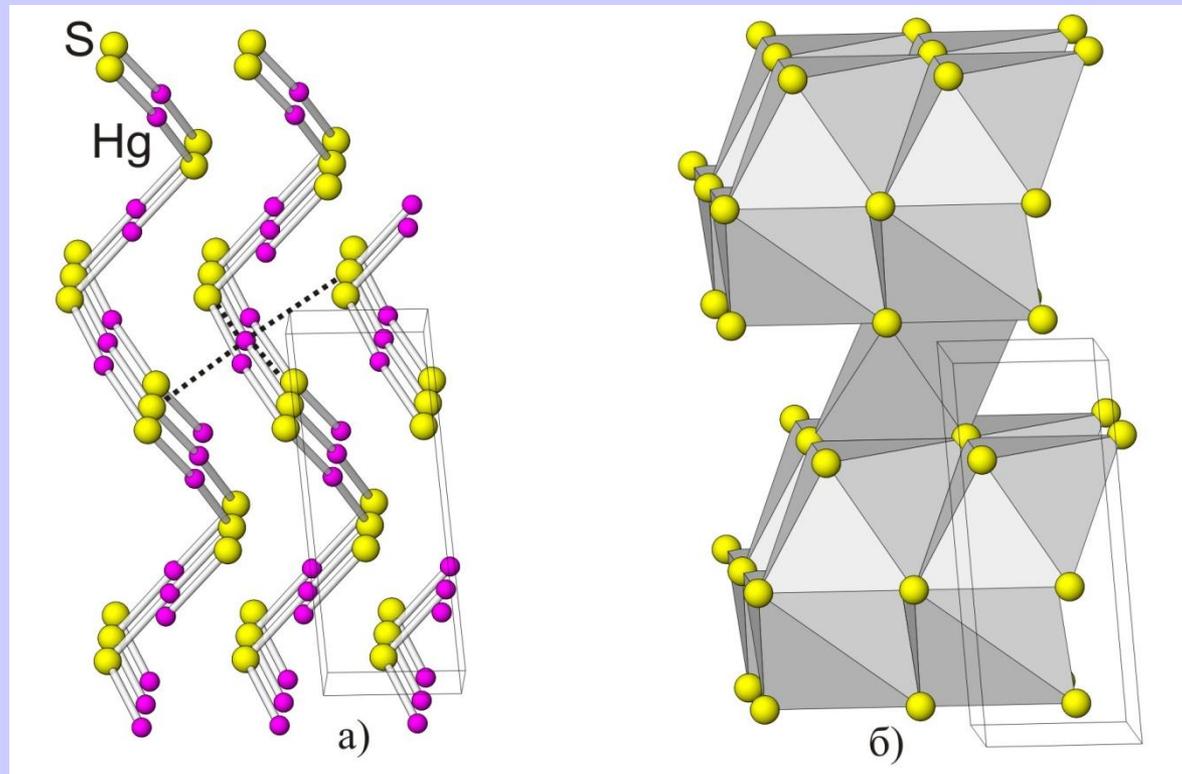


Лекция 9

Полиморфизм-2

*1-ое КЧ оказывается
не вполне адекватной
характеристикой структуры*

Координационные правила полиморфизма



Структура киновари HgS:

а) спиральные атомные цепочки Hg-S-Hg, параллельные оси c элементарной ячейки. Более длинные расстояния Hg-S показаны пунктиром;

б) представление структуры в виде кладки искаженных октаэдров HgS_6 .

- Более правильной, чем КЧ, характеристикой относительной плотности структуры являются **упаковочные коэффициенты**, которые определяют долю занятого атомами кристаллического пространства.

- Эту долю **легко** найти, когда атомы одинакового размера и формы (металлы, ковалентные кристаллы простых веществ и т. п.).

Тогда отношение объема сферических атомов к полному объему ячейки есть коэффициент компактности структуры γ :

Типовая задача к коллоквиуму (если нам опять не помешает кое-кто)

Рассчитайте коэффициент компактности структуры γ
для гранецентрированной кубической структуры

Решение:

1) Считаем число атомов в ячейке

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

2) Считаем объем атома

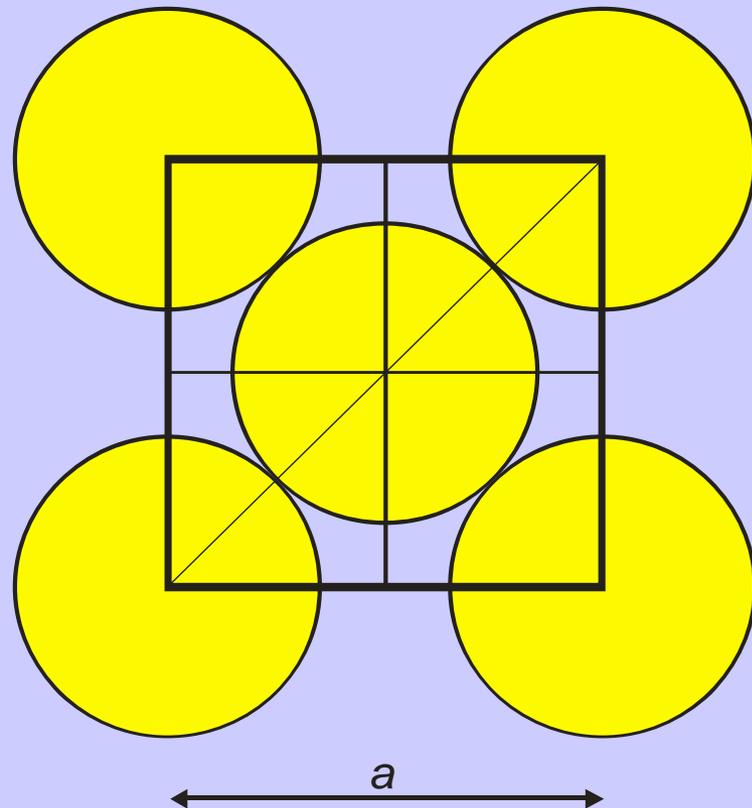
$$= \frac{4}{3} \cdot 3,1415956 \cdot (0,25\sqrt{2}a)^3 = 0,18512 a^3$$

3) Считаем объем всех атомов

$$= 0,18512 a^3 \cdot 4 = 0,7405 a^3$$

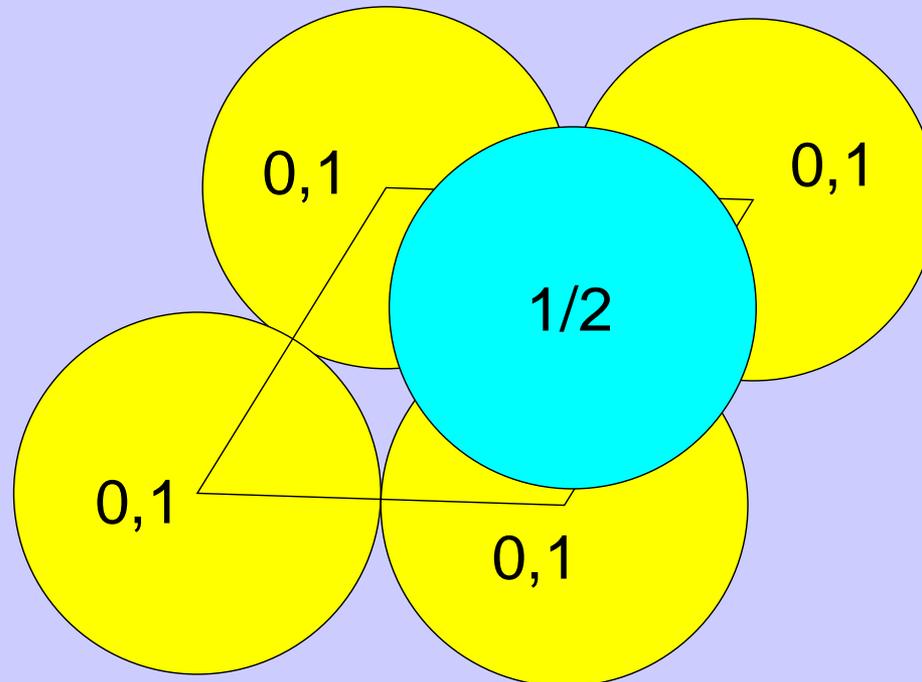
4) Т.К. объем ячейки a^3

Таким образом, $\gamma = 0,7405$

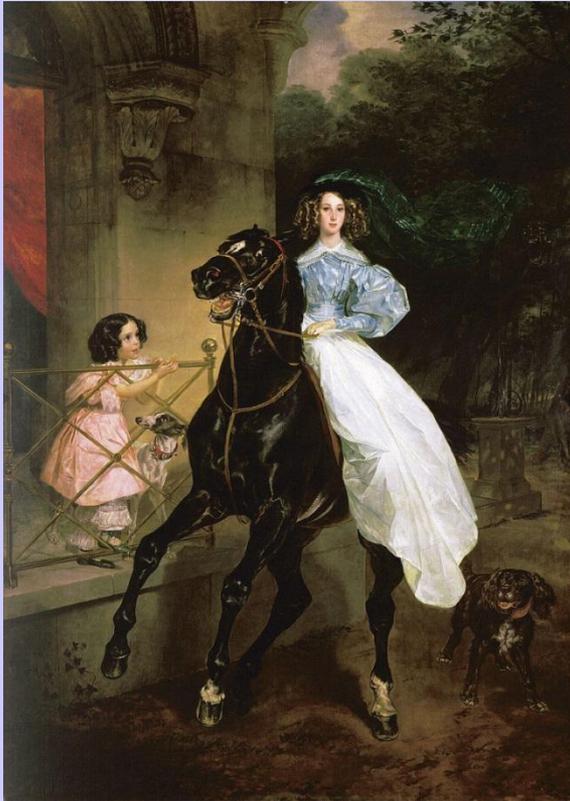


Типовая задача к коллоквиуму (если нам опять не помешает кое-кто)

Рассчитайте коэффициент компактности структуры γ
для структуры Mg (ГПУ)



Этот процесс запечатлен даже в известнейшей картине



Брюлов?



Айвазовский?



Девочка, объевшаяся
персиками Серова?



Генрих Вальк

Геохимики определяют
компактность гексагональной
упаковки
на коллоквиуме по
кристаллохимии

γ равно

$\sim 0,74$ **(для всех!)** плотнейших шаровых упаковок ($KЧ=12$);

$\sim 0,68$ для ОЦК-структуры (8),

$\sim 0,52$ для простой кубической (6),

$\sim 0,34$ для структуры типа алмаза (4).

