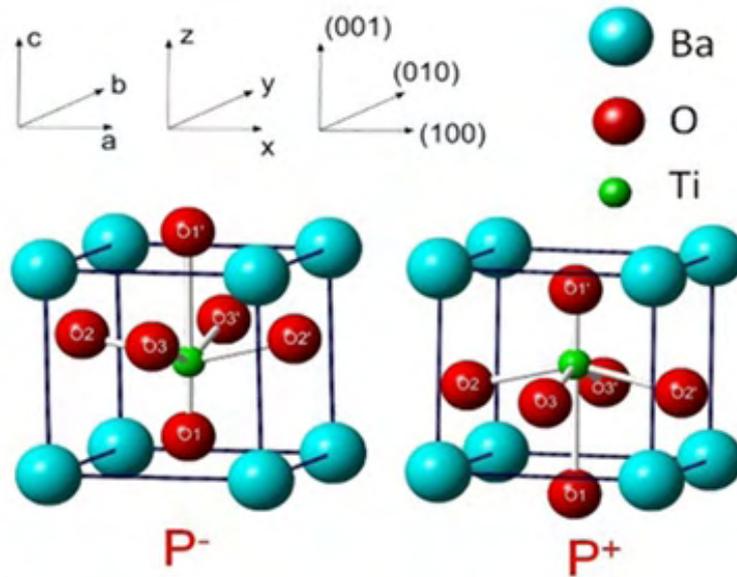
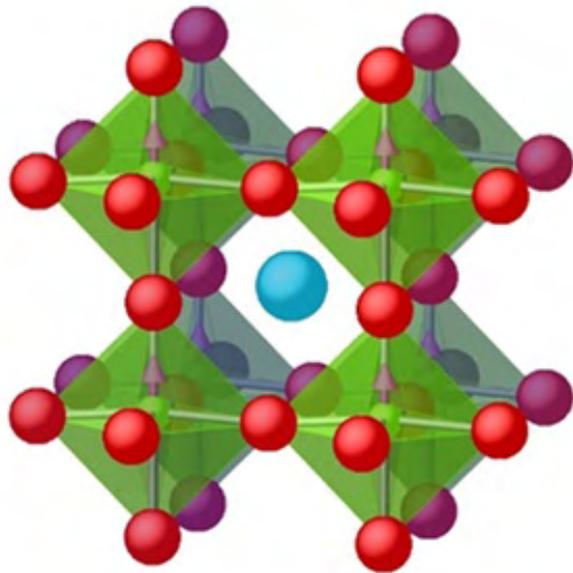
$$\bar{r}(x,y,z) \rightarrow \bar{r}' = M \times \bar{r}$$

$$M_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Взаимодействие элементов симметрии

