

Лекция 11

- *Кристаллический мир в полиэдрах*



- *Теория плотнейших упаковок, ее использование для описания кристаллических структур*

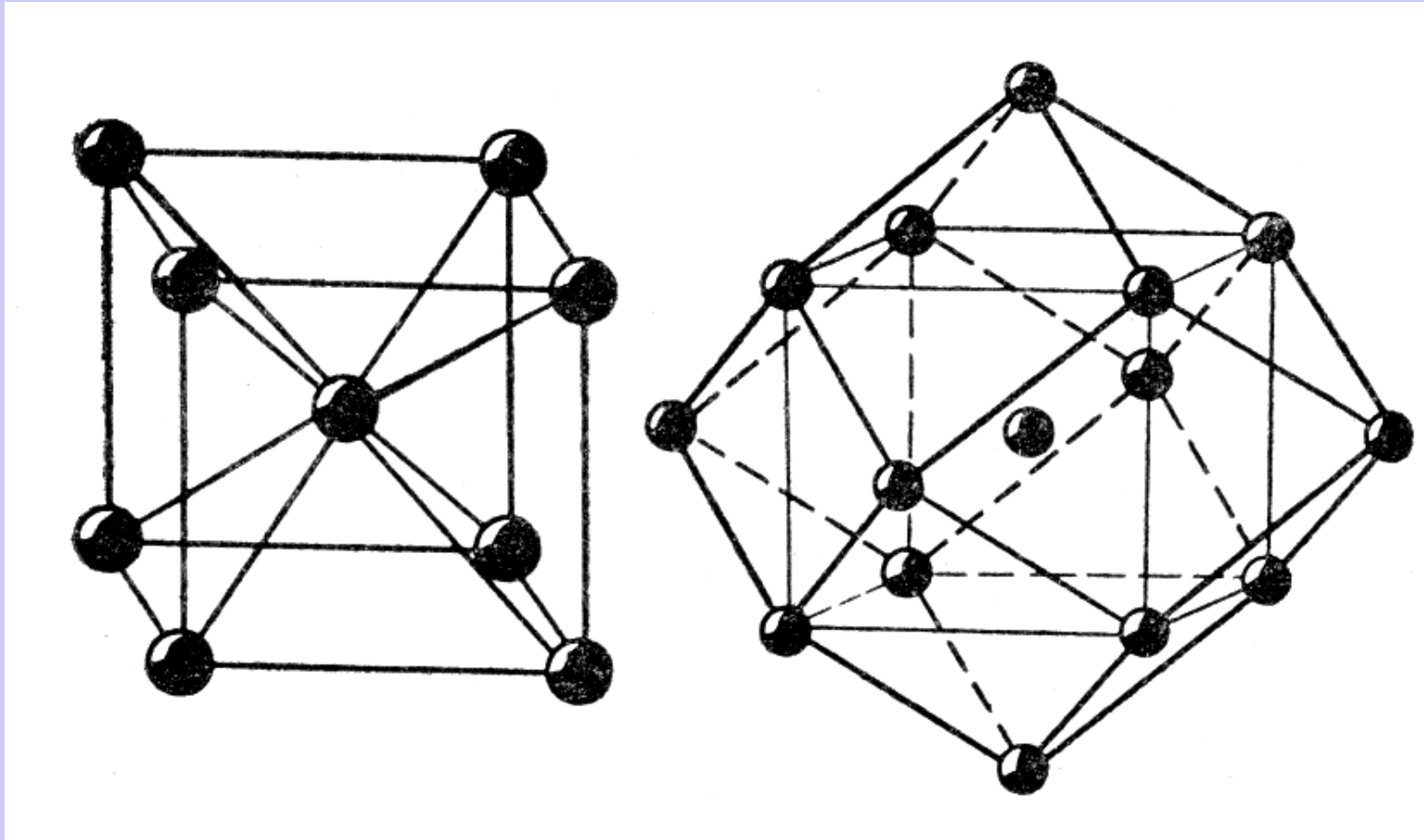


Несмотря на многообразие современных приемов разбиения пространства,

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.

Этот подход, который можно назвать стереохимическим, использует два основных понятия - **координационный полиэдр** и **координационное число**.

Координационное число – число ближайших соседей конкретного атома.



Координационный полиэдр получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома.

Вполне допустимо также аналогичное по смыслу название **координационный многогранник (КМ)**.

Правильные многогранники

№	Символ	Название	Число граней, F	Число вершин, V	Число ребер, E
<i>Правильные многогранники (Платоновы тела)</i>					
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 n^p в таблице обозначают
многогранник, где в вершине сходятся

p n -угольных граней

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 α -Fe) дуальность не соблюдается:

МВД - усеченный октаэдр, а КП - ромбододекаэдр.

Если сохранить условие эквивалентности вершин, но допустить существование правильных многоугольных граней более чем одного типа, то получатся так называемые **полуправильные полиэдры**.

Для них n^p обозначение слегка усложняется, за счет того, что в вершине сходятся грани разных типов. Например, в вершине усеченного тетраэдра сходятся одна треугольная и две шестиугольные грани, что приводит к символу $3^1, 6^2$ (надстрочная единица обычно опускается).

Полуправильные многогранники относятся к **трем** различным группам.

Первая группа состоит из 13 полиэдров (**тела Архимеда**), получаемых из правильных тел усечением их вершин (кроме ромбокубоктаэдра); из них первые пять представляют существенный интерес применительно к КП атомов в периодических неорганических кристаллах; тогда как остальные восемь имеют меньшее значение.

№	Символ	Название	Число граней, F	Число вершин, V	Число ребер, E
<i>Полуправильные многогранники (Архимедовы тела)</i>					
6	$3, 6^2$	усеченный тетраэдр	8	12	18
7	$3, 8^2$	усеченный гексаэдр	14	24	36
8	$4, 6^2$	усеченный октаэдр	14	24	36
9	$3^2, 4^2$	кубоктаэдр	14	12	24
10	$4, 6, 8$	усеченный кубоктаэдр	26	48	72
11	$3, 4^3$	ромбокубоктаэдр	26	24	48
12	$3^4, 4$	курносый куб	38	24	60
13	$3, 10^2$	усеченный додекаэдр	32	60	90
14	$3^2, 5^2$	икосододекаэдр	32	30	60
15	$5, 6^2$	усеченный икосаэдр	32	60	90
16	$4, 6, 10$	усеченный икосододекаэдр	62	120	180
17	$3, 4, 5, 4$	ромбоикосододекаэдр	62	90	120
18	$3^4, 5$	курносый додекаэдр	92	60	150

Другие две группы полуправильных многогранников представлены призмами и антипризмами.

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 быть также отнесен и к этому классу.

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 (используя одну из треугольных граней в качестве нижнего основания).

Известен также ряд полиэдров, которые дуальны по отношению к архимедовым телам, призмам и антипризмам и соответствуют полуправильным полиэдрам. Эти многогранники называют **телами Каталана**, который описал их в 1865 году (хотя первым в 1830 г. вывел дуальные к телам Архимеда многогранники И. Гессель, но, как и многие его другие труды, эта работа оказалась в то время не востребована).

В кристаллохимии из Каталановых многогранников особую роль играют ромбододекаэдр (многогранник, дуальный кубоктаэдру) и бипирамиды (многогранники, дуальные n -гональным призмам).

№	Символ	Название	Число граней, F	Число вершин, V	Число ребер, E
<i>Призмы и антипризмы</i>					
19	$n, 4^2$	n -гональные призмы	$n+2$	$2n$	$3n$
20	$n, 3^3$	n -гональные антипризмы	$2n+2$	$2n$	$4n$
<i>Тела Кatalана</i>					
21	$4^3, 4^4$	ромбододекаэдр	12	14	24
22	$3^n, 3^4$	n -гональные бипирамиды	$2n$	$n+2$	$3n$