Для кристаллов, состоящих из атомов разных сортов
(в простейшем случае бинарного соединения AX)

ситуация несколько осложняется,

так как γ зависит уже от соотношения размеров
атомов;

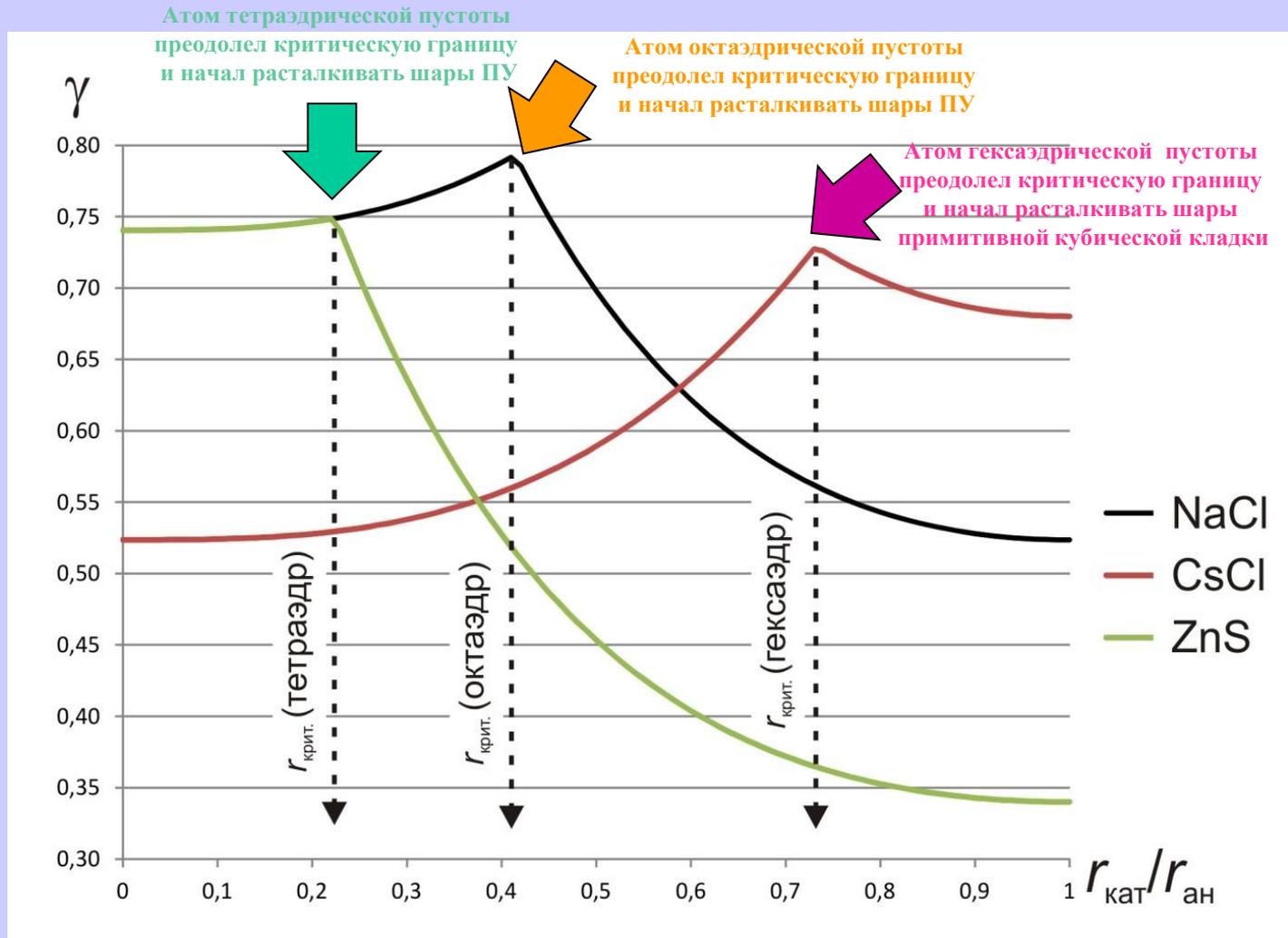
таким образом, при различных соотношениях r_A/r_X
тестируемые структурные типы могут конкурировать
между собой.

- Например, для структуры типа **CsCl** (8:8) $\gamma = 0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и $0,73$ - при максимально допустимом их различии.

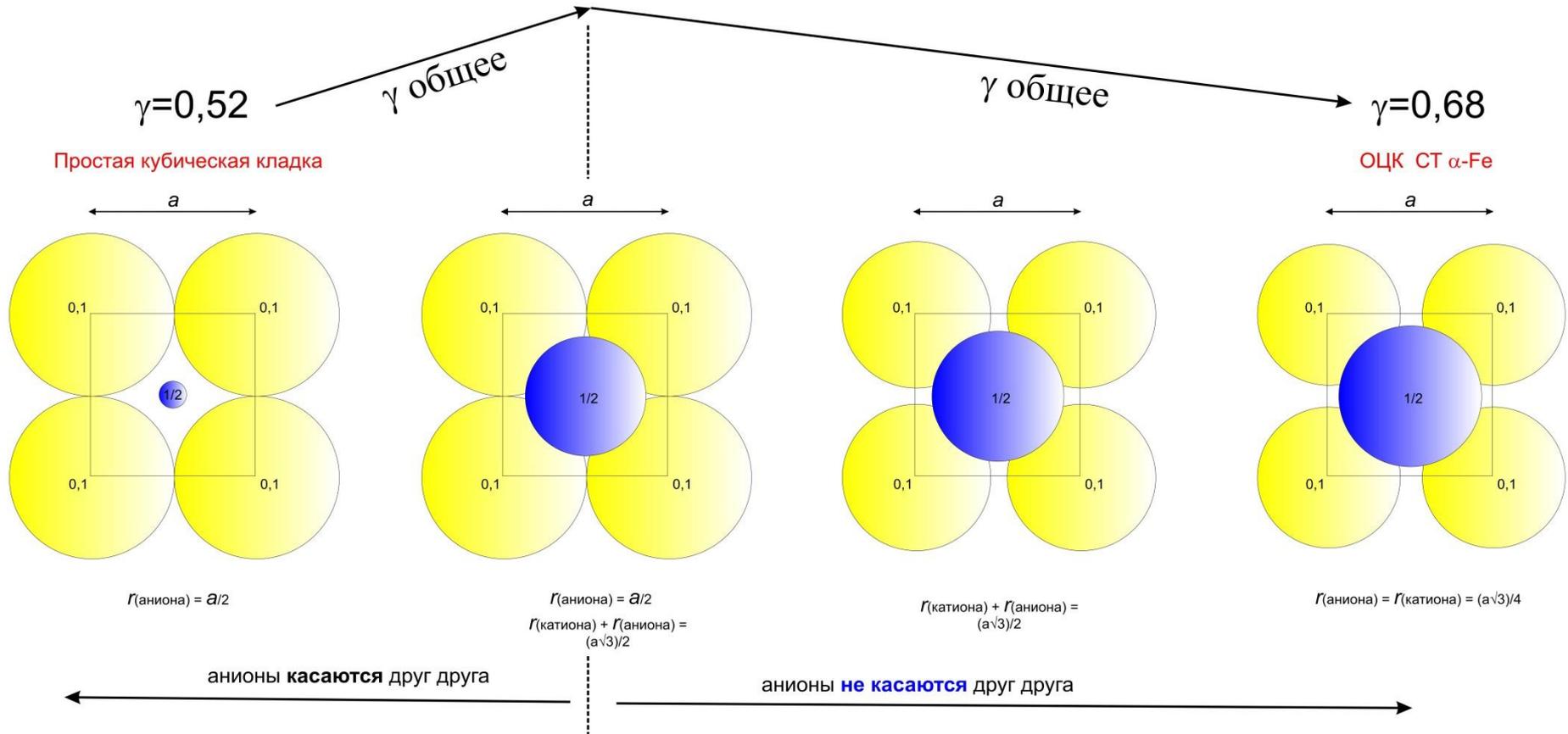
- Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых размерах атомов разного сорта $\gamma = 0,52$, то для максимально возможного из геометрических соображений различия размеров $\gamma = 0,79$.

Типовая задача к коллоквиуму

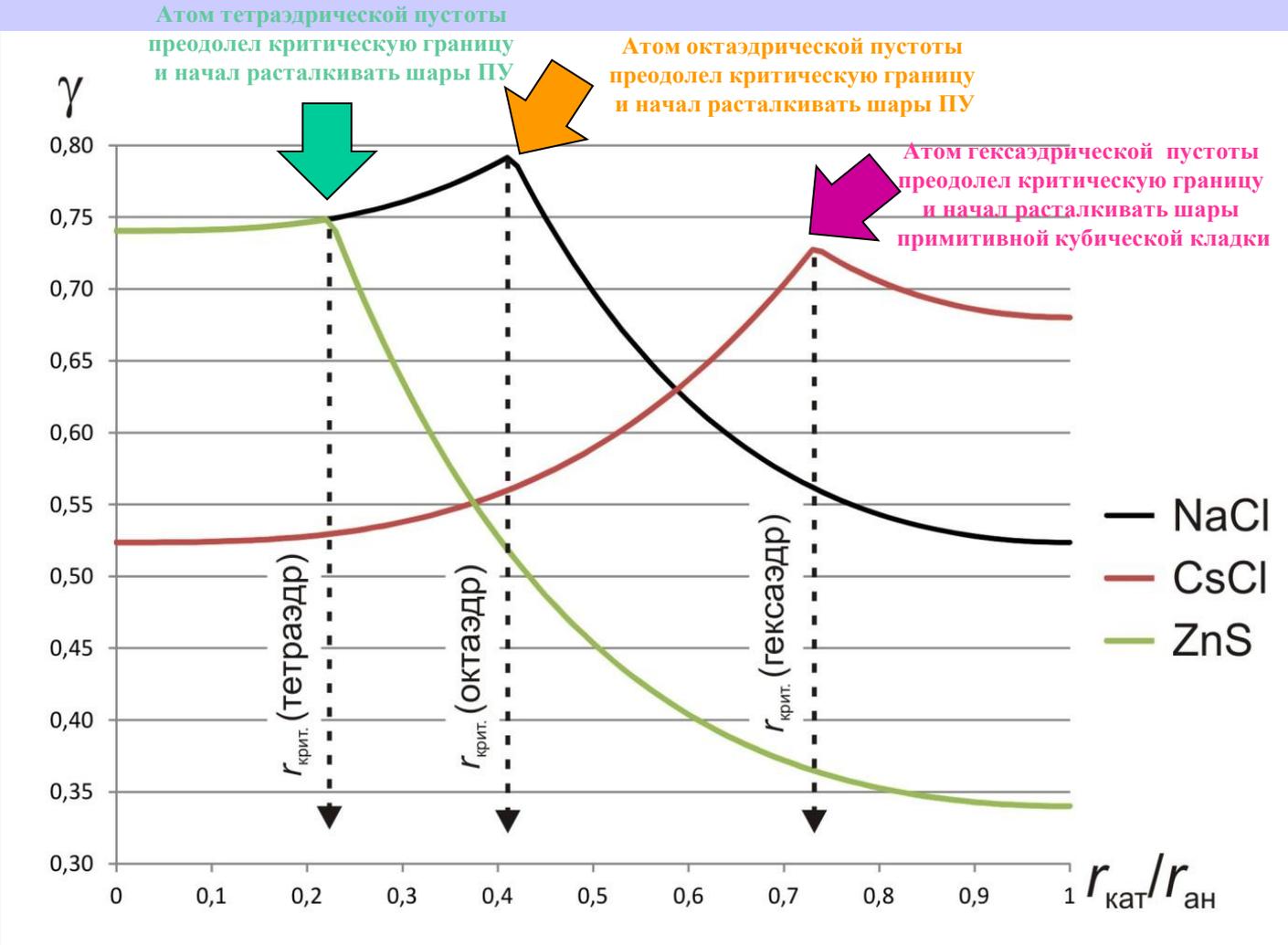
Сравните коэффициент заполнения пространства для структурных типов NaCl и CsCl если радиус катиона в 2 раза меньше радиуса аниона