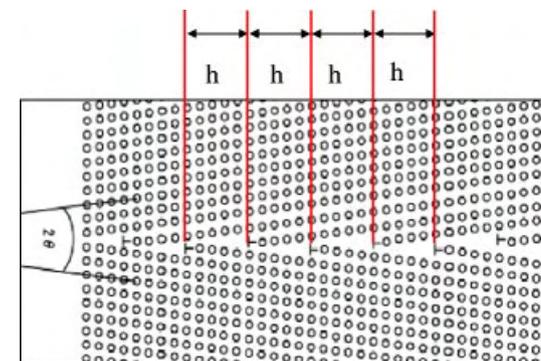
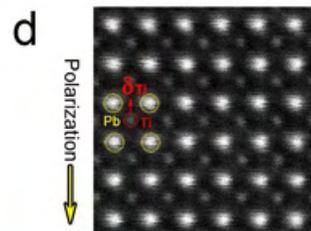
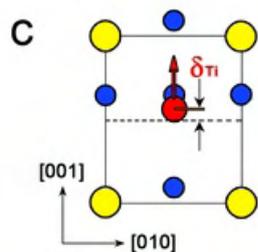
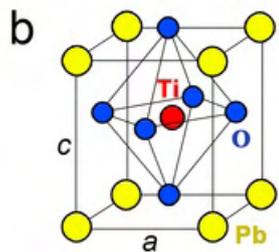
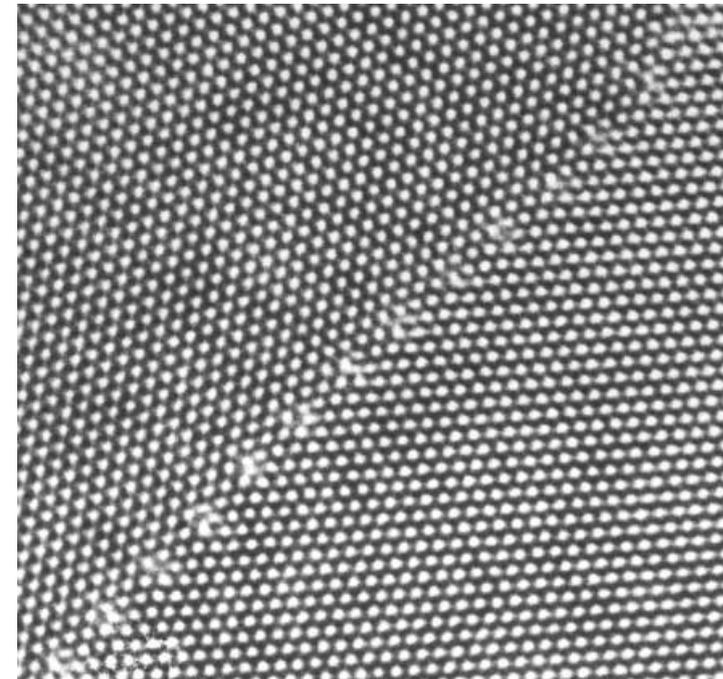
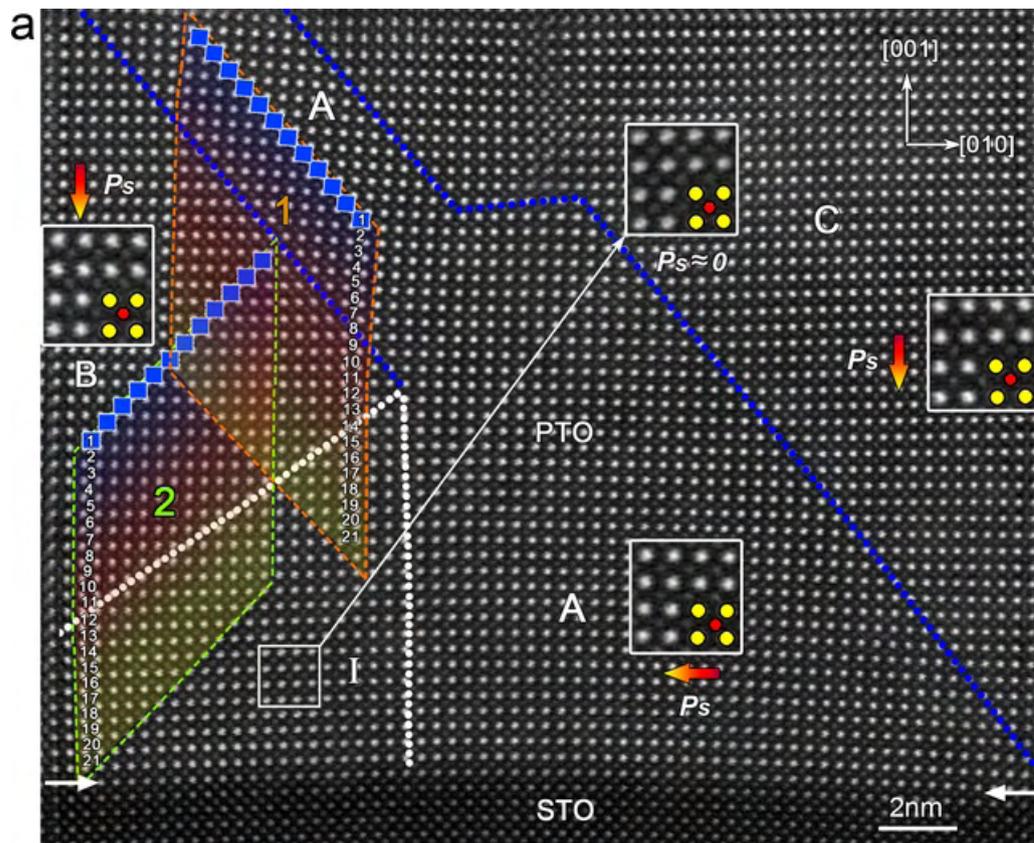


