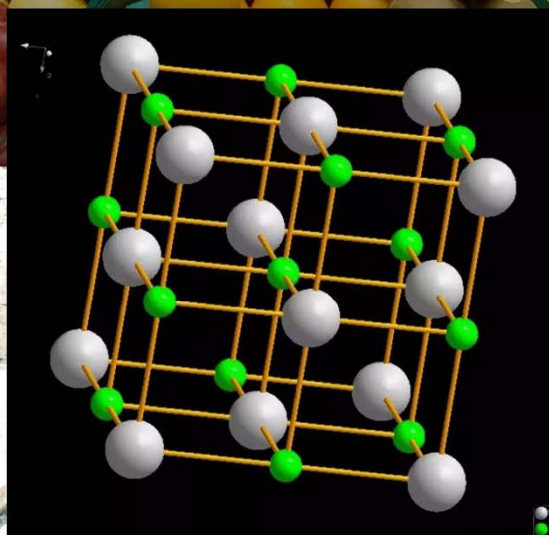
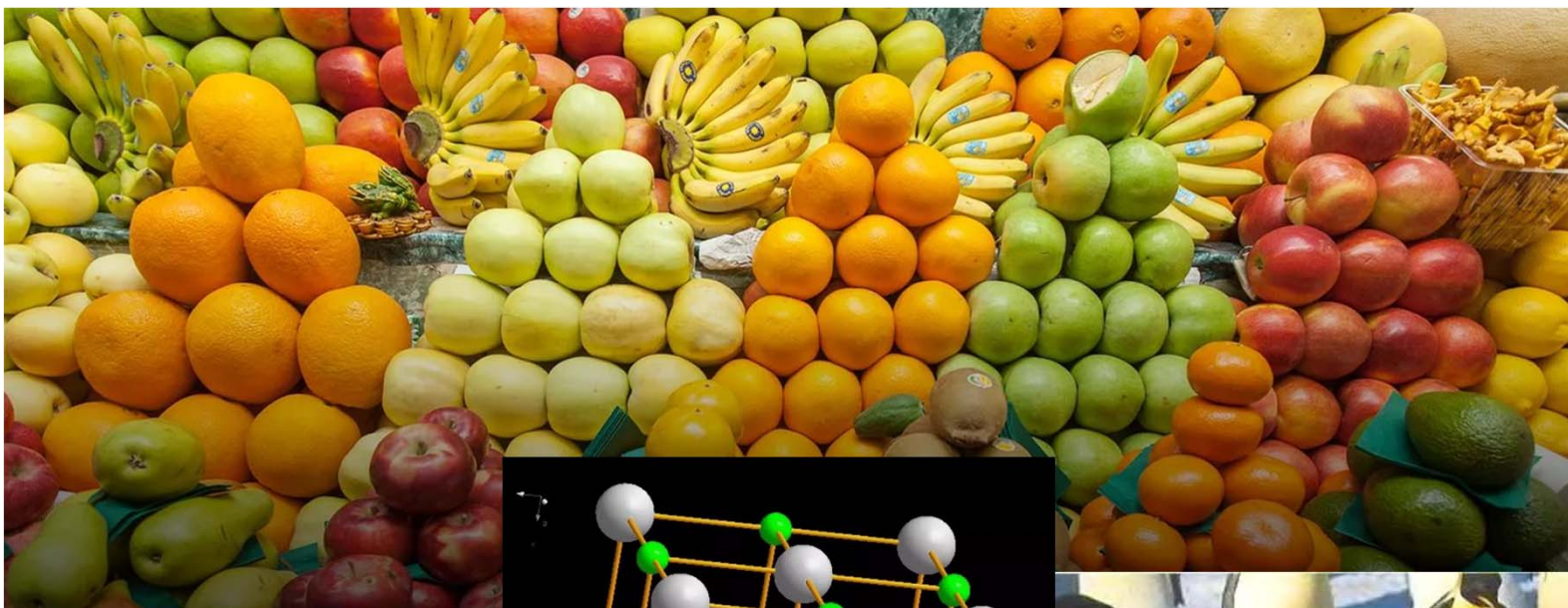


Семинар
Гексагональная сингония
Плотнейшие упаковки.

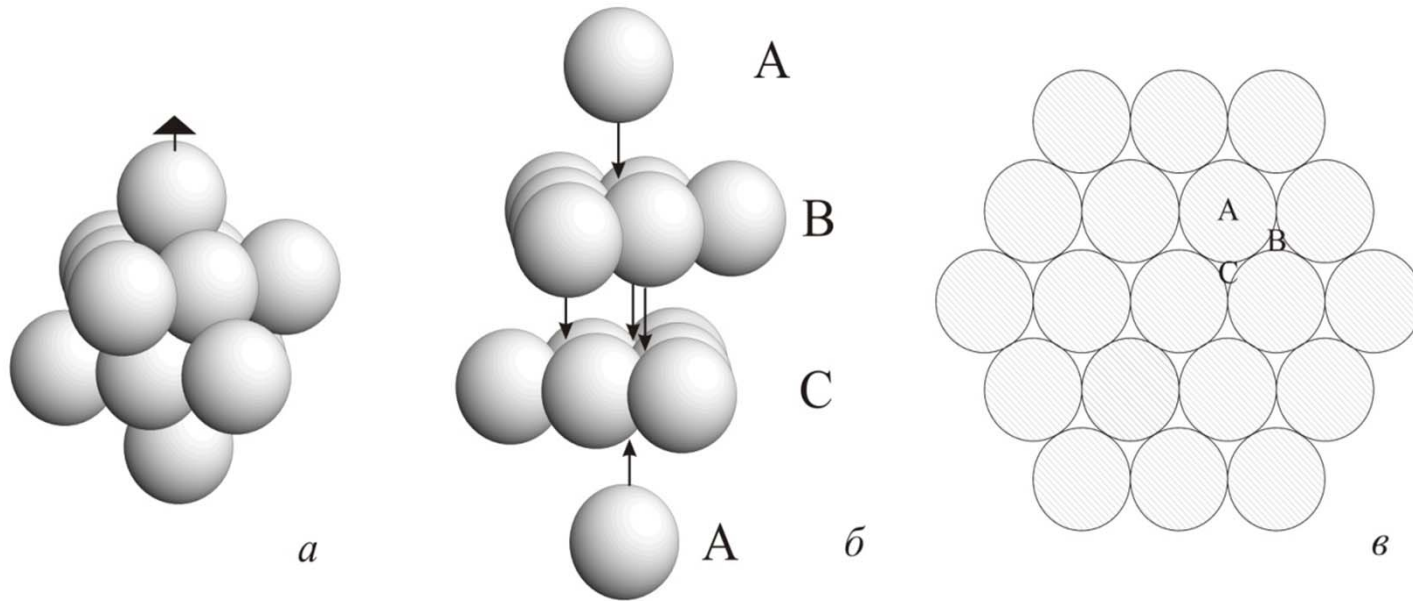
Что общего между пушечными ядрами, фруктами, пингвинами и кристаллической структурой поваренной соли?



Различные способы представления плотнейших упаковок

- Классическая
(позиционная) АВС –
символика
- символика Рамсдела
- *кг* – символика
Полинга-Белова
- цифровая символика
Жданова

Классическая ABC-последовательность



- Для слоев плотнейшей упаковки существует лишь три возможных положения (позиции). Поэтому для их обозначения достаточно всего трех букв. Буквы А, В, С описывают абсолютно одинаковые слои и отражают только их взаимное расположение.

Буквы А, В, С носят произвольный характер:

АВАС, АСАВ, ВСВА, САСВ – это одна и та же четырехслойная плотнейшая упаковка

Символика Рамсдела

Символ Рамсдела состоит из числа и буквы. Число – количество слоев плотнейшей упаковки в периоде повторяемости, а буква – на тип ячейки.

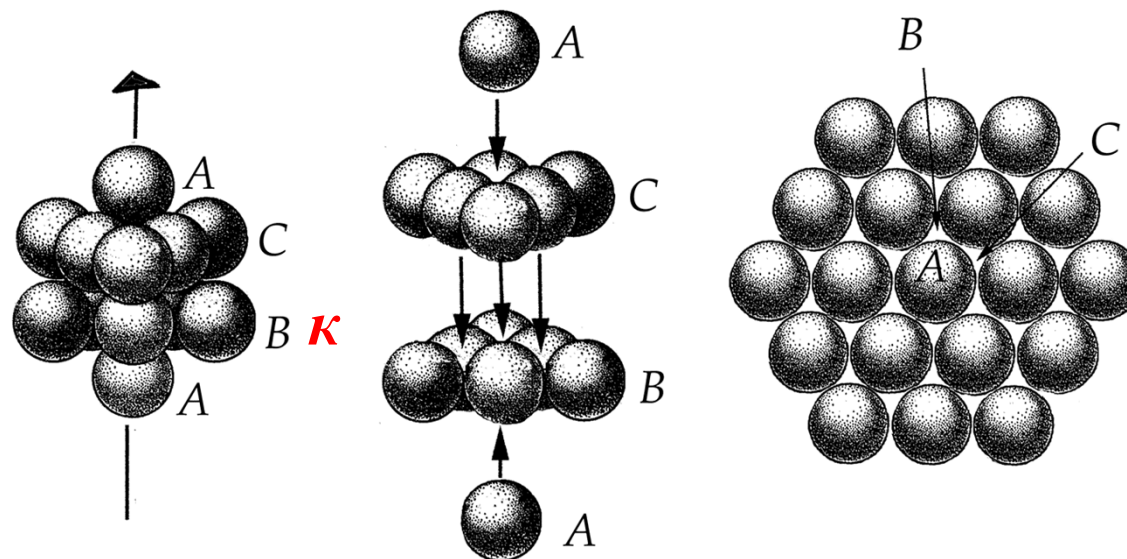
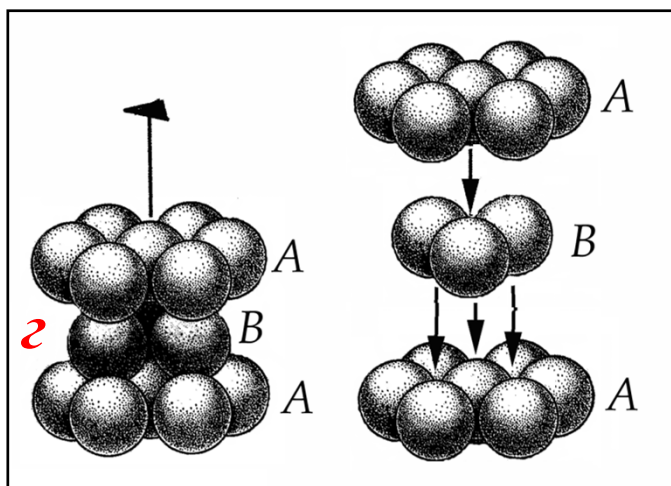
Например,

- $15R$ - пятнадцатислойная упаковка с ромбоэдрической ячейкой;
- $6H$ – шестислойная упаковке с примитивной гексагональной ячейкой;
- $3C$ – трехслойная упаковка с кубической гранецентрированной ячейкой.

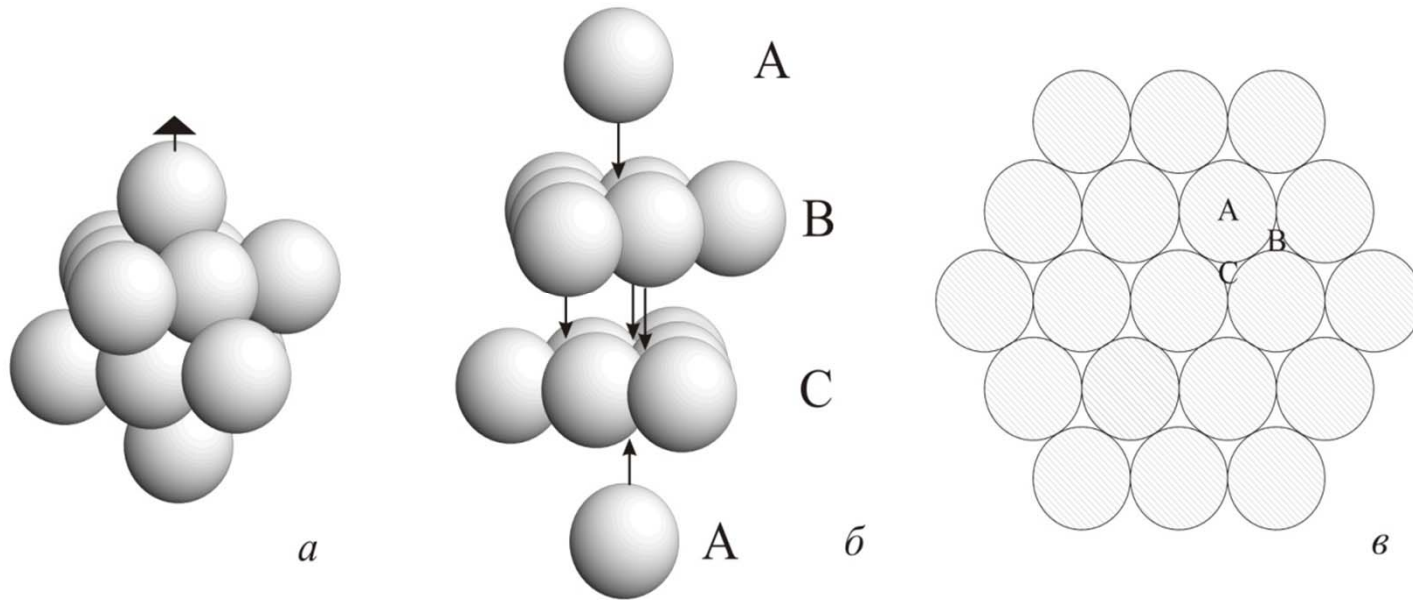
Символика компактна, но малоинформативна.

Символика Полинга-Белова

Слой, находящийся между двумя одинаковыми слоями обозначается буквой *z*, слой, окруженный разными слоями – буквой *K*.