Рассмотрим случай СТ CsCl

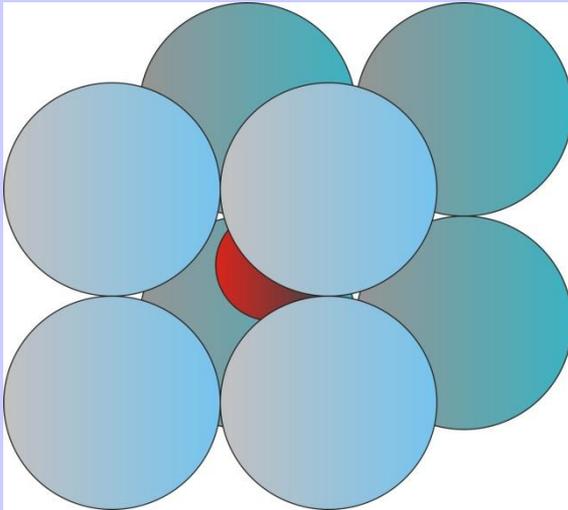


Сравните коэффициент заполнения пространства для структурных типов NaCl и CsCl если радиус катиона в 2 раза меньше радиуса аниона



Задача к коллоквиуму

Сравните коэффициент заполнения пространства для структурных типов NaCl и CsCl если радиус катиона в 2 раза меньше радиуса аниона



1) Анализируем структурный тип и определяем в каждом случае критические границы для расталкивания

$$\text{NaCl} = 0,41 \quad \text{CsCl} = 0,73$$

2) Считаем объем анионов (для CsCl они соприкасаются, а для NaCl – УЖЕ нет!)

$$\text{NaCl} = 0.62 \text{ и } \text{CsCl} = 0.52$$

3) Считаем объем катионов $\text{NaCl} = 0.078$ и $\text{CsCl} = 0.065$

4) Суммируем и делаем вывод кто плотнее

$$0.62 + 0.078 > 0.52 + 0.065$$

Давайте на пальцах объясним маглам почему MgO и CaO ДОЛЖНЫ перейти в СТ CsCl при высоких давлениях?

MgO существует с структурном типе NaCl (B1) до 300-500 GPa и температур плавления. При сверхвысоких давлениях происходит переход в CsCl-тип (B2)

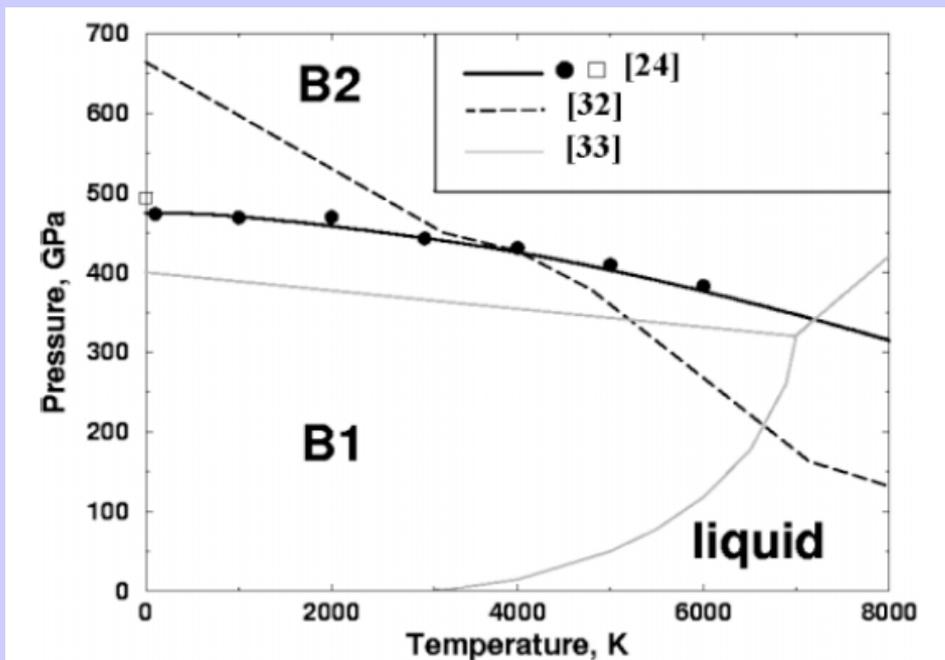
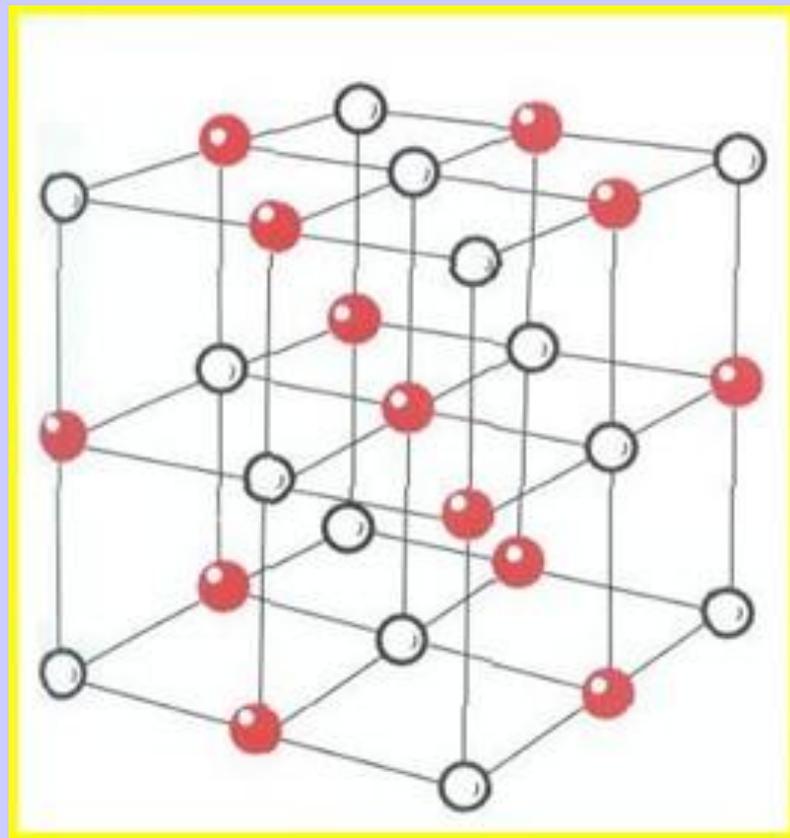


Fig. 3. Phase diagram of MgO (adapted from [24]). Calculations [24]: *solid black line* – result of integration of the Clapeyron slopes, *solid circles* – direct calculations, *open square* – static transition pressure.



Давайте на пальцах объясним маглам почему MgO и CaO ДОЛЖНЫ перейти в СТ CsCl при высоких давлениях?

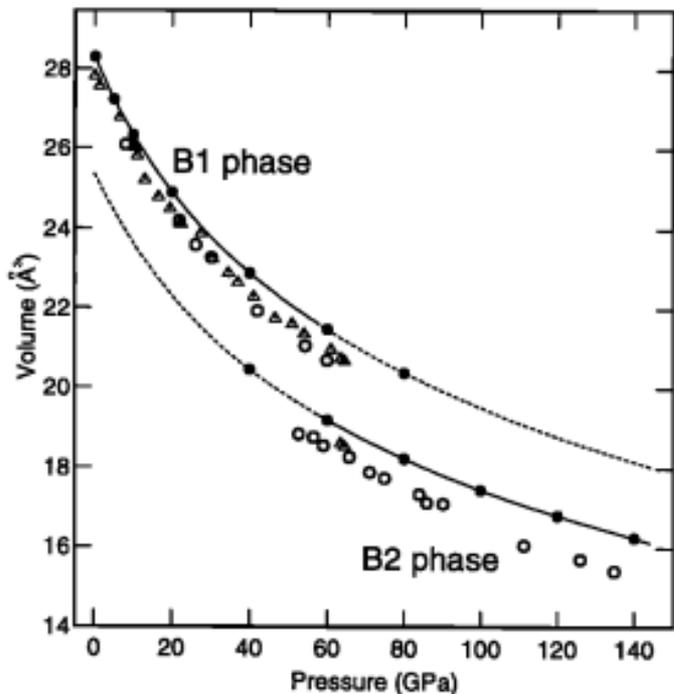


Figure 1. The equation of state for CaO. The lines (with solid circles) represent the calculated pressure versus volume result. The experimental data from *Mammone et al.* [1981] are denoted by triangles, and data from *Richet et al.* [1988] are denoted by open circles.

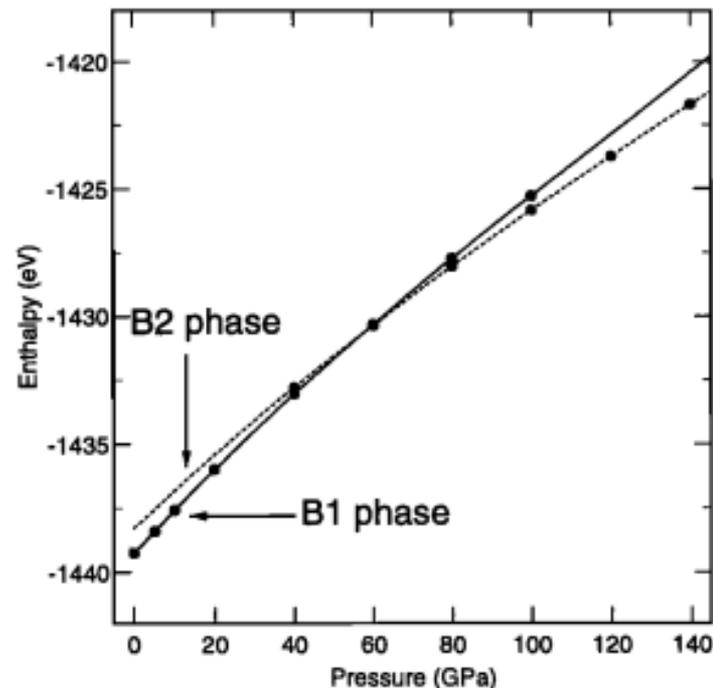


Figure 2. The B1-B2 phase transition in CaO. Symbols represent the calculated zero-temperature free energies (enthalpies) for the NaCl (B1) and CsCl (B2) structures.

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 103, NO. B6, PAGES 12,405-12,411, JUNE 10, 1998

Structure and elasticity of CaO at high pressure // Karki and Crain (Edinburgh)

Free energy comparison suggests that the transition from the low pressure sodium chloride (B1) to the high-pressure cesium chloride (B2) structure in CaO occurs at **58 GPa**, which falls within the experimental range of **53-70 GPa**.

Давайте на пальцах объясним маглам почему MgO и CaO ДОЛЖНЫ перейти в СТ CsCl при высоких давлениях?



