

химфак МГУ, весна 2017

Строение кристаллических веществ
и материалов

Кристаллические структуры простых веществ.

II. Неметаллы

Кристаллические структуры неметаллов

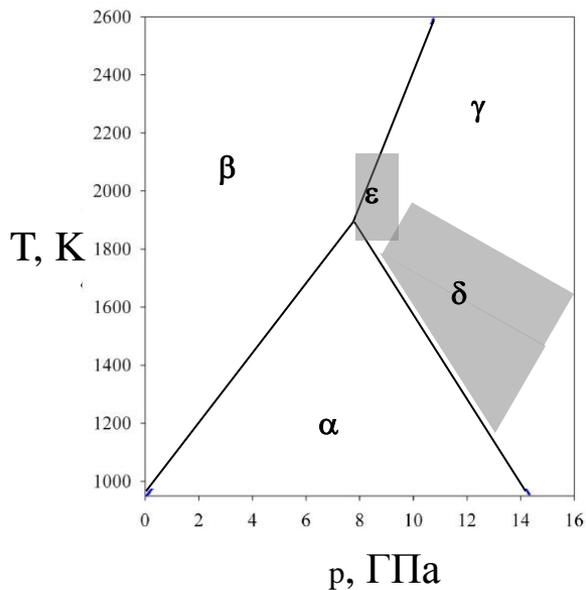
					H	He
	полимерные	молекулярные				
Be гпу	B	C	N	O	F	Ne
Al кпу	Si	P	S	Cl	Ar	
Ga искаж.	Ge	As	Se	Br	Kr	
In искаж. кпу	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Tl гпу	Pb кпу	Bi	Po	At	Rn	

«промежуточные»
элементы

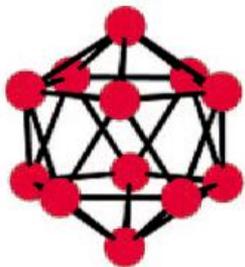
одноатомные

Кристаллические модификации бора

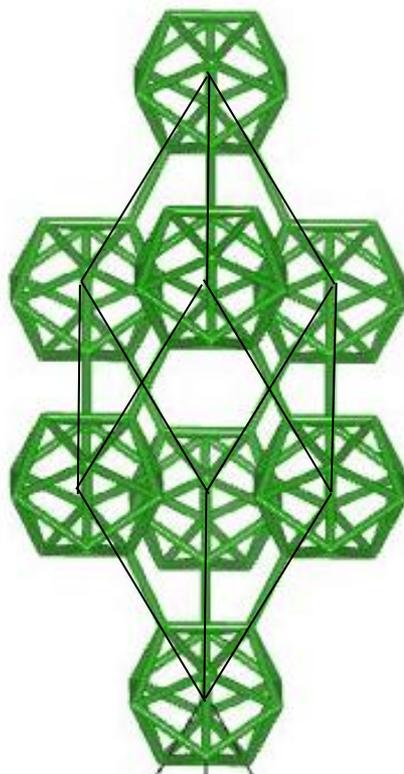
Фазовая диаграмма



1 ГПа = 10 кбар

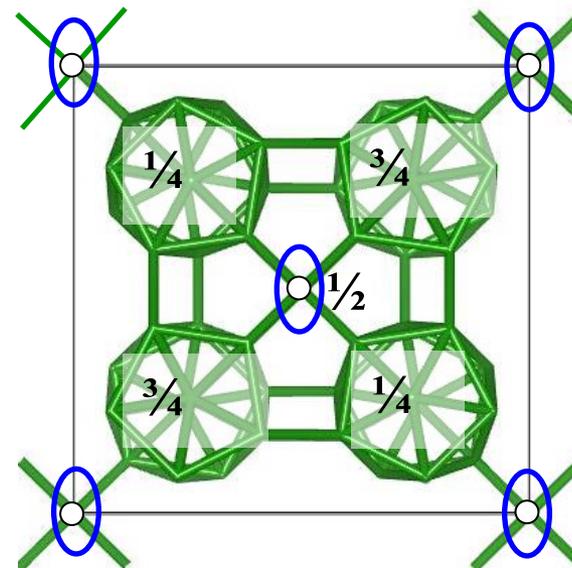


икосаэдр B_{12}



α -B (B-12) мотив α -Hg
КПУ икосаэдров B_{12}

β, γ, ϵ -B: КПУ икосаэдров B_{12} + конденсированные икосаэдры + линейные фрагменты B_2 и B_3 .



δ -B (B-50) ОЦТ-мотив $B(sp^3)$
+ икосаэдры B_{12} в 4 октантах,
метастабилен

Алмаз

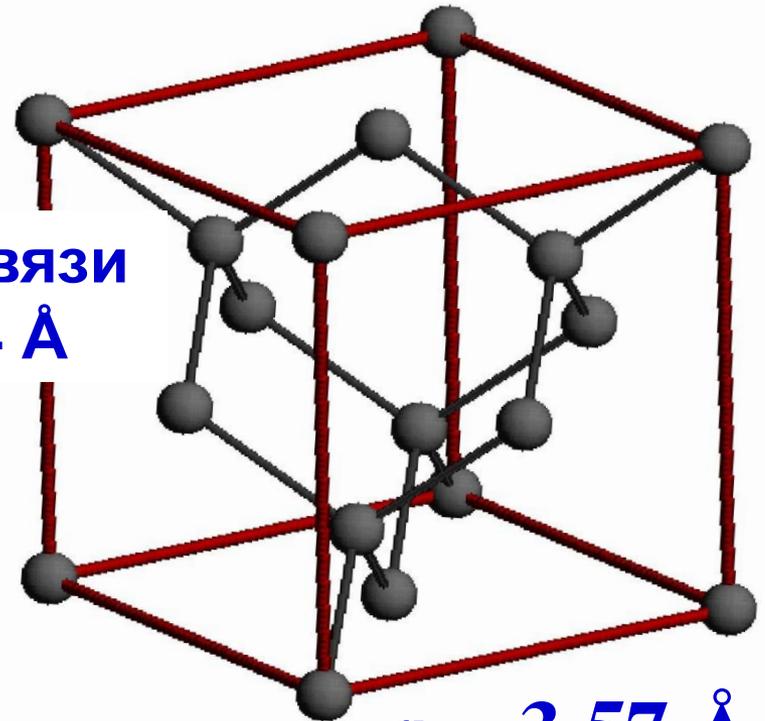
бесцветные и прозрачные кубические кристаллы

Общий вид



Атомная структура

длина связи
C–C 1.54 Å

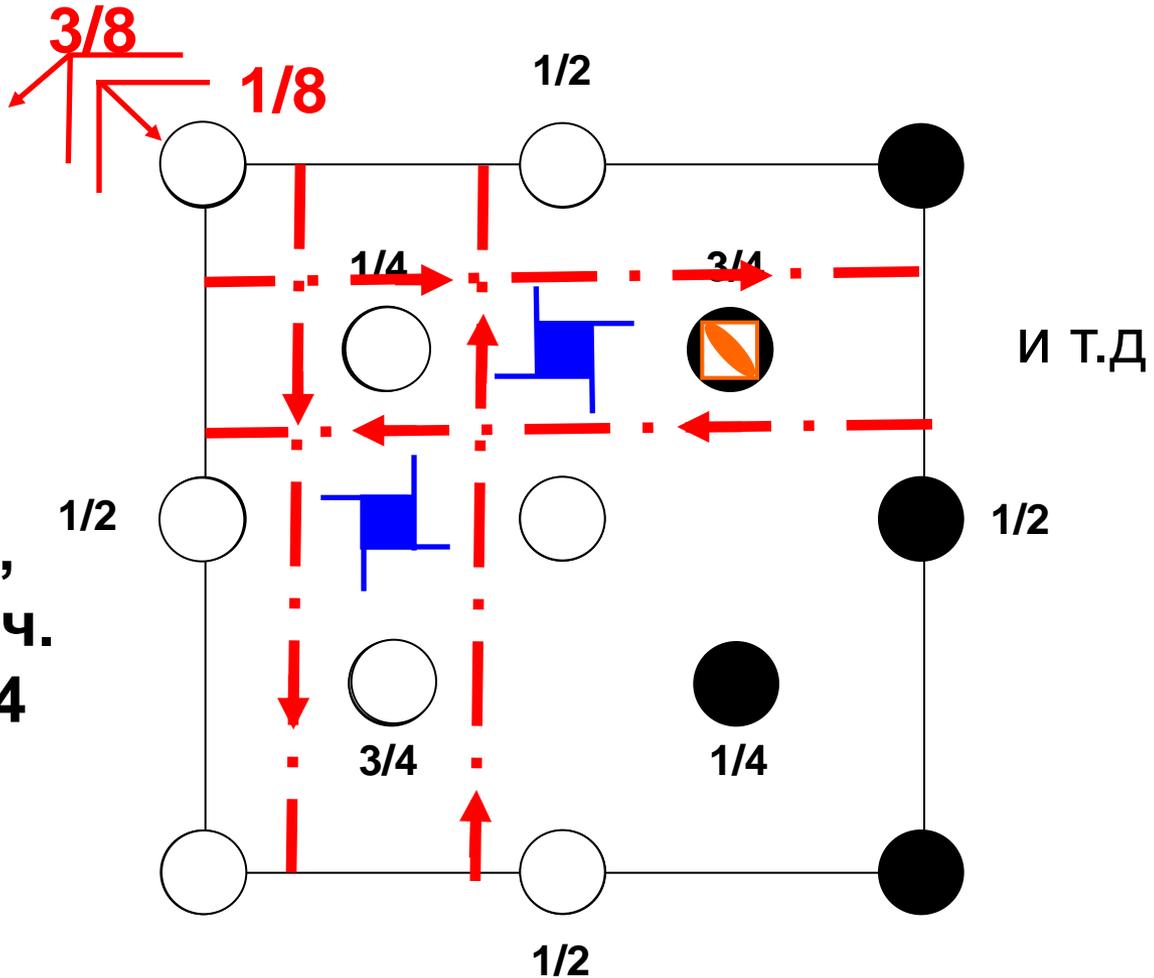


$a = 3.57 \text{ \AA}$

Бесцветный, сверхтвердый,
диэлектрик, сильно преломляет свет.
Сгорает в кислороде; при $t > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ темнеет
(частично переходит в графит)

Плоскости **d** («diamond»): структура алмаза

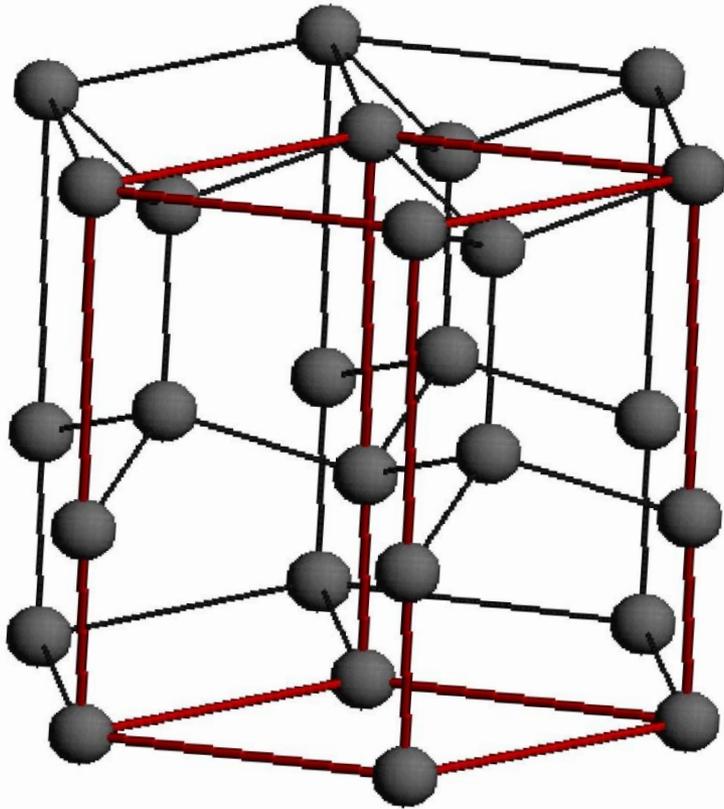
$Fd\bar{3}m$
 кратн. 192
 но $Z=8$:
 частное
 положение,
 порядок точ.
 группы = 24
 ($\bar{4}3m$)