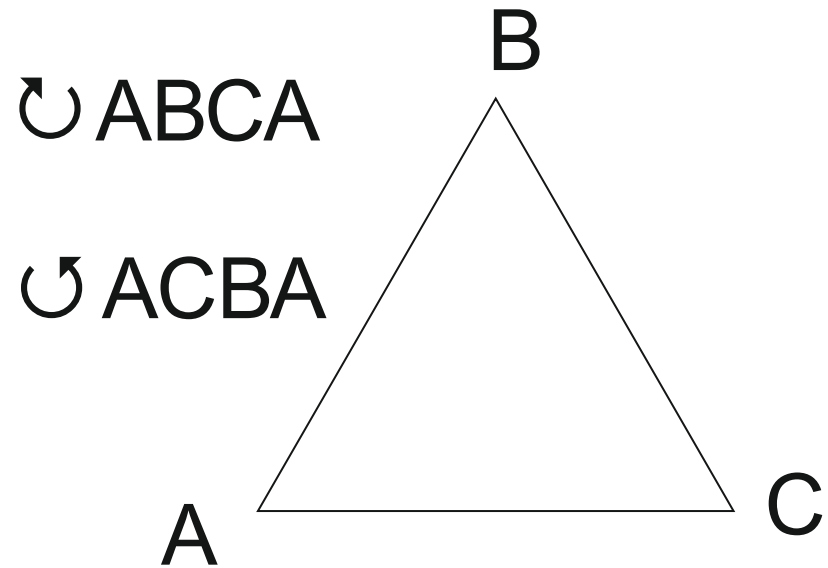


Символика Жданова



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



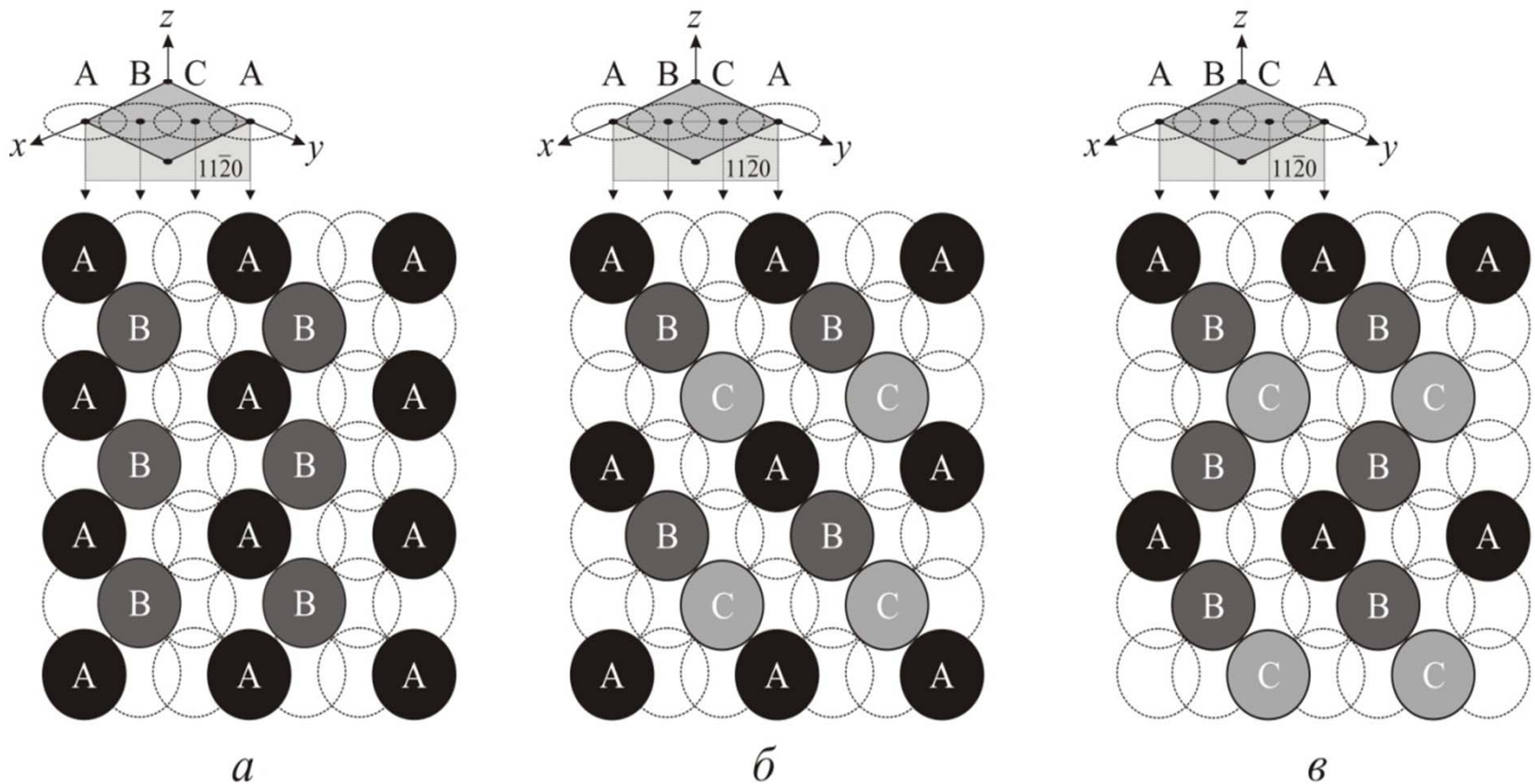
Цифрой в символике Жданова обозначено число последовательно реализованных «положительных» или «отрицательных» трансляций.

Например,

11 – двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка
 $A \rightarrow B \leftarrow A \rightarrow B \leftarrow A$.

22 – четырехслойная гексагональная плотнейшая упаковка
 $A \rightarrow B \leftarrow A \leftarrow C \rightarrow A \rightarrow B$

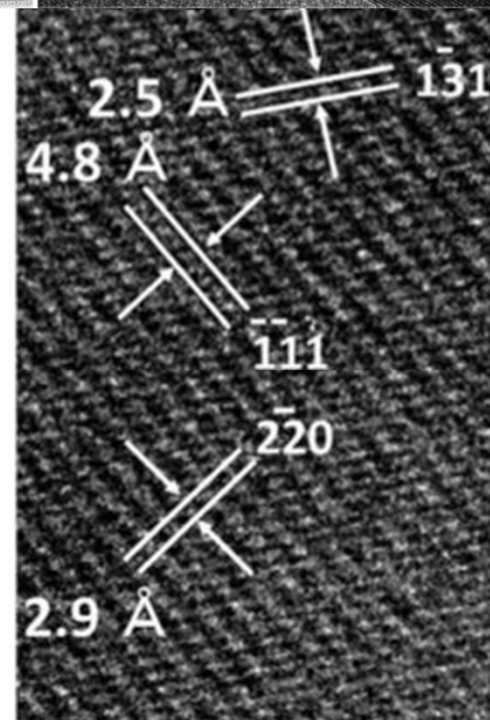
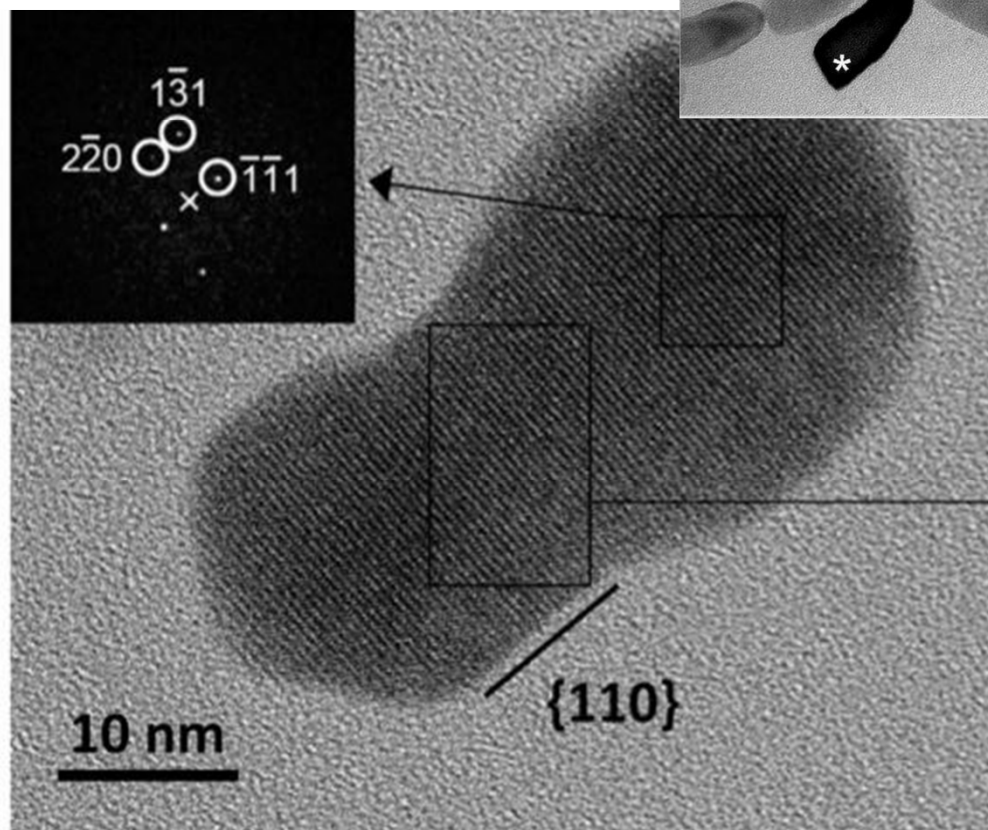
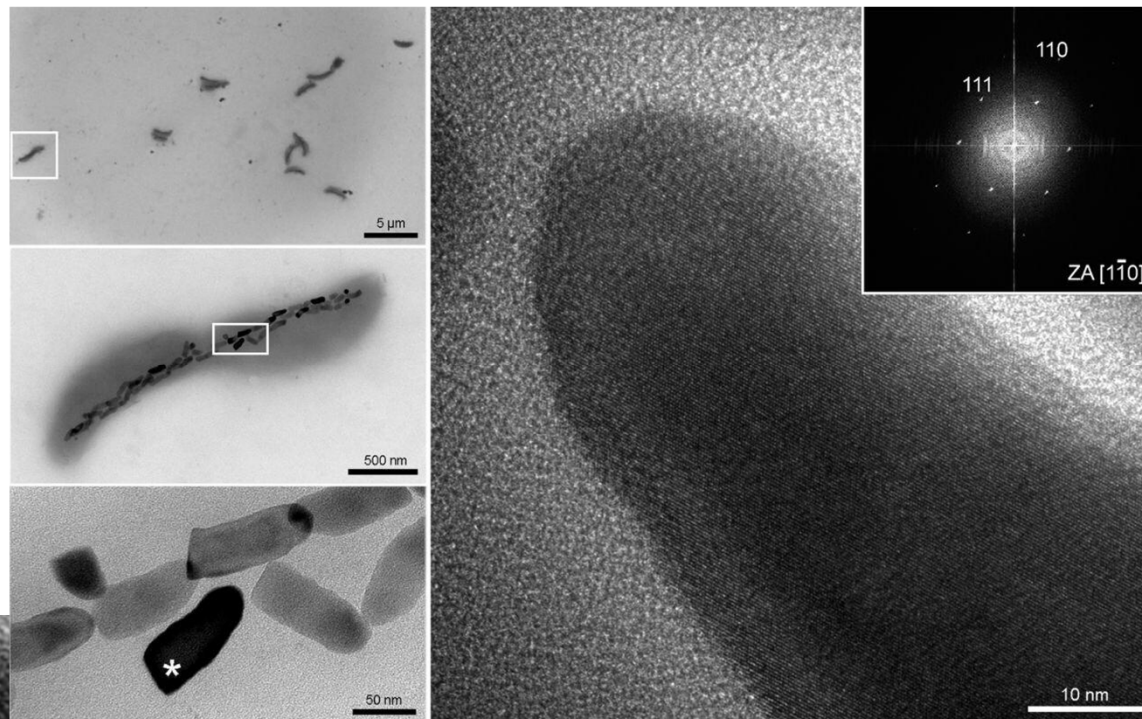
ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ НА ПЛОСКОСТИ $(11\bar{2}0)$



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

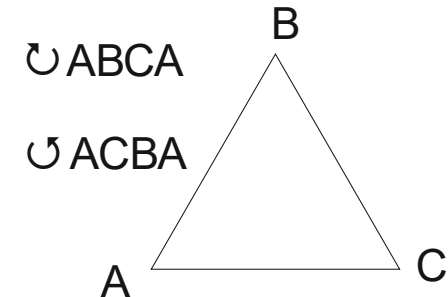
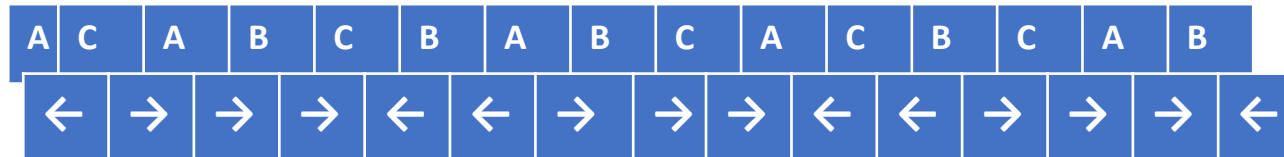


Бактерия
ΔSID25Δmms7strain,
синтезирующая
магнетит Fe_3O_4



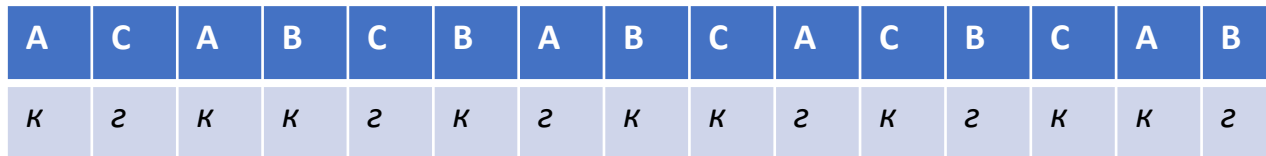
Взаимные переходы между символиками

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



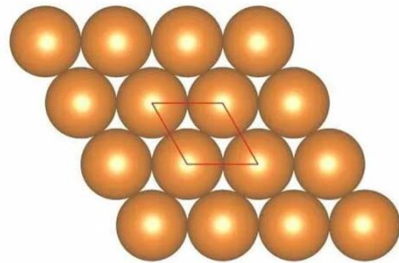
Последовательность разбивается буквами г на промежутки, содержащие одну или две буквы к. Числа в символе Жданова - это количество букв к в промежутке +1. Соответственно один промежуток будет характеризоваться цифрой 2 (1+1), а другой - 3 (2+1), что дает символ $(23)_3$

Сравнительная характеристика СИМВОЛИК

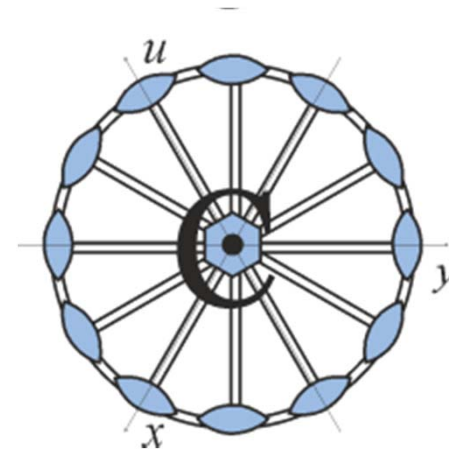
Классическая ABC-символика	Символика Полинга-Белова	Символика Жданова
<p>В явном виде представлена слоистость упаковки</p> <p>Удобна на начальном этапе работы с моделями</p>	<p>Физически характеризует каждый слой</p> <p>Удобно определять пространственную группу симметрии</p> <p>Может быть компактна (допускает 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>

Вывод возможных пространственных групп структур с плотнейшими упаковками

- Симметрия плотноупакованного слоя



$6/mmm$



- Минимальная симметрия любого сочетания плотноупакованных слоев не ниже $3m$. Эта группа также является максимальным делителем для всех пространственных групп, описывающих плотнейшие упаковки

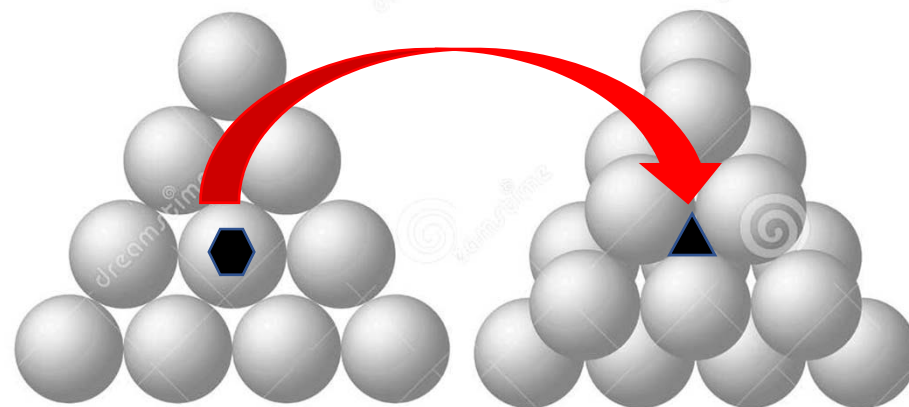
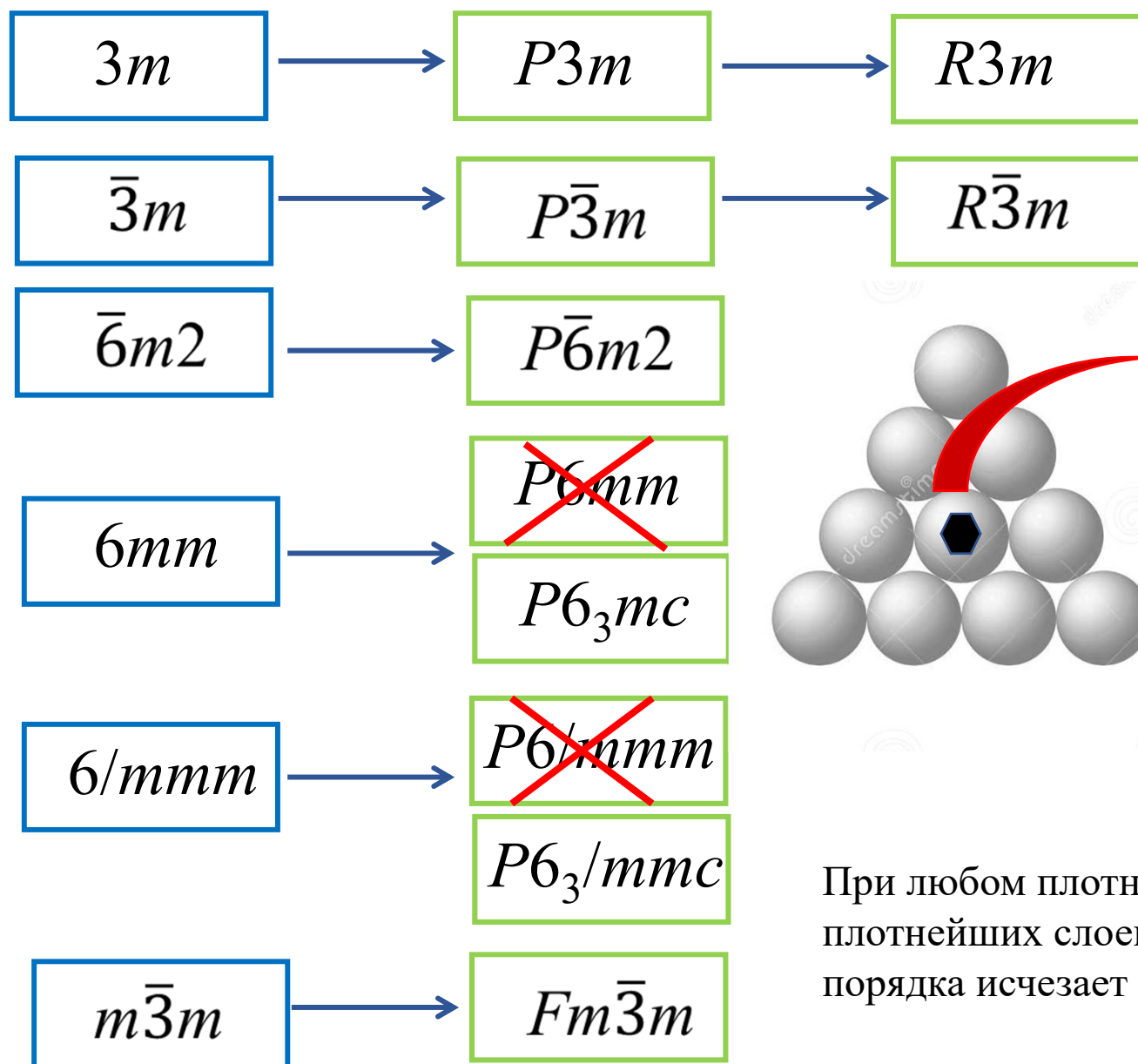
32 КЛАССА СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Выбираем из 32 классов надгруппы группы $3m$