ОТВЕТ:

***** ***** *****

Из за сложностей и неоднозначностей с γ был введен (*Лиу*, 1981) более объективный *критерий компактности гетероатомной структуры*, так называемый *индекс упаковки α*

$$V = \alpha R^3$$

V - мольный объем (в $\text{см}^3/\text{моль}$),

R - ближайшее расстояние катион - анион
(в \AA)

- Индекс упаковки является функцией не только КЧ, но в общем случае также функцией отношения периодов вдоль кристаллографических осей, угла между осями и координат атомов в структуре (например, кислородного позиционного параметра для таких кубических структур, как структура шпинели или граната)

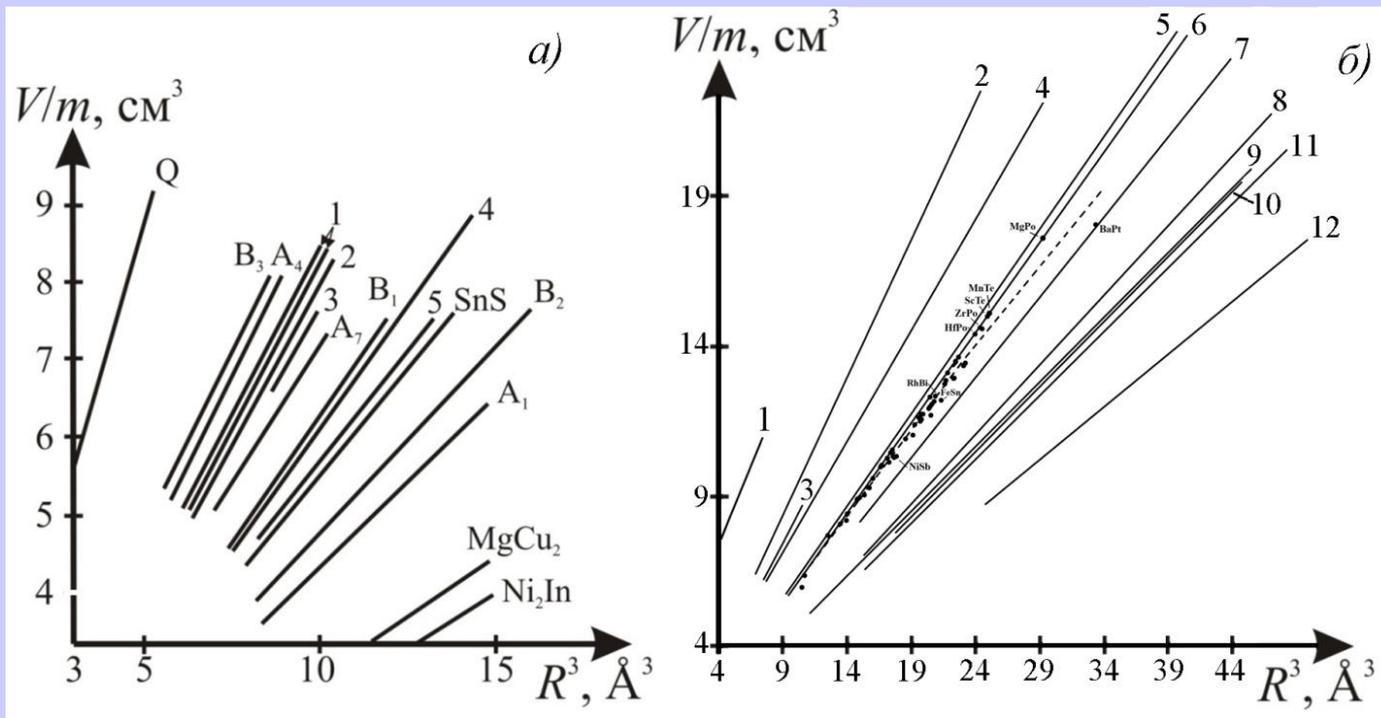
Координационные правила полиморфизма

- Индекс упаковки изменяется от $\sim 0,43$ для наиболее плотно упакованных металлов с кубической гранецентрированной или гексагональной плотной упаковкой до $17,16$ для гораздо более рыхлой молекулярной структуры «сухого льда» CO_2 .
- **Проблема:** для алмаза индекс составляет $0,926$, а для близкородственной ему структуры сфалерита - $1,854$
- По этой причине более удобно использовать **средний атомный индекс упаковки**

Координационные правила полиморфизма

$$\frac{V}{m} = \bar{\alpha} R^3$$

- (m - число атомов в формуле соединения).
- Тогда 0,93 для алмаза и сфалерита
- Подобным образом устраняется слишком большое различие в индексах упаковки между структурами типа NaCl и флюорита CaF₂
- Индексы равны 1,204 и 1,654 соответственно, А средние индексы составляют 0,602 и 0,618, что указывает на их близость в отношении эффективности укладки атомов, в соответствии с близостью средних значений КЧ (6 и 5,3)



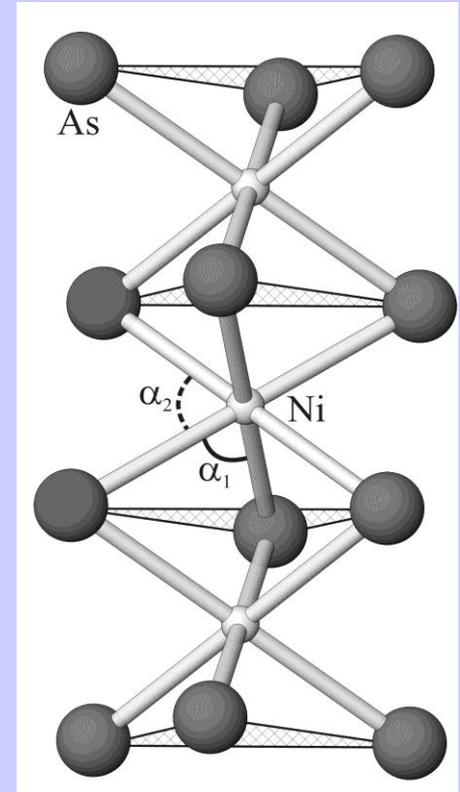
а) Средний атомный индекс упаковки $\bar{\alpha}$ определяемый как угол наклона прямых в координатах $V/m-R^3$, согласно [Урусов и Пущаровский, 1984]:

A1 – структуры с гранецентрированной кубической ячейкой;
 A4 - алмаз; A7 - мышьяк; B1 - NaCl; B2 - CsCl; B3 - сфалерит;
 1 - рутилоподобные структуры; 2 - α -PbO₂; 3 - бадделиит; 4 - флюорит;
 5 - коттунит; Q – кварц;

б) результаты ревизии диаграммы, проведенной в работе [Еремин и др., 2020]:
 1 – кварц, 2 – сфалерит/вюрцит/алмаз, 3 – рутилоподобные структуры, 4 – мышьяк, 5 – флюорит, 6 – NaCl, 7 - α -PbO₂, 8 – CsCl/ α -вольфрам, 9 – магний, 10 – Ni₂In, 11 – медь, 12 – MgCu₂, пунктирная линия – NiAs.

Координационные правила полиморфизма

Обратим также внимание на поведение СТ NiAs, который вообще отсутствует на оригинальном графике работы [Урусов и Пуцаровский, 1984]. В отличие от других структурных типов средний индекс упаковки в данном случае может меняться значительно: $\bar{\alpha}$ (NiAs) охватывает весь диапазон значений от СТ NaCl (0,602) до СТ α -PbO₂ (0,536). Изменение индекса упаковки в данном случае отражает усиление или ослабление металл-металл взаимодействий в октаэдрической колонке



Типовая задача к коллоквиуму

Рассчитайте средний атомный индекс упаковки α для структуры NaCl ($a = 5,64 \text{ \AA}$)

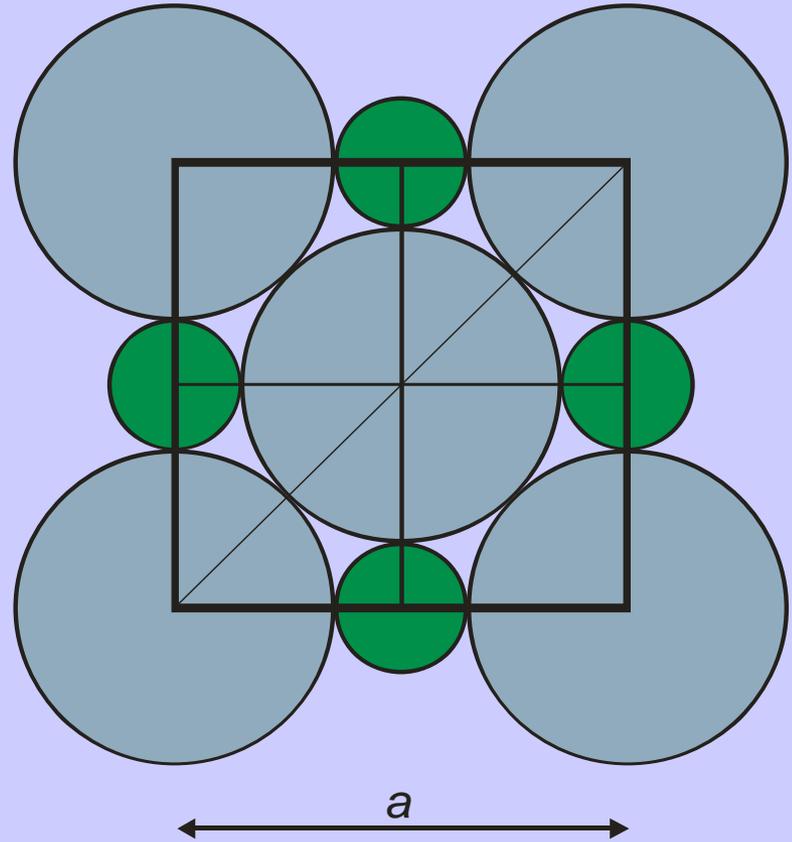
Решение:
$$\frac{V}{m} = \bar{\alpha} R^3$$

1) Вспоминаем, что V - мольный объем (**в см³/моль!**), R - ближайшее расстояние катион – анион **в ангстремах!** $m = 2$ для данной формулы (NaCl)

2) Считаем мольный объем

Z=	4	
V (Å)=	179,406	a**3 - объем ячейки
	44,851	a**3 на ф единицу
	1E-24	перех коэф из Å **3 в см**3
	0,6022	перех коэф из Å**3 на ф/ ед в см**3 на моль
итого объем 1 моля NaCl = 27,00959 см**3/моль		

