



# Лекция 12



- *Кристаллический мир в полиэдрах*
- *Разбиение пространства*
- *Теория плотнейших упаковок, ее использование для описания кристаллических структур*



# Современные способы разбиения пространства:

## Разбиение на трансляционно эквивалентные области

решетки Браве

полиэдры Вороного-Дирихле

Ячейки Вигнера-Зейца

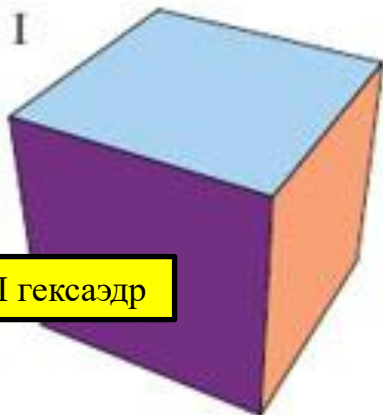
решетки Делоне

Параллелоэдры Федорова

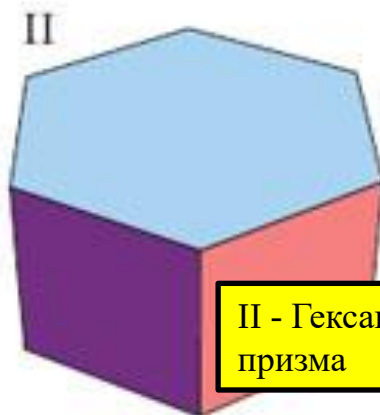
*И др.*

## Параллелоэдры Федорова

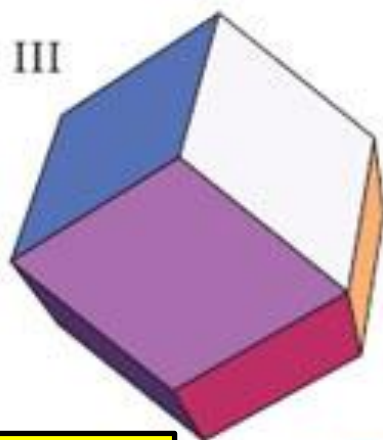
Федоров Е.С. В 1890 году показал, что только 5 топологических типов выпуклых многогранников могут в параллельном положении (трансляционно) выполнять пространство без зазоров и наложений. Параллелоэдрами Федорова являются прежде всего ячейки Браве, их области Вороного-Дирихле (ячейки Делоне), ячейки Вигнера-Зейца.



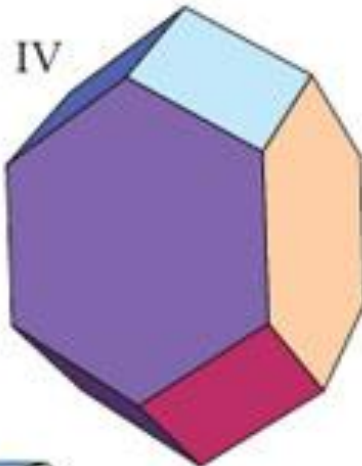
I гексаэдр



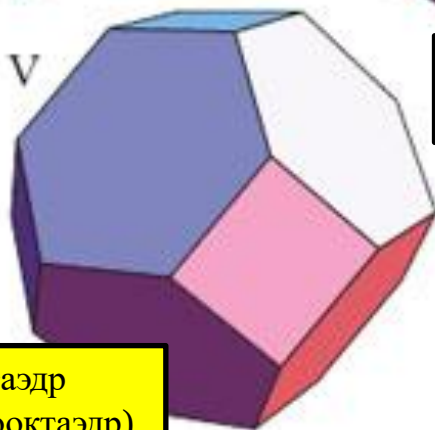
II - Гексагональная  
призма



III-  
ромбододекаэдр



IV – ромбический  
дodeкаэдр



V – усеченный октаэдр  
(федоровский кубооктаэдр)

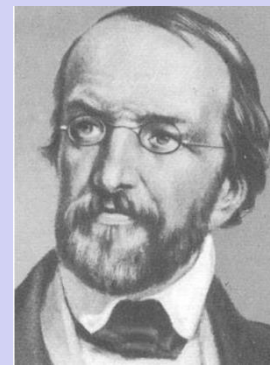


*Б.Н.Делоне*

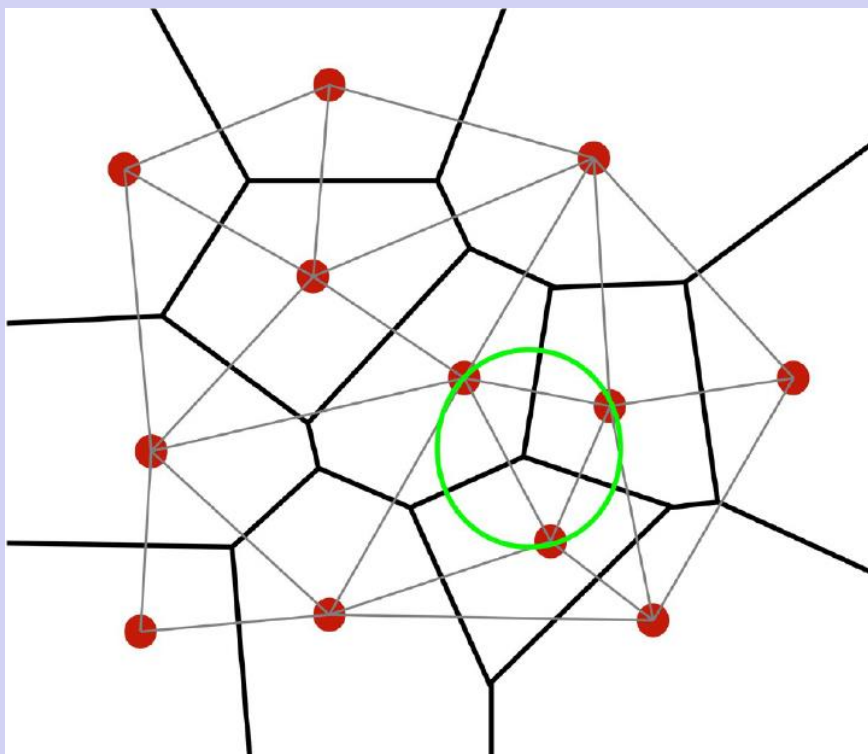
## *Разбиение Вороного-Дирихле дуально разбиению Делоне*



*Г.Ф.Вороной    П.Г.Дирихле*



*Разбиение Вороного-Дирихле -  
геометрическая конструкция,  
образованная относительно  
исходных точек таким  
образом, что границы  
многоугольников являются  
отрезками срединных  
перпендикуляров к сторонам  
треугольников разбиения  
Делоне*



Многогранник Вороного-Дирихле некоторого атома и его координационный полиэдр связаны между собой следующим образом: каждой вершине КП соответствует грань МВД.

Следует отметить, что, несмотря на это соотношение, многогранник Вороного-Дирихле и координационный полиэдр **не всегда дуальны.**

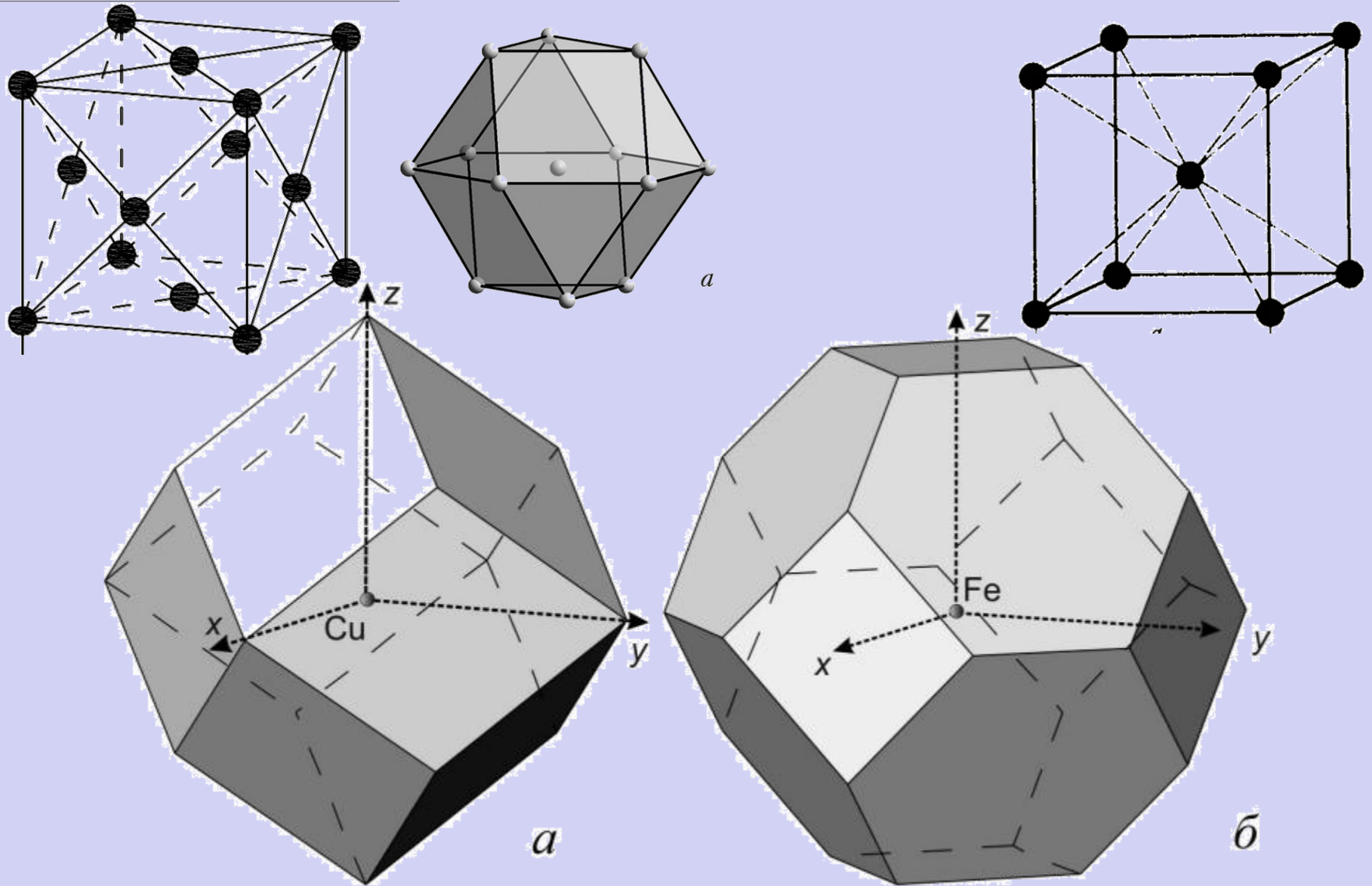
Так, в случае гранецентрированной кубической структуры (структурный тип меди) условие дуальности выполняется:

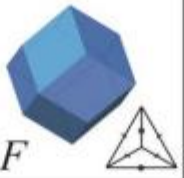
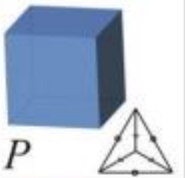
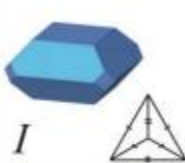
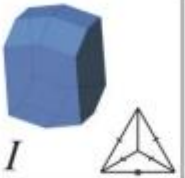
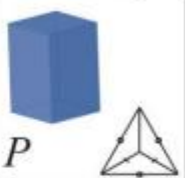
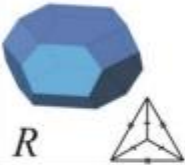
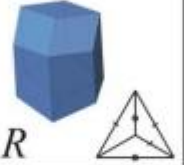
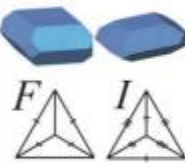
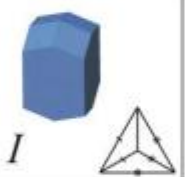
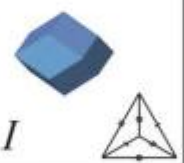
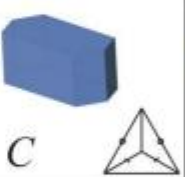
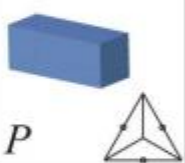
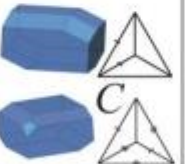
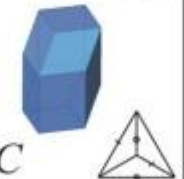
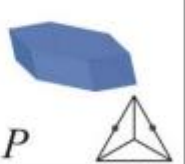
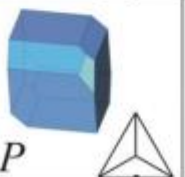
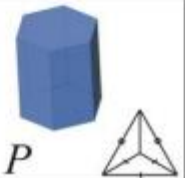
МВД - ромбододекаэдр, КП – кубookтаэдр.

Но в объемноцентрированной кубической структуре (структурный тип  $\alpha$ -Fe) дуальность не соблюдается:

МВД - усеченный октаэдр, а КП - ромбододекаэдр.

