

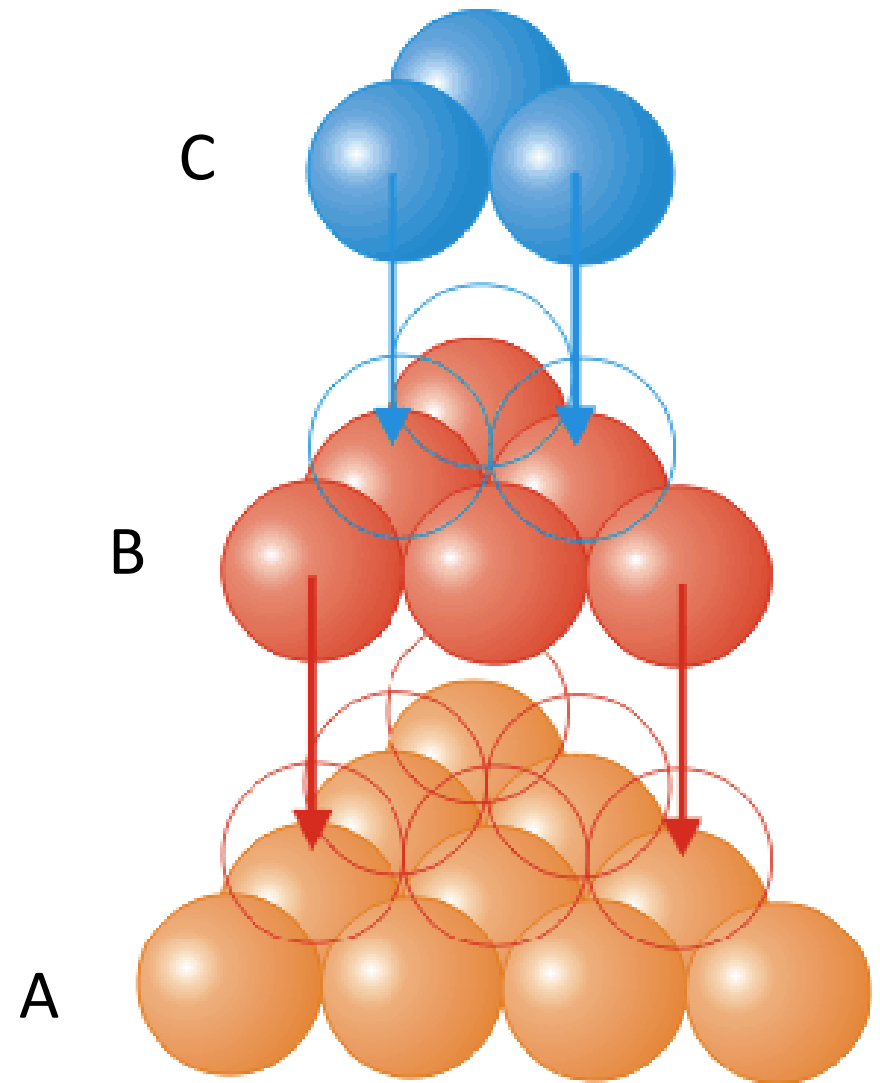
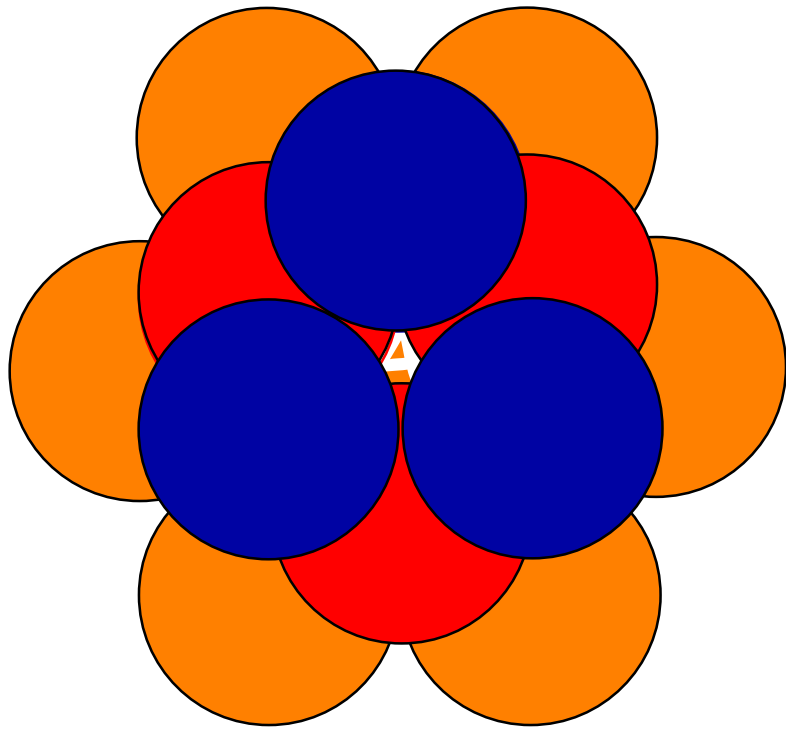
Компьютерный дизайн новых материалов

Артем Р. Оганов (Сколтех и МИСиС, Россия)

Практические занятия: Связь структура- состав-свойство

Описание базовых кристаллических структур, сопоставление со свойствами.
Быстрые оценки свойств.

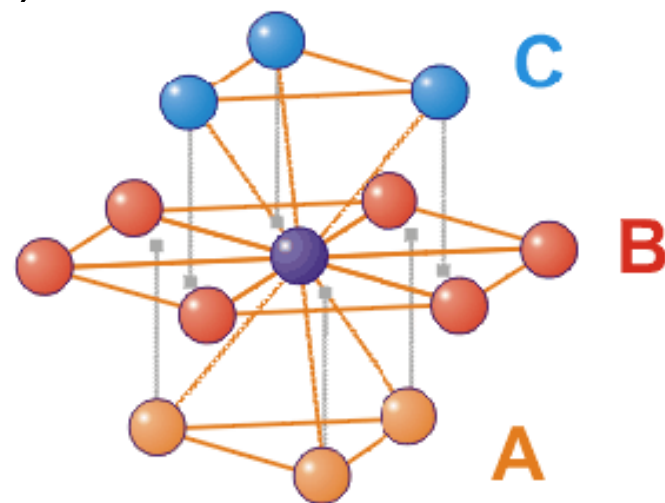
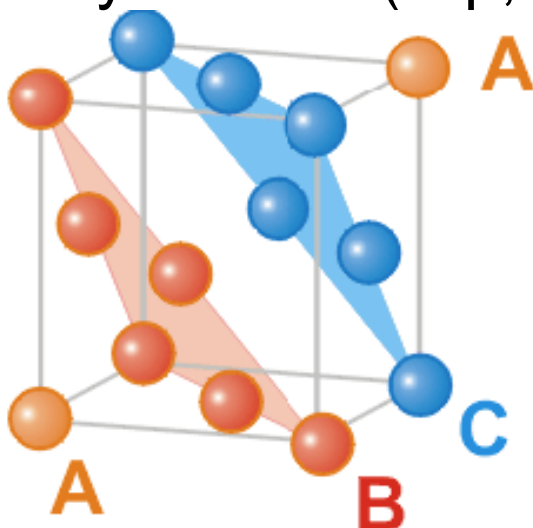
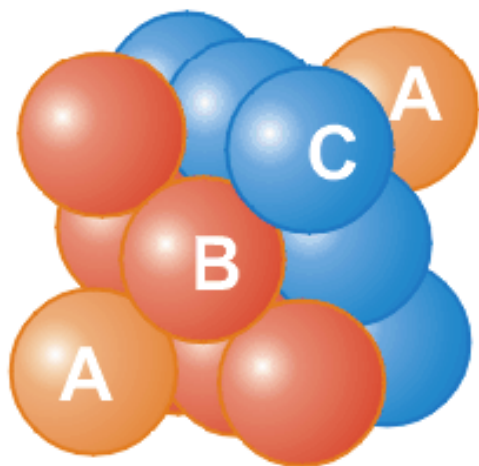
Плотнейшие упаковки



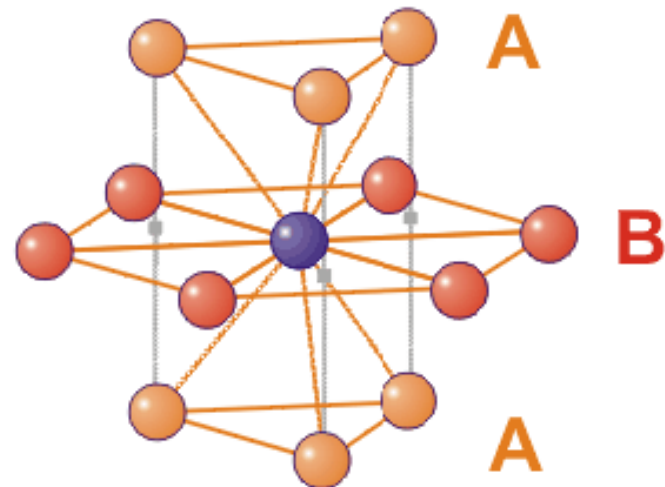
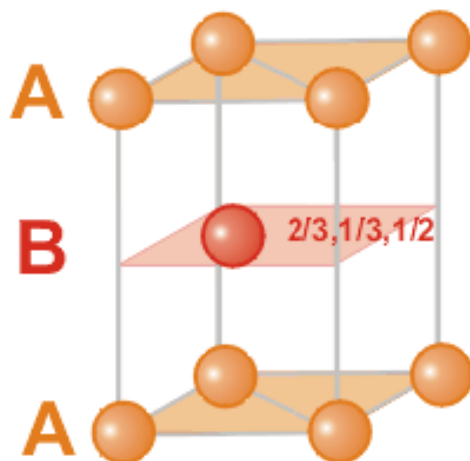
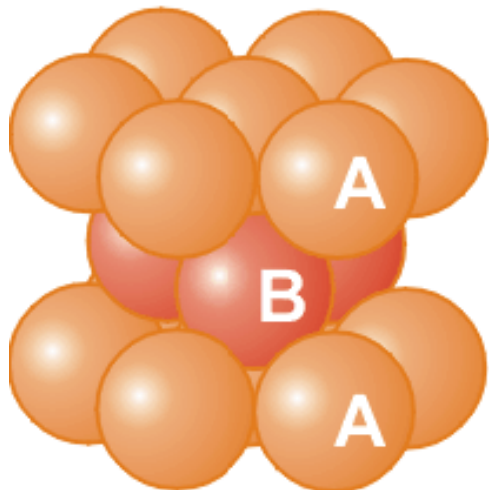
Плотнейшие упаковки

$$q = \sum \frac{V_{at}}{V_{EZ}} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0.7405$$

кубическая плотнейшая упаковка (ссп, fcc)



гексагональная плотнейшая упаковка (hcp)



Кристаллические структуры элементов

Отмечены элементы с плотными структурами – ОЦК (bcc, структурный тип W), ГПУ (hcp, структурный тип Mg), КПУ (fcc, структурный тип Cu), 4-слойной плотнейшей упаковкой (dhcp, структурный тип La). Также инертные газы кристаллизуются в плотнейших упаковках.

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

*Lanthanide metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+Actinide metals	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Число различных плотнейших упаковок бесконечно: кубическая и гексагональная это лишь простейшие варианты

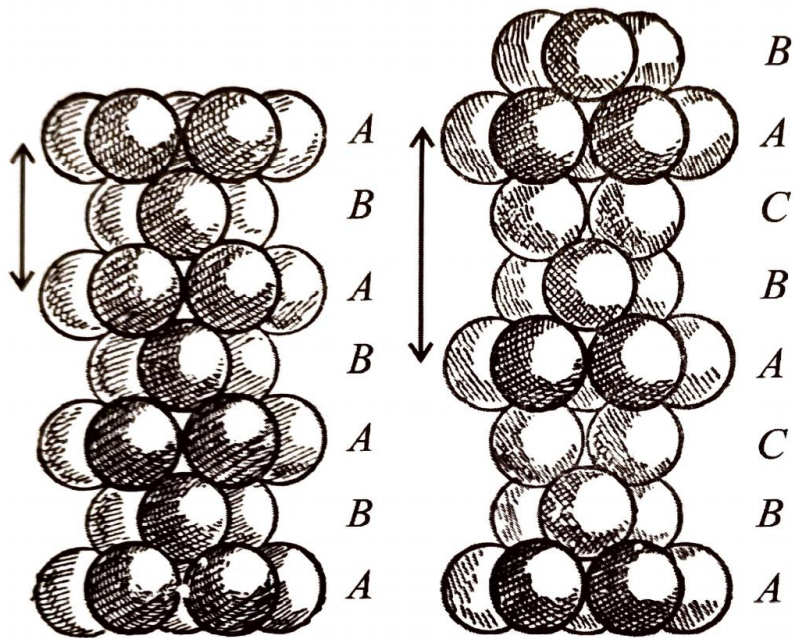


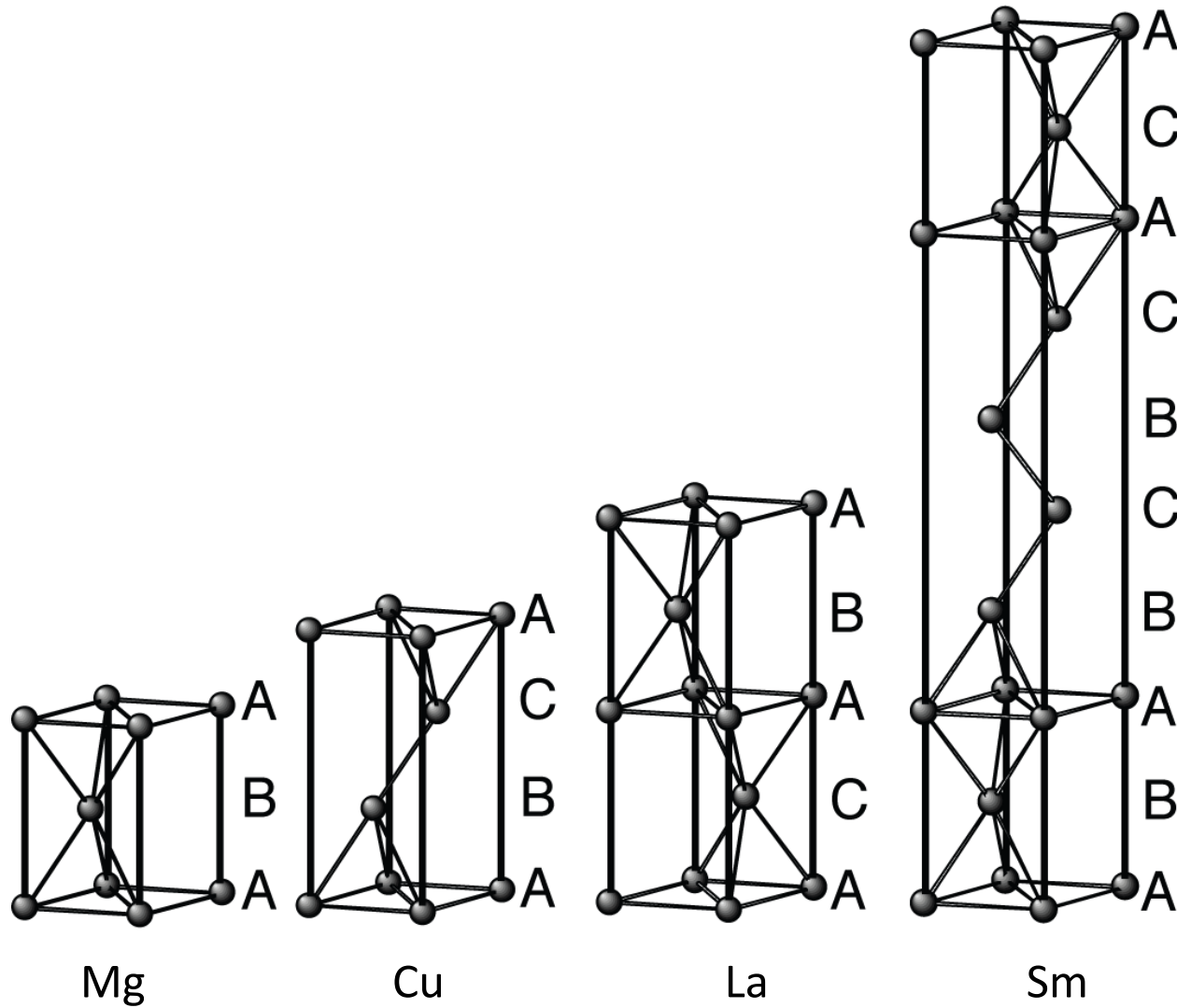
Рис. 4.3. Основные типы плотнейшей упаковки [49, с. 364]:

a — двухслойная гексагональная; *б* — трехслойная кубическая. Стрелками показан период повторяе-

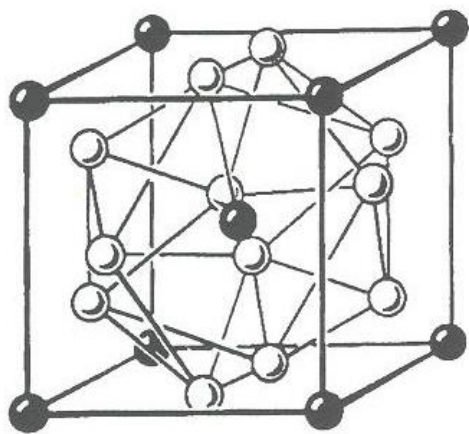
$n = 2$. . . <i>ABABAB</i> . . . <i>г г г г г г</i>
$n = 3$. . . <i>ABCABC</i> . . . <i>к к к к к к</i>
$n = 4$. . . <i>ABACAB</i> . . . <i>к г к г к г</i>
$n = 5$. . . <i>ABCABABC</i> . . . <i>г к к к г г к к</i>
$n = 6$ (1)	. . . <i>ABCACBABC</i> . . . <i>г к к г к к г к к</i>
(2)	. . . <i>ABABACABA</i> . . . <i>к г г г к г к г г</i>

- «г-к» символы Полинга-Белова дают «степень гексагональности / степень кубичности» плотнейшей упаковки. Многие свойства плавно зависят от этого параметра.

