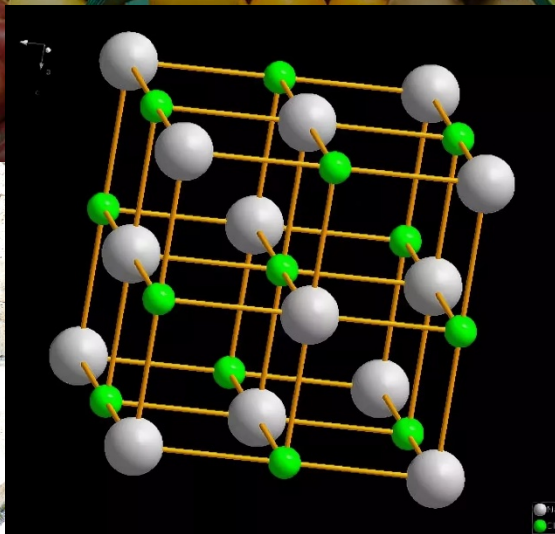
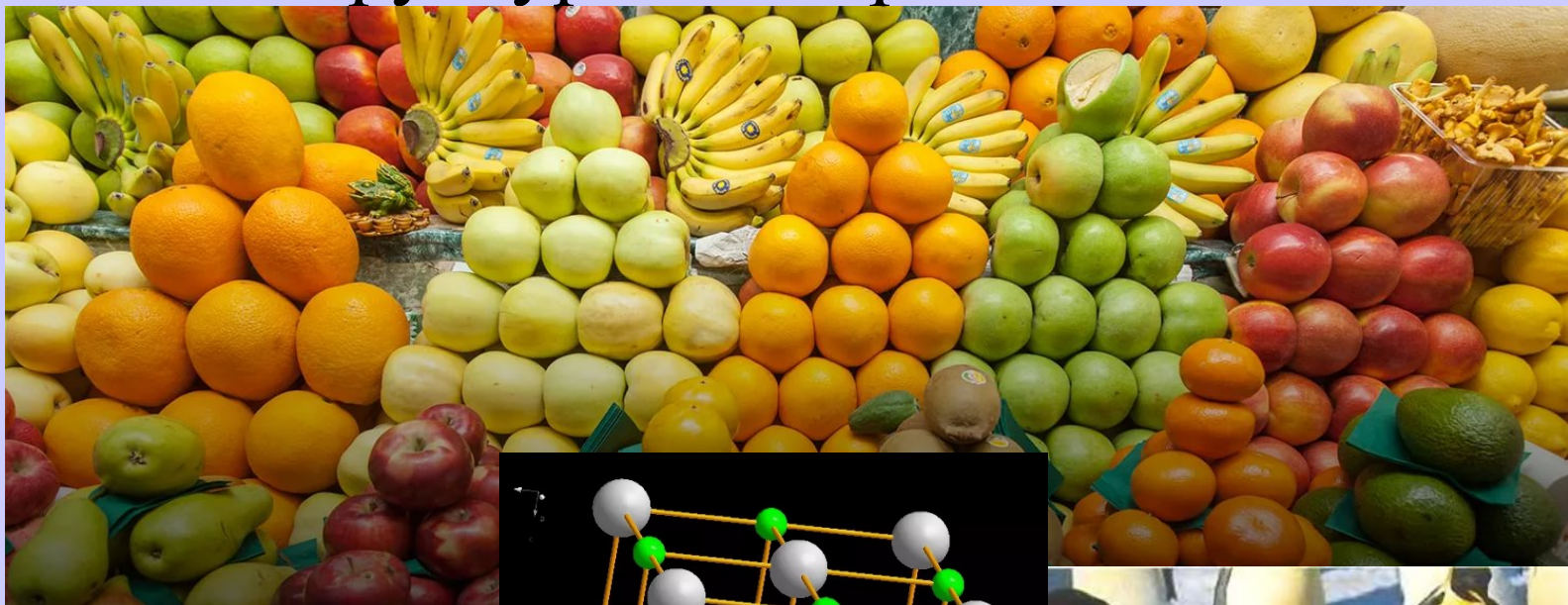


ЛЕКЦИЯ 4

Плотнейшие упаковки

Что общего между пушечными ядрами, фруктами, пингвинами, кристаллической структурой поваренной соли?

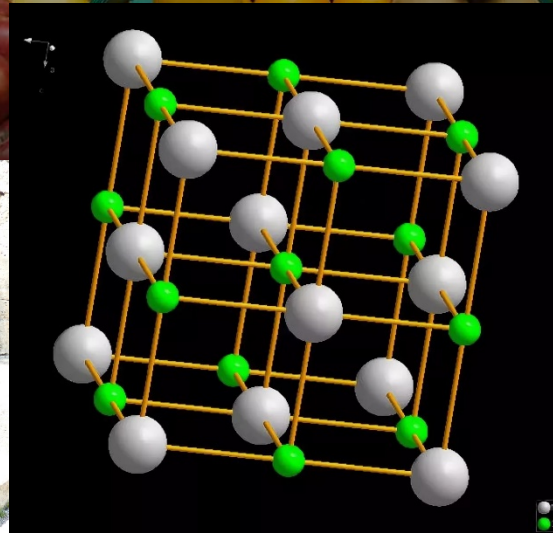
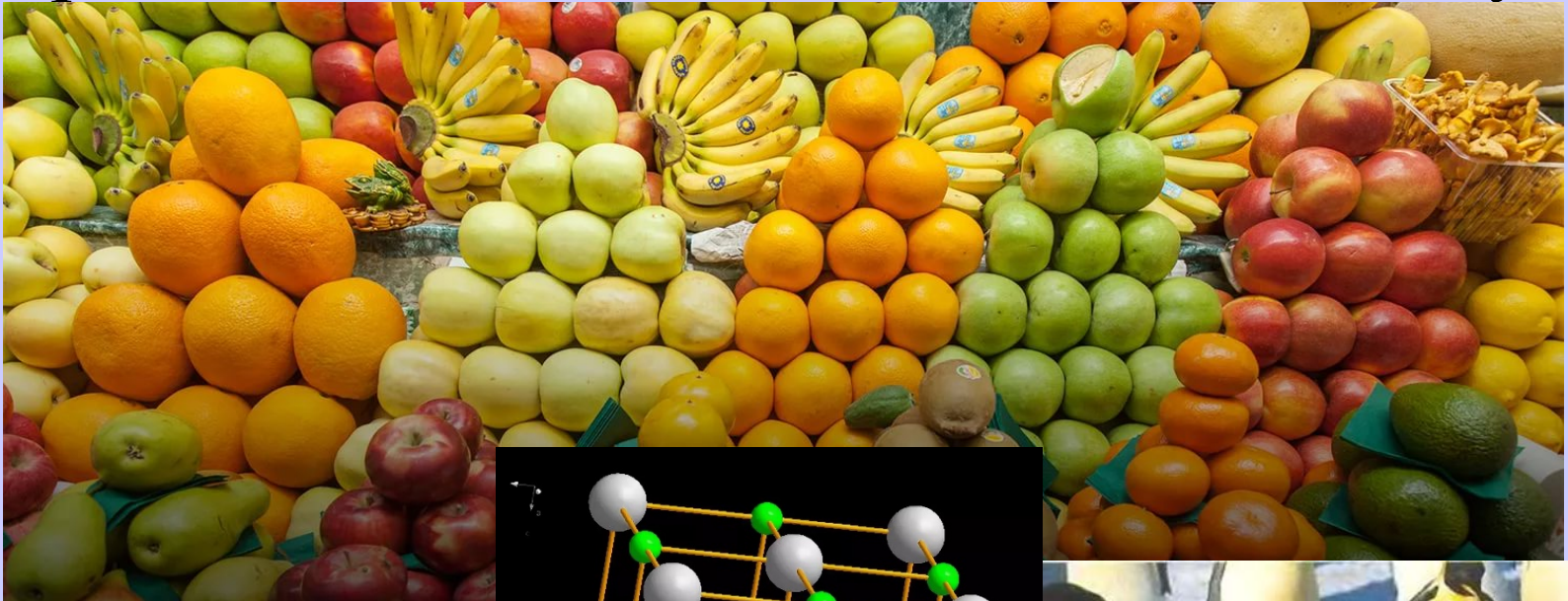


Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неперемнное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.

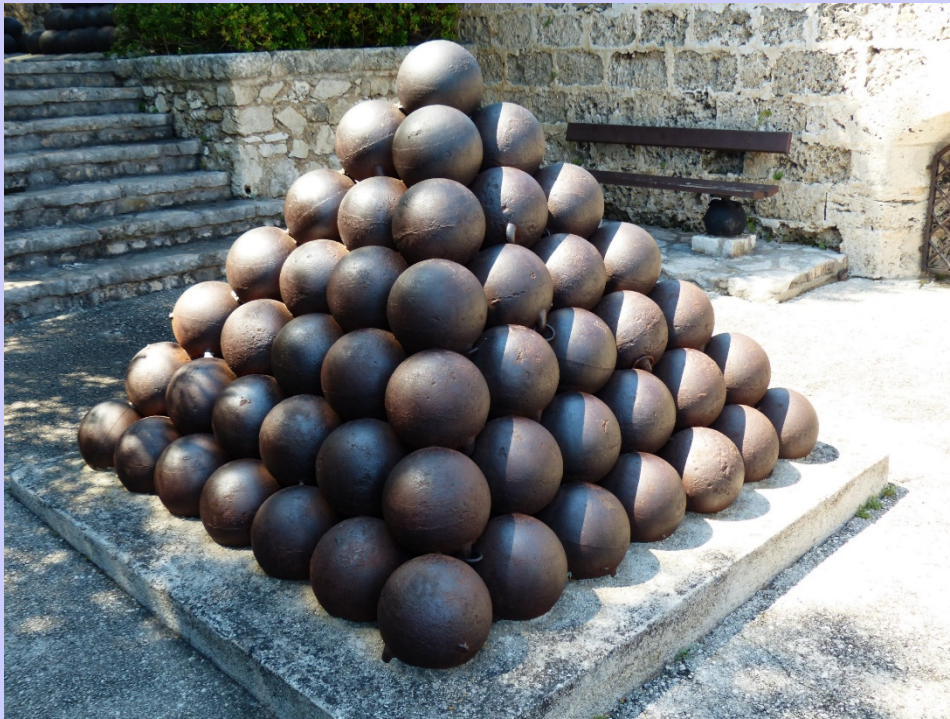
**Атомы в кристалле стремятся
расположиться
НАИБОЛЕЕ СИММЕТРИЧНО**

А еще - НАИБОЛЕЕ ПЛОТНО

Пушечные ядра, фрукты на прилавке, пингвины и атомы (ионы хлора) в галите располагаются наиболее плотно. Почему?