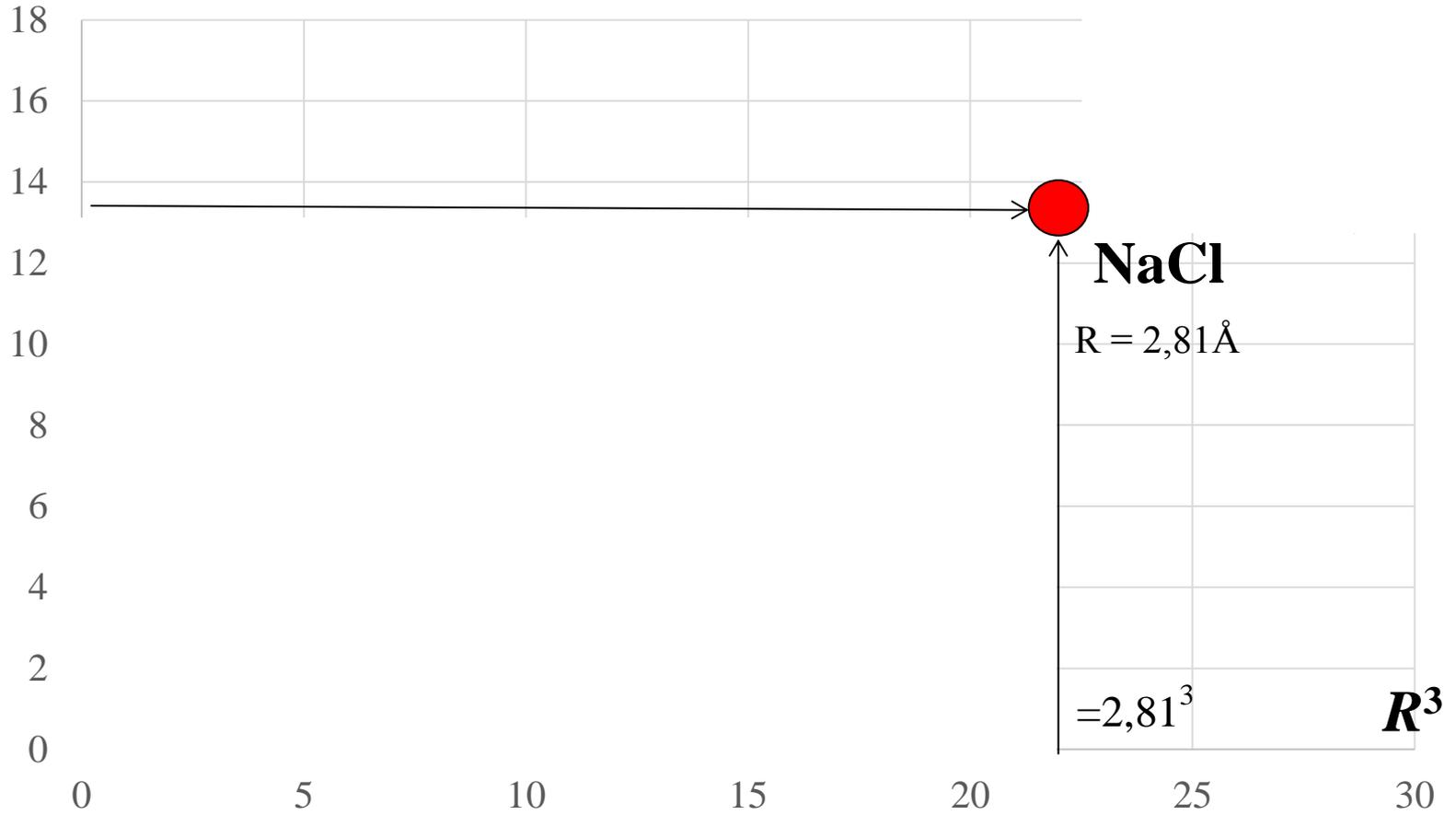
3) Определяем $R = a/2 = 2,82 \text{ \AA}$
 4) Подставляем в уравнение и получаем, $\alpha = 1,2044$



T.O. α сред. = 0,6022

V/m

$\bar{\alpha}$



Типовая задача к коллоквиуму

Рассчитайте средний атомный индекс упаковки α для структуры MgO ($a = 4,22 \text{ \AA}$)

Решение:
$$\frac{V}{m} = \bar{\alpha} R^3$$

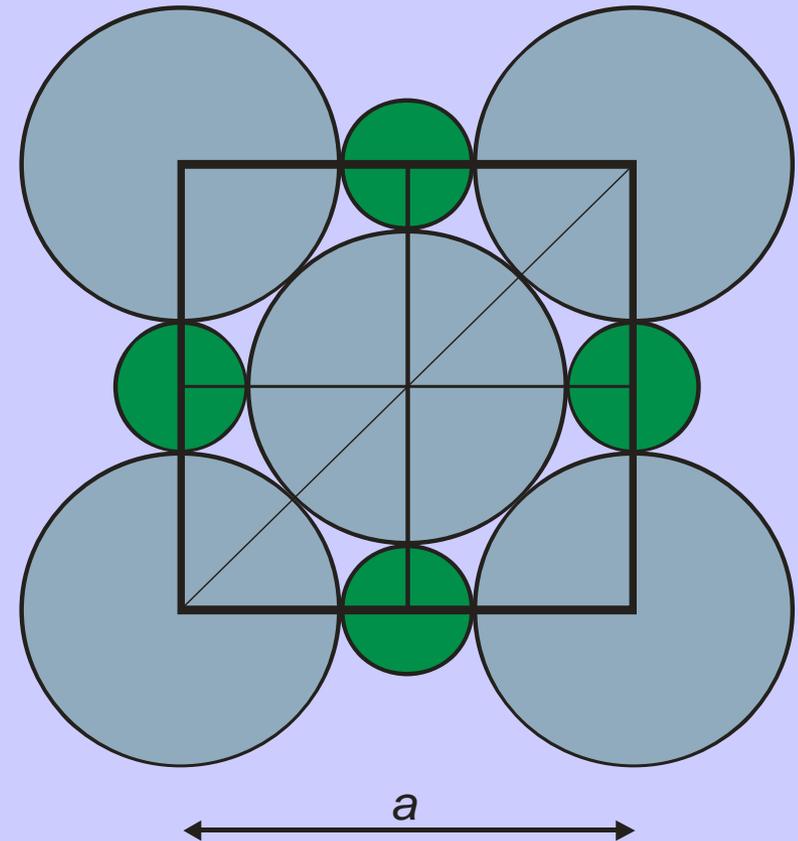
1) Вспоминаем, что V - мольный объем (**в см³/моль!**), R - ближайшее расстояние катион – анион **в ангстремах!** $m=2$ для данной формулы (MgO)

2) Считаем мольный объем

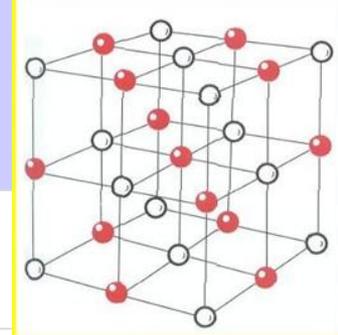
Z=	4	
V (Å)=	75,15145	ячейки
	18,78786	а**3 на ф единицу
	1E-24	перех коэф из Å **3 в см**3
	0,6022	перех коэф из Å**3 на ф/ ед в см**3 на моль
итого объем 1 моля MgO =		11,314 см**3/моль

3) Определяем $R = a/2 = 2,11 \text{ \AA}$

4) Подставляем в уравнение и получаем,
 $\alpha = 1,2044$

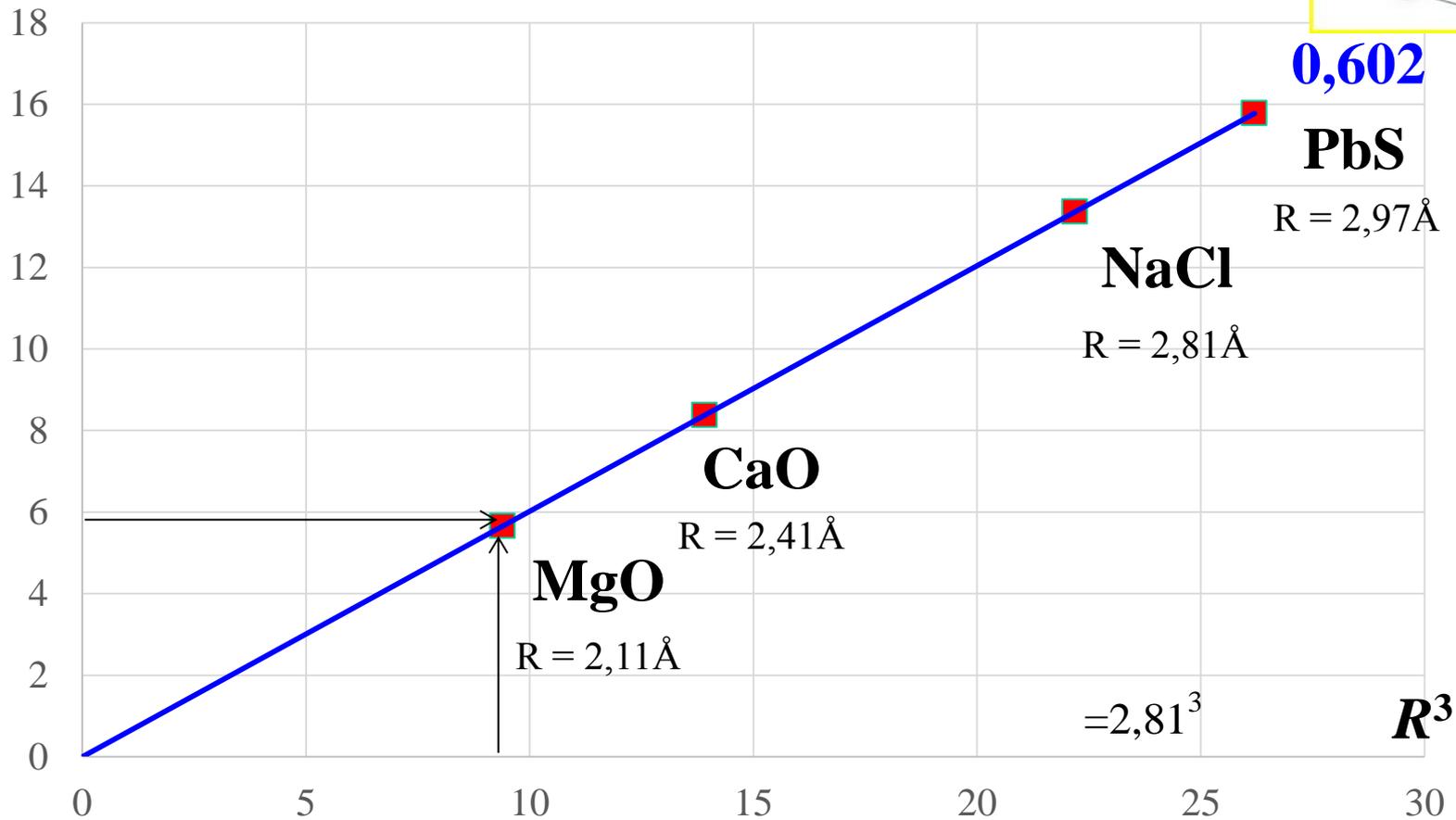


Т.О. α сред. = 0,6022



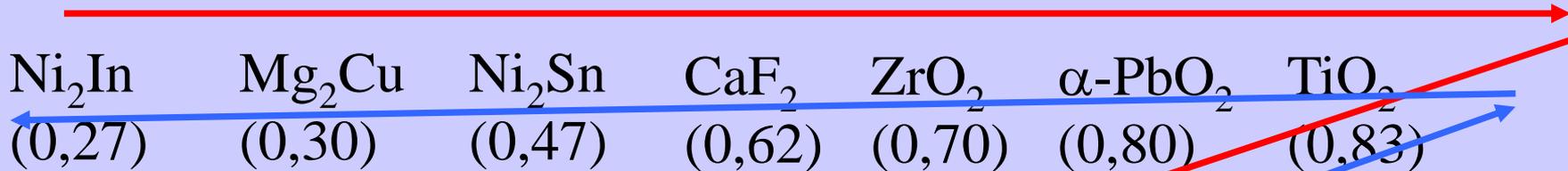
V/m

$\bar{\alpha}$



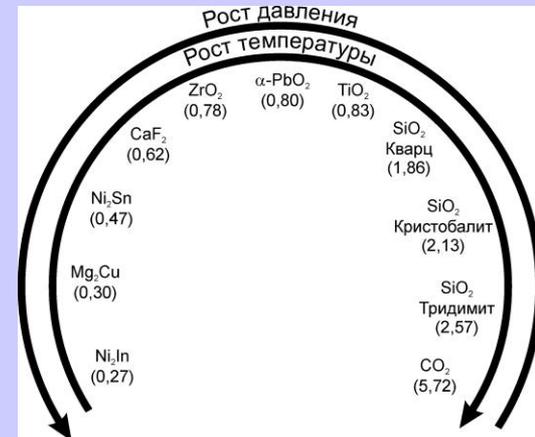
Координационные правила полиморфизма

Знание индекса упаковки позволяет правильно расположить структуры в некотором морфотропном ряду соединений и *использовать его для анализа «автоморфотропии» - полиморфизма*. Например, для MX_2 можно построить следующий морфотропный ряд