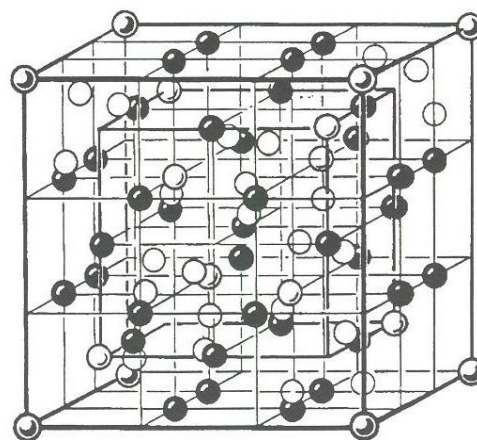
Плотнупакованные структуры металлов



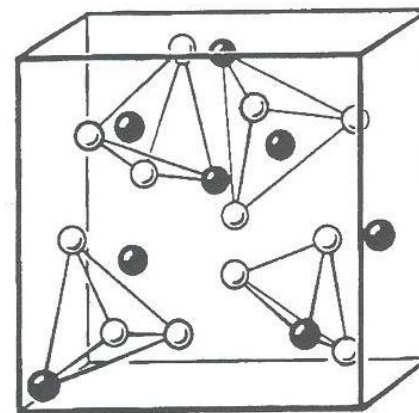
Примеры сложных структур металлов



a $\circ W_I$ $\bullet W_{II}$
 β -W

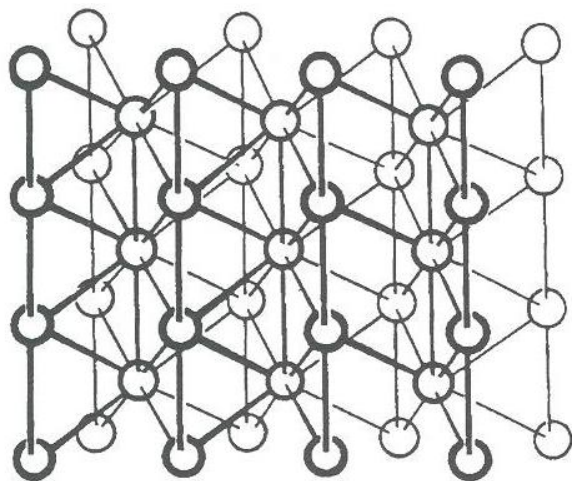


b $\bullet Mn_I$ $\circ Mn_{II}$ $\circ Mn_{III}$ $\circ Mn_{IV}$

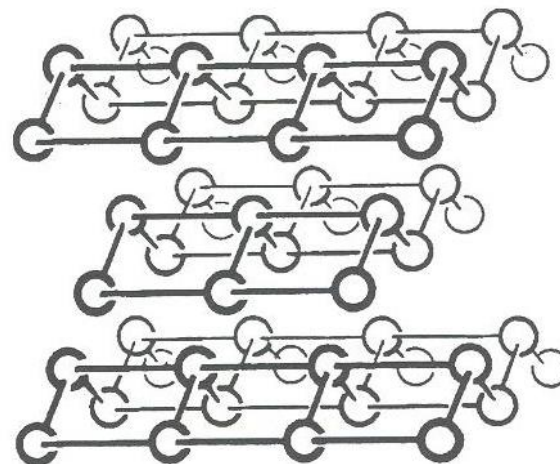


$\bullet Mn_I$ $\circ Mn_{II}$

α -Mn и β -Mn

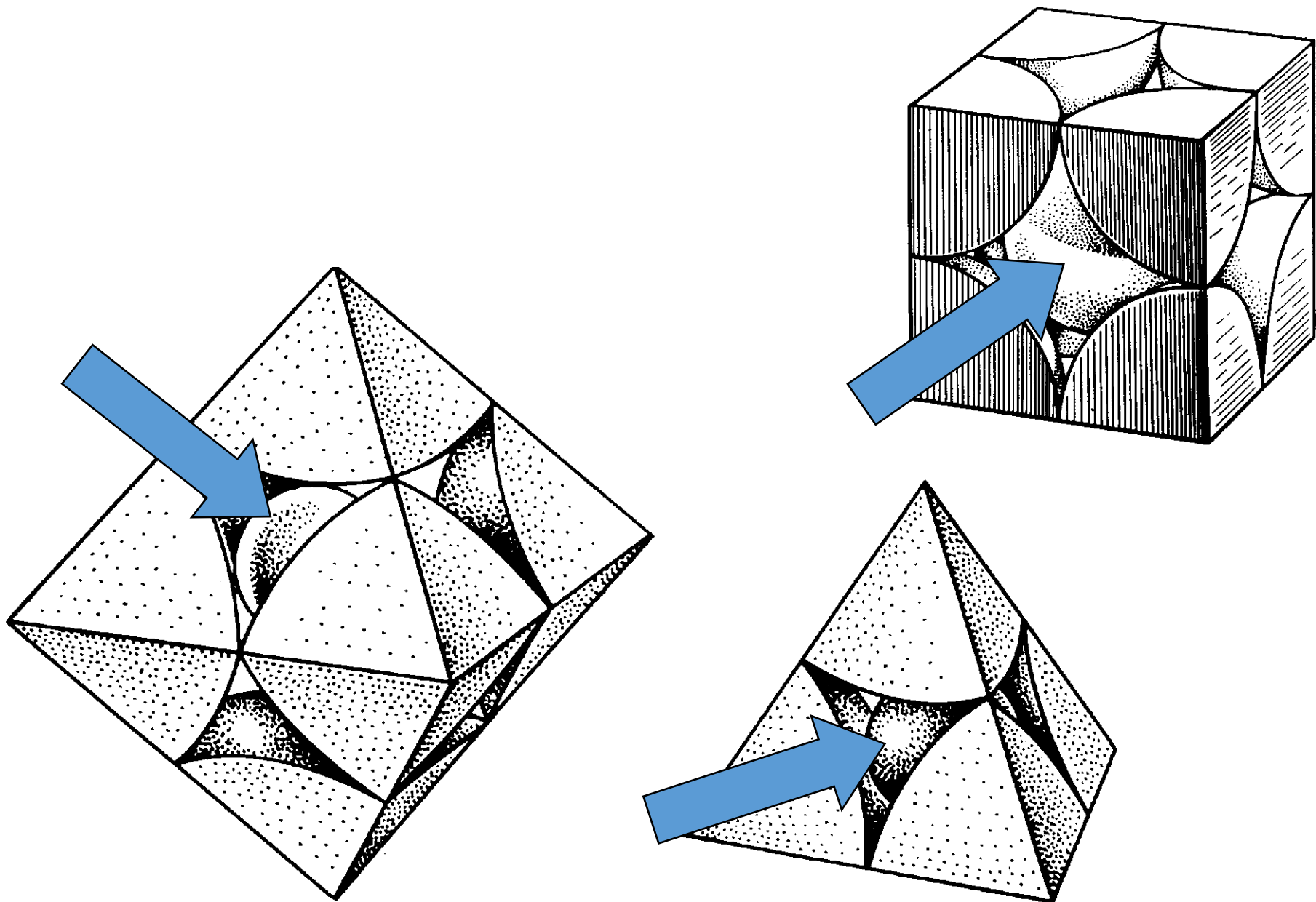


β -Np



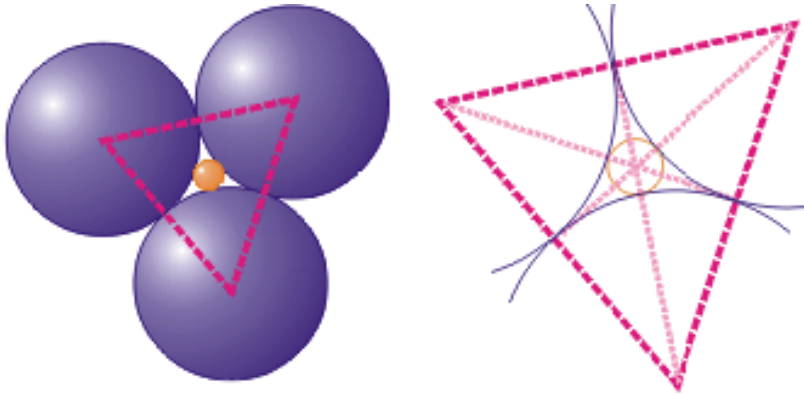
α -U

Упаковки сфер - пустоты



Упаковки сфер - пустоты

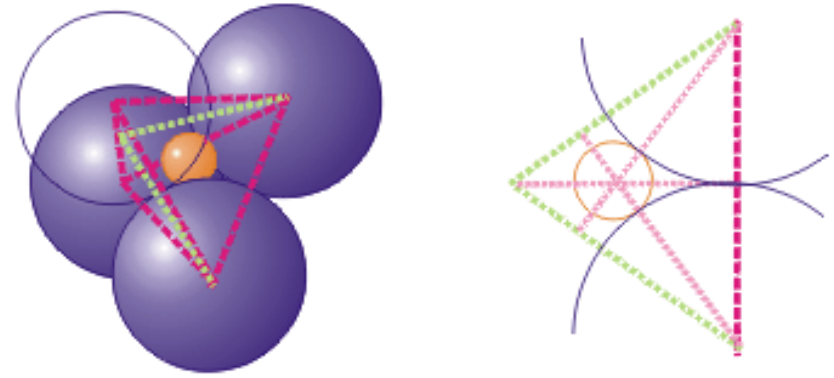
Тригональная пустота



$$r_A + r_K = \frac{2}{3} (2r_A \cdot \sqrt{3}/2)$$

$$r_K/r_A = 0.155$$

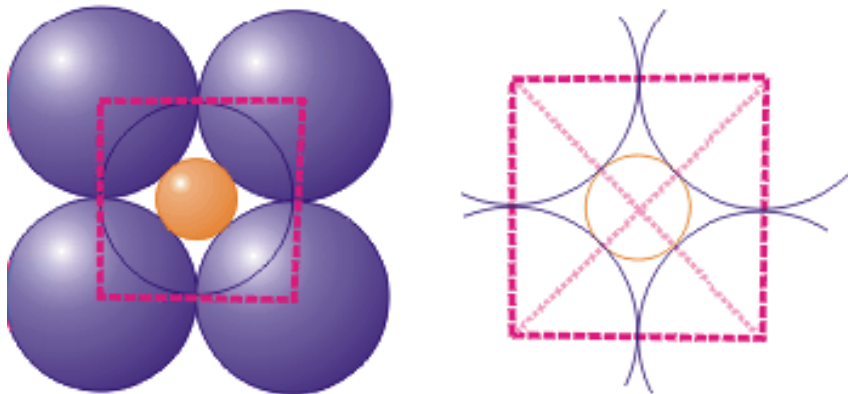
Тетраэдрическая пустота



$$r_A + r_K = r_A \cdot \sqrt{3}/\sqrt{2}$$

$$r_K/r_A = 0.225$$

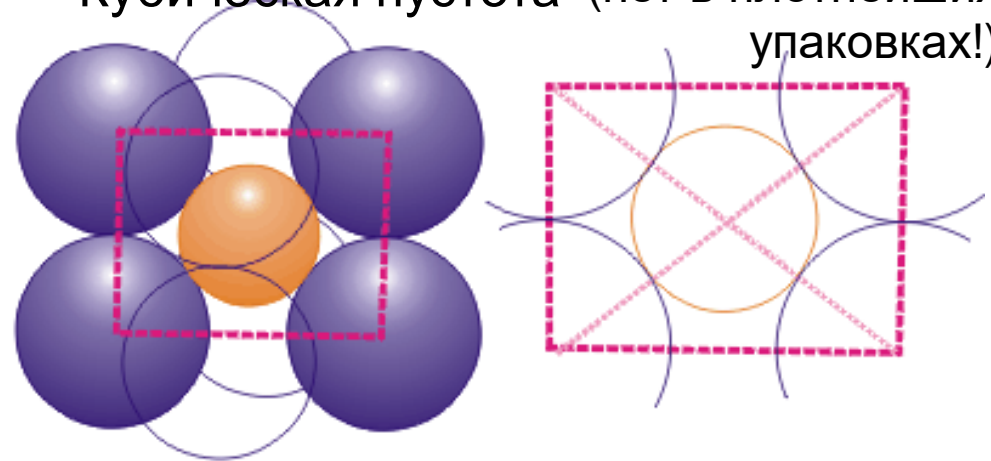
Октаэдрическая пустота



$$r_A + r_K = r_A \cdot \sqrt{2}$$

$$r_K/r_A = 0.414$$

Кубическая пустота (нет в плотнейших упаковках!)

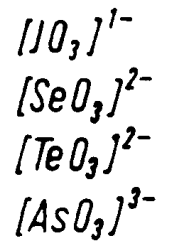
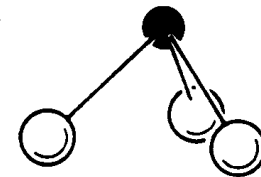
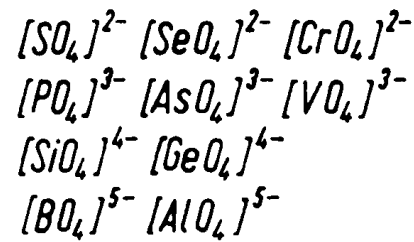
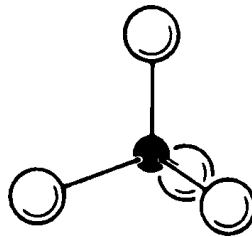
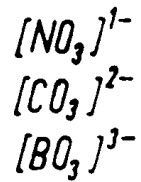
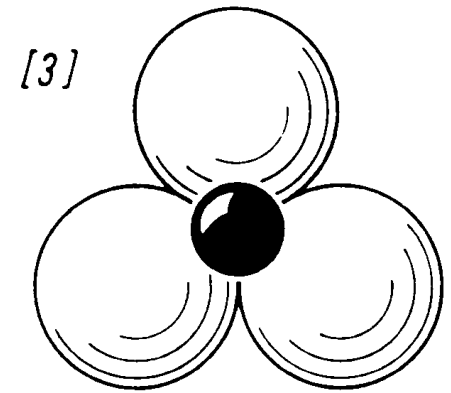
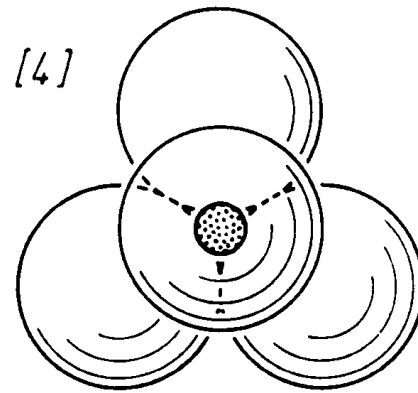
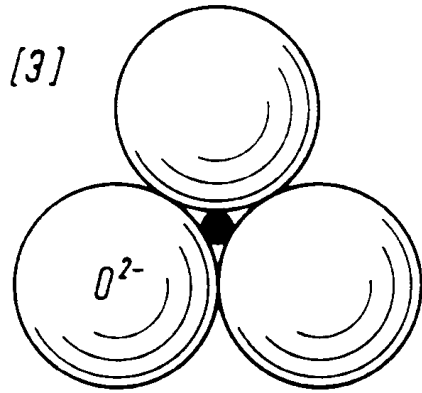


$$r_A + r_K = r_A \cdot \sqrt{3}$$

$$r_K/r_A = 0.732$$

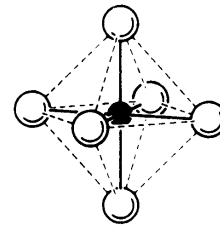
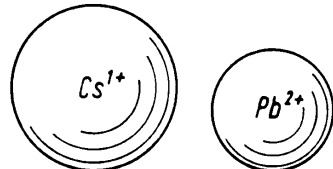
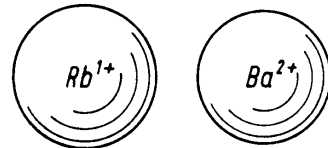
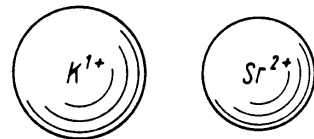
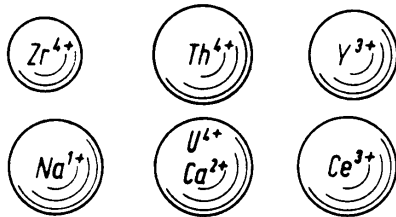
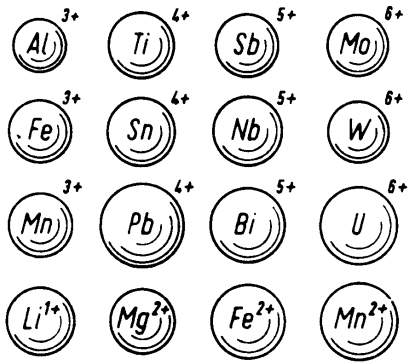
Упаковки сфер - пустоты

Анионные комплексы

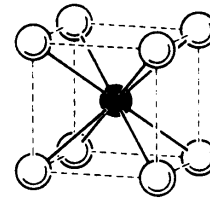
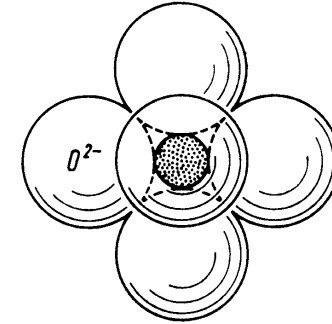


Упаковки сфер - пустоты

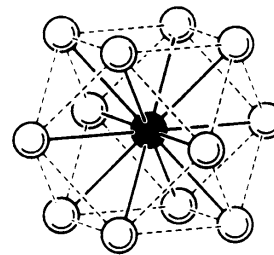
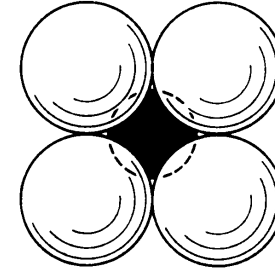
Катионы и их координационные многогранники



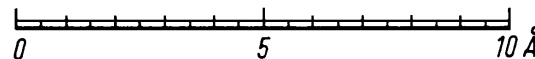
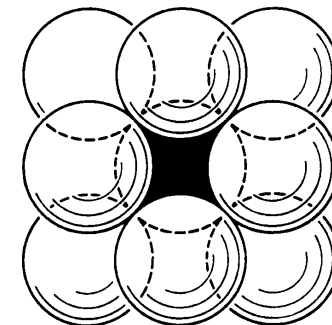
[6]



[8]



[12]