Теория плотнейших упаковок



*Максимально
возможный процент
заполнения
пространства
жесткими сферами
одинакового размера
74.05%*

Способ плотнейшей укладки сферических предметов с давних пор был известен любому лавочнику или пирату

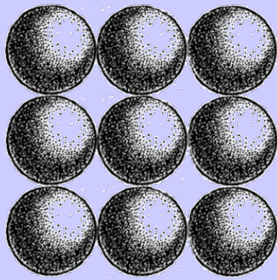


Как же устроены плотнейшие упаковки?

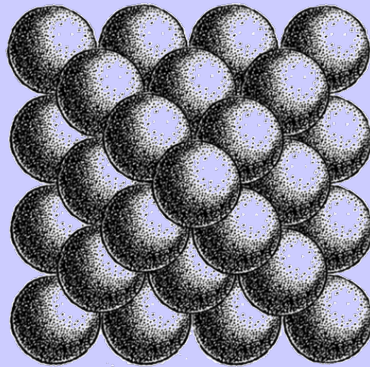


Теория плотнейших упаковок

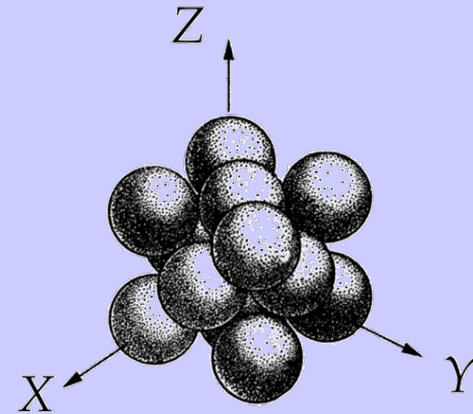
Первой исторически была открыта плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:



*изолированный
квадратный
шаровой слой*

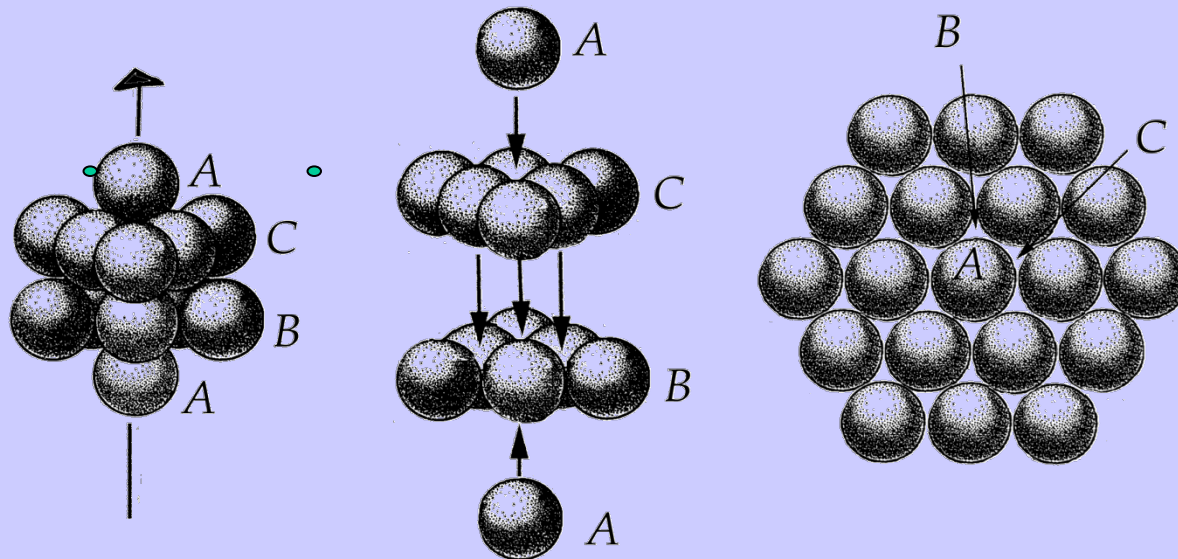


*квадратные слои
образуют плотнейшую
упаковку*

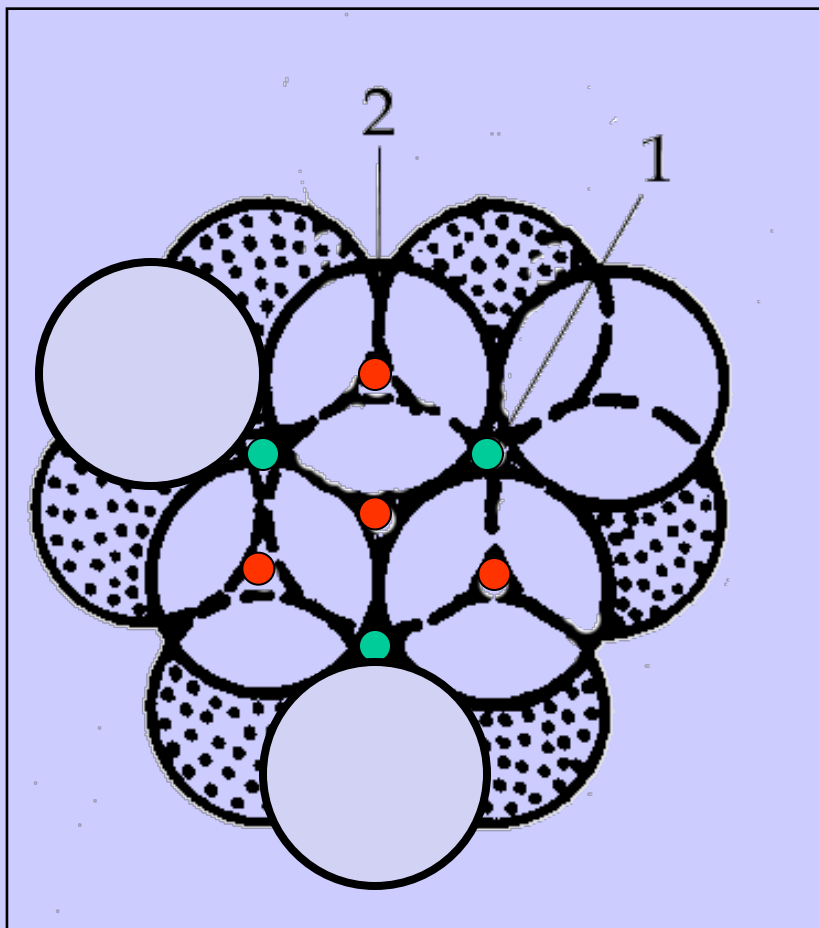


*шары плотнейшей
упаковки служат
узлами кубической
гранецентрированной
(F) решетки Браве*

**Разделение плотнейшей укладки шаров (*a*) на
плотнейшие слои (*б*), перпендикулярные
оси 3-го порядка гексагональной симметрии.**



В изолированном плотнейшем слое (*в*) каждый шар (*A*) окружен шестью лунками (*B* и *C*), а так как каждая лунка образована тремя шарами, то соотношение шаров и лунок 1 : 2

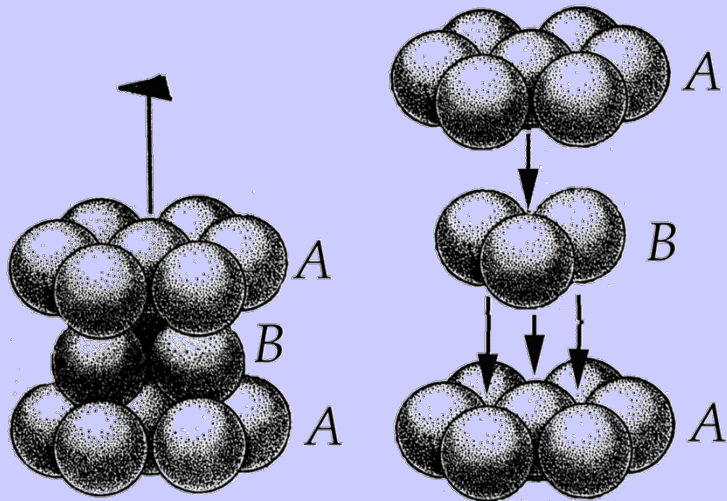


Шары 2-го слоя заполняют
лишь половину лунок
предыдущего
плотнупакованного слоя.
При этом образуется два
вида лунок: половина
сквозных (1) и половина
несквозных (2)