плоскость **d** (001):
 не погашены $hk0$ $h+k=4n$

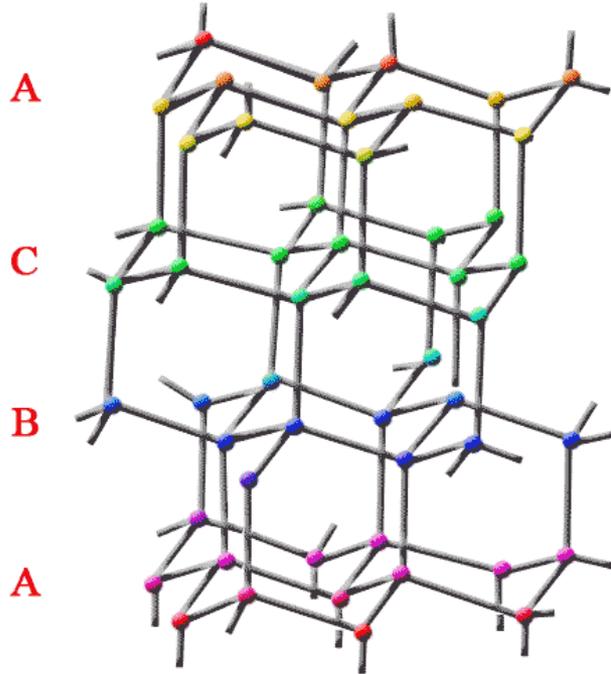
Лонсдейлит

$P6_3/mmc$, $Z=4$, $a=2.52 \text{ \AA}$, $c=4.18 \text{ \AA}$,



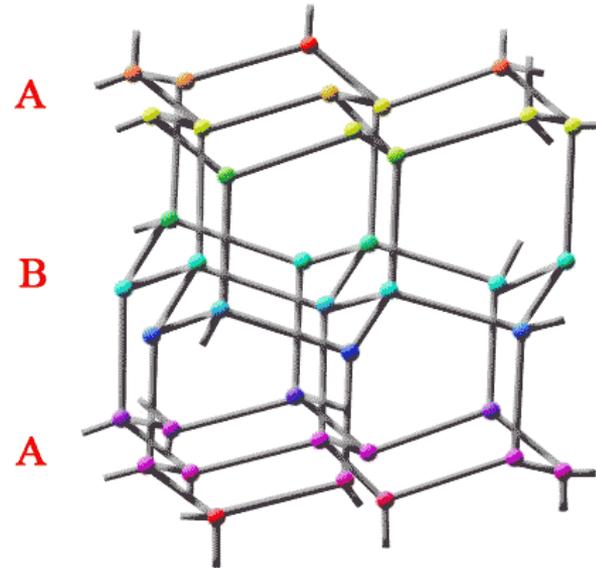
Kathleen Lonsdale
1903-1971

Алмаз



Обычный (кубический) алмаз. Получается из графита при очень высоком давлении и температуре выше 1500 °C

Лонсдейлит



Гексагональный алмаз: **лонсдейлит**. Получается из аморфного углерода при ударном воздействии (в метеоритах)

Различаются расположением гофрированных «слоев» из 6-членных циклов C_6 со структурой «кресла» (соседние слои химически связаны!)

Наноалмаз

частицы алмаза с размерами в несколько нанометров.
Получаются при взрыве (неполное сгорание тротила)

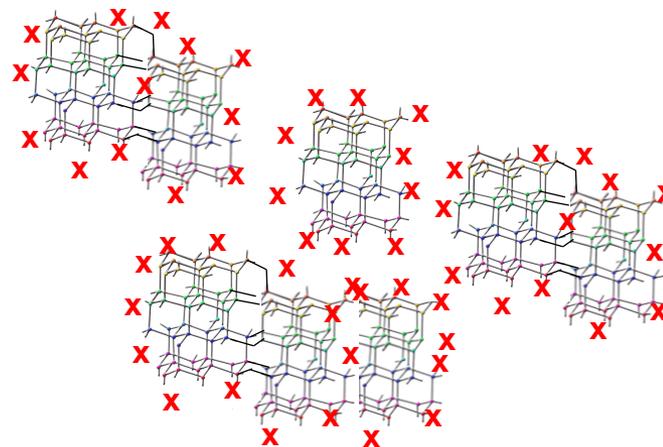
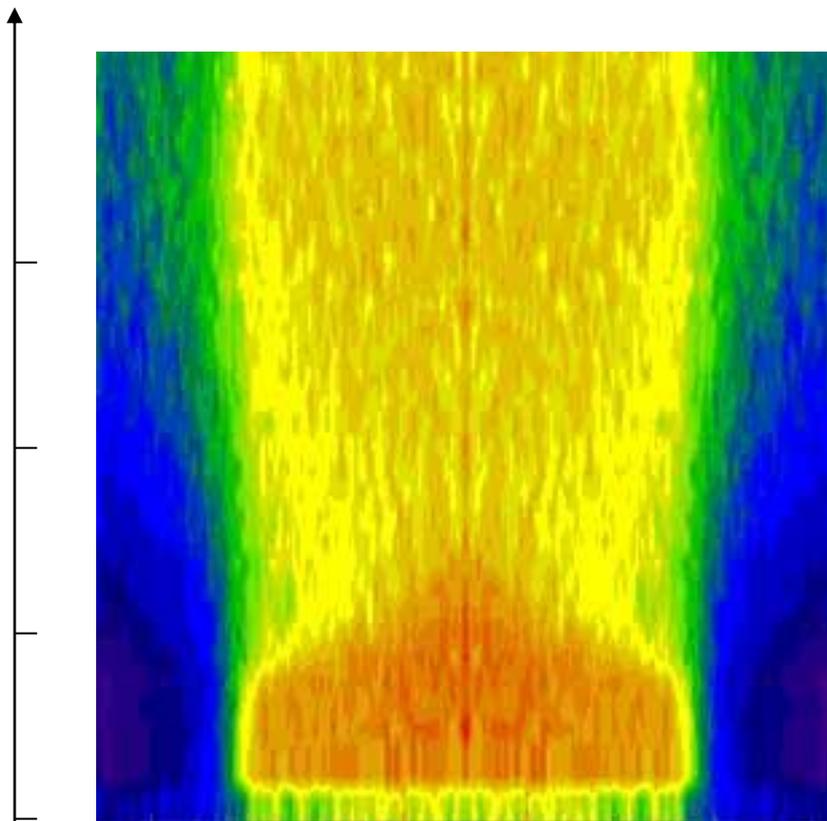


Рис. 1.Монтаж новой экспериментальной станции "Взрыв-1", предназначенной для исследования детонационных процессов при мощности взрыва до 50 г тротилового эквивалента.

Исследование взрывного синтеза наноалмазов в Сибирском центре СИ

ядра кристаллической структуры алмаза в “шубе” из органических заместителей (ОН, С=О, СООН)

время, мкс

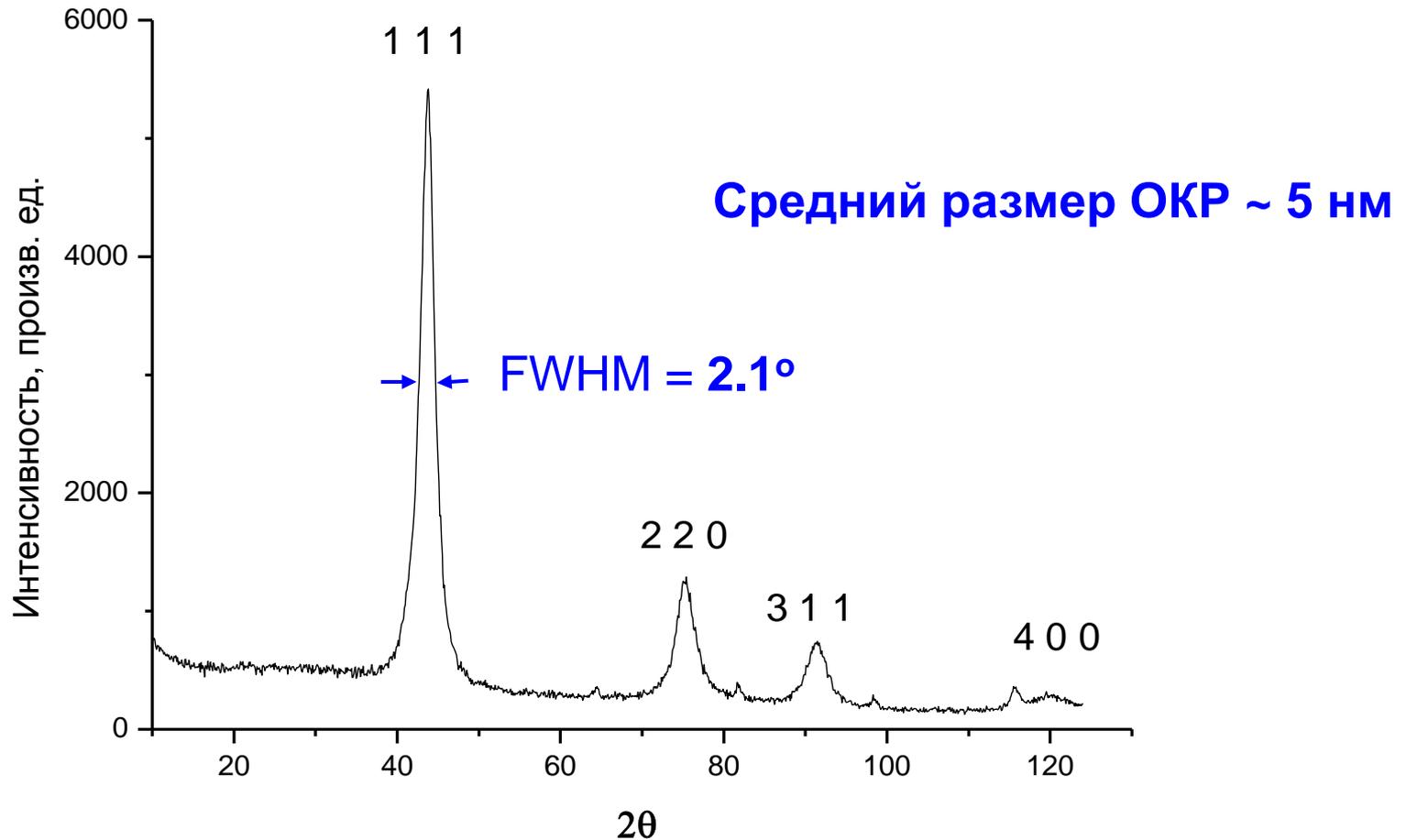


Применение наноалмазов:
(1) для тонкой шлифовки
(2) для смазки (!!)
(3) в электронных блоках
(4) в оптике

Оранжевая область - образование наноалмазов при взрыве тротила (интенсивность малоуглового рассеяния СИ)

и многое другое

Дифрактограмма наноалмаза, λ Cu K α (1.5418 Å)