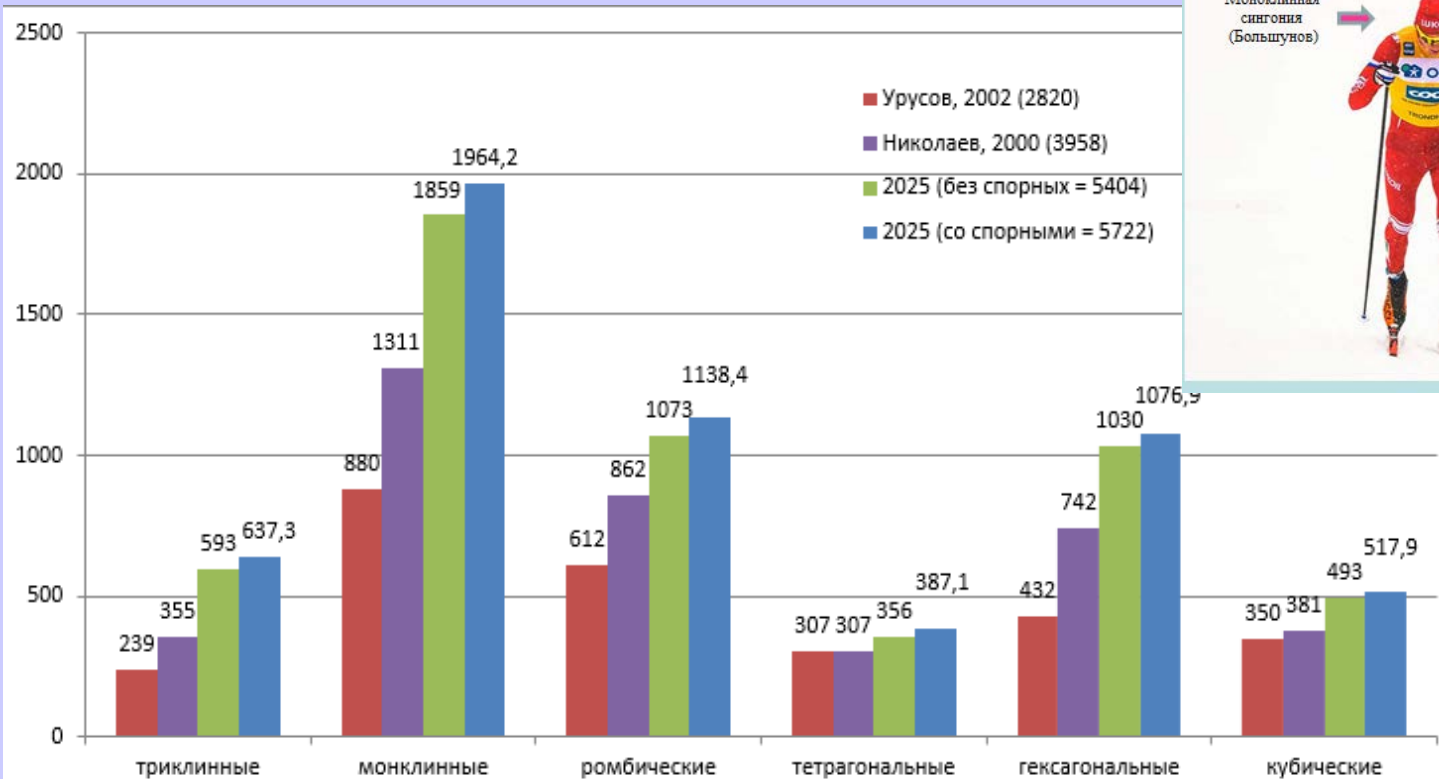
В реальных кристаллических структурах, помимо этих многогранников встречаются и другие: треугольник ($KЧ=3$), квадрат ($KЧ=4$), тетрагональная пирамида ($KЧ=5$) и т.д.






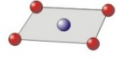

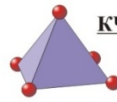
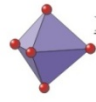

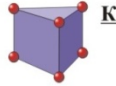
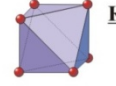
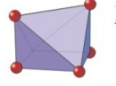
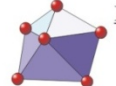
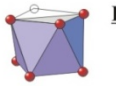
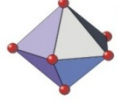
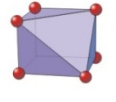
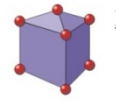
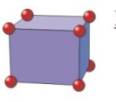
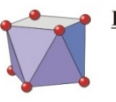
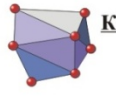

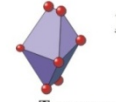
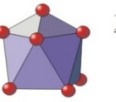
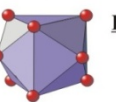
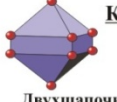
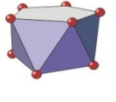
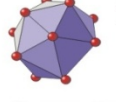
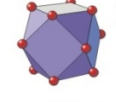
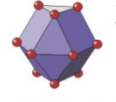
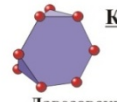
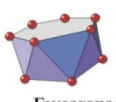
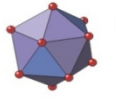
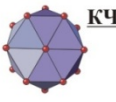
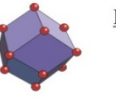
Число топологически возможных КП для конкретного $KЧ$ быстро растет с увеличением количества вершин. Так, если пятивершинников может быть два - тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида (полуоктаэдр), то различных шестивершинников – уже семь, а семивершинников - 34 и т.д.

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) **четырёхугольными гранями.**

Особый скепсис стоит проявить относительно тетрагональных классов и групп симметрии, которые с энергетической точки зрения всегда будут проигрывать своим гексагональным и псевдогексагональным аналогам.

- Произошли изменения рангов по сравнению с выборкой 2002 года: триклинная сингония сменила низший 6-ой ранг на 4-ый, обогнав и кубическую и тетрагональную сингонию.
- Также отметим увеличившийся разрыв между моноклинной (ранг 1) и ромбической (ранг 2) сингонией. Если в 2002 году разница между ними составляла 9,5%, то в настоящее время она выросла до 14,5%.



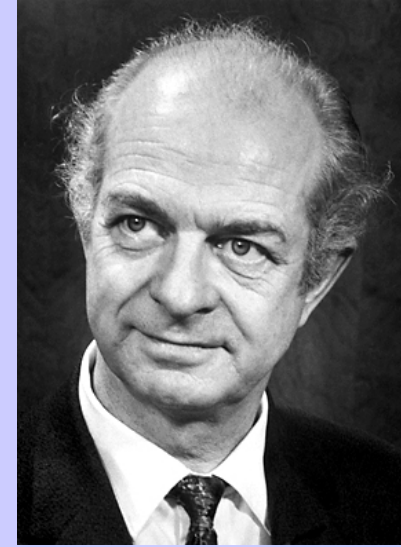
<p>КЧ=1</p>  <p>Гантель (из 1 сорта атомов)</p> <p>I_2, FeS_2</p> <p><i>a</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Гантель</p> <p>Cu_2O, CO_2</p> <p><i>б</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Уголок</p> <p>H_2O</p> <p><i>в</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольник</p> <p>$[CO_3], [BO_3]$</p> <p><i>з</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольный зонтичный полиэдр</p> <p>CdI_2, MoS_2</p> <p><i>д</i></p>
<p>КЧ=4</p>  <p>Квадрат</p> <p>$[CuO_4], PtS$</p> <p><i>e</i></p>	<p>КЧ=4</p>  <p>Тетраэдр</p> <p>$[SiO_4], [BO_4], [PO_4], [SO_4]$</p> <p><i>ж</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Полуоктаэдр (тетрагональная пирамида)</p> <p>NiS - миллерит</p> <p><i>з</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Тригональная бипирамида</p> <p>K_2ZrF_6</p> <p><i>и</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Октаэдр (тетрагональная бипирамида)</p> <p>$TiO_2, FeS_2, NiAs, Al_2O_3$</p> <p><i>й</i></p>
<p>КЧ=6</p>  <p>Тригональная призма</p> <p>$NiAs, MoS_2$</p> <p><i>к</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Уплощенный октаэдр (куб, усеченный по телесной диагонали)</p> <p>As_2O_3 арсенолит</p> <p><i>л</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Шестивершинник с квадратной гранью</p> <p>$(Mn, Fe)_2O_3$ (биксбит)</p> <p><i>м</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочный октаэдр</p> <p>$PbBi_2S_4$</p> <p><i>н</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Усеченная квадратная антипризма</p> <p>Ni_4B_3</p> <p><i>о</i></p>
<p>КЧ=7</p>  <p>Пентагональная бипирамида</p> <p>$PaCl_3$</p> <p><i>п</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Куб, усеченный по 1-ой вершине</p> <p>ZrO_2 (бадделейт)</p> <p><i>р</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочная тригональная призма</p> <p>$CaMg[B_2O_5]$</p> <p><i>с</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб (тетрагональная призма)</p> <p>CaF_2 (флюорит)</p> <p><i>т</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб Томпсона (квадратная антипризма)</p> <p>$A_2B_3[SiO_4]_3$ (гранаты)</p> <p><i>у</i></p>
<p>КЧ=8</p>  <p>Додекаэдр Симазса</p> <p>$ZrSiO_4$ (циркон)</p> <p><i>ф</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Двухшапочная тригональная призма</p> <p>Ca (в ряде боратов)</p> <p><i>х</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Тетрагональная бипирамида с 2-мя расщепленными вершинами</p> <p>Th_3P_4</p> <p><i>ц</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Одношапочный куб Томпсона</p> <p>$Ca_2[B_8O_{13}(OH)_2]$</p> <p><i>ч</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Трехшапочная тригональная призма</p> <p>$La[IO_3]_3$</p> <p><i>ш</i></p>
<p>КЧ=10</p>  <p>Двухшапочная тетрагональная призма</p> <p>CaC_2</p> <p><i>щ</i></p>	<p>КЧ=10</p>  <p>Дважды косоусеченный октаэдр</p> <p>$MnAl_6$</p> <p><i>ъ</i></p>	<p>КЧ=11</p>  <p>Усеченный икосаэдр</p> <p>Fe_4Al_{13}</p> <p><i>ы</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Кубоктаэдр</p> <p>Cu, Ag</p> <p><i>ь</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональный кубоктаэдр</p> <p>Mg, He</p> <p><i>э</i></p>
<p>КЧ=12</p>  <p>Лавесовский (усеченный) тетраэдр</p> <p>$MgCu_2, MgZn_2$ (фазы Лавеса)</p> <p><i>ю</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональная антипризма</p> <p>Cs (в берилле)</p> <p><i>я</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Икосаэдр</p> <p>AlB_{12}</p> <p><i>аа</i></p>	<p>КЧ=12-16</p>  <p>Полиэдры Франка-Каспера (Интерметаллиды с близкими <i>r</i>)</p> <p><i>аб</i></p>	<p>КЧ=14</p>  <p>Ромбододекаэдр</p> <p>$\alpha\text{-Fe}, BiF_3$</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.