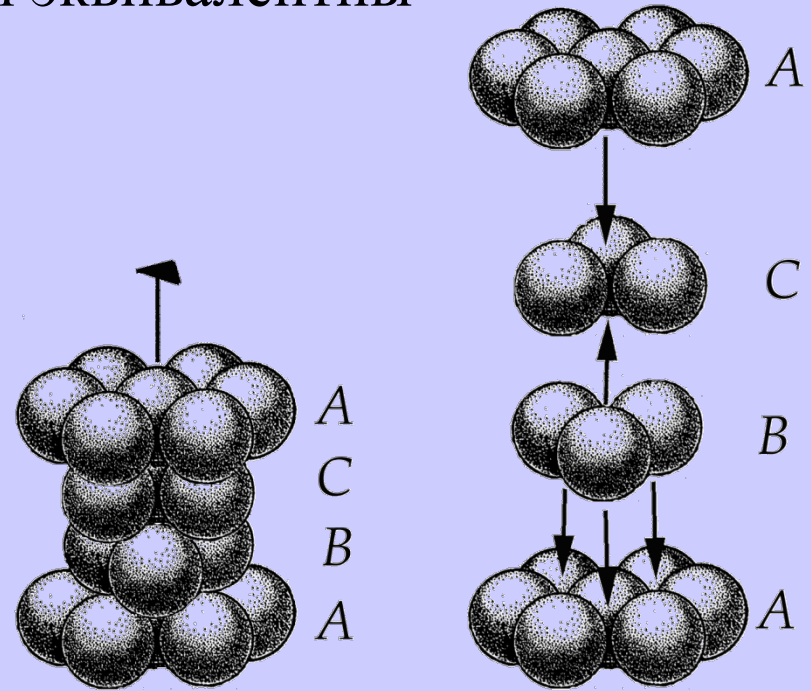


Типы плотнейших упаковок

Существует две гомогенные плотнейшие упаковки, в которых все шарики эквивалентны



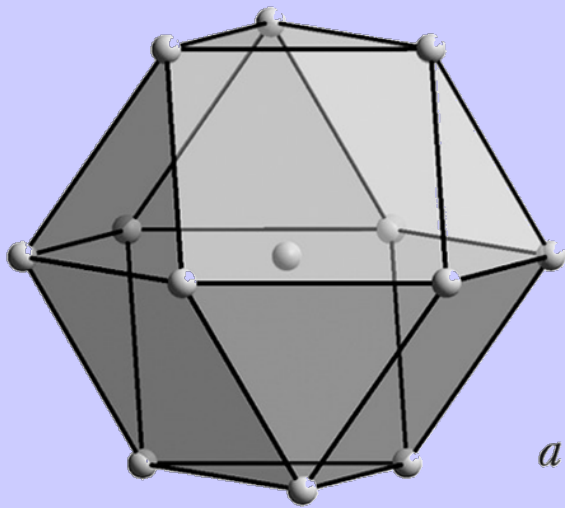
Двухслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка – *AB AB AB*



Трехслойная (кубическая) плотнейшая упаковка – *ABC ABC*

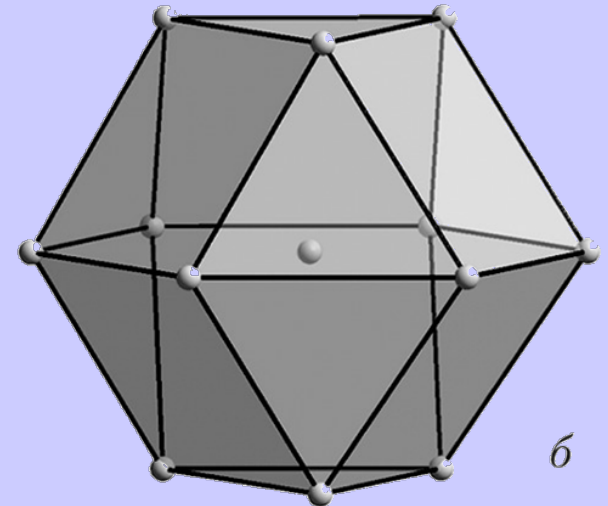
Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:

- КЧ* любого шара, слагающего плотнейшую упаковку = **12**, расстояния между шарами в слое и между слоев одинаковы, коэффициент заполнения пространства = **74,05 %**



a

архимедов кубооктаэдр



б

гексагональный аналог

В трехслойной плотнейшей упаковке встречается архимедов кубооктаэдр, в гексагональной – гексагональный аналог, в многослойных плотнейших упаковках – и тот, и другой

- Различные комбинации трех слоев (*A*, *B* и *C*) позволяют получить бесконечное множество многослойных упаковок:
 - ... *AB AB AB* ... 2-слойная упаковка гексагональной симметрии
 - ... *ABC ABC* ... 3-слойная упаковка кубической симметрии
 - ... *ABAC ABAC* ... 4-слойная упаковка гексагональной симметрии
 - ... *ABCACB* ... 6-слойная упаковка гексагональной симметрии
- Симметрия всех полученных упаковок описывается в рамках 2 сингоний (нужна ось 3-его порядка): гексагональная и кубическая (причем для последней обязательно нужна *F*-решетка!).

**Можно получить несколько деформированные ПУ
и в других сингониях
(тетрагональной – например рутил,
ромбической – например марказит)**

Характеристики плотнейших упаковок любой слоиности:

Плотнейшие упаковки можно предположить в структурах в которых атомы с достаточно хорошей степенью приближения можно аппроксимировать сферами:

- 1) структуры простых веществ с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур **металлов** и **благородных газов**;
- 2) структуры соединения с преимущественно ионным типом, металлическим или ионным типом связи

Mg, He – двухслойная плотнейшая упаковка,
Cu, Ar – трехслойная плотнейшая упаковка,
La – четырехслойная плотнейшая упаковка,
Sm – девятислойная плотнейшая упаковка,

Л. Полинг предложил ввести особое обозначение для гексагональных (*h*) и кубических слоев (*c*). В отличие от позиционной символики, использующей буквы А, В и С, такой подход характеризует геометрические характеристики слоя.

Справедливости ради нужно отметить, что независимо от Полинга подобные обозначения использовали Уайкофф, Ягодзински, Германн и Эвальд. В русской литературе с легкой руки Н.В.Белова гексагональные и кубические слои обозначаются буквами *г* и *к* соответственно.

Поэтому в дальнейшем, может и не совсем оправданно, этот способ мы будем называть **символикой Полинга-Белова**.

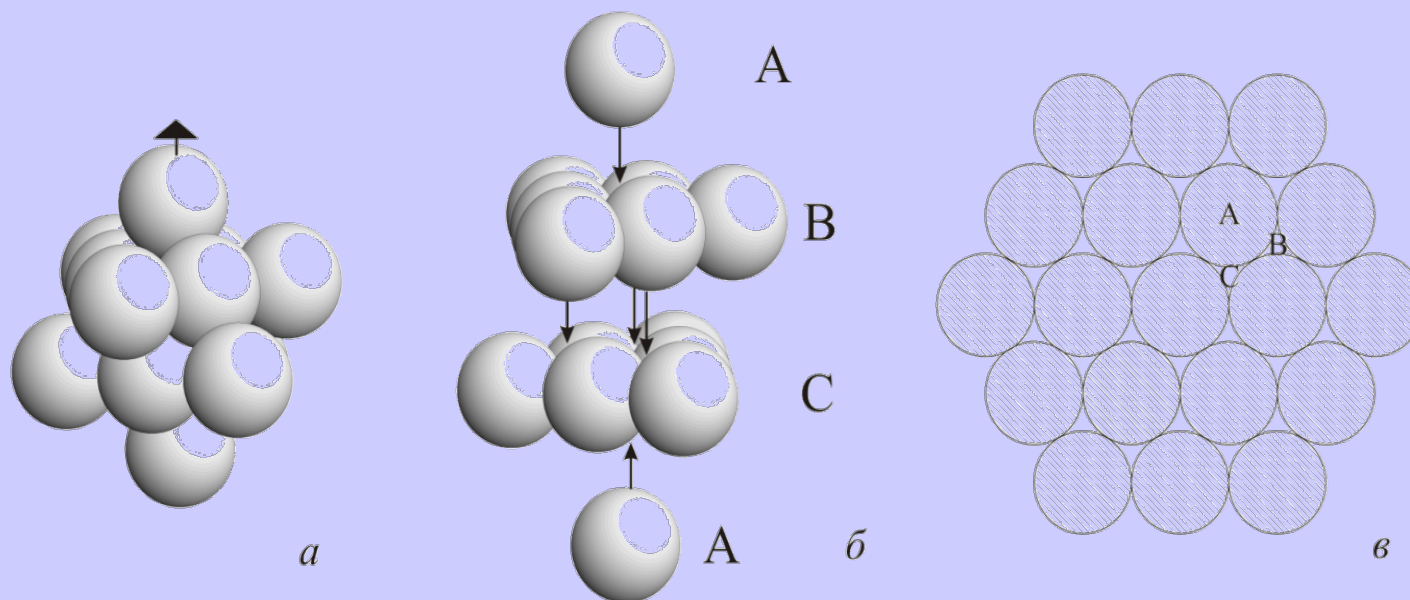
Четырехслойную упаковку ...*гкгк*... можно получить укладкой первых трех слоев шаров по «кубическому» закону, а четвертый уложить таким образом, чтобы он повторял второй. Ее часто называют «топазовой», так как впервые она была открыта в структуре этого минерала. Заметим, что более компактно последовательность «*гкгк*» можно записать как $(гк)_2$, подчеркивая этим, что в элементарной ячейке существует внутренний период.

Пятислойную упаковку можно получить, наложив первые три слоя по кубическому закону, а последующие два - по гексагональному. Очевидно, что плотность заполнения пространства от этого никак не меняется, а число разнообразных случаев, отличающихся друг от друга, будет закономерно увеличиваться с ростом периода упаковки.

Существует две различные шестислойные упаковки:

...АВСАСВ... и ...АВАВАС...