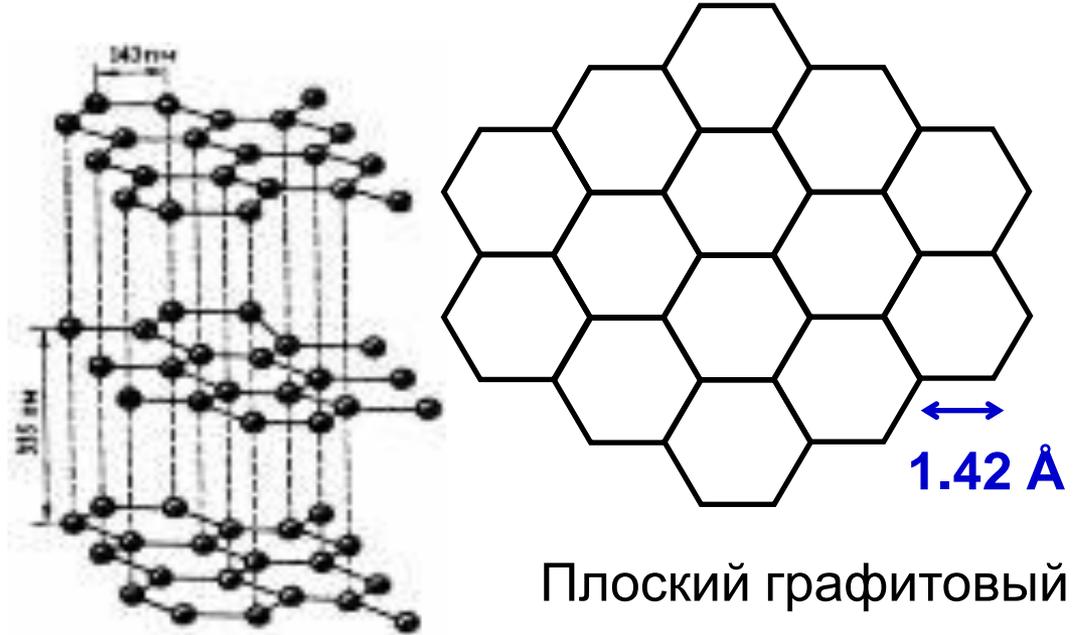
М.В.Коробов, Л.А.Беляева, лаб. химической термодинамики

α -Графит

Общий вид



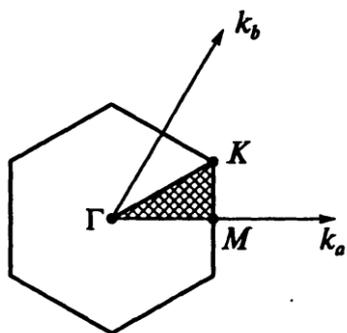
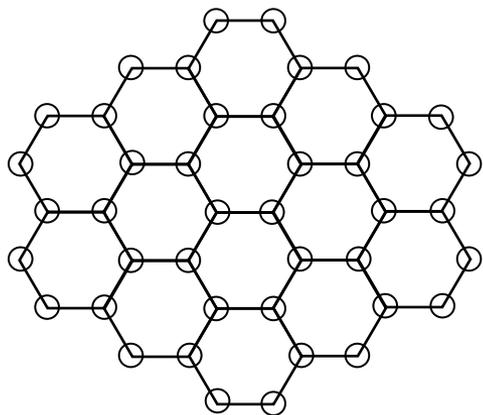
Структура кристалла



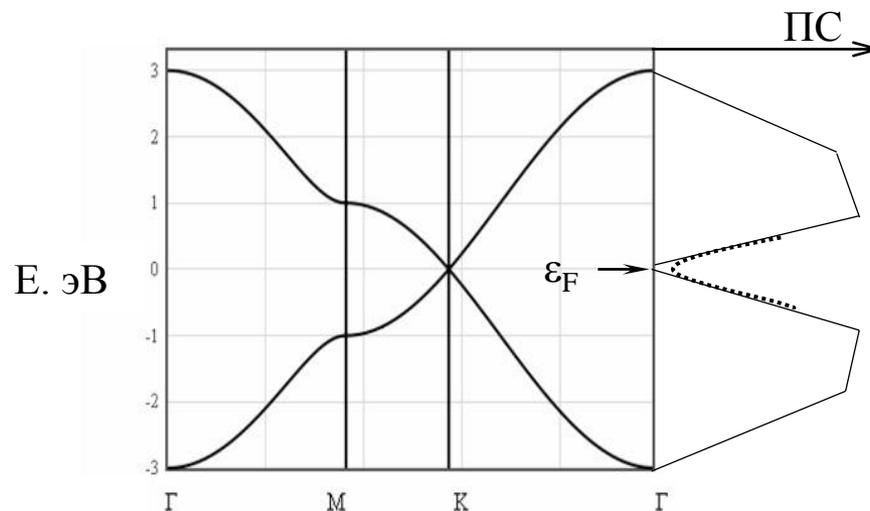
Непрозрачный, серый с металлическим блеском, мягкий (грифель, твердая смазка), хорошо проводит ток. В кислороде сгорает, в инертной атмосфере устойчив до 3500 °С. Хороший теплоизолятор. Переходит в алмаз под давлением около 100 тыс. атм. при температуре 1500 – 2000 °С.

Электропроводность графита

графит – полуметалл



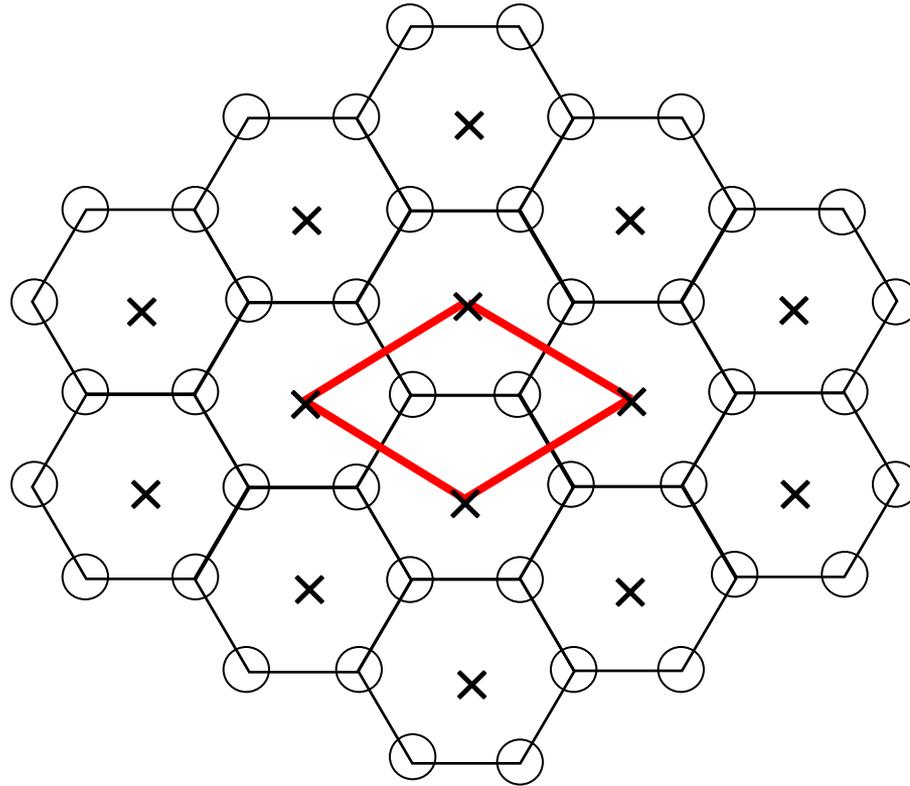
зона Бриллюэна
(zone) графена



π -электронные зоны (bands) графена
в приближении сильной связи

удельное сопротивление монокристалла графита при 20 °С
в плоскости (**ab**) $6.0 \cdot 10^{-5}$ Ом·см
вдоль [001] (**c**) $6.0 \cdot 10^{-3}$ Ом·см
Cu, 20 °С: $1.7 \cdot 10^{-6}$ Ом·см

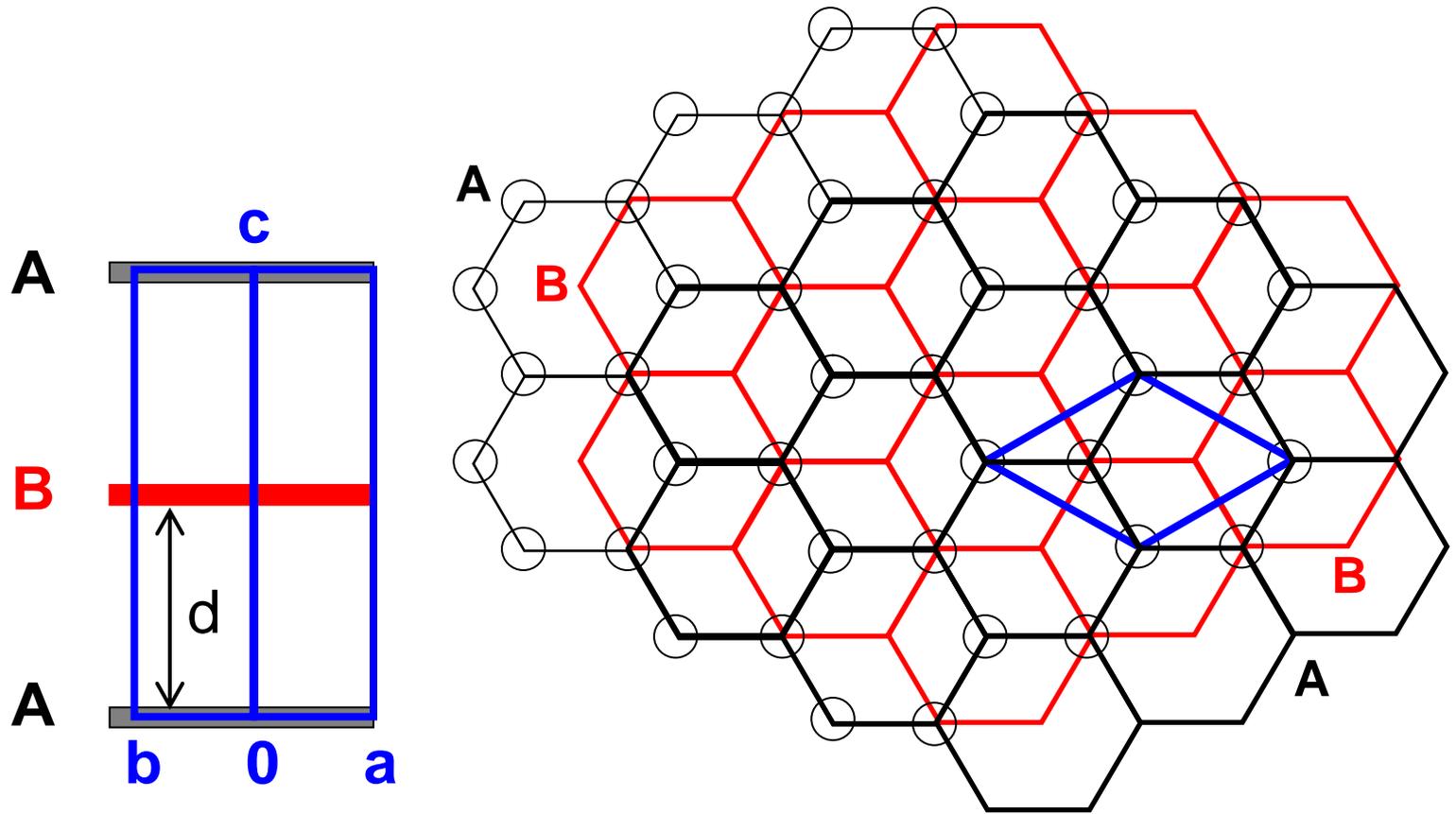
Графитовая сетка: атомы занимают $2/3$ позиций плотнейшего гексагонального слоя



доказывается построением:

в элементарной ячейке сетки 2 атома и 1 центр кольца

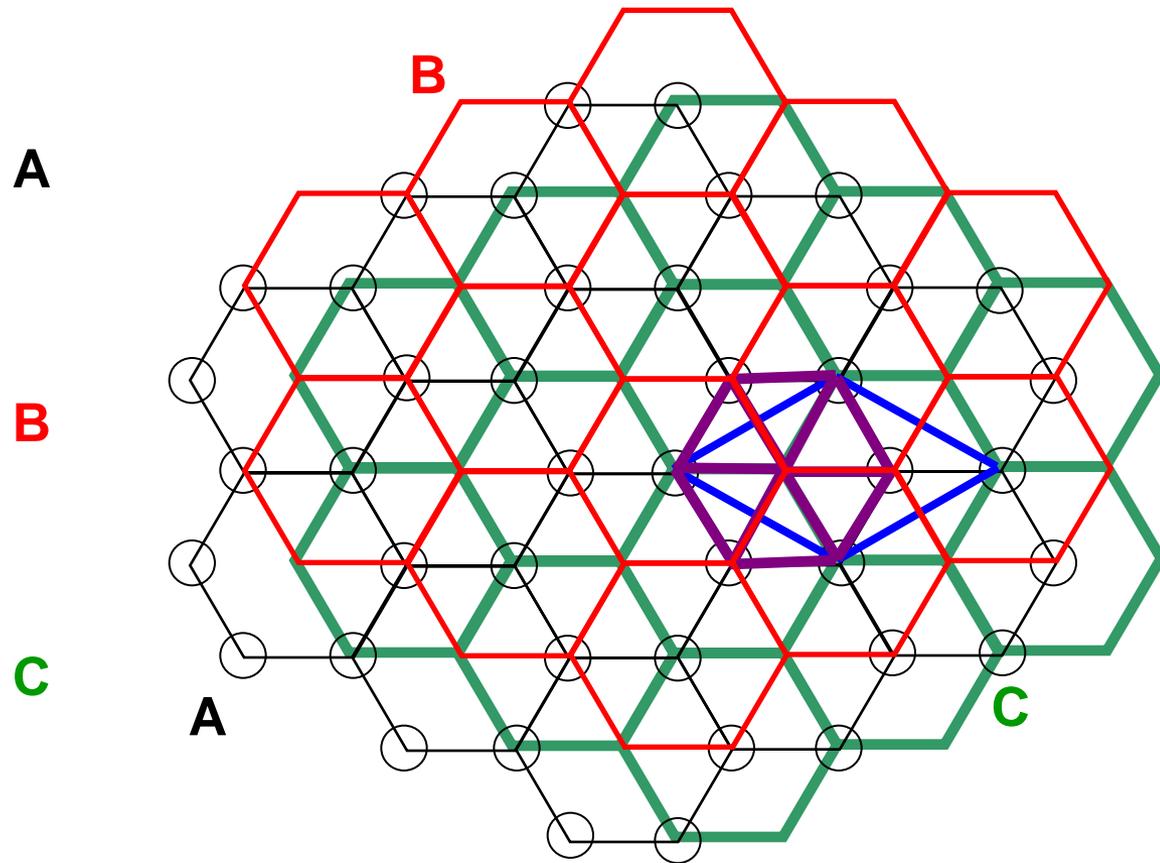
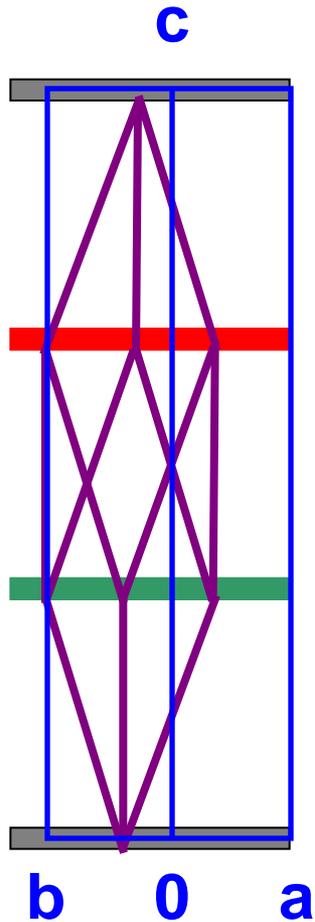
α -Графит (...ABABAB...)



$a=2.46 \text{ \AA}$, $c= 6.70 \text{ \AA}$, $P6_3/mmc$, $Z=4$

$d = 2R_{\text{ВДВ}}[\text{C}(\text{sp}^2)]=3.35 \text{ \AA} \rightarrow R_{\text{ВДВ}}(\text{C})\approx 1.7 \text{ \AA}$

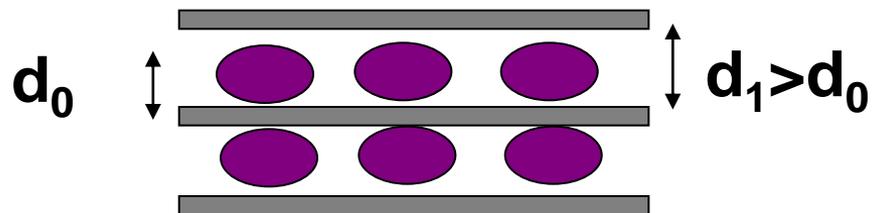
Ромбоэдрический графит (...ABCABC...)



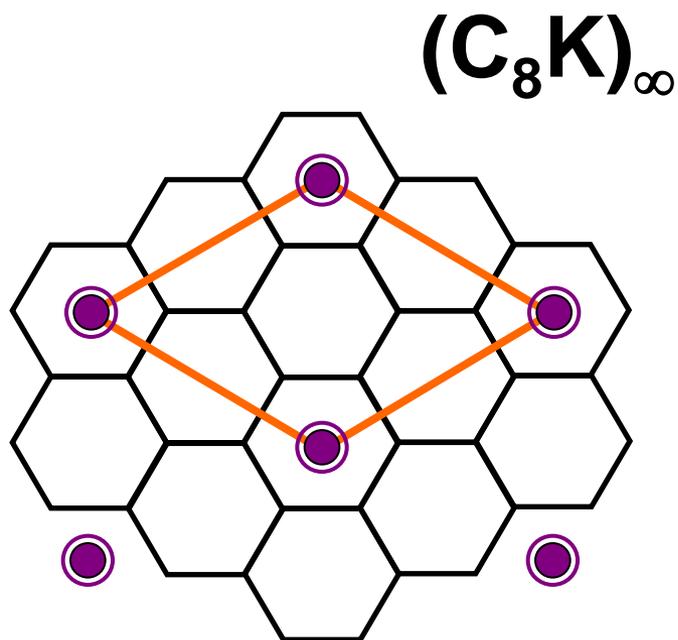
A

$a=2.46 \text{ \AA}$, $c=10.05 \text{ \AA}$, $R \bar{3}m$, $Z=6$
(гексагональная установка)

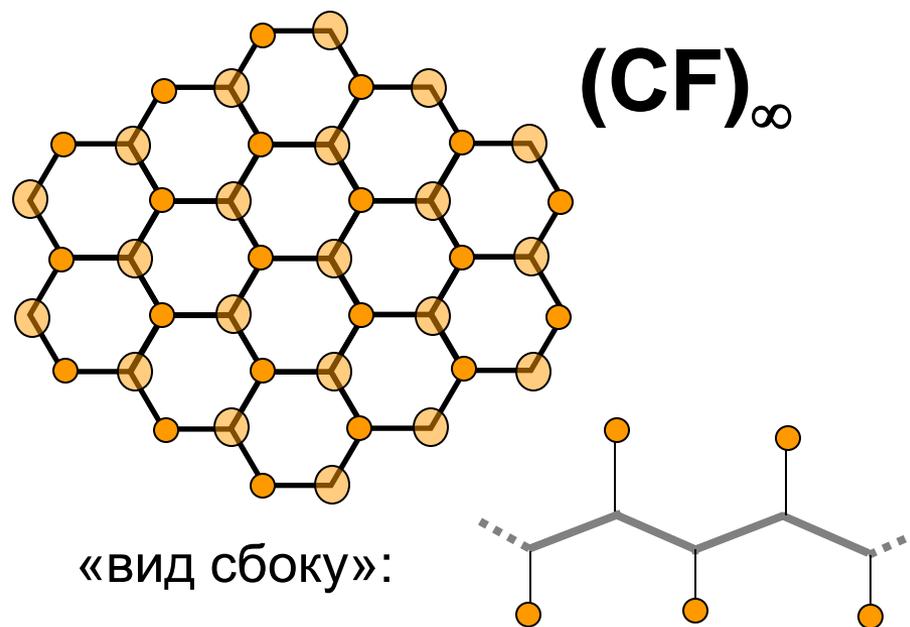
Слоистые соединения внедрения (ССВ) графита