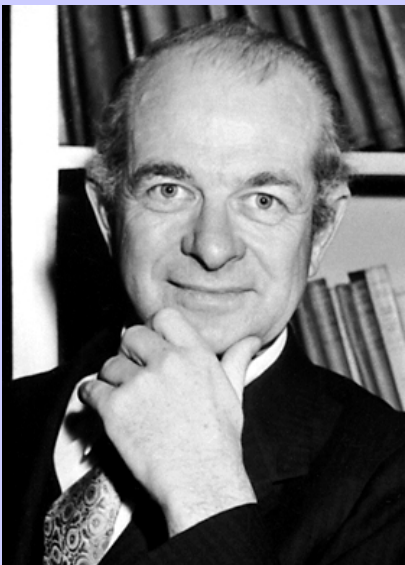
В квадратных скобках показаны устойчивые структурные фрагменты.

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



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.



Лайнус Полинг (1901-1994)

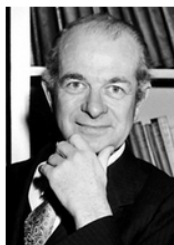
*американский химик, кристаллограф,
лауреат двух Нобелевских премий:*

по химии (1954)

 The Nobel Prize in Chemistry 1954
Linus Pauling

Share this:      23

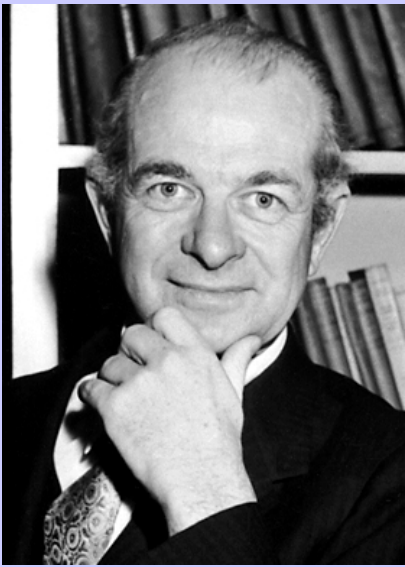
The Nobel Prize in Chemistry 1954



Linus Carl Pauling
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1954 was awarded to Linus Pauling
"for his research into the nature of the chemical bond and its
application to the elucidation of the structure of complex
substances".

В 1954 году Нобелевский комитет удостоил Полинга премии по химии «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул». В своей Нобелевской лекции он говорил о том, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов» и о том, что «благодаря этой методологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».




Лайнус Полинг (1901-1994)

американский химик, кристаллограф,

лауреат двух Нобелевских премий:

по химии (1954) и премии мира (1962),

*а также Международной Ленинской премии
«За укрепление мира между народами» (1970).*

 The Nobel Peace Prize 1962
Linus Pauling

Share this:      

The Nobel Peace Prize 1962



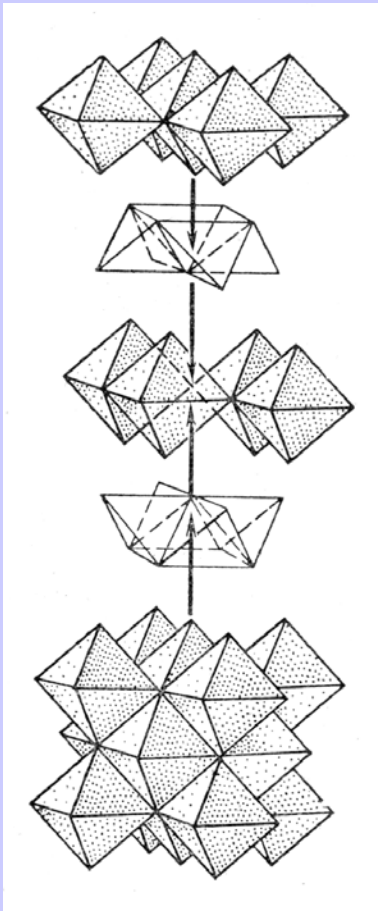
Linus Carl Pauling
Prize share: 1/1

The Nobel Peace Prize 1962 was awarded to Linus Pauling.

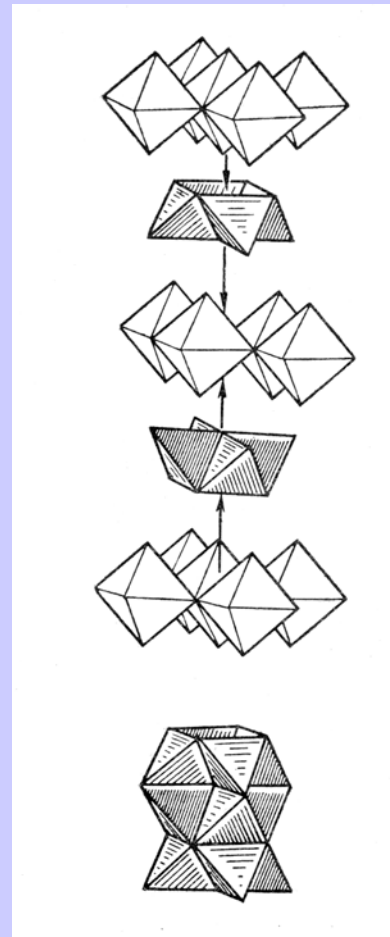
Linus Pauling received his Nobel Prize one year later, in 1963. During the selection process in 1962, the Norwegian Nobel Committee decided that none of the year's nominations met the criteria as outlined in the will of Alfred Nobel. According to the Nobel Foundation's statutes, the Nobel Prize can in such a case be reserved until the following year, and this statute was then applied. Linus Pauling therefore received his Nobel Prize for 1962 one year later, in 1963.

Полинг начал привлекать внимание общественности к международной опасности радиоактивных осадков в атмосфере. Полинг заявлял, что увеличение содержания радиоактивных изотопов в атмосфере не только опасно для проживания сейчас, но и для будущих поколений тоже. Полинг составил проект предлагаемого договора о запрещении таких испытаний. В июле 1963 года США, СССР и Великобритания подписали договор о запрещении ядерных испытаний, в основе которого лежал этот проект.

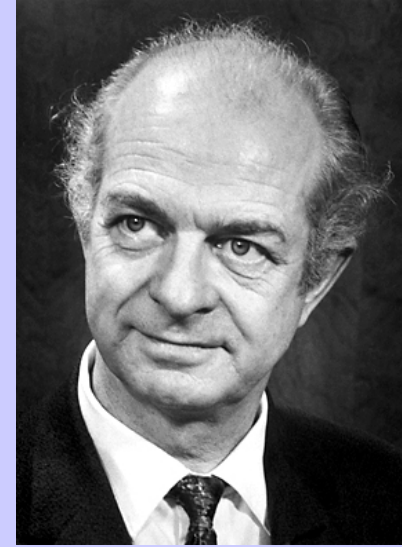
В 1963 году Полинг был награждён Нобелевской премией мира 1962 года. В своей Нобелевской лекции он выразил надежду на то, что договор о запрещении ядерных испытаний положит «начало серии договоров, которые приведут к созданию нового мира, где возможность войны будет навсегда исключена».



Сборка полиэдрической модели структуры Li_2O из заполненных тетраэдров и пустых октаэдров



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

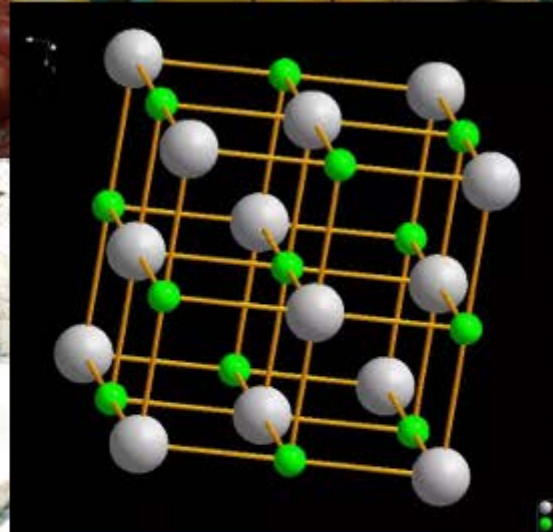


Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неперемнное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.