# Полиэдры Вороного-Дирихле для структурного типа меди $\alpha$ -железа



| I                                                                                                      | II                                                                                                      | III                                                                                             | IV                                                                                              | V                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><i>I</i>            |                                                                                                         | <br><i>F</i>    |                                                                                                 | <br><i>P</i>  |
| <br><i>I</i>           | <br><i>I</i>           |                                                                                                 |                                                                                                 | <br><i>P</i> |
| <br><i>R</i>           |                                                                                                         | <br><i>R</i>   |                                                                                                 |                                                                                                |
| <br><i>F</i> <i>I</i>  | <br><i>I</i>           | <br><i>I</i>   | <br><i>C</i>   | <br><i>P</i> |
| <br><i>C</i> <i>I</i> | <br><i>C</i> <i>I</i> | <br><i>C</i>  | <br><i>P</i>  |                                                                                                |
| <br><i>P</i>         | <br><i>P</i>         | <br><i>P</i> |                                                                                                 |                                                                                                |
|                                                                                                        |                                                                                                         |                                                                                                 | <br><i>P</i> |                                                                                                |

# 24 вида ячеек Делоне

*Кубическая сингония*

*Тетрагональная сингония*

*Тригональная сингония*

*Кубическая сингония*

*Моноклинная сингония*

*Триклинная сингония*

*Гексагональная подсингония*

# Современные способы разбиения пространства:

## Разбиение на трансляционные и нетрансляционные области

Разбиение на правильные  
многогранники

Разбиение на правильные и  
полуправильные  
многогранники

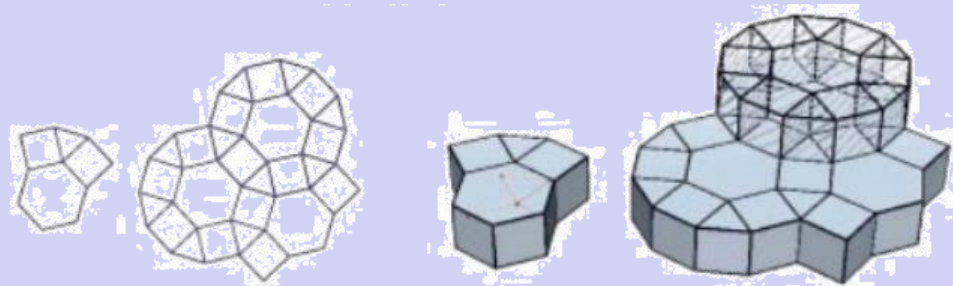
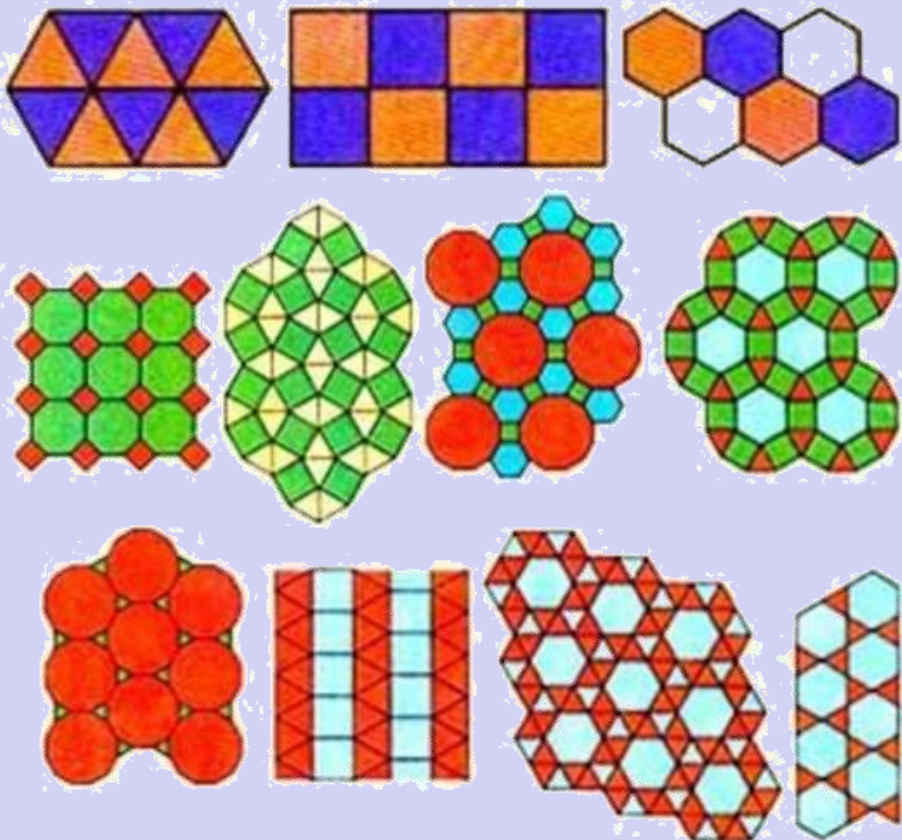
Робоздры Аммана-  
Маккея

Разбиение  
Андреини

*И др.*

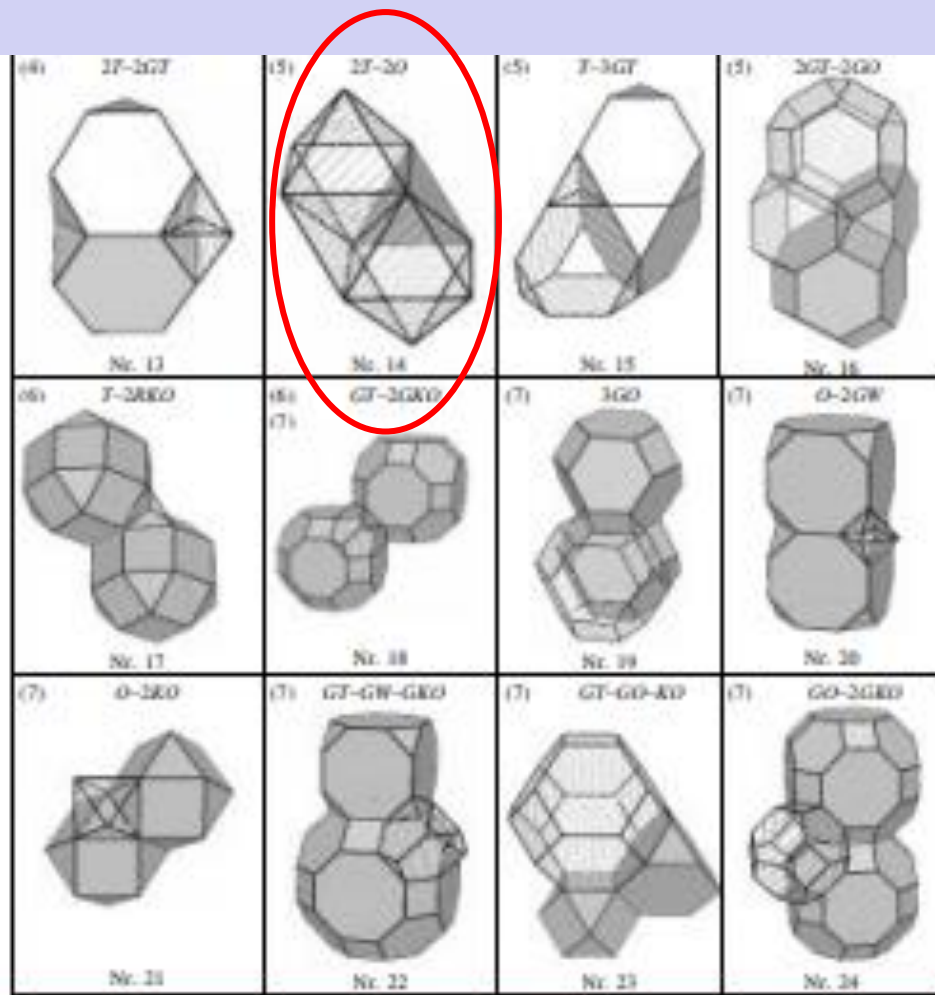
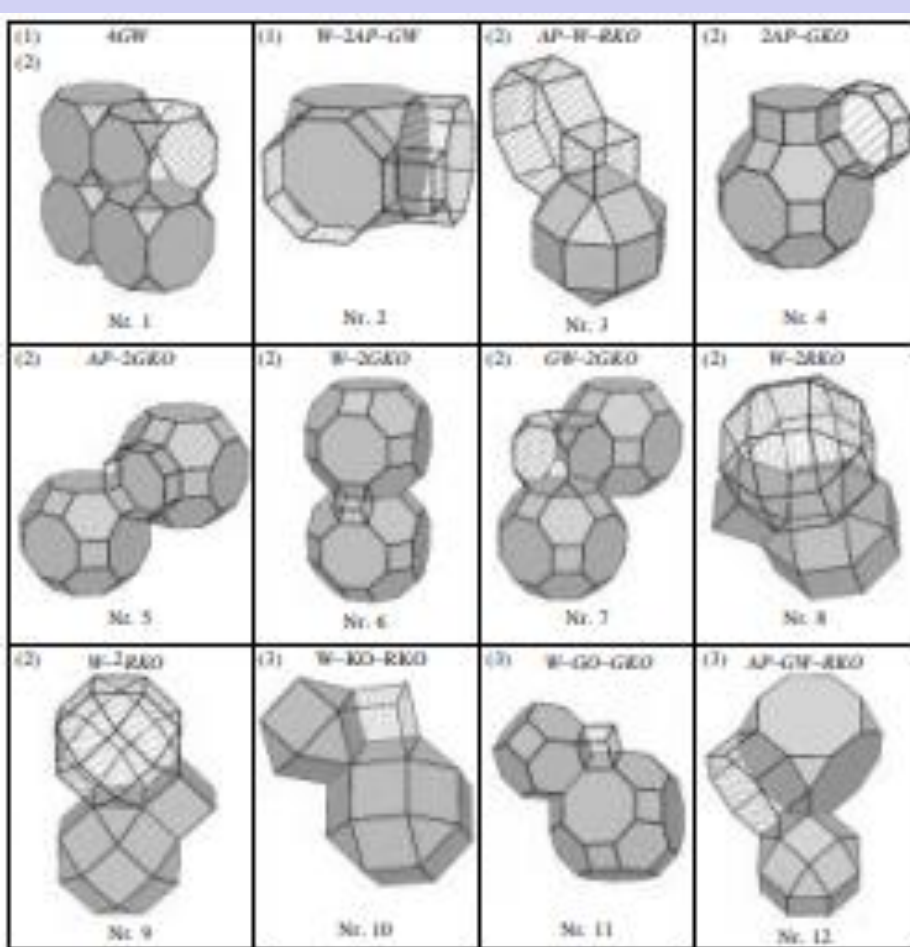
# Разбиение Андреини

Представляет собой  
разбиение пространства  
на правильные и  
полуправильные  
многогранники.

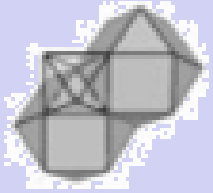


Прежде всего это ряд призм, основания которых  
11 сеток Кеплера, состоящие из правильных  $n$ -угольников