- $3m$
- $\bar{3}m$
- $\bar{6}m2$
- $6mm$
- $6/mmm$
- $m\bar{3}m$
- $\bar{4}3m$

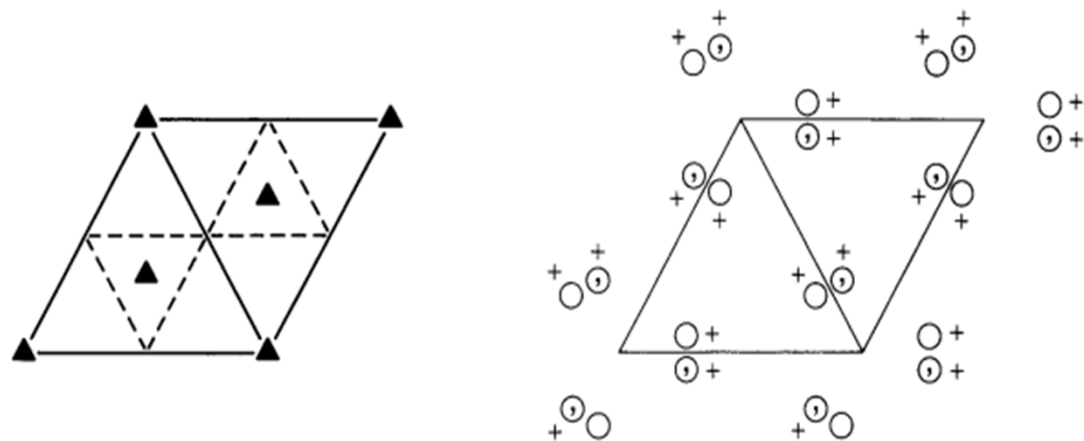
Категория	НИЗШАЯ $a \neq b \neq c$			СРЕДНЯЯ $a = b \neq c$			ВЫСШАЯ $a = b = c$		
	Триклинная $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Моноклиная $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	Ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональная $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Гексагональная $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		Кубическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
Сингония					Тригональная подсингония	Гексагональная подсингония			
C_n	$L_1 C_1$ 	$L_2 C_2$ 		$L_4 C_4$ 	$L_3 C_3$ 	$L_6 C_6$ 	Обозначения Символ Браве Символ Шенфлиса		
C_{ni} (S_n)	$L_1 C_1 S_2$ 	$L_2 P C_2 S_2$ 		$L_4 C_4 S_4$ 	$L_3 C_3 S_6$ 	$L_6 C_6 S_3$ 	Стереосафическая проекция класса симметрии		
C_{nh}		$L_2 PC_{2h}$ 		$L_4 PC_{4h}$ 		$L_6 PC_{6h}$ 	Международный символ Форма общего положения		
C_{nv}			$L_2 2P C_{2v}$ 	$L_4 4P C_{4v}$ 	$L_3 3P C_{3v}$ 	$L_6 6P C_{6v}$ 			
D_n			$3L_2 D_2$ 	$L_4 4L_2 D_4$ 	$L_3 3L_2 D_3$ 	$L_6 6L_2 D_6$ 	$3L_4 L_3 T$ 	$3L_4 L_6 L_3 O$ 	
D_{nd}				$L_2 2L_2 P D_{2d}$ 	$L_3 3L_3 P D_{3d}$ 		$3L_4 L_6 P T_d$ 		
D_{nh}			$3L_3 PC_{2h} D_{2h}$ 	$L_4 4L_3 PC_{4h} D_{4h}$ 		$L_3 3L_3 PC_{6h} D_{6h}$ 	$3L_4 L_3 PC_{2h} T_h$ 	$3L_4 L_6 L_3 PC_{6h} O_h$ 	

Добавляем возможные решетки

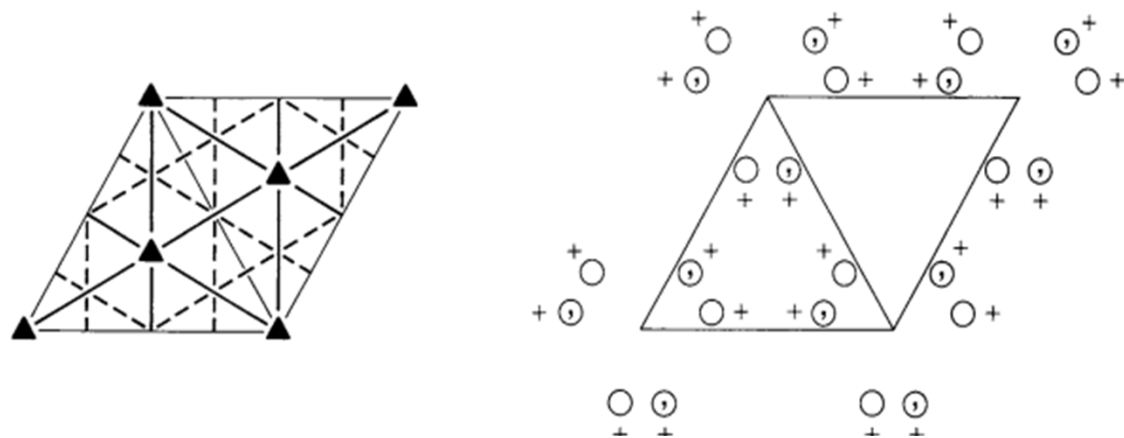


При любом плотнейшем наложении плотнейших слоев поворотная ось 6-ого порядка исчезает

Пространственная группа $P31m$ тоже содержит в качестве подгруппы необходимый комплекс элементов $3m$. Тем не менее для описания плотнейших упаковок не подходит!

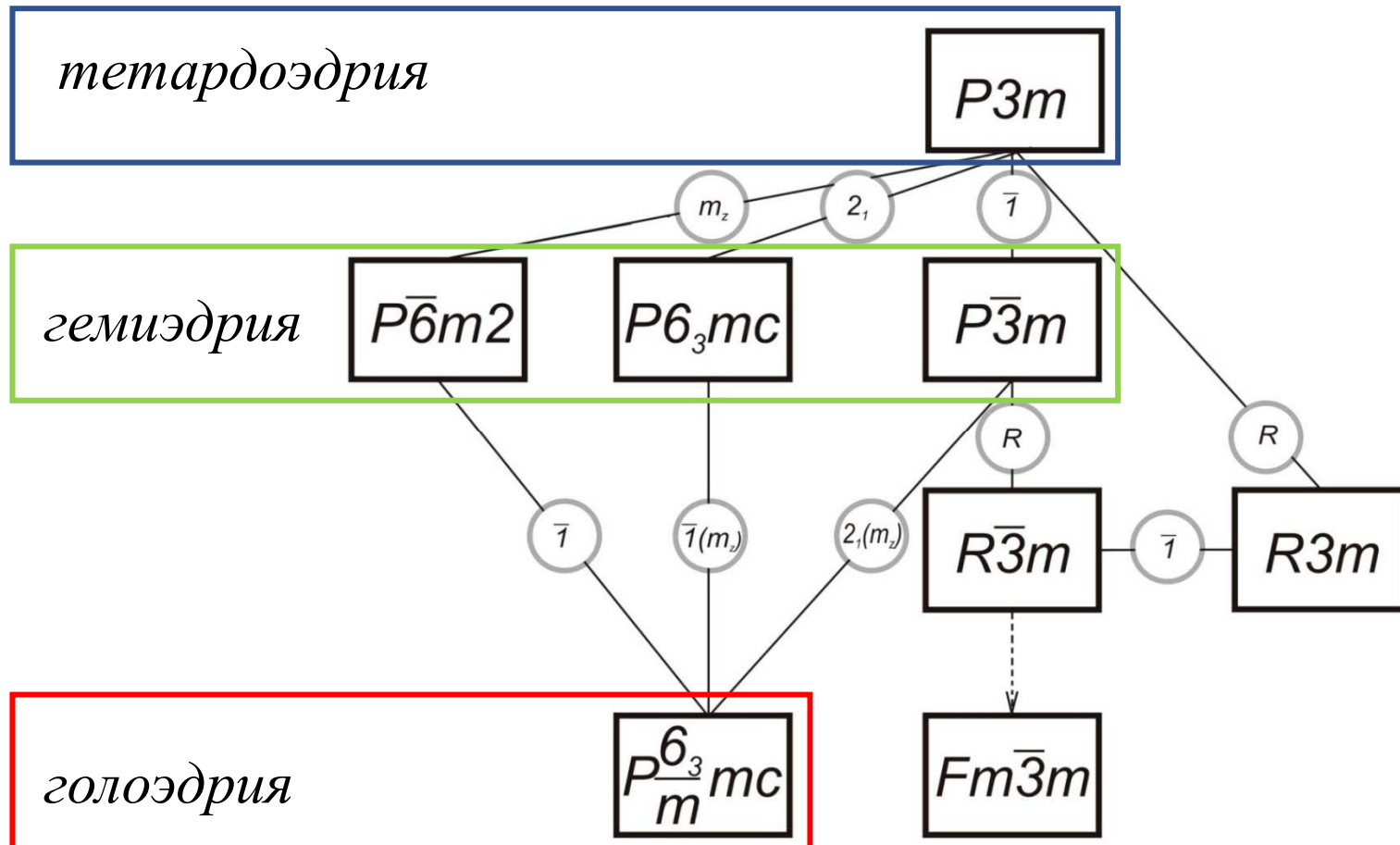


Пространственная группа $P31m$



Пространственная группа $P3m1$

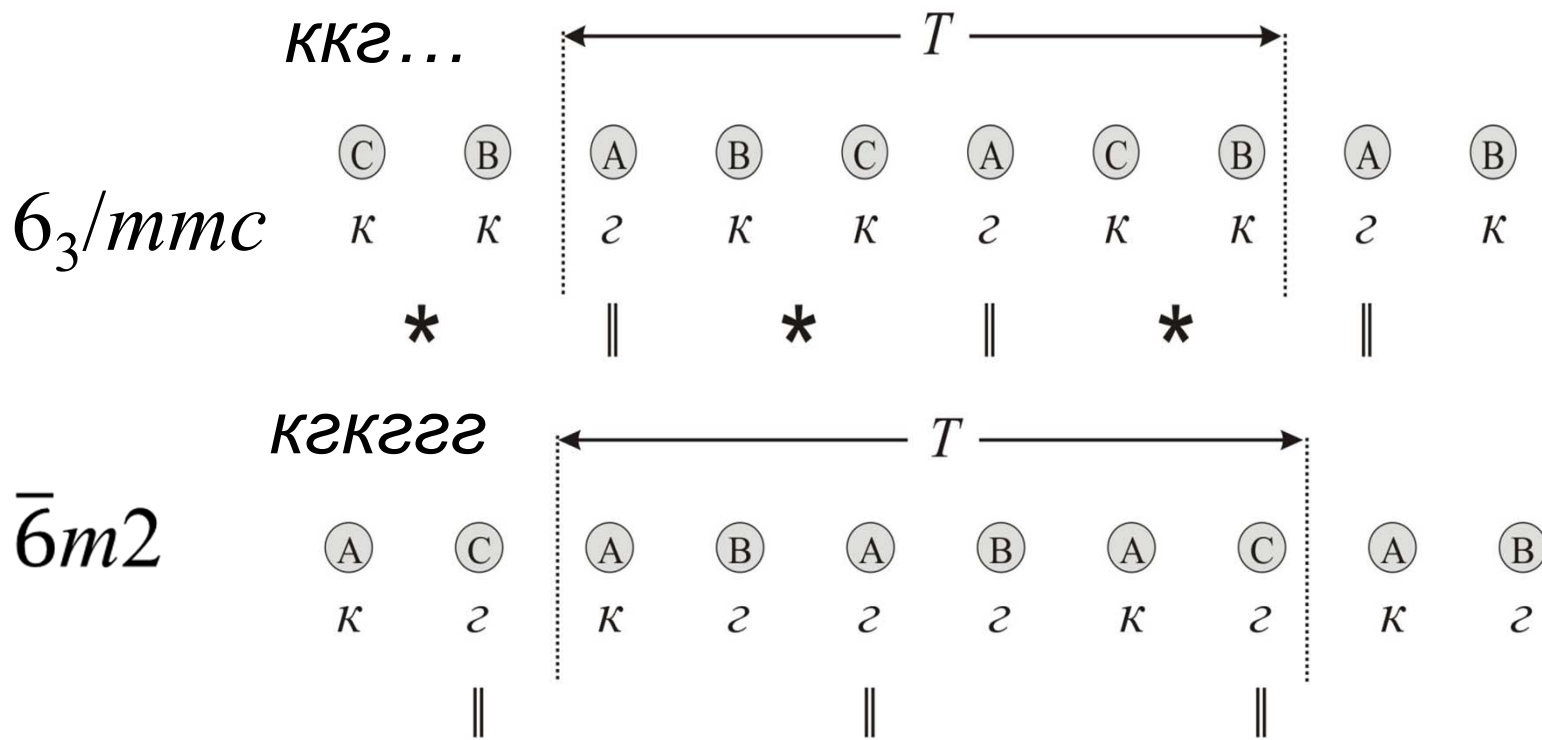
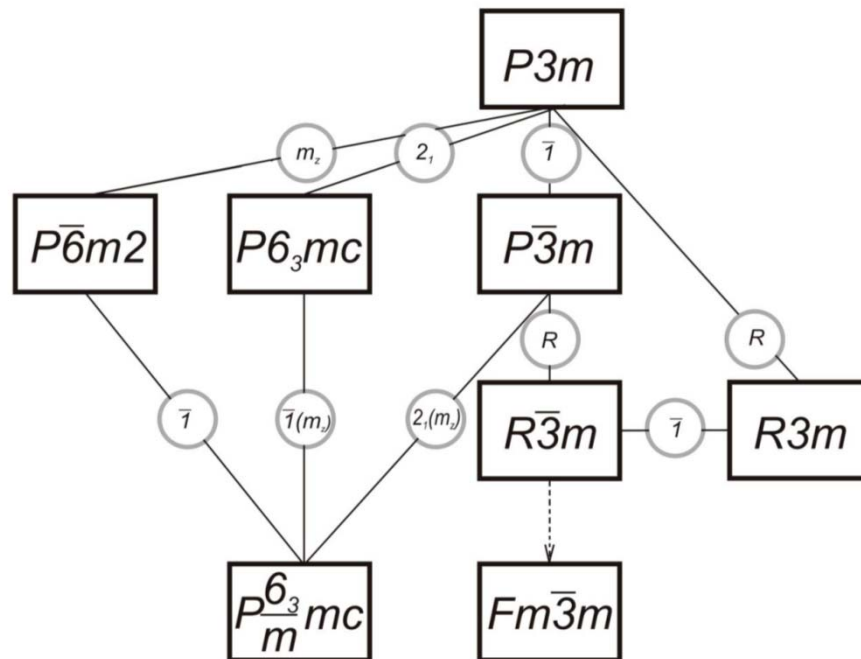
Схема взаимосвязи пространственных групп плотнейших упаковок



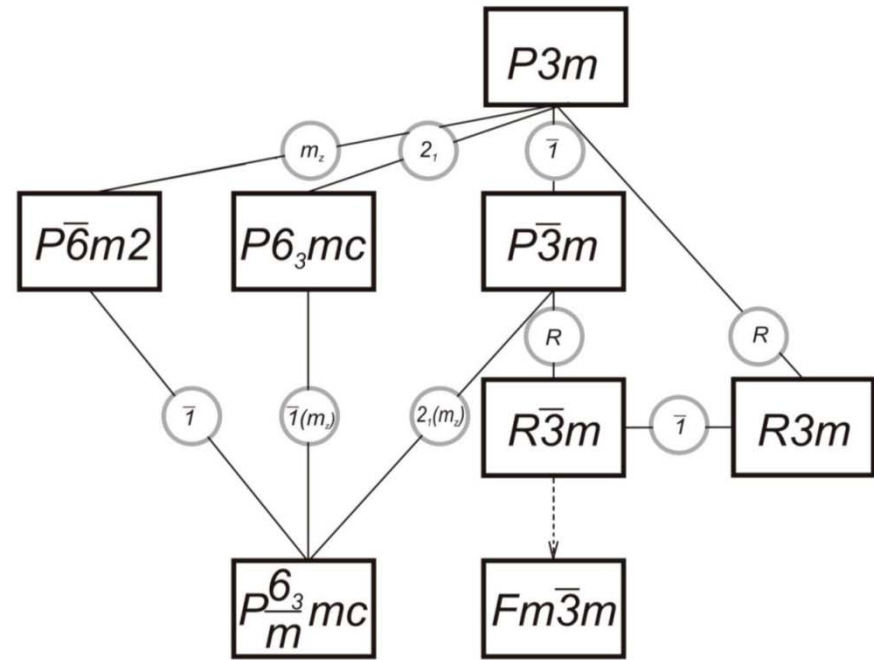
Определение дополнительных элементов симметрии по символам плотнейших упаковок.

