

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Т.В. Богдан

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ–НЕМЕТАЛЛОВ**

**Учебно-методическое пособие к общему курсу
«Кристаллохимия»**

Баку 2015

В пособии рассмотрено строение кристаллических модификаций простых веществ–неметаллов. Примеры кристаллических структур, рассматриваемых в пособии, отобраны на основе лекций по кристаллохимии, читаемых автором студентам Химического факультета МГУ в соответствии с программой общего курса кристаллохимии из разделов «Кристаллические структуры простых веществ».

Во введении приводятся классические определения гомодесмических и гетеродесмических (островных, цепочечных, слоистых) структур, рассмотрены особенности проявления ковалентного связывания в кристаллах простых веществ, разобраны понятия «химическое соединение», «химическое вещество», полиморфные и аллотропные модификации с точки зрения кристаллохимических проявлений. В последующих главах описаны кристаллические структуры простых веществ–неметаллов в соответствии с их размещением в группах Периодической системы элементов, координационные числа которых подчиняются правилу $8-N$. Также рассмотрены кристаллические модификации элементов, примыкающих к неметаллам (полуметаллам), поскольку их структура существенно отличается от типичных металлических структур.

Содержание

Введение.....	4
1. Кристаллы инертных газов.....	6
2. Кристаллическая структура водорода	7
3. Кристаллические модификации элементов 7 группы (галогены).....	8
4. Кристаллические структуры элементов 6 группы (халькогены)	11
5. Кристаллические структуры элементов 5 группы (пниктогены).....	13
6. Углерод и его аналоги.....	18
6.1. Кристаллические модификации углерода.....	18
6.2. Кристаллические структуры элементов подгруппы углерода.....	26
7. Кристаллические структуры элементов 3 группы.....	28
Указатель кристаллических структур.....	32

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая межатомные взаимодействия в кристаллах простых веществ–неметаллов (химическую связь) мы обычно выделяем ковалентную и ван-дер-ваальсовую составляющие межатомного взаимодействия. Несмотря на то, что силы, организующие кристалл как единую систему, по своей природе одинаковы (электростатическое взаимодействие ядер и электронов), в рамках классических представлений для каждого типа связи в кристаллах можно выделить характерные черты.

Считается, что ковалентная связь характеризуется образованием электронных пар, общих для связываемых атомов, которые достраивают свои электронные оболочки. Ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью*. Насыщаемость объясняется тем, что каждый атом обладает ограниченным числом валентных электронов и может образовать только ограниченное число связей. Это значит, что для элементов, образующих ковалентную связь, существуют характерные *координационные числа*. Другим свойством ковалентной связи является ее *направленность* в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом окружении атомов. На практике это означает, что каждый атом в кристалле находится внутри определенного *координационного полиэдра*. Таким образом, координационное число определяет число ближайших соседей, а координационный полиэдр – многогранник, по вершинам которого эти соседи располагаются.

Координационные числа атомов неметаллов, связанных ковалентными связями, как правило, подчиняются правилу октета $8 - N$, где N – номер группы в периодической системе элементов. Это правило является следствием стремления атомов дополнять свои электронные оболочки до замкнутых.

Ковалентная связь является кратчайшим расстоянием между атомами в кристаллах простых веществ–неметаллов. Если, двигаясь от атома к атому по этому расстоянию, мы сможем обойти все атомы в кристаллической структуре, то это структура будет *гомодесмической*. То есть, гомодесмические структуры характеризуются одним типом связи. Часто, передвигаясь по кратчайшему расстоянию, мы остаемся в пределах конечной или бесконечной атомной группировки, среди которой периодичность будет, соответственно, отсутствовать или наблюдаться в одном или двух кристаллографических направлениях. Таким образом, можно выделить нульмерные (островные, или молекулярные), одномерные (цепи, ленты, трубки) и двумерные (слои) группировки атомов, в которых атомы связаны

ковалентной связью, Эти структуры будут *гетеродесмическими*, Связи между молекулами, цепями, слоями в данных структурах ван-дер-ваальсовы.

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие, или невалентное, описывает силы притяжения между валентно-насыщенными системами. Это взаимодействие не приводит к разрыву или образованию химических связей. Ван-дер-ваальсовы связи – многоцентровые, ненаправленные. Слабые ван-дер-ваальсовы силы обычно описывают суммой парных взаимодействий всех атомов, попадающих в сферу выбранного радиуса (порядка 10 \AA), описанную вокруг выбранного атома.

Иногда, при описании кристаллических структур, в координационную сферу атомов включают атомы, находящиеся на расстоянии ван-дер-ваальсового контакта – чтобы подчеркнуть прочность структуры и тенденцию к стиранию различий между ковалентным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями для элементов–неметаллов больших периодов.

С кристаллохимической точки зрения мы различаем понятия химического соединения и химического вещества, Для ряда простых веществ–неметаллов существует несколько кристаллических модификаций (аллотропных и полиморфных форм) с разными структурными мотивами и разным координационным окружением. Аллотропные формы характеризуется определенной системой ковалентных связей. То есть, аллотропная форма – это химическое соединение с характерными координационными числами и полиэдрами. Переход между аллотропными формами – химическая реакция, сопровождающаяся разрывом связей и образованием новых. Например, аллотропными формами углерода являются алмаз и графит. В алмазе атом находится в состоянии sp^3 -гибридизации, координационное число равно 4, в углероде – атом в состоянии sp^2 -гибридизации, координационное число равно 3. В графите атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, координационное число равно 3.

Одно и то же химическое соединение может образовывать разные полиморфные модификации, отличающиеся пространственным размещением атомов. Например, для углерода в состоянии sp^3 -гибридизации имеются две структурные модификации – алмаз и лонсдейлит с характерным координационным полиэдром тетраэдром. Для графита также известно несколько полиморфных модификаций. Таким образом, химическое вещество есть структурное (пространственное) воплощение химического соединения.

1. Кристаллы инертных газов

Атомы инертных газов имеют полностью заполненные электронные оболочки, поэтому в простом веществе ковалентные связи не образуют. Можно считать, что твердые инертные газы состоят из «одноатомных молекул», между которыми действуют ван-дер-ваальсовы силы. Ненаправленность ван-дер-ваальсовых взаимодействий приводит к тому, что кристаллические структуры инертных газов описываются моделью шаровых упаковок с координационным числом атомов, равным 12 (рис. 1).

При понижении температуры неон, аргон, криптон и ксенон постепенно переходят в жидкое и, затем, в твердое состояние. Неон, аргон, криптон и ксенон образуют кубическую плотнейшую упаковку (структурный тип меди) (см. рис.1,в и рис. 2): атомы находятся в узлах кубической гранцентрированной ячейки. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Температура кристаллизации и параметр кубической элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Гелий при охлаждении до 2К остается в жидком состоянии, однако если при этой температуре приложить давление (30 атм), то образуются кристаллы гексагональной сингонии. Пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $a=3.65 \text{ \AA}$, $c= 5.95 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Атомы в структуре укладываются по мотиву гексагональной плотнейшей упаковки (структурный тип магния) (см. рис.1, б): атомы находятся в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, – которые получаются при делении ячейки на две части плоскостью, проходящей вдоль малой диагонали основания ячейки, – на высоте $\frac{1}{2}$ (рис. 3,а и б).

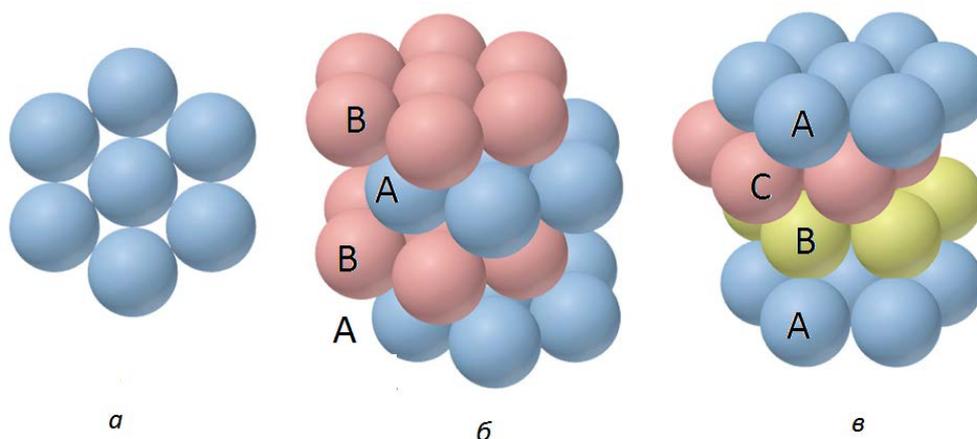


Рис. 1. Мотивы плотнейших шаровых упаковок в кристаллах инертных газов: а) строение плотнейшего (гексагонального слоя); б) гексагональная плотнейшая упаковка ...АВАВ... (двухслойная) в кристаллах гелия; в) кубическая плотнейшая упаковка укладка (трехслойная) ...АВСАВС... в кристаллах неона, аргона, криптона и ксенона

Таблица 1. Температура образования кубических кристаллов инертных газов и параметр ячейки

	Температура кристаллизации, °С	Длина ребра ячейки a , Å
Ne	-249	3.20
Ar	-189	3.72
Kr	-157	3.99
Xe	-112	3.47

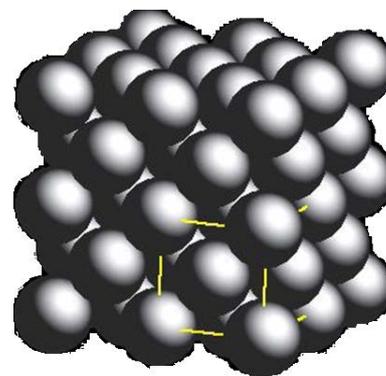


Рис. 2. Кубическая плотнейшая шаровая упаковка: фрагмент структуры, выделена элементарная ячейка.

2. Кристаллическая структура водорода

При температуре около 4 К и атмосферном давлении можно получить кристаллический водород, состоящий из молекул H_2 . Молекулы в кристалле находятся в состоянии теплового движения, их свободное вращение происходит вокруг центров масс молекул. Такие вращающиеся молекулы эффективно представляют собой сферы и укладываются в кристалле по мотиву плотнейшей гексагональной упаковки (см. рис 1,б и рис. 3). Пространственная группа – $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 3.78$, $c = 6.17$ Å, $Z = 2$. Соотношение параметров $c/a = 1.63$ отвечает идеальной двухслойной плотнейшей шаровой упаковке (ПШУ).