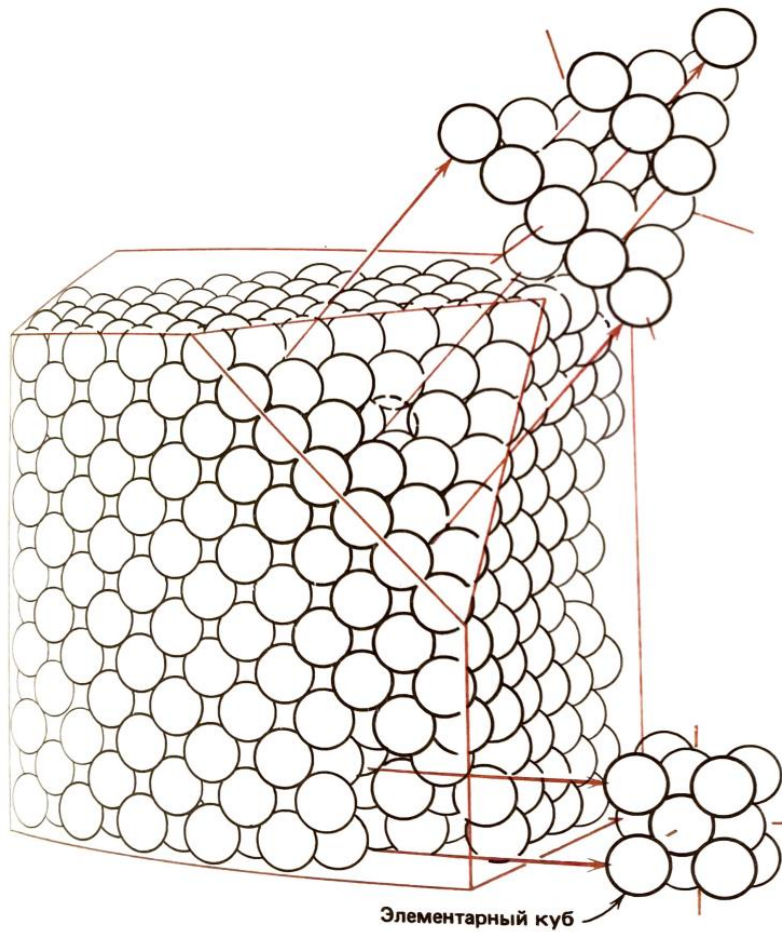
Упаковки сфер - пустоты

Формула	Катион:ан ион координа ция	Тип и количество заполненных пустот	Примеры структур	
			КПУ	ГПУ
MX	6:6	Все октаэдрических пустот	NaCl, FeO, MnS, TiC	NiAs, FeS, NiS
	4:4	Половина тетраэдрических пустот	Цинковая обманка ZnS, CuCl, γ – AgI	Вюрцит ZnS, β – AgI
M_2X	4:8	Все тетраэдрические пустоты	Na ₂ O, K ₂ S, Li ₂ Se, Mg ₂ Si	
	6:3	Половина октаэдрических пустот, заполнен каждый второй слой	CdCl ₂	CdI ₂ , TiS ₂
MX_3	6:2	1/3 октаэдрических пустот, 2/3 заняты через слой		BiI ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃ , FeCl ₃
M_2X_3	6:4	2/3 октаэдрических пустот		Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
		2/3 октаэдрических пустот		FeTiO ₃
AM_2X_4		1/8 тетраэдрических пустот тетраэдры и половина октаэдрических	Шпинель MgAl ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₃	Mg ₂ SiO ₄

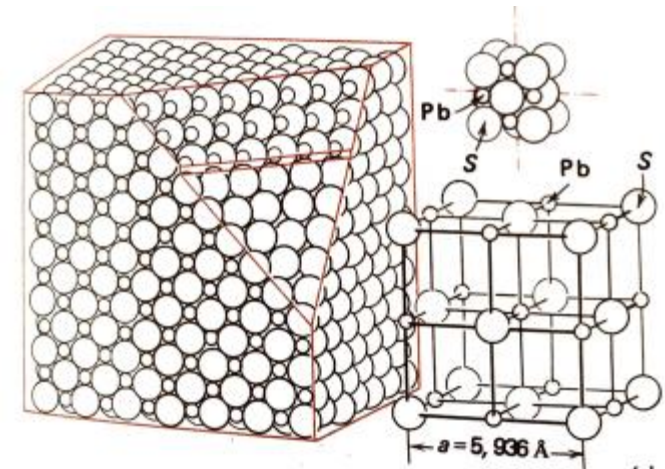
Далее о плотных упаковках

На основе плотнейших упаковок можно описать много структур химических соединений,

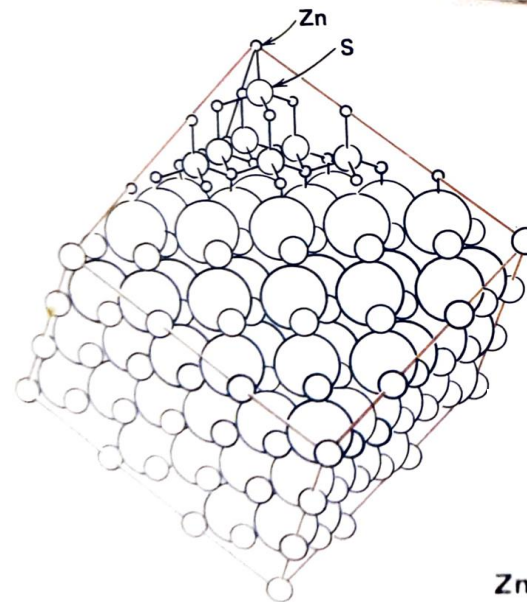
динений



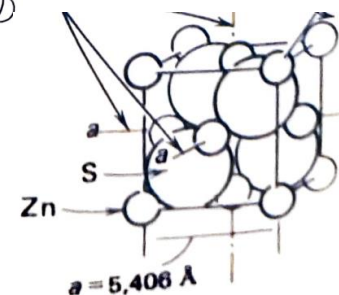
Кубическая плотнейшая упаковка



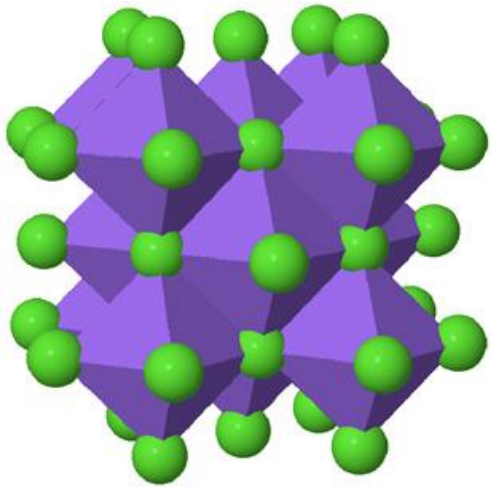
Описание структуры галенита PbS на основе кубической плотнейшей упаковки



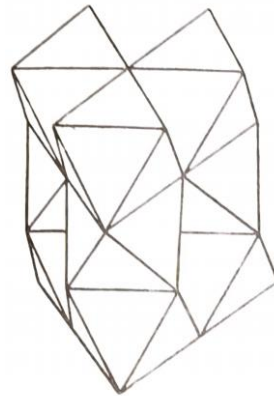
Описание структуры сфалерита ZnS на основе кубической плотнейшей упаковки



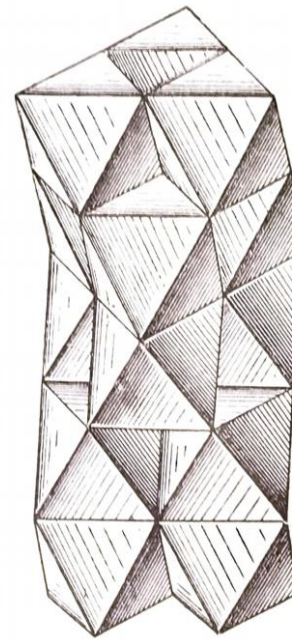
Плотнейшие упаковки с заполнениями октаэдрических пустот: примеры



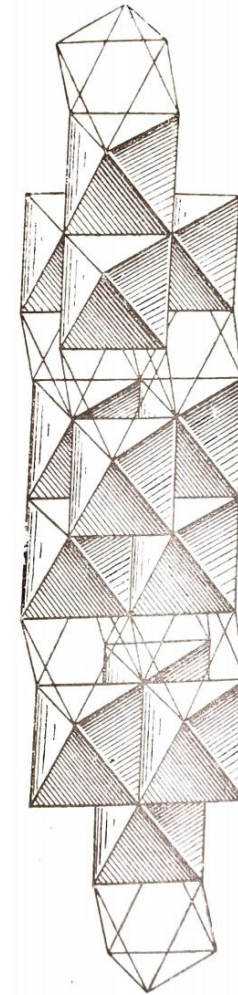
NaCl
Кубическая



NiAs
Гексагональная



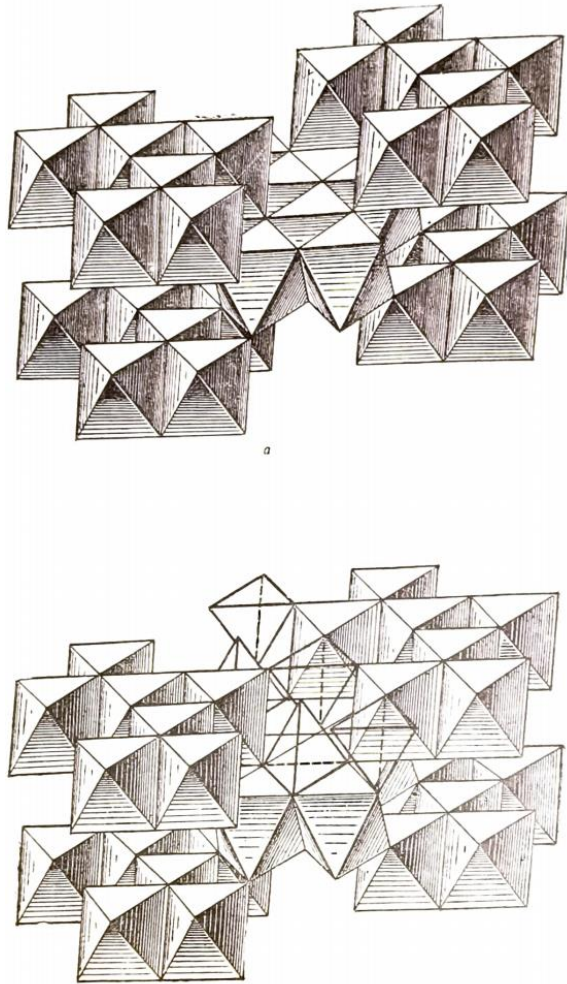
Йодистый гуанидоний
4-слойная



$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$
9-слойная
2/3 окт. пустот заполнены

←100% октаэдрических пустот заполнены→

Плотнейшие упаковки с одновременным заполнением октаэдрических и тетраэдрических пустот: примеры



Структура оливина Mg_2SiO_4
Гексагональная плотнейшая упаковка

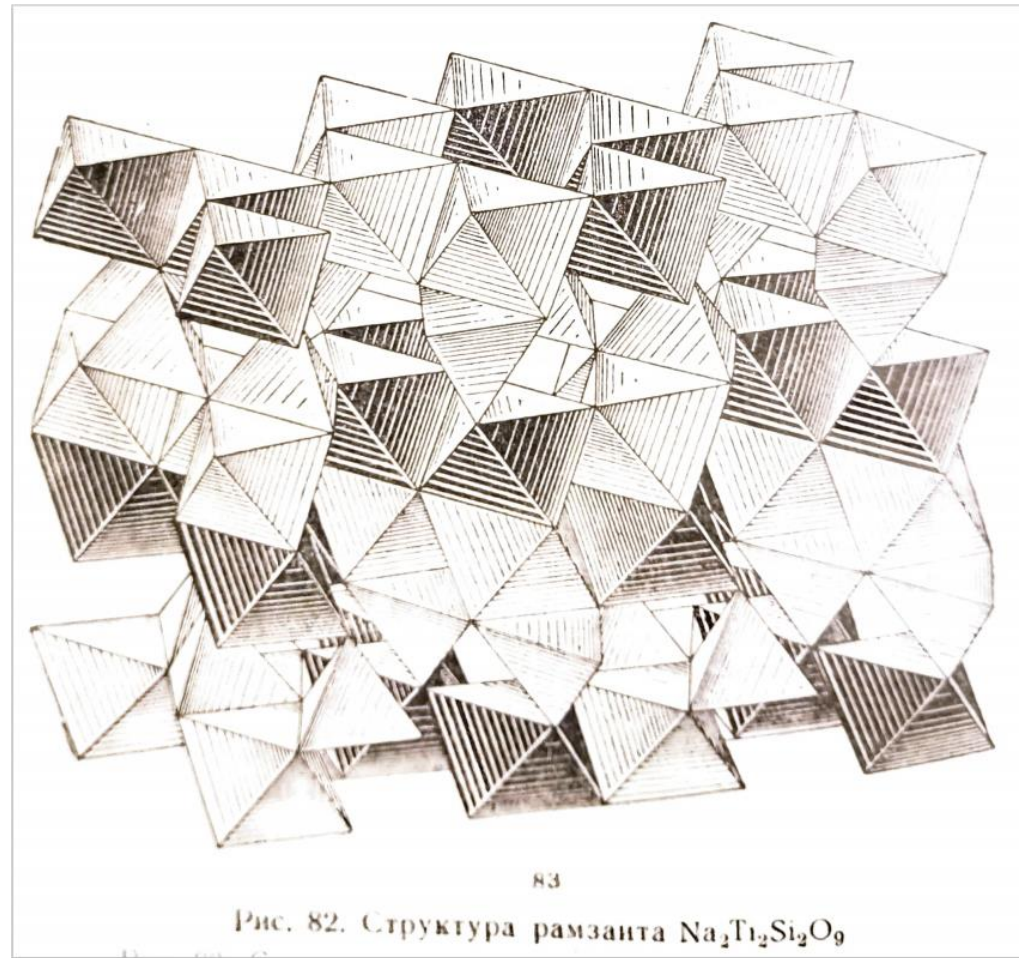


Рис. 82. Структура рамзанита $Na_2Ti_2Si_2O_9$

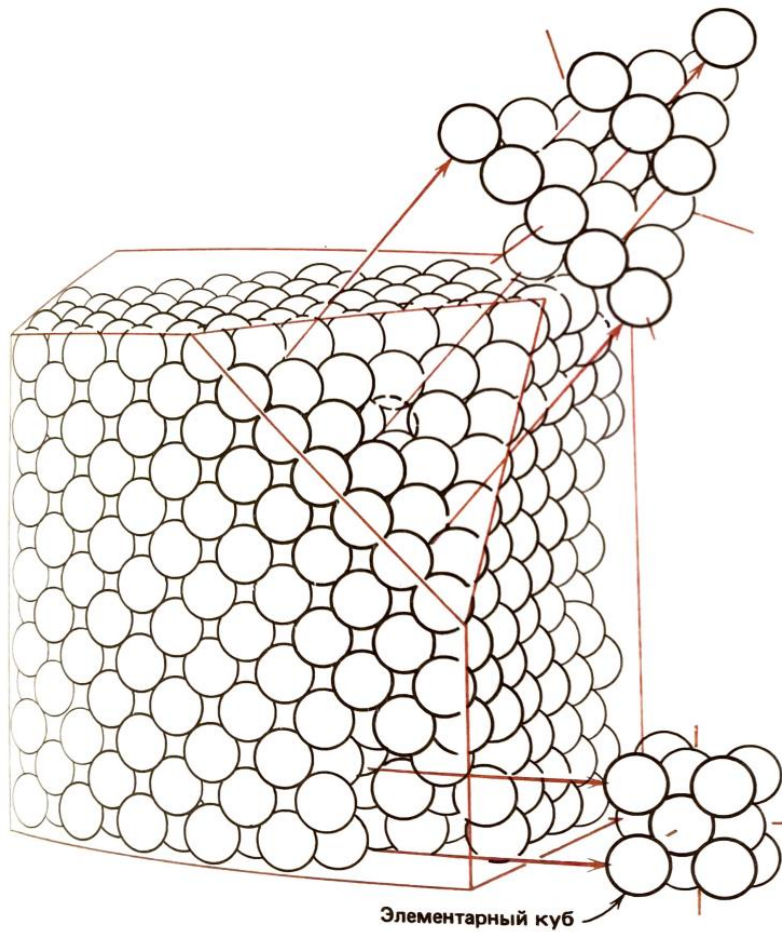
Структура лоренценита $Na_2Ti_2Si_2O_9$
6-слойная плотнейшая упаковка

Многие неорганические структуры можно описать на основе плотнейших упаковок

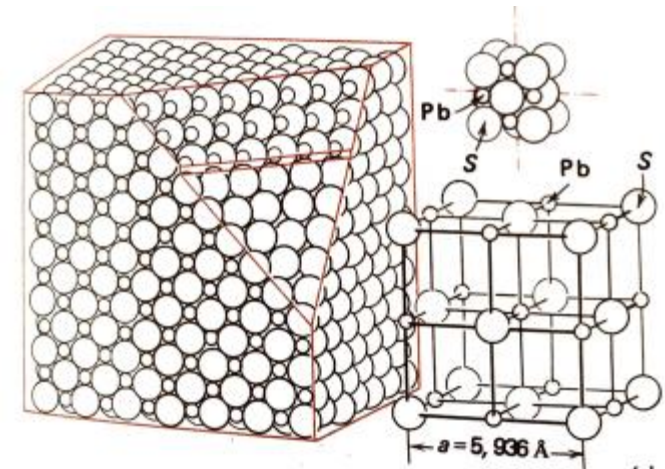
Слойность упаковки (название)	Классическая последовательность слоев	Обозначение Полинга-Белова	Пр. группа	Примеры
2 (ГПУ)	...AB...	z_2	$P6_3/mmc$	Mg, Zn и др.
3 (КПУ)	...ABC...	k_3		Cu, γ -Fe, Pb
4 (топазовая)	...ABAC...	$(k_2)_2$	$P6_3/mmc$	La, Pr, Nd, Am, HgBr ₂ , Ti ₂ S ₃ , Cd(OH)Cl, топаз Al ₂ SiO ₄ (OH,F) ₂ , (O+OH+F), CdJ ₂ -4H, SiC-4H
5	...ABCAB...	$gkkk$		Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅ , фрагментарные пакеты в La ₂ O ₃ (совместно La и O)
6 (рамзаитовая)	...ABCACB...	$(gkk)_2$	$P6_3/mmc$	лоренцит, SiC-6H, BaTiO ₃ , VCO ₃ , CsMnF ₃
6	...ABABAC...	k_2gk_2		
7	...ABABACB...	$gggkkk$		
7	...ABCBACB...	gk_2kkkk		Ti(Pt _{0,89} Ni _{0,11}) ₃ (совместно Ti, Pt, Ni)
7	...ABCBCAC...	kk_2gk_2g		
8	...ABCABACB...	$(gkkk)_2$	$P6_3/mmc$	Sr ₄ Be ₂ SrO ₁₂
8	...ABABACAC...	$(k_2g_2)_2$	$P6_3/mmc$	MgNi ₂
8	...ABABABCB...	gk_2gggk		
8	...ABCACACB...	gkk_2ggkk		
8	...ABCBCACB...	$gk_2kk_2k_2$		
8	...ABCABCB...	$gkkkkkk_2$		
9	...ABACBACBC...	$k_2kkkkkk_2k$		
9	...ABCACBCAB...	$gkk_2k_2kk_2$		
9	...ABABCBAB...	$ggkkkk_2g_2$		
9	...ABCBCACAB...	$(gk_2)_3$		Sm, тетрадимит Bi ₂ Te ₂ S, Al ₄ C ₃ , соль Вильма (NH ₄) ₃ IrCl ₆ NH ₄ NO ₃
9	...ABCABABAC...	$kkkk_2ggk_2$	$P3m$	
9	...ABCACABAC...	$kkk_2gk_2k_2$	$P3m$	
9	...ABCBCBCAC...	$kk_2gggk_2g_2$	$P3m$	

На основе плотнейших упаковок можно описать много структур химических соединений,