Дополнительный элемент симметрии	Символика Полинга-Белова	Символика Жданова	Классическая ABC - последовательность
Последовательность разбивается на две энантиоморфно равные части			
m_2	слоем г	парой одинаковых цифр	Буквой
$\bar{1}$	слоем к	цифрой	Буквой, либо двумя разными буквами
	парой одинаковых букв		
Последовательность разбивается на n конгруэнтно равных частей			
2_1	n=2		-
R	n=3		см. далее

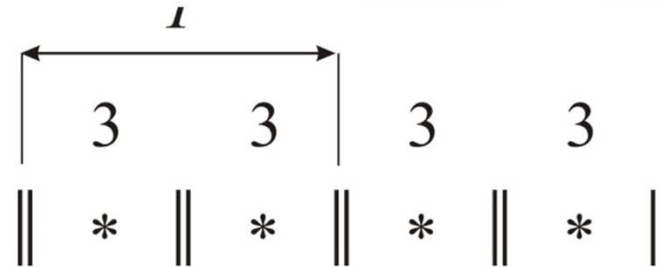
Определение симметрии 6-слойных плотнейших упаковок по символу Полинга-Белова



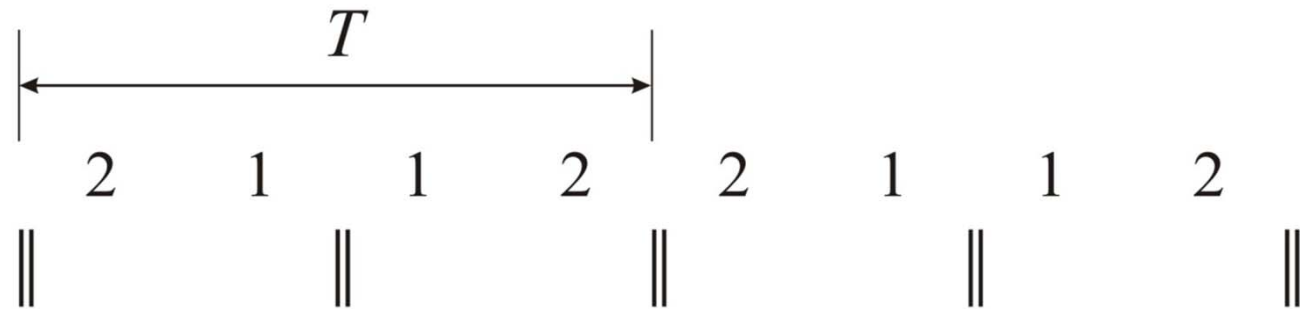
Определение симметрии 6-слойных плотнейших упаковок по символу Жданова



• 33



• 2112

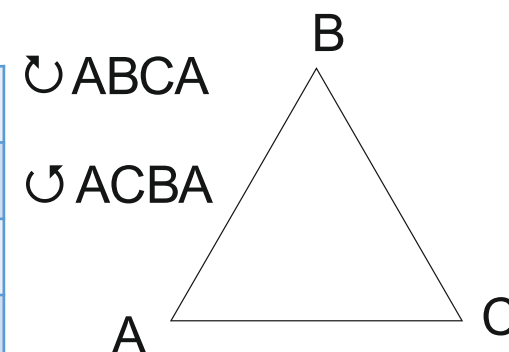


Определение наличия R-решетки по ABC-символике

Для этого необходимо проанализировать чередование букв через $1/3$ периода: все буквы, связанные между собой этим трансляционным интервалом должны чередоваться по закону $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ (либо в противоположную сторону, по закону $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$),

Например, в девятислойной упаковке 1-4-7 слои, 2-5-8 и 3-6-9 слои, соответственно).

T2	B	C	B	C	A	C	A	B
A			B			C		
	B			C			A	
		C			A			B



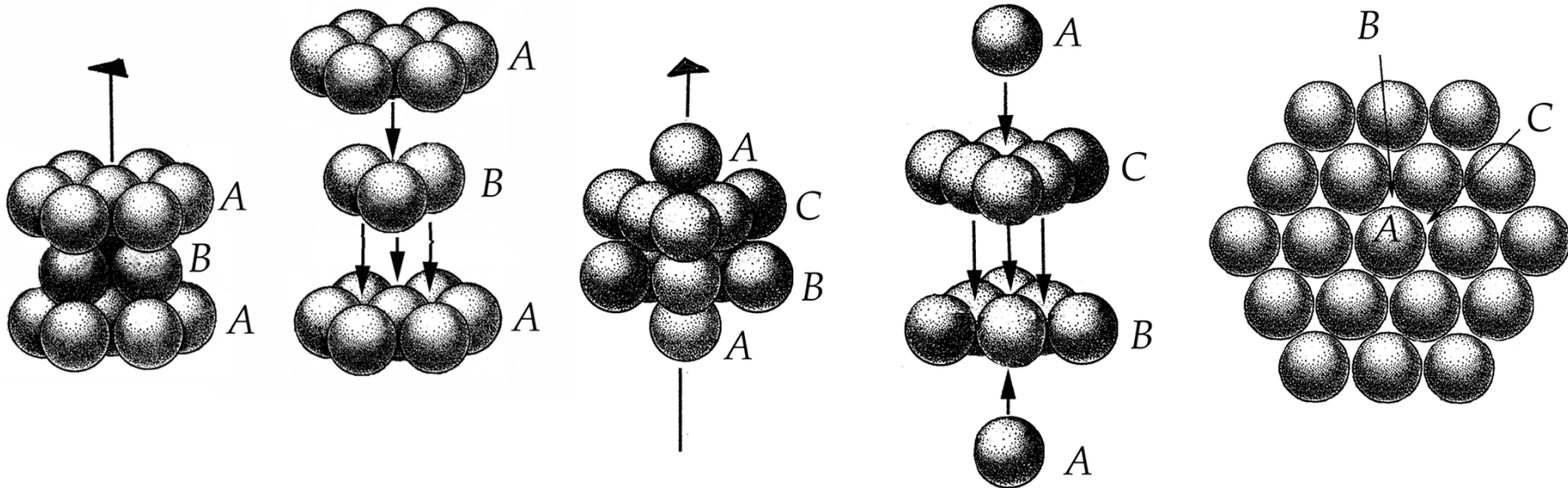
Октаэдрические, тетраэдрические и треугольные мотивы в структурах на основе плотнейших упаковок

- *Упаковки – это своеобразные «анионные» моря, в которых разыгрываются минералогические события, т.е. вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки.*

Н.В.Белов

Вспоминаем!

- **типы плотнейших упаковок** - гомогенные и гетерогенные
- **гомогенные плотнейшие упаковки** – гексагональная двухслойная и кубическая трехслойная плотнейшие упаковки
- **гетерогенные плотнейшие упаковки** - все многослойные плотнейшие упаковки

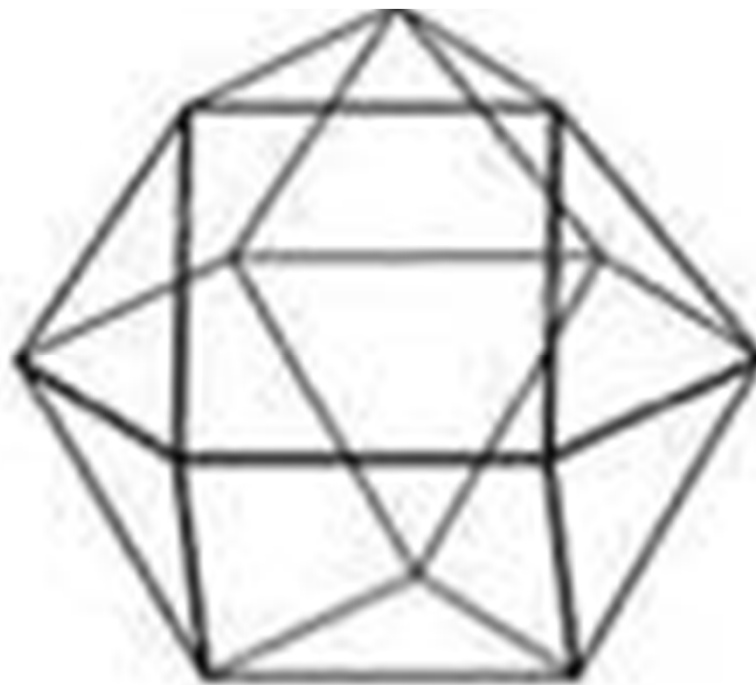


Вспоминаем!

- **координационное число** шара любой плотнейшей упаковки = **12**
- **коэффициент заполнения** пространства = **74,05 %**
- **координационный полиэдр** – **архимедов кубookтаэдр** или его **гексагональный аналог**



Архимедов кубookтаэдр

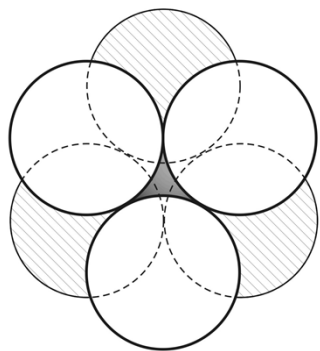


Гексагональный аналог кубookтаэдра

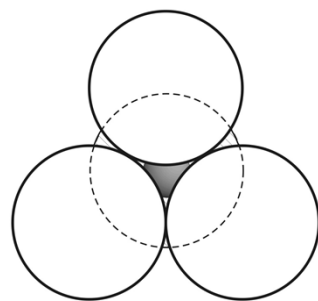
количество октаэдрических пустот - столько же, сколько шаров плотнейшей упаковки

количество тетраэдрических пустот - в два раза больше, чем шаров плотнейшей упаковки

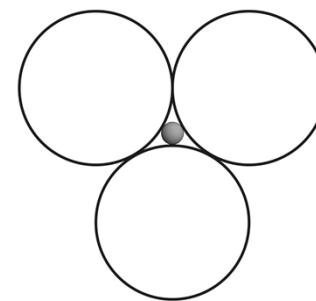
количество тригональных пустот - в 8 раз больше, чем шаров плотнейшей упаковки



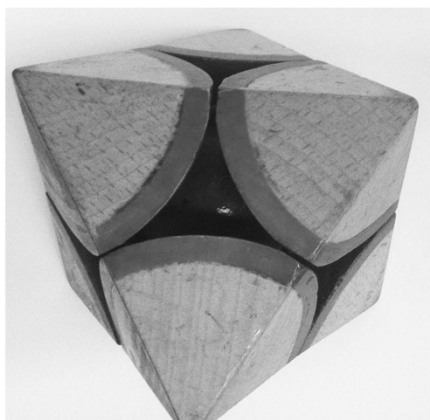
a



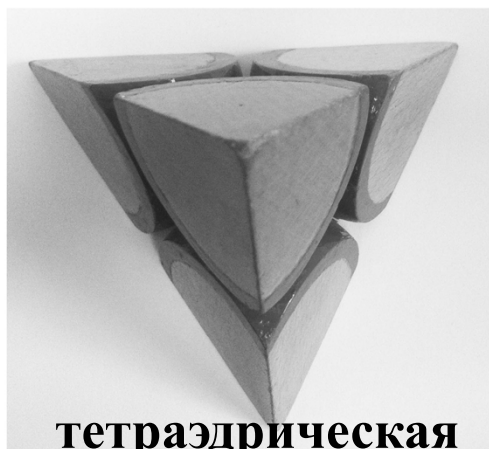
б



в



октаэдрическая



тетраэдрическая



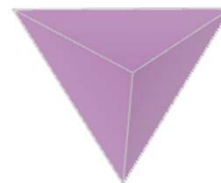
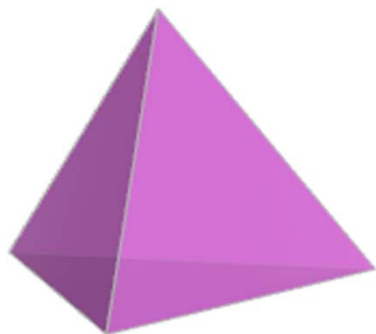
тригональная



Октаэдр



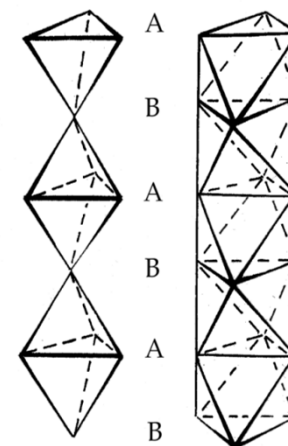
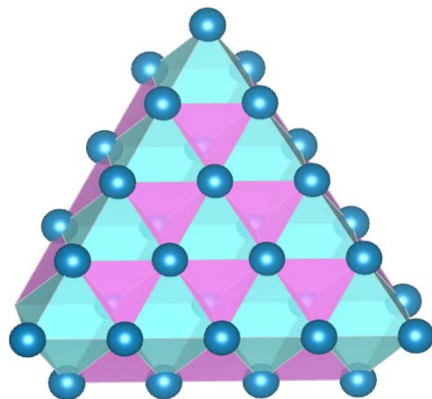
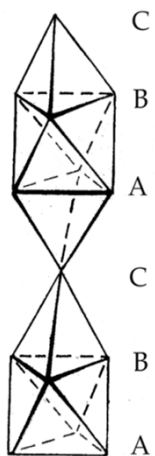
Как могут выглядеть октаэдр и тетраэдр в разных проекциях