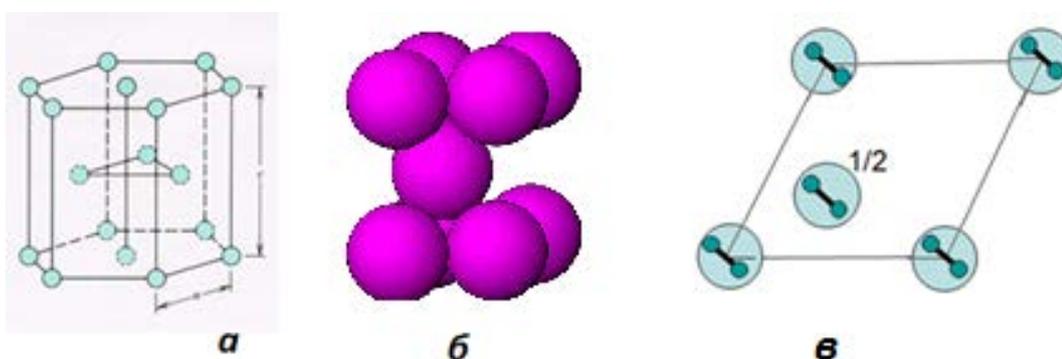


Рис. 3. Гексагональная плотнейшая упаковка равновеликих шаров: а) фрагмент структуры; б) вид элементарной ячейки; в) проекция элементарной ячейки водорода. Молекулы водорода вследствие теплового движения эффективно выглядят как сферы.

3. Кристаллические модификации элементов 7 группы (галогены)

Согласно правилу 8–N элементы 7 группы могут образовать только одну ковалентную связь, поэтому кристаллы галогенов состоят из двухатомных молекул.

В низкотемпературной модификации фтора ($\alpha\text{-F}_2$) двухатомные молекулы укладываются параллельно друг другу в плотнейшие гексагональные слои, а сами слои располагаются по мотиву кубической плотнейшей упаковки (см. рис. 1, в). При повышении температуры молекулы начинают вращаться вокруг своих центров тяжести, и при температуре выше 46 К устойчив структурный тип $\beta\text{-F}_2$, в котором молекулы находятся в состоянии теплового вращения. Ячейка кубической формы содержит 8 молекул (рис. 4). Молекулы, которые находятся в вершинах и центре кубической ячейки, вследствие вращения эффективно выглядят как сферы, а расположенные на гранях – как диски, причем плоскости дисков перпендикулярны граням кубической ячейки.

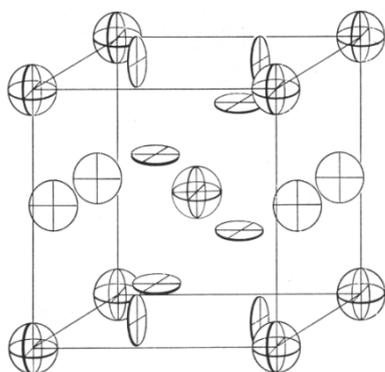


Рис.4. Перспективный вид кубической элементарной ячейки кристаллов $\beta\text{-F}_2$. Молекулы эффективно выглядят как сферы и как диски. К этому структурному типу принадлежат также кристаллы $\gamma\text{-O}_2$.

Иод при нормальных условиях представляет собой кристаллическое вещество. Кристаллы **брома** получаются при его охлаждении до -8°C . При нормальных условиях **хлор** – газ желто-зеленого цвета, при охлаждении до -34°C образуется жидкий хлор, а при температуре -101°C он переходит в кристаллическое состояние. Кристаллы галогенов состоят из двухатомных молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 . Они кристаллизуются в ортогональной сингонии. Центры молекул находятся в вершинах ячейки и в серединах всех граней, но ячейка является базоцентрированной, поскольку трансляции из вершины ячейки в центр грани существуют только для пары граней. Пространственная группа $Cmce$, $Z=4$, молекулы находятся в кристаллографической позиции с симметрией $2/m$ (рис. 5).

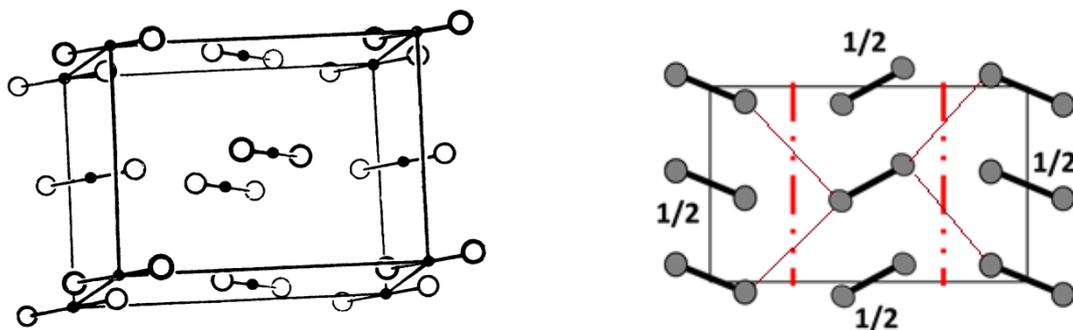


Рис.5. Перспективный вид и проекция элементарной ячейки кристаллов галогенов на плоскость YOZ. На проекции показаны кристаллографические плоскости e (результат одновременного присутствия кристаллографических плоскостей скользящего отражения a и b), расположенные перпендикулярно оси Z. Тонкими линиями выделены кратчайшие межмолекулярные расстояния для молекул, лежащих в плоскости основания ячейки.

В структуре галогенов наблюдаются укорочение расстояний между молекулами по сравнению с удвоенной суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов (табл. 2), и можно выделить слои из молекул, лежащих в одной плоскости (кристаллографическая плоскость m), в которых молекулы связаны более прочно (на рис. 4 показаны тонкими линиями). Существование слоев с более сильными связями проявляется в существовании плоскостей скалывания кристаллов галогенов в направлении, параллельном слоям. Расстояния между слоями также сокращены по сравнению с удвоенной суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Если для хлора расстояние между слоями близко к удвоенной сумме ван-дер-ваальсового радиуса, то для брома и иода – разница значительная.

Таблица 2. Ковалентные и ван-дер-ваальсовые радиусы атомов галогенов и характерные расстояния в кристаллах галогенов.

	$r, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$ (в слое)	$d_3, \text{Å}$ (между)	d_2 / d_1	$d_2 - 2R,$ Å
Cl	0.99	1.80	1.98	3.32	3.74	1.68	-0.3
Br	1.14	1.95	2.27	3.31	3.99	1.46	-0.6
I	1.33	2.15	2.67	3.50	4.27	1.31	-0.9

r – ковалентный радиус атома, R – ван-дер-ваальсовый радиус атома, d_1 – кратчайшее межатомное расстояние (длина ковалентной связи) в молекуле, d_2 – кратчайшее расстояние между атомами, принадлежащими разным молекулам внутри одного слоя, d_3 – кратчайшее расстояние между атомами, принадлежащими разным молекулам соседних слоев.

Таким образом, от хлора к иоду увеличивается сила невалентных взаимодействий, что коррелирует с увеличением температур плавления в этом направлении (рис. 6), а также проявляется в появлении металлического блеска у кристаллов иода.

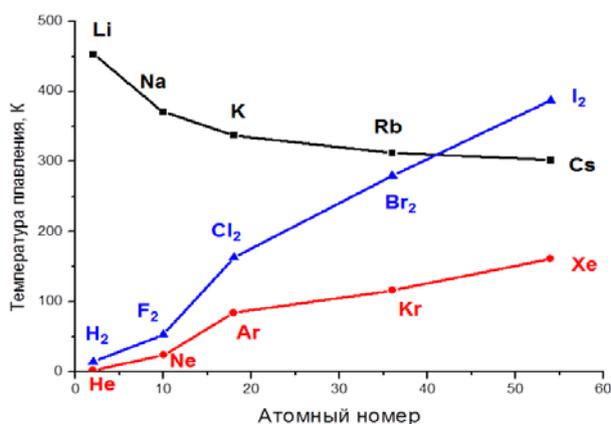
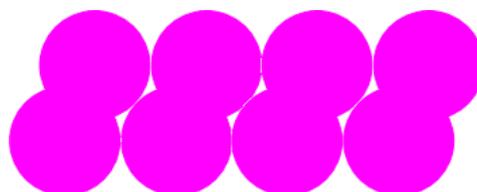


Рис. 6. Зависимость температур плавления простых веществ от порядкового номера в Периодической таблице. Рост $T_{пл}$ с увеличением $r_{атом}$. Для галогенов и инертных газов свидетельствует об увеличении силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий, тогда как обратный ход зависимости для щелочных металлов свидетельствует об ослаблении металлической связи.

С другой стороны, мы можем описать структуры галогенов альтернативным способом: перпендикулярно плоскости проекции элементарной ячейки мы можем увидеть слои молекул с одинаковым углом наклона по отношению к плоскости слоя (рис. 7) и рассматривать кристаллическую упаковку галогенов как чередование слоев, в которых молекулы поочередно наклонены то в одну, то в другую сторону. Молекулы, принадлежащие соседним слоям, будут связаны плоскостями скольжения.

Следует также отметить, что при высоких давлениях (28 ГПа и выше) были получены кристаллы иода в металлическом состоянии, структура которых описывается в рамках концепции шаровых упаковок.

Рис. 7. Параллельное расположение молекул галогенов с образованием слоев с наклоном по отношению к плоскости слоя. В кристалле от слоя к слою наклон молекул чередуется.



4. Кристаллические структуры элементов 6 группы (халькогены)

Для кислорода известно несколько полиморфных модификаций. При температуре ниже 24К образуются моноклинные кристаллы $\alpha\text{-O}_2$. Молекулы располагаются параллельно друг другу, образуя слои, с наклоном по отношению к плоскости слоя (см. рис. 7), укладка слоев происходит по мотиву трехслойной упаковки (см. рис. 1, в). При повышении температуры наклон молекул по отношению к плоскости слоя пропадает, и в интервале от 24 до 44 К устойчивы кристаллы $\beta\text{-O}_2$, относящиеся к структурному типу $\alpha\text{-F}_2$ (см. стр. 8). Кубические кристаллы $\gamma\text{-O}_2$ (температурный интервал 44 – 55К) относятся к структурному типу также принадлежит $\beta\text{-F}_2$. (см. рис. 4, стр. 8).

Для других элементов 6 группы, согласно правилу 8-N, характерное координационное число равно двум (угловая координация). Это приводит к реализации цепочечных или островных структур, состоящих из циклических молекул.