Символика Жданова

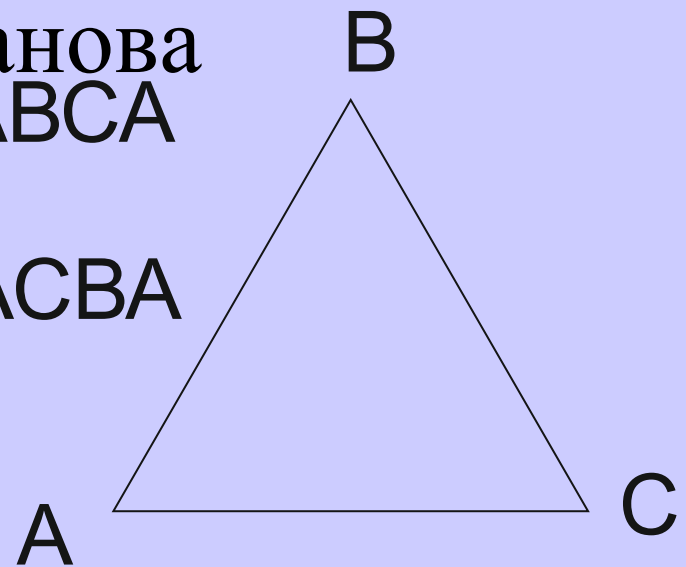


Последовательные переходы $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ связаны друг с другом трансляциями $T_+(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$, соответственно обратные переходы $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ подчиняются трансляции $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ или $(-2/3 \ -1/3 \ -1/3)$, то есть T_- .

Символика Жданова

↻ ABCA

↻ ACBA



Цифрой в символике Жданова обозначено число последовательно реализованных «положительных» или «отрицательных» трансляций.

Например,

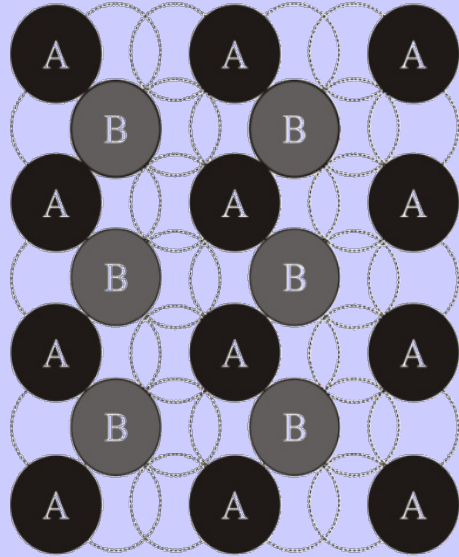
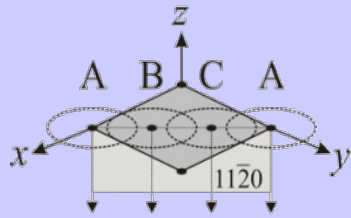
11 – двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка

$A \rightarrow B \leftarrow A \rightarrow B \leftarrow A$.

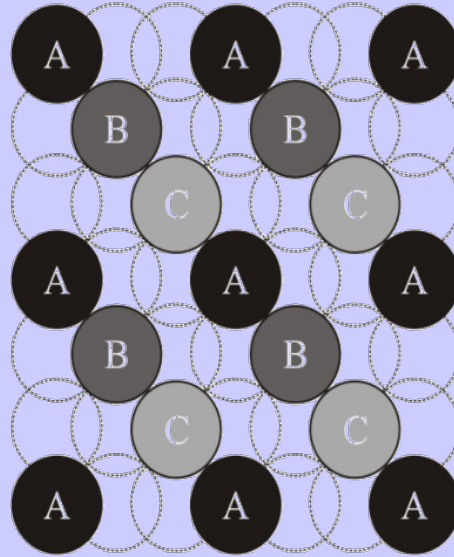
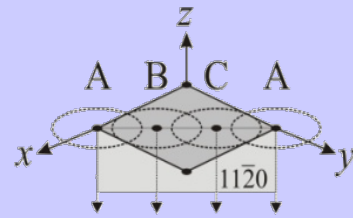
22 – четырехслойная гексагональная плотнейшая упаковка

$A \rightarrow B \leftarrow A \leftarrow C \rightarrow A \rightarrow B$

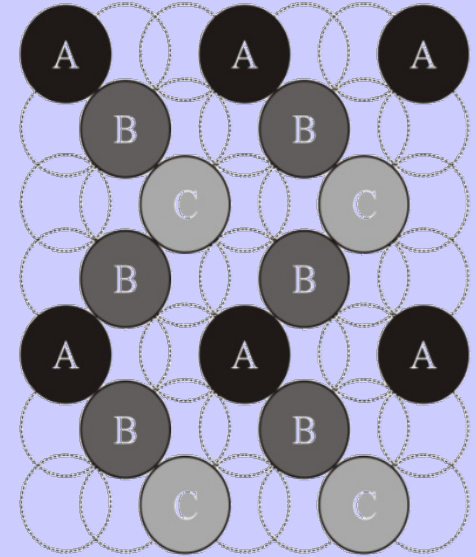
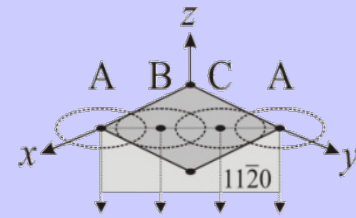
ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ НА ПЛОСКОСТИ $(11\bar{2}0)$



a



б

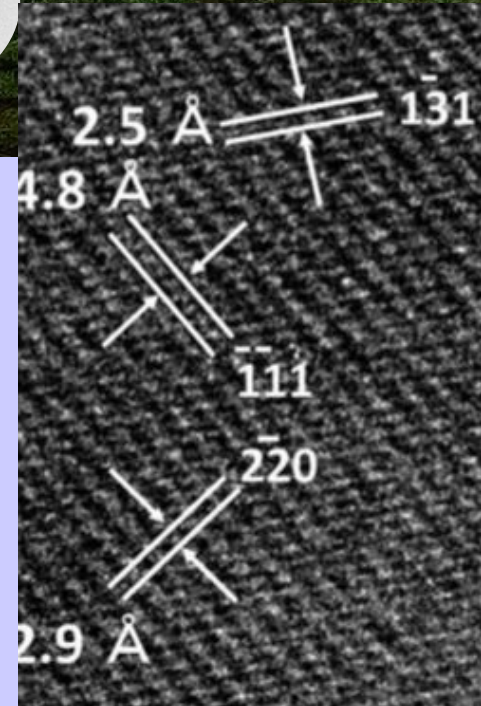
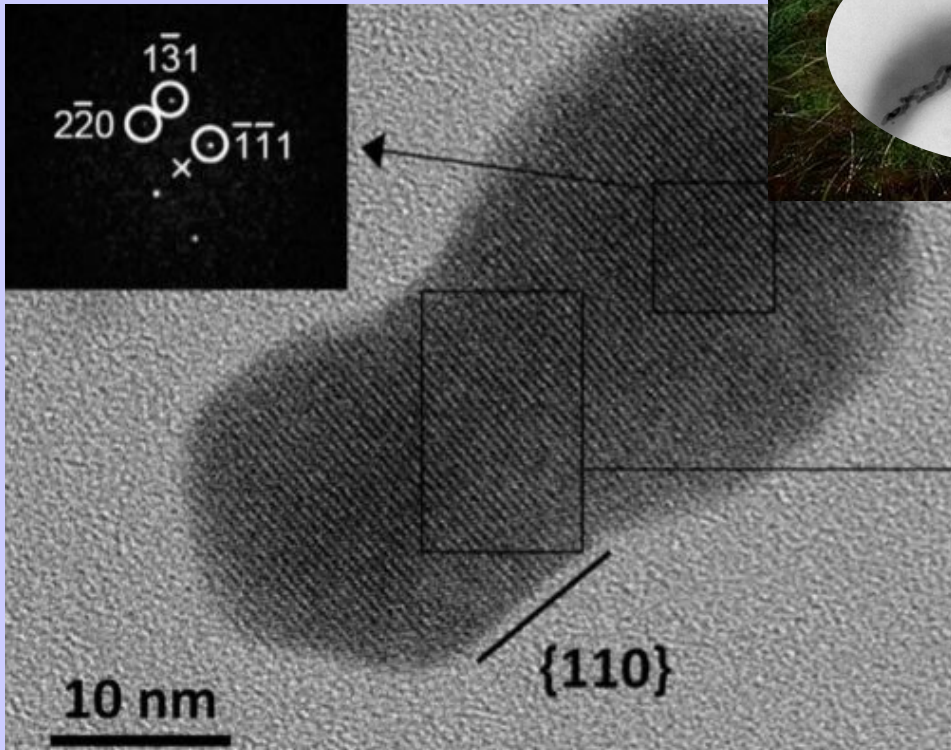
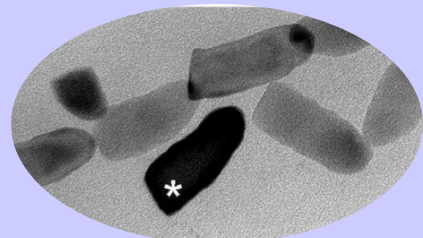


в

a – двухслойная упаковка (11),
б – трехслойная упаковка (∞),
в – четырехслойная упаковка (22).