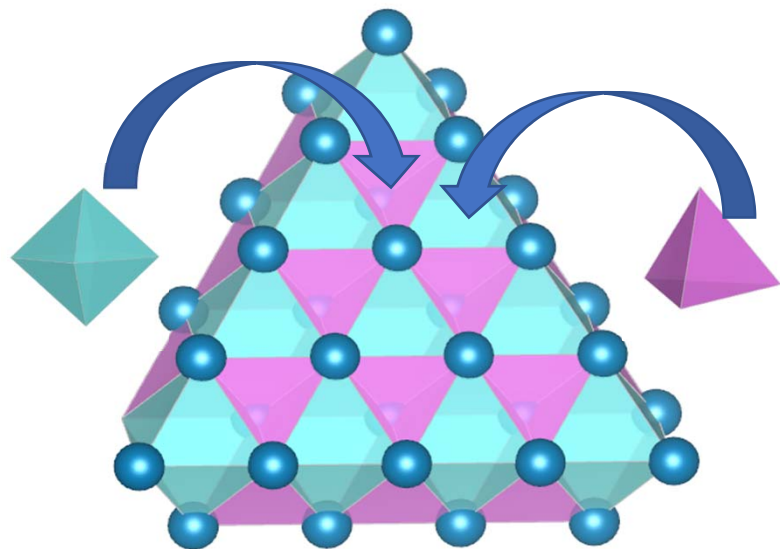
Тетраэдр



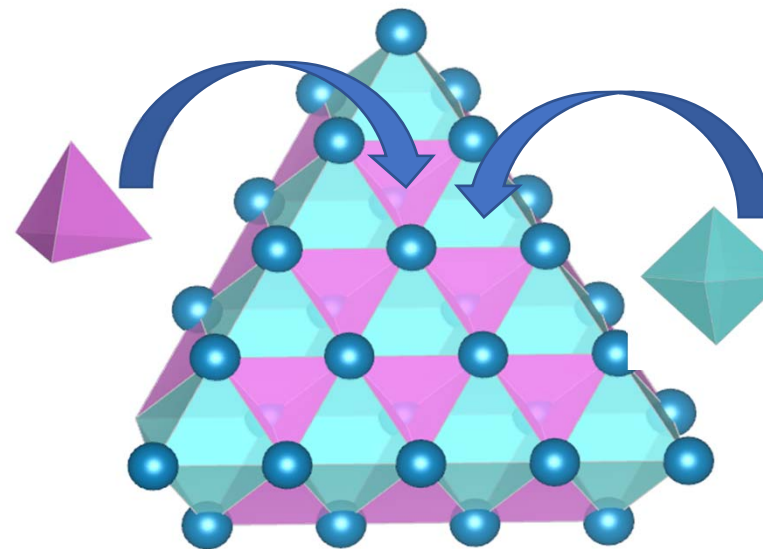
Взаимное расположение тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль оси Z



Два плотноупакованных слоя: упаковка еще не определилась. Только наложение следующего слоя покажет какой она станет



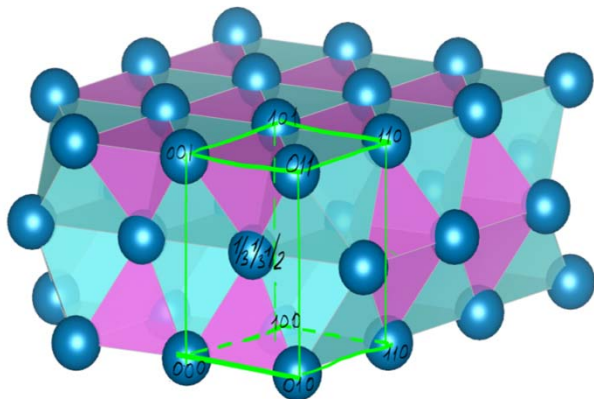
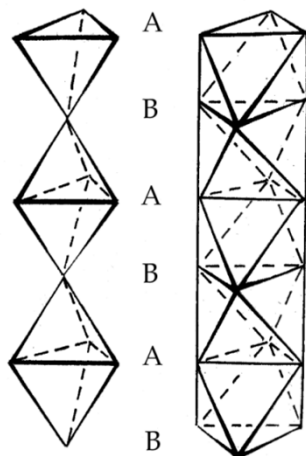
Кубическая плотнейшая упаковка



Гексагональная плотнейшая упаковка

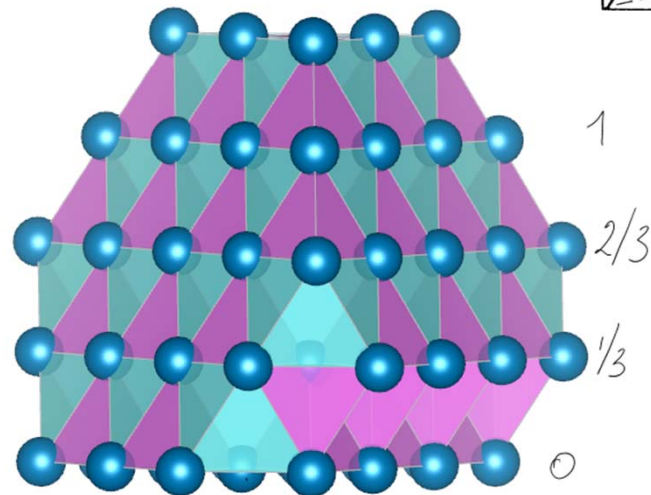
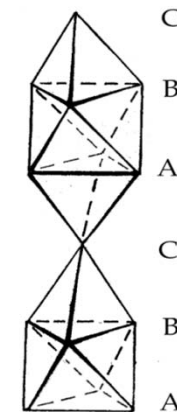
Гексагональная двухслойная
плотнейшая упаковка

АВАВ... $22\dots$



Кубическая трехслойная
плотнейшая упаковка

АВСАВС... $ККК\dots$



Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах,
в которых занята **половина октаэдрических пустот:**

Оливин

Норбергит, хондродит, гумит, клиногумит

CdI_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Рутил, брукит, анатаз TiO_2

Шпинель MgAl_2O_4

Диаспор AlOOH ,

гетит FeOOH ,

гроутит MnOOH ,

стениерит CoOOH ,

рамсделлит MnO_2

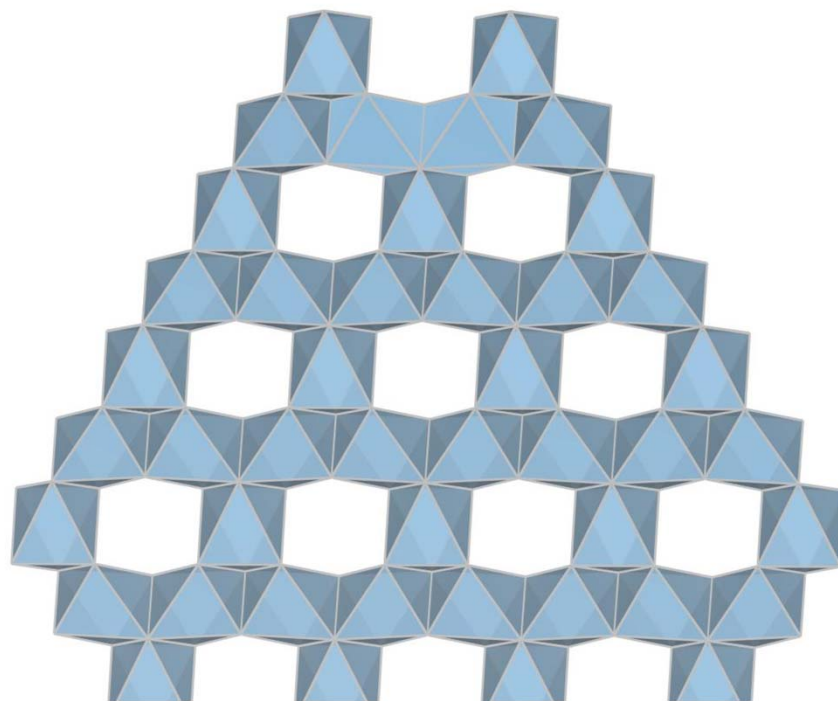
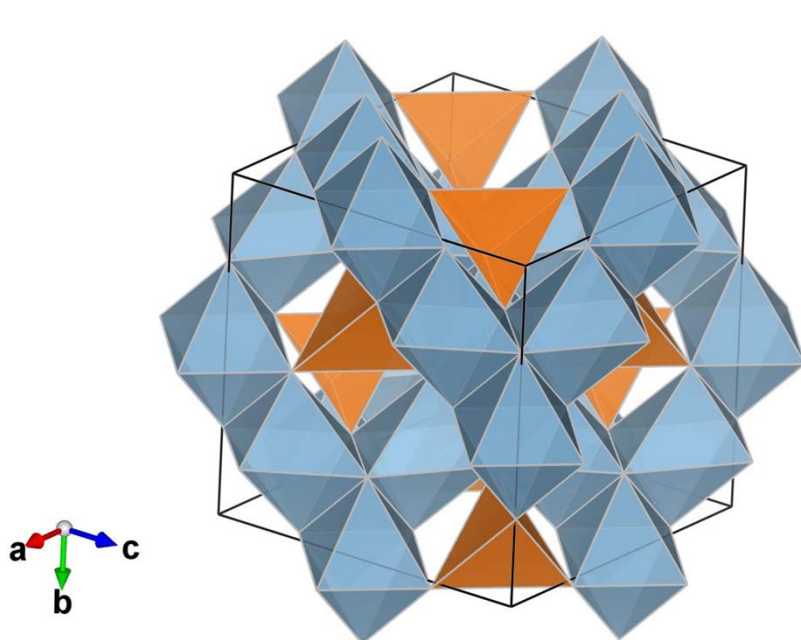
Голландит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7, \text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$,

тодорокит $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

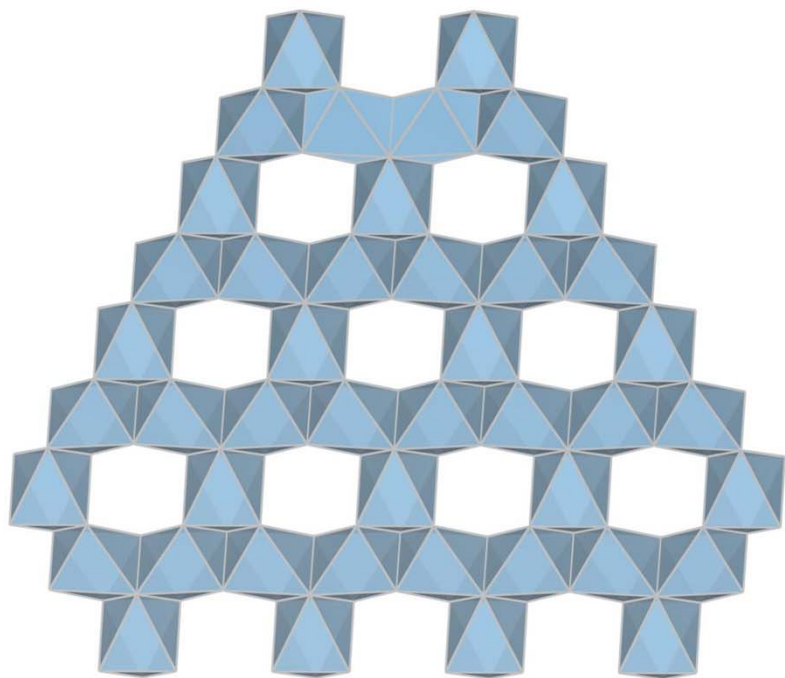
романешит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

Октаэдрический мотив шпинели MgAl_2O_4

Основу структуры шпинели составляет плотнейшей трехслойная упаковка ионов кислорода, в которой Al занимает половину октаэдрических пустот, а Mg – 1/8 тетраэдрических пустот

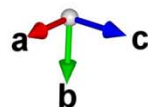
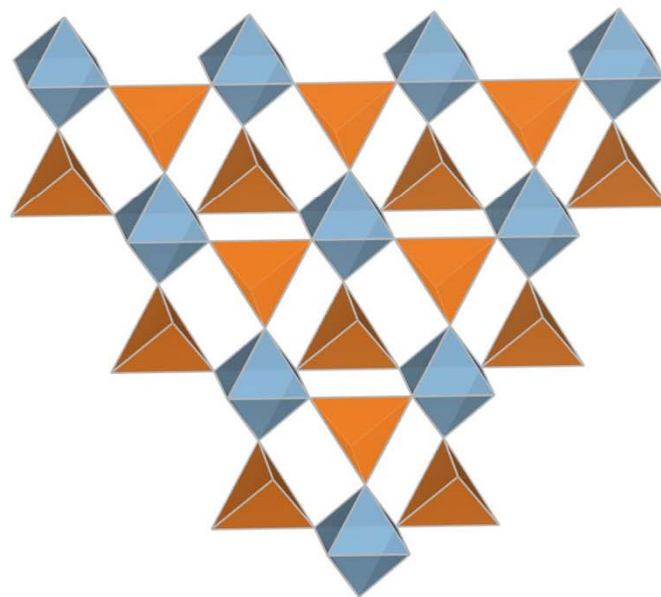


Октаэдрический мотив шпинели $MgAl_2O_4$

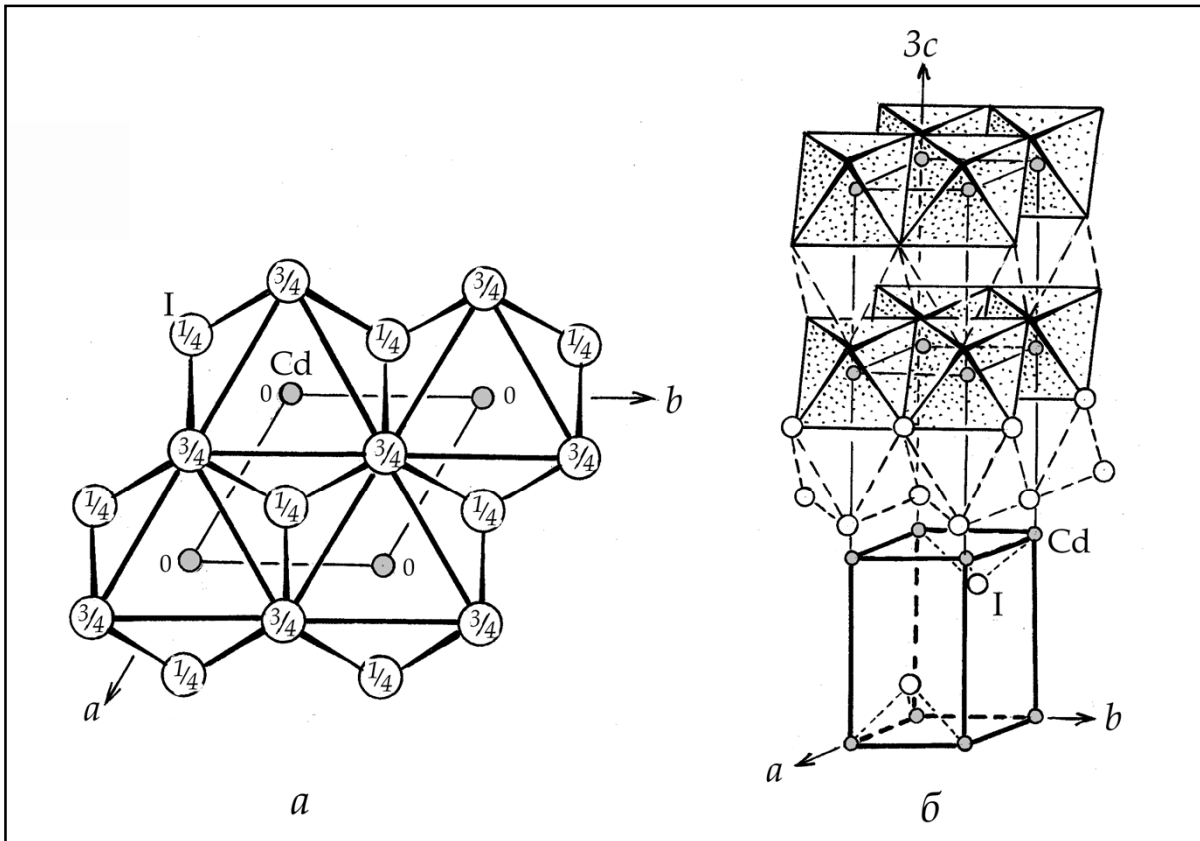
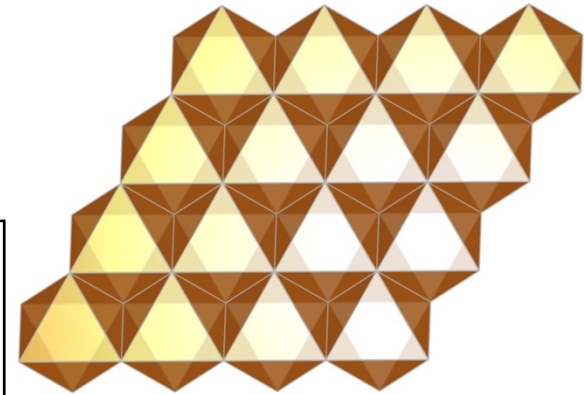