Для серы известно множество молекулярных форм, образующих кристаллические модификации. Эти кристаллы состоят из циклических молекул с числом атомов от 6 до 20, с расстоянием между атомами серы порядка 2.1 Å.

Наиболее известные кристаллические модификации серы: моноклинная и ромбическая (лимонно-желтые кристаллы), – содержат молекулы S_8 в конформации «корона» (рис. 8, а). При нормальных условиях и температурах до 96 °С стабильна модификация $\alpha\text{-S}_8$ (ромбическая, пространственная группа Fddd, Z=16, молекулы занимают кристаллографическую позицию на осях второго порядка). В узком температурном интервале (113 < T < 125 °С) стабильна β модификация $\beta\text{-S}_8$ (моноклинная, пространственная группа P2₁/a, Z = 6). Обе модификации отличаются взаимной ориентацией циклических молекул S_8 в кристаллической решетке.

Еще одна модификация серы (ромбоэдрическая, пространственная группа R $\bar{3}$, Z = 3) содержит циклические молекулы S_6 в конформации кресла (рис 8, б.). Расположение центров молекул в структуре ромбоэдрической серы подобно расположению атомов в элементарной ячейке ртути.

Кристаллы, состоящие из молекул Se_8 (красный селен, $\alpha\text{-Se}_8$) и Se_6 , образует селен, хотя цепочечная модификация для него является наиболее устойчивой. Для теллура молекулярные формы не получены.

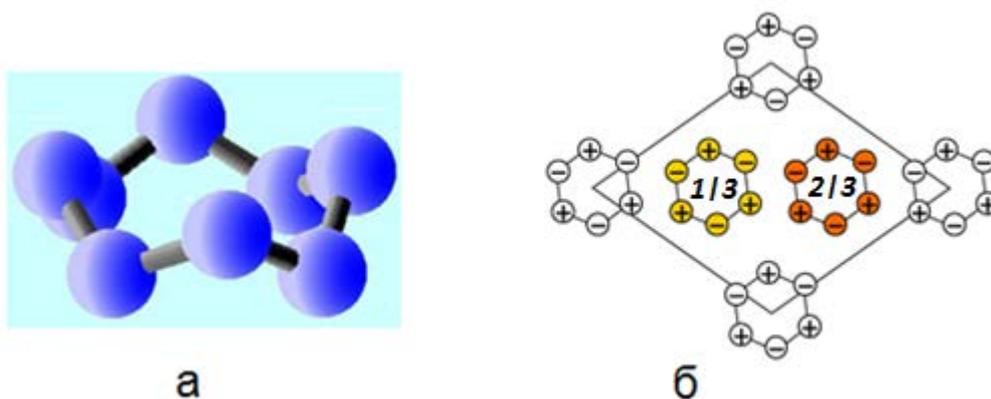


Рис. 8. Кристаллические формы серы: молекула S_8 в конформации «корона» (а); расположение молекул S_6 в кристаллах ромбоэдрической серы (б). Знаки «+» и «-» указывают высоту атомов серы относительно плоскости рисунка. Центры незакрашенных молекул находятся на высоте 0, покрашенных – на высоте $1/3$ и $2/3$.

Серый селен (β -Se) кристаллизуется в пространственной группе $R3_12$. Бесконечные цепи из атомов селена вдоль винтовых осей 3_1 в кристалле располагаются параллельно друг другу (рис. 9). Теллур принадлежит тому же структурному типу. Серый селен и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов.

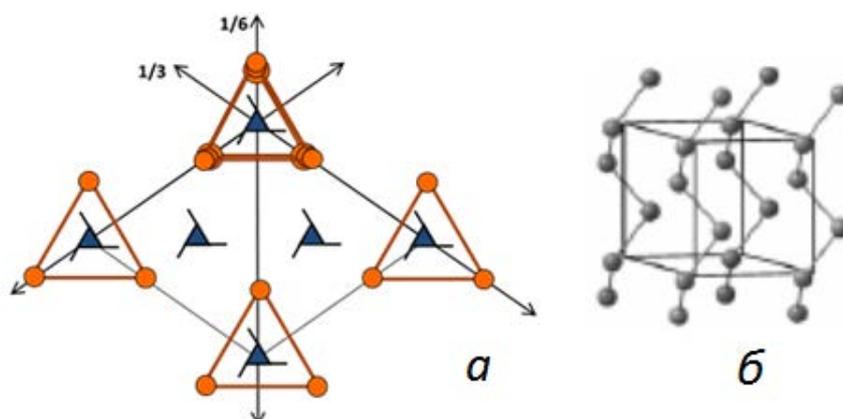


Рис. 9. Кристаллическая структура серого селена. Порождающие элементы симметрии (оси 3_1 и координатные оси 2) в пространственной группе $R3_121$ (а). Показаны не все оси 2 на высоте $1/3$ и $1/6$). Цепочки атомов селена располагаются вокруг осей 3_1 и показаны в проекции на плоскость рисунка.) Перспективный вид элементарной ячейки (б).

Таблица 3. Внутрицепочечные и межцепочечные расстояния в кристаллах серого селена и теллура.

	Внутрицепочечное расстояние (длина ковалентной связи) d_1 , Å	Межцепочечное расстояние d_2 , Å	$d_2 - d_1$, Å	d_2 / d_1
Se	2.32	3.46	1.14	1.49
Te	2.86	3.74	0.88	1.30

Цепочки с уголковой координацией атома реализуются также в структуре **волокнистой серы**, которая получается при быстром охлаждении расплава. (При медленном охлаждении расплава образуются молекулярные формы серы). Волокнистая модификация серы метастабильна и постепенно переходит в серу ромбическую.

Каждый атом в цепочечных кристаллических модификациях селена и теллура имеет два соседа внутри цепочки и четыре атома, принадлежащие соседним цепочкам на большем расстоянии (см. табл. 3). В результате координационное число атома можно записать как 2+4 и координация становится похожа на октаэдрическую (сильно искаженную). При переходе от селена к теллуру мы наблюдаем уменьшение разницы между внутрицепочечными и межцепочечными расстояниями (табл. 3). Такая рода тенденция к стиранию различий между ковалентным и невалентным взаимодействиями приводит к усилению металлических свойств элементов: если молекулярные формы для селена известны, то теллур молекул не образует, а в условиях повышенного давления (11,5 ГПа) координационное окружение атома теллура выравнивается и происходит переход к структурному типу **β -полония**.

5. Кристаллические структуры элементов 5 группы.(пниктогены)

Для азота известно несколько кристаллических модификаций, две из которых (α - и β -N₂, температура перехода 36К) устойчивы при нормальном давлении, а остальные получены в условиях повышенного давления.

В кристаллах β -N₂ молекулы расположены так же, как и в структуре водорода – по мотиву гексагональной плотнейшей упаковки (см. рис. 3, стр.7), пространственная группа P6₃/mmc, $a = 4.04$ Å, $c = 6.63$ Å, $Z = 2$.

Однако, в отличие от кристаллов водорода, гантелеобразные молекулы азота имеют преимущественное направление ориентации молекул вдоль ребра с элементарной ячейки. Таким образом, молекулы параллельно друг другу укладываются в плотнейшие гексагональные слои, оси молекул перпендикулярны плоскости слоя.

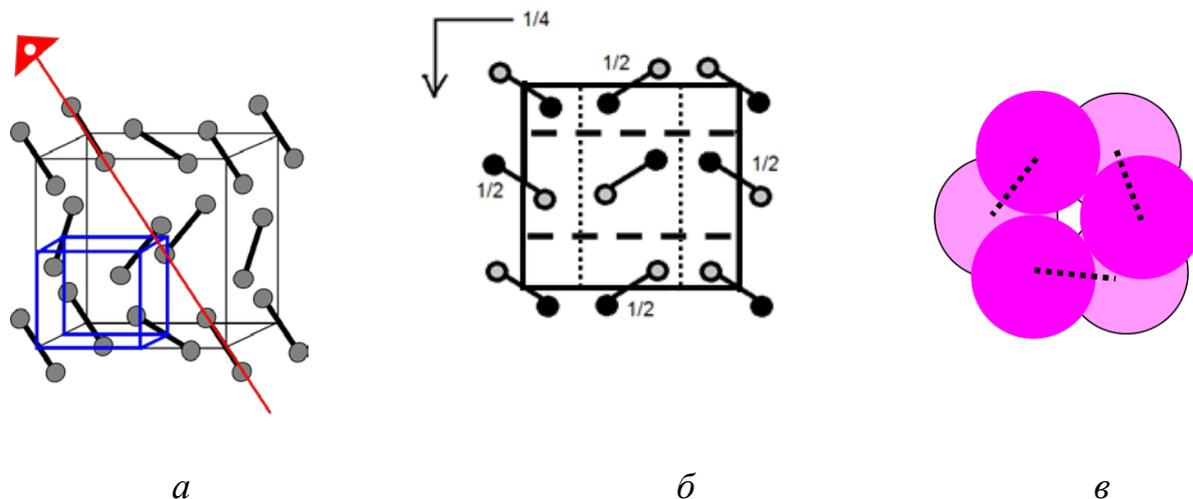


Рис. 10. Кристаллическая структура α -азота.

а) Перспективный вид элементарной ячейки. Молекулы лежат на скрещивающихся осях 3 порядка.

б) Проекция элементарной ячейки: центры молекул находятся в вершинах ячейки и на высоте $\frac{1}{2}$, покрашенные разным цветом атомы находятся на разной высоте по отношению к плоскости рисунка. Показано расположение плоскостей скольжения вдоль координатных трансляций.

в) Взаимное положение молекул в ячейке. Оси молекул скрещиваются (показаны пунктиром). Атомы, расположенные на разной высоте относительно плоскости рисунка, отличаются по цвету.

Другое расположение гантелеобразных молекул наблюдается в структуре α -азота (α -N₂) (рис. 10), пространственная группа Pa $\bar{3}$, Z=4. Оси 3 порядка проходят через объемные диагонали октантов ячейки (на рис. 10, а выделен один октант¹). В данной пространственной группе оси третьего порядка не пересекаются, а скрещиваются. Молекулы азота лежат на осях 3 порядка. Центры молекул располагаются в вершинах и в серединах всех граней кубической ячейки, однако разная ориентация молекул в вершинах и в серединах граней ячейки исключает гранецентрированную решетку, и поэтому ячейка α -N₂ является примитивной.