**Атомы в кристалле располагаются
СИММЕТРИЧНО**

А еще ?

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



А еще -
наиболее
плотно

Исторический аспект



*Одним из первых в научных кругах об этом заговорил И. Кеплер в своем трактате о шестиугольных снежинках, хотя ответ на этот вопрос во времена Кеплера был хорошо известен. **Кому же?***



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



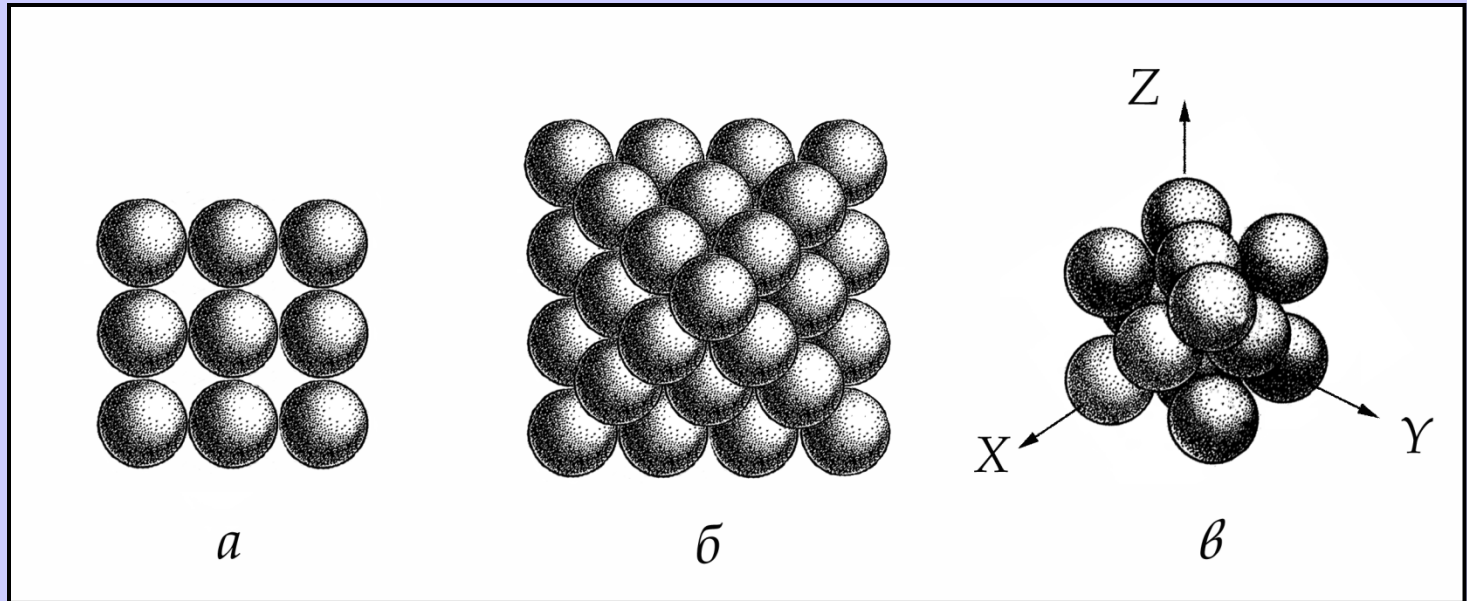
- Кеплер, со свойственной ученому доскональностью проверив все возможные на тот момент способы укладки, подтвердил, что «пиратский» способ действительно самый плотный. Но доказать это не смог.



- На первый взгляд не сложная задача, названная впоследствии гипотезой Кеплера, стала краеугольным камнем математики и ждала своего доказательства более 380 лет (даже больше чем знаменитая теорема Ферма).

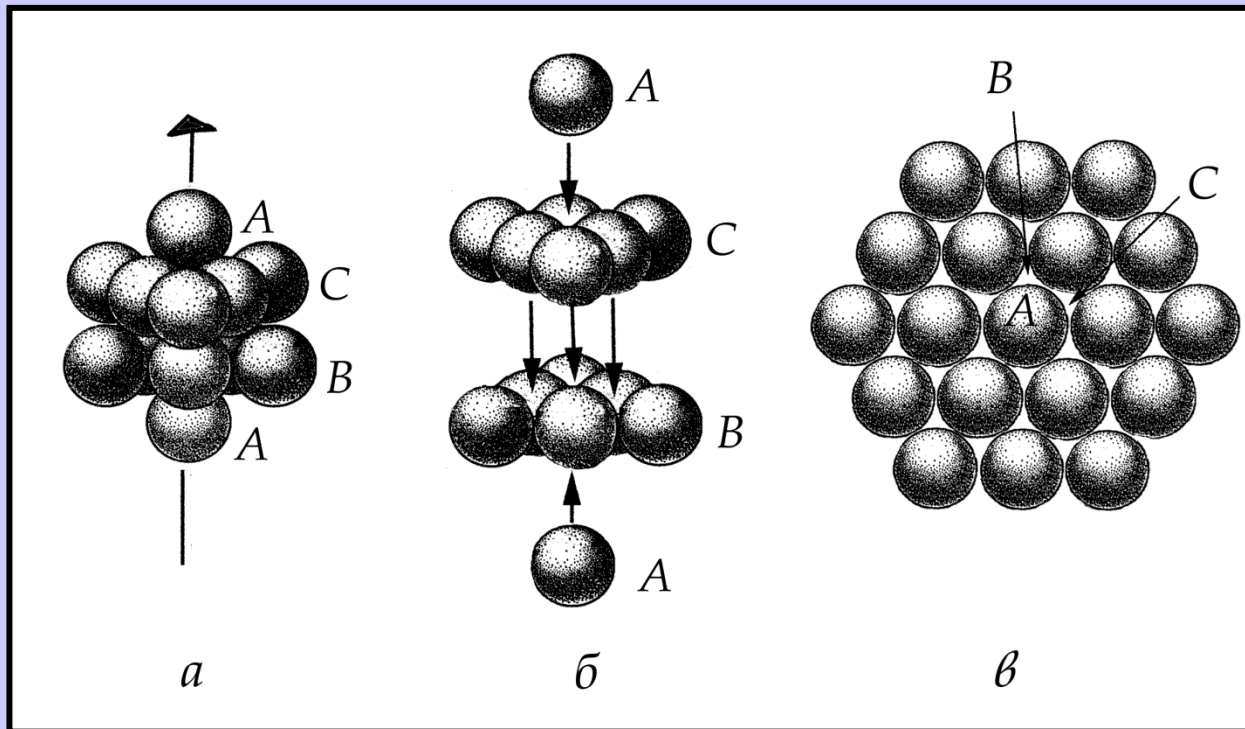
- Однако только Том Хейлз (США) решил проблему путем нахождения максимума нелинейной функции 150 переменных, свел бесконечное число возможных упаковок к конечному перебору нескольких тысяч вариантов, для реализации чего использовался компьютер. Коллектив рецензентов-математиков, трудившихся над проверкой 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»*.

Теория плотнейших упаковок

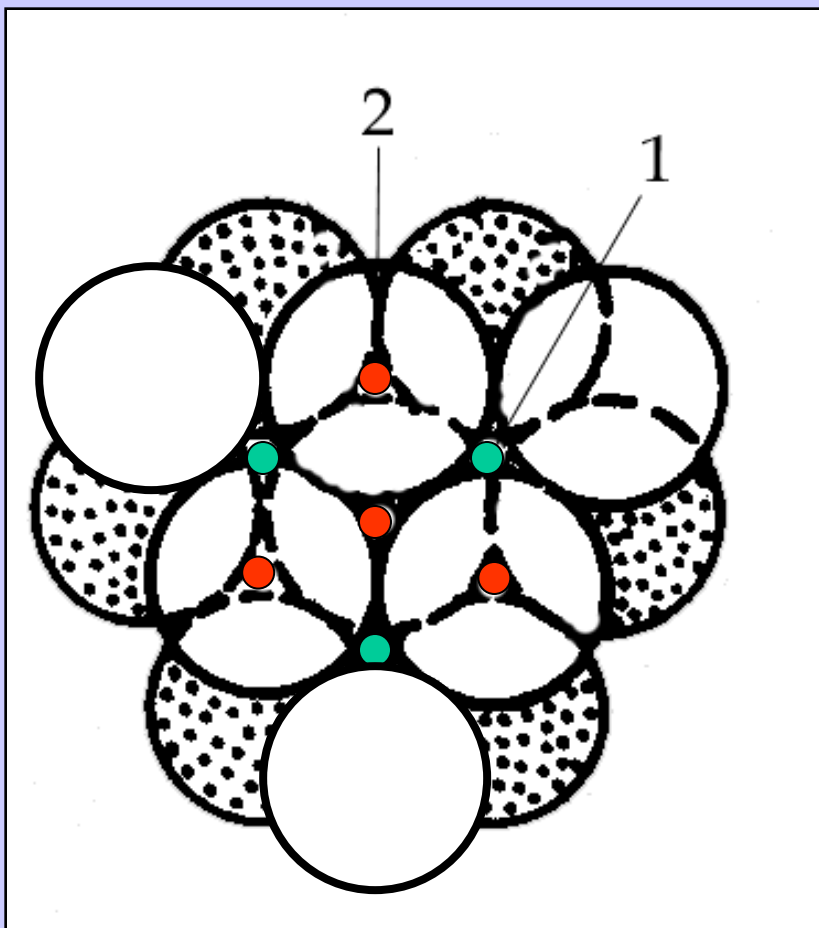


Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:
a – изолированный квадратный шаровой слой,
б – квадратные слои образуют плотнейшую упаковку,
в - шары плотнейшей упаковки служат узлами кубической
гранецентрированной (*F*) решетки Браве