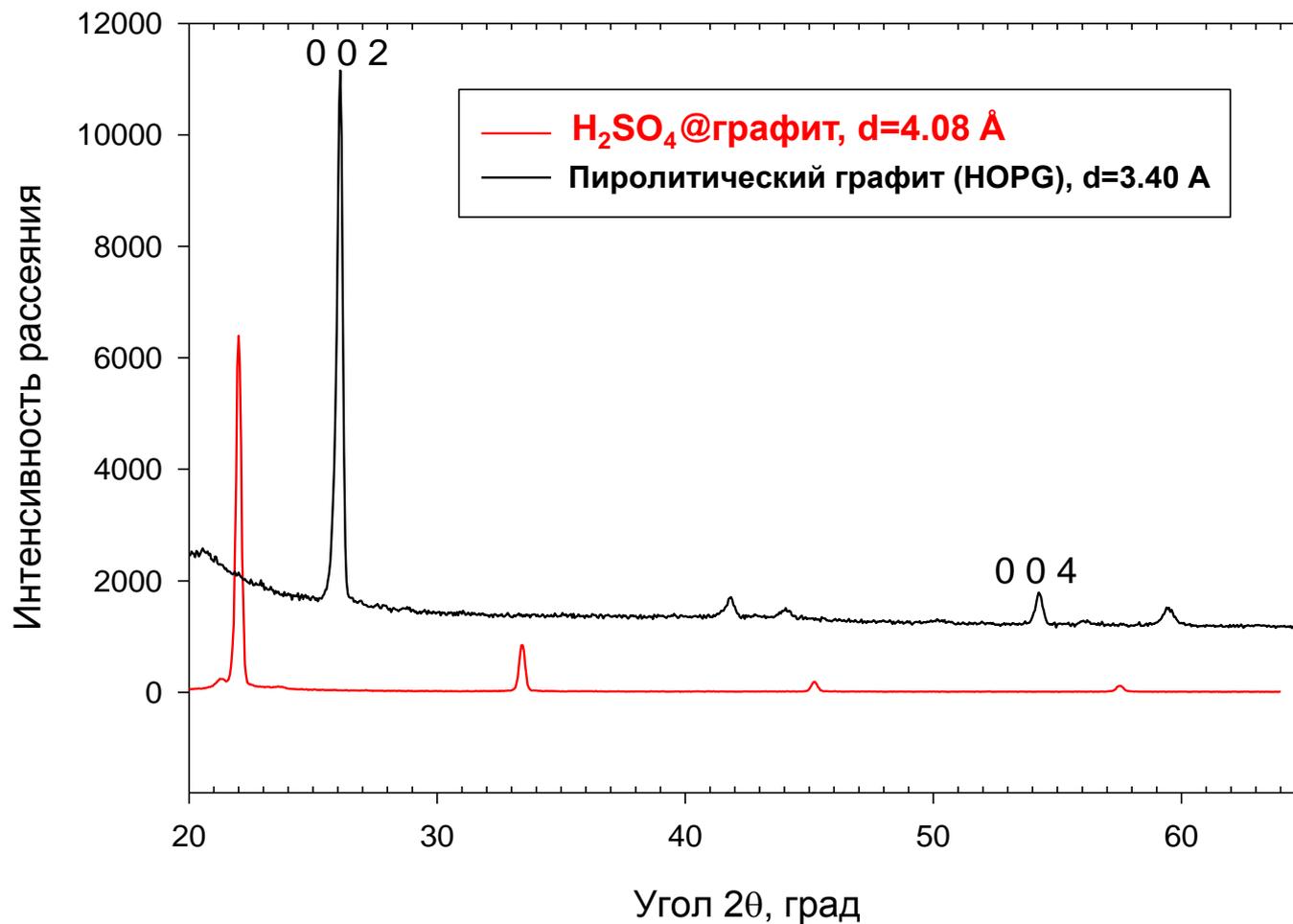
Пример 1:
ССВ с калием

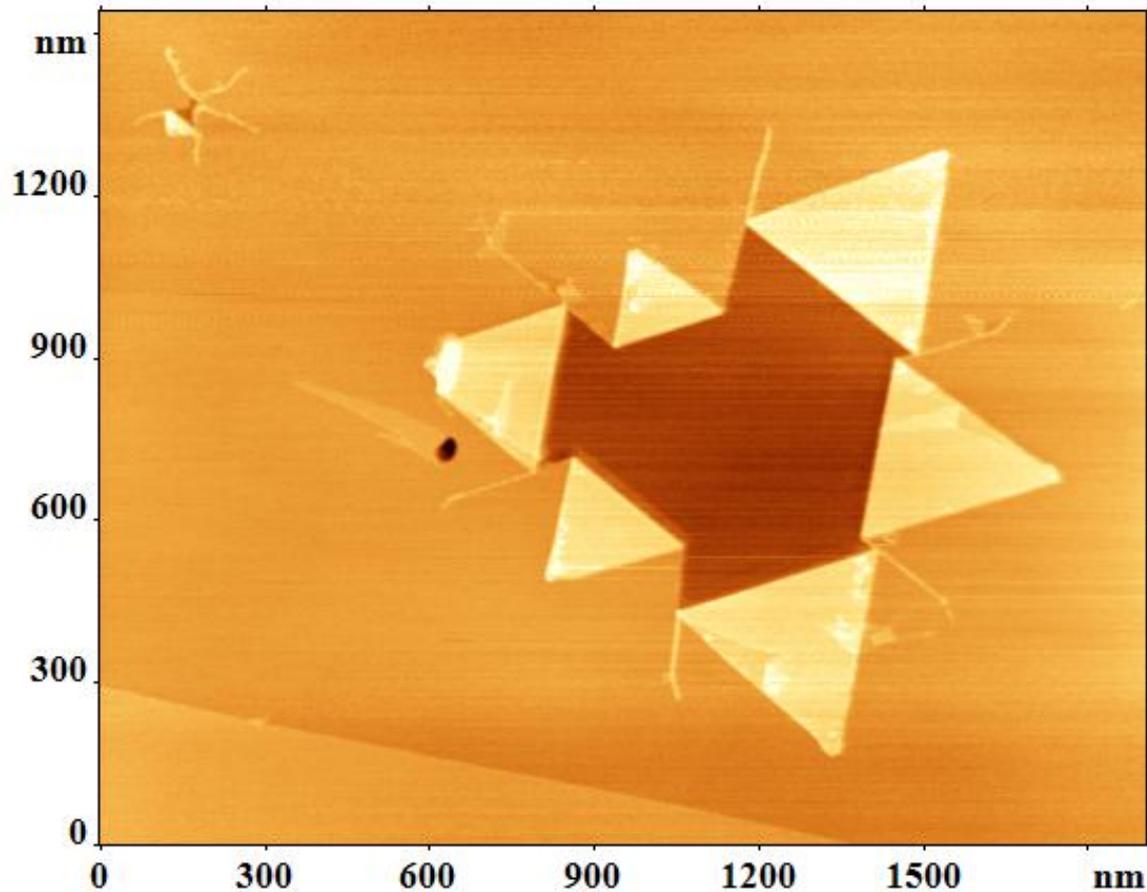


Пример 2:
фторид графита



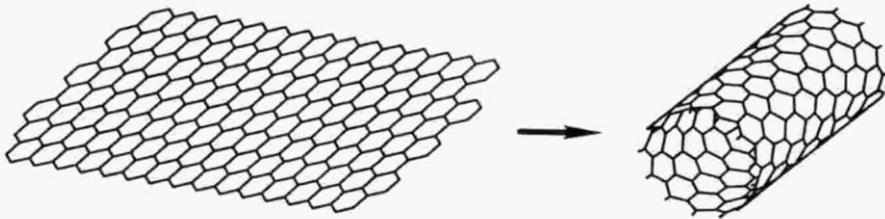
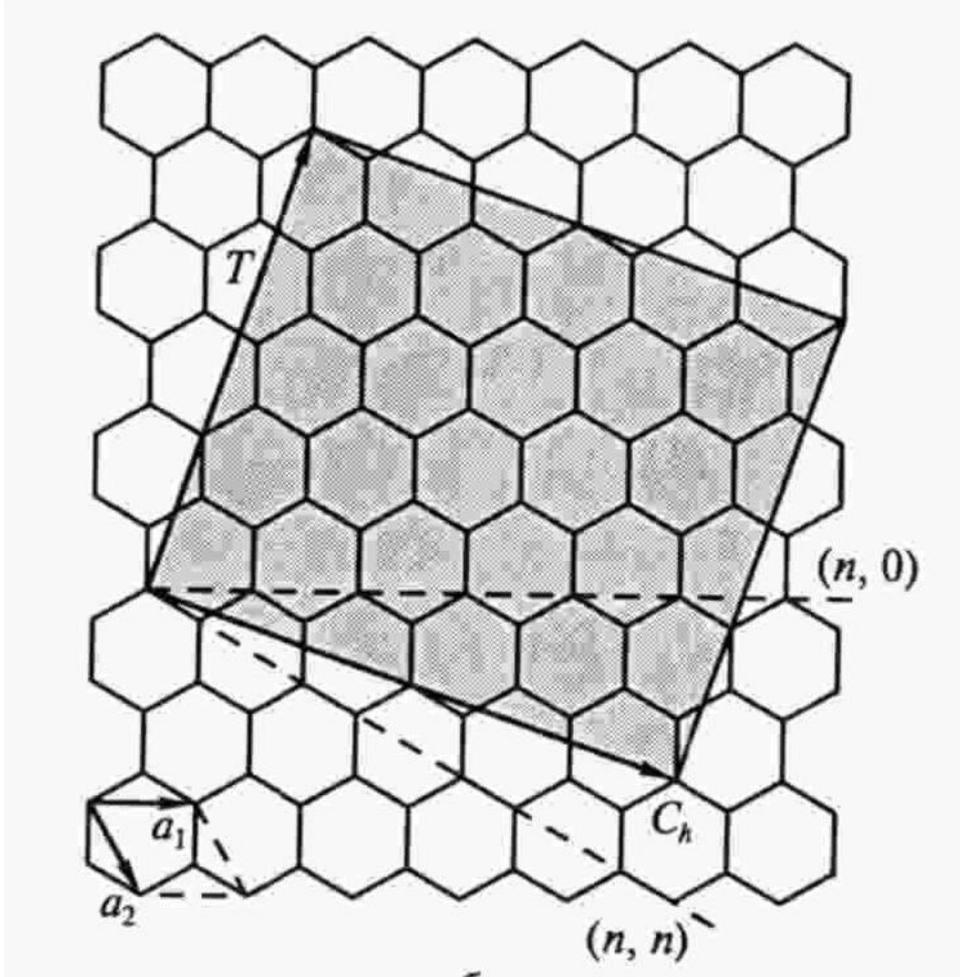
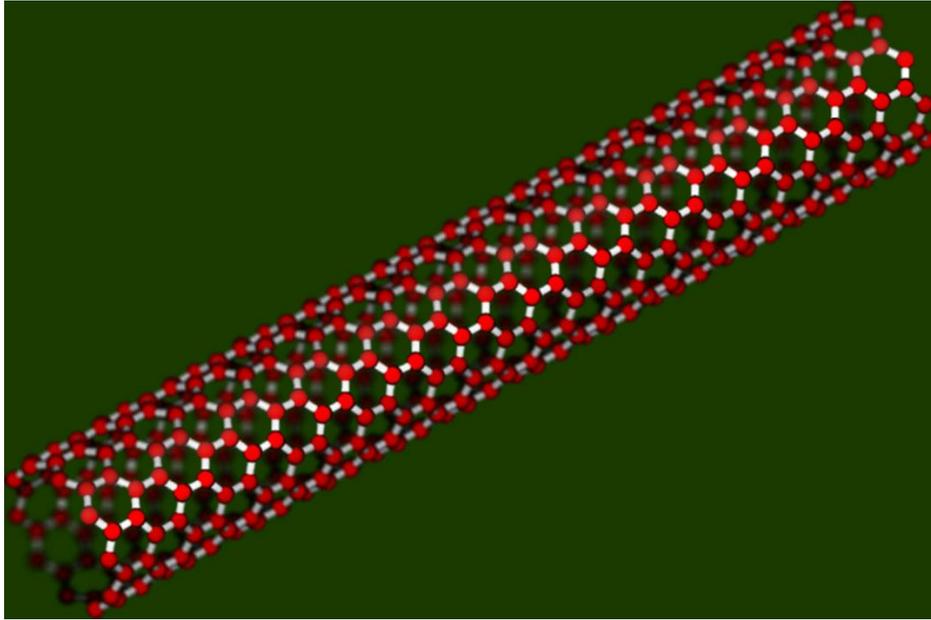
Рентгенограммы графита и продукта внедрения H_2SO_4