¹ Октант кубической ячейки – это «маленький» куб, 1/8 часть исходной ячейки, полученная делением ее тремя плоскостями, проходящими через середины граней

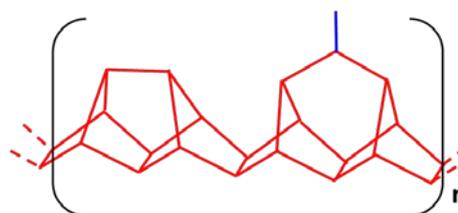
Молекулярные формы фосфора – это прежде всего **белый фосфор P_4** (он же технический желтый фосфор) и **коричневый фосфор P_2** . Коричневый фосфор состоит из гантелеобразных молекул P_2 , термодинамически неустойчив и выше -100° переходит в смесь красного и белого.

Для белого фосфора, состоящего из молекул P_4 тетраэдрической формы, известно несколько кристаллических полиморфных модификаций. В элементарной ячейке кубической модификации белого фосфора содержатся 56 молекул (параметр элементарной ячейки $a = 18,51 \text{ \AA}$). В данной кристаллической форме молекулы P_4 динамически разупорядочены (вращаются). При охлаждении до $-76,9^\circ\text{C}$ кубическая модификация переходит в триклинную модификацию, в кристаллической решетке которой отсутствует вращение молекул P_4 . Укладка тетраэдрических молекул фосфора происходит по мотивам, близких к плотнейшим шаровым упаковкам.

Тетраэдрическая форма молекул P_4 является неустойчивой, поэтому белый фосфор на воздухе легко окисляется, а при 34°C воспламеняется. Неустойчивостью молекулярных форм фосфора также объясняется переход белого фосфора при нагревании в более стабильные полимерные модификации. Подобные P_4 тетраэдрические молекулы As_4 и Sb_4 существуют в структуре **желтого мышьяка** и **желтой сурьмы**. Однако для этих элементов молекулярные формы еще менее устойчивы, а для висмута молекулярных форм не обнаружено.

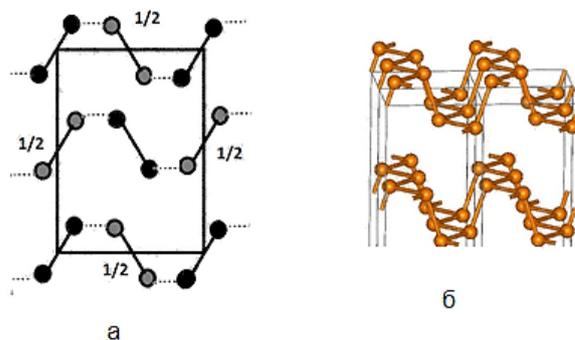
При нагревании без доступа воздуха белого фосфора, состоящего из тетраэдрических молекул P_4 , он переходит в аморфную модификацию – **красный фосфор**, $T_{пл} = 585 - 600\text{C}$. Перекристаллизацией красного фосфора в расплавленном свинце (600°C) или висмуте были получены кристаллы **фиолетового фосфора (фосфор Гитторфа)**. Фиолетовый фосфор содержит трубчатые мотивы с пятиугольным сечением: $\dots - P_2 - P_8 - P_9 - P_2 - \dots$, в которых для каждого атома координационное число равно трем (рис. 11). Трубки в кристалле не изолированы, а связаны между собой в трехмерный мотив. В моноклинной модификации фиолетового фосфора связанные «трубки» скрещиваются, а в триклинной – располагаются параллельно.

Рис. 11. Трубчатый мотив в фиолетовом фосфоре.



Черный фосфор – термодинамически наиболее устойчивая и химически наименее активная форма элемента, слоистый кристалл ортогональной сингонии, пространственная группа $Cmce$, $Z = 8$ (рис.12). Атомы фосфора в слоях образуют систему сопряженных шестичленных циклов, но слои в черном фосфоре не плоские, а складчатые: шестичленные циклы находятся в конформации «кресло».

Рис. 12. Структура черного фосфора. Проекция элементарной ячейки: (а). Черным и серым цветом показаны атомы, находящиеся на высоте 0 и $\frac{1}{2}$ соответственно. Пунктирной линией показаны связи между атомами, находящимися на разной высоте, что приводит к образованию складчатых слоев (б).



Другая слоистая модификация фосфора, полученная при давлении более 85 кбар, относится к структурному типу α -мышьяка (**серый мышьяк**), пространственная группа $R\bar{3}m$. В обеих слоистых модификациях фосфора слои являются неплоскими, они образованы сопряженными шестичленными циклами в конформации «кресло». Однако строение слоев разное (рис.13). На проекции слоя в черном фосфоре (рис. 13, а) можно выделить цепочки атомов на разной высоте относительно плоскости проекции, цепочки атомов на высоте «+» и цепочки на высоте «-» чередуются. А в структуре серого мышьяка каждый атом на высоте «+» окружен тремя атомами на высоте «-», то есть, атомы на высоте «+» и «-» чередуются (рис. 13, б), что приводит к появлению в структуре поворотных осей третьего порядка.

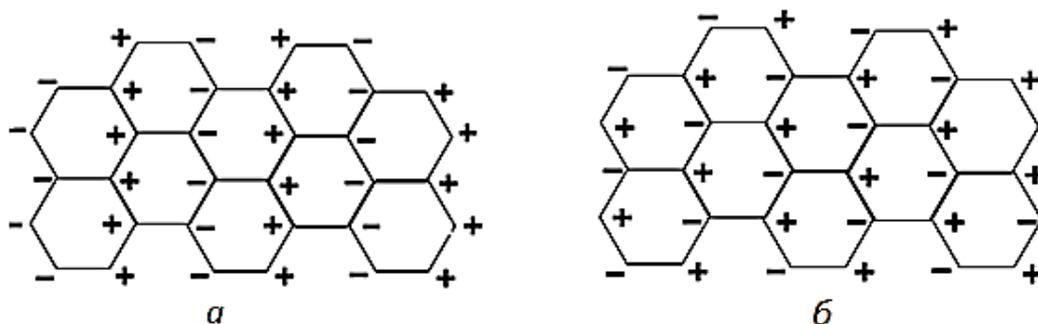


Рис. 13. Проекция гофрированных слоев в кристаллах черного фосфора (а) и серого мышьяка (б). Знаки «+» и «-» указывают высоту атомов относительно плоскости рисунка.

Слои в структуре α -мышьяка располагаются таким образом, что над центром шестичленного цикла находится атом верхнего слоя, таким образом,

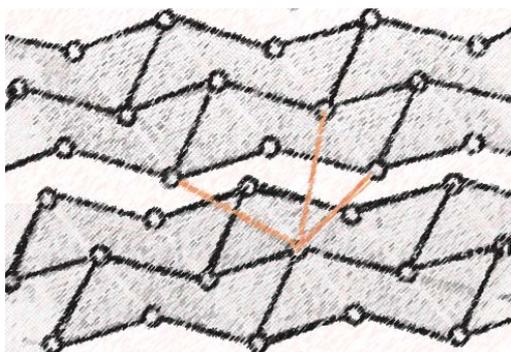


Рис. 14. Фрагмент структуры серого мышьяка. Выделены отдельные слои.

Показаны ковалентные связи внутри слоя. Для одного из атомов показаны соседи из соседнего слоя.

у каждого атома будет 3 ближайших соседа в слое и 3 соседа из соседнего слоя, на большем расстоянии (рис. 14, табл. 4). К структурному типу α -мышьяка также относятся сурьма и висмут. В таблице 4 приведены расстояния между атомами в слое и между слоями в кристаллических модификациях черного фосфора, серого мышьяка, сурьмы и висмута. Так же, как это наблюдалось для элементов 6 и 7 групп, происходит уменьшение разницы между валентными и невалентными межатомными расстояниями при движении вниз по группе от фосфора

к висмуту. Это коррелирует с физическими свойствами: если черный фосфор является полупроводником, то для мышьяка, сурьмы и висмута характерна металлическая проводимость.

Разница между внутрислоевыми и межслоевыми расстояниями для висмута заметно меньше, чем в структурах мышьяка и сурьмы, и мы можем констатировать переход от слоистой к гомодесмической структуре с металлическим характером связи. Однако низкое координационное число атома в структуре висмута (3+3) делает ее непохожей на структуры типичных металлов с высокими координационными числами. Структурный тип α -мышьяка близок к структуре α -Р₀ (простая кубическая кладка, октаэдрическая координация атомов) (рис. 15).

Таблица 4. Внутрислоевые и межслоевые расстояния в простых веществах подгруппы фосфора.

	Внутрислоевое расстояние (длина ковалентной связи) $d_1, \text{Å}$	Межслоевое расстояние $d_2, \text{Å}$	$d_2 - d_1, \text{Å}$	d_2 / d_1
Р черный, 1 бар	2.22	3.59	1.37	1.65
As серый	2.51	3.15	0.64	1.25
Sb	2.87	3.57	0.70	1.17
Bi	3.10	3.47	0.37	1.12

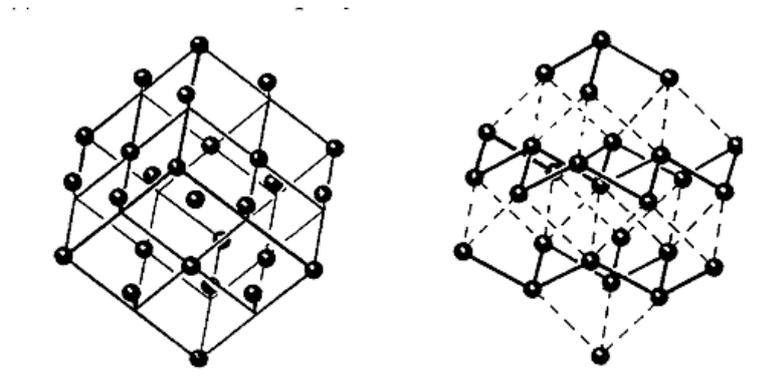


Рис. 15. Сходство между структурными типами α -Po (простая кубическая кладка) и серого мышьяка (слоистая гетеродесмическая). При смещении части атомов из идеальных положений в примитивной кубической решетке в направлении оси третьего порядка происходит ромбоэдрическая деформация с образованием слоистой структуры.

При повышенном давлении получены кристаллические модификации мышьяка, сурьмы и висмута, относящиеся к структурному типу α -полония. Так, для мышьяка переход к структурному типу α -полония происходит при давлении 85 кбар, а при повышении давления до 100 кбар образуется гексагональная плотнейшая упаковка. Для фосфора при давлении 100 кбар происходит переход к структурному типу α -полония.

6. Углерод и его аналоги.

6.1. Кристаллические модификации углерода.