Антишпинелевый мотив

Шпинелевый мотив



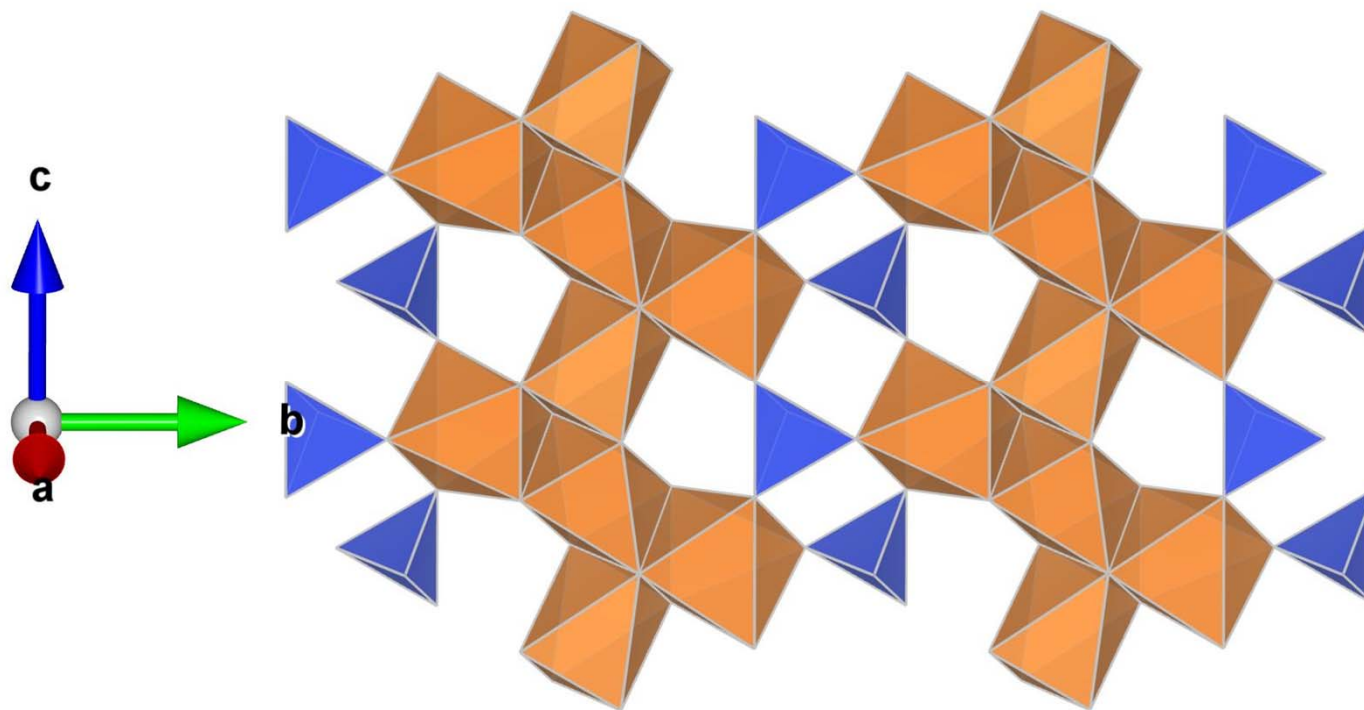
Кристаллическая структура двухслойной модификации CdI_2 Пространственная группа $P3m$



Ионы I^- образуют двухслойную плотнейшую упаковку,
Ионы Cd^{2+} занимают половину октаэдрических пустот послойно.

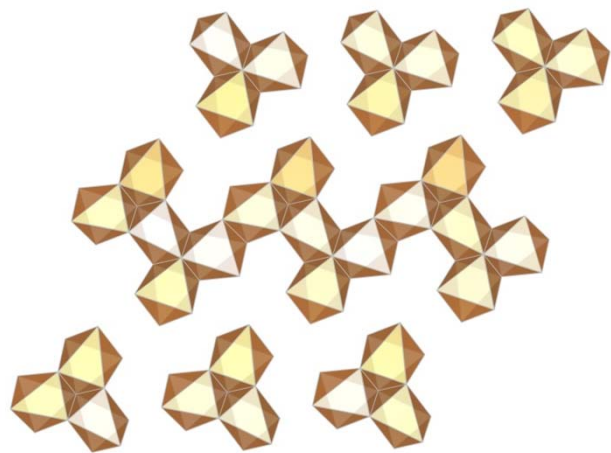
Оливины $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

Основа структуры представлена двухслойной ПУ, в которой заполнена $\frac{1}{2}$ октаэдрических и $\frac{1}{8}$ тетраэдрических пустот

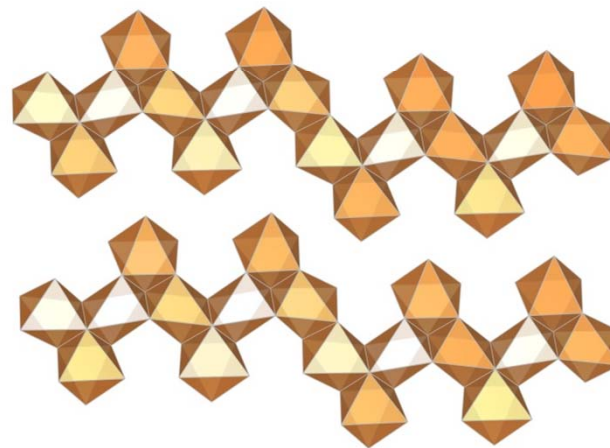


Октаэдрический мотив оливина представлен зубчатой лентой из двух неэквивалентных октаэдров.

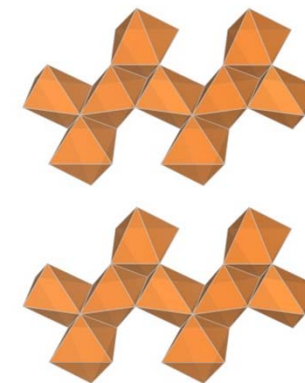
Оливиноподобные октаэдрические ленты хондродит-гумитового гомологического ряда



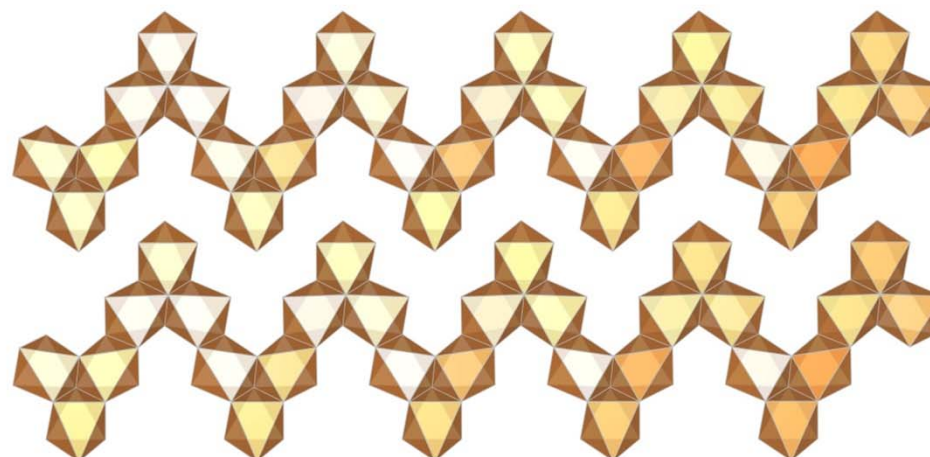
Хондродит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$



Клиногумит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

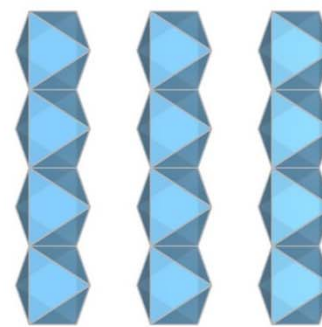
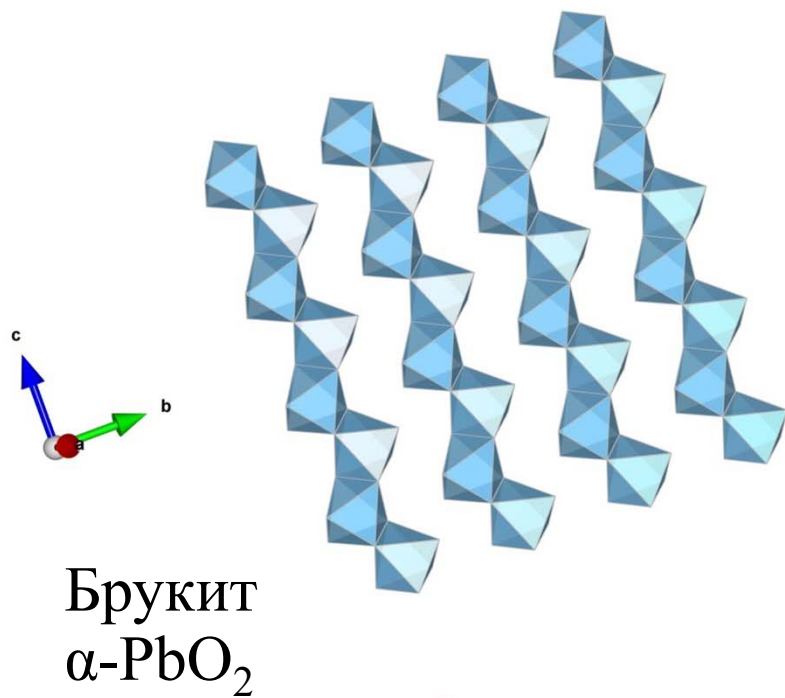


Оливин Mg_2SiO_4

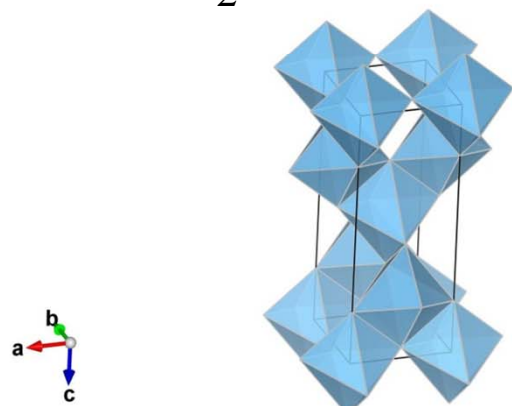


Норбергит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$

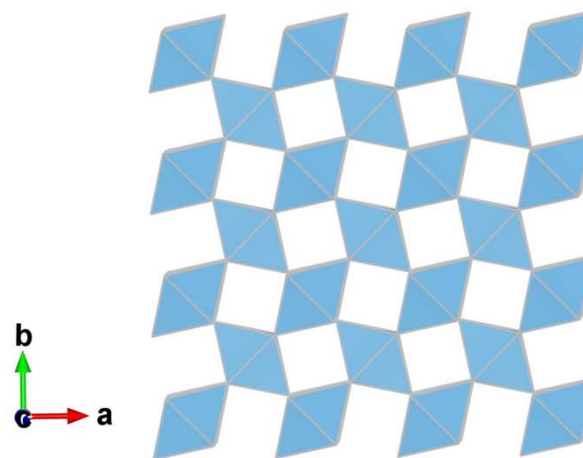
Октаэдрические мотивы полиморфных модификаций TiO_2



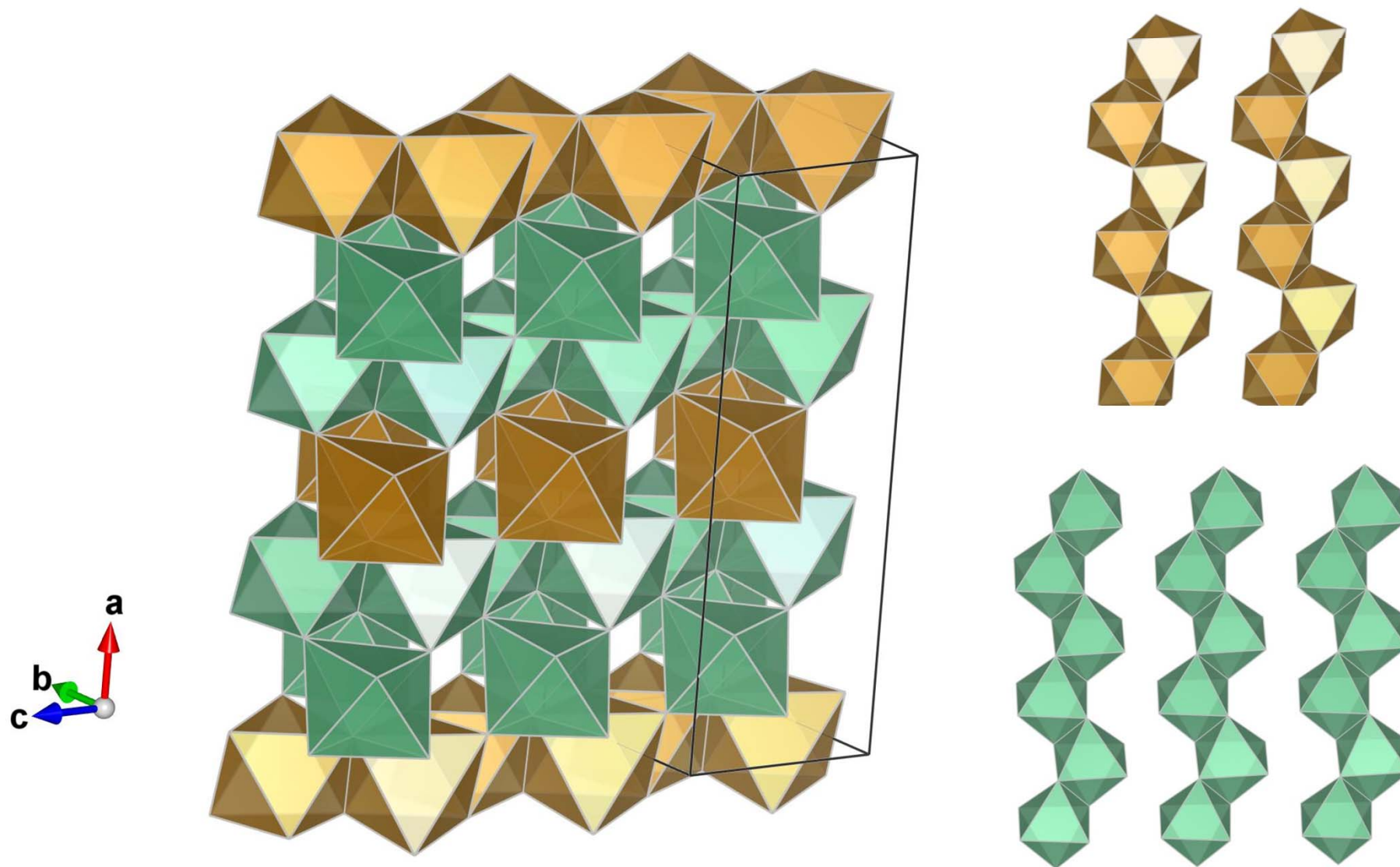
Рутил



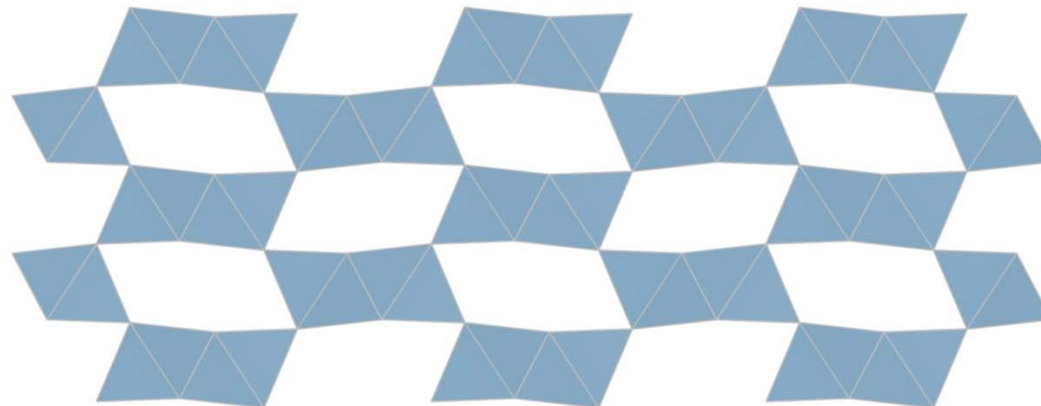
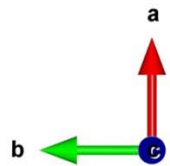
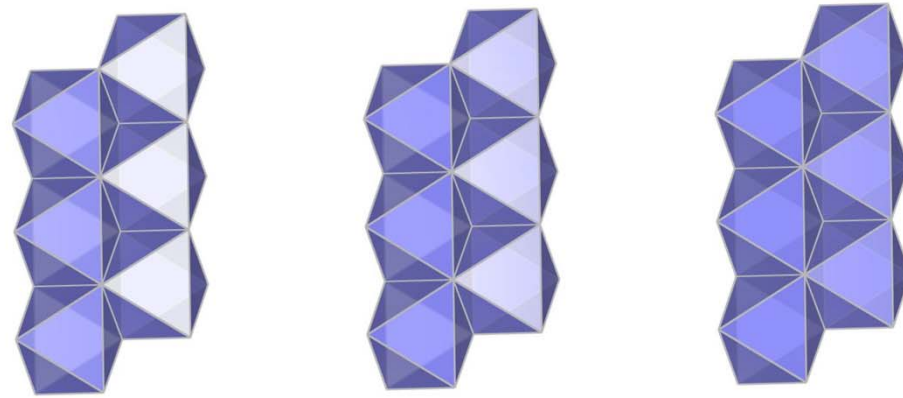
Анатаз