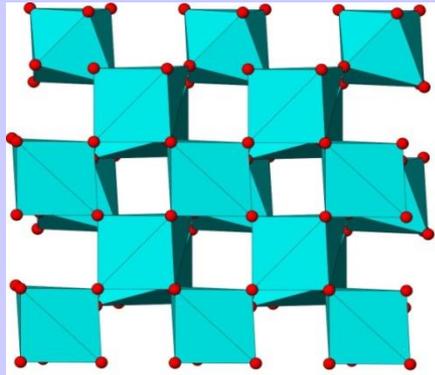


Рост температуры

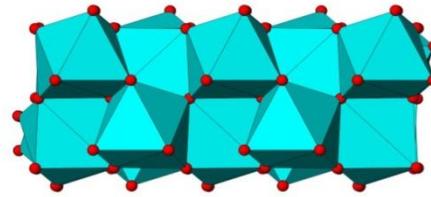
Рост давления



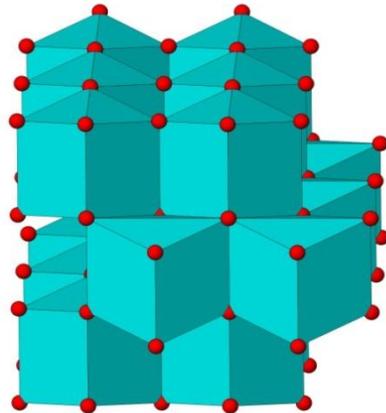
Безусловно, для каждого конкретно выбранного MX_2 соединения не реализуются (и не могут реализоваться) все представленные на диаграмме модификации одна за другой. Более того, многие MX_2 фазы дополнительно кристаллизуются в достаточно специфических структурных типах, не приведенных на диаграмме. Одни химические соединения бедны на фазовые переходы в доступном для исследования P - T диапазоне, другие, наоборот, необычайно богаты. К последним стоит отнести диоксид циркония ZrO_2 , который обладает большим количеством (по крайней мере, семью) изученными полиморфными модификациями



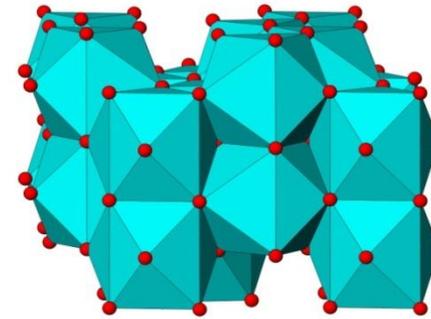
КЧ=7



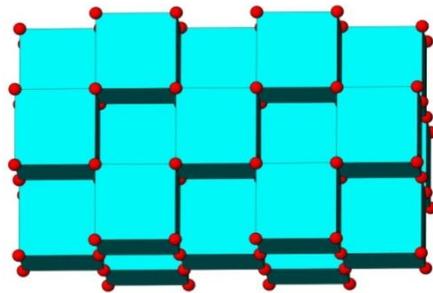
КЧ=7 bca



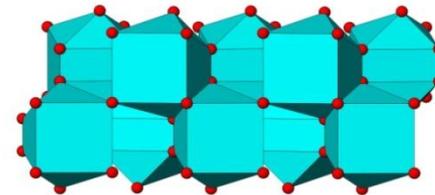
КЧ=8



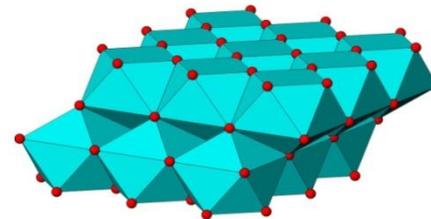
КЧ=9 коттунит



КЧ=8



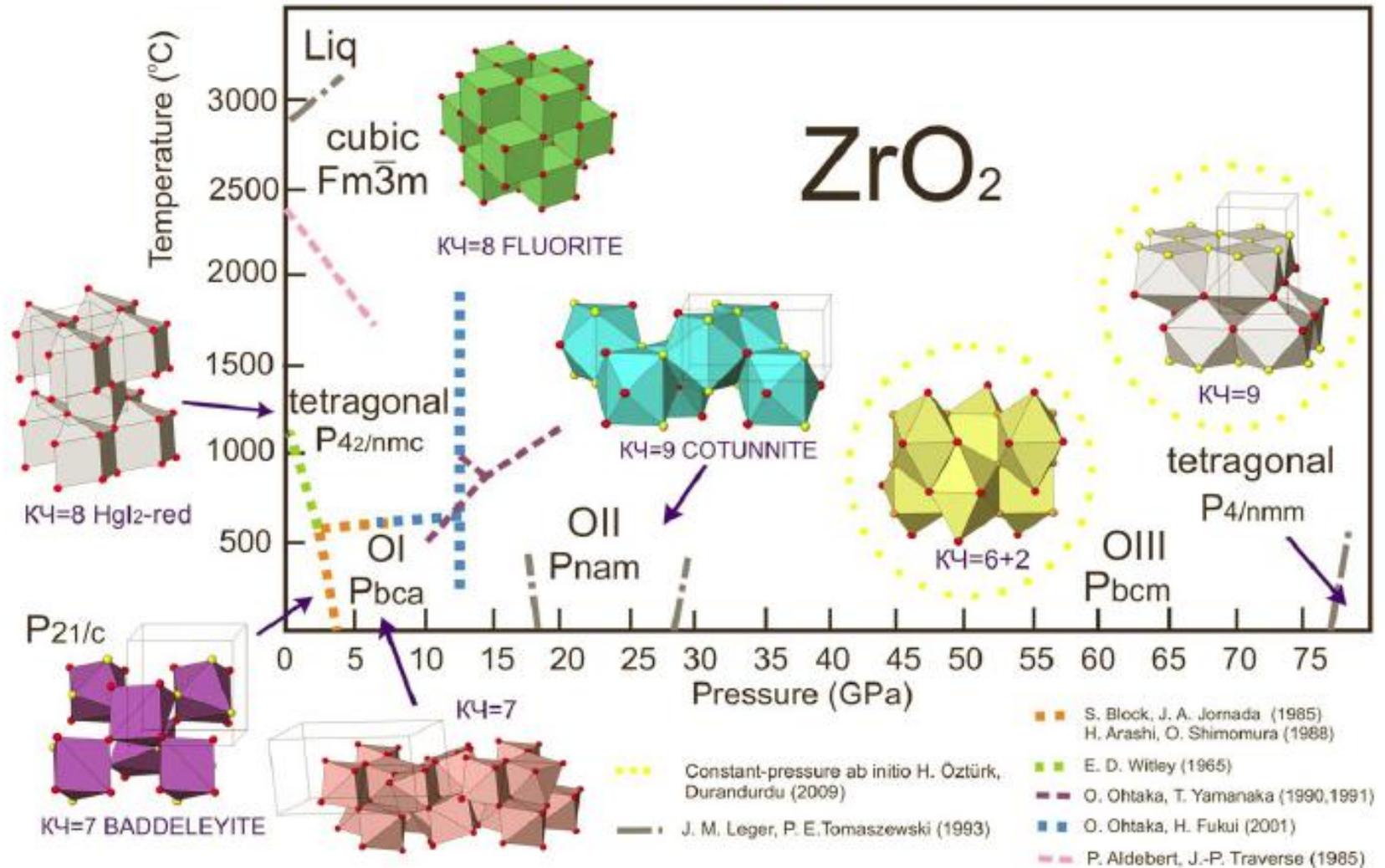
КЧ=10 bcm



КЧ=9 тетр

Координационные правила полиморфизма

Pressure-temperature phase diagram of Zirconium dioxide



Кстати, на экзамене есть и такие вопросы в билетах

- Полиморфные модификации SiO_2
- Полиморфные модификации ZrO_2

Связь термодинамических функций с полиморфизмом

• Очевидно, наиболее устойчивой при данных термодинамических условиях является та полиморфная модификация вещества, которая обладает минимальной *свободной энергией Гиббса*.

• В точке равновесия у двух полиморфные модификации свободные энергии равны:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P)$$

• Для области давлений, близких к атмосферному, можно пренебречь изменением энергии за счет изменения объема, и условием равновесия становится равенство *свободных энергий Гельмгольца* :

$$F_1(T) = F_2(T) \qquad E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2$$

$$\Delta E - T\Delta S = 0$$

Связь термодинамических ф-ций с полиморфизмом

- При абсолютном нуле устойчива полиморфная форма с наименьшей внутренней энергией.
- При повышении температуры может сделаться более стабильной модификация с более *высокой энтропией*. Это произойдет при температуре перехода T_{tr} , когда

$$\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr} (S_2 - S_1) = T_{tr} \Delta S$$

- Отсюда следует, что для всех превращений, которые совершаются при росте T

$$\Delta E \quad \Delta S$$

- *имеют положительные значения*. Другими словами, в соответствии с принципом Ле-шателье *фазовые превращения при повышении температуры должны сопровождаться поглощением тепла*.
- Это означает, что структурная перестройка проходит таким образом, чтобы новообразованная структура допускала тепловые колебания атомов с большей энергией при меньшем напряжении связей.

Связь термодинамических функций с полиморфизмом

• Это осуществляется при увеличении объема кристалла и часто сопровождается уменьшением КЧ. Типичный пример дает CsCl (8:8), который при нагревании до 450° С переходит в структуру типа NaCl (6:6) с увеличением объема на 8,85 см³/моль (~17%), возрастанием энтропии на 1,06±0,04 э.е.[1] и поглощением тепла около 700 кал/моль.

[1] Энтропийная единица - кал/моль-град.