Для углерода, согласно правилу $8-N$, характерное координационное число должно быть равно 4, это выполняется только для атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. В состоянии sp^2 - и sp -гибридизации координационные числа атома будут 3 и 2, соответственно. На рис. 16 приведены характерные расстояния в разных аллотропных модификациях углерода, отличающихся гибридизацией орбиталей атома.

Известны две полиморфные модификации углерода, в которых атом находится в состоянии sp^3 -гибридизации модификации (тетраэдрическая координация): алмаз и лонсдейлит.

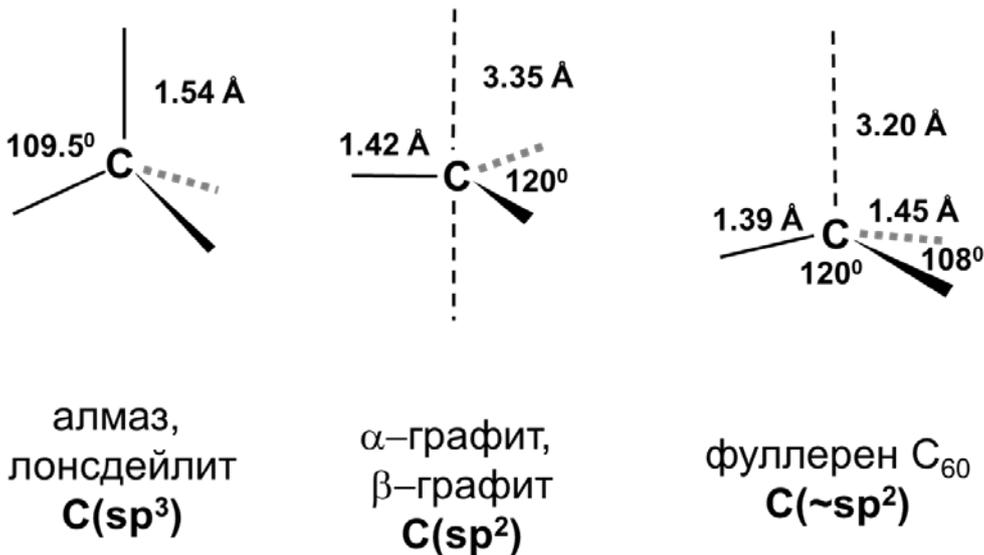


Рис. 16. Длины ковалентных связей и ван-дер-ваальсовы расстояния в аллотропных модификациях углерода.

Алмаз является бесцветным, сильно преломляющим свет, кристаллом, отличается высокой твёрдостью и теплопроводностью, является диэлектриком. На воздухе алмаз сгорает при температуре 850 – 1000 °С, а в струе чистого кислорода горит при 720 – 800 °С. При нагреве без доступа воздуха до 2000 °С алмаз переходит в графит.

Перспективный вид элементарной ячейки алмаза и ее проекция показаны на рис. 17. Атомы находятся в вершинах элементарной ячейки, на серединах всех граней и в центрах четырех из восьми октантов в шахматном порядке. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 3.57 \text{ \AA}$, $Z = 8$. Атомы углерода занимают орбиту симметрией $\bar{4}3m$. (кратность орбиты равна 8).

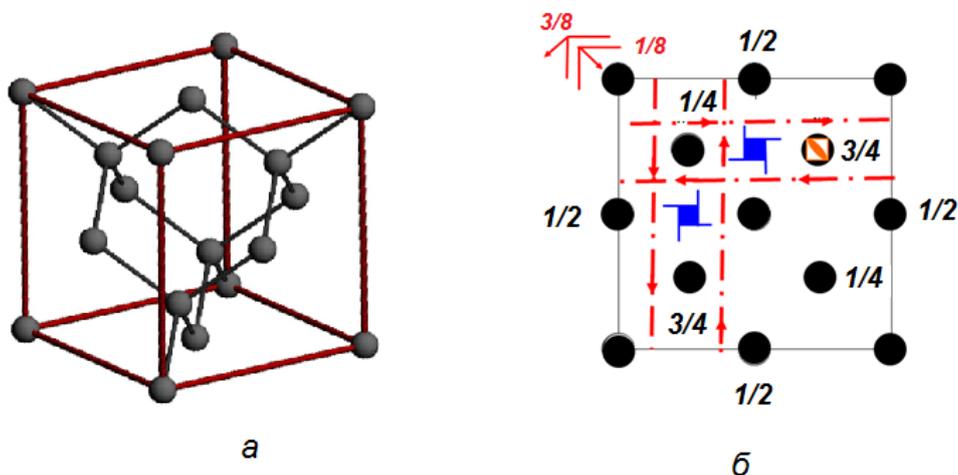


Рис. 17. Перспективный вид элементарной ячейки алмаза (а) и ее проекция (б). На проекции выборочно показаны элементы симметрии пространственной группы $Fd\bar{3}m$.

При рассмотрении структуры алмаза вдоль оси 3 порядка (рис. 18, *а*) видно, что в перпендикулярном направлении можно выделить складчатые «слои» из 6-членных циклов C_6 в конформации «кресло» (как в структуре серого мышьяка). При этом в алмазе реализуется мотив трехслойной упаковки таких слоев (первый, второй и третий слой не повторяют друг друга, четвертый слой повторяет первый). Такое строение алмаза подразумевает возможность существования политипных модификаций, отличающихся расположением слоев (см. рис. 18, *б*). Во всех политипных модификациях длина связи С–С составляет 1.545 Å, валентный угол составляет 109° , атом углерода тетраэдрически координирован. Следует заметить, что выделяемые таким образом слои алмаза не являются изолированными (между ними существуют ковалентные связи), то есть, структура не является слоистой.

Пространственная группа двухслойного алмаза (лонсдейлита, гексагонального алмаза) $R\bar{6}_3/mmc$, $Z = 2$. Проекция элементарной ячейки и перспективный вид показаны на рис. 19. Следовые количества лонсдейлита были обнаружены в метеоритном кратере. По мнению исследователей, образование лонсдейлита из аморфного углерода происходит при столкновении метеорита с землей.

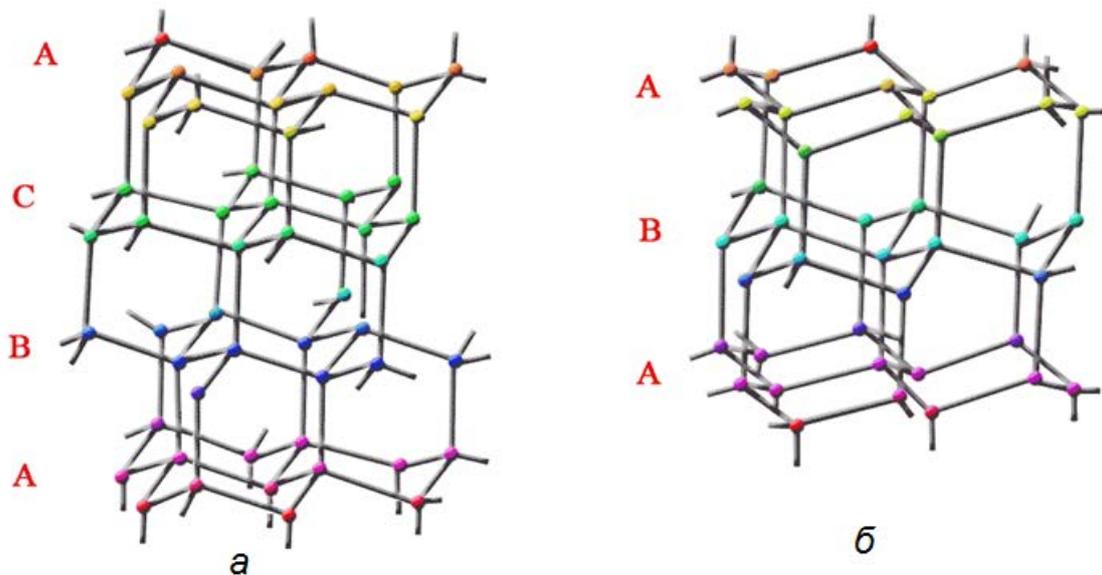


Рис. 18. Политипные модификации алмаза: трехслойная ...АВСАВС... (*а*) и двухслойнаяАВАВ...(*б*).

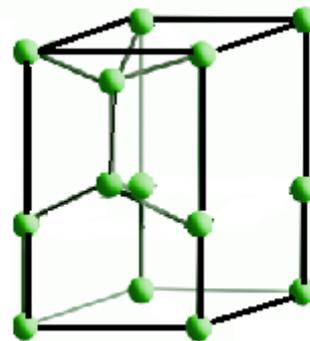
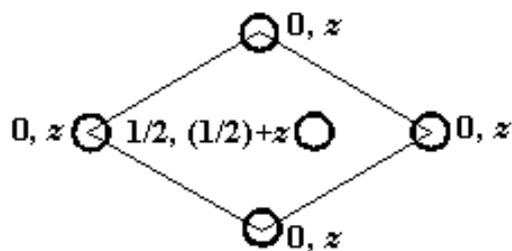


Рис. 19. Проекция элементарной ячейки лонсдейлита и ее перспективный вид. $z=3/8$.

Слоистые модификации углерода представляют собой систему плоских сопряженных шестичленных циклов с атомами углерода в вершинах шестичленников (рис. 20). Каждый атом углерода имеет три соседа в слое на расстоянии 1.42 \AA , расстояние между слоями составляет 3.35 \AA . Взаимодействие между слоями осуществляются ван-дер-ваальсовыми силами. Слои располагаются таким образом, что над центром шестичленного цикла находится атом углерода верхнего слоя. Кристаллические формы графита отличаются последовательностью укладки слоев (политипы).