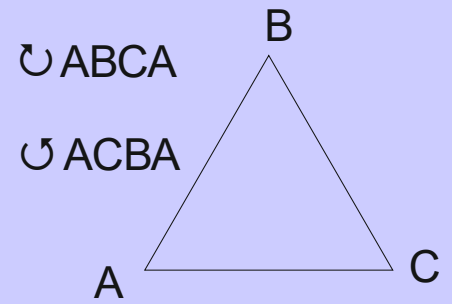
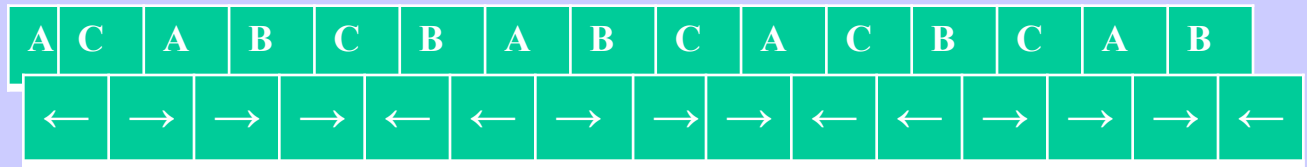
Знакомьтесь: бактерия болотная (*ΔSID25Δmms7strain*), синтезирующая магнетит Fe_3O_4



Взаимные переходы между символиками

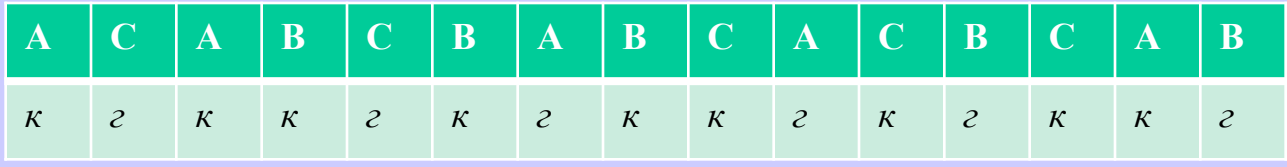
Символ Жданова для пятнадцатислойной упаковки

АСАВСВАВСАСВСАВ - 323232 или $(32)_3$



(три перехода одного типа сменяющиеся двумя перехода второго типа повторяются в элементарной ячейке трижды).

Символ Полинга-Белова для этой же упаковки



Последовательность разбивается буквами г на промежутки, содержащие одну или две буквы к. Числа в символе Жданова - это количество букв к в промежутке +1. Соответственно один промежуток будет характеризоваться цифрой 2 (1+1), а другой - 3 (2+1), что

Сравнительная характеристика СИМВОЛИК

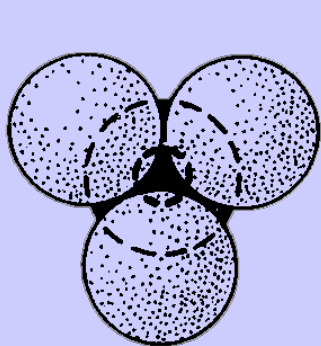
Классическая ABC-символика	Символика Полинга-Белова	Символика Жданова
<p>В явном виде представлена слоистость упаковки</p> <p>Удобна на начальном этапе работы с моделями</p>	<p>Физически характеризует каждый слой</p> <p>Удобно определять пространственную группу симметрии</p> <p>Может быть компактна (допускает сокращение записи)</p>	<p>Удобно определять пространственную группу симметрии</p> <p>Может быть компактна (допускает сокращение записи)</p> <p>В явном виде представлены блоки кубической упаковки</p> <p>Удобна в случае упаковок с большим количеством кубических слоев</p>
<p>Неудобно определять элементы симметрии</p> <p>Не однозначность символа</p> <p>Может быть громоздка (не допускает сокращение записи)</p>	<p>Может содержать внутренний период (информация о слоистости в неявном виде)</p>	<p>Может содержать внутренний период (информация о слоистости в неявном виде)</p>

Типы пустот в плотнейших упаковках

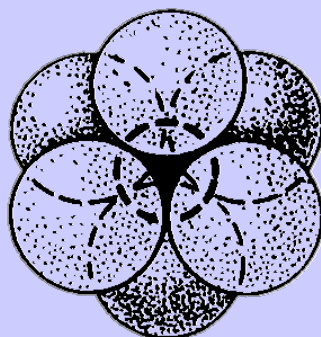
Представьте себе место, наполненное пушечными ядрами так, что больше оным уместиться там не можно. Однако же будут места между ними праздные, которые могут в себя вместить пуль фузейных великое множество. Меж пулями промежки пускай будут наполнены мелкой дробью



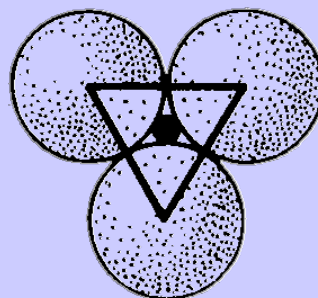
М.В. Ломоносов



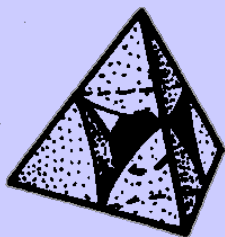
тетраэдрическая



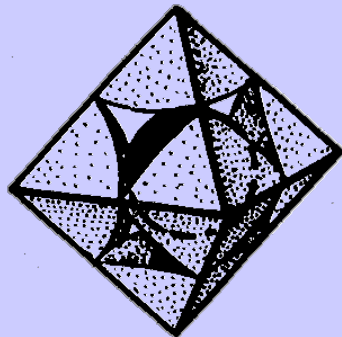
октаэдрическая



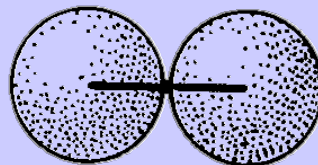
тригональная



тетраэдрическая



октаэдрическая



e

*Повысить
плотность
заполнения
пространства
можно заполнением
пустот катионами
меньшего размера*

Разнообразие кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок, связано с геометрией заполнения пустот того или иного типа.

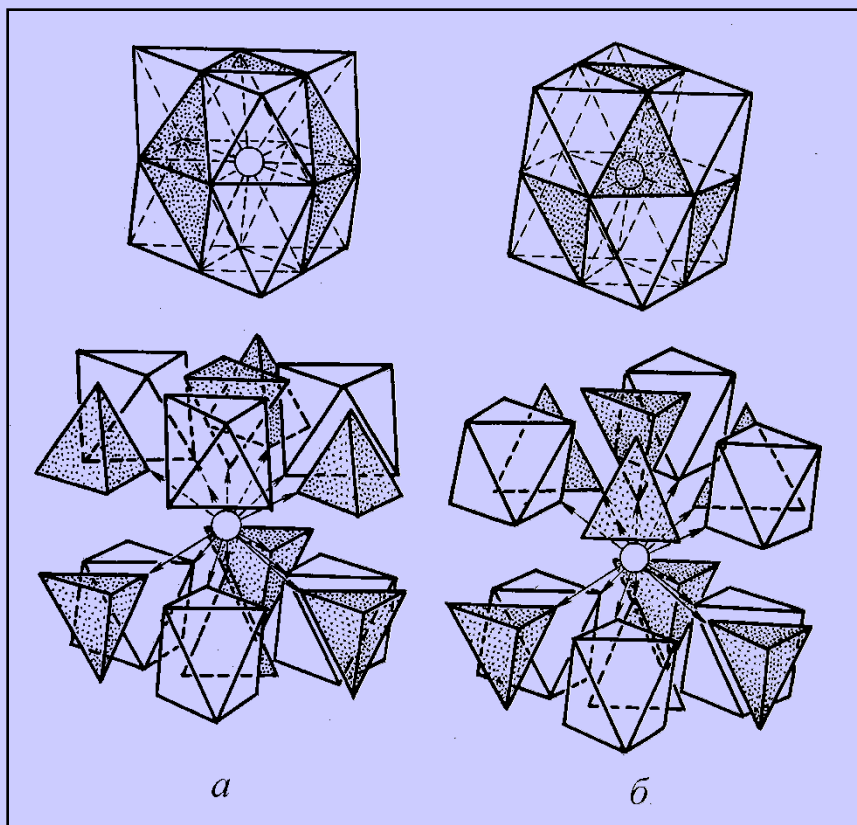
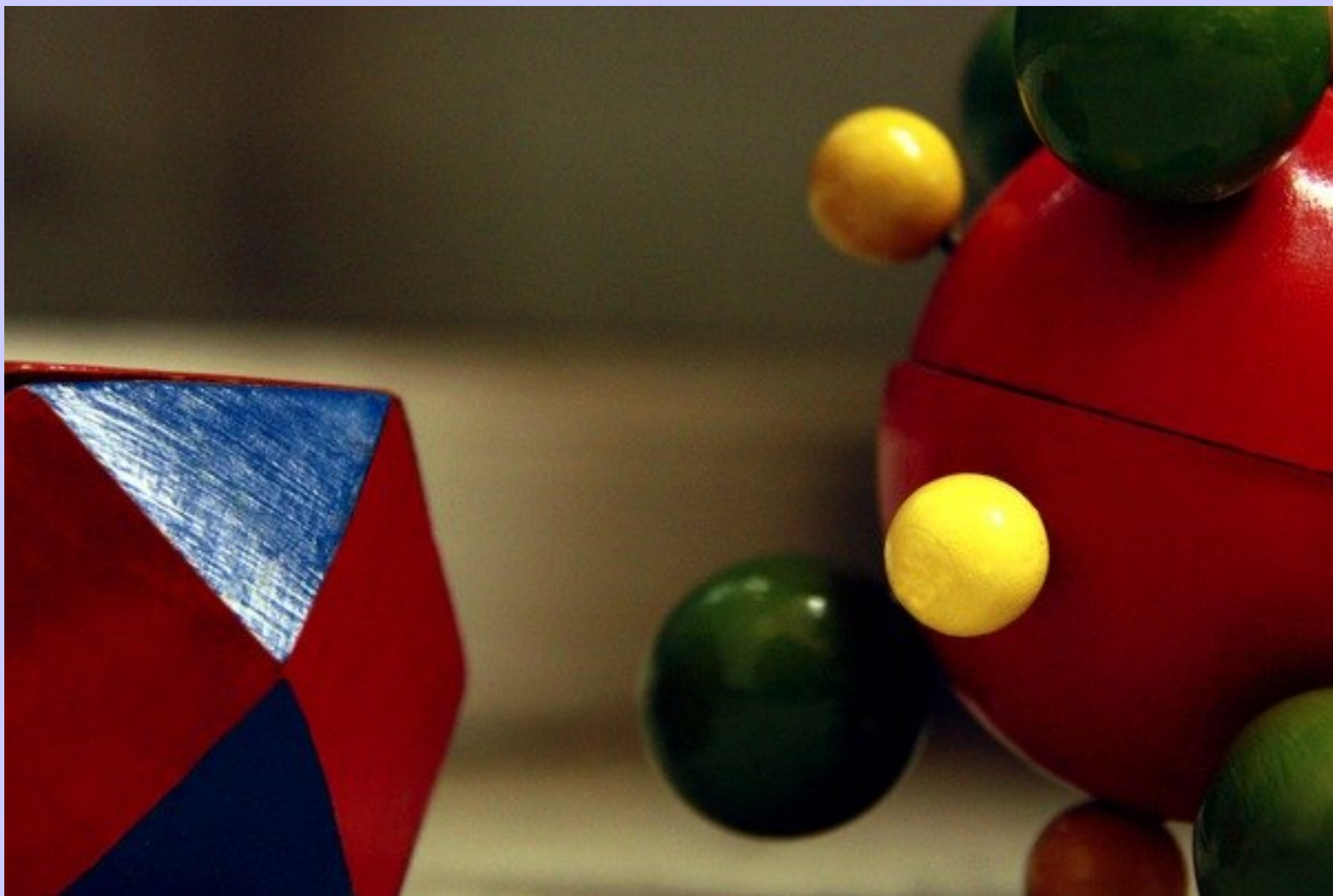