• При **высоком давлении** равенство свободных энергий полиморфных модификаций представляется в виде:

$$\Delta E_{tr} - T_{tr} \Delta S_{tr} + P_{tr} \Delta V_{tr} = 0$$

• Эти превращения всегда связаны с **уменьшением объема** фазы высокого давления

$$\Delta V_{tr} < 0$$

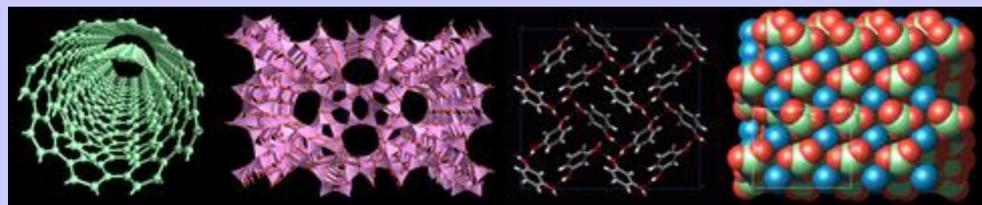
Связь термодинамических ф-ций с полиморфизмом

$$\Delta E_{tr} - T_{tr} \Delta S_{tr} + P_{tr} \Delta V_{tr} = 0$$

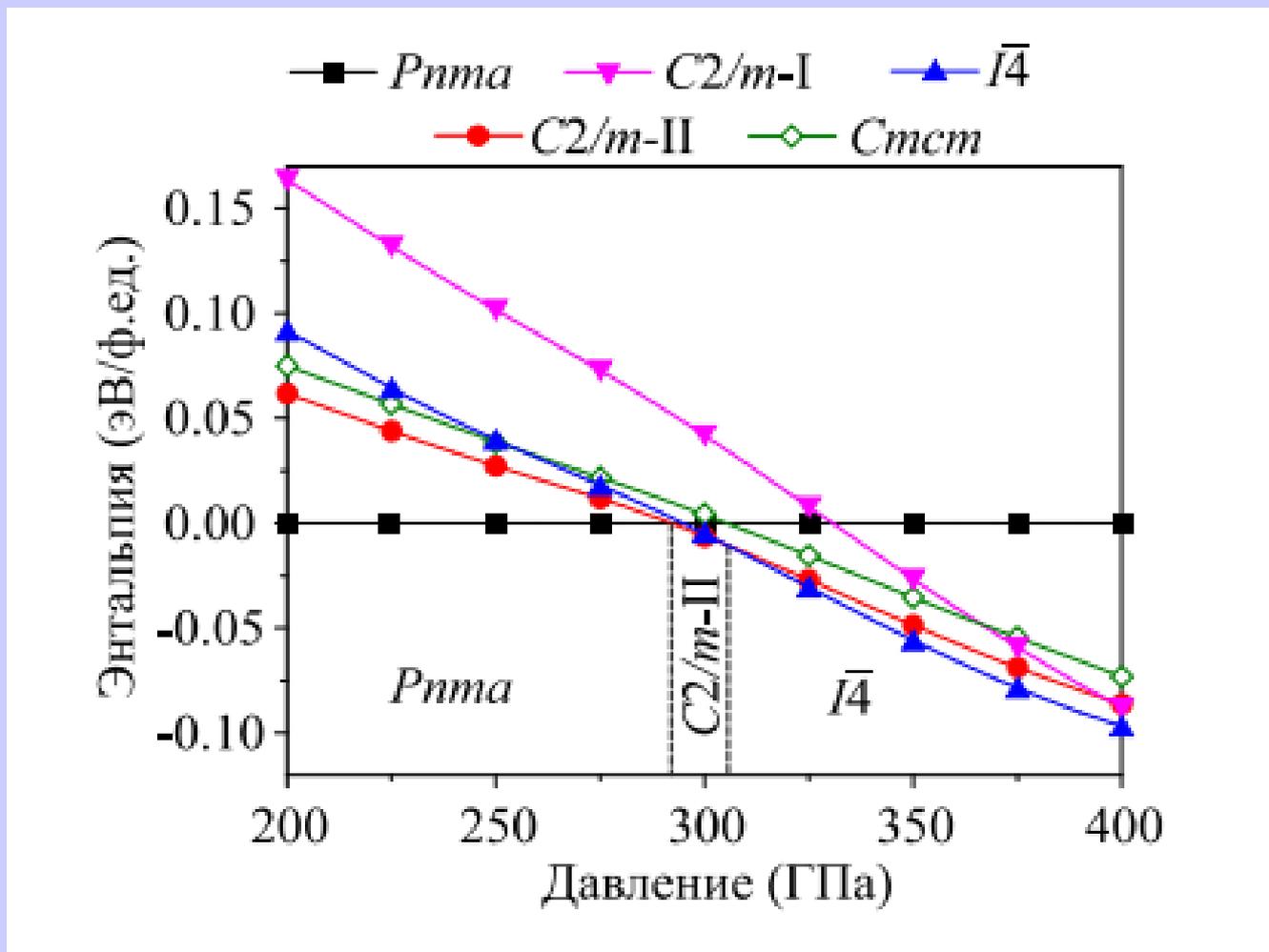
- Оно должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) снижением энтропии.
- Сжатие приводит к более высокой координации в первой или более далеких координационных сферах.
- Понижение энтропии связано с уменьшением объема (сокращением свободы колебаний атомов) и частично с повышением степени упорядоченности структуры.

Теоретическое предсказание полиморфных переходов

- Предсказание изменений термодинамических свойств при полиморфном переходе представляет трудную задачу, поскольку эти **изменения оказываются малой разностью двух больших чисел.**
- Например, энергия решетки α -CsCl 155,4 ккал/моль, а β -CsCl - 154,7 ккал/моль. Поэтому обычные методы расчета энергий сцепления атомов, не обеспечивают, необходимой точности оценок полиморфного перехода.
- Однако в последние десятилетия разработаны специальные методы теоретического предсказания кристаллических структур и свойств, которые позволяют успешно решить эту задачу
- *ab-initio* и **атомистическое моделирование.**

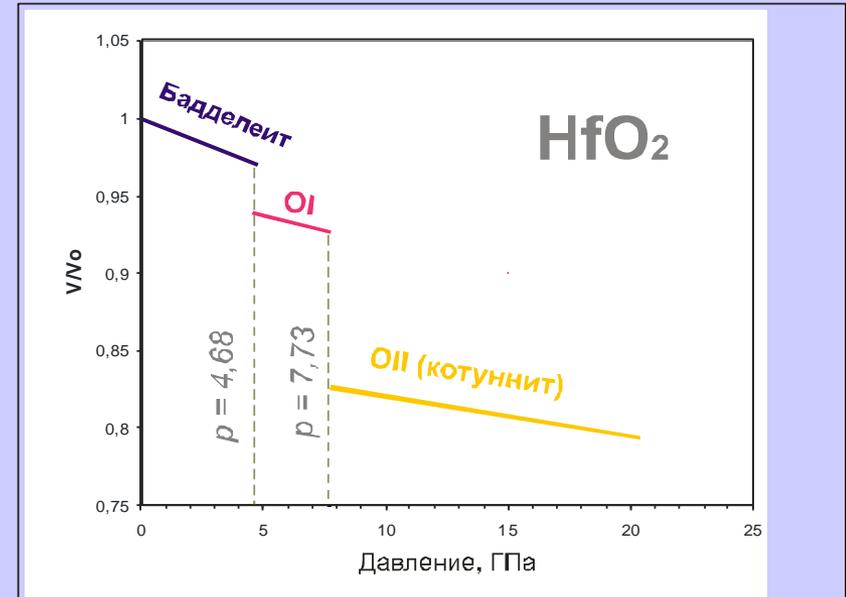
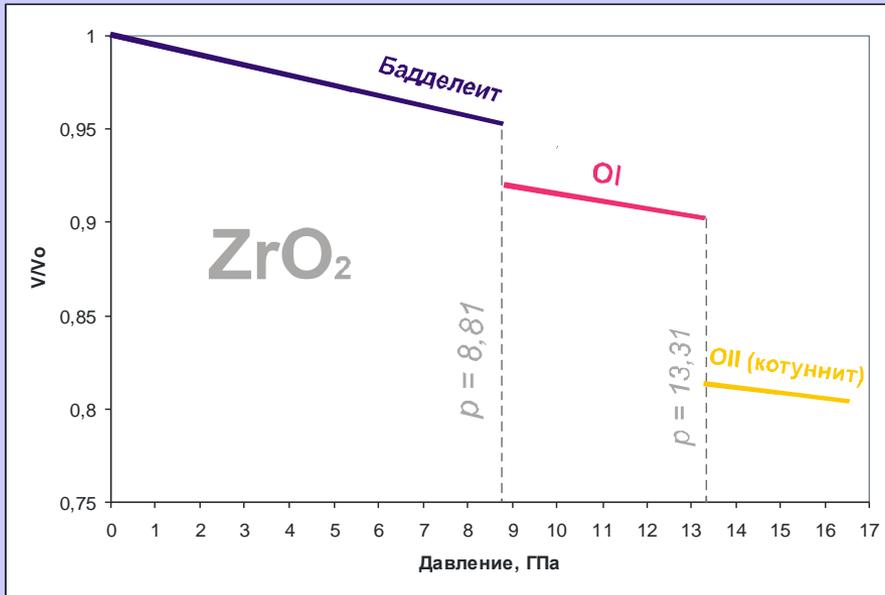


Разница между энергиями модификаций – сотые доли эВ! (единицы КДж на атом)



Зависимость энтальпии от давления модификаций Fe_3C
(Сагатов, 2022)