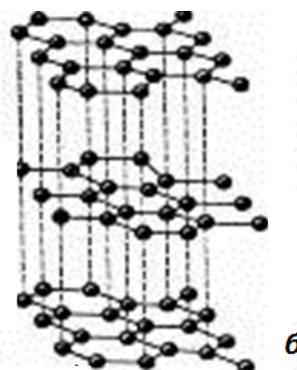
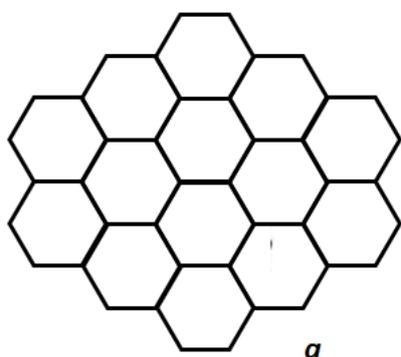
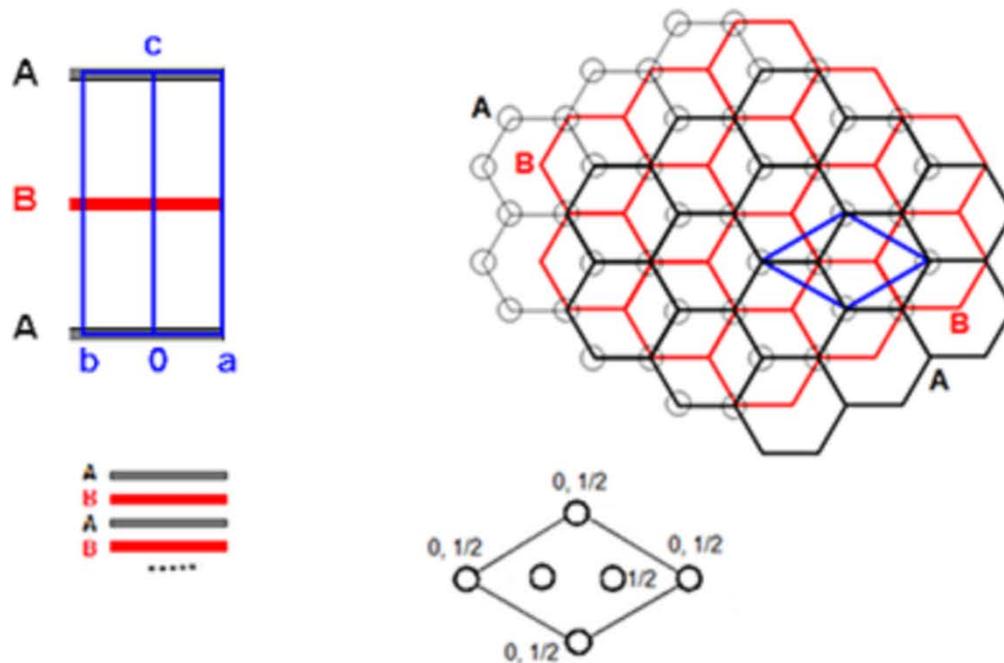
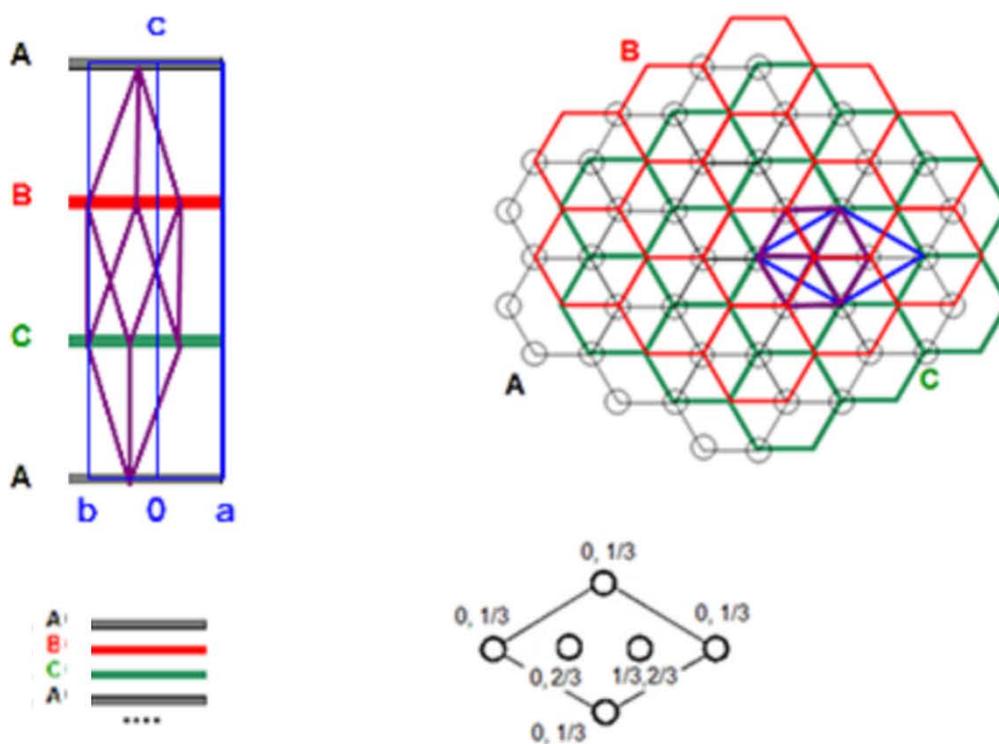


Рис. 20. Строение графитового слоя (а) и взаимное расположение слоев в кристаллической структуре графита (б).



a



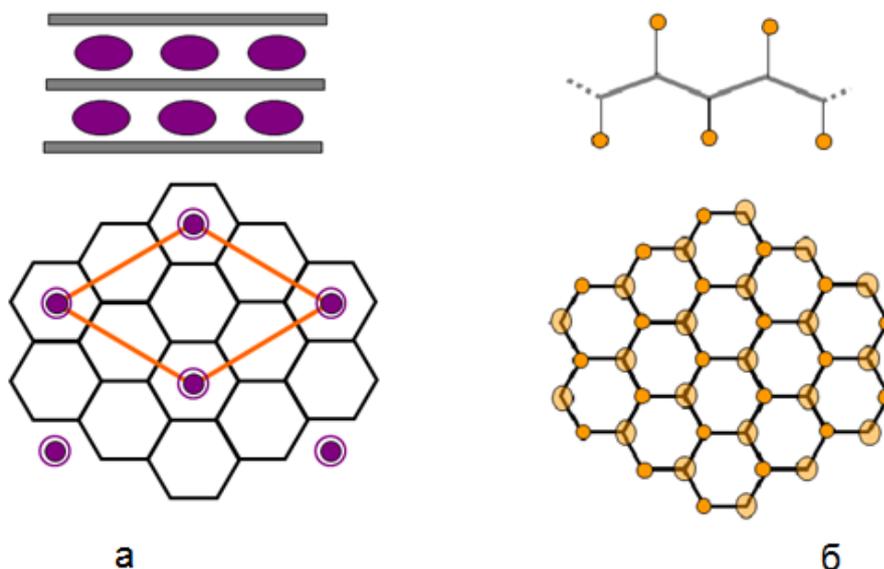
б

Рис. 21. Схема расположения слоев и проекции элементарных ячеек в гексагональном (а) и ромбоэдрическом (б) графите.

Простейшими политипными формами графита являются двухслойный гексагональный α -графит (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.70 \text{ \AA}$, $Z = 4$) и трехслойный ромбоэдрический β -графит (пространственная группа $R\bar{3}m$, $a = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 10.05 \text{ \AA}$, $Z = 6$). Эти полиморфные модификации имеют одинаковые параметры элементарной ячейки в плоскости графитового слоя и отличаются параметром c на толщину графитового слоя (3.35 \AA) (рис.21).

Графит является электронным проводником, проводимость графита в направлении слоев и в направлении, перпендикулярном слоям, различается на два порядка. При внедрении атомов, ионов или молекул между графитовыми слоями образуются соединения включения (интеркаляты графита), при этом расстояние между графитовыми слоями увеличивается (рис. 22). Соединения включения, как правило, образуются с веществами, легко отдающими или принимающими электроны (например, атомы щелочных металлов и галогенов, соответственно). При этом проводящие свойства графита существенно изменяются.

Рис. 22. Схематическое строение соединений включения графита: вид «сбоку» и «сверху». а) KC_8 . Внедрение атомов щелочного металла приводит к увеличению расстояния между слоями графита. б) $(CF_x)_\infty$. Внедрение атомов фтора приводит к образованию ковалентных связей с атомами углерода и искажению плоскостей графитового слоя.



В состоянии sp^2 -гибридизации координационное число атома углерода равно трем, но это не исключает реализации в кристалле не слоистых, а одномерных (трубчатых) мотивов. **Нанотрубки** углерода можно представить как свернутый в трубку графитовый слой с «шапками» из «половинок» молекулы фуллерена (рис. 23). В зависимости от способа сворачивания (см. рис. 23) можно получить нанотрубки с разными проводящими свойствами.

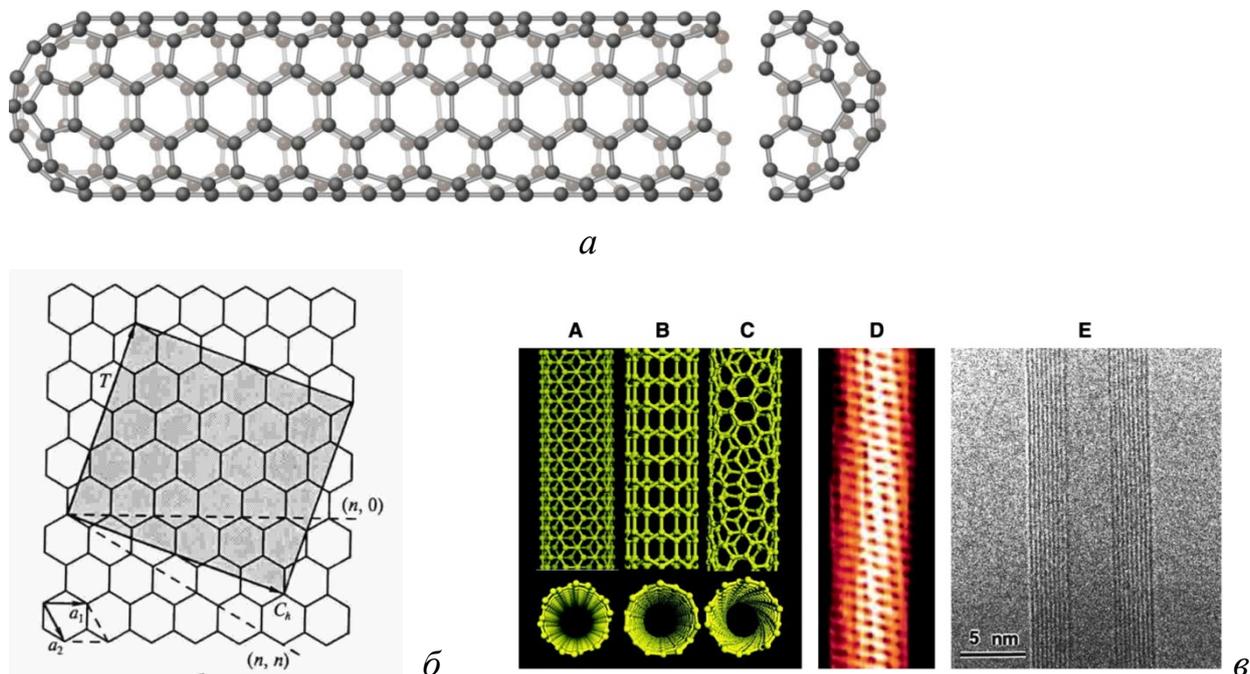


Рис. 23. Нанотрубки углерода: а) общий вид нанотрубки как свернутый графитовый слой с «шапками» из половинок молекул фуллерена; б) сворачивание графитового слоя с разными периодами по трансляционным векторам a_1 и a_2 ; в) виды нанотрубок в зависимости от способа сворачивания: А, В – ахиральные, С, D – хиральные, Е – многослойные;