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

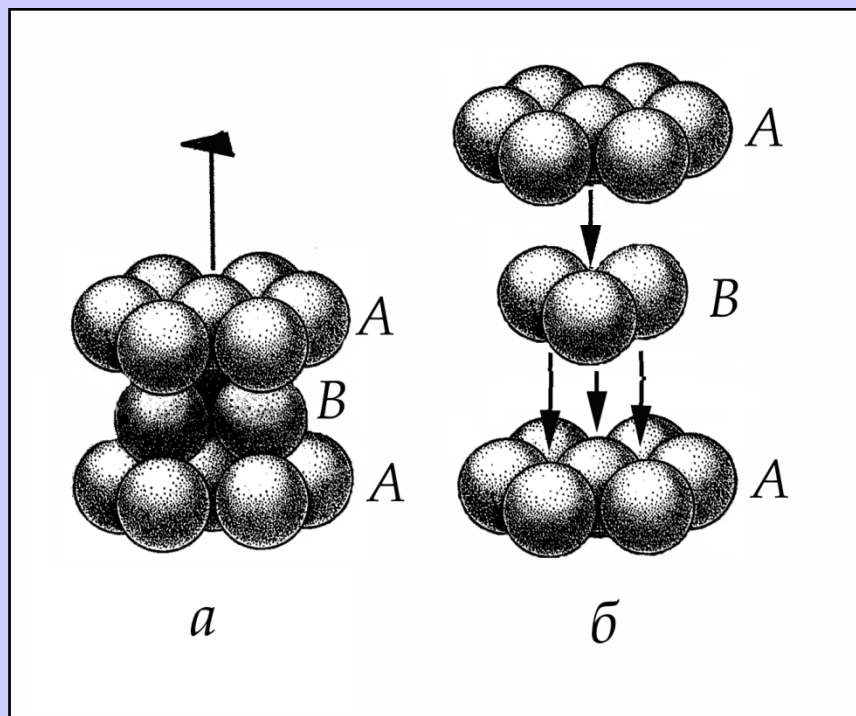


В изолированном плотнейшем слое (*в*) каждый шар (*A*) окружен шестью лунками (*B* и *C*), а так как каждая лунка образована тремя шарами, то соотношение шаров и лунок 1 : 2

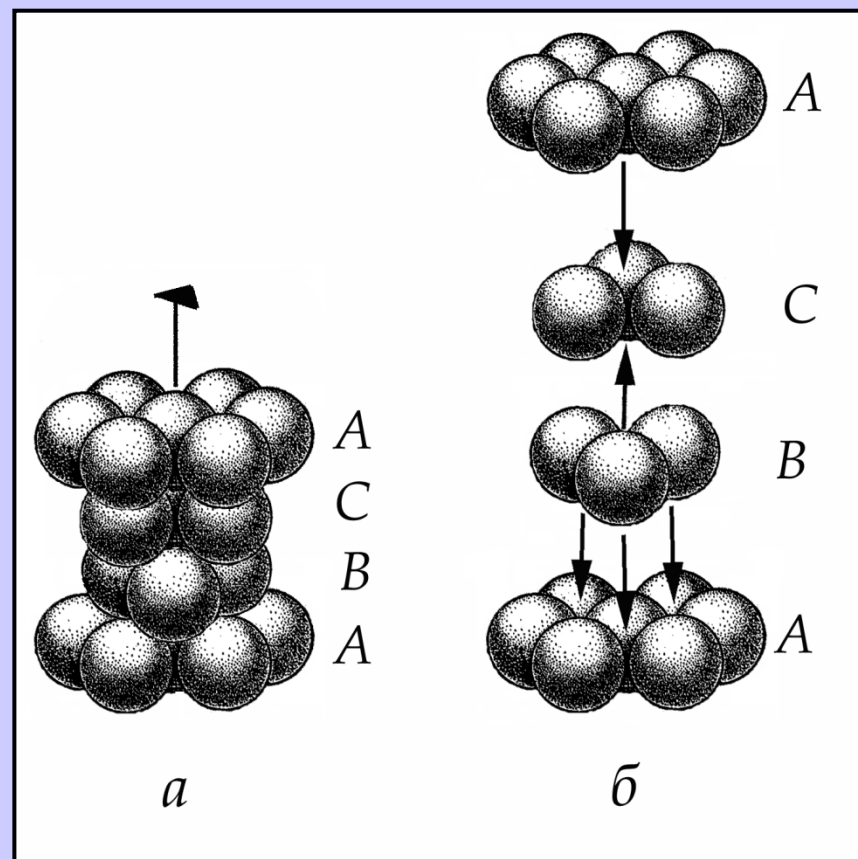


Шары 2-го слоя заполняют
лишь половину лунок
предыдущего
плотноупакованного слоя.
При этом образуется два
вида лунок: половина
сквозных (1) и половина
несквозных (2)

Типы плотнейших упаковок



Двухслойная (гексагональная)
плотнейшая упаковка –
 $AB AB AB \dots$ (a) и ее разделение
на слои (б)



Трехслойная (кубическая)
плотнейшая упаковка –
 $ABC ABC \dots$ (a) и ее разделение
на слои (б)

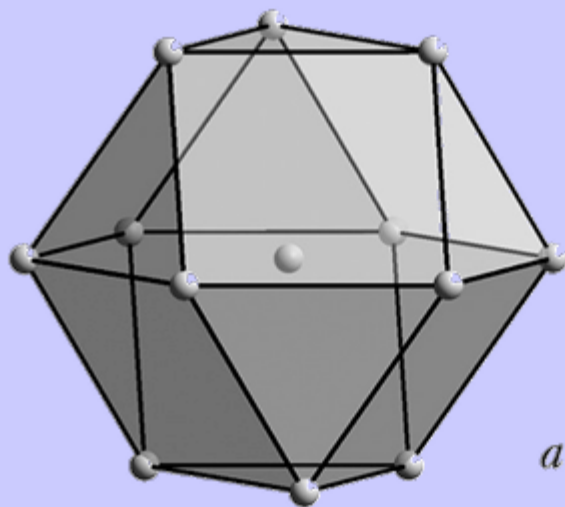
Характеристики плотнейших упаковок любой слоиности:

Плотнейшие упаковки характерны:

- для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур **металлов** и **благородно-газовых** элементов:
 - Mg, He* – двухслойная упаковка,
 - Cu, Ar* – трехслойная упаковка,
 - La* – четырехслойная упаковка,
- **КЧ** любого шара упаковки = **12**,
расстояния между шарами в слое и между слоями одинаковы,
коэффициент заполнения пространства = **74,05 %**

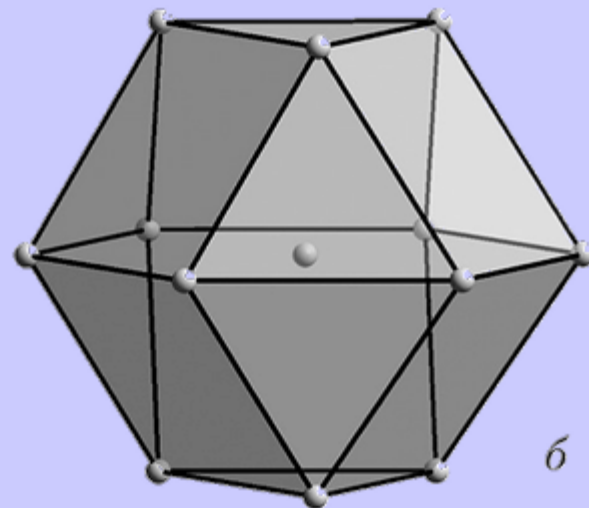
Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:

- 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*

Таким образом, плотнейшие упаковок любой
слоиности:

Характерны для ненаправленных и
ненасыщенных связей!



Плоский вариант ПУ. Октябрь 1945 г. перед матчем ЦДКА-
ДИНАМО в поисках лишнего билета

- 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 (причём для последней обязательно нужна *F*-решетка!).

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

Л. Полинг предложил ввести особое обозначение для гексагональных (h) и кубических слоев (c).