Симметрия и спонтанная поляризация



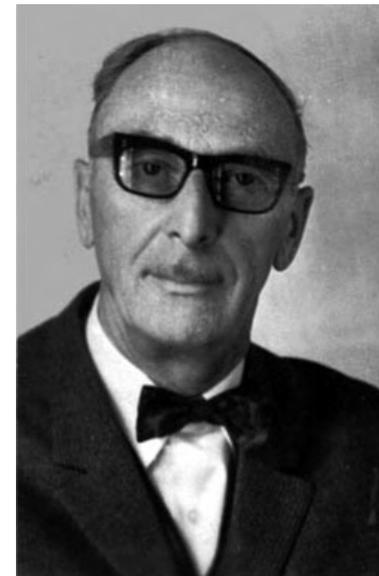
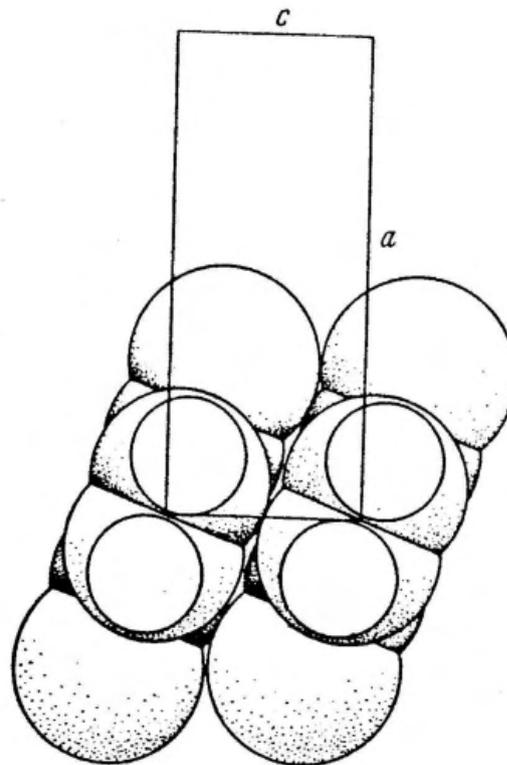
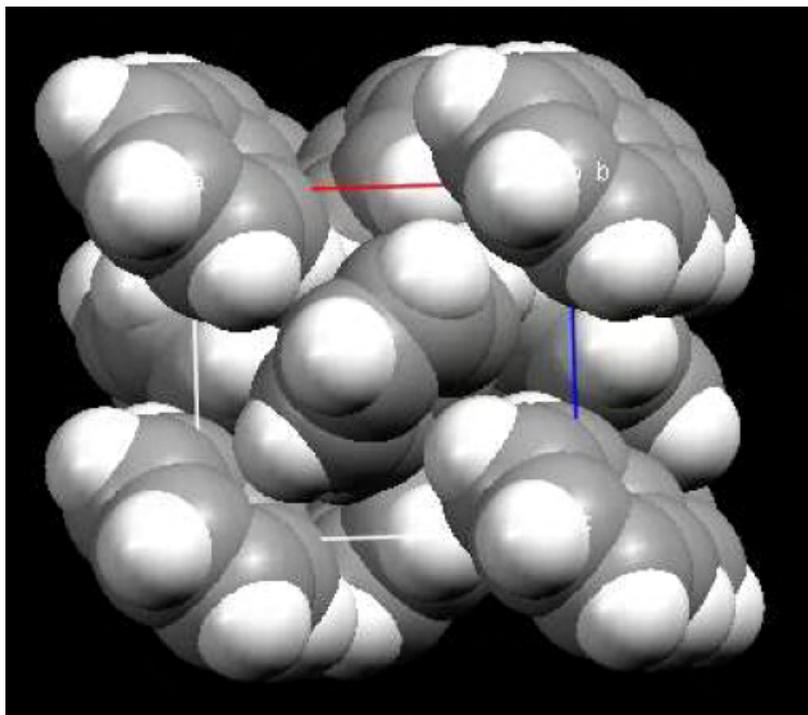
Реальная структура твердого тела