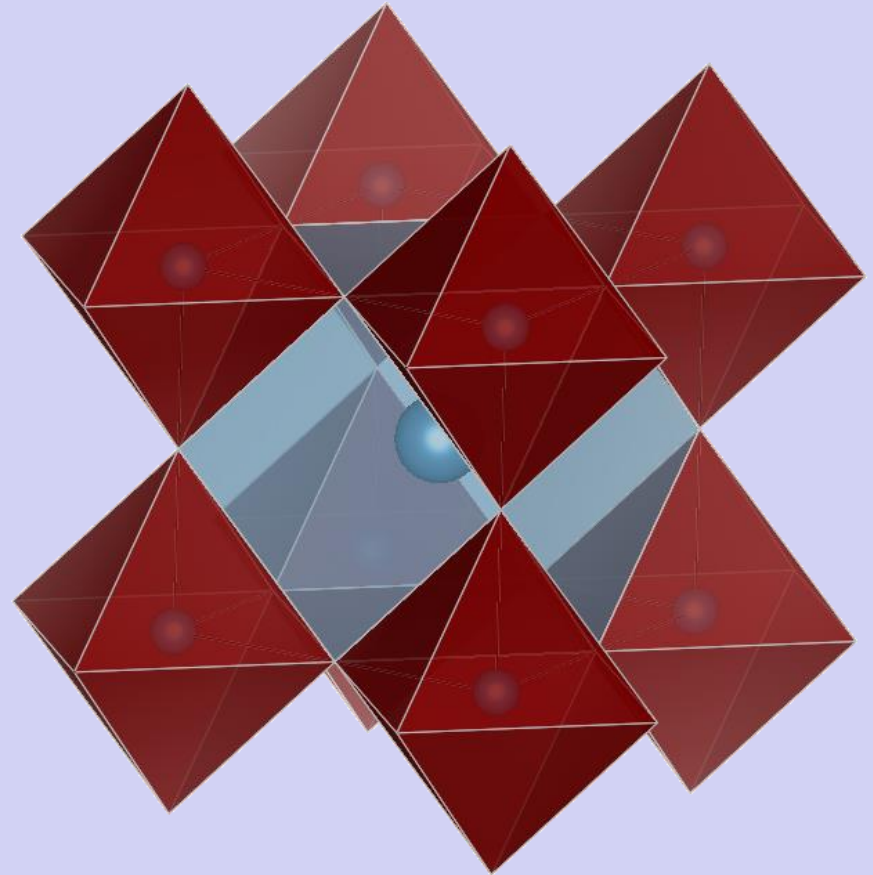
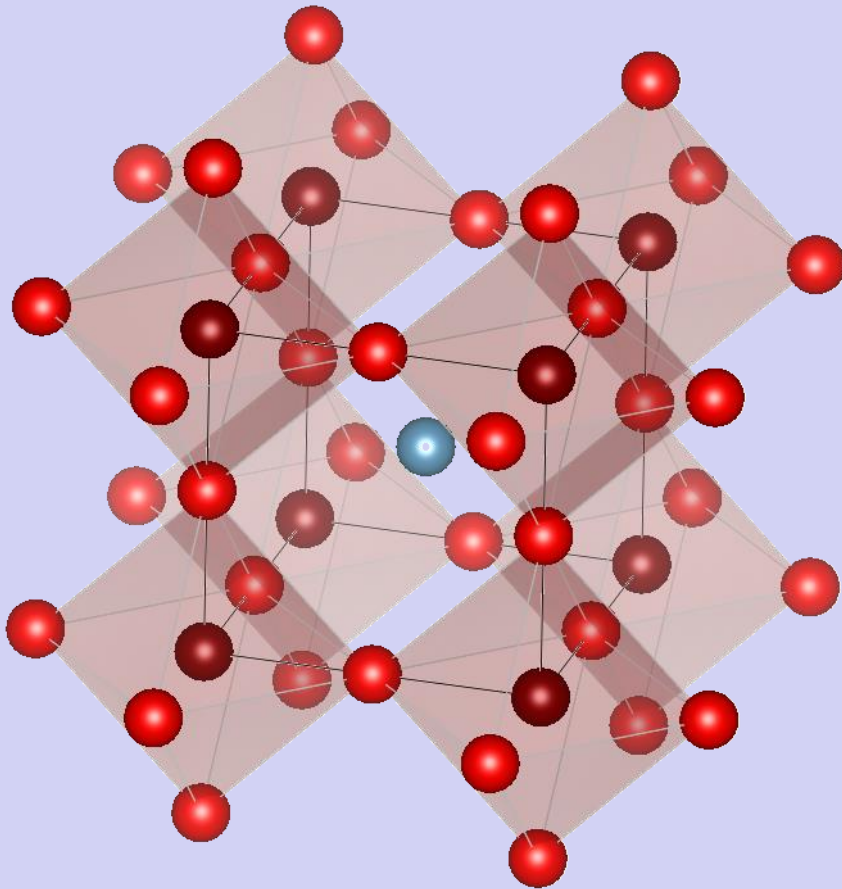
*Особый интерес представляют разбиения Андреини  
с участием архимедовых тел*



## *Разбиение Андреини*



*Много структур можно описать в рамках этого разбиения: перовскит, кристобалит, фазы Лавеса и др.*



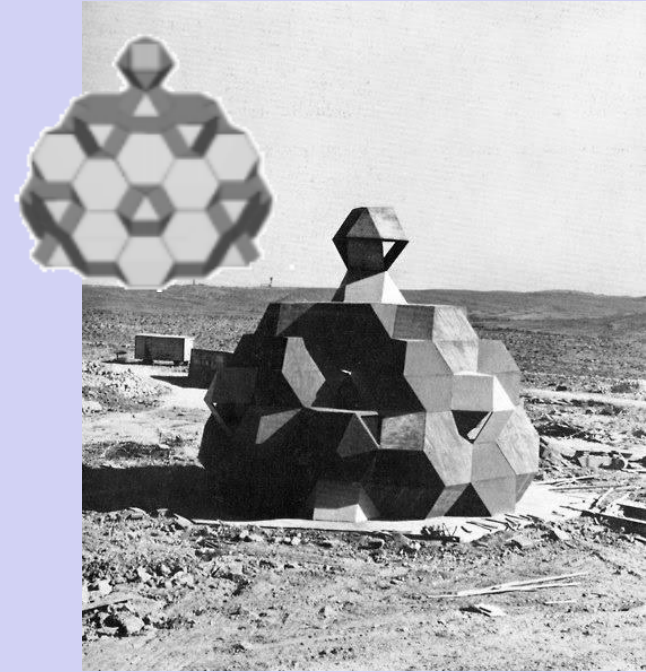
*Структуру перовскита можно представить как совокупность октаэдров и квазиправильных кубооктаэдров*

# Разбиение Андреини в архитектуре

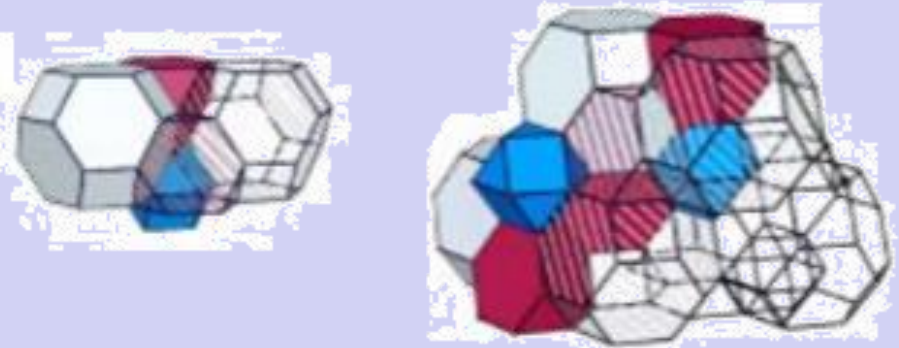
**Цви Хеккер** (1931 — 2023) — израильский архитектор польского происхождения. Его работы известны своим акцентом на геометрию и асимметрию.



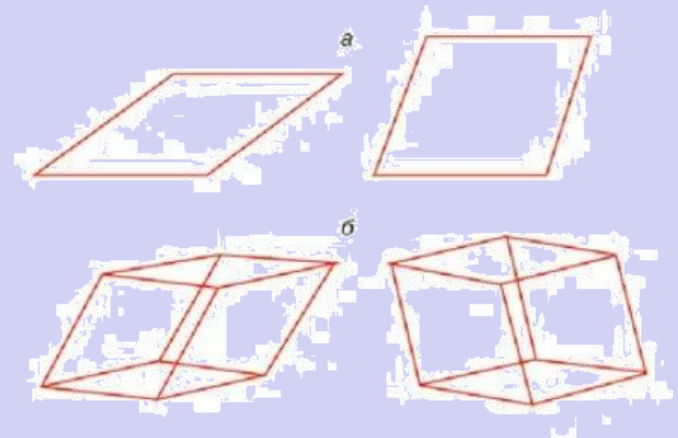
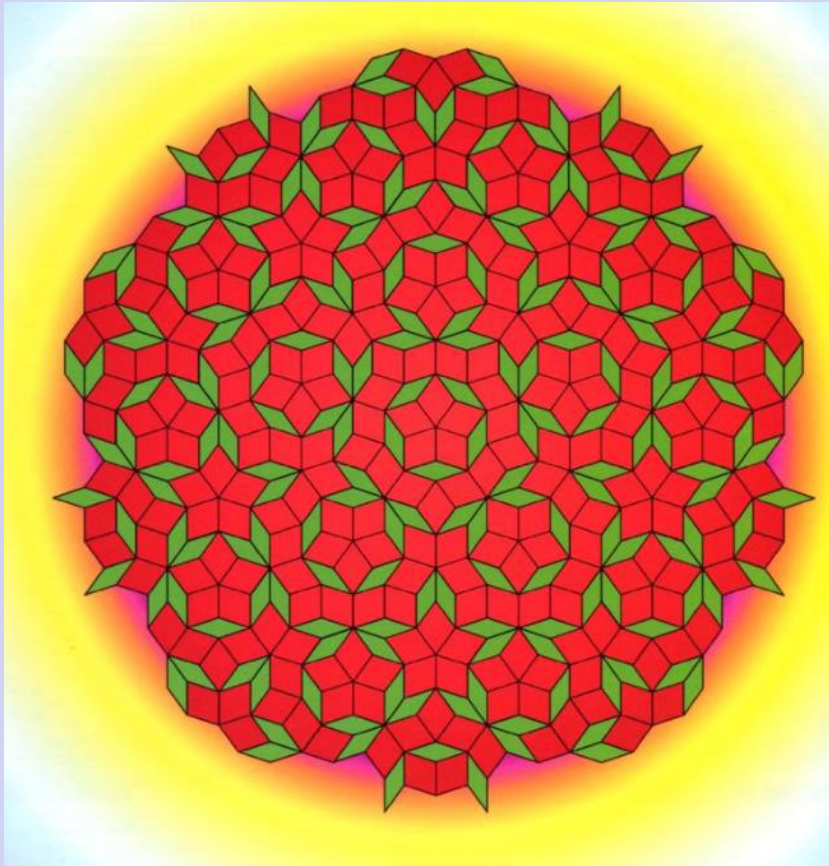
*Жилой дом в  
Рамот Полин*



Синагога была спроектирована архитекторами и Цви Хэкером совместно с Авраамом Нойманном . Представляет собой комбинацию 2 октаэдров, 2 усеченных октаэдров и кубооктаэдра



# Ромбоэдры Аммана-Маккея



*Толстый и тонкий ромб  
– основа графического  
представления  
структуры  
квазикристаллов*

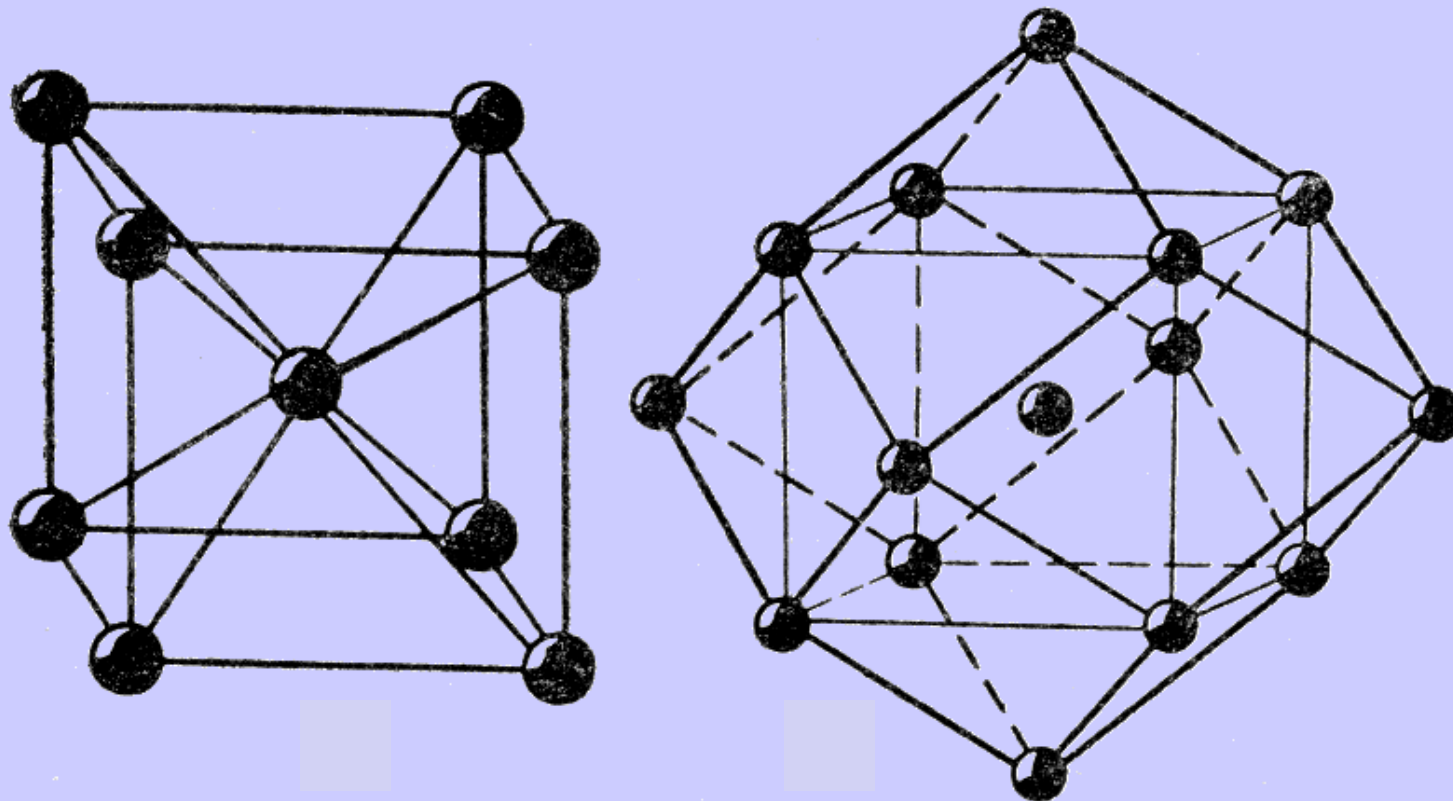
Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии чаще всего прибегают к разбиению полной картины распределения атомов на отдельные фрагменты, где главная роль отводится ближайшему координационному окружению атомной частицы.

Такой стереохимический подход, не всегда обеспечивающий полное заполнение пространства, основывается на двух основных понятиях.