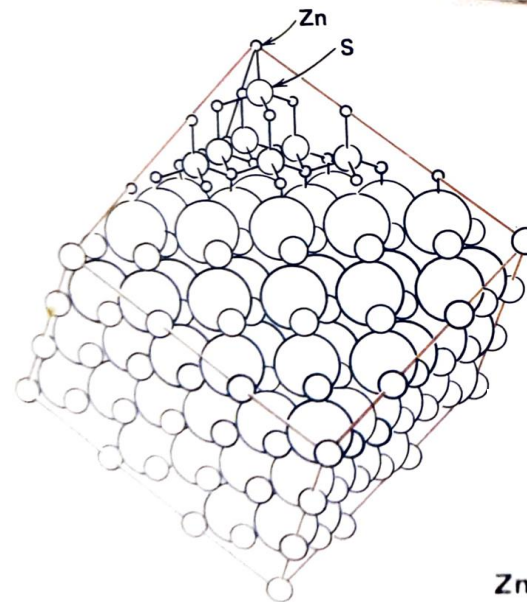
динений



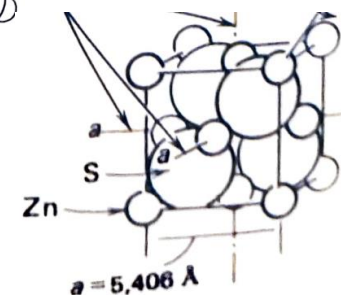
Кубическая плотнейшая упаковка



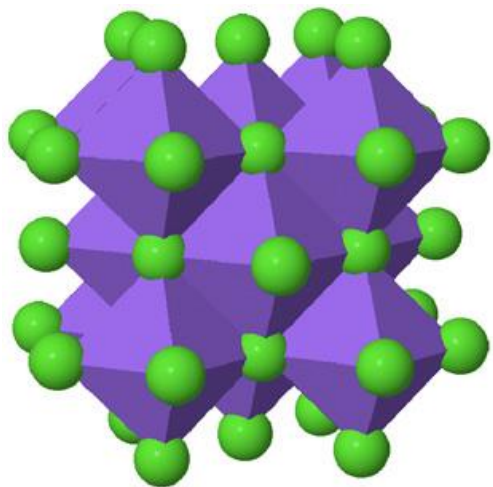
Описание структуры галенита PbS на основе кубической плотнейшей упаковки



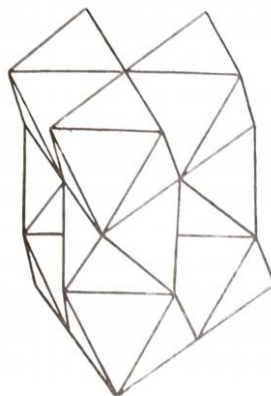
Описание структуры сфалерита ZnS на основе кубической плотнейшей упаковки



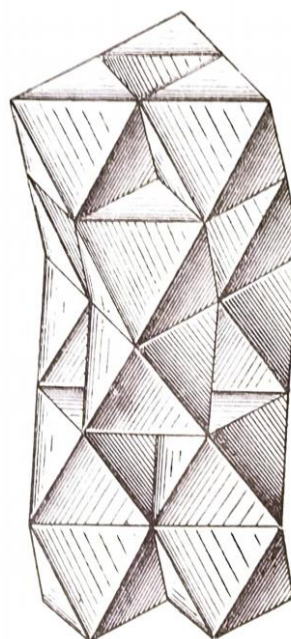
Плотнейшие упаковки с заполнениями октаэдрических пустот: примеры



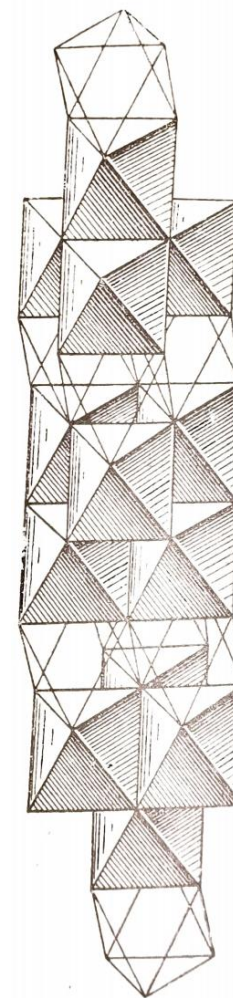
NaCl
Кубическая



NiAs
Гексагональная



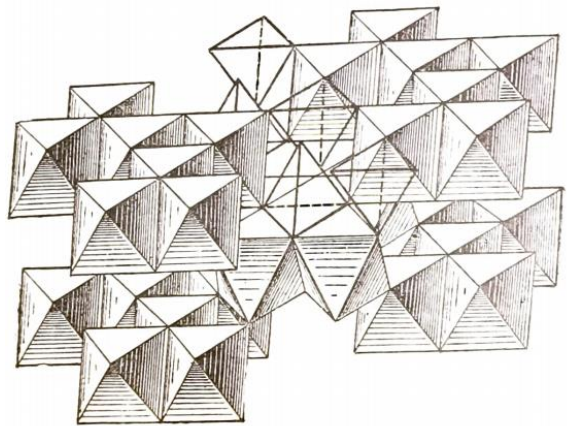
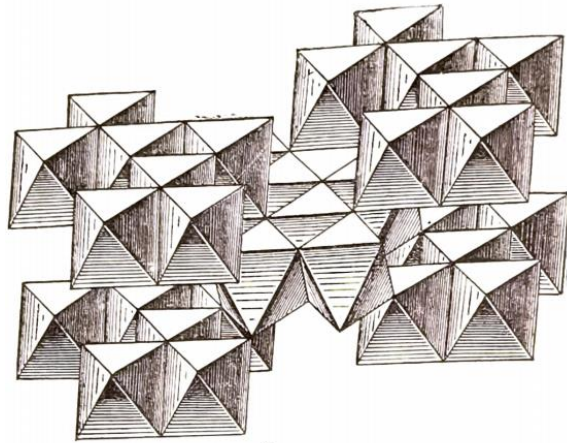
Йодистый гуанидоний
4-слойная



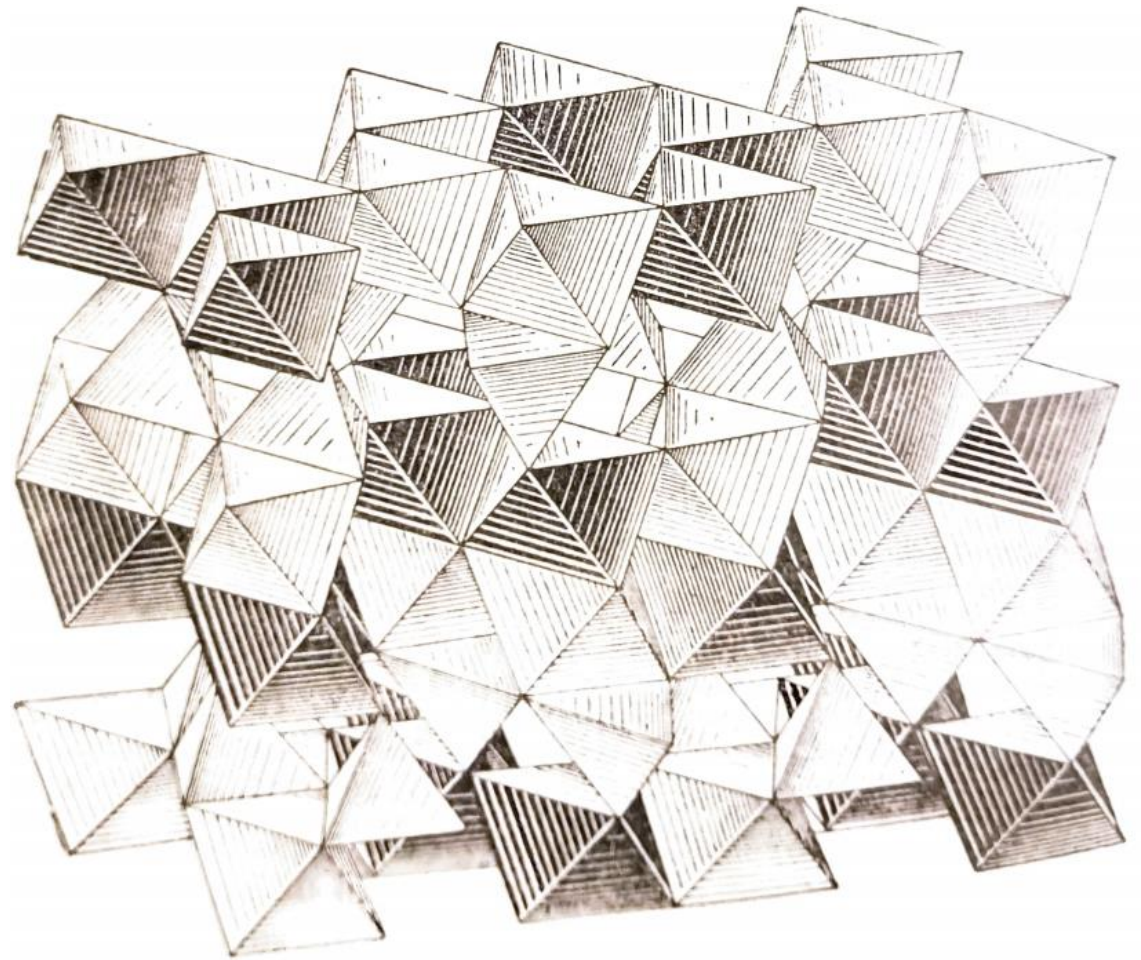
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$
9-слойная
2/3 окт. пустот заполнены

←100% октаэдрических пустот заполнены→

Плотнейшие упаковки с одновременным заполнением октаэдрических и тетраэдрических пустот: примеры

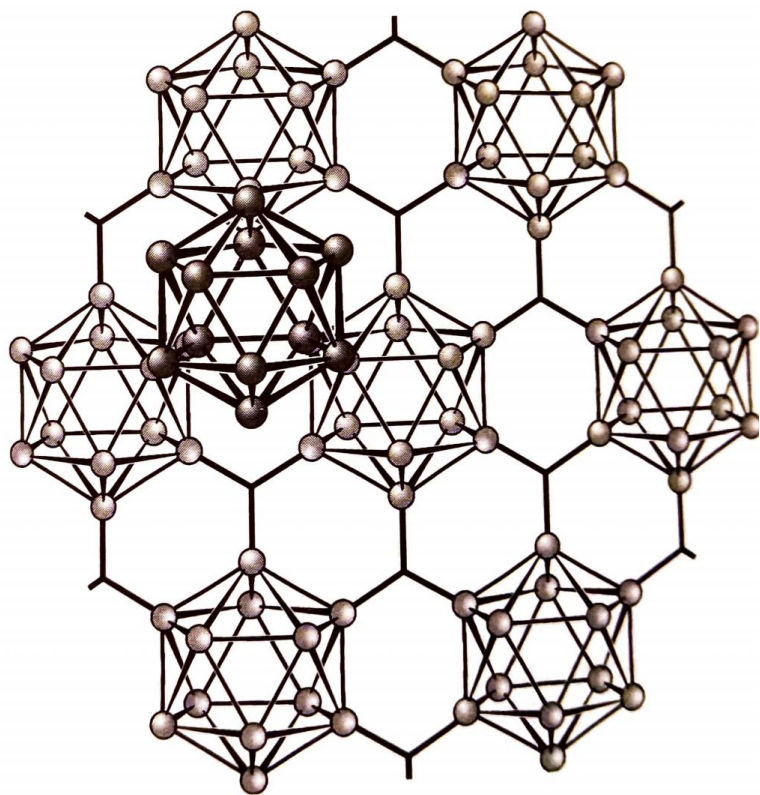


Структура оливина Mg_2SiO_4
Гексагональная плотнейшая упаковка

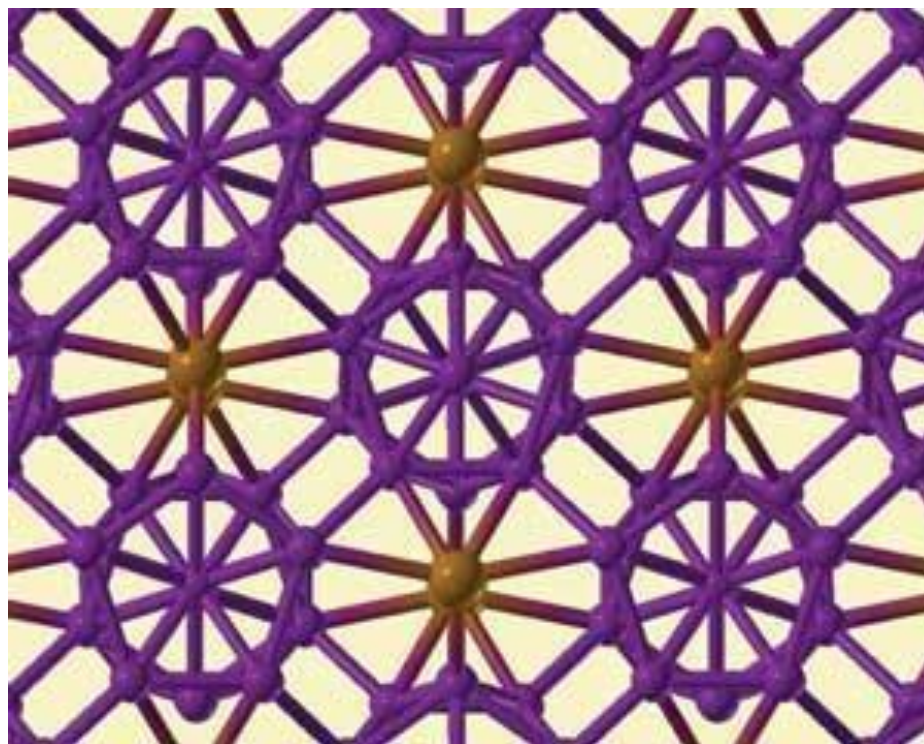


Структура лоренценита $Na_2Ti_2Si_2O_9$
6-слойная плотнейшая упаковка

Еще более сложные структуры можно описывать на основе плотнейших упаковок групп атомов

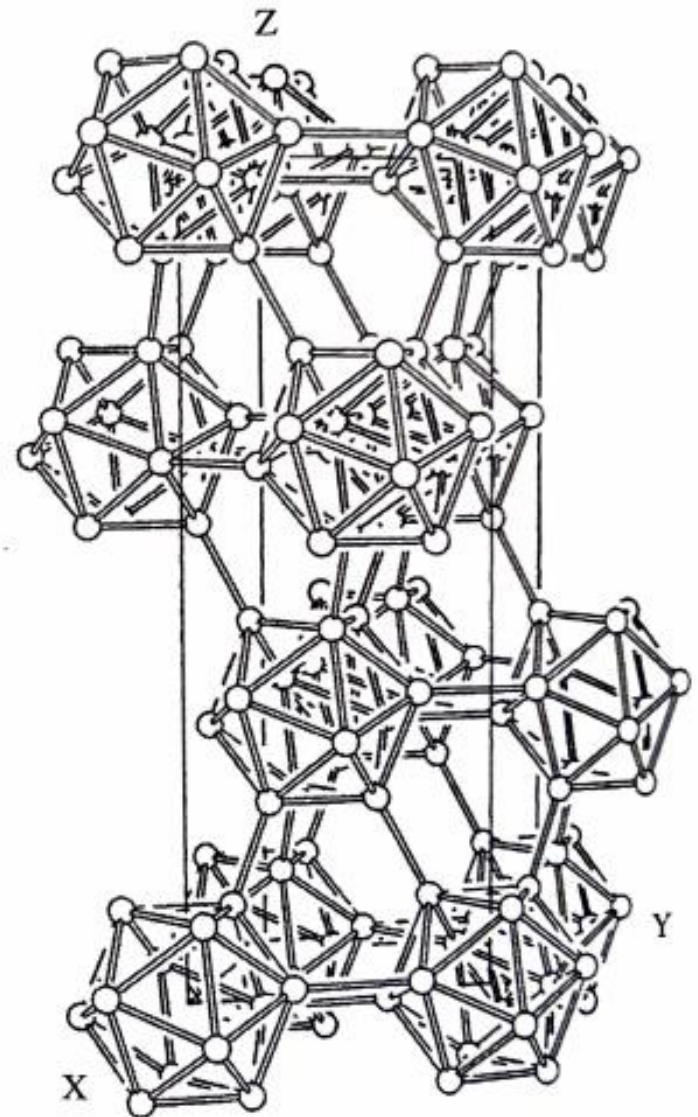
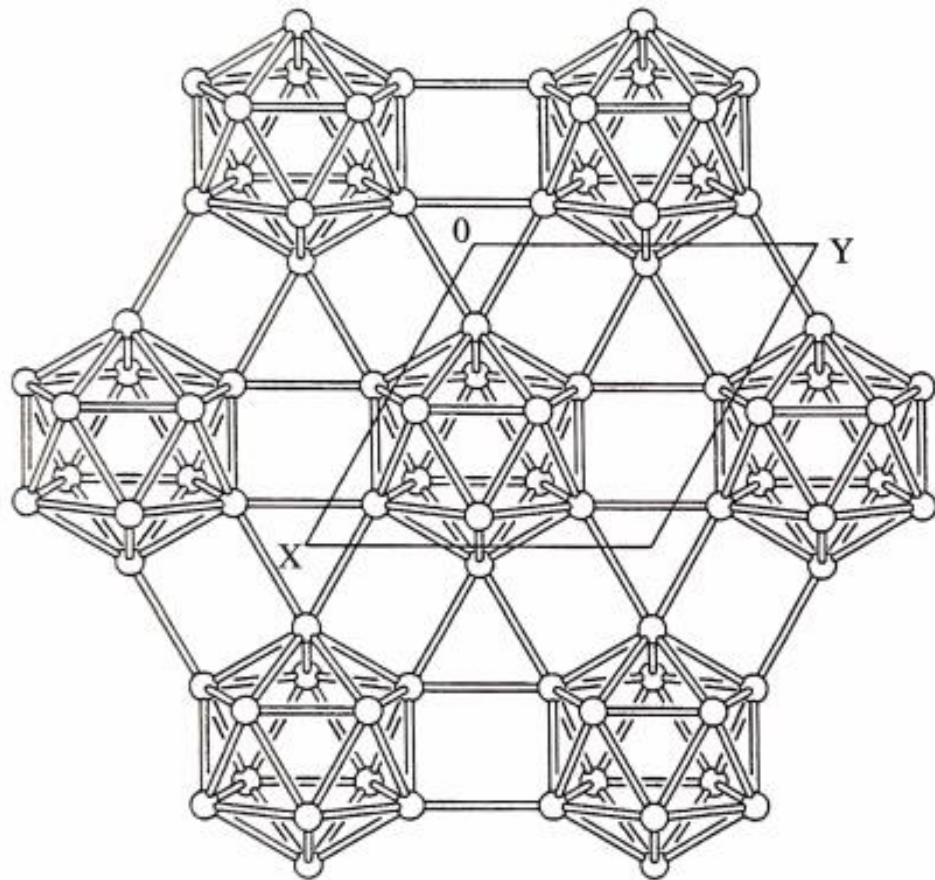


Структура α -В может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка икосаэдров V_{12} .