Домены и малоугловые границы в кристалле



Органическая кристаллохимия

Структура Бензола
псевдо ГЦК ячейка



Китайгородский
Александр Исаакович

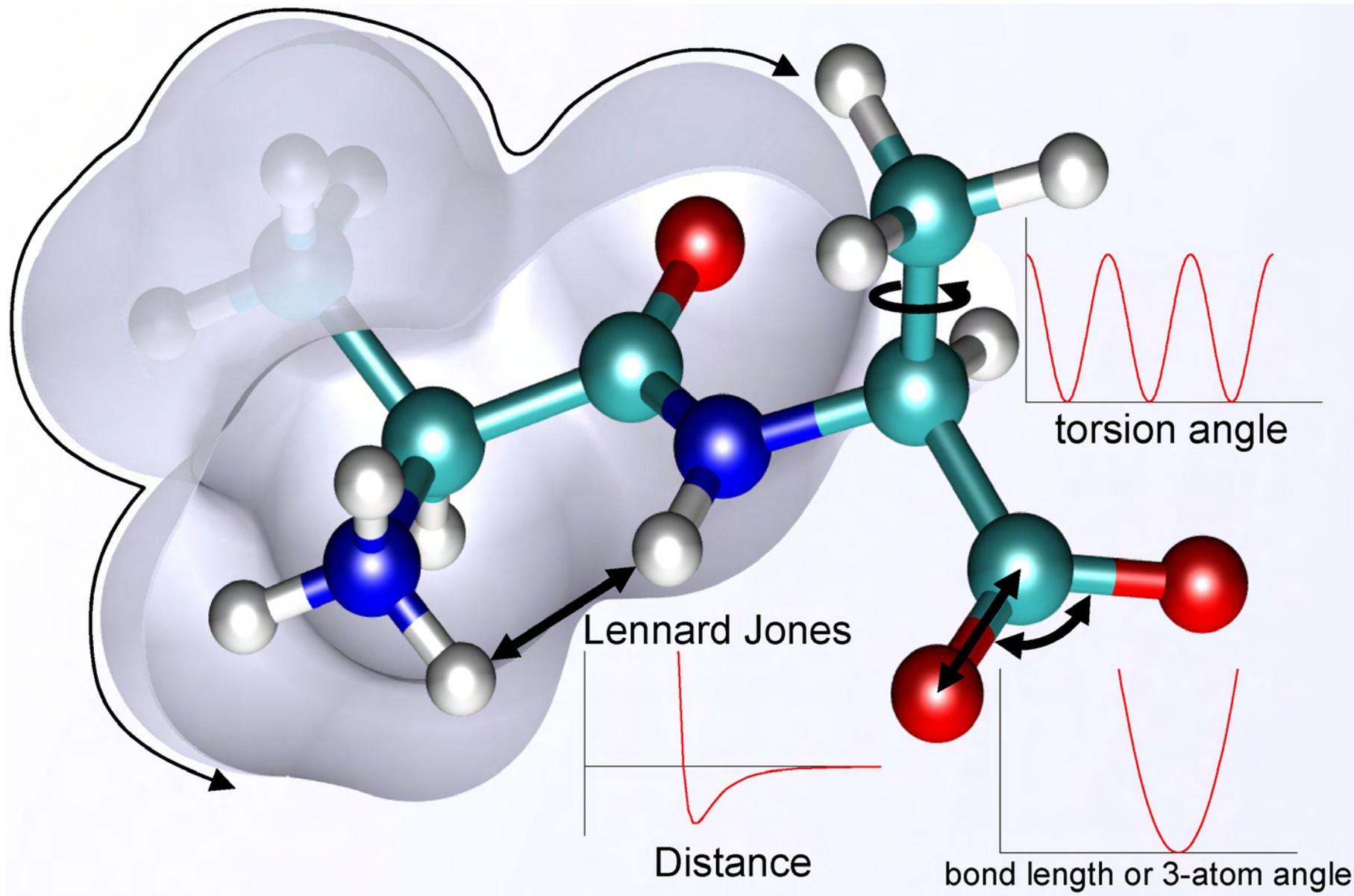
Метод атом-атомных потенциалов

Энергия системы из N атомов = функция 3N-6 переменных.