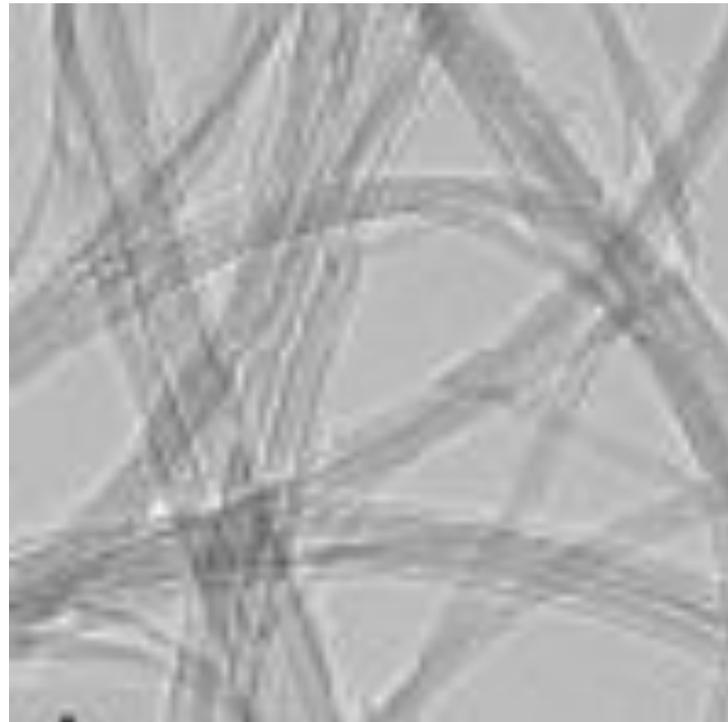


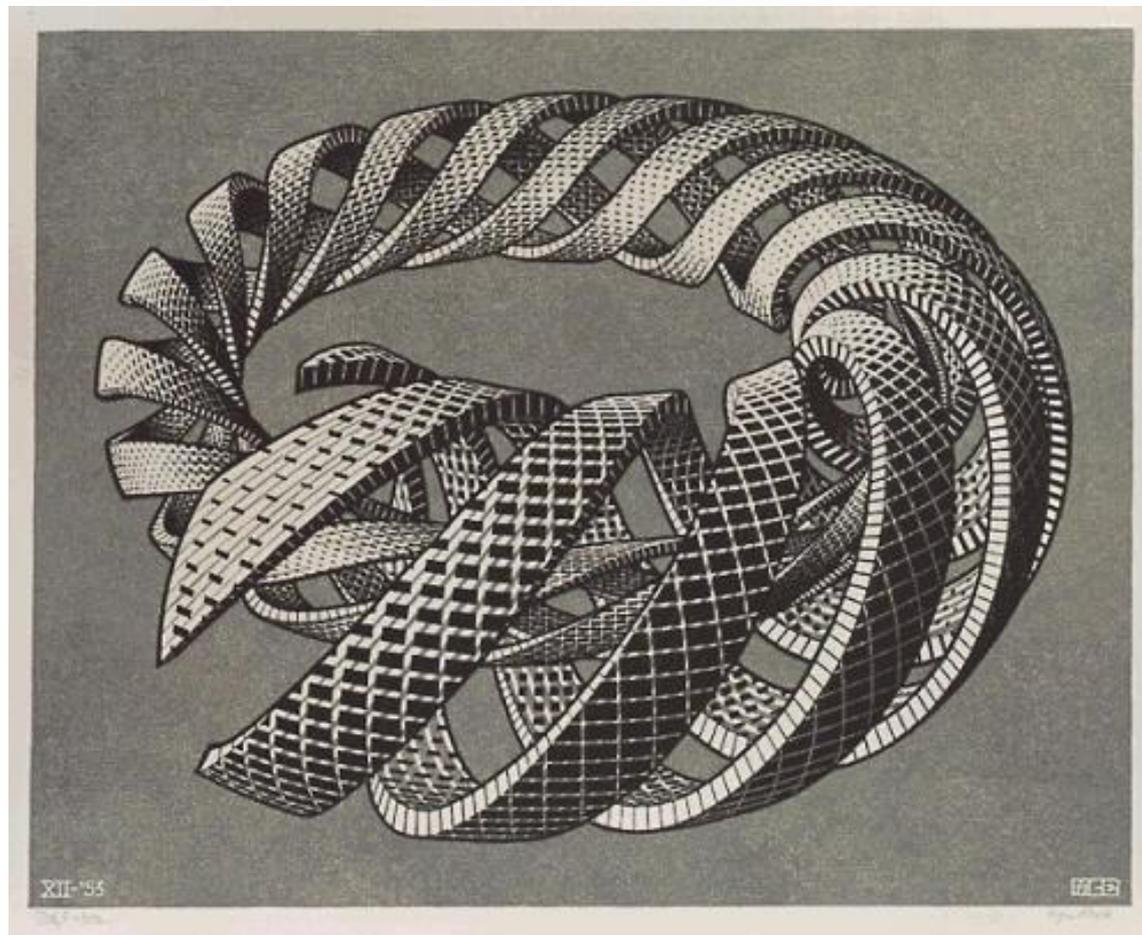
. «Звезды» из отогнутых фрагментов поврежденного графитового слоя в атомно-силовой микроскопии (И. Яминский и соавт., Наноиндустрия, №8(46), 2013, с. 34)

Нанотрубки углерода [n,m] (до 1990 г. – *тубулярный графит*)



**Однослойные нанотрубки
(single-wall nanotubes: SWNT),
электронная микроскопия**





М. Эшер, «Спирали», 1953 г.

Интеркалированные нанотрубки

KI@SWNT

электронная микроскопия

**реконструкция
«начинки» (KI)_∞**

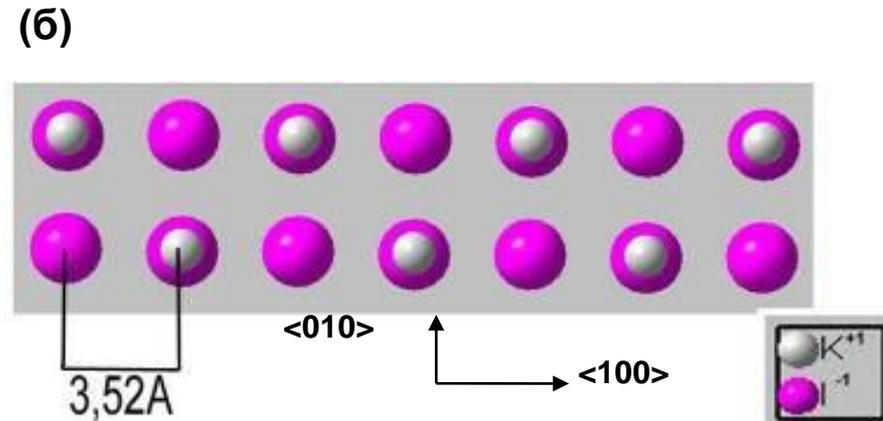
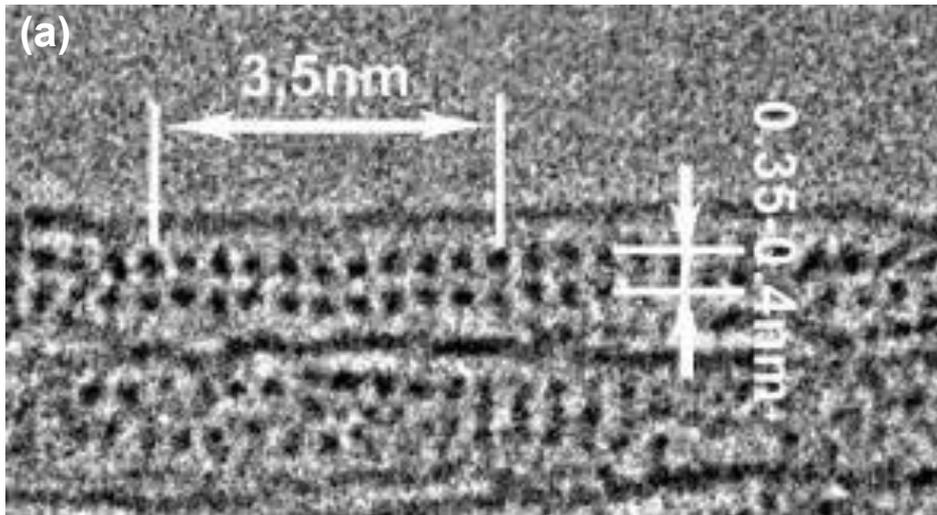
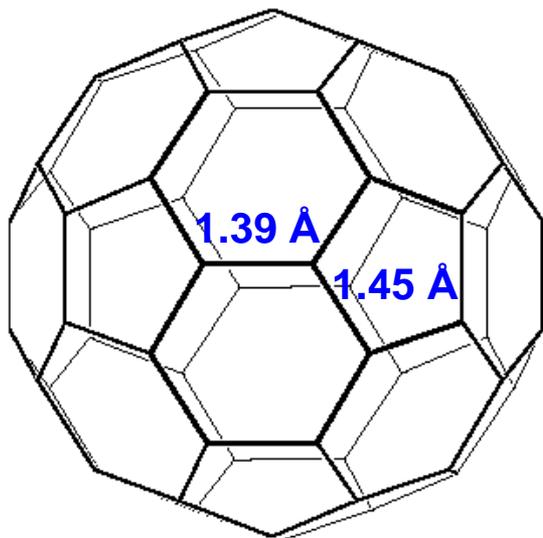


Рис. 4.9. ПЭМ изображение высокого разрешения композита KI@ОСНТ (а) и модель одномерного кристалла KI, состоящего из чередующихся колонок К-І и І-К (б).

М.В.Чернышева, "Синтез одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок", химфак МГУ, 2008

Молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70}

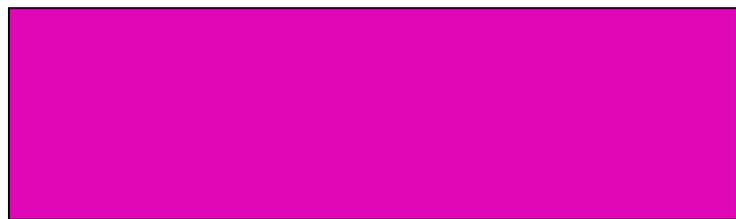


C_{60} («футбольный мяч», I_h)

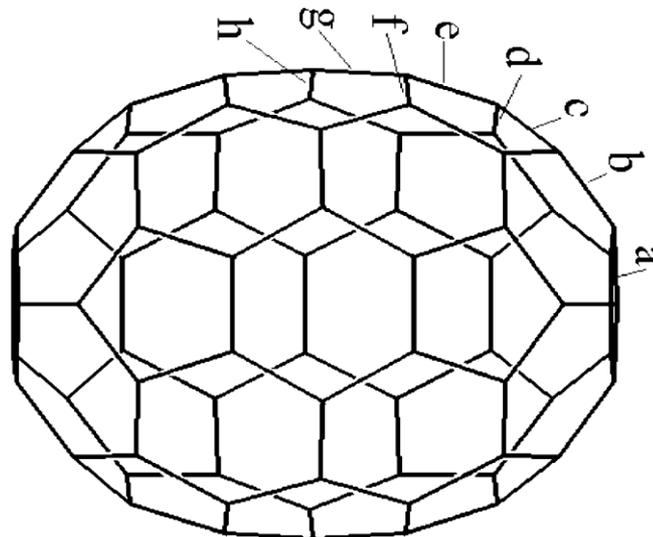
30 связей 6/6 (1.389 Å)

60 связей 6/5 (1.450 Å)

R (центр-С) 3.540 Å



Цвет раствора C_{60} в бензоле



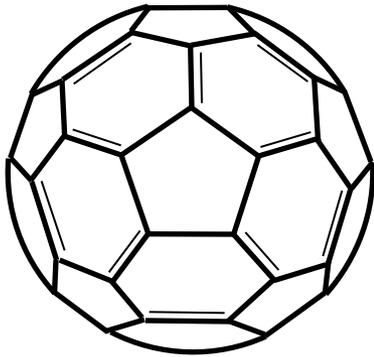
C_{70} («мяч для регби», D_{5h})

Связи С–С 1.37 – 1.47 Å



Цвет раствора C_{70}

Как нарисовать футбольный мяч



Теорема Эйлера:

$$V - P + \Gamma = 2,$$

где V – число вершин, P – ребер,
 Γ – граней полиэдра,

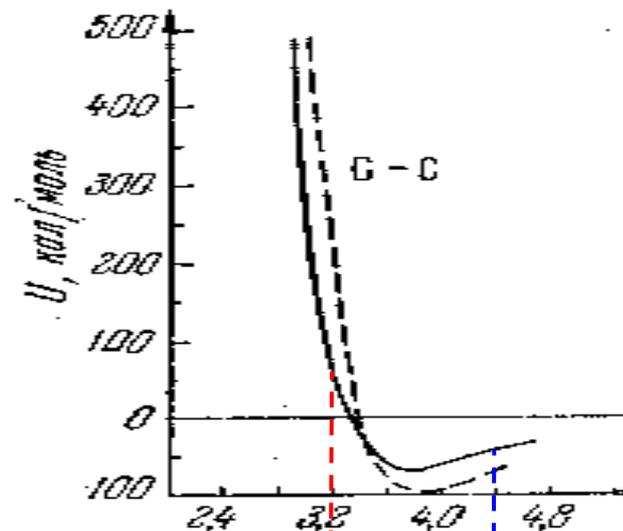
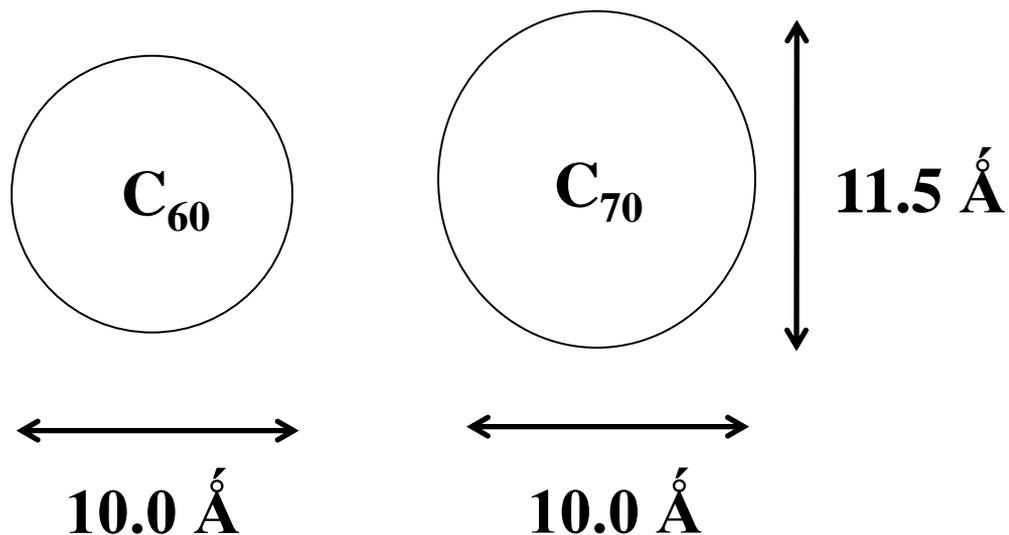
$$C_{60}: P = V + \Gamma - 2 = 60 + 32 - 2 = 90$$