**координационный полиэдр**

**координационное число**

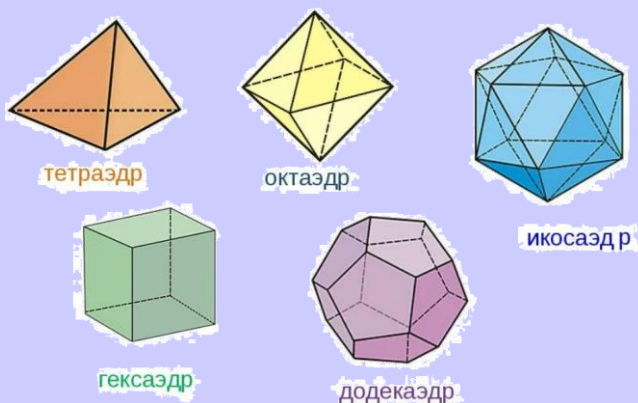
**Координационное число – число ближайших соседей  
конкретного атома.**



*В структуре  $\alpha$ -железа координационное число  $8+4$ ,  
координационный полиэдр - ромбододекаэдр*

| №                                                       | Символ | Название  | Число<br>граней, $F$ | Число<br>вершин, $V$ | Число<br>ребер, $E$ |
|---------------------------------------------------------|--------|-----------|----------------------|----------------------|---------------------|
| <b><i>Правильные многогранники (Платоновы тела)</i></b> |        |           |                      |                      |                     |
| 1                                                       | $3^3$  | тетраэдр  | 4                    | 4                    | 6                   |
| 2                                                       | $3^4$  | октаэдр   | 8                    | 6                    | 12                  |
| 3                                                       | $4^3$  | гексаэдр  | 6                    | 8                    | 12                  |
| 4                                                       | $5^3$  | додекаэдр | 12                   | 20                   | 30                  |
| 5                                                       | $3^5$  | икосаэдр  | 20                   | 12                   | 30                  |

Символы  $p^q$  в таблице обозначают многогранник, где в вершине сходятся  $p$   $q$ -угольных граней

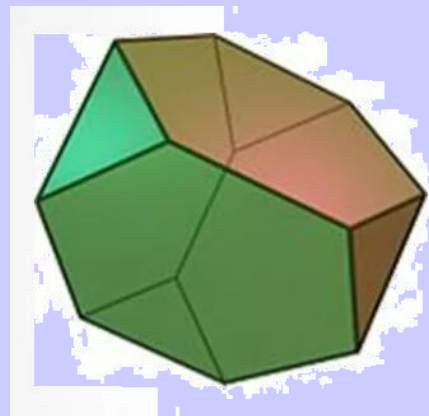


*В правильных  
многогранниках все грани –  
правильные многоугольники  
одного типа и все вершины  
эквивалентны*

Если отменить одно из условий «правильности», получатся **полуправильные полиэдры**.

В случае, если все грани остаются правильными многоугольниками, но разного типа при сохранении эквивалентности всех вершин получаем *серию **архимедовых многогранников (архимедовы тела)** и бесконечный ряд призм и антипризм). Архимедовых тел 13 (14)*

В вершине *усеченного тетраэдра* сходятся одна треугольная и две шестиугольные грани, что приводит к символу  $3^1, 6^2$  (надстрочная единица обычно опускается).



| №                                                            | Символ       | Название                 | Число<br>граней, $F$ | Число вершин,<br>$V$ | Число ребер,<br>$E$ |
|--------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| <b><i>Полуправильные многогранники (Архимедовы тела)</i></b> |              |                          |                      |                      |                     |
| 1                                                            | $3, 6^2$     | усеченный тетраэдр       | 8                    | 12                   | 18                  |
| 2                                                            | $3, 8^2$     | усеченный гексаэдр       | 14                   | 24                   | 36                  |
| 3                                                            | $4, 6^2$     | усеченный октаэдр        | 14                   | 24                   | 36                  |
| 4                                                            | $3^2, 4^2$   | кубоктаэдр               | 14                   | 12                   | 24                  |
| 5                                                            | $4, 6, 8$    | усеченный кубоктаэдр     | 26                   | 48                   | 72                  |
| 6                                                            | $3, 4^3$     | ромбокубоктаэдр          | 26                   | 24                   | 48                  |
| 7                                                            | $3^4, 4$     | курносый куб             | 38                   | 24                   | 60                  |
| 8                                                            | $3, 10^2$    | усеченный додекаэдр      | 32                   | 60                   | 90                  |
| 9                                                            | $3^2, 5^2$   | икосододекаэдр           | 32                   | 30                   | 60                  |
| 10                                                           | $5, 6^2$     | усеченный икосаэдр       | 32                   | 60                   | 90                  |
| 11                                                           | $4, 6, 10$   | усеченный икосододекаэдр | 62                   | 120                  | 180                 |
| 12                                                           | $3, 4, 5, 4$ | ромбоикосододекаэдр      | 62                   | 90                   | 120                 |
| 13                                                           | $3^4, 5$     | курносый додекаэдр       | 92                   | 60                   | 150                 |

# Призмы и антипризмы

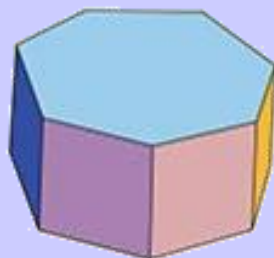
Призмы имеют в качестве верхнего и нижнего основания пару параллельных граней в форме правильных  $n$ -угольников (в идеальном случае – правильных) и, кроме того,  $n$  вертикальных квадратных граней. Таким образом, гексаэдр может рассматриваться как частный самый симметричный вид тетрагональной призмы.

У антипризм, которые могут быть получены из соответствующих  $n$ -гональных призм вращением верхнего основания относительно нижнего на угол

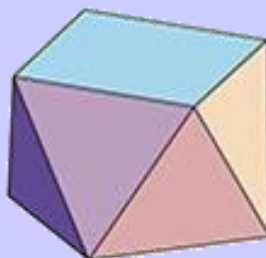
$$\alpha = 360^\circ / 2n$$

$n$  квадратных граней заменяются на  $2n$  треугольных граней. Из правильных многогранников к антипризмам можно отнести октаэдр (рассматривая пару параллельных граней в качестве нижнего и верхнего основания).

| №                                 | Символ   | Название                     | Число<br>граней, $F$ | Число<br>вершин, $V$ | Число<br>ребер, $E$ |
|-----------------------------------|----------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| <b><i>Призмы и антипризмы</i></b> |          |                              |                      |                      |                     |
| 19                                | $n, 4^2$ | $n$ -гональные<br>призмы     | $n+2$                | $2n$                 | $3n$                |
| 20                                | $n, 3^3$ | $n$ -гональные<br>антипризмы | $2n+2$               | $2n$                 | $4n$                |



Правильная  
 $n$ -угольная призма



$n$ -угольная  
антипризма



Псевдоромбокубктаэдр

В случае, если все грани одинаковы, но не являются правильными многоугольниками, а вершины не эквивалентны, получаем **тела Каталана**, который описал их в 1865 году (хотя первым в 1830 г. вывел дуальные к архимедовым телам И. Гессель, но, как и многие его другие труды, эта работа оказалась в то время не востребована) и прикнувший к ним бесконечный ряд пирамид и антипирамид (симметризированных трапецоэдров).

В кристаллохимии из Каталановых многогранников особую роль играют ромбододекаэдр (многогранник, дуальный кубоктаэдру) и бипирамиды (многогранники, дуальные  $n$ -гональным призмам). Другие тела Каталана востребованы в морфологии в качестве простых форм кубической сингонии.

# Архимедовы тела



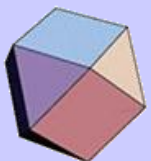
Усеченный тетраэдр



Большой ромбокубоктаэдр



Усеченный додекаэдр



Кубоктаэдр



Курносый куб



Усеченный икосаэдр



Усеченный куб



Курносый додекаэдр



Ромбоикосододекаэдр



Усеченный октаэдр



Икосододекаэдр

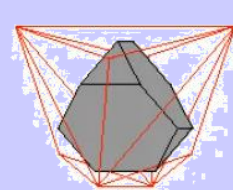


Ромбокубоктаэдр

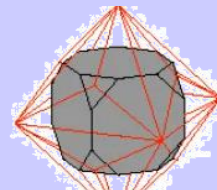


Большой ромбоикосододекаэдр

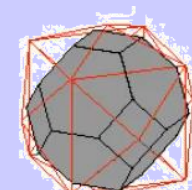
# Каталановы тела



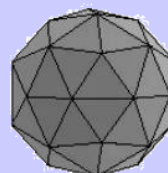
а)



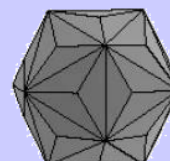
б)



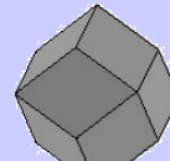
в)



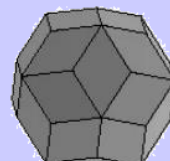
г)



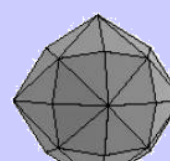
д)



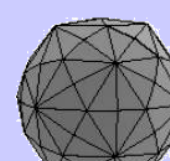
е)



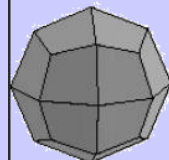
ж)



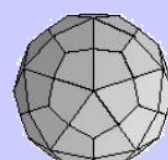
з)



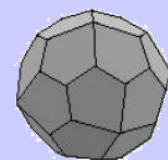
и)



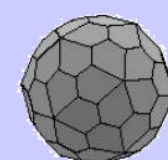
к)



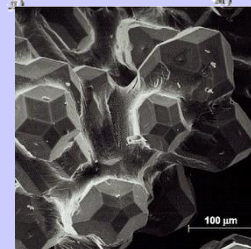
л)



м)



н)

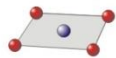
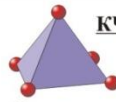
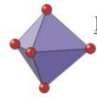
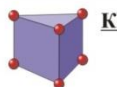
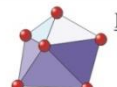
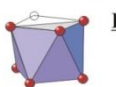
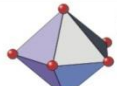
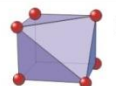
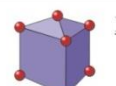
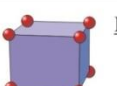
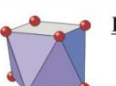
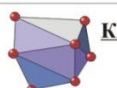
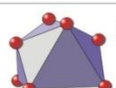
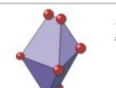
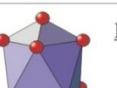
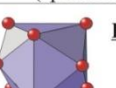
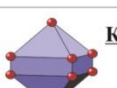
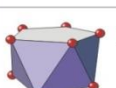
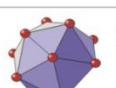
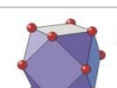
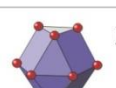
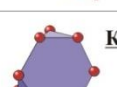
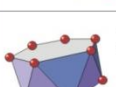
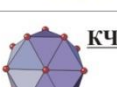
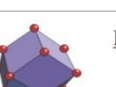


В реальных кристаллических структурах, помимо этих многогранников встречаются и другие: треугольник ( $KЧ=3$ ), квадрат ( $KЧ=4$ ), тетрагональная пирамида ( $KЧ=5$ ) и т.д.

Число топологически возможных КП для конкретного  $KЧ$  быстро растёт с увеличением количества вершин. Так, если пятивершинников может быть два - тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида (полуоктаэдр), то различных шестивершинников – уже семь, а семивершинников - 34 и т.д.

Конечно, не все из них реализуется в кристаллических структурах. Это связано с тем, что с точки зрения электростатических сил, наиболее устойчивыми в кристаллах будут КП с только треугольными и (в меньшей степени) четырехугольными гранями.

К тому же необходимо отметить, что количество координационных полиэдров ограничено координационным числом, которое не превышает 16.