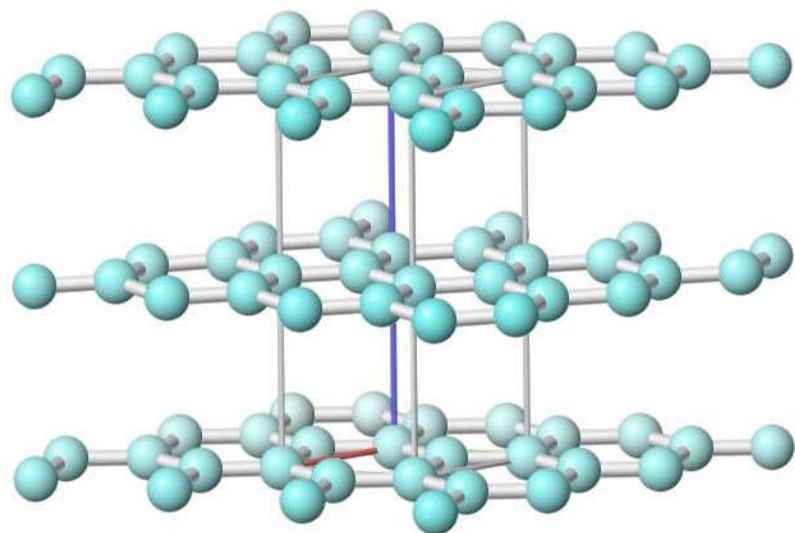


Структура γ -В (Oganov, Nature 2009) может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка икосаэдров V_{12} , все октаэдрические пустоты которой заполнены гантелями V_2 .

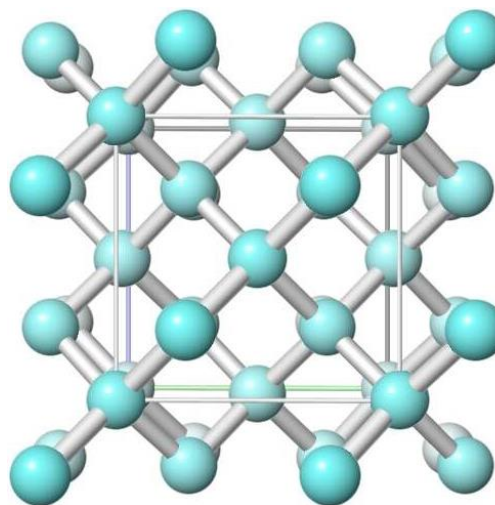
Структура α -В



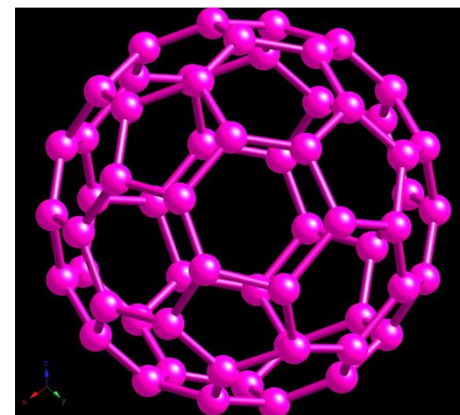
Углерод



Графит

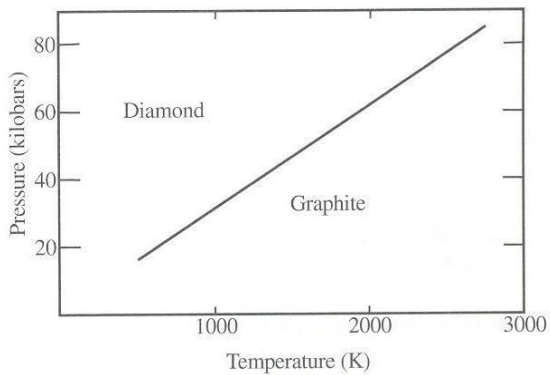


Алмаз

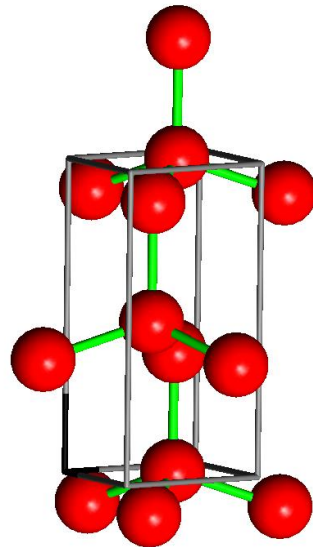


Фуллерен C₆₀

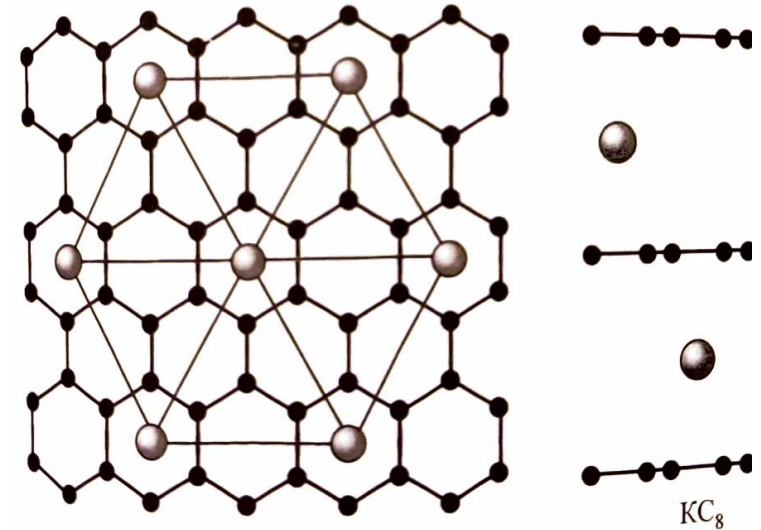
Еще об углероде



**Фазовая
диаграмма
углерода**



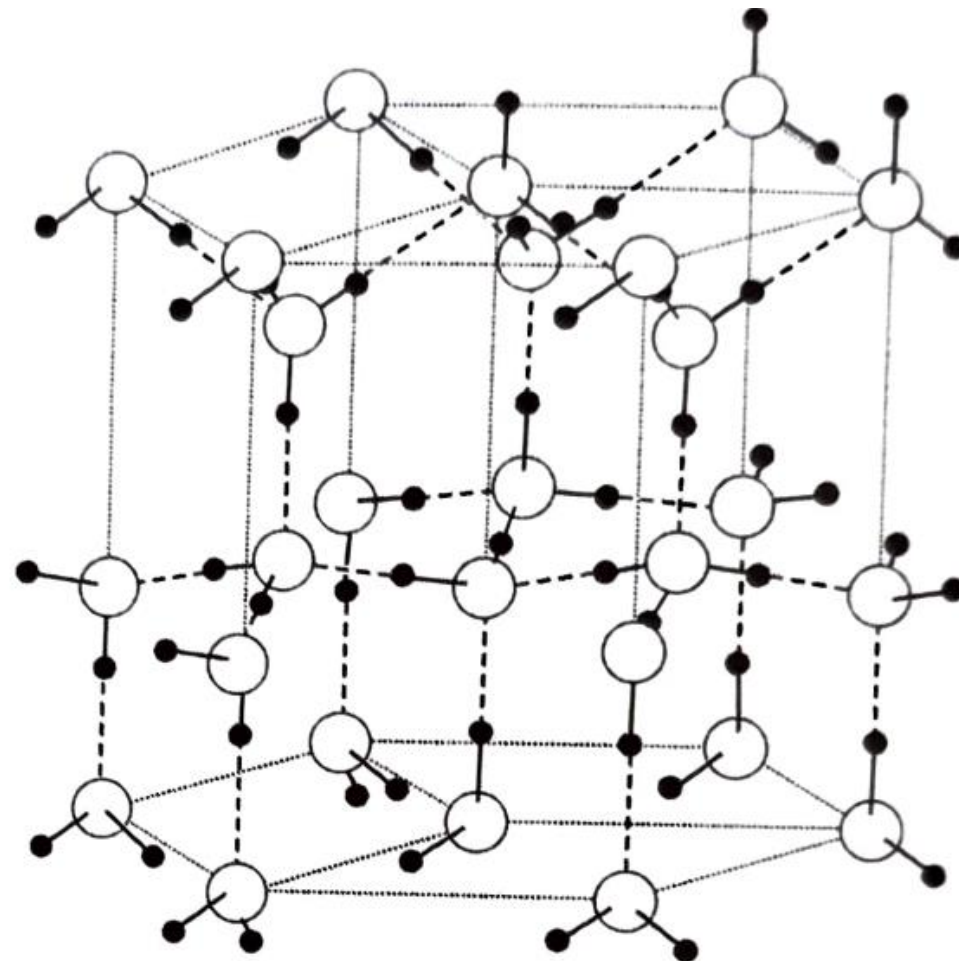
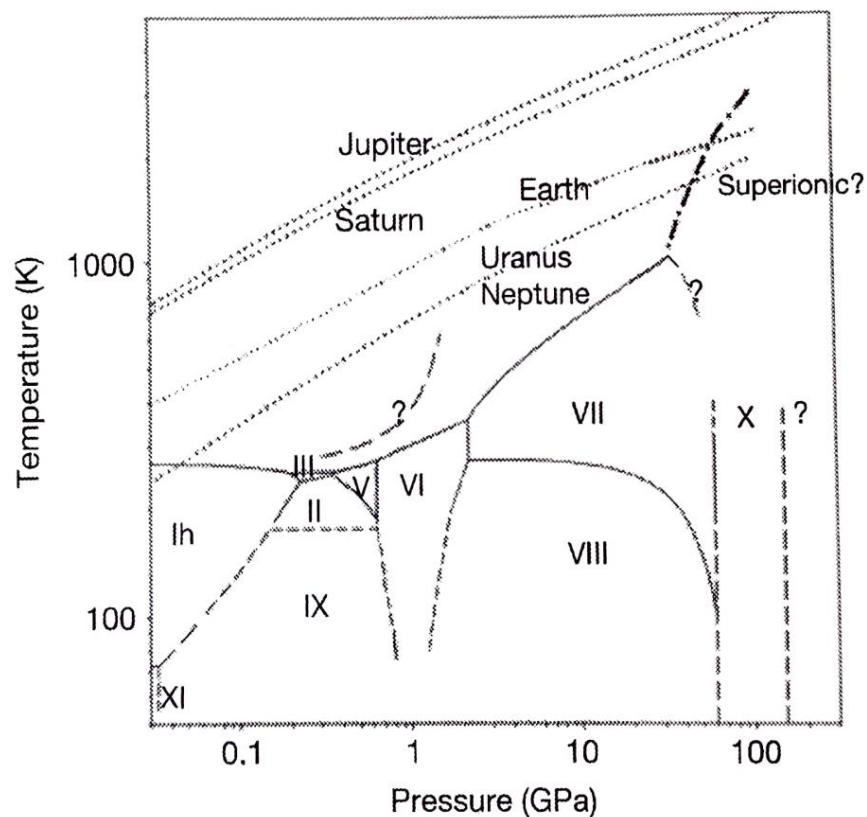
**Лонсдейлит –
«гексагональный алмаз»
(связан со структурами
вюрцита и льда I)**



**KC₈ – интеркалированный
графит (как и LiC₆, LiC₁₂, LiC₁₈,
KC₈, KC₂₄, KC₃₆, KC₄₈)**

Лед Ih имеет лонсдейлитовую структуру

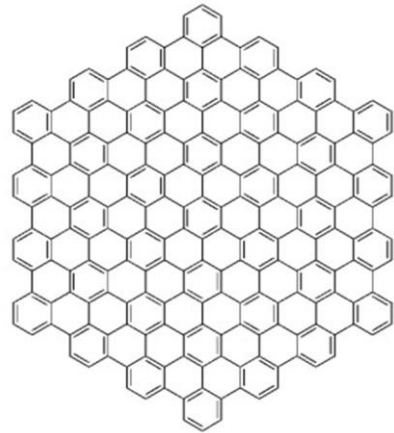
- Центры молекул H_2O расположены по лонсдейлитовому мотиву.
- У каждой молекулы 4 соседа.
- Лед Ih протон-разупорядоченный и гексагональный. Протон-упорядоченная версия – ромбический лед XI.



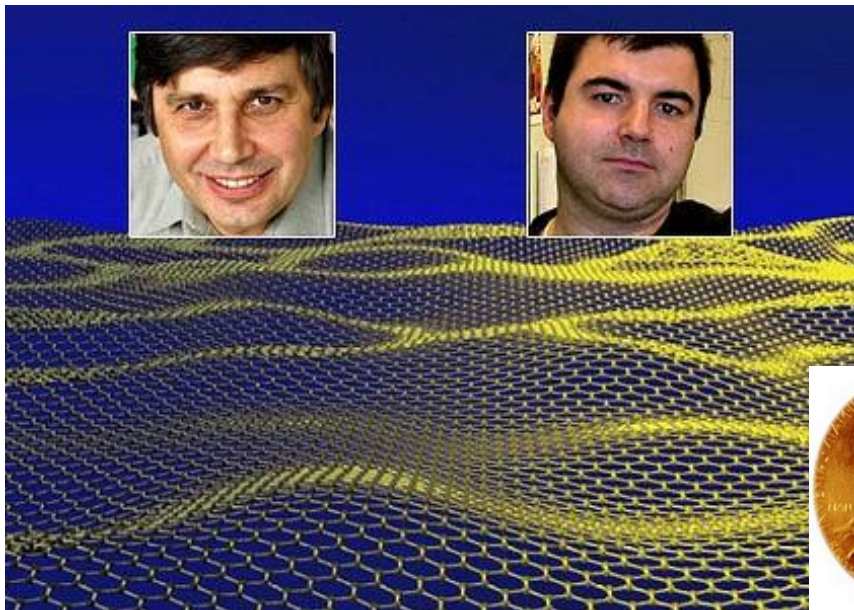
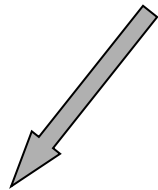
Графеновый бум



«Строго двумерные кристаллы нестабильны»
(теорема Мермина-Вагнера-Хоэнберга)
Ландау, Лифшиц «Статистическая физика»

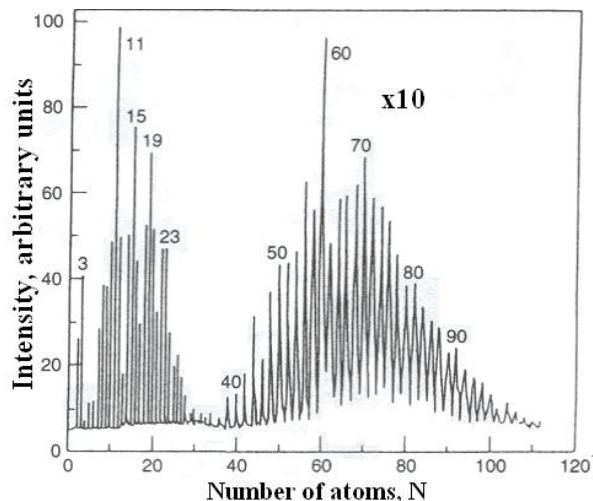


Самый большой плоский углеводород:
222 атома/37 кольца (Müllen, 2002)

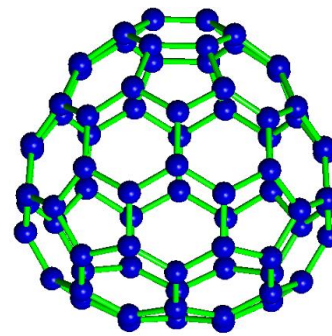
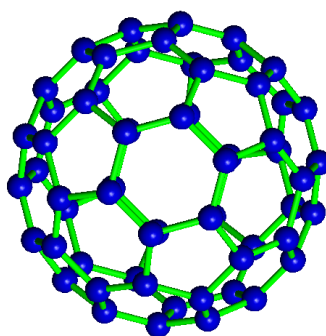


- Плотность: 0.77 мг/м².
- Непроницаем даже для атомов He.
- Оптическая прозрачность: >95%.
- Прочность: 100-200 раз выше, чем у стали.
- Огромная подвижность носителей заряда (15,000 см²В⁻¹с⁻¹).
- Графеновые солнечные батареи достигли КПД 15.6%.
- Рекордная теплопроводность ~5000 Вт/м*К.
- Электроны проводимости имеют нулевую эффективную массу и релятивистские скорости.
- Основа (гибкой) электроники будущего?

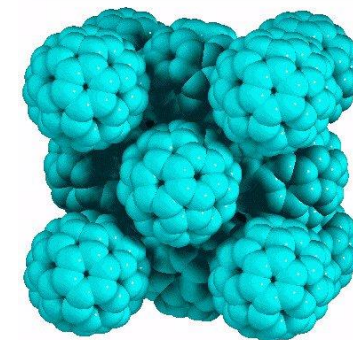
И еще об углероде: наночастицы.



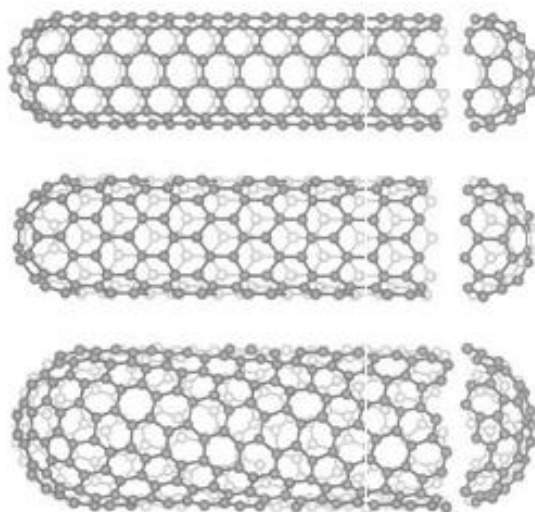
Масс-спектр углеродных наночастиц



Фуллерены C_{60} и C_{70}



Структура фуллерита C_{60}

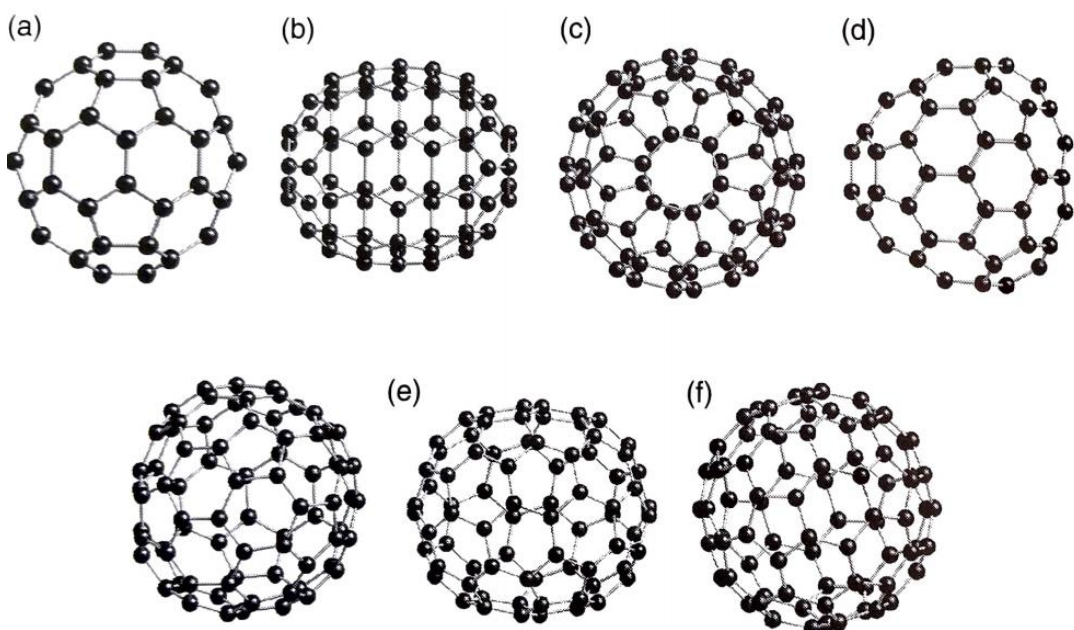


Углеродные нанотрубки: свернутые листы графена. В зависимости от типа сворачивания, могут быть металлами или полупроводниками!