Октаэдрические мотивы: колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_4$

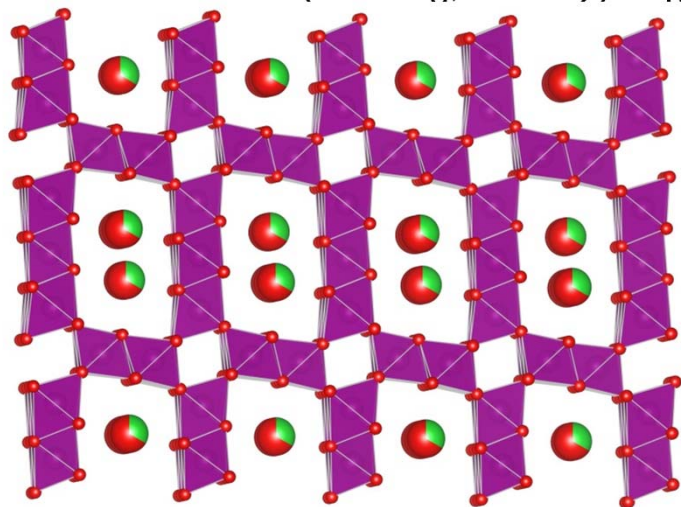


Октаэдрический мотив диаспора AlOOH ,
гетита FeOOH , гроутита MnOOH ,
стениерита CoOOH , рамсделлита MnO_2

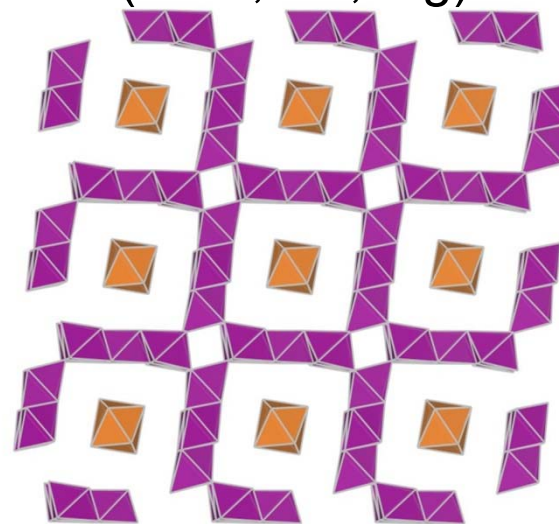


Гомологический ряд рамсделлит-тодорокит. Туннельные структуры

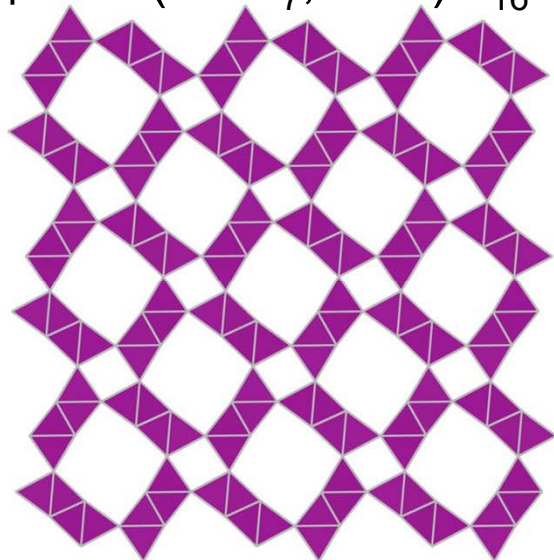
романешит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$



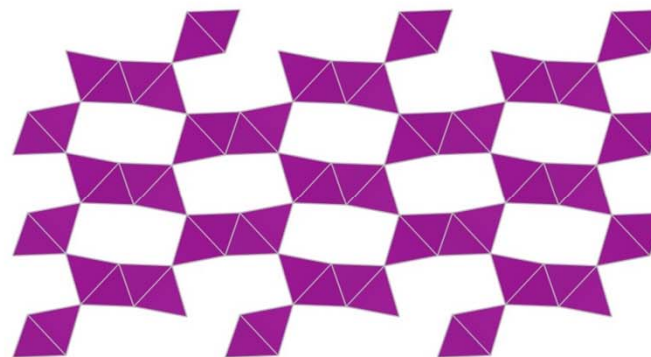
тодорокит $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$



голландит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7, \text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$



Рамсделлит $\text{Mn}^{4+} \text{O}_2$



Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занята **2/3 октаэдрических пустот**:

Корунд Al_2O_3

Карелианит V_2O_3

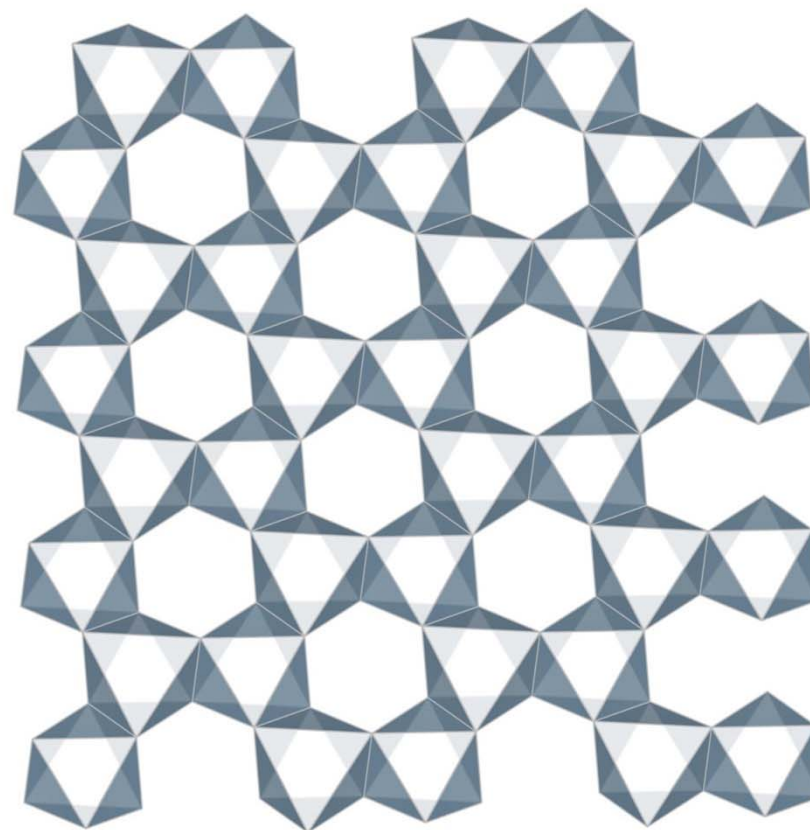
Эсколаит Cr_2O_3

Гематит Fe_2O_3

Ильменит FeTiO_3

LiNbO_3

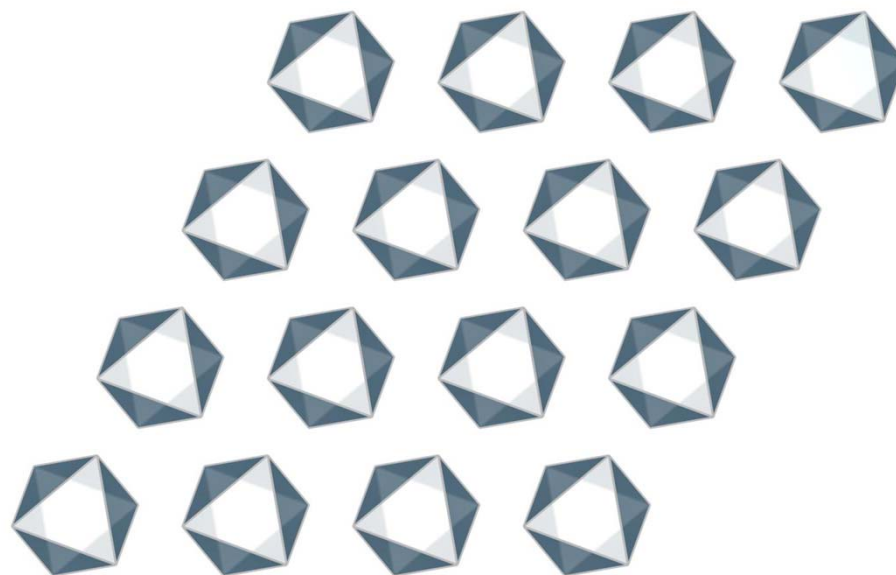
Тетрадимит $\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}$



Корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот
(гексагональный графитовый мотив)

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занята 1/3 октаэдрических пустот:

- Кальцит CaCO_3
- Магнезит MgCO_3
- Сидерит FeCO_3
- Родохрозит MnCO_3
- Доломит CaMgCO_3
- Кутнагорит CaMnCO_3
- Анкерит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$
- Топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F,OH})_2$



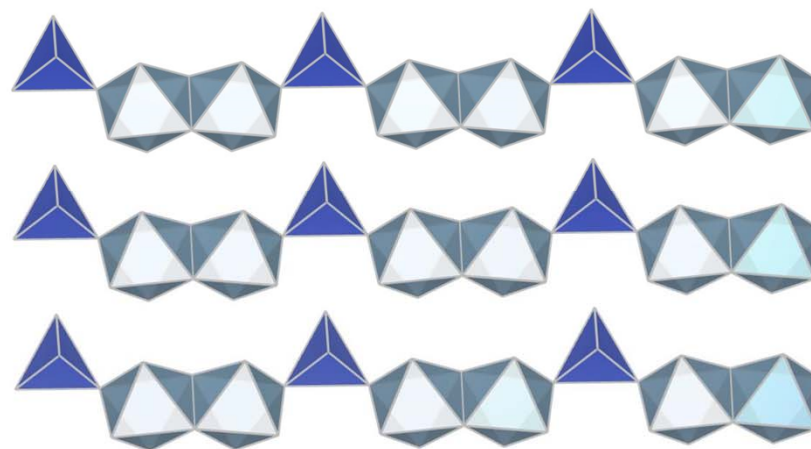
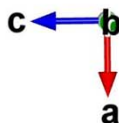
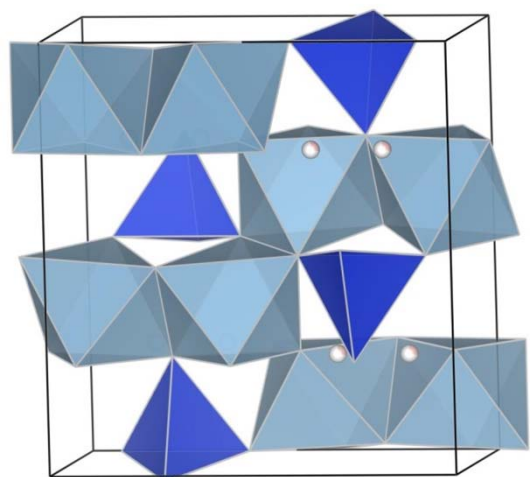
Кальцитовый (антикорундовый)
мотив заполнения октаэдрических пустот

Топаз $Al_2[SiO_4](OH, F)_2$

Для структуры топаза характерна 4-слойная (АВАС) ПУ, часто называемая *топазовой*, т.к впервые определена для этого минерала. Al занимает 1/3 октаэдрических пустот, а Si – 1/12 тетраэдрических.

Характерная особенность структуры – ПУ создается и кислородом, F и OH-группами

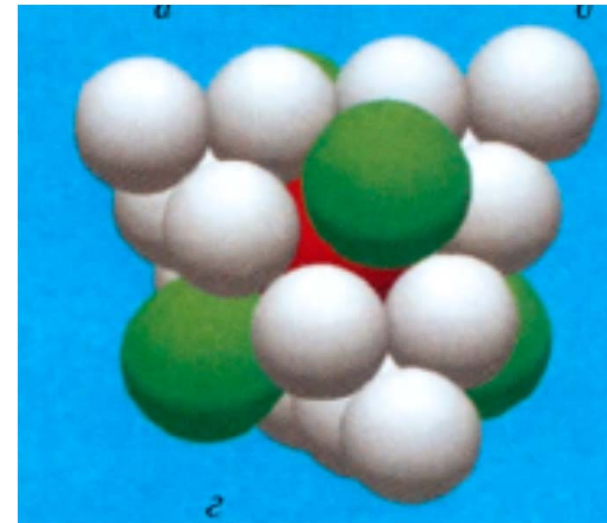
В структурах которых присутствуют ПУ, характерны повышенные значения плотности. Так для топаза существует историческая находка уральскими старателями



Корундовый «бордюр»

Структуры на основе плотнейших упаковок

- 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, сферичность составляющих их ПУ атомов оправдана, 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 атомы меньшего размера, тем самым еще больше повышая плотность упаковки.
- 5) Среди интерметаллидов распространены дефектные плотнейшие упаковки, сложенные атомами различного размера, плотность которых может достигать 88,46% без заполнения пустот (например, для трехкомпонентной фазы Лавеса с соотношением радиусов 1,345:1,104:1



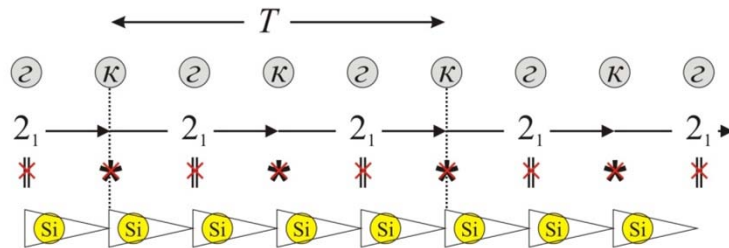
Определение симметрии 15R- и 4H-политипов карборунда SiC

Возможно определять симметрию не только «пустых» плотнейших упаковок, но и заполненных другими атомами.