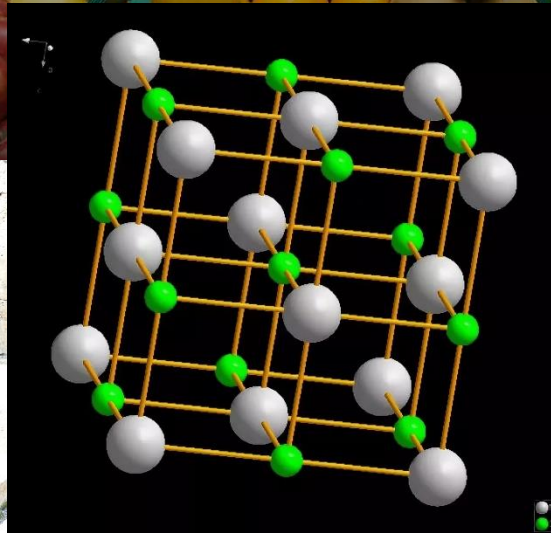
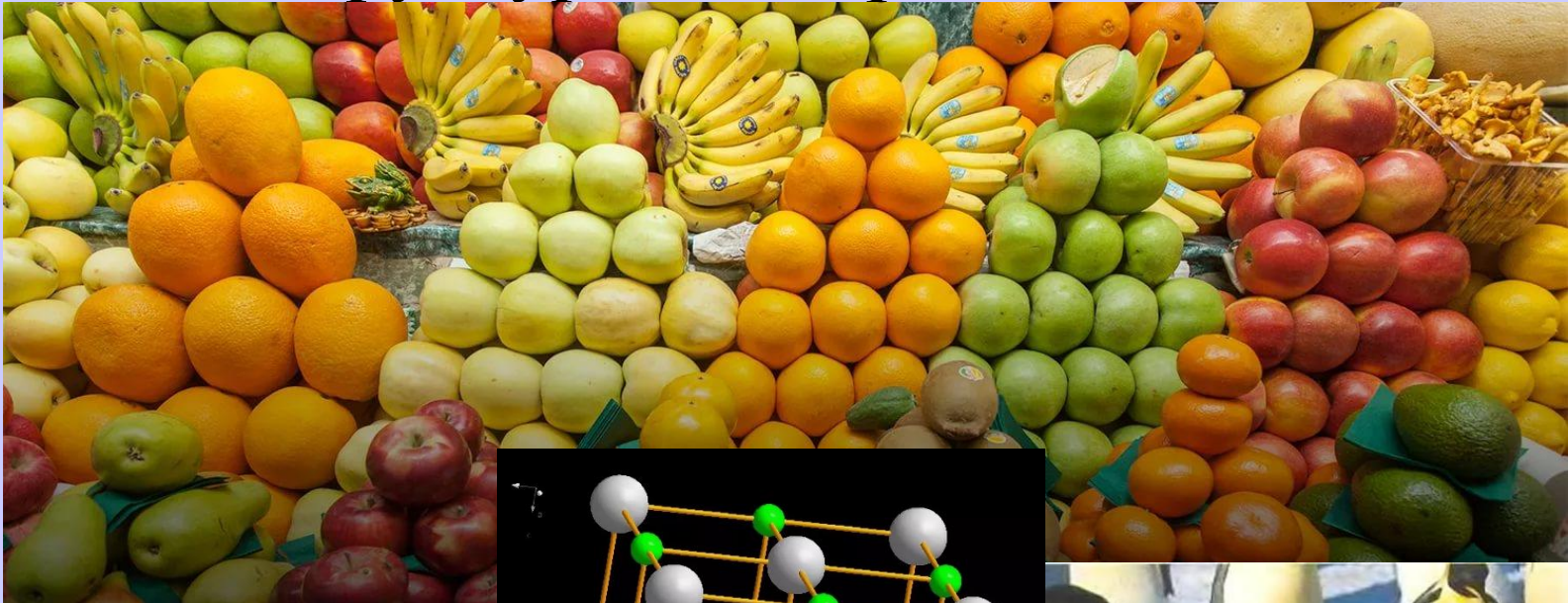
|                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>КЧ=1</b></p>  <p>Гантель<br/>(из 1 сорта атомов)</p> <p><math>I_2, FeS_2</math></p> <p><i>a</i></p>                                 | <p><b>КЧ=2</b></p>  <p>Гантель</p> <p><math>Cu_2O, CO_2</math></p> <p><i>б</i></p>                                                               | <p><b>КЧ=2</b></p>  <p>Уголок</p> <p><math>H_2O</math></p> <p><i>в</i></p>                                                                   | <p><b>КЧ=3</b></p>  <p>Треугольник</p> <p><math>[CO_3], [BO_3]</math></p> <p><i>г</i></p>                                   | <p><b>КЧ=3</b></p>  <p>Треугольный<br/>зонтичный полиэдр</p> <p><math>CdI_2, MoS_2</math></p> <p><i>д</i></p>                          |
| <p><b>КЧ=4</b></p>  <p>Квадрат</p> <p><math>[CuO_4], PtS</math></p> <p><i>e</i></p>                                                     | <p><b>КЧ=4</b></p>  <p>Тетраэдр</p> <p><math>[SiO_4], [BO_4], [PO_4], [SO_4]</math></p> <p><i>ж</i></p>                                        | <p><b>КЧ=5</b></p>  <p>Полуоктаэдр<br/>(тетрагональная пирамида)</p> <p><math>NiS</math> - миллерит</p> <p><i>з</i></p>                    | <p><b>КЧ=5</b></p>  <p>Тригональная<br/>бипирамида</p> <p><math>K_2ZrF_6</math></p> <p><i>и</i></p>                        | <p><b>КЧ=6</b></p>  <p>Октаэдр<br/>(тетрагональная бипирамида)</p> <p><math>TiO_2, FeS_2, NiAs, Al_2O_3</math></p> <p><i>й</i></p>    |
| <p><b>КЧ=6</b></p>  <p>Тригональная призма</p> <p><math>NiAs, MoS_2</math></p> <p><i>к</i></p>                                          | <p><b>КЧ=6</b></p>  <p>Уплющенный октаэдр<br/>(куб, усеченный по телесной диагонали)</p> <p><math>As_2O_3</math> арсенолит</p> <p><i>л</i></p> | <p><b>КЧ=6</b></p>  <p>Шестивершинник<br/>с квадратной гранью<br/><math>(Mn, Fe)_2O_3</math><br/>(биксбит)</p> <p><i>м</i></p>             | <p><b>КЧ=7</b></p>  <p>Одношапочный<br/>октаэдр</p> <p><math>PbBi_2S_4</math></p> <p><i>н</i></p>                          | <p><b>КЧ=7</b></p>  <p>Усеченная квадратная<br/>антипризма</p> <p><math>Ni_4B_3</math></p> <p><i>о</i></p>                            |
| <p><b>КЧ=7</b></p>  <p>Пентагональная<br/>бипирамида</p> <p><math>RaCl_5</math></p> <p><i>п</i></p>                                     | <p><b>КЧ=7</b></p>  <p>Куб, усеченный по 1-ой<br/>вершине</p> <p><math>ZrO_2</math> (бадделейт)</p> <p><i>р</i></p>                            | <p><b>КЧ=7</b></p>  <p>Одношапочная<br/>тригональная призма</p> <p><math>CaMg[B_2O_5]</math></p> <p><i>с</i></p>                           | <p><b>КЧ=8</b></p>  <p>Куб (тетрагональная<br/>призма)</p> <p><math>CaF_2</math> (флюорит)</p> <p><i>т</i></p>             | <p><b>КЧ=8</b></p>  <p>Куб Томпсона<br/>(квадратная антипризма)</p> <p><math>A_2B_3[SiO_4]_3</math><br/>(гранаты)</p> <p><i>у</i></p> |
| <p><b>КЧ=8</b></p>  <p>Додекаэдр Симаса</p> <p><math>ZrSiO_4</math> (циркон)</p> <p><i>ф</i></p>                                        | <p><b>КЧ=8</b></p>  <p>Двухшапочная<br/>тригональная призма</p> <p><math>Ca</math> (в ряде боратов)</p> <p><i>х</i></p>                        | <p><b>КЧ=8</b></p>  <p>Тетрагональная<br/>бипирамида с 2-мя<br/>расширенными<br/>вершинами</p> <p><math>Th_3P_4</math></p> <p><i>ц</i></p> | <p><b>КЧ=9</b></p>  <p>Одношапочный<br/>куб Томпсона</p> <p><math>Ca_2[B_3O_8(OH)_2]</math></p> <p><i>ч</i></p>            | <p><b>КЧ=9</b></p>  <p>Трехшапочная<br/>тригональная призма</p> <p><math>La[IO_3]_3</math></p> <p><i>ш</i></p>                        |
| <p><b>КЧ=10</b></p>  <p>Двухшапочная<br/>тетрагональная<br/>призма</p> <p><math>CaC_2</math></p> <p><i>щ</i></p>                      | <p><b>КЧ=10</b></p>  <p>Дважды косоусеченный<br/>икосаэдр</p> <p><math>MnAl_6</math></p> <p><i>ъ</i></p>                                     | <p><b>КЧ=11</b></p>  <p>Усеченный икосаэдр</p> <p><math>Fe_4Al_{13}</math></p> <p><i>ы</i></p>                                           | <p><b>КЧ=12</b></p>  <p>Кубоктаэдр</p> <p><math>Cu, Ag</math></p> <p><i>ь</i></p>                                        | <p><b>КЧ=12</b></p>  <p>Гексагональный<br/>кубоктаэдр</p> <p><math>Mg, He</math></p> <p><i>э</i></p>                                |
| <p><b>КЧ=12</b></p>  <p>Лавесовский<br/>(усеченный) тетраэдр</p> <p><math>MgCu_2, MgZn_2</math><br/>(фазы Лавеса)</p> <p><i>ю</i></p> | <p><b>КЧ=12</b></p>  <p>Гексагональная<br/>антипризма</p> <p><math>Cs</math> (в берилле)</p> <p><i>я</i></p>                                 | <p><b>КЧ=12</b></p>  <p>Икосаэдр</p> <p><math>AlB_{12}</math></p> <p><i>аа</i></p>                                                       | <p><b>КЧ=12-16</b></p>  <p>Полиэдры<br/>Франка-Каспера<br/>(Интерметаллиды<br/>с близкими <i>r</i>)</p> <p><i>аб</i></p> | <p><b>КЧ=14</b></p>  <p>Ромбододекаэдр</p> <p><math>\alpha-Fe, BiF_3</math></p> <p><i>ав</i></p>                                    |

Наиболее типичные  
координационные  
многогранники в  
неорганических  
структурах с  
различными  
координационными  
числами.

Лиганды в формуле выделены  
красным цветом, а  
центральный атом показан  
синим.

В квадратных скобках  
показаны устойчивые  
структурные фрагменты.

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

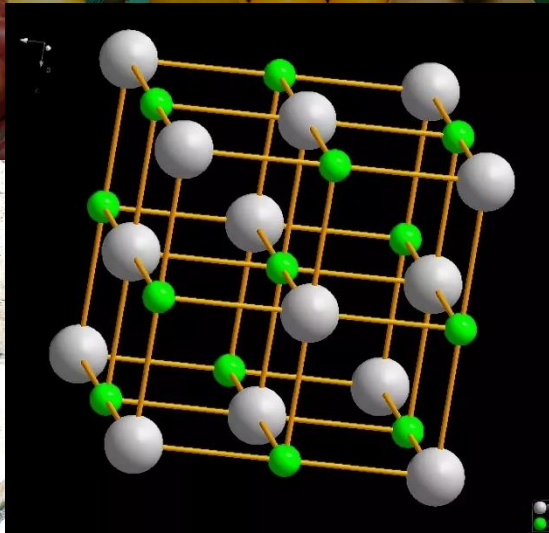
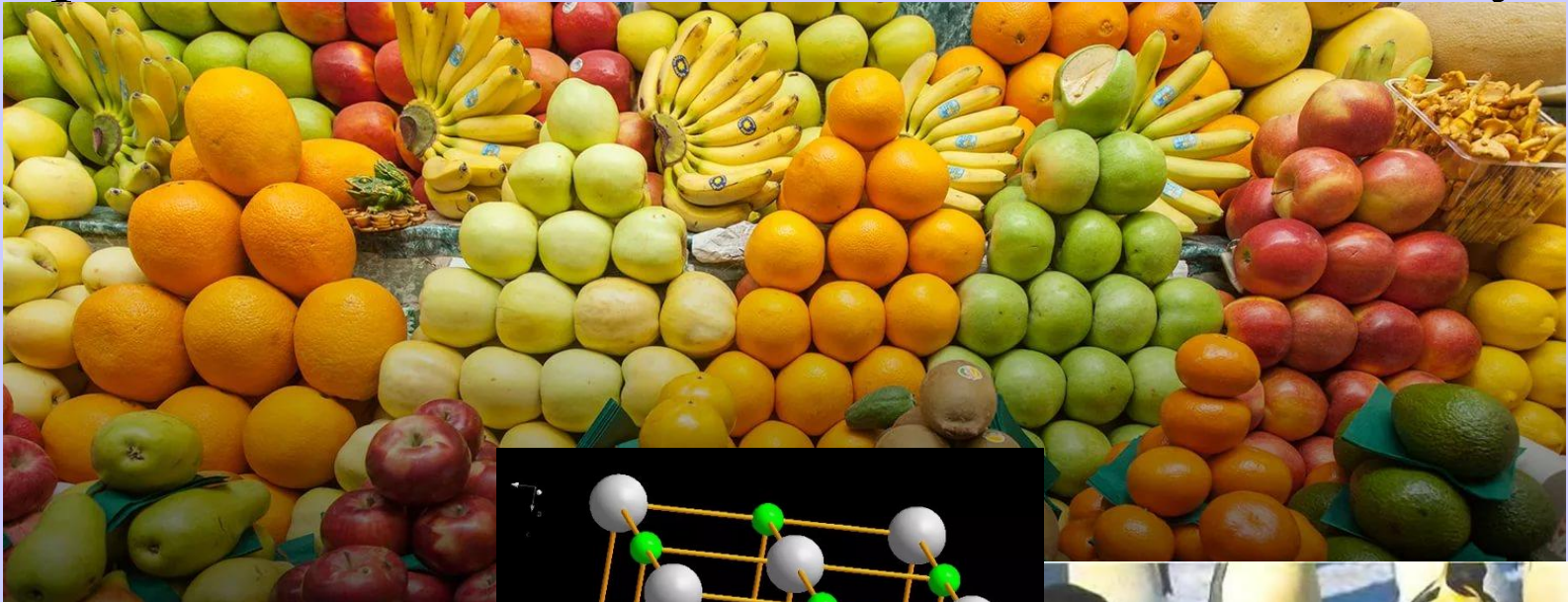


Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неперменное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.