30 связей 6/6 длиной 1.39 Å (как в бензоле)

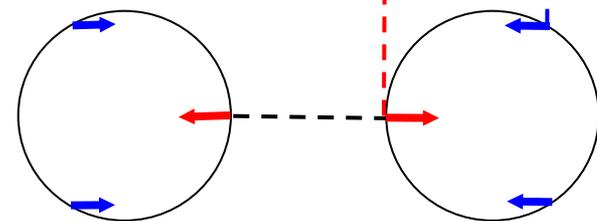
60 связей 6/5 1.45 Å (немного длиннее)

**Правило изолированных пятиугольников:
в молекулах фуллеренов НЕ ДОЛЖНО БЫТЬ
соседних пятичленных циклов**

Ван-дер-ваальсовы размеры фуллереновых молекул в кристалле



кратчайшие невалентные контакты:
отталкивание + притяжение
удаленных атомов в молекулах



$C \cdots C \sim 3.15 - 3.25 \text{ \AA}$
(в графите 3.35 \AA)

Полиморфные модификации C₆₀

ГЦК-C₆₀:

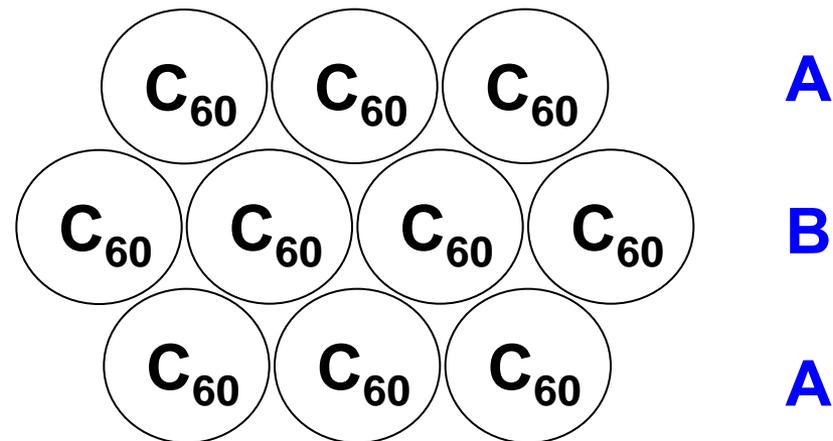
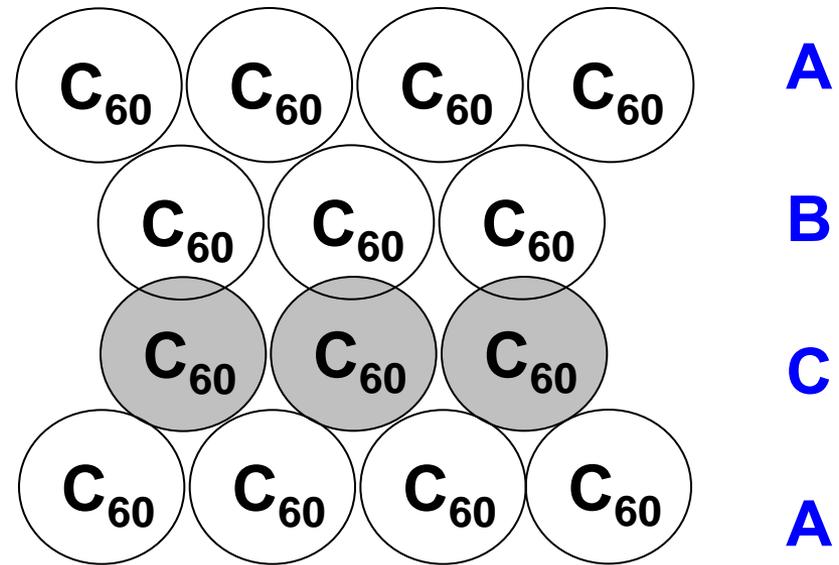
стабилен, 295 К: $a=14.152 \text{ \AA}$,
 $F m \bar{3} m$, $Z=4$ (4 молекулы C₆₀,
 ротационно разупорядочены);

<256 К: $F m \bar{3} m \rightarrow P a \bar{3}$,
 частичное упорядочение молекул



ГПУ-C₆₀:

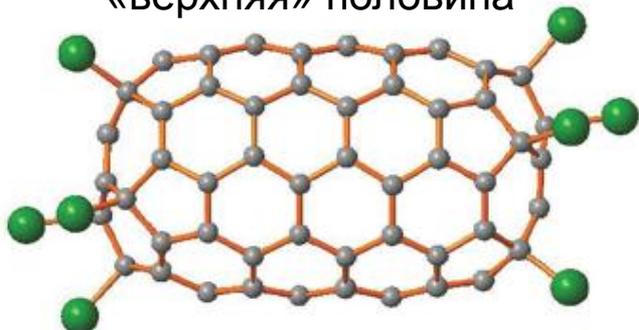
$P6_3/mmc$, $c/a \approx 1.63$,
 метастабилен, 295 К:
 переход в ГЦК
 $P6_3/mmc \rightarrow F m \bar{3} m$



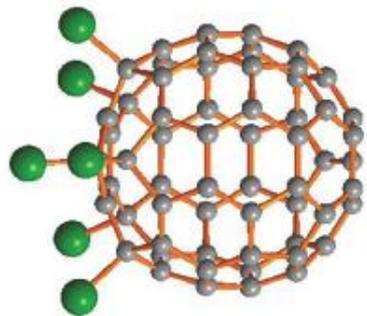
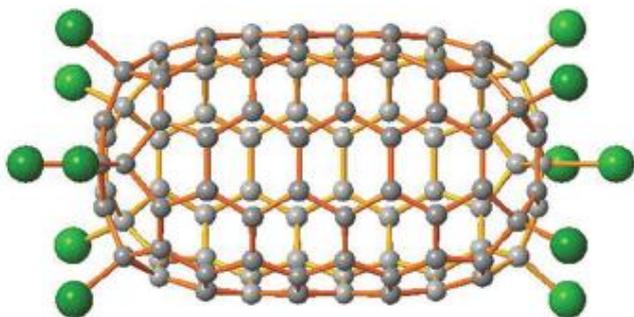
«Короткая нанотрубка» $C_{100}Cl_{12}$

Maria A. Fritz, Erhard Kemnitz, Sergey I. Troyanov, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 14577

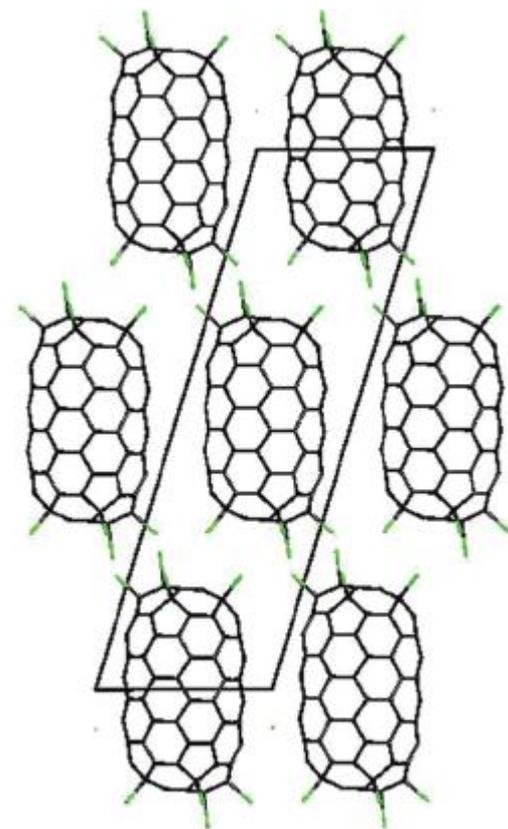
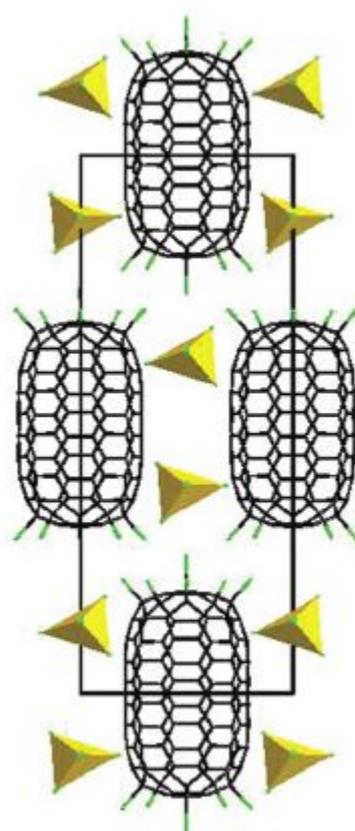
«верхняя» половина



вся молекула



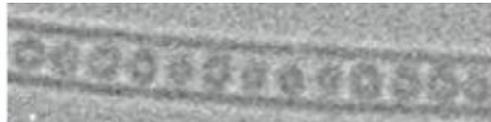
молекула $C_{60}Cl_6$



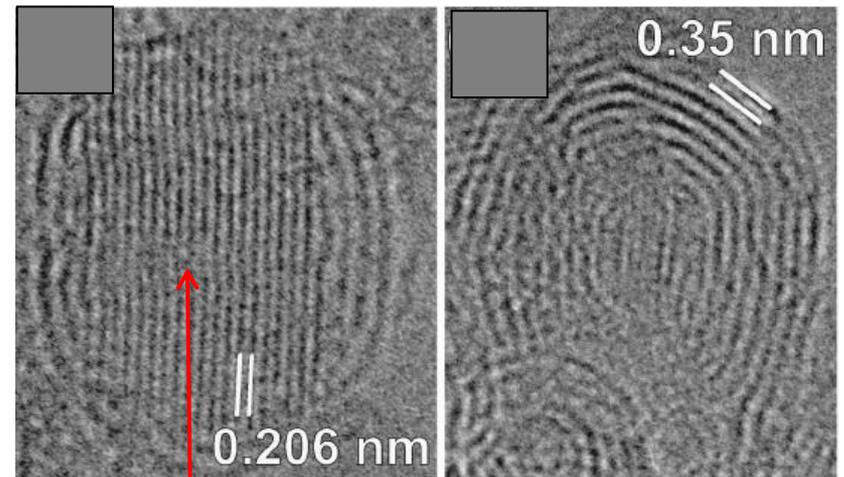
Кристаллическая структура
 $C_{100}Cl_{12} \cdot 2SbCl_5$ (две проекции)

Углеродные нанокompозиты

молекулы C_{60} в нанотрубке

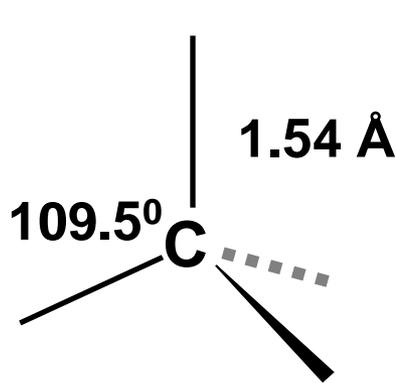


«луковицы» (onions)