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 g и k соответственно.

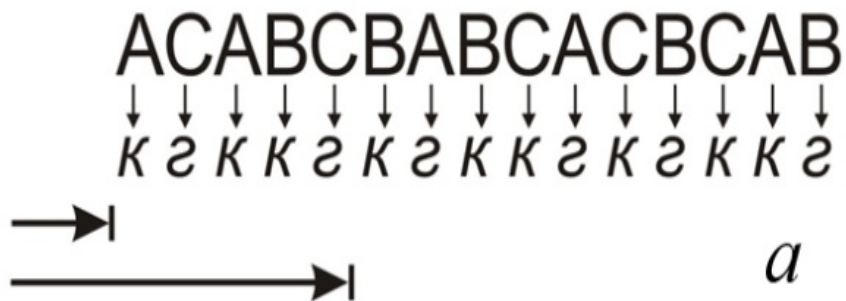
Поэтому в дальнейшем, может и не совсем оправданно, этот способ мы будем называть **символикой Полинга-Белова**.

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.

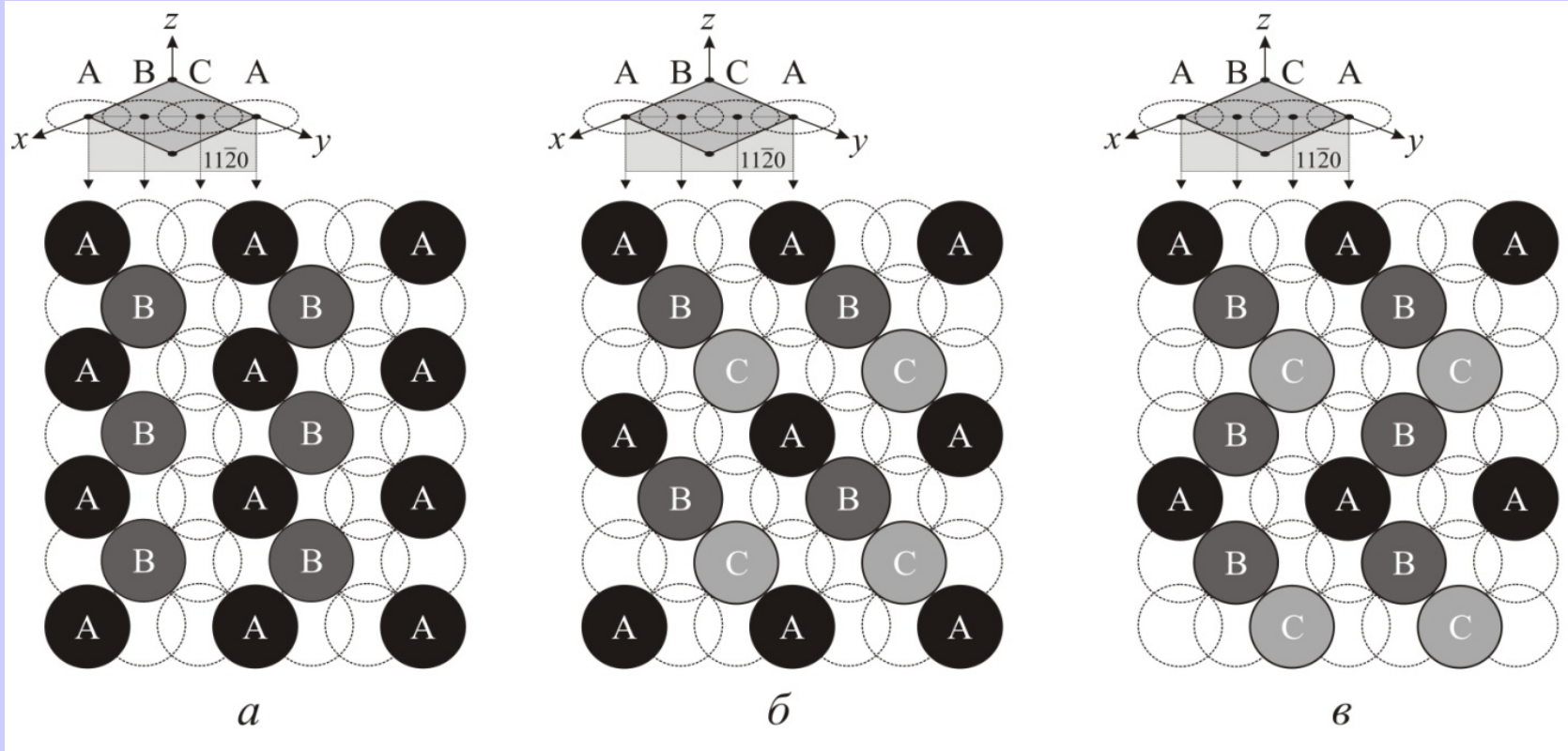
Пятислойную упаковку можно получить, наложив первые три слоя по кубическому закону, а последующие два - по гексагональному. Очевидно, что плотность заполнения пространства от этого никак не меняется, а число разнообразных случаев, отличающихся друг от друга, будет закономерно увеличиваться с ростом периода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

Существует две различные шестислойные упаковки:

...АВСАСВ... и ...АВАВАС...



Определение символа упаковки по Полингу (а) и Жданову (б)



Схема, поясняющая формирование символа Жданова для различных упаковок: а – двухслойная (11), б – трехслойная (∞), в – четырехслойная (22)

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, 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.

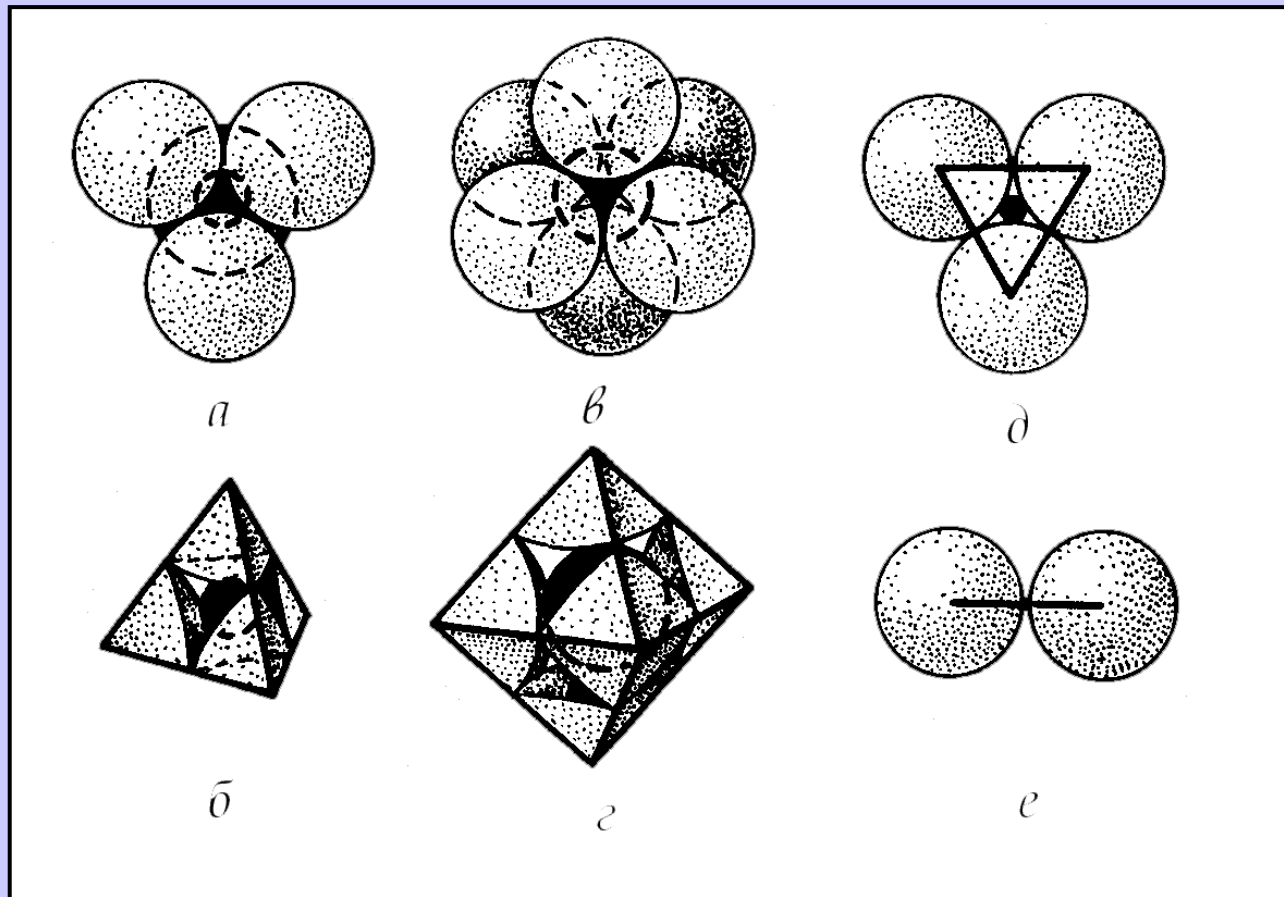
*Представьте себе место, наполненное пушечными ядрами так, что больше оным уместиться там не
можно.*

*Однако же будут места между ними праздные,
которые могут в себя вместить пулей фузейных
великое множество.*

*Меж пулями промежки пускай будут наполнены
мелкой дробью*

М.В. Ломоносов

Типы пустот в плотнейших упаковках



a, б – тетраэдрическая, *в, г* – октаэдрическая,
д – тригональная, *е* - двухкоординатная

Характеристики плотнейших упаковок любой слоистости:

Плотнейшие упаковки характерны:

- для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур металлов и благородно-газовых элементов:
 - Mg, He* – двухслойная упаковка,
 - Cu, Ar* – трехслойная упаковка,
 - La* – четырехслойная упаковка,
- для структур с частично ионным типом связи, в которых крупные по размеру ионы (O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-}) создают плотнейшую упаковку, а обычно более мелкие катионы располагаются в пустотах плотнейшей упаковки.