**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*



*Одним из первых в научных кругах об этом заговорил И. Кеплер в своем философском трактате о форме снежинок (1611г.). Хотя окончательного ответа на поставленный вопрос автор не дает, данный труд оказал значительное влияние на развитие науки и считается **исходной точкой в развитии кристаллографии.***



*Шестиугольность снежинок  
продиктована  
гексагональностью  
плотнупакованного слоя*

*Ромбододекаэдр граната –  
области Вороного-Дирихле  
плотнейшей упаковки*

*Форма пчелиной соты - не  
гексагональная призма!*

*Ромбододекаэдр с одной  
раздвоенной вершиной из-за  
направленности движения  
пчел*



- *Кеплер, со свойственной ученому доскональностью проверив все возможные на тот момент способы укладки, подтвердил, что «пиратский» способ действительно самый плотный. Но доказать это не смог.*
- *На первый взгляд несложная задача, названная впоследствии гипотезой Кеплера, стала краеугольным камнем математики и ждала своего доказательства более 380 лет (даже больше чем знаменитая теорема Ферма).*
- *Однако только Том Хейлз (США) решил проблему путем нахождения максимума нелинейной функции 150 переменных, свел бесконечное число возможных упаковок к конечному перебору нескольких тысяч вариантов, для реализации чего использовался компьютер. Коллектив рецензентов-математиков, трудившихся над проверкой доказательства 4 года, не найдя ни одной ошибки, постановил, что теорема доказана на 99% (формально не доказана): **«большинство математиков в правильность теории Кеплера верят, а все физики в ее правильности твердо убеждены, потому что это знают».***

# Из истории развития теории плотнейших упаковок.

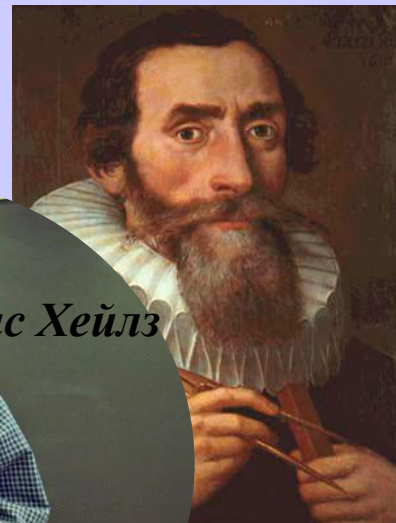
Уолтер Рэли



Томас Хэрриот



Иоганн Кеплер



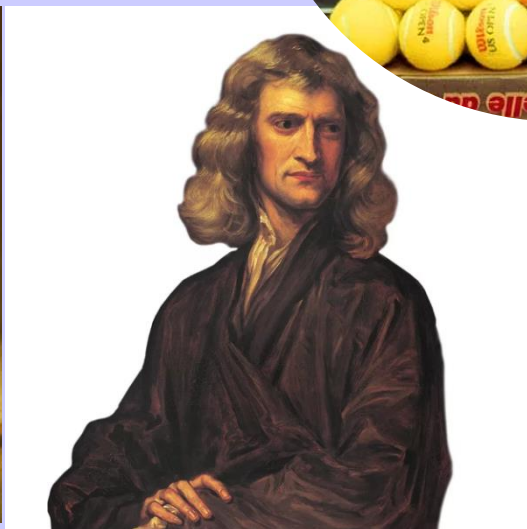
Карл Фридрих Гаусс



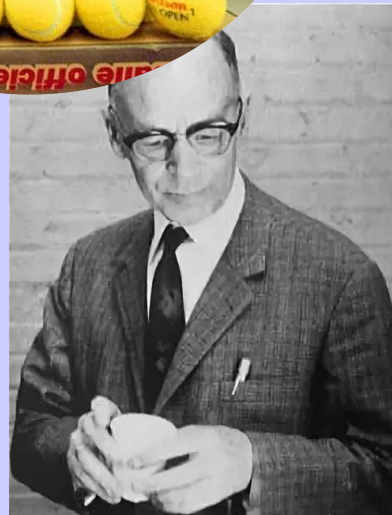
Томас Хейлз



Джеймс Грегори



Исаак Ньютон



Бартель Лёендерт  
ван дер Вáрден



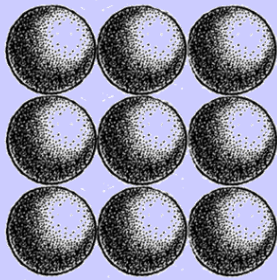
Ласло Фейеш Тот

*Как же устроены плотнейшие упаковки?*

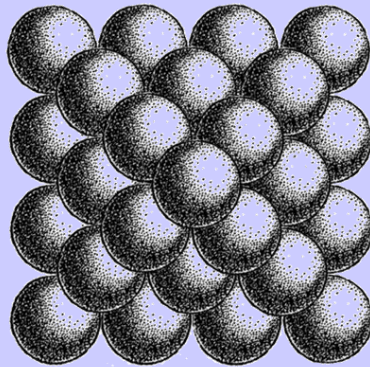


# Теория плотнейших упаковок

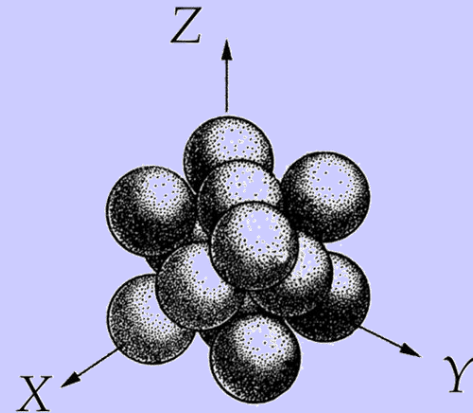
*Первой исторически была открыта плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:*



*изолированный  
квадратный  
шаровой слой*

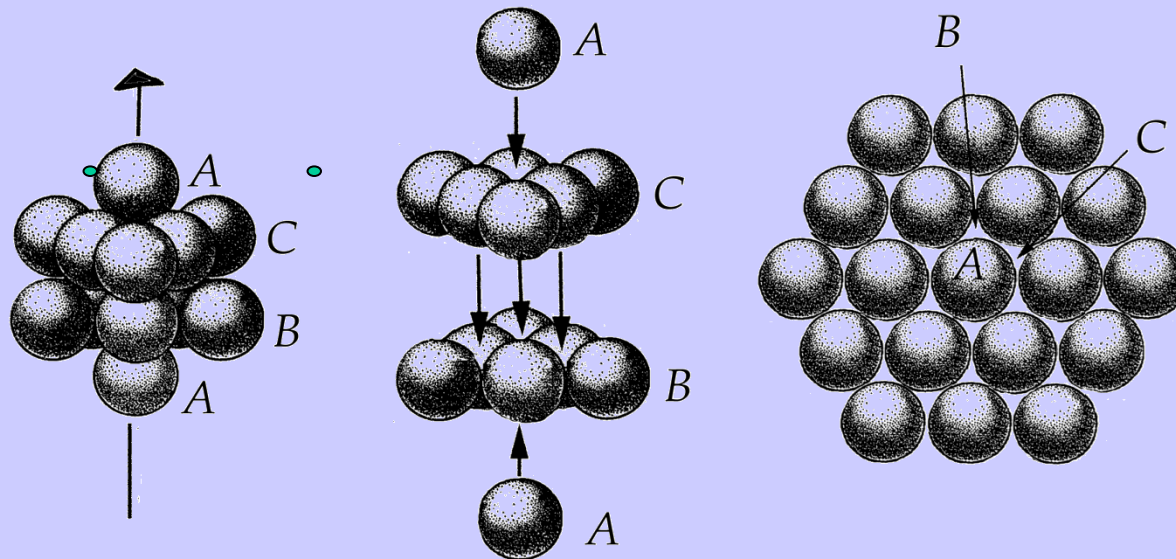


*квадратные слои  
образуют плотнейшую  
упаковку*

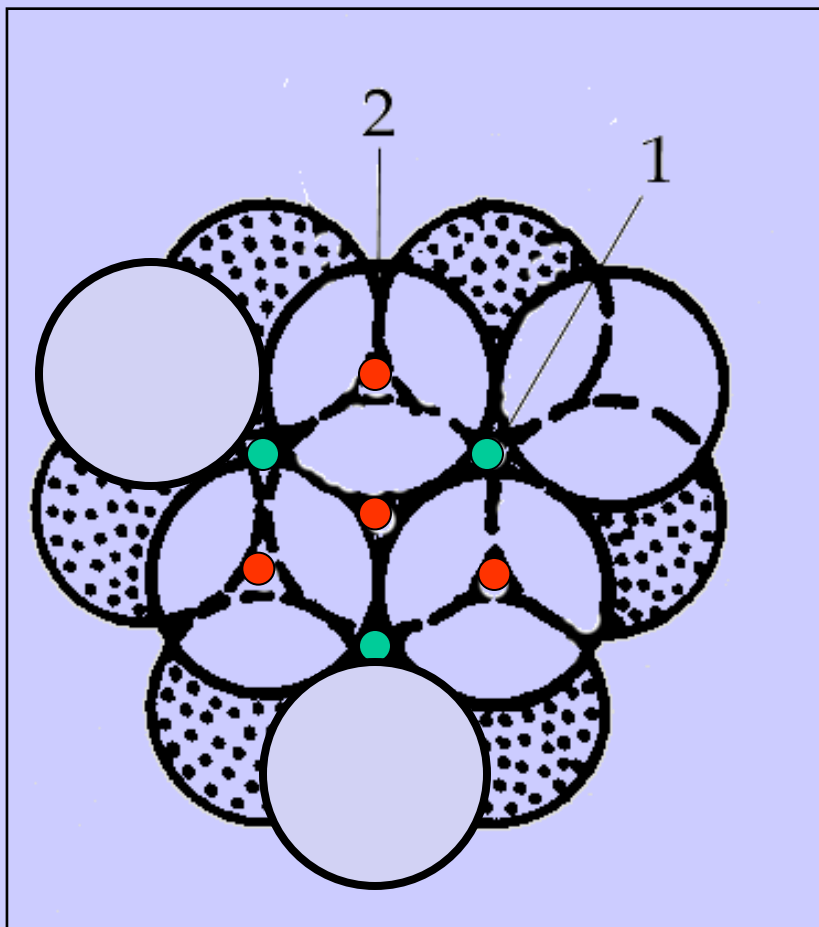


*шары плотнейшей  
упаковки служат  
узлами кубической  
гранецентрированной  
(F) решетки Браве*

**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

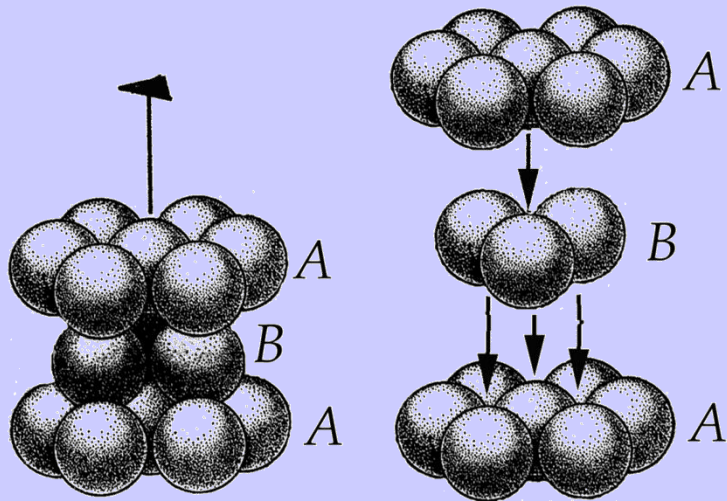


Шары 2-го слоя заполняют  
лишь половину лунок  
предыдущего  
плотнупакованного слоя.  
При этом образуется два  
вида лунок: половина  
**сквозных (1)** и половина  
**несквозных (2)**