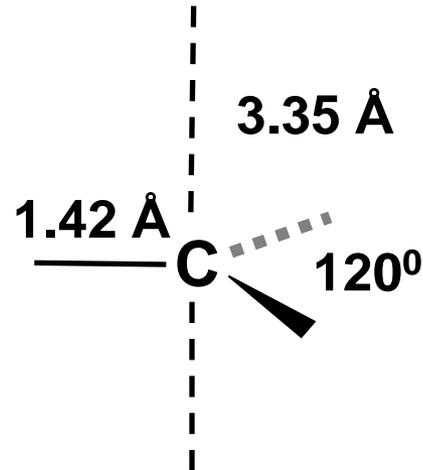


ядро nanoалмаза

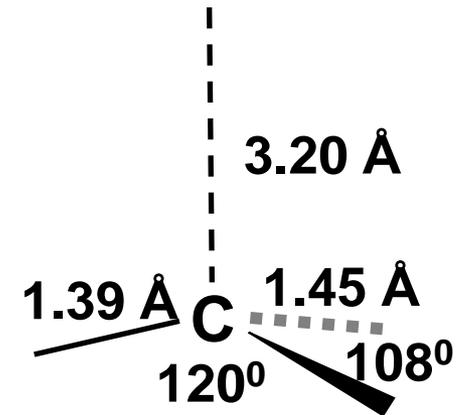
Ближайшее окружение атома С в разных формах углерода



алмаз,
лонсдейлит
C(sp³)



α-графит,
β-графит
C(sp²)



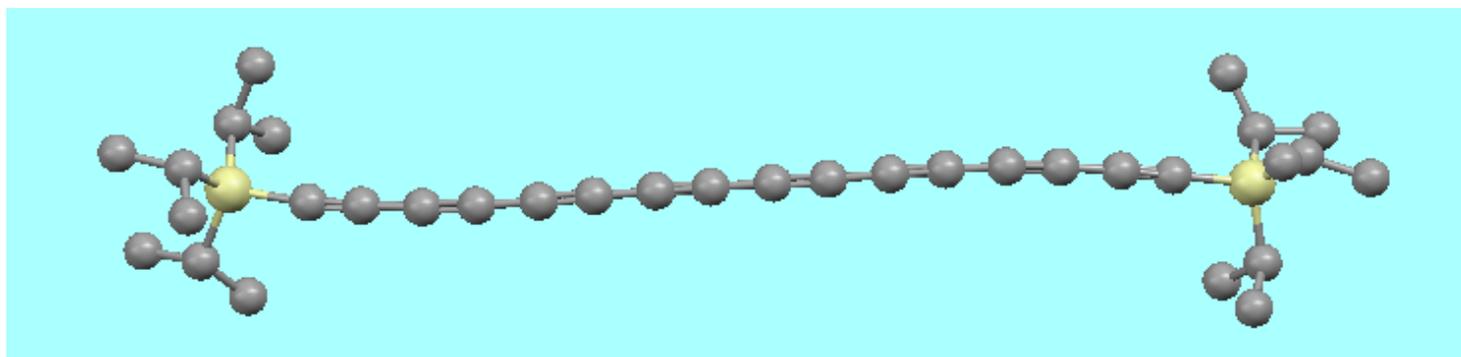
фуллерен C₆₀
C(~sp²)

КАРБИН

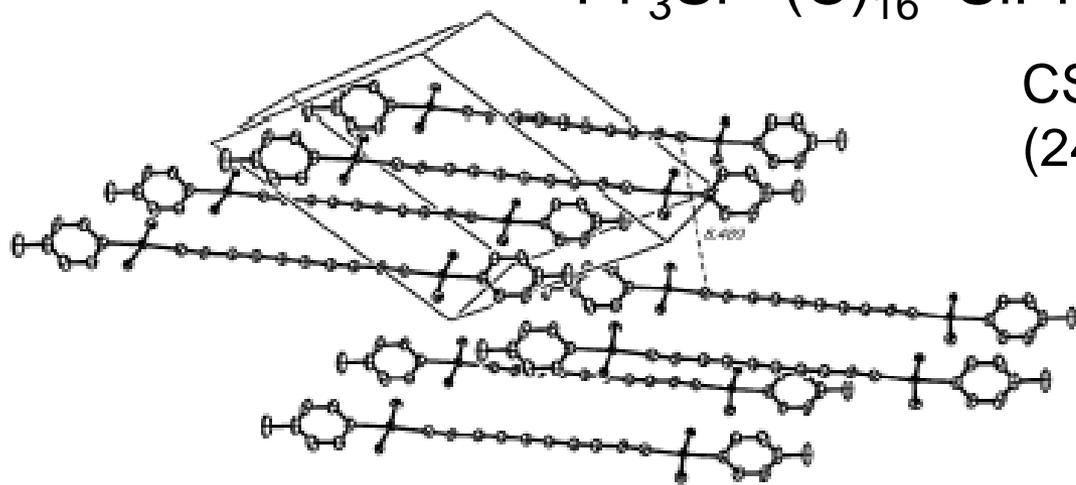
Белый или светло-серый, полимер, найден в метеоритах и кратерах вулканов, кристаллы чистого карбина не получены

Олигомеры карбина:

...C–C≡C–C≡C–C≡C–... или ...C=C=C=C=C... ?



$\text{Pri}_3\text{Si}-(\text{C})_{16}-\text{SiPri}_3$ (код CSD: **FIPCIR**)



CSD X–(C₂)_n–Y, 2n = 10–16

(24 стр-ры): **C≡C: 1.21(1) Å**

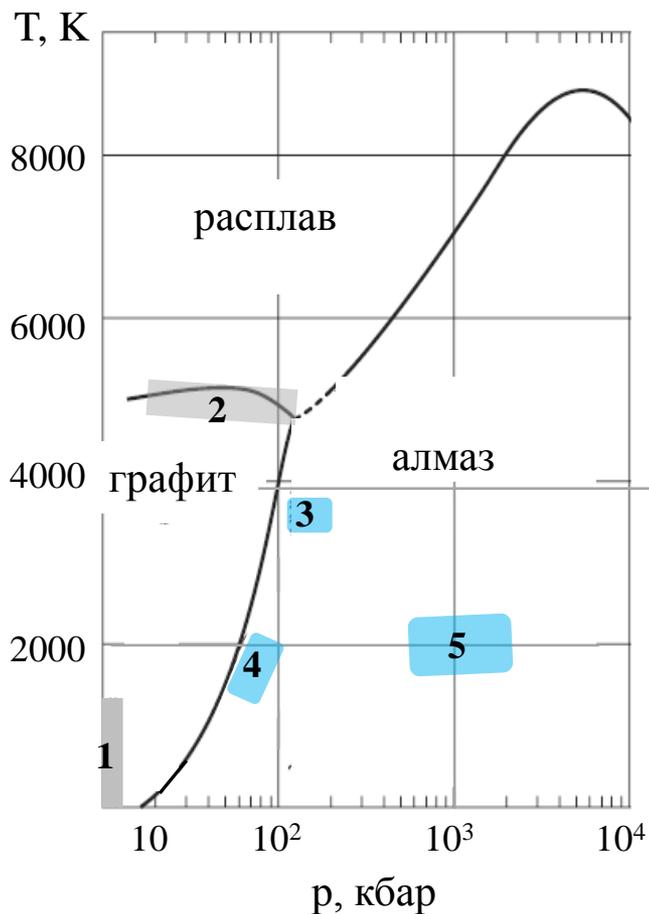
C–C: 1.36(1) Å

Олигомеры C₆ – C₂₈

Q. Zheng, et al., *Chem. Eur.*

J. 2006, **12**, 6486 – 6505

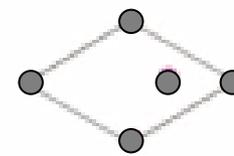
Фазовая диаграмма углерода



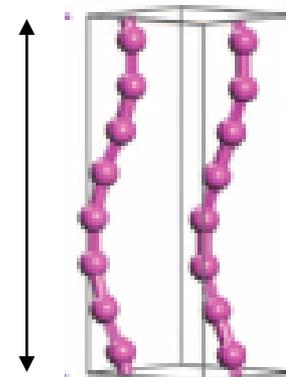
1. метастабильный алмаз
2. метастабильный карбин
3. область Нр-НТ-синтеза алмаза
4. область каталитического синтеза
5. область взрывного синтеза

предполагаемая структура
цепочечного полимера C_{∞} :
карбина
(B.Pan *et al.*, Science Adv.,
2015, 1, e1500857)

[001]



[110]

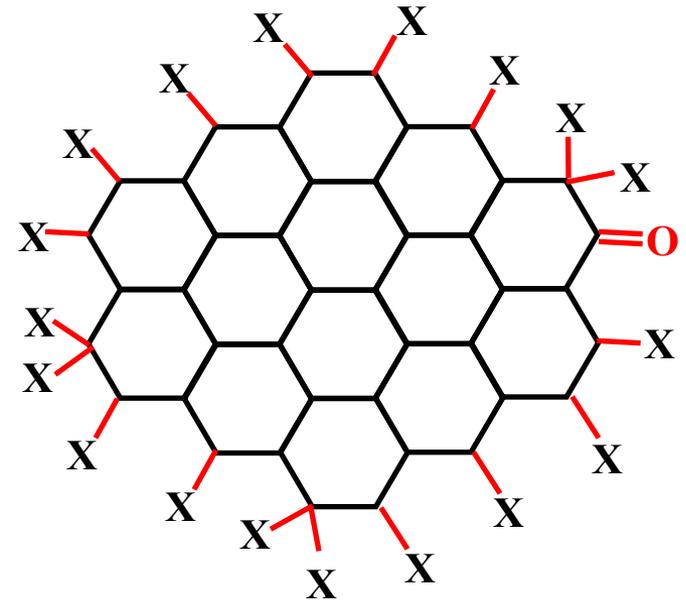
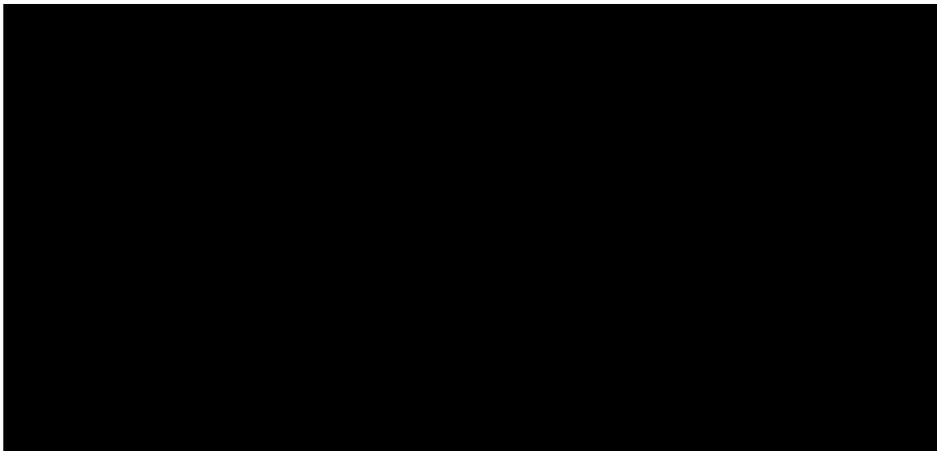


также Chemical Vapor Deposition (CVD):
восстановительное терморазложение CH_4
на Mo, W, SiC при $p < 1$ бар: получение
технического алмаза

Сажа

аморфный углерод (не образует кристаллов)

Получается при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Состоит из микрочастиц, по структуре напоминающих графит. Обычно содержит 1-2 ат.% водорода. Проводит электрический ток, сгорает на воздухе, химически гораздо активнее графита и алмаза.



X = H, OH, COOH и т.д

Литература по кристаллохимической части курса

Основная

Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, 3-е изд.

А. Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.

Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971, гл. 9-14.
www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem

Дополнительная

Б.К.Вайнштейн, Современная кристаллография, т.2, гл. 2, М. Наука, 1979.

У.Мюллер. Структурная неорганическая химия. Долгопрудный, Издательский дом «Интеллект», 2010.

Ю.К. Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия, М., Университет, 2005.

Н.Я.Турова, Неорганическая химия в таблицах, М., 1997.