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

3 магических знания

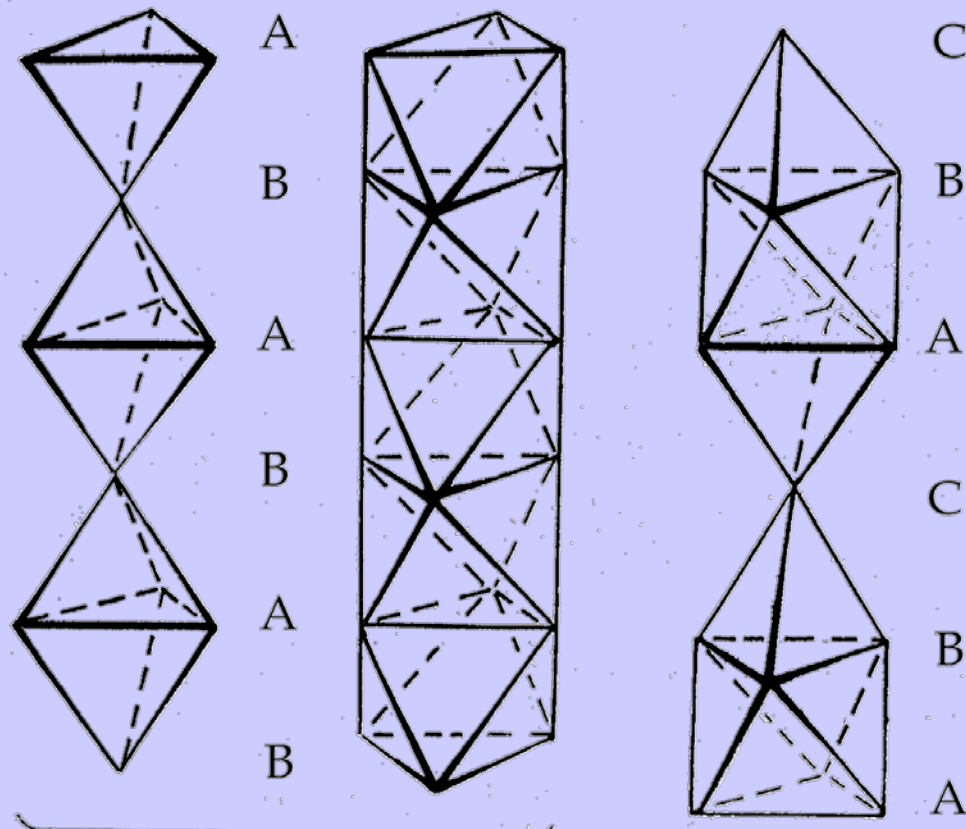


- *Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами*
- *На каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота*
- *Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры*



*Знакомьтесь – кристаллографические трансформеры
кубооктаэдр-перевертыш
и пустотный ежик*

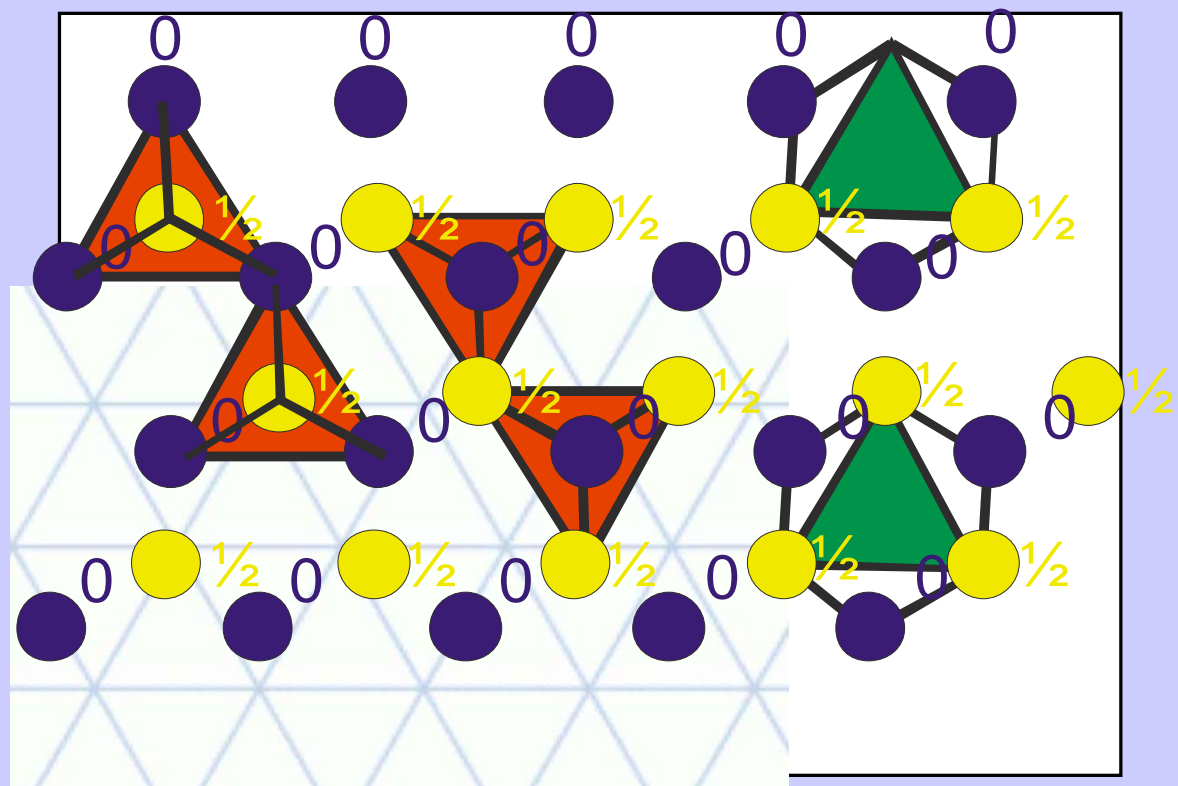
Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль оси Z.