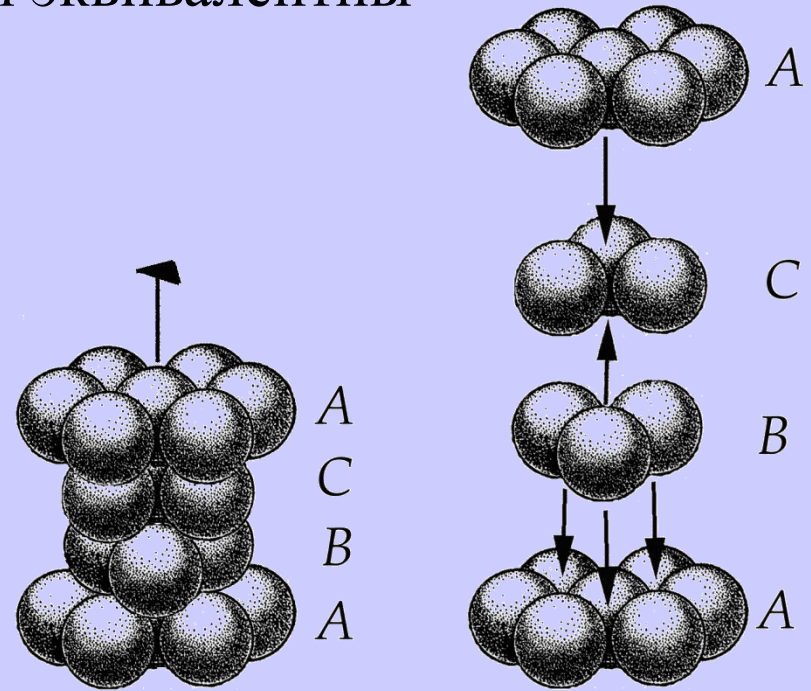


# Типы плотнейших упаковок

Существует две гомогенные плотнейшие упаковки, в которых все шарики эквивалентны



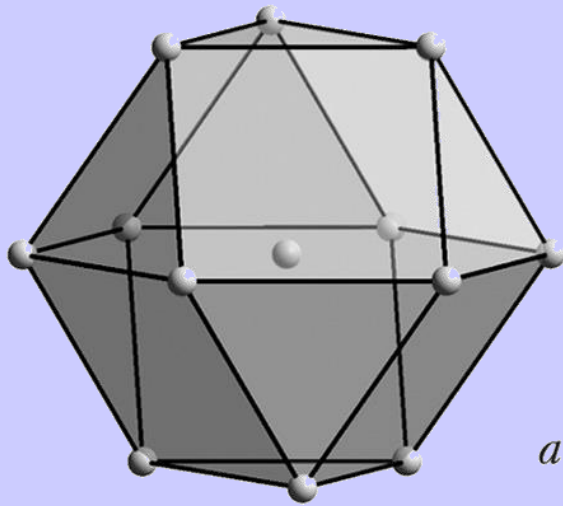
Двухслойная (гексагональная)  
плотнейшая упаковка —  
*AB AB AB*



Трехслойная (кубическая)  
плотнейшая упаковка —  
*ABC ABC*

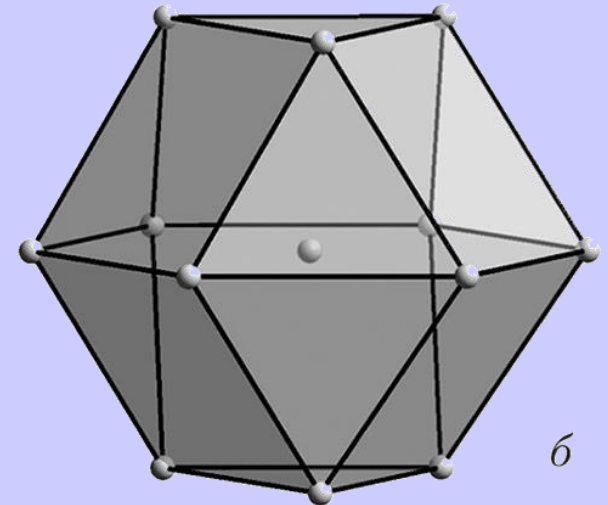
## *Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:*

- *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:  
...  $AB\ AB\ AB\ \dots$     2-слойная упаковка гексагональной симметрии  
...  $ABC\ ABC\ \dots$     3-слойная упаковка кубической симметрии  
...  $ABAC\ ABAC\ \dots$  4-слойная упаковка гексагональной симметрии  
...  $ABCACB\ \dots$     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 обязательна нужна  $F$ -решетка!).

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

# Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:

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:

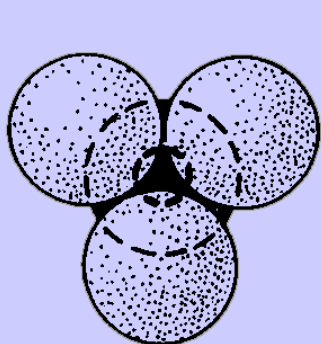
...ABCACB... и ...ABABAC...

# Типы пустот в плотнейших упаковках

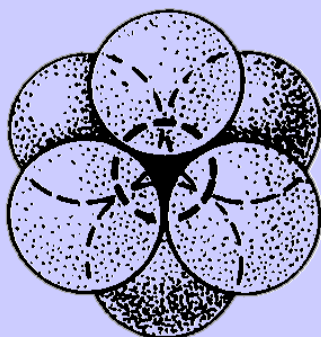
Представьте себе место, наполненное пушечными ядрами так, что больше оным уместиться там не можно. Однако же будут места между ними праздные, которые могут в себя вместить пуль фузейных великое множество. Меж пулями промежки пускай будут наполнены мелкой дробью



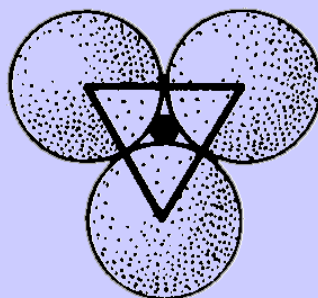
**М.В. Ломоносов**



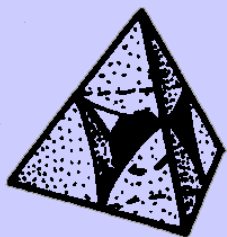
*тетраэдрическая*



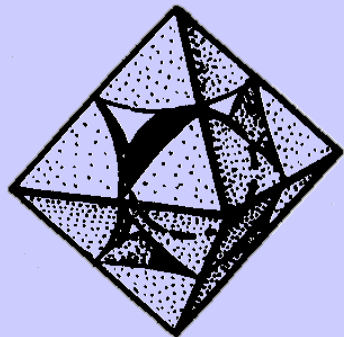
*октаэдрическая*



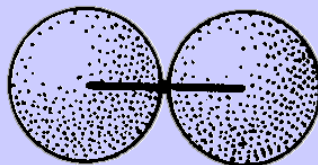
*тригональная*



*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.

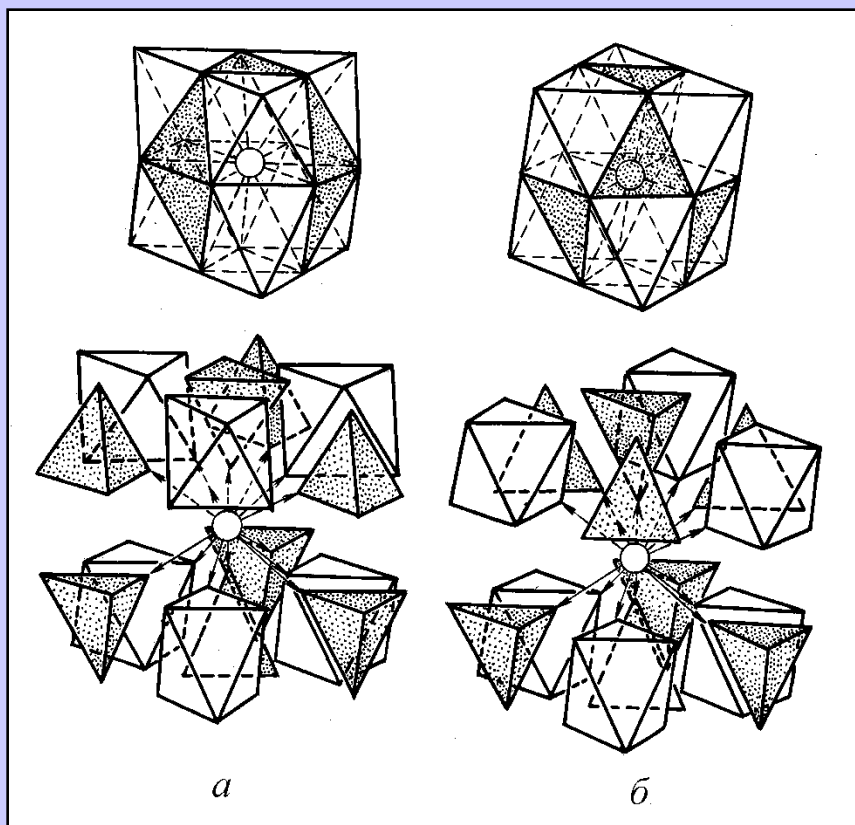


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

## 3 магических знания геохимика

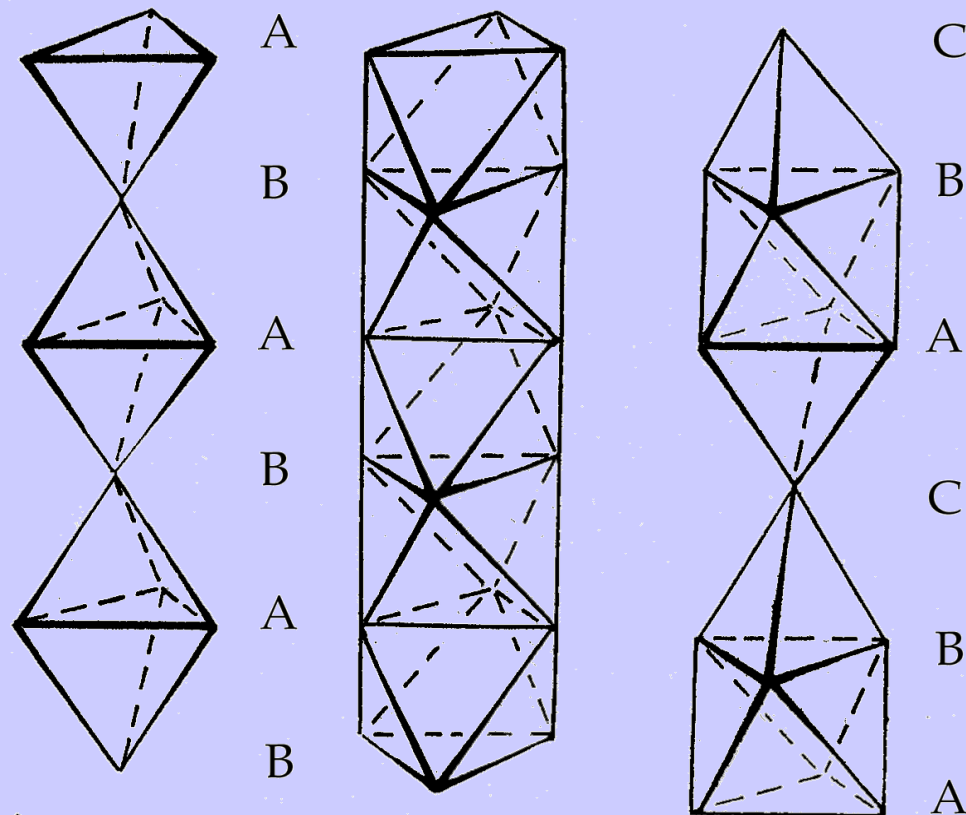


- *Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами*
- *На каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота*
- *Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры*



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

# Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль оси Z.

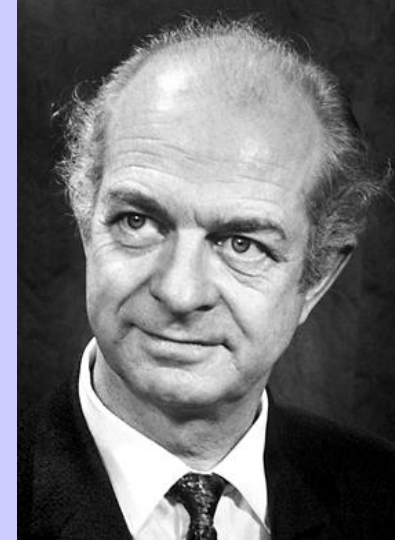


*в гексагональной  
плотнейшей упаковке*

*в кубической плотнейшей  
упаковке*

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

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

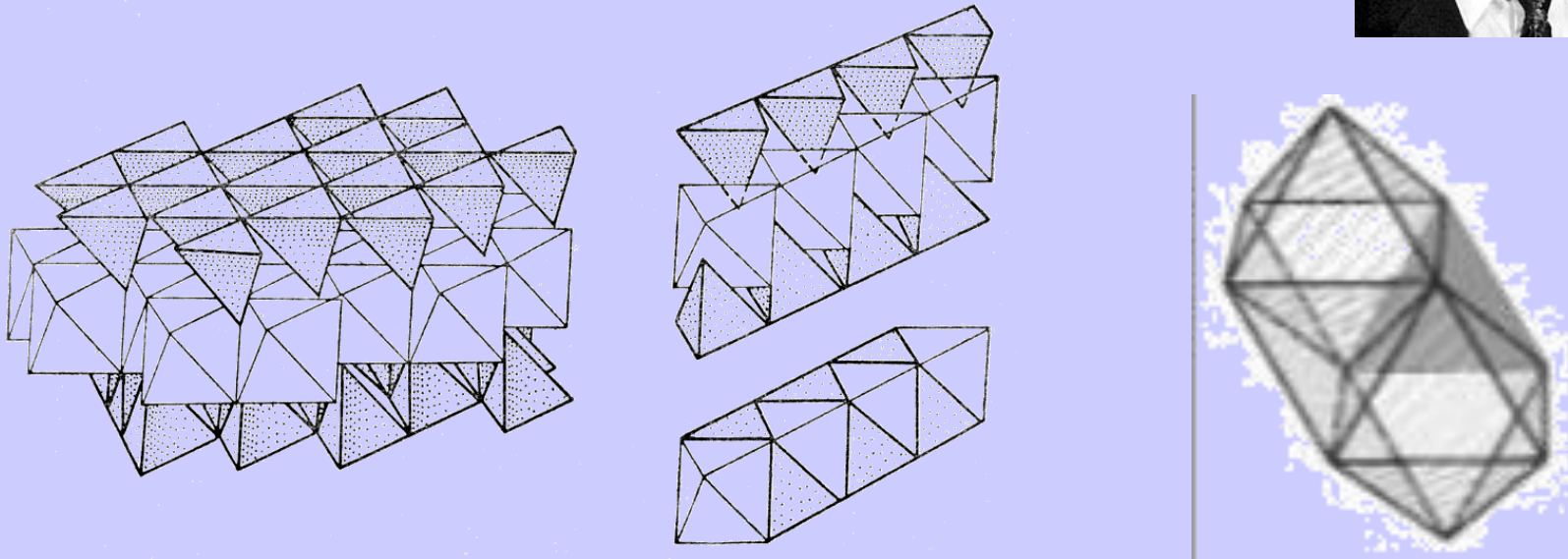
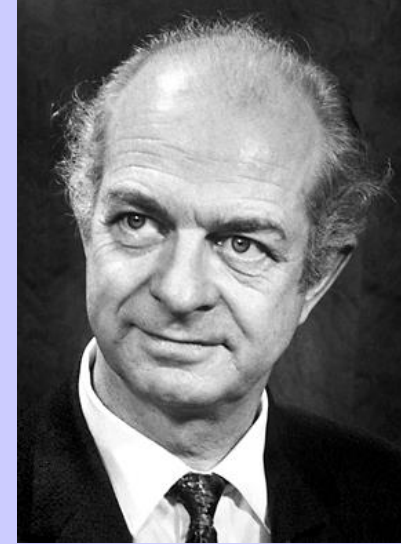


Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы.