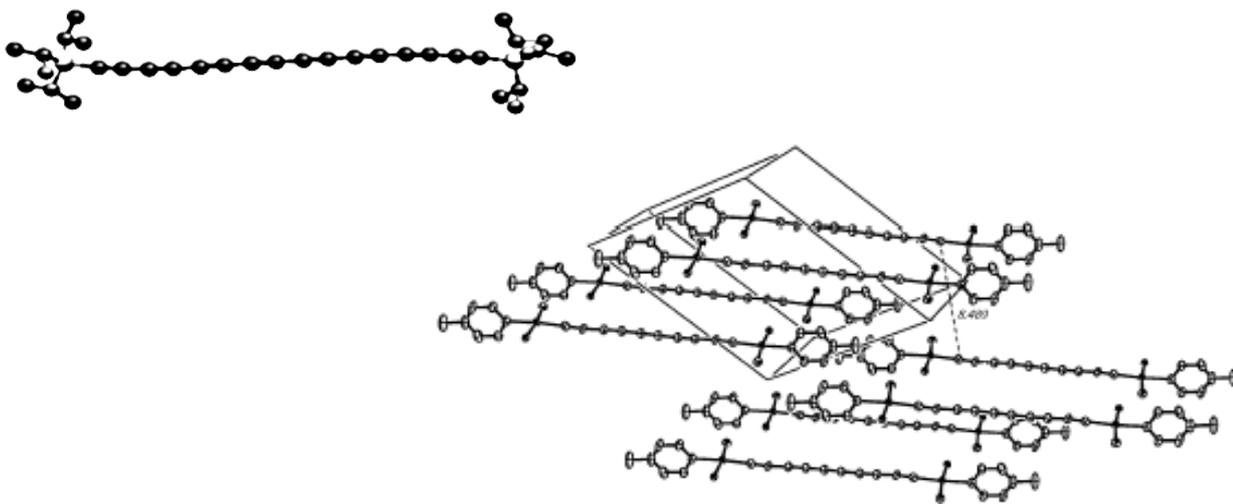
Другой способ реализации одномерных мотивов в кристаллах углерода возможен для атома углерода в состоянии sp -гибридизации. Предпосылкой к образованию цепочечных структур служит тот факт, что в состоянии sp -гибридизации атом углерода может образовать две связи.

В искусственных условиях были синтезированы кристаллы, внутри которых цепочки из атомов углерода $-C \equiv C - C \equiv C-$ уложены параллельно друг другу. Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок чёрного цвета, обладает полупроводниковыми свойствами. Полимерные цепочки имеют химически активные концы, которые несут локализованный

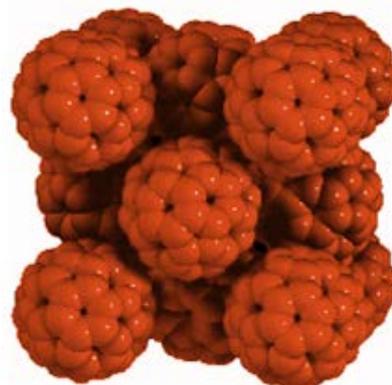
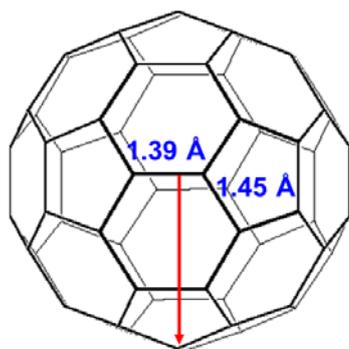
отрицательный заряд, и изгибы с вакансиями, цепочки соединяются между собой за счет перекрывания π -орбиталей атомов углерода. Изолированные цепочки карбина неустойчивы, но их можно стабилизировать объемными заместителями на концах цепочки. Так, производные карбина с количеством атомов углерода до 28 удалось получить в форме монокристалла (рис. 24) .

Монокристалл чистого карбина не получен, но на основе исследований порошка карбина различными физико-химическими методами была предложена модель его кристаллической структуры: параллельная укладка цепочек из атомов углерода по мотиву двуслойной упаковки, в каждом слое цепочки упакованы параллельно, сечение слоя отвечает мотиву плотнейшего гексагонального слоя. В местах стыковки слоев существуют вакансии, в которых располагаются атомы примесей, обеспечивающие устойчивость кристаллов карбина.

Рис. 24. Кристаллические производные карбина: молекула, стабилизированная объемными заместителями на концах цепочки, и упаковка цепочечных молекул в кристалле.



В молекулах **фуллеренов** C_n $n=60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ и т.д. атом углерода находится в состоянии, близком к sp^2 -гибридизации, на что указывают соответствующие длины связей в молекуле (рис. 25, а, см. также рис. 16 на стр.19). Более всего изучены кристаллические модификации фуллерена C_{60} . Симметрия молекулы C_{60} высока (I_h), а вследствие теплового движения при температуре выше 260 К молекулы эффективно приобретают шарообразную форму, что способствует образованию плотнейших шаровых упаковок в кристалле (см. рис. 1 и рис. 25, б.). При нормальных условиях (295 К) молекулы фуллерена C_{60} образуют кубическую плотнейшую упаковку, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 14,152 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (молекулы



R (центр-С) 3.540 Å

Рис. 25. Фуллерит C_{60} : а) перспективный вид молекулы. На рисунке обозначены длины связей 6/6 и 6/5 (между шестичленными циклами и пятичленным и шестичленным циклом соответственно); б) кубическая плотнейшая упаковка молекул фуллерена C_{60} в кристалле.

ротационно разупорядочены). Также известна неустойчивая кристаллическая модификация C_{60} с образованием гексагональной плотнейшей упаковки, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $c/a \approx 1.63$. При 295 К происходит переход гексагональных кристаллов C_{60} в более устойчивую кубическую форму

При понижении температуры вращение молекул фуллерена частично затормаживается и при температуре 260 К происходит переход к другой кубической модификации с пространственной группой $Ra\bar{3}$. В кристаллах молекулы фуллерена C_{60} находятся на расстоянии 3.1 – 3.2 Å, что меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (в графите расстояние между слоями составляет 3.35 Å).

6.2. Кристаллические структуры элементов подгруппы углерода.

Кремний, германий и олово имеют алмазоподобные кубические структуры, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$. (см. рис. 16, стр. 19).

В ряду алмаз–кремний–германий–олово(α) наблюдается постепенное увеличение металлических свойств, что можно проследить по изменению проводящих свойств веществ (табл. 5): если алмаз является диэлектриком, а кремний и германий проявляют полупроводниковые свойства, то α -олово

является узкозонным полупроводником. Если для углерода, кремния и германия металлические модификации в нормальных условиях отсутствуют, то для олова существует высокотемпературная металлическая модификация белого олова (β -Sn).

Таблица 5. Свойства алмазоподобных кристаллических модификаций элементов подгруппы углерода

Элемент, X	Расстояние X–X, Å	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ	Проводящие свойства
C, алмаз	1.54	5.2	диэлектрик
Si	2.34	1.1	полупроводник
Ge	2.44	0.67	полупроводник
α -Sn	2.58	0.08	Узкозонный полупроводник

Структуру β -Sn можно представить как сильно сжатую вдоль оси четвертого порядка структуру алмаза (рис. 26). Тетрагональное искажение гранецентрированной кубической решетки приводит к объемцентрированной решетке тетрагональной сингонии. Пространственная группа $I4_1/amd$, $Z = 4$, атомы олова занимают в кристалле позицию с симметрией $\bar{4}2m$.

Сильное сжатие алмазоподобной структуры серого олова (α -Sn) приводит к изменению координации атомов и увеличению координационного числа:

четыре атома на расстоянии 3.02 Å и два атома на расстоянии 3.18 Å создают искаженно-октаэдрическое окружение (4+2). Переход от металлической структуры β -Sn к α -Sn (серое олово) происходит при охлаждении металла до температуры ниже 13°C. Данный фазовый переход носит название «оловянная чума», поскольку сопровождается уменьшением плотности от 7.31 г/см³ до 5.75 г/см³ – металл рассыпается в порошок.

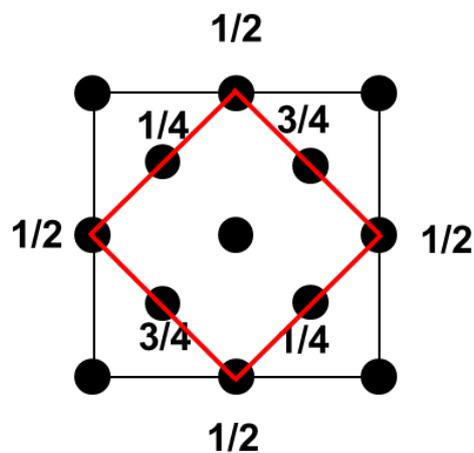


Рис. 26. Тетрагональное искажение структуры алмаза. Светлыми линиями выделена тетрагональная элементарная ячейка β -Sn.

Кремний при давлении 200 кбар и германий Ge при давлении 120 кбар переходят в модификации, относящиеся к структурному типу β -Sn, – с металлической проводимостью.

7. Кристаллические структуры элементов 3 группы

Для элементов 5 группы правило октета при определении координационного окружения атомов не работает, поскольку эти элементы проявляют металлические свойства. При этом кристаллические модификации бора и галлия отличны от структур типичных металлов, только **алюминий** кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с высокими координационным окружением, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. (см. рис. 2 на стр. 7)

Для **бора** известно несколько полиморфных модификаций, которые обычно обозначают в формате V_n , где n – количество атомов в элементарной ячейке: V_{12} , V_{50} , V_{105} , V_{1024} . Характерной особенностью кристаллических структур бора является наличие икосаэдрических группировок V_{12} (рис. 27, *a*), связанных в кристалле ковалентными связями: напрямую или через мостиковые атомы. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей, количество несвязанных валентных электронов в икосаэдрах V_{12} равно 10, что недостаточно для образования 12 полноценных двухэлектронных ковалентных связей, поэтому в кристаллических модификациях бора встречаются двухэлектронные многоцентровые связи.