Эмпирически:

$$U(x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N) = U_{\text{св.}} + U_{\text{угл.}} + U_{\text{торс.}} + U_{\text{дисп.}}$$

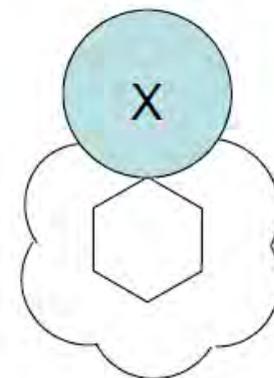
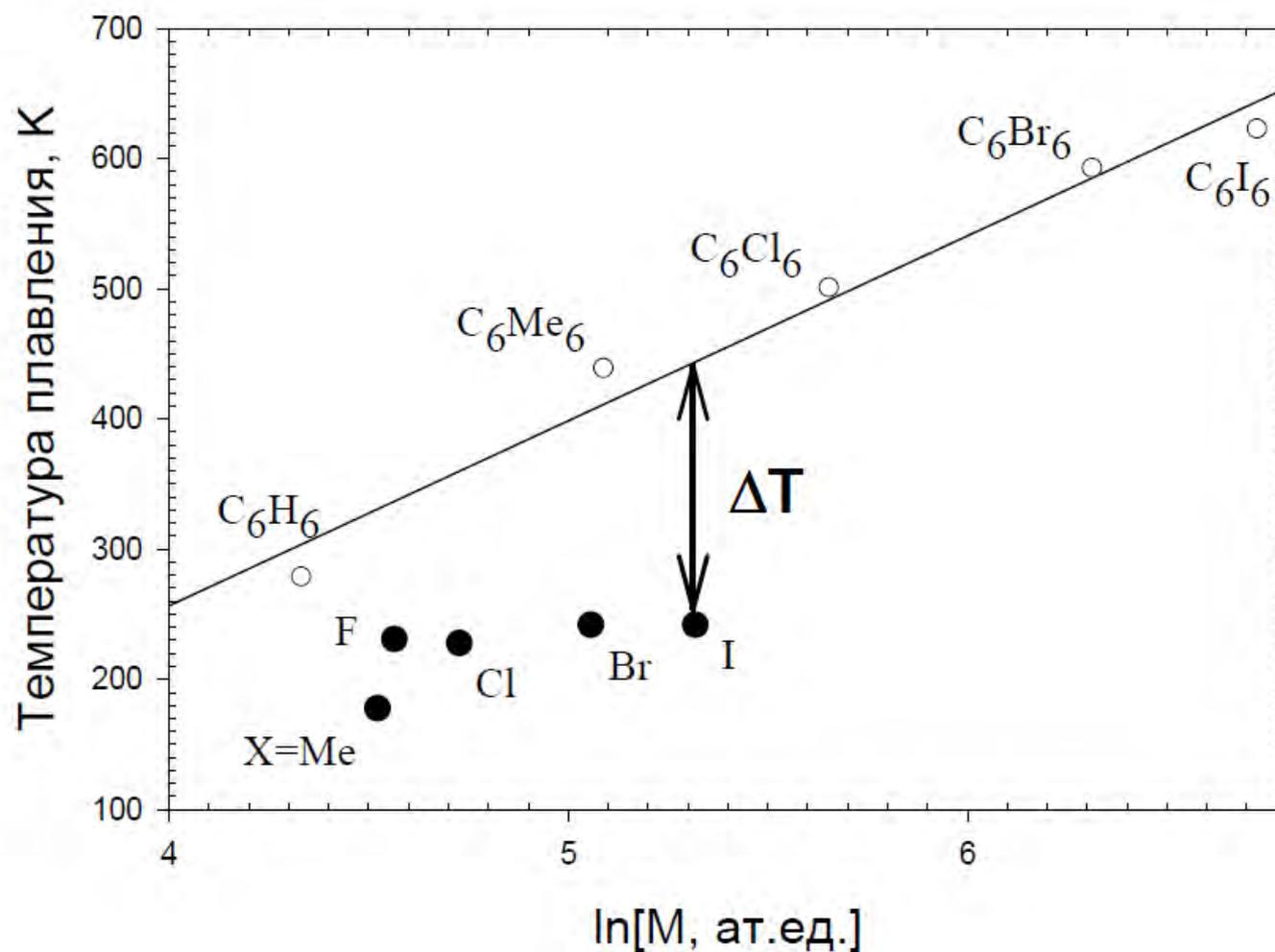
$$U_{\text{дисп}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$