Подрешетка атомов углерода (или кремния) представляет из себя закон 4-слойной плотнейшей упаковки. Симметрия такой упаковки

$$P3m + \bar{1} + 2_1 + m_z = P6_3/mmc.$$

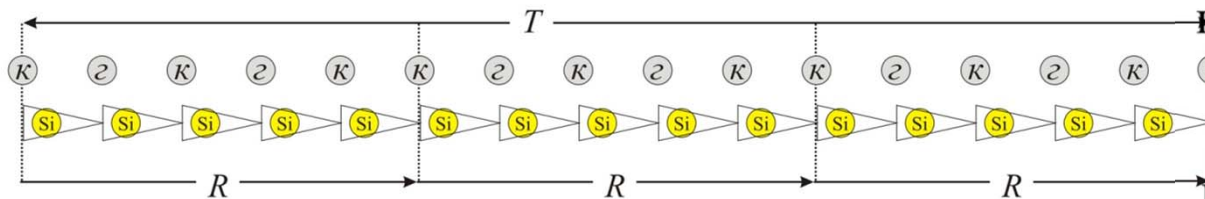
Внедрение второй подрешетки таким образом, что атомы совмещаются с позициями тетраэдрических пустот, уничтожает $\bar{1}$ и m_z . Но остается 2_1 . В итоге симметрия всей структуры: $P6_3mc$

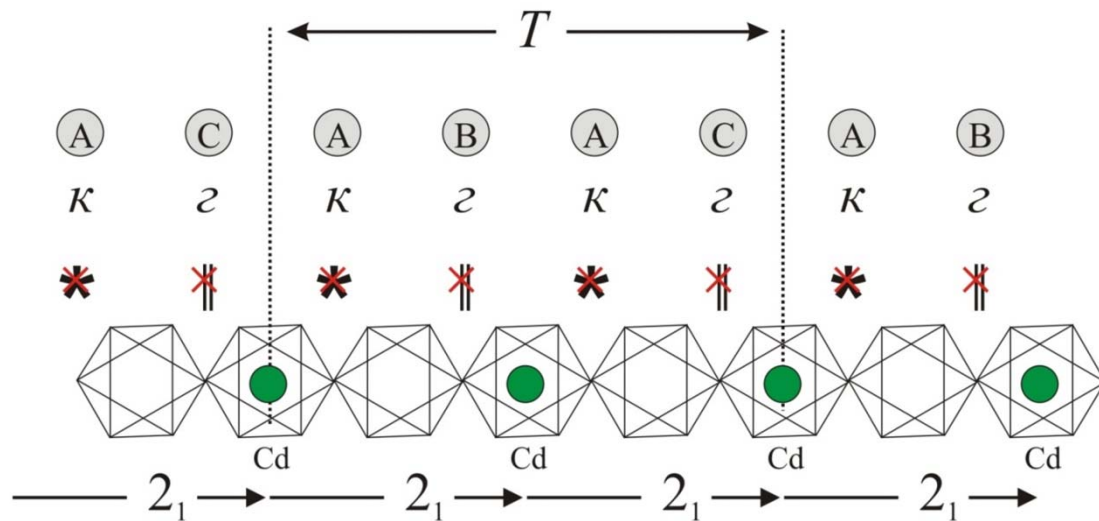


Симметрия каждой из подрешеток атомов углерода и кремния:

$$P3m + \bar{1} + R = R\bar{3}m$$

Взаимопроникновение двух подрешеток со смещением на $\frac{1}{4}$ межслоевого расстояния уничтожает $\bar{1}$, что понижает симметрию до $R\bar{3}m$



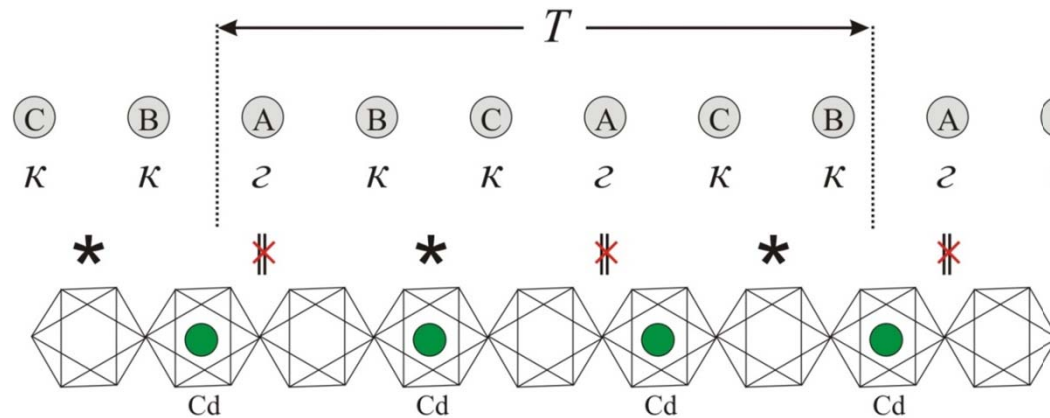


Симметрия по упаковке атомов йода (пустой упаковки):

$$P3m + \bar{1} + 2_1 + m_z = P6_3/mmc.$$

Внедрение послойно атомов Cd уничтожает $\bar{1}$ и m_z . Но остается 2_1 .
В итоге симметрия всей структуры:

$$P6_3mc$$



Симметрия по упаковке атомов йода (пустой упаковки):

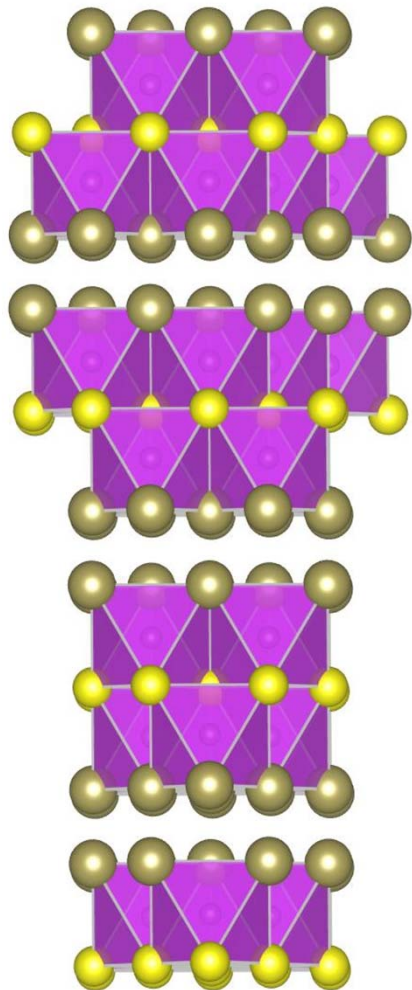
$$P3m + \bar{1} + 2_1 + m_z = P6_3/mmc.$$

Внедрение послойно атомов Cd уничтожает 2_1 и m_z . Но остается $\bar{1}$.
В итоге симметрия всей структуры:

$$P\bar{3}m$$

Определение симметрии 4Н- и 6Н-политипов CdI_2

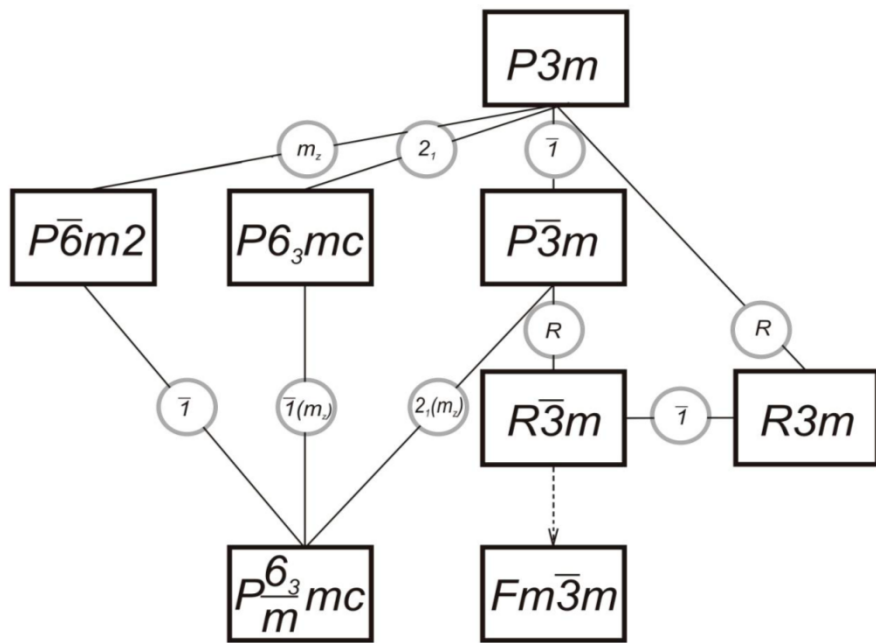
Структура тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$: послойное заполнение октаэдрических пустот в соотношении 2:3



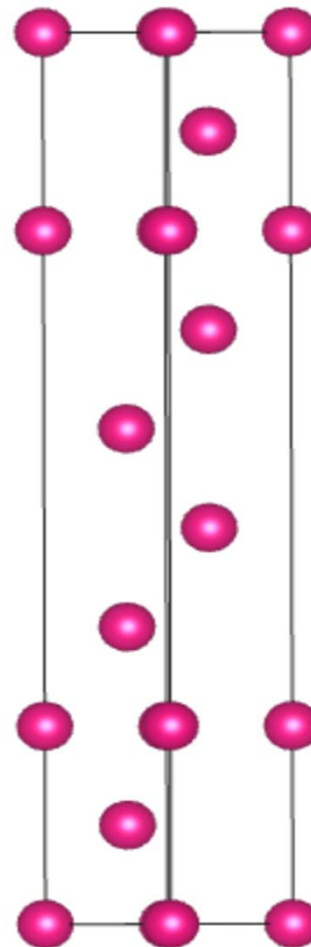
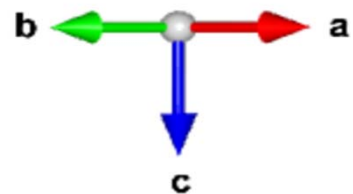
Структуру тридимита можно рассматривать как совместную 9-слойная плотнейшую упаковку серы и теллура, в которой ионы висмута занимают $2/3$ октаэдрических пустот послойно.

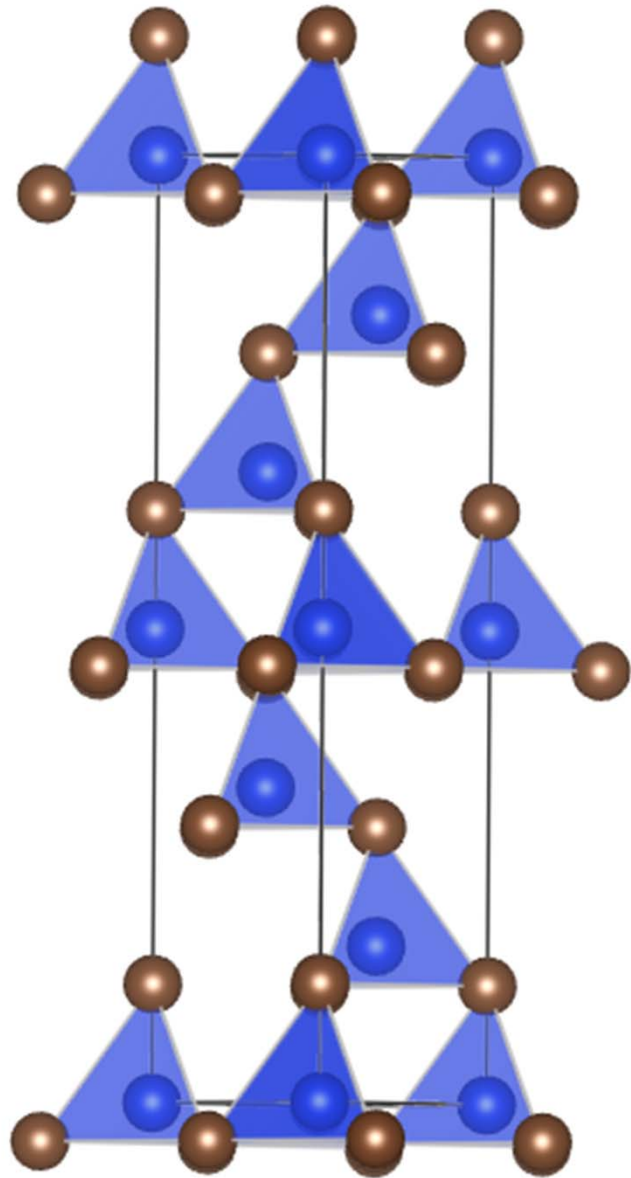
A	B	C	B	C	A	C	A	B
К	2	2	К	2	2	К	2	2
*		*	*	*	*	*	*	*
S	Te	Te	S	Te	Te	S	Te	Te
Bi			Bi	Bi		Bi		Bi

Симметрия структуры не понижается в результате вхождения атомов висмута

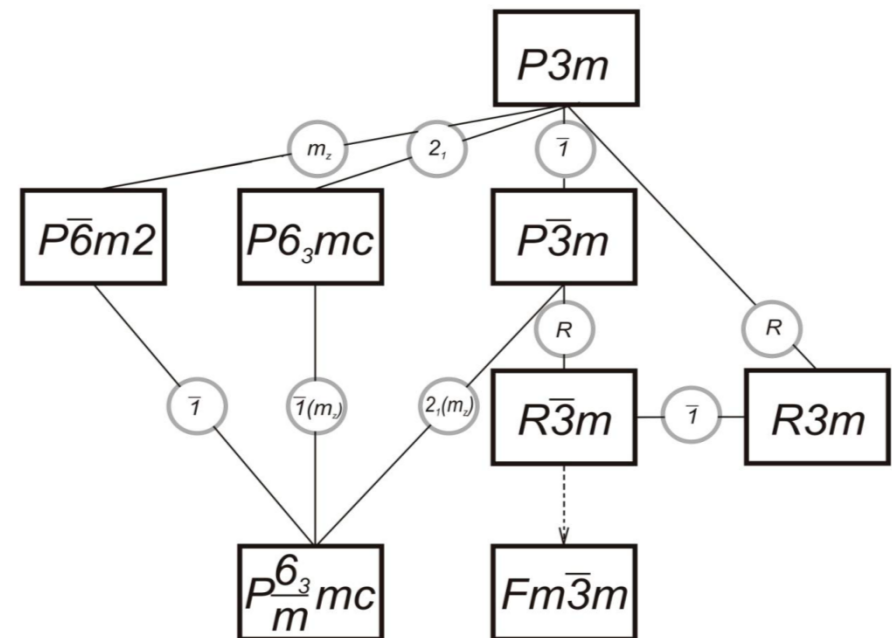


Определение симметрии структуры Sm

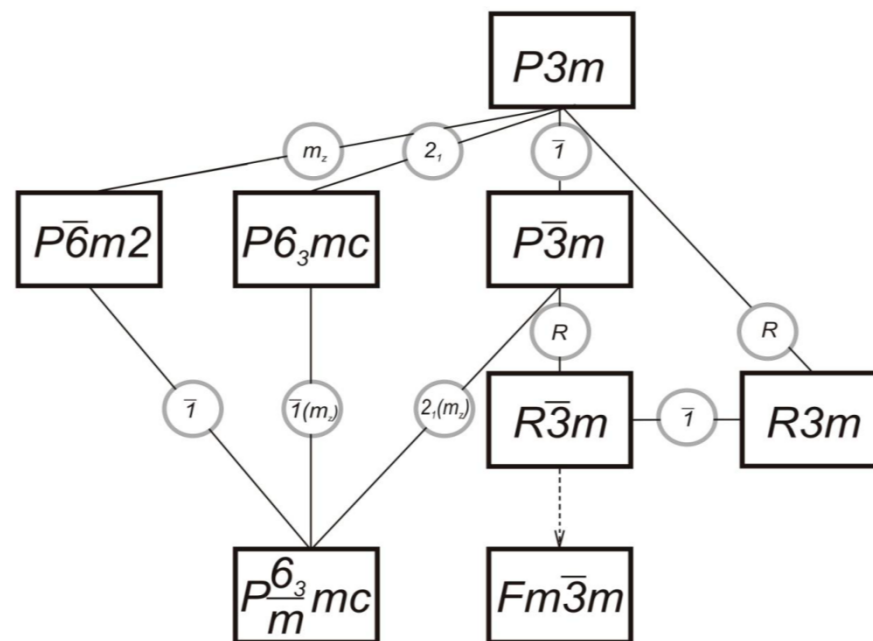
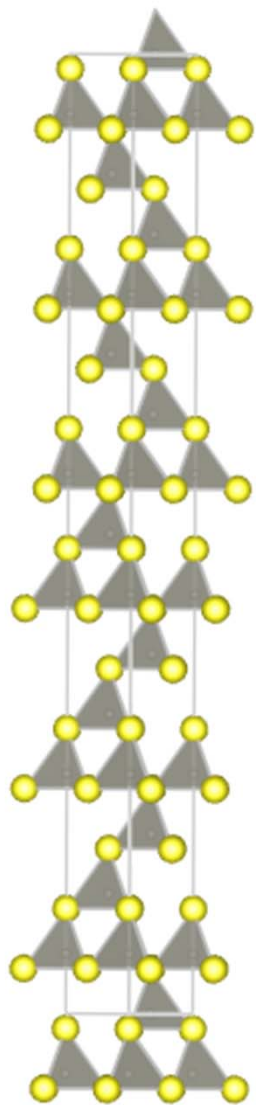




Определение симметрии структуры SiC ?H



Определение симметрии структуры ZnS



8-слойные плотнейшие упаковки

K222...

2KKK ...

222KK2KK...

22222K2K...

2K22K2KK...

22KKKKKK...

9-слойные плотнейшие упаковки

KKKKK2KK2

2K2KK22KK

K22

222222KKK

KKKK2K222

2222K22KK

KKK22K2K2

Домашнее задание

Задание №1

Даны три упаковки в разных символиках (классической символике ABC, символике Полинга-Белова и Жданова)

Представить каждую упаковку в двух других символиках,

Определить слойность каждой упаковки,

Определить симметрию (пространственную группу) каждой упаковки,

Разрисовать предложенные упаковки в плоскости (11-20) (как делали на занятии).

...кзгзгкз...

..211...

...ABCBCABACACB...

Задание №2

В кристаллических структурах политипов SiC атомы Si (синие) располагаются по закону плотнейших упаковок, а позиции атомов C (коричневые) совпадают с центрами тетраэдрических пустот.

Написать последовательность упаковки в в позиционной символике (ABC), символике Полинга-Белова (кг) и символике Жданова с (цифры).

Определить ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ГРУППУ СИММЕТРИИ УПАКОВКИ (по атомам Si -синие) и ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ГРУППУ СИММЕТРИИ СТРУКТУРЫ (с учетом заполнения тетраэдрических пустот атомами C).