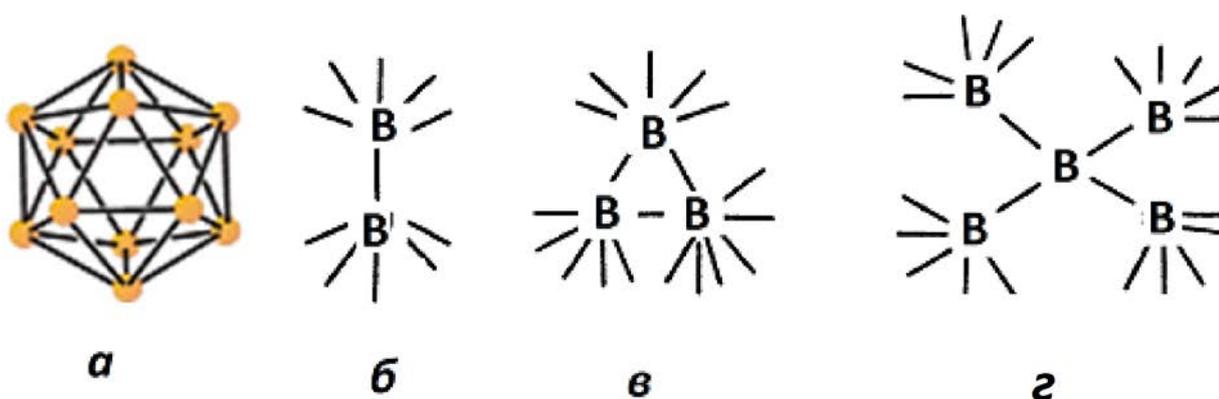


Рис. 27. Икосаэдрические группировки атомов бора в кристаллических модификациях (а) и варианты соединения икосаэдров V_{12} в кристаллических модификациях бора: двухцентровая двухэлектронная связь (б); трехцентровая двухэлектронная (в) и через мостиковые атомы в состоянии sp^3 -гибридизации (г).

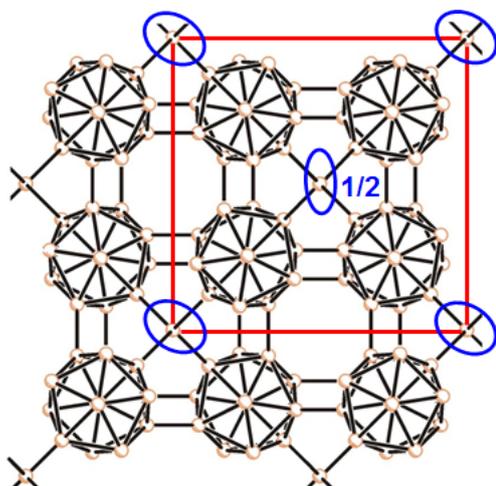


Рис. 28. Проекция кристаллической структуры V_{50} . Выделена элементарная ячейка, обведены мостиковые атомы в состоянии sp^3 -гибридизации

Кристаллы **ромбоэдрического V_{12}** можно представить кубической плотнейшей упаковкой шарообразных икосаэдров V_{12} : у каждого икосаэдра есть 6 соседей в слое, 3 в верхнем слое и 3 – в нижнем, с каждым из соседних икосаэдров образуются трехцентровые двухэлектронные связи (рис.27, в)

В элементарной ячейке **тетрагональной** модификации V_{50} (рис. 28) находятся 4 икосаэдрические группировки V_{12} и 2 мостиковых атома в состоянии sp^3 -гибридизации, которые координируются 4 икосаэдрами (см. рис 27, г). Поскольку в рентгеноструктурном анализе атомы бора, углерода и азота трудно различимы, есть вероятность того, что мостиковую функцию в данной модификации выполняют атомы углерода или азота (полностью или частично). Пространственная группа $P4_2/nmm$, $Z = 50$.

Галлий интересен как металл с очень низкой температурой плавления $30\text{ }^\circ\text{C}$. **Ga** кристаллизуется в пространственной группе $Cmce$, как и галогены (рис.29). Дополнительное сходство с молекулярными структурами галогенов состоит в том, что у каждого атома галлия есть один сосед на более коротком расстоянии (2.44 \AA), чем остальные ($2.71 - 2.74\text{ \AA}$). Однако разница между этими длинами связей составляет только 10%. что не позволяет говорить о

структуре галлия в кристалле как молекулярной. Координационное число атома в кристалле, таким образом, равно 7 (1+6).

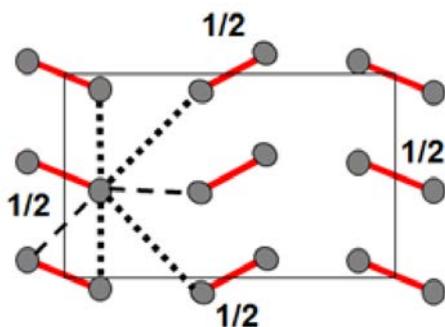


Рис. 29. Проекция элементарной ячейки галлия. У каждого атома один сосед на более коротком расстоянии (соединен сплошной линией), еще два соседа в той же плоскости и по два соседа из выше– и нижележащих плоскостях.

Интересной особенностью структуры галлия является формальное сходство с графитом: если соединить атомы, лежащие в одной кристаллографической плоскости, то мы получим искаженную систему сопряженных шестичленных циклов, напоминающую сетку графитового слоя (рис. 30). Однако данная структура, в отличие от графита, слоистой не является, поскольку межатомные расстояния в графитоподобных слоях и между слоями одинаковой величины. В графите координационное число атома в слое равно 3, расстояние между атомами в слое составляет 1.42 \AA , а между слоями – 3.35 \AA . В структуре галлия в графитоподобном «слое» будет три соседа на расстояниях 2.44 \AA и 2.74 \AA , а расстояние между «слоями» равно 2.71 \AA .

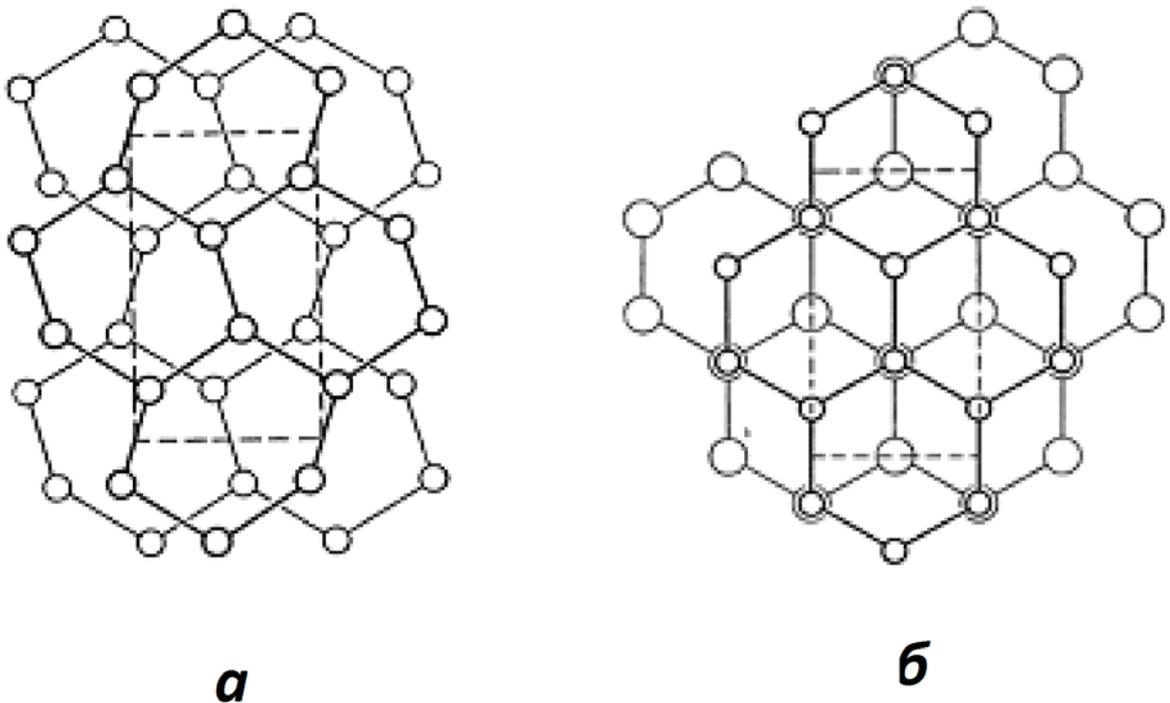


Рис. 30. Сравнение кристаллической структуры галлия (а) и графита (б).

Указатель кристаллических веществ

- Al, с.28
 α -As серый, с.16-17
As₄ желтый, с. 15
Ar, с. 6-7
B, с.28-29
Bi, с. 17-18
Br₂, с. 8–10
C алмаз, с. 18-20
C карбин, с.24-25
C нанотрубки, с.24
C α -графит, с.19, 21-23, 30
C β -графит, с.19, 22-23
C лонсдейлит, с. 18-21
C₆₀ фуллерен, с. 19, 25-26
Cl₂, с. 9–10
 α -F₂, с. 8
 β -F₂, с. 8, 11
Ga, с 29-30
Ge, с26-28
H₂, с. 7
He, с. 6
I₂, с. 9–10
Kr, с.6-7
 α -N₂, с. 13-14
 β -N₂, с. 13-14
Ne, с.6-7
 α -O₂, с. 11
 β -O₂, с. 11
 γ -O₂, с. 8, 11
P красный, с.15
P фиолетовый, с.15
P черный, с.16-17
P₂ коричневый, с. 15
P₄ белый, с. 15
 α -Po, с. 17, 18
 β -Po, с. 13
S₆, с. 11-12
 α -S₈ ромбическая, с. 11-12
 β -S₈ моноклинная, с. 11-12
S_n, циклические молекулы, с. 11
S_∞ волокнистая, с. 13
Se₆, с. 11
Se₈ красный, с. 11
Se_∞ серый, с. 12-13
Sb, с. 17-18
Sb₄ желтая, с. 15
Si, с. 26-28
 α - Sn, с. 26-27
 β - Sn, с.26-27
Te, с. 12-13
Xe, с. 6-7