Бензол C_6H_6 : т. пл. 278 К; толуол $CH_3C_6H_5$: т. пл. 179 К

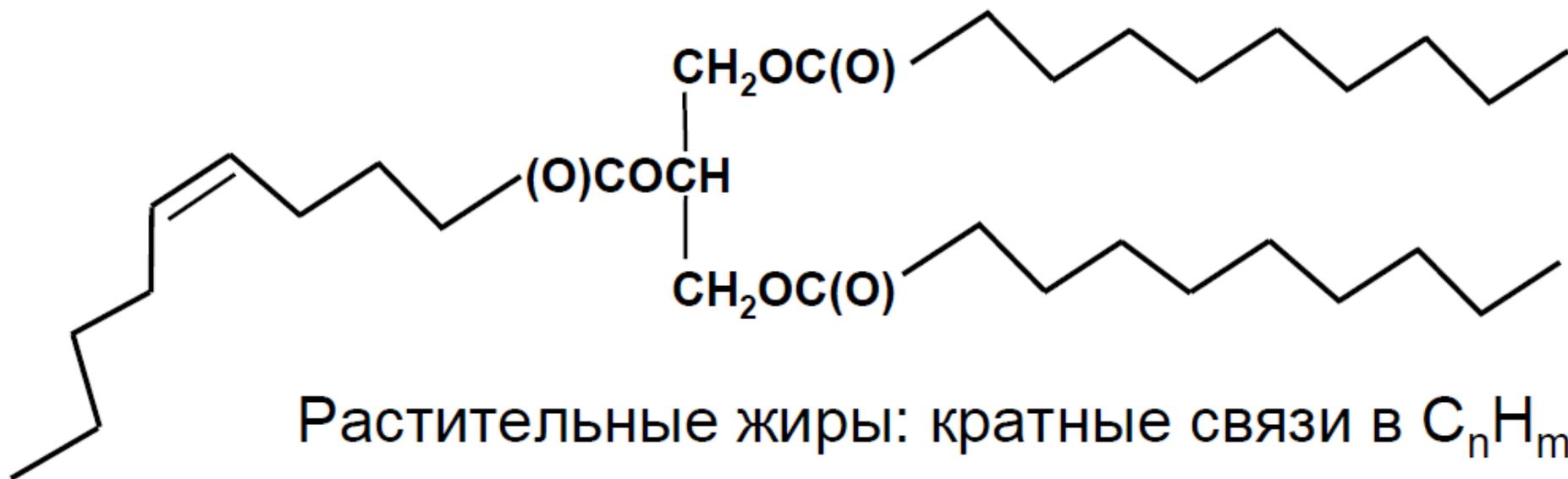
Циклогексан C_6H_{12} : т. пл. 280 К, метилциклогексан $CH_3C_6H_{11}$: т. пл. 146 К

Понижение $T_{пл}$ в монозамещенных бензолах



$T_{пл}$ маргарина: упаковка C_nH_m -цепочек

Животные жиры: предельные трансoidные $n-C_nH_{2n+1}$,
конформация «камертона» (tuning-fork),
упаковка цепочек плотная, $T_{пл}$ выше