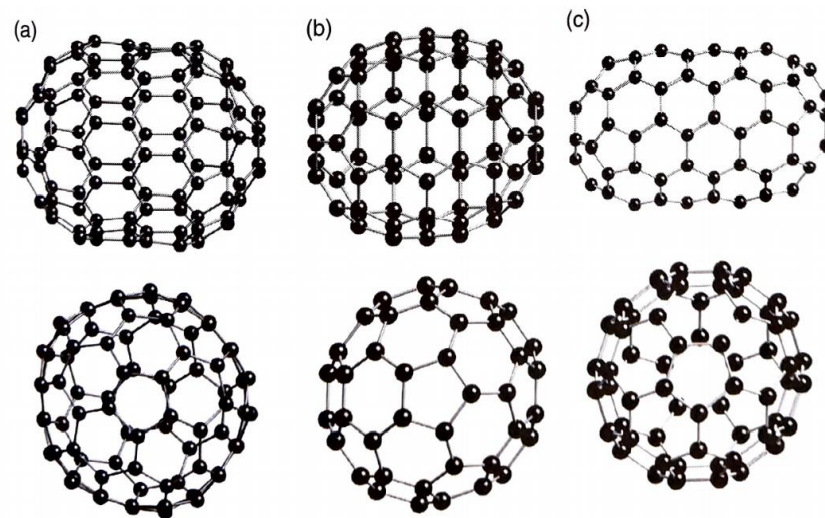


Дамасская сталь содержит углеродные нанотрубки!

Фуллерены очень разнообразны



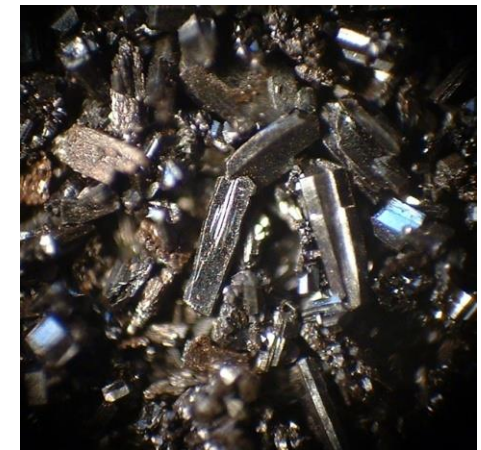
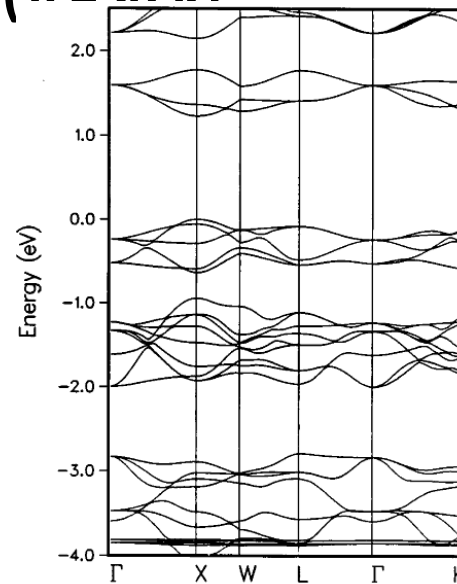
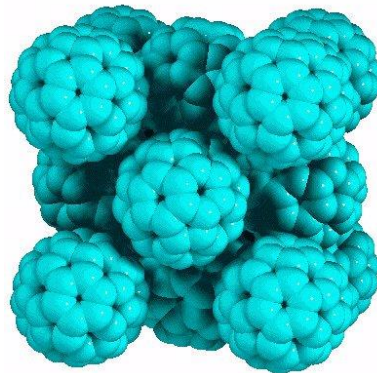
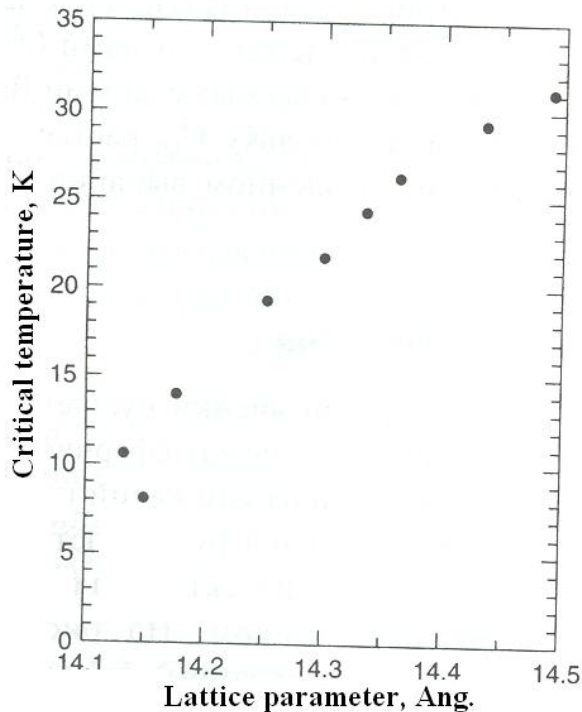
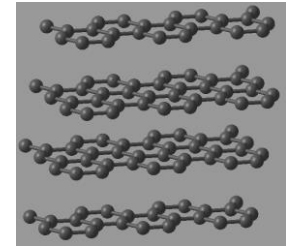
C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} фуллерены



Изомеры (a) C_{100} , (b) C_{70} , (c) C_{100}

Допированный углерод может быть сверхпроводником

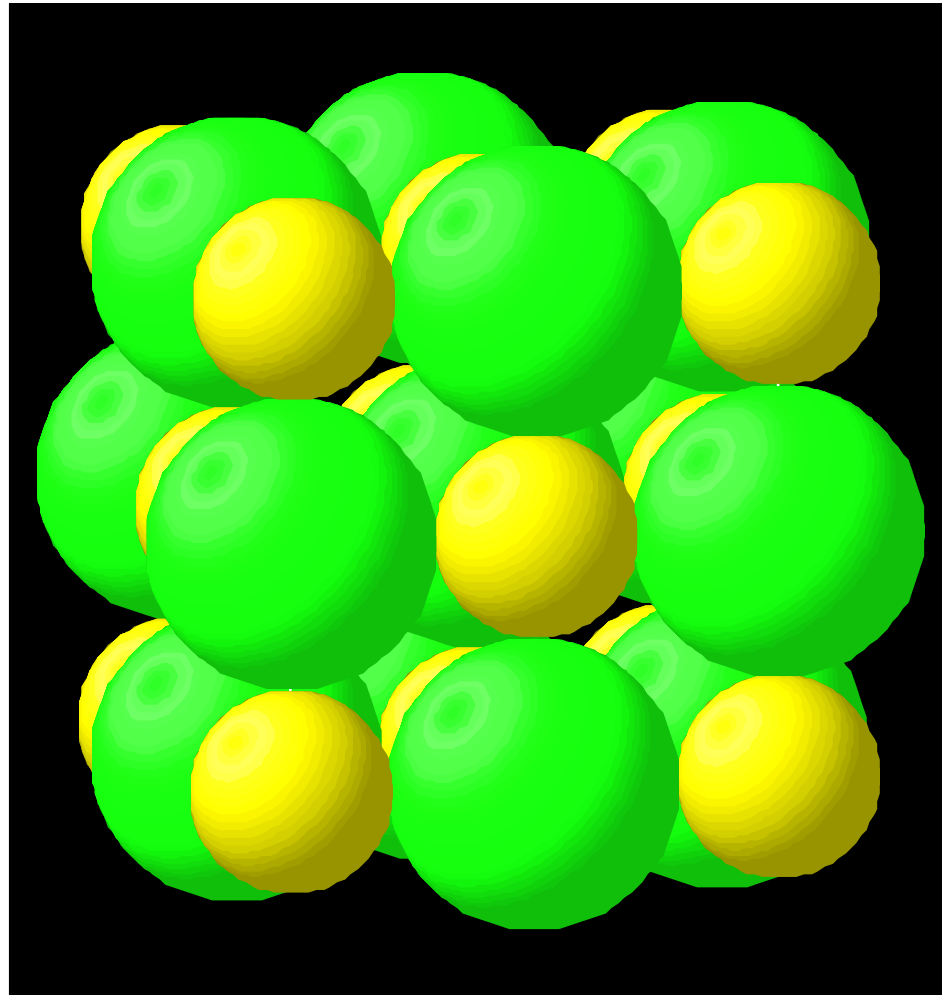
- Допированный графит: KC_8 ($T_c=0.125$ K), CaC_6 ($T_c=11$ K).
- В-допированный алмаз: $T_c=4$ K.
- Допированный фуллерит: Cs_3C_{60} ($T_c=32$ K)



Кристаллическая структура, зонная структура и внешний вид кристаллов фуллеритов

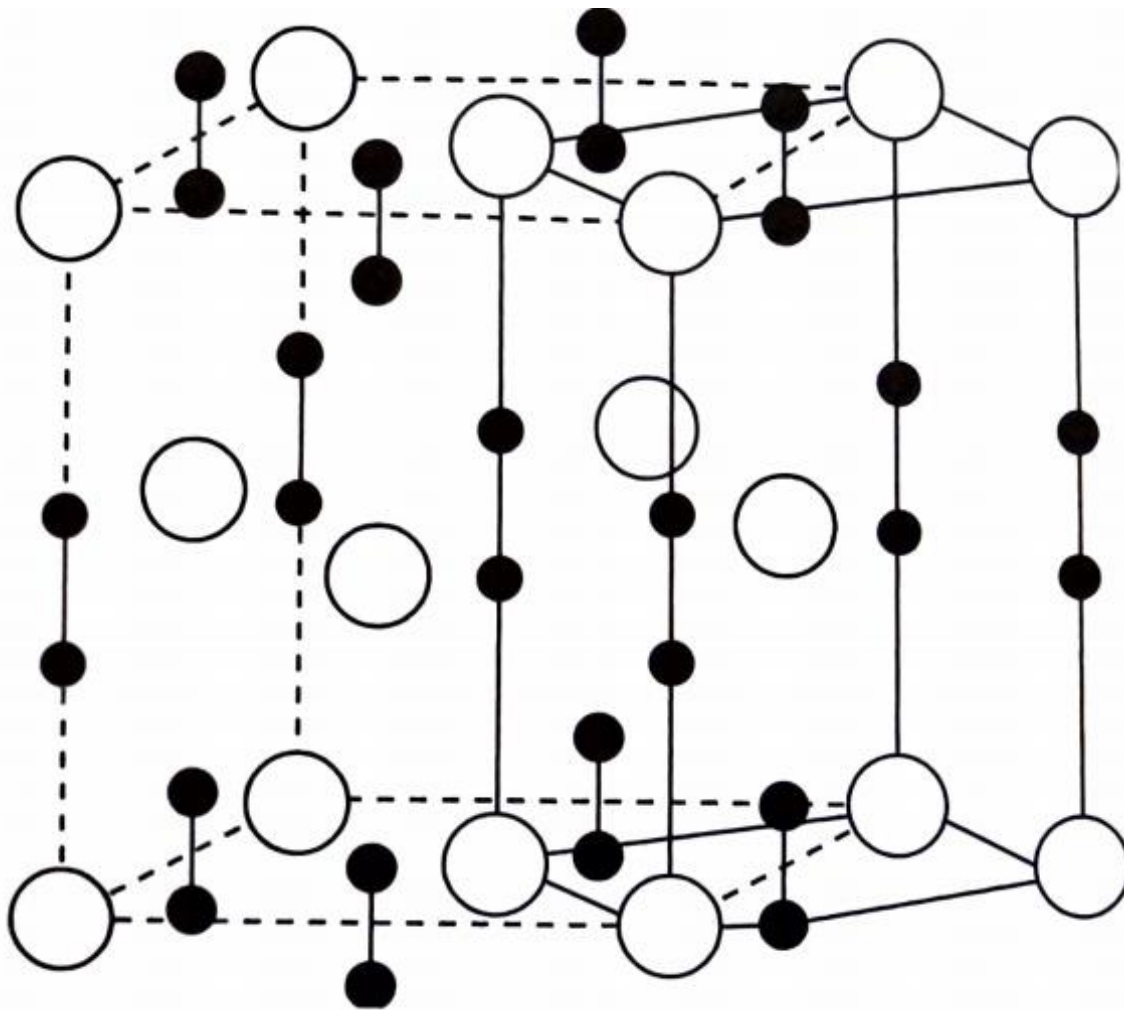
Критическая температура кубических интеркалированных фуллеритов A_3C_{60} как функция параметра решетки

Немного о структуре NaCl

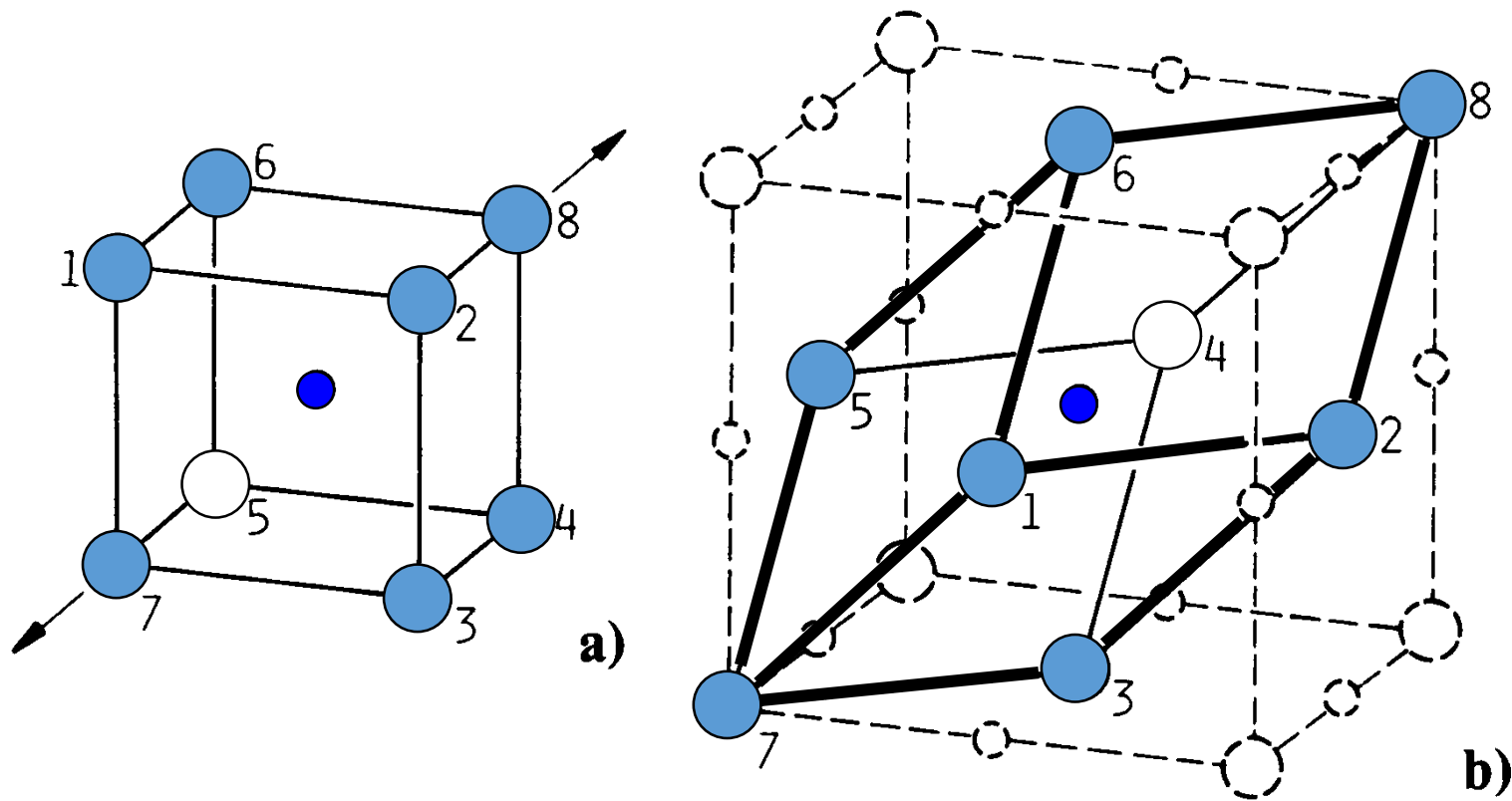


Производная структура: CaC_2

Группы C_2 играют роль аниона.



Возможный механизм превращения между структурами типа CsCl и NaCl



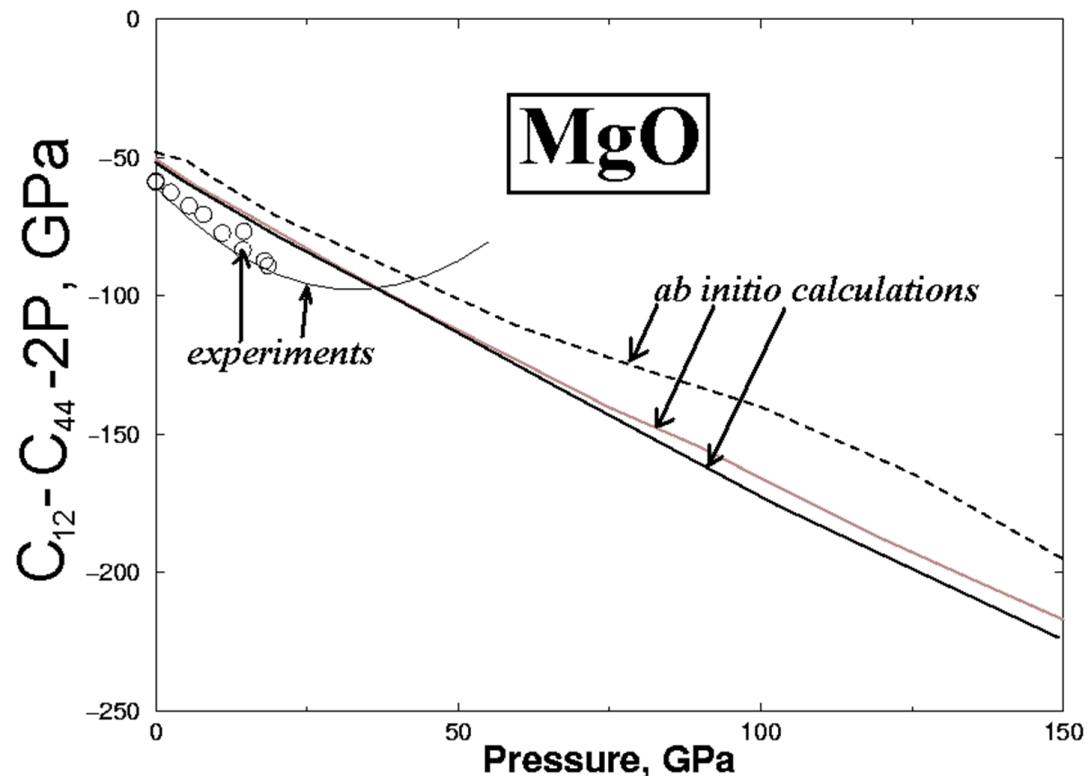
Взаимодействия между ионами

Закон Коши: для кубических кристаллов, где все атомы находятся на centrosymmetric позициях и есть только парные взаимодействия, упругие постоянные связаны соотношением:

$$C_{12} - C_{44} = 2P,$$

где P это давление.