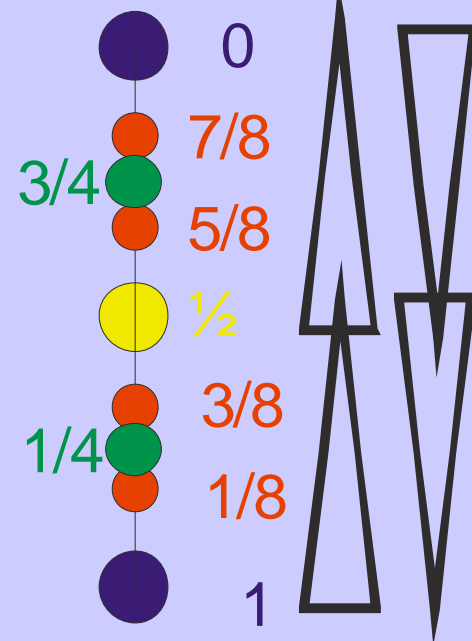
*в гексагональной
плотнейшей упаковке*

*в кубической плотнейшей
упаковке*

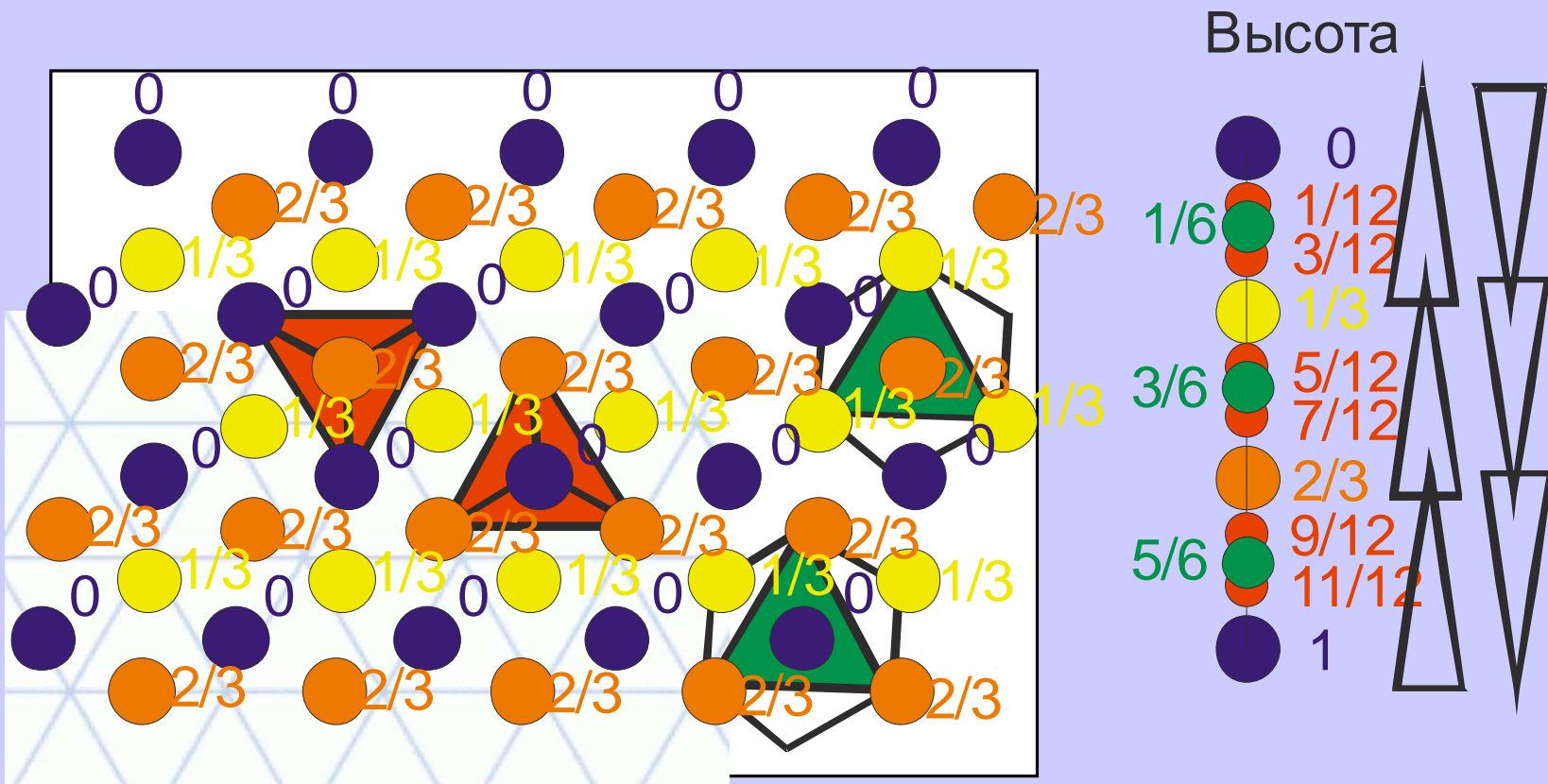
Ищем координаты пустот 2-ух СЛОЙНАЯ ПУ



Высота

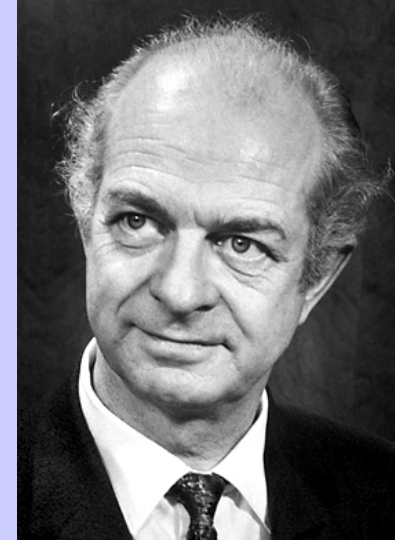


Ищем координаты пустот 3-х СЛОЙНАЯ ПУ



В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод изображения и моделирования кристаллических структур.

*американский химик, кристаллограф,
лауреат двух Нобелевских премий:*



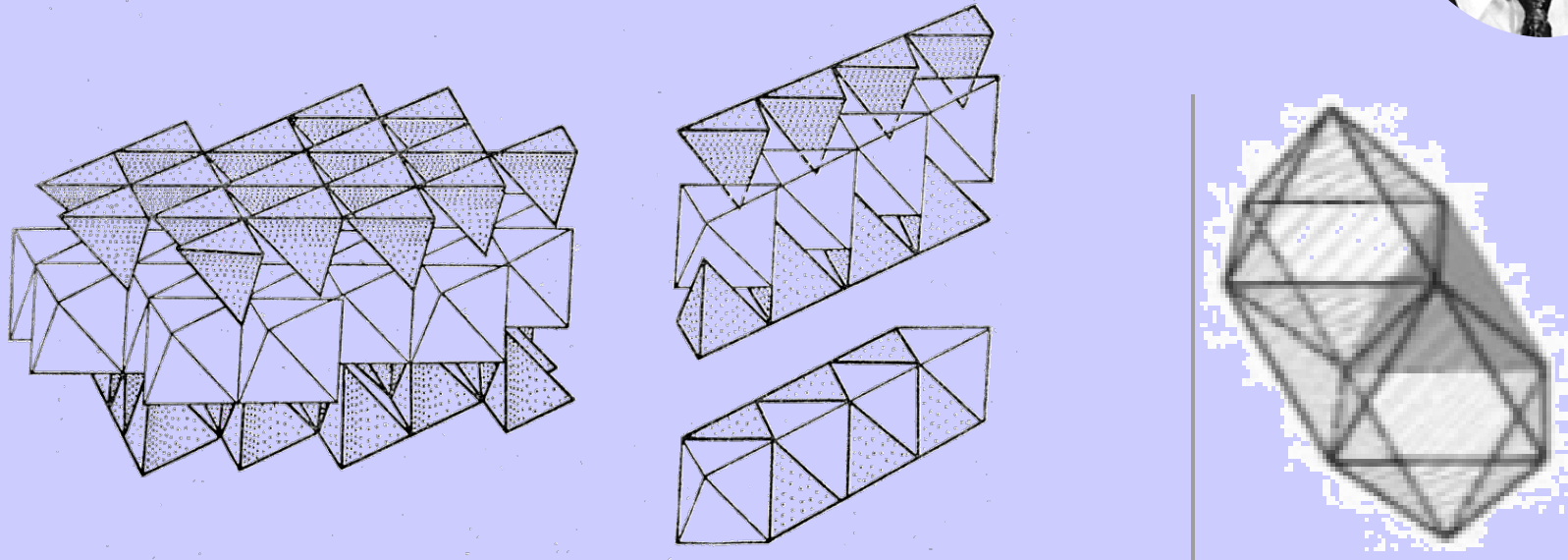
Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы.

Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными.

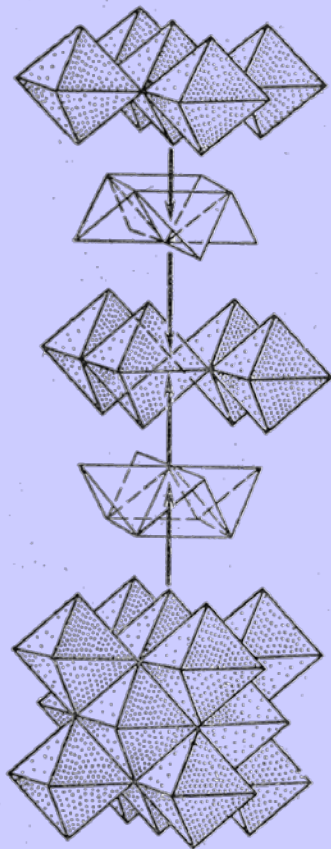
Полиэдрический метод Полинга



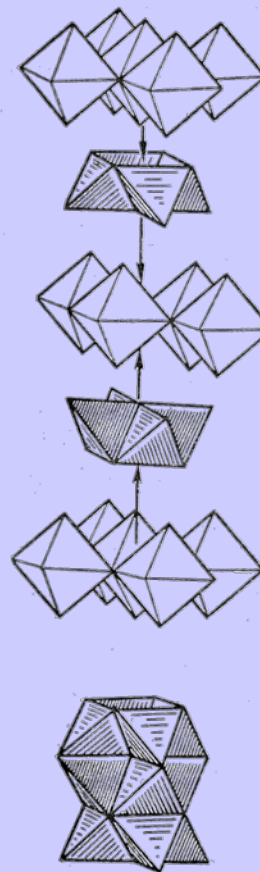
Все плотноупакованное пространство можно без остатка разделить на тетраэдры и октаэдры. Это одно из важнейших разбиений Андреини



Расчлененный монослой из октаэдров и тетраэдров в соотношении 1:2. Справа показано построение отдельного стержня из октаэдров и тетраэдров (Егоров-Тисменко, 2005).