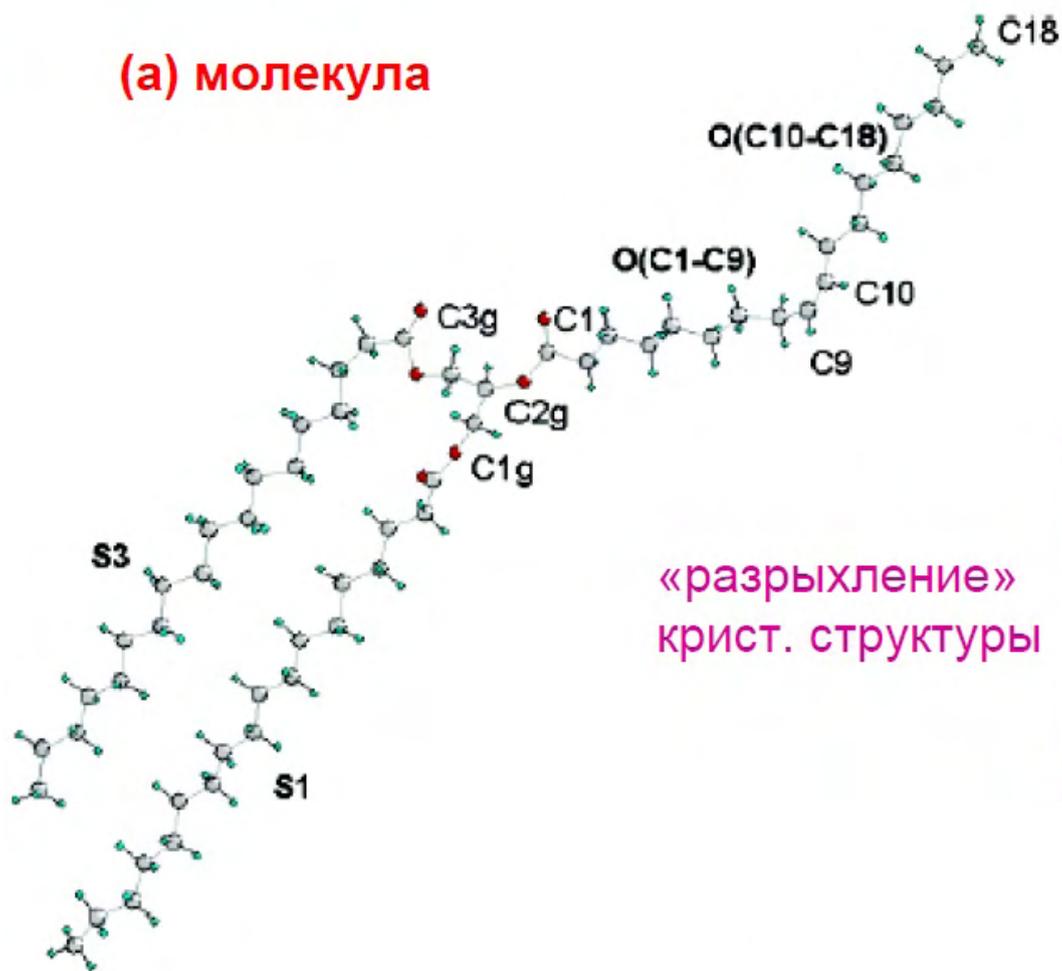


Растительные жиры: кратные связи в C_nH_m
– «надлом» цепочки, разрыхление упаковки,
снижение температуры плавления

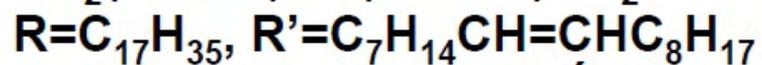
**Способ повысить $T_{пл}$ –
гидрогенизация растительных жиров (МАРГАРИН)**

«Настоящий шоколад тает во рту, а не в руках»

(а) молекула



Кристаллический компонент шоколада:



$a=8.21, b=65.34, c=5.46\text{\AA}, \alpha=87.8, \beta=88.8, \gamma=89.7^\circ$

$P-1, Z=2$

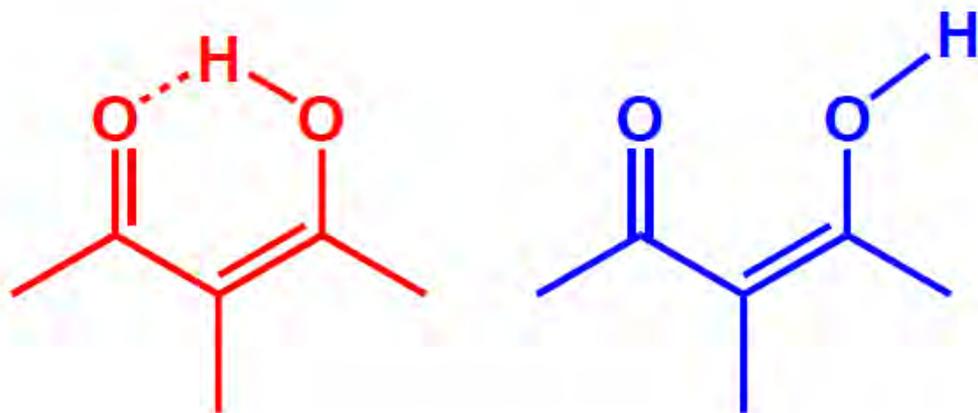
(б) кристаллическая структура

© Словохотов Ю.Л. (Химфак МГУ)