Вывод: непарные взаимодействия важны!

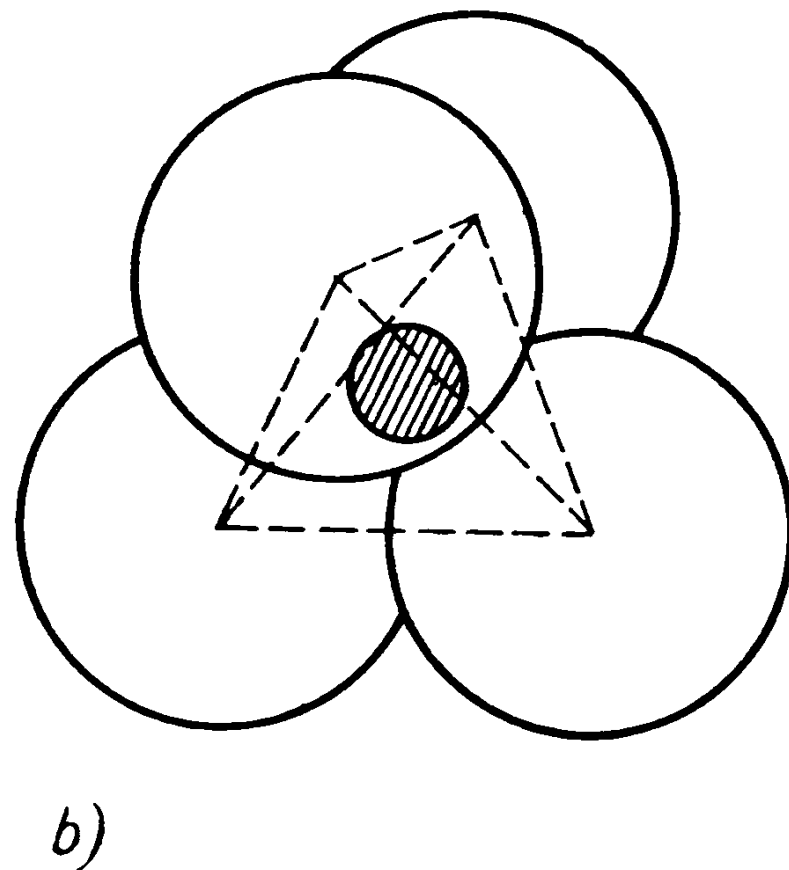
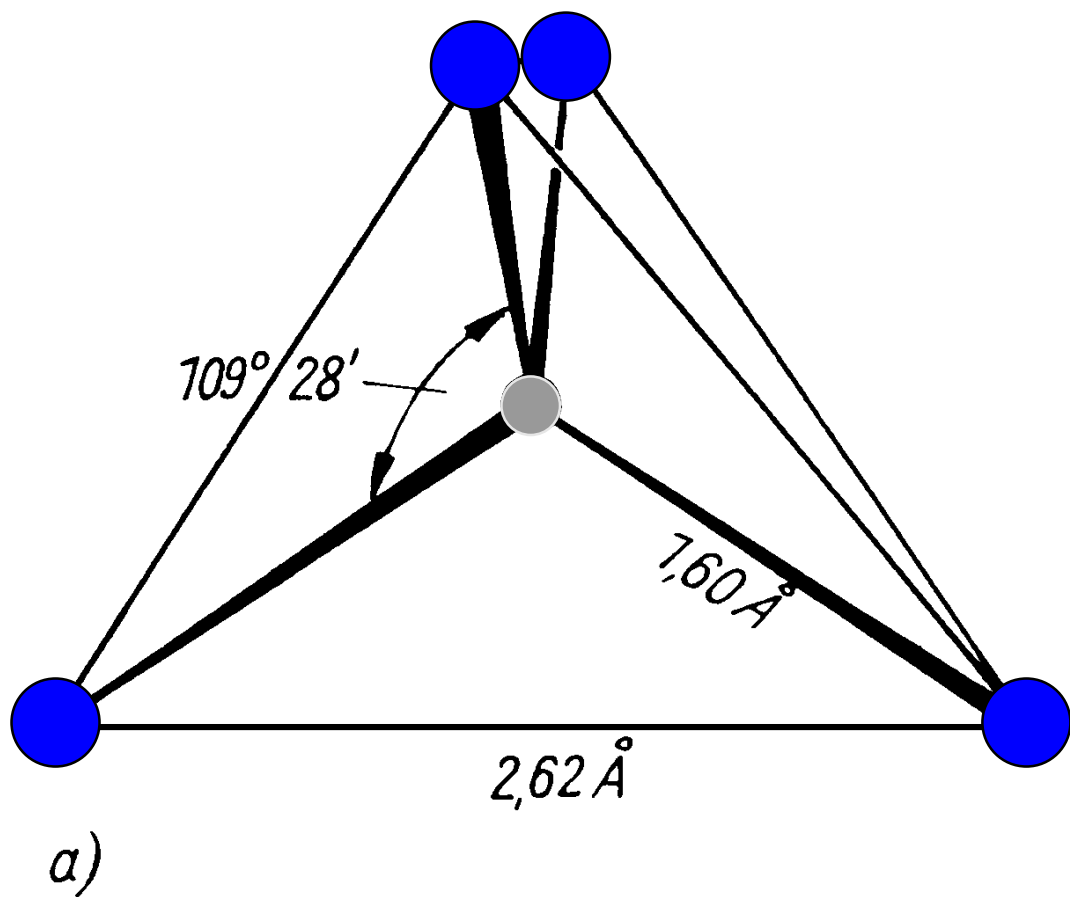


Силикаты

Силикаты доминируют в коре и мантии Земли, Луны и метеоритов

Classes of minerals	Earth's crust	Moon	Meteorites
Simple materials, intermetallides	82	7	13
Sulfides, selenides, tellurides	245	9	21
Sulfosalts	256	-	-
Arsenides, antimonides, bismutides	62	-	-
Oxides	212	20	26
Hydroxides	180	1	2
Silicates	883	37	73
Carbonates	165	1	7
Sulfates	293	-	3
Phosphates	352	5	13
Arsenates	198	-	-
Vanadates	64	-	-
Molibdates, wolframates	25	-	2
Chromates	6	-	-
Borates	128	-	-
Nitrates	15	-	-
Tellurites, selenites, tellurates, selenates	57	-	-
Iodates	8	-	-
Fluorides	42	-	-
Chlorides, oxychlorides	82	1	2
Bromides, iodides	6	-	-
Carbides, phosphides, nitrides	17	3	11
Silicides	5	-	1
Organic compounds	30	1	1
Total number of mineral species	3413	85	175

Строительный блок – силикатный тетраэдр SiO_4



Силикатные полианионы — очень гибкие!

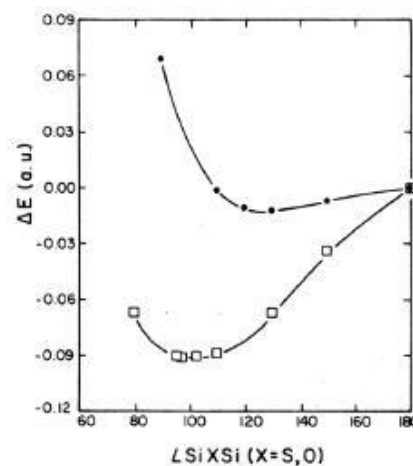
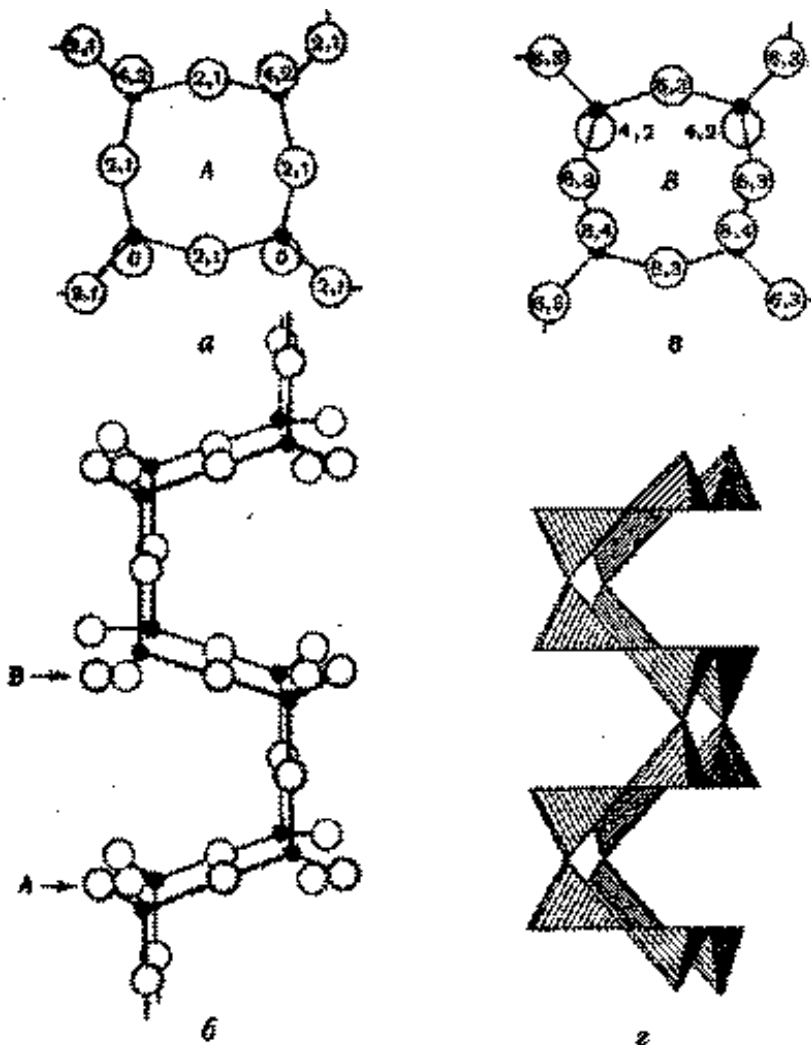
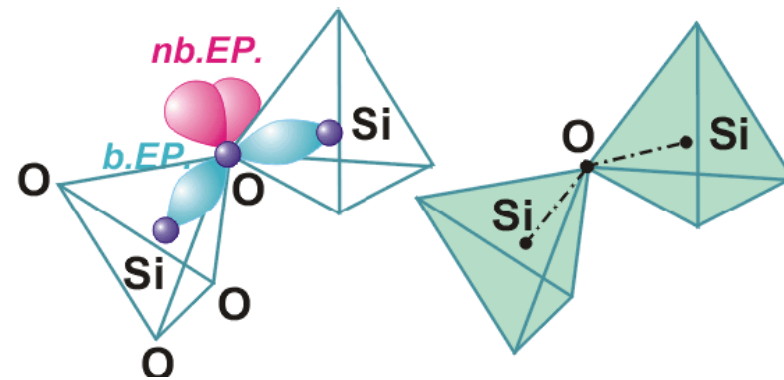


Figure 2. Calculated bending potentials for Si-O-Si (circles) and Si-S-Si (squares) units. (Reprinted with permission from ref 20. Copyright 1981 Springer-Verlag.)

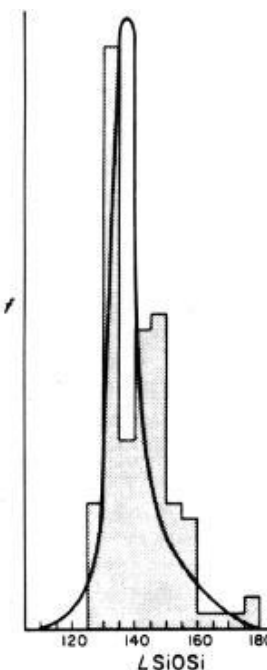
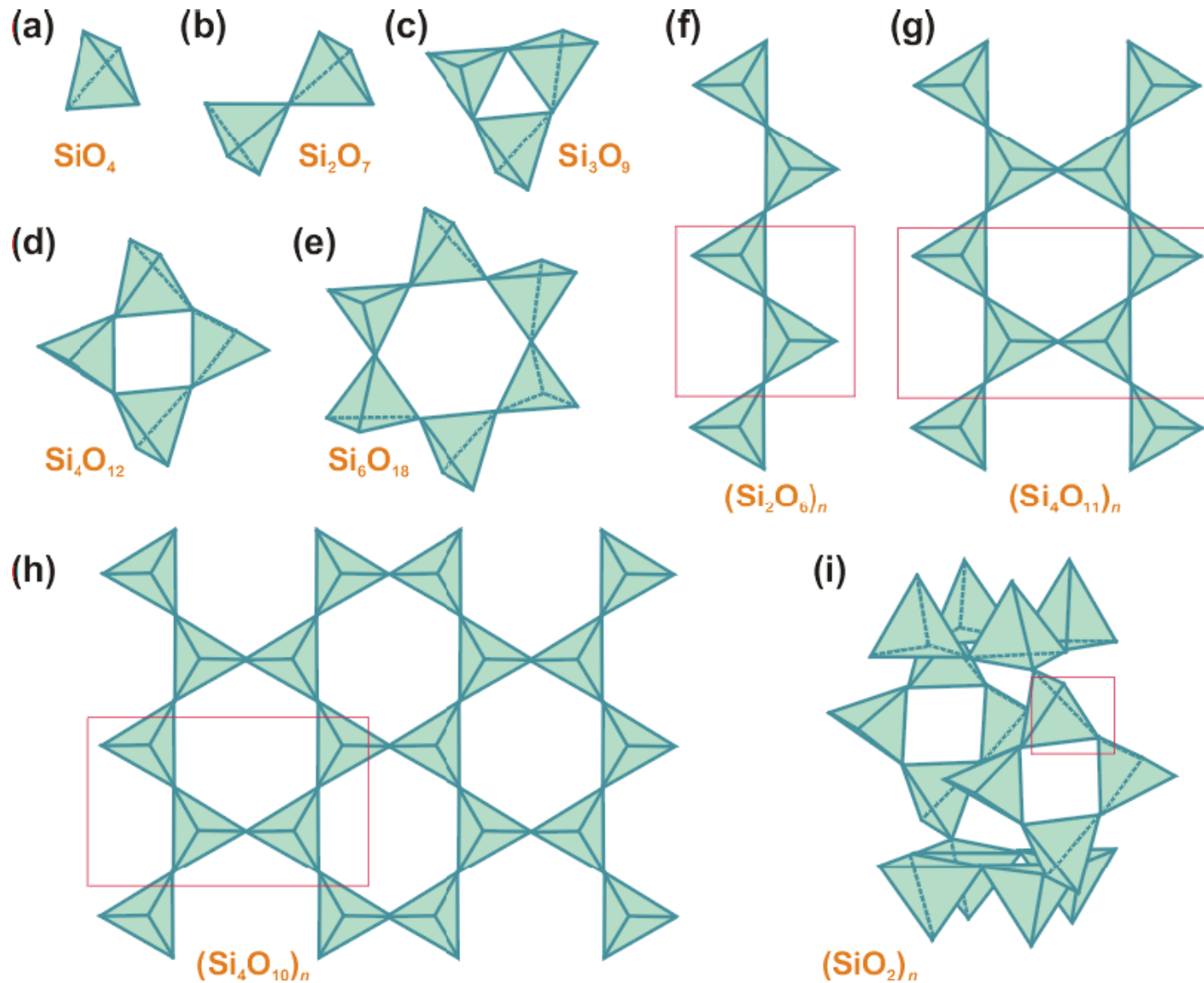


Figure 3. A comparison of the Boltzmann weighted SiOSi angle distribution function calculated for $H_6Si_6O_6$, with an experimental frequency distribution. (Reprinted with permission from ref 2. Copyright 1981 Academic Press.)

Мотивы, основанные на SiO_4 -тетраэдрах



(a) Островные (орто), (b) диорто-, (c-e) кольцевые, (f) цепочечные, (g) ленточные, (h) слоистые, (i) каркасные.