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

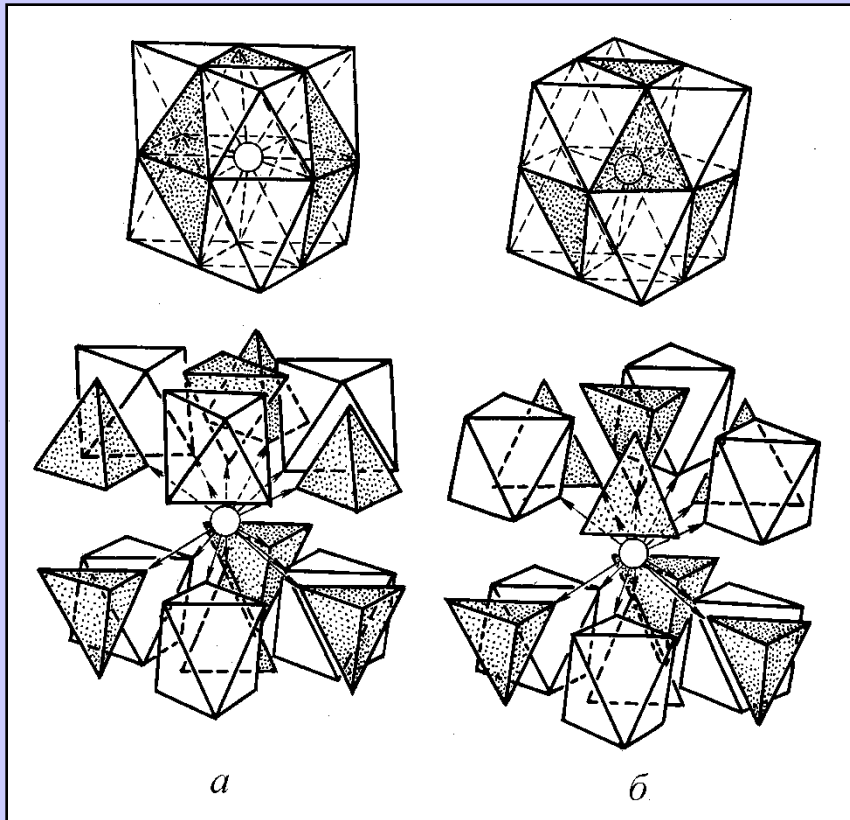
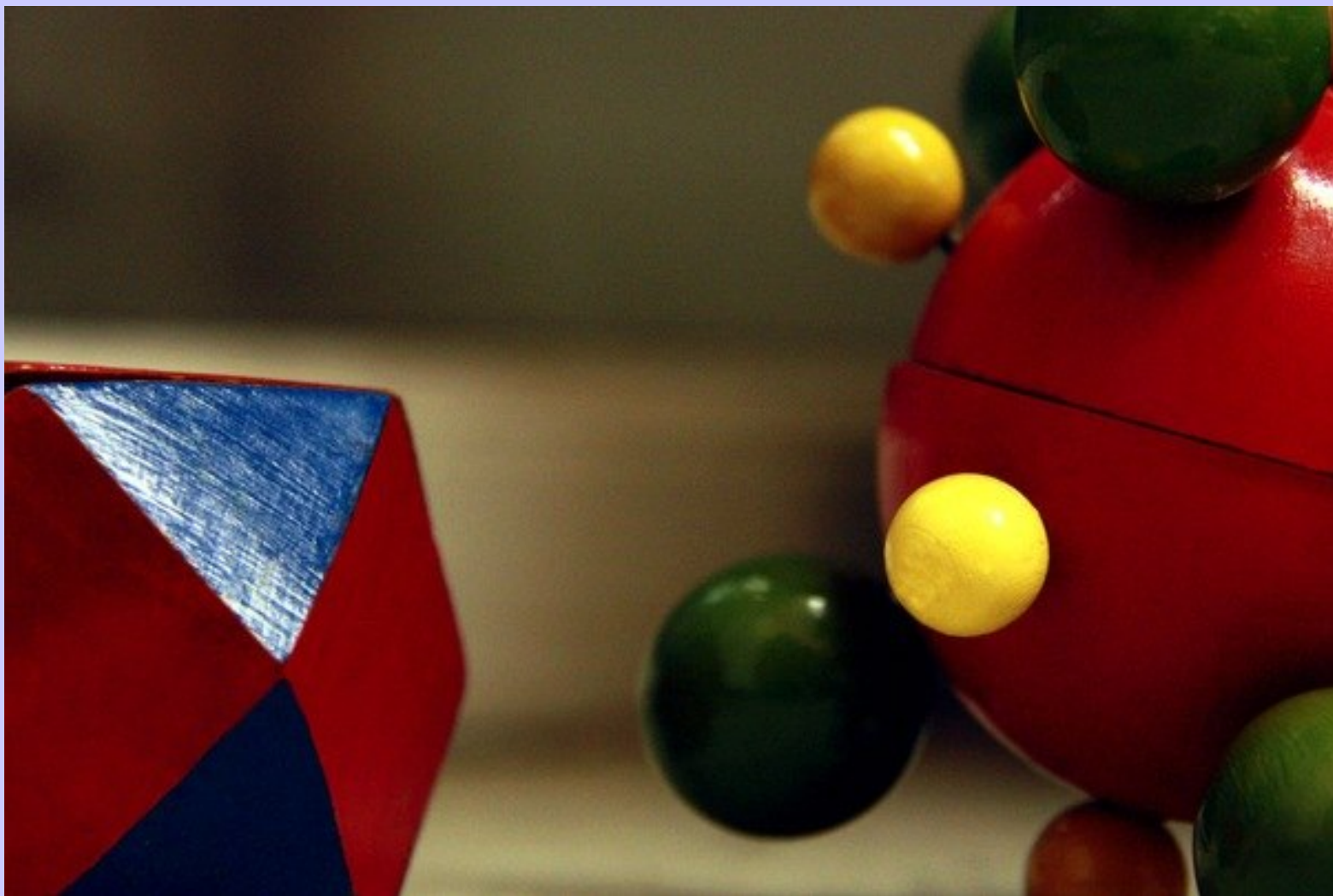