Экспериментальное определение электронной плотности в кристалле

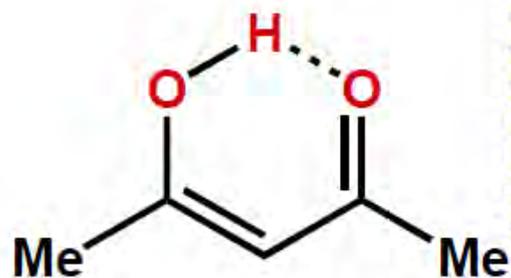
$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

К.А.Лысенко, 1-я Школа по СИ, 2005 г.

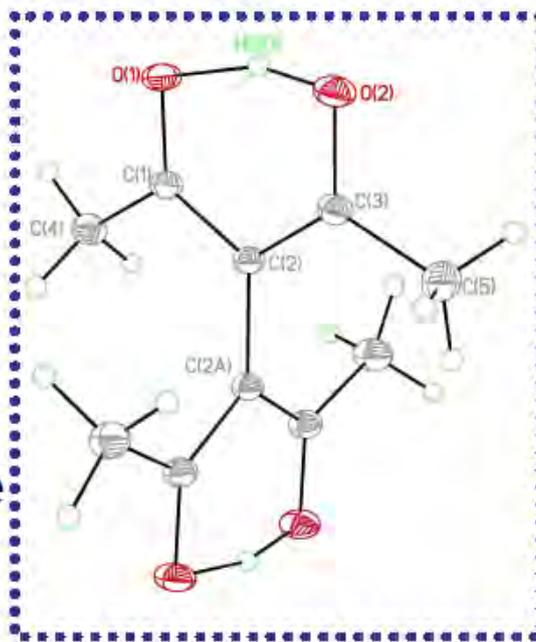


измерение энергии связи

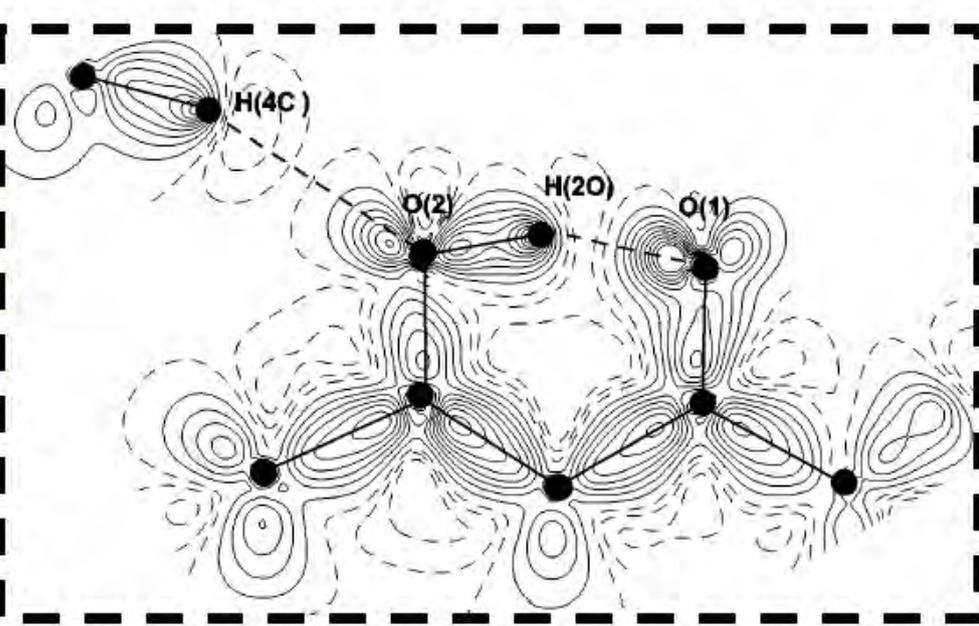
O-H...O 2.450(1) Å



2.547(1) Å



Pbcn, Z=4



E ~ 100 кДж/моль