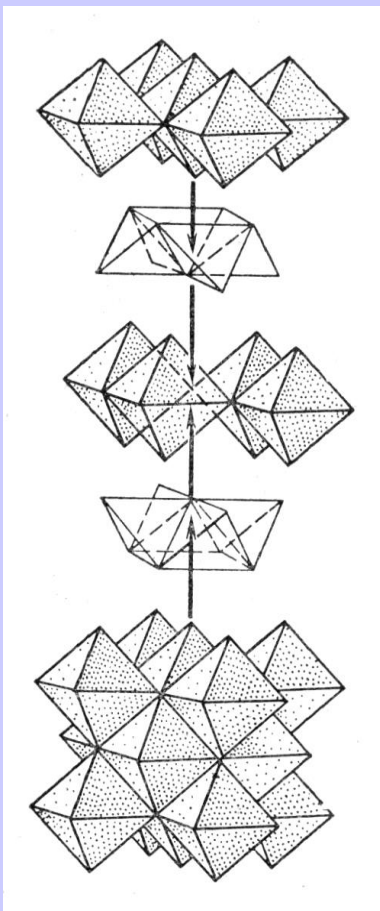
**Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными.**

# Полиэдрический метод Полинга

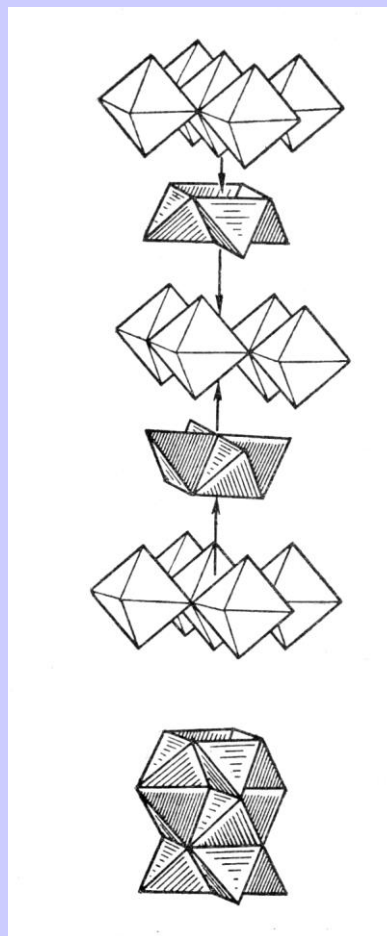
*Все плотноупакованное пространство можно без остатка разделить на тетраэдры и октаэдры. Это одно из важнейших разбиений Андреини*



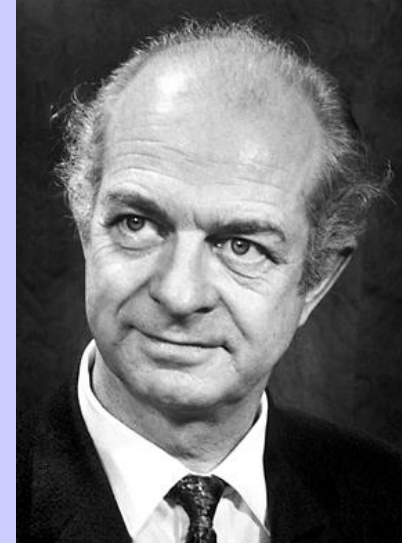
*Расчлененный монослой из октаэдров и тетраэдров в соотношении 1:2. Справа показано построение отдельного стержня из октаэдров и тетраэдров (Егоров-Тисменко, 2005).*



*Сборка полиэдрической модели структуры  $\text{Li}_2\text{O}$  из заполненных тетраэдров и пустых октаэдров*



*Сборка полиэдрической модели структуры галита  $\text{NaCl}$  из заполненных октаэдров и пустых тетраэдров*

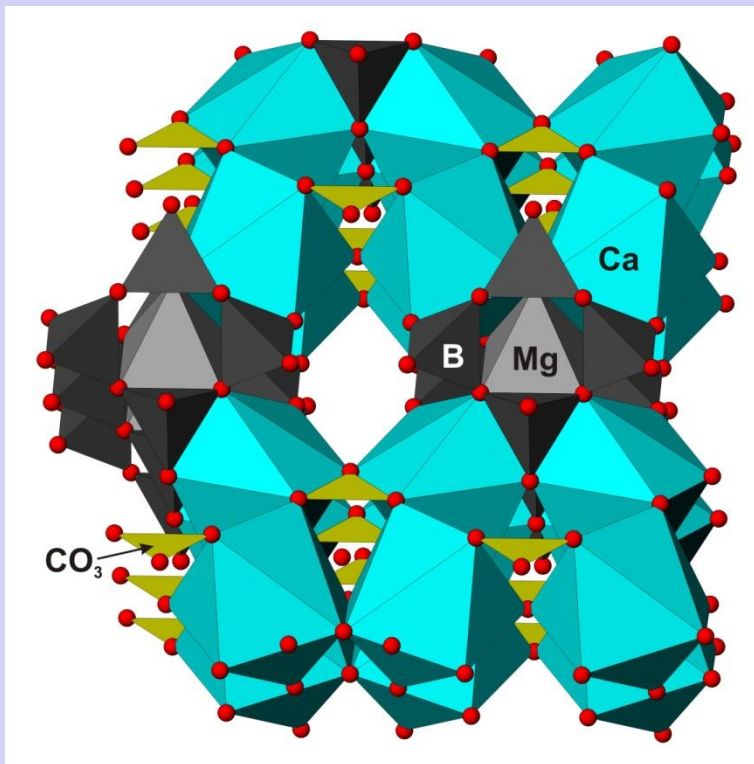


# Полиэдрический метод Полинга-Белова

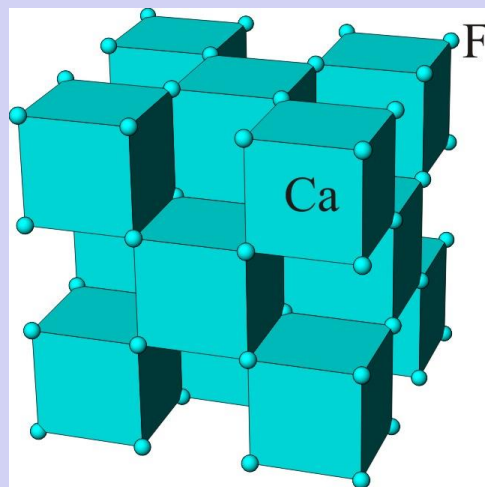
В знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз», 1947 г.) и более поздних работах *Н.В.*

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

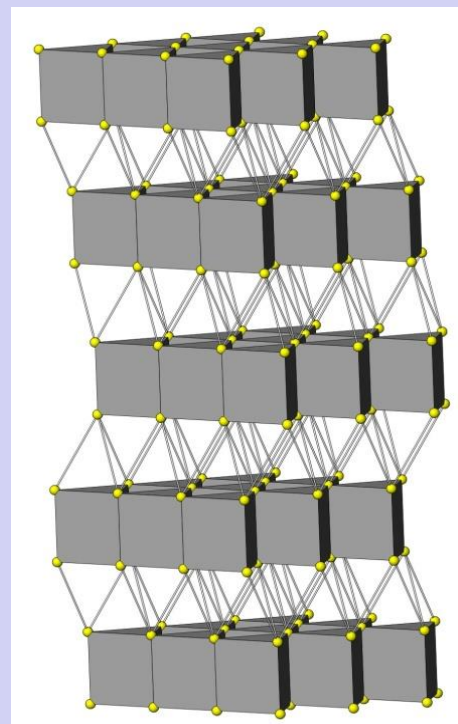
Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в таких моделях в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (**кубы, тригональные призмы, различные восьми-, девяти- двенадцатигранники и другие полиэдры**), порой значительно искаженные. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу 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  $\text{Ca}^{2+}$   
 объединяются в каркас Mg-  
 октаэдрами, связанными  
 четверными кольцами из  
 тетраэдров  $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ . Видны  
 также треугольники  $\text{CO}_3$ .

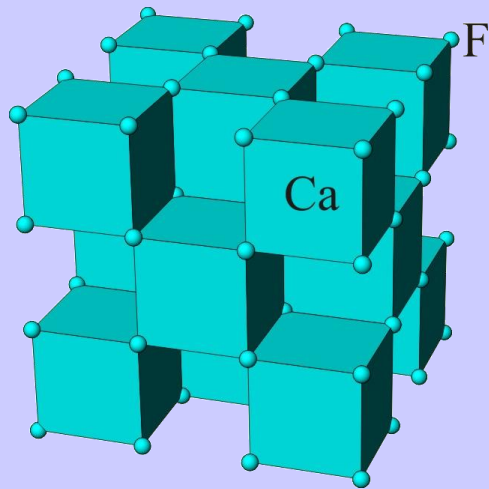


Полиэдрическая  
 модель структуры  
 флюорита  $\text{CaF}_2$

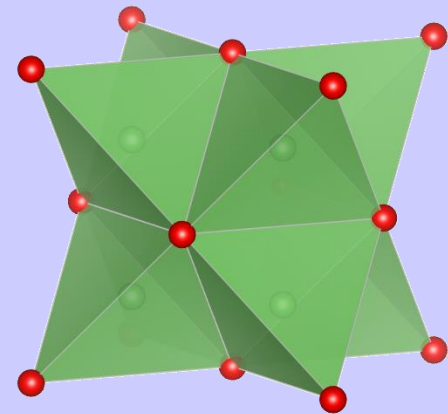
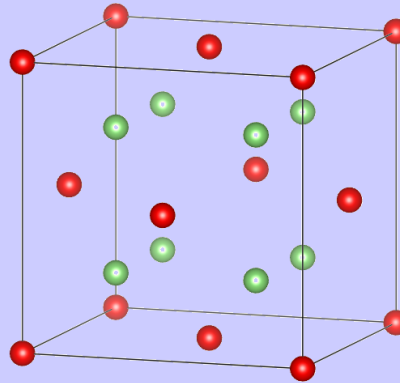


Полиэдрическая  
 модель структуры  
 молибденита  
 $\text{MoS}_2$

*Структуры изоточечных соединений  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в «брэгговском» исполнении одинаковы. Полиэдрическая модель отражает различия этих структур*



*Структура  
флюорита  $\text{CaF}_2$*



*Структура  $\text{Li}_2\text{O}$*

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 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 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, тип и характер заполнения пустот этой  
упаковки

*Анионы образуют ГПУ, катионы  
заполняют все октаэдрические  
пустоты*



*Анионы образуют КПУ, катионы  
заполняют все тетраэдрические  
пустоты*



# План описания кристаллической структуры.

1. Выделить в структуре ячейку Браве.
2. Определить тип решетки Браве. Записать ее константы.
3. Сосчитать сколько атомов различных типов приходится на одну ячейку Браве.
4. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.
5. Рассчитать число формульных единиц ( $Z$ ).
6. Определить координационные числа (КЧ) атомов каждого сорта, назвать координационный многогранник.
7. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.
8. **Дать словесное описание структуры; если возможно, то описание дать в терминах плотнейших упаковок (указать слойность упаковки и мотив заполнения в ней тех или иных пустот).**
9. Выделив координационные многогранники вокруг атомов, указать характер их сочленения.

## *В следующий раз*



- *Что общего у атома кремния с героем стихотворения Маршака?*
- *Почему алюминий такой несчастный?*
- *Сытый и голодный кислород, в чем отличия?*
- *Симметрия кремнекислородных колец и многое другое....*