Уравнения состояния

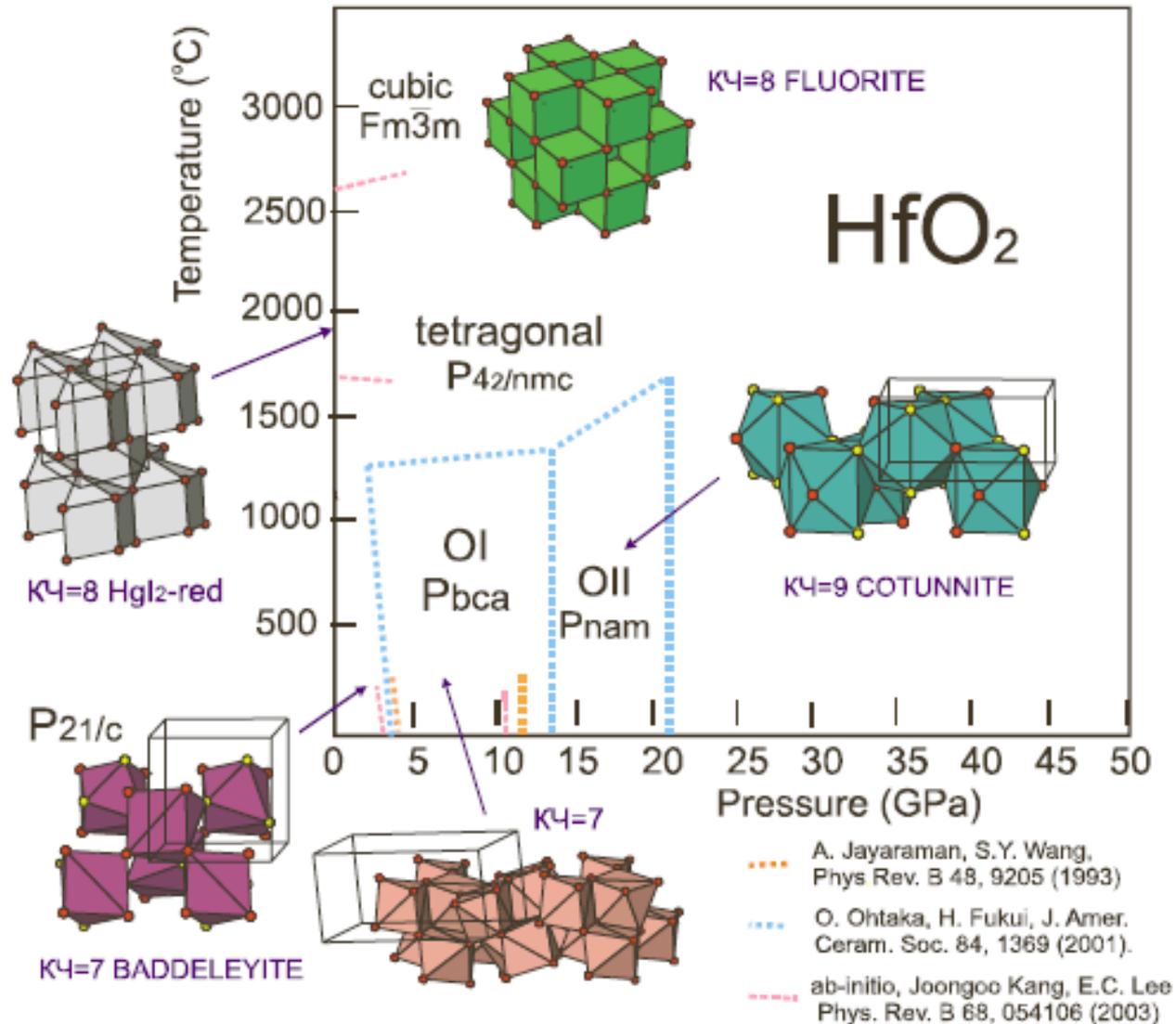


Изменение объёма элементарных ячеек HfO_2 и ZrO_2 , нормированных к объёму ячейки равновесной моноклинной фазы, полученные в результате проведённых квантово-механических расчётов



Координационные правила полиморфизма

Фазовая диаграмма HfO_2



А если составы меняются?

Для определения энергетической стабильности структур в бинарной системе X–Y используется концепция выпуклой оболочки (англ. - *convex hull*). Для ее построения рассчитываются энтальпии образования возможных структур в системе X–Y по формуле

$$\Delta H(X_m Y_n) = \frac{H(X_m Y_n) - [mH(X) + nH(Y)]}{m + n},$$

где m и n – количество атомов, H – энтальпия каждого соединения, а ΔH – энтальпия образования, приходящаяся на один атом. Полученные ΔH всех структур наносятся на диаграмму « ΔH –мольная доля Y» с последующим построением *convex hull*.

Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура устойчива по отношению к распаду на составляющие элементы X и Y, хотя она может быть нестабильной по отношению к распаду на изохимическую смесь двух других соединений. Термодинамически устойчивы только структуры, находящиеся на выпуклой оболочке

А если составы меняются?

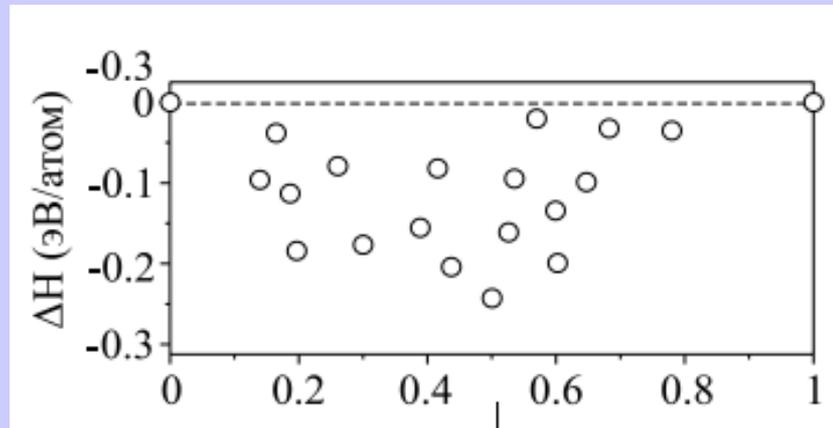
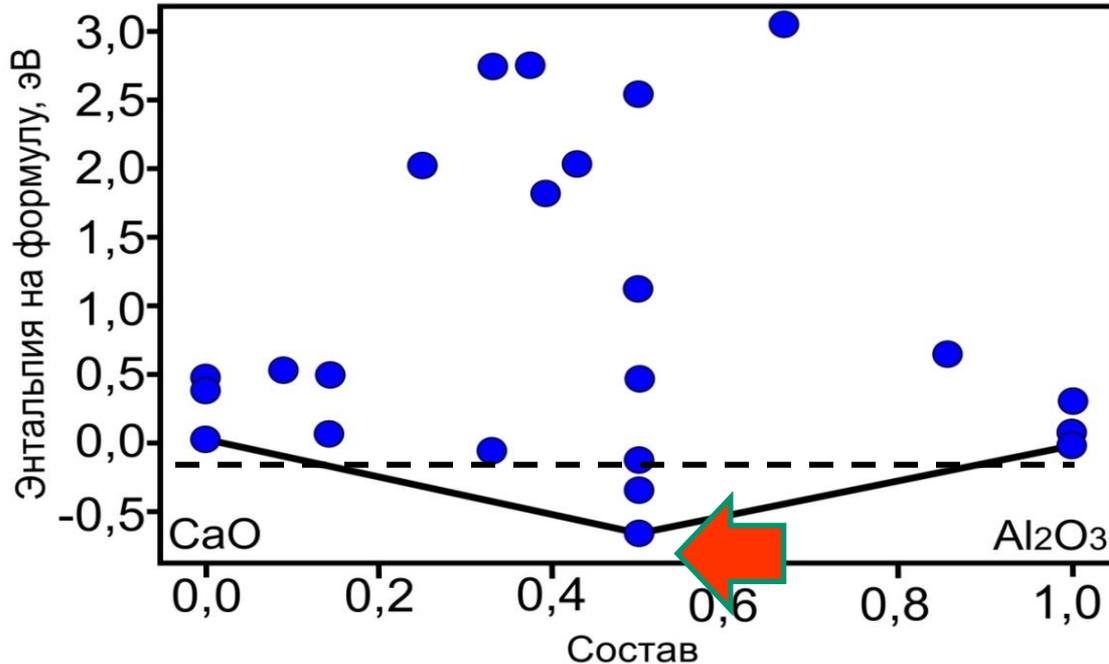


Иллюстрация метода *convex hull* для бинарной системы.
Синими квадратами обозначены энергетически выгодные структуры, красные пустые треугольники – энергетически невыгодные (метастабильные) структуры

Демонстрация правила парсимонии при построении энергетической выпуклой оболочки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Энтальпии образования стабильных модификаций CaO и Al_2O_3 на диаграмме равны 0.

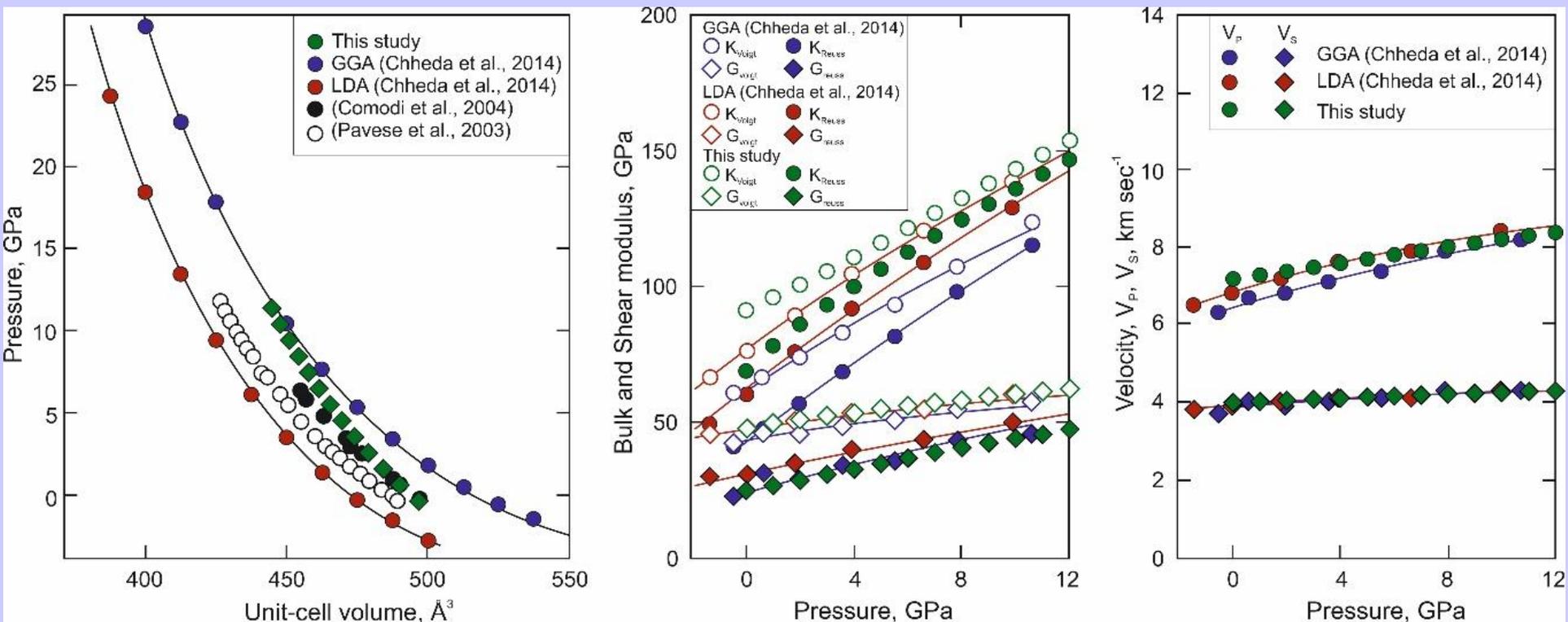
Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура промежуточного состава устойчива по отношению к распаду на составляющие крайние миналы. Термодинамически устойчивыми будут структуры, находящиеся на нижней сплошной линии.

Выпуклая энергетическая оболочка (100 ГПа)



Как показано в [Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. (2022) Phys. Chem. Minerals, V.49, P. 44] при различных давлениях самой энергетически выгодной стабильно оказывается структура с соотношением компонентов 1:1.

Уравнения состояния



Изменение объёма элементарной ячейки, модулей упругости и акустических скоростей для флогопита

(Бенделиани, Еремин, Бобров

[Mechanisms and conditions of Ti and Cr incorporation in mantle phlogopite: the results of atomistic simulation | SpringerLink](#))

В следующий раз
«Правдивое путешествие к центру
Земли»