Сборка полиэдрической модели структуры Li_2O из заполненных тетраэдров и пустых октаэдров



Сборка полиэдрической модели структуры галита $NaCl$ из заполненных октаэдров и пустых тетраэдров

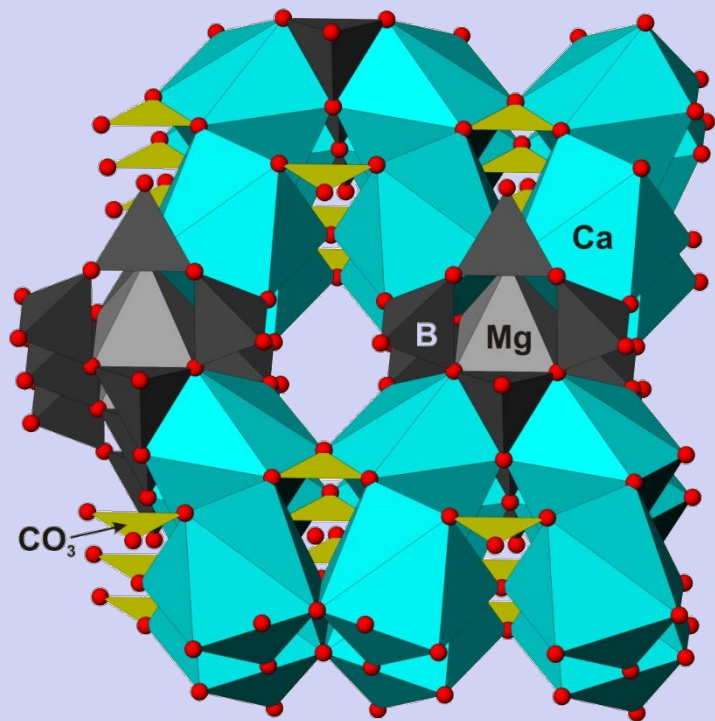


Полиэдрический метод Полинга-Белова

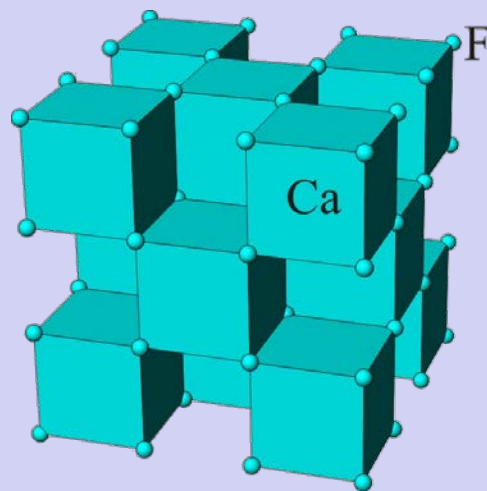
В знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз», 1947 г.) и более поздних работах *Н.В.*

Белова, его учеников и многочисленных последователей полиэдрический метод применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку.

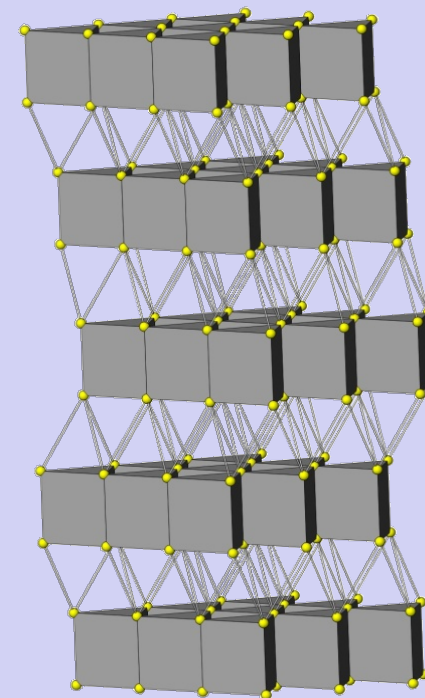
Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в таких моделях в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (**кубы, тригональные призмы, различные восьми-, девяти- двенадцатигранники и другие полиэдры**), порой значительно искаженные. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др.



Структура боркарита $\text{CaMg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. Стенки из искаженных томсоновских кубов вокруг ионов Ca^{2+} объединяются в каркас Mg-октаэдрами, связанными четверными кольцами из тетраэдров $\text{VO}_2(\text{OH})_2$. Видны также треугольники CO_3 .

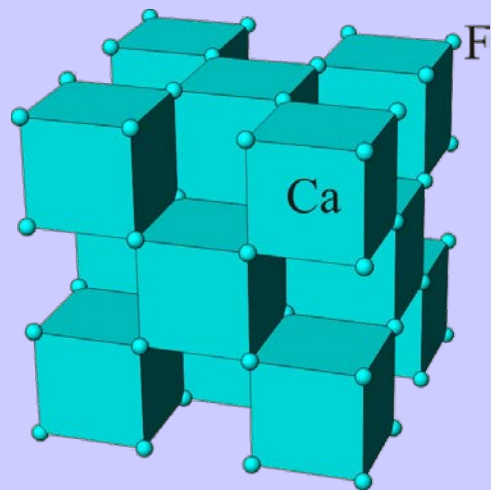


Полиэдрическая модель структуры флюорита CaF_2

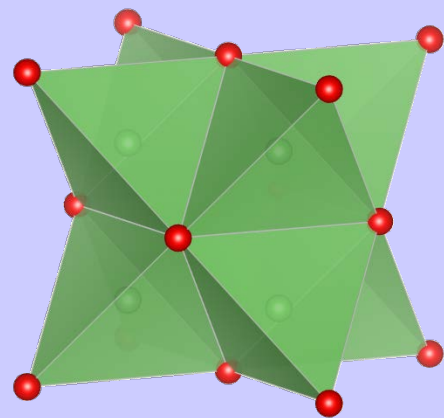
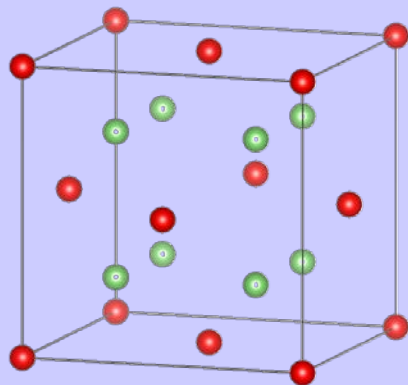


Полиэдрическая модель структуры молибденита MoS_2

Структуры изоточечных соединений CaF_2 и Li_2O в «брэгговском» исполнении одинаковы. Полиэдрическая модель отражает различия этих структур

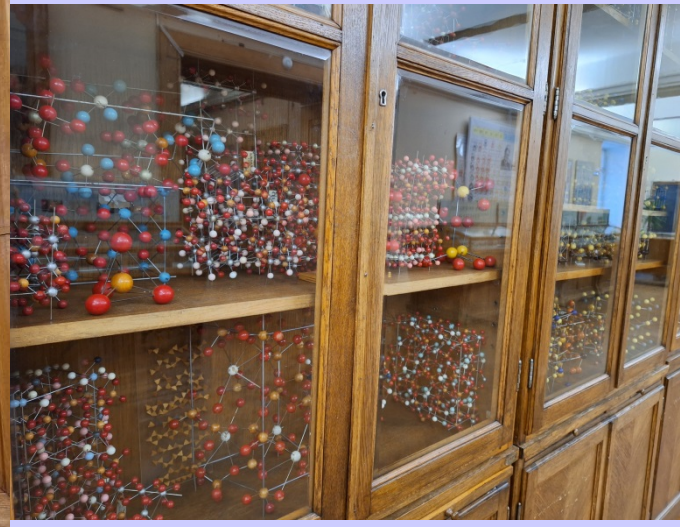


*Структура
флюорита CaF_2*



Структура Li_2O

В московском государственном университете одна из самых больших коллекций моделей структур в мире



Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения. Расширение сферы применения теории плотнейших упаковок как наглядного геометрического способа описания структур, возможно в нескольких направлениях:

1) Плотнейшая упаковка может быть сложена атомами разных сортов, близких по размерным характеристикам, причем атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда.

2) Помимо преимущественно ионных или металлических структур, для которых сферичность составляющих их ПУ атомов оправданна, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры с практически ковалентными связями, аппроксимация атомов которых не допускает никакой сферичности.

3) В некоторых структурах по закону плотнейшей упаковки располагаются катионы, в то время как позиции анионов совпадают с центрами пустот такой «псевдо» упаковки.

4) Возникающие в процессе упаковки **пустоты** могут занимать атомами меньшего размера, тем самым еще больше повышая плотность упаковки.

Описание структуры с позиции ПУ изящно и

лаконично: для исчерпывающего описания достаточно описать тип упаковки и характер заполнения пустот этой упаковки

Например:

*Анионы образуют КПУ, катионы
заполняют все октаэдрические
пустоты*

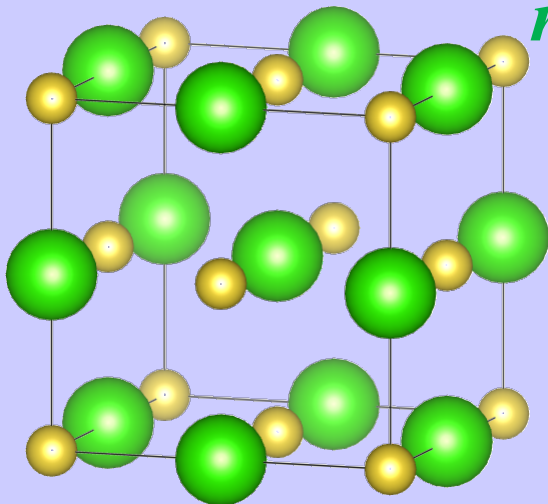


Описание структуры с позиции ПУ изящно и

лаконично: для исчерпывающего описания достаточно описать тип упаковки и характер заполнения пустот этой упаковки

Например:

*Анионы образуют КПУ, катионы
заполняют все тетраэдрические
пустоты*



План описания кристаллической структуры.

1. Выделить в структуре ячейку Браве. Определить тип решетки Браве (P, A, B, C, I, R, F). Записать ее константы.
2. Сосчитать сколько атомов различных типов приходится на одну ячейку Браве.
3. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.
4. Рассчитать число формульных единиц (Z).
5. Определить координационные числа (КЧ) атомов каждого сорта, назвать координационный многогранник (полиэдр) КП или КМ. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.
6. Нарисовать кристаллическую структуру в плане, выделив контуры элементарной ячейки и обозначив высоты (координаты z) атомов в долях ячейки.
7. Дать словесное описание структуры. Описать характер соединения координационных многогранников вокруг атомов. **Если возможно, то описание - в терминах плотнейших упаковок (указать слойность упаковки и характер заполнения в ней тех или иных пустот).**