Некоторые типы цепочечных силикатных МОТИВОВ

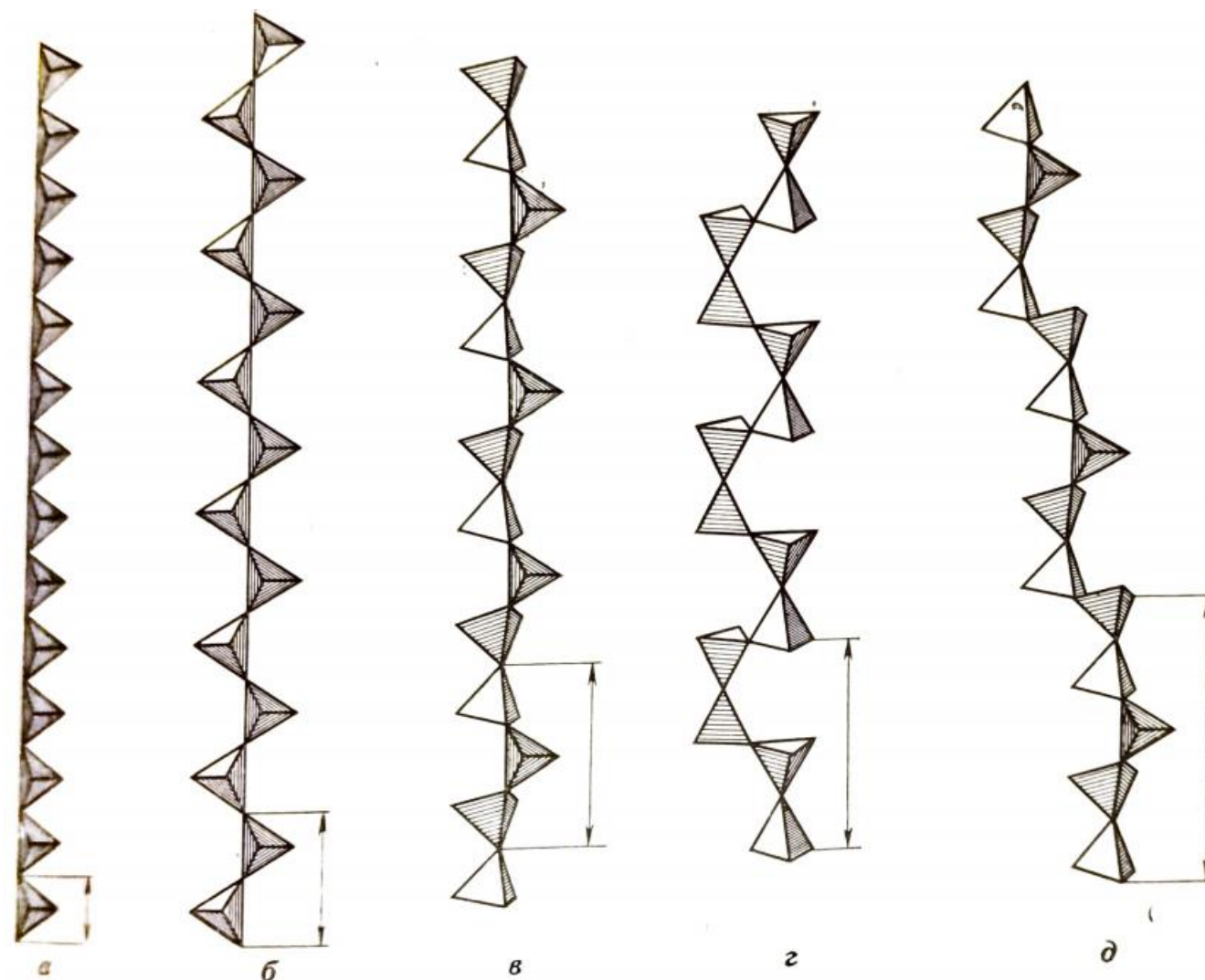


Рис. 90. Главнейшие типы цепочек SiO₄ (GeO₄)-тетраэдров:

а — метагерманатная [GeO₃]²⁻, б — пироксеновая [Si₂O₆]⁴⁻, в — волластонитовая [Si₃O₉]⁴⁻, г — батиститовая [Si₄O₁₂]⁸⁻, д — родонитовая [Si₅O₁₅]⁶⁻

Некоторые типы ленточных силикатных мотивов

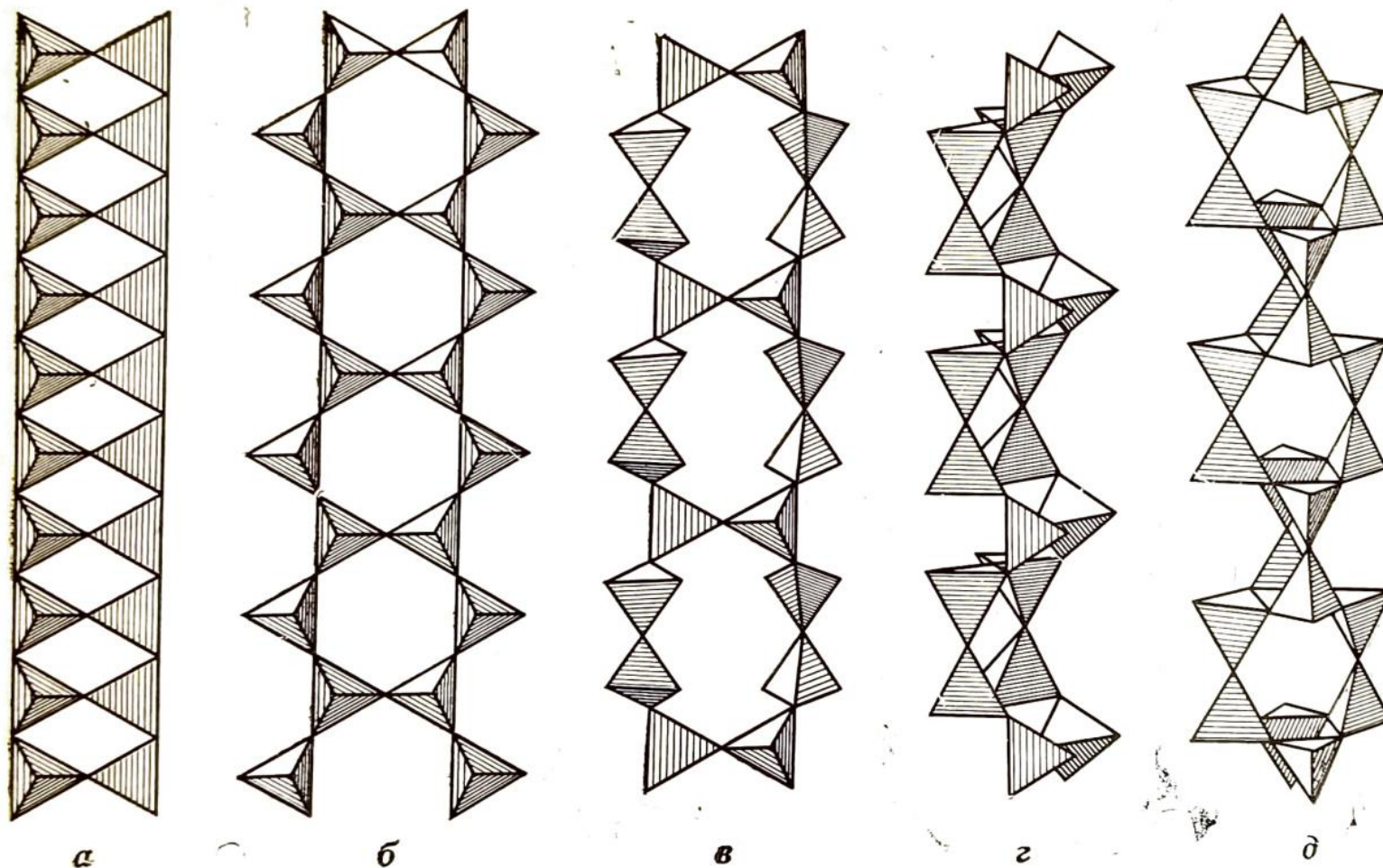


Рис. 91. Некоторые типы лент в силикатах

a — силлиманитовая $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$, *б* — амфиболовая $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, *в* — ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, *г* — эпидидимитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$, *д* — нарсарсукитовая $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$

Некоторые типы слоистых силикатных мотивов

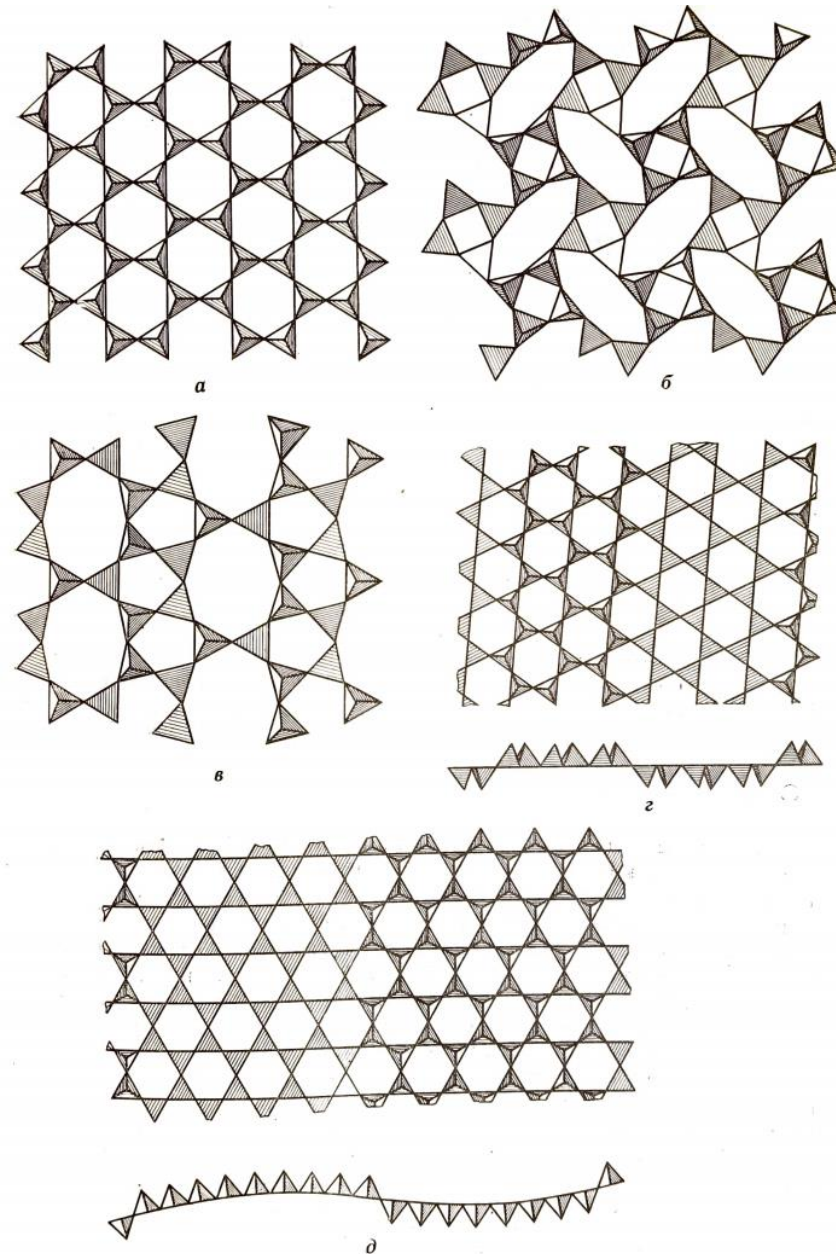
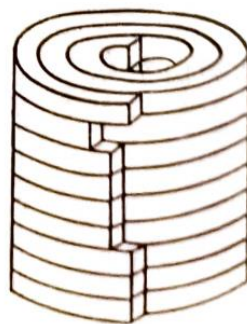
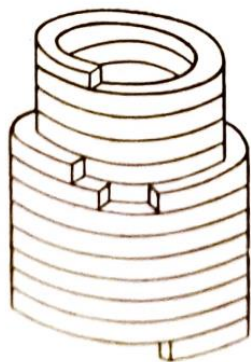
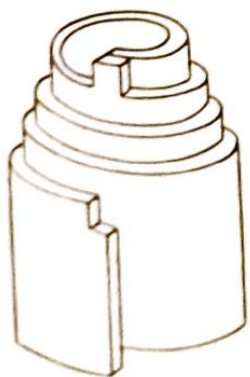
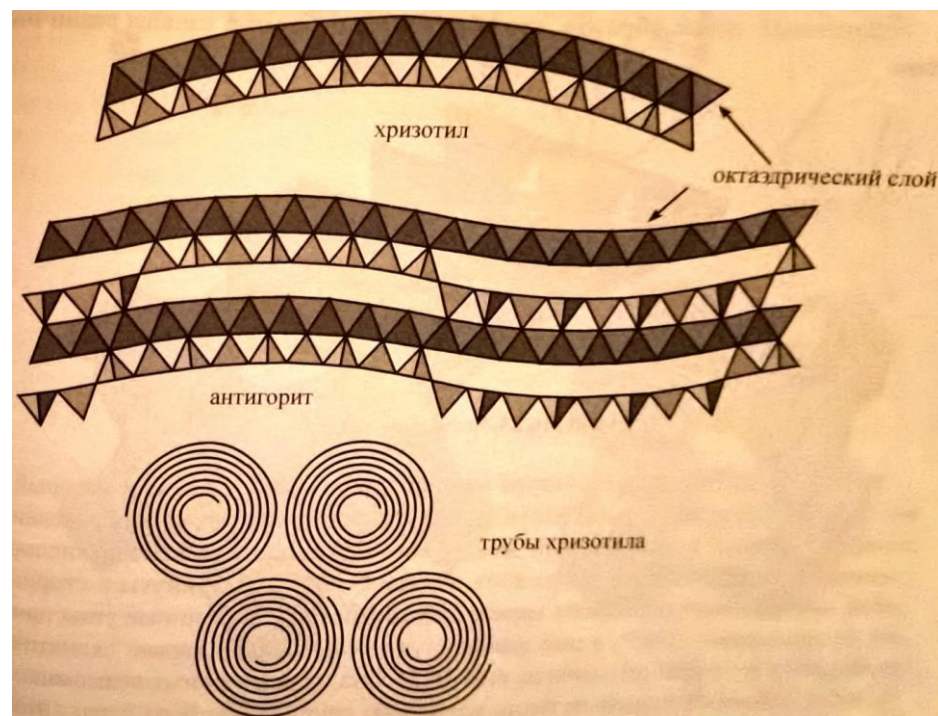
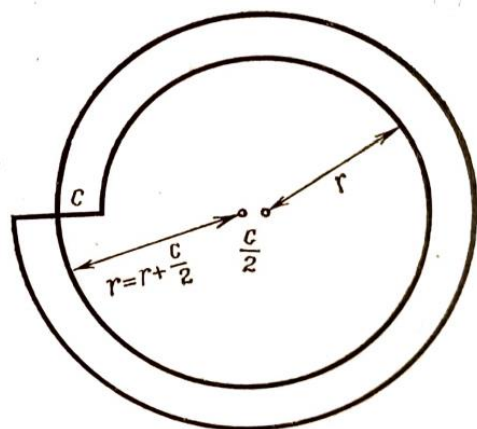
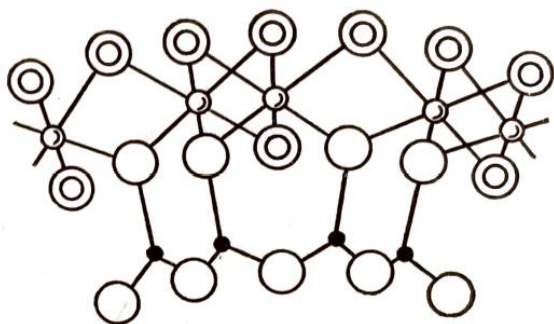
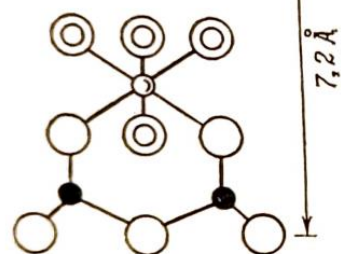
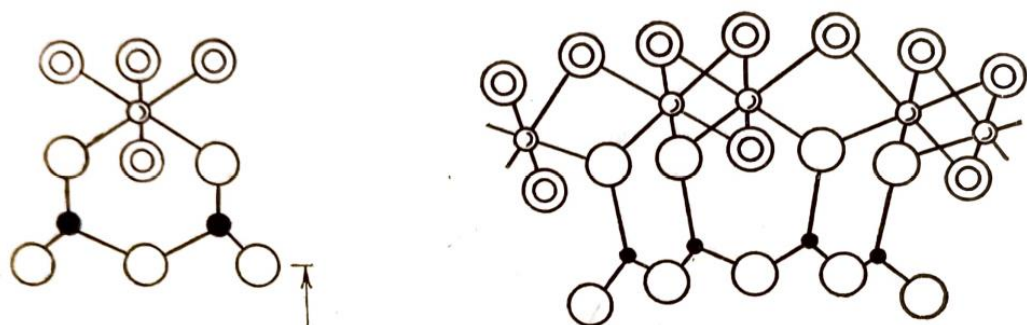
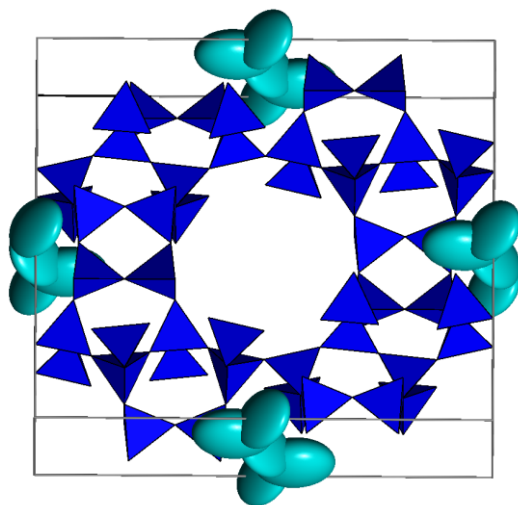


Рис. 92. Некоторые типы сеток (слоев) из SiO₄-тетраэдров в силикатах:
а — каолинитовая [Si₂O₅]²⁻, *б* — апофиллитовая [Si₄O₁₀]⁴⁻, *в* — океанитовая [Si₅O₂₀]⁸⁻ и слои кремнекислородных тетраэдров из амфиболовых лент, ориентированных вершинами в разные стороны в сепиолите (*е*) и антитгорите (*ж*)

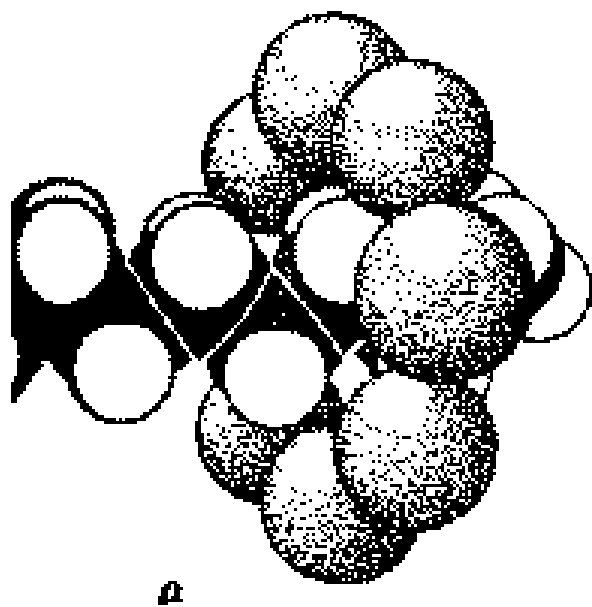
«Трубочки» асбеста – результат закручивания слоев



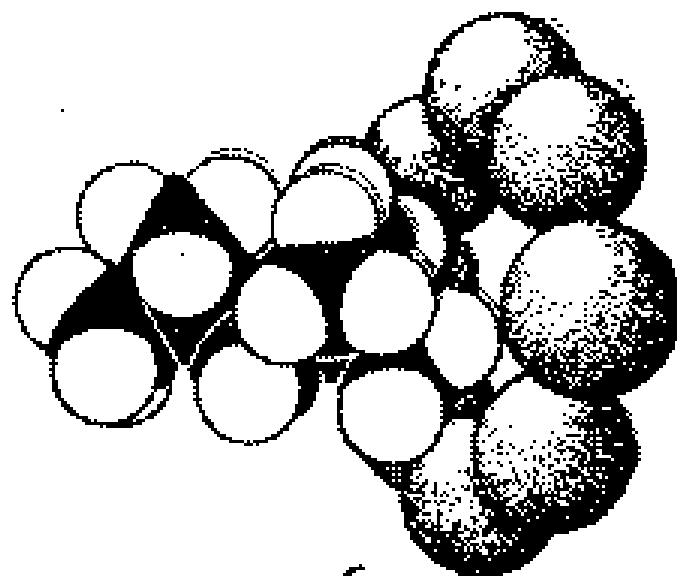
Цеолиты – молекулярные сита



Структура морденита
(Ca,Na₂,K₂)Al₂Si₁₀O₂₄·7(H₂O).



а



б

Разделение октана и изооктана (C₈H₁₈) при помощи цеолита