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

3 магических Знания



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



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

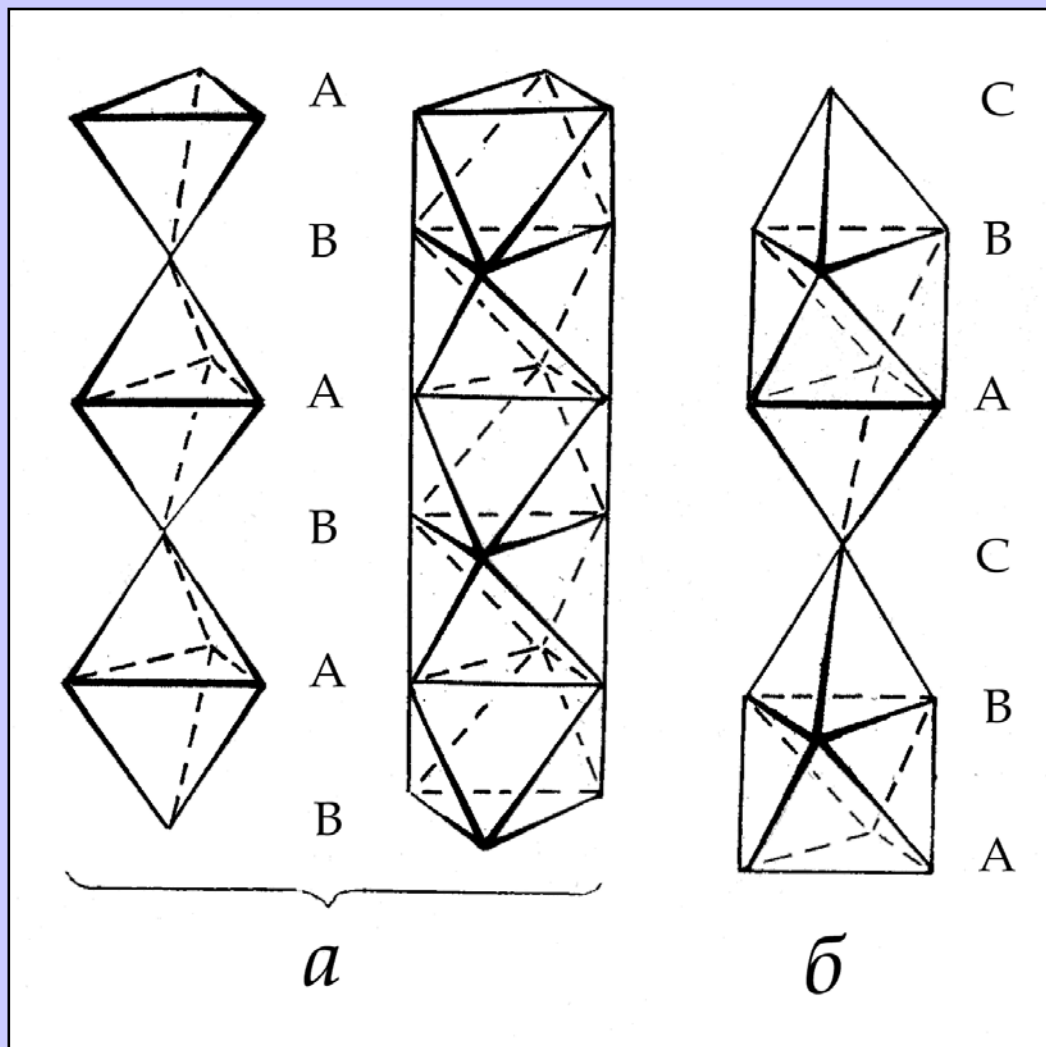
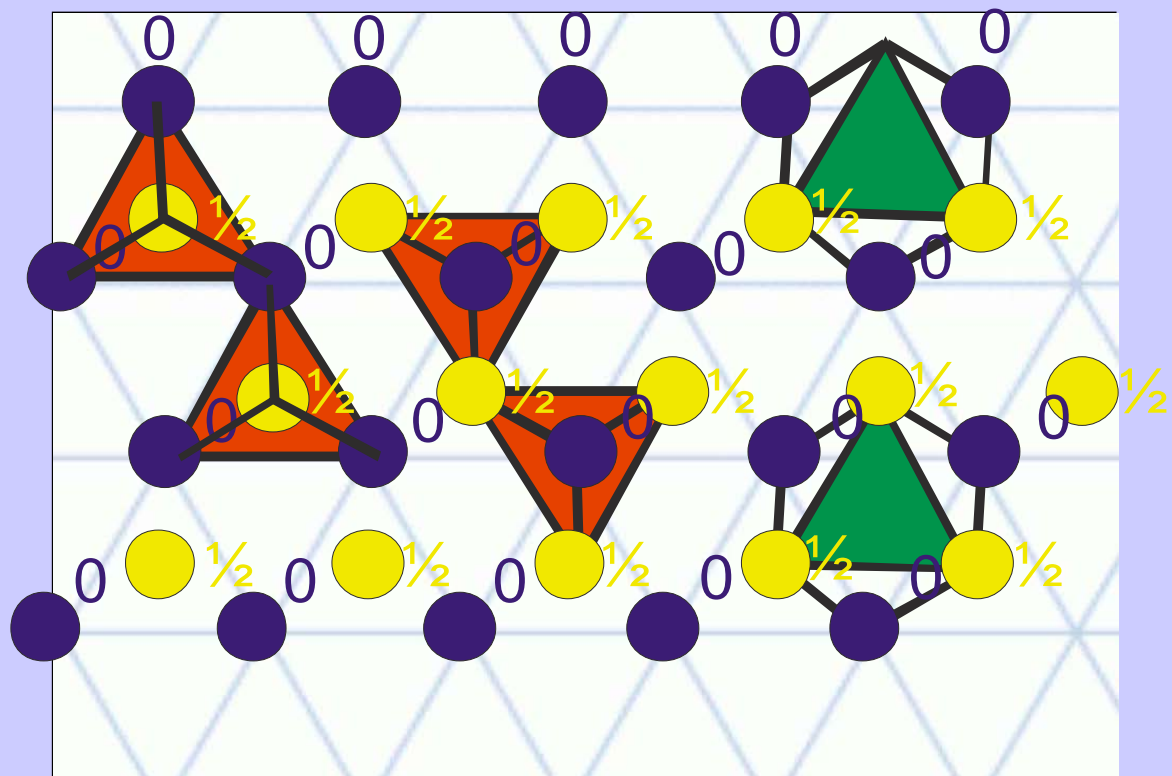
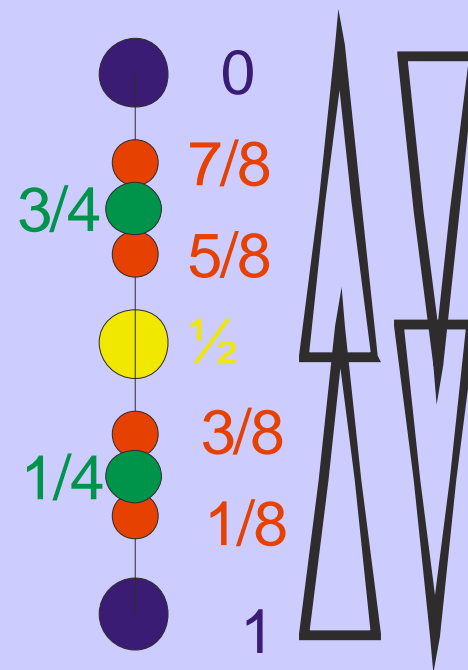


Схема расположения
тетраэдрических и
октаэдрических пустот
вдоль осей 3-го порядка
в гексагональной (а) и
кубической (б)
плотнейших упаковках

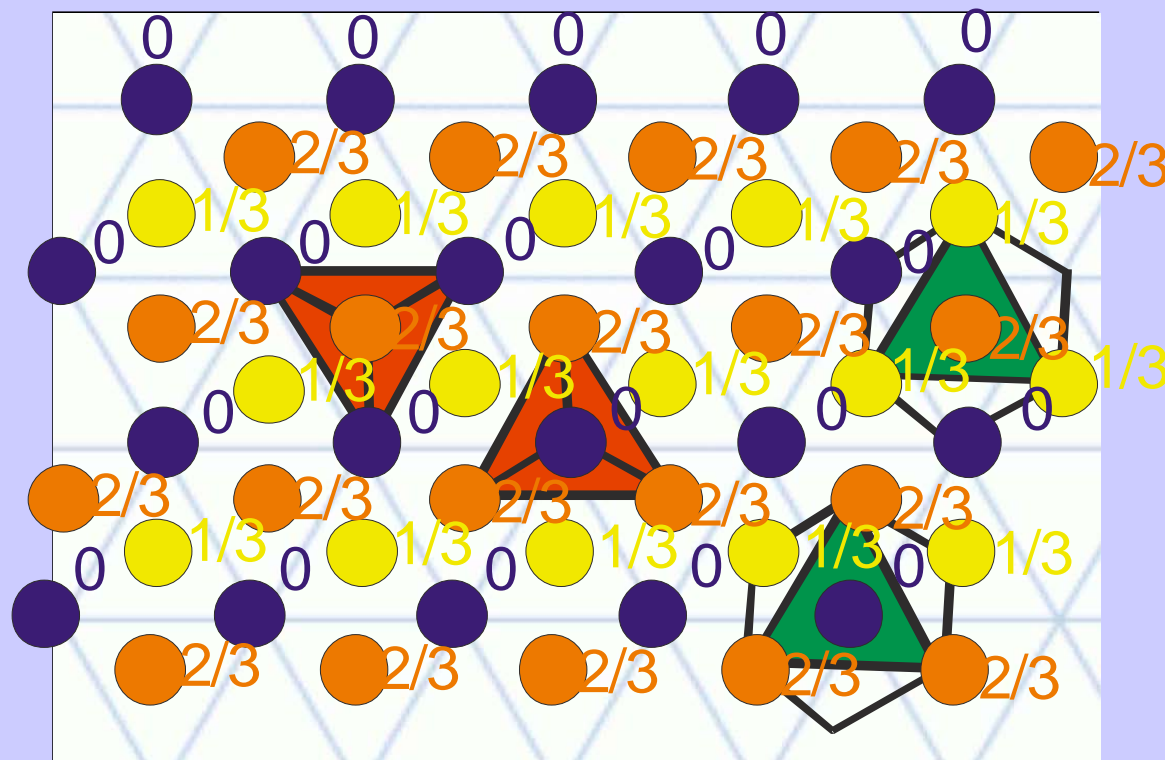
Ищем координаты пустот 2СЛОЙНАЯ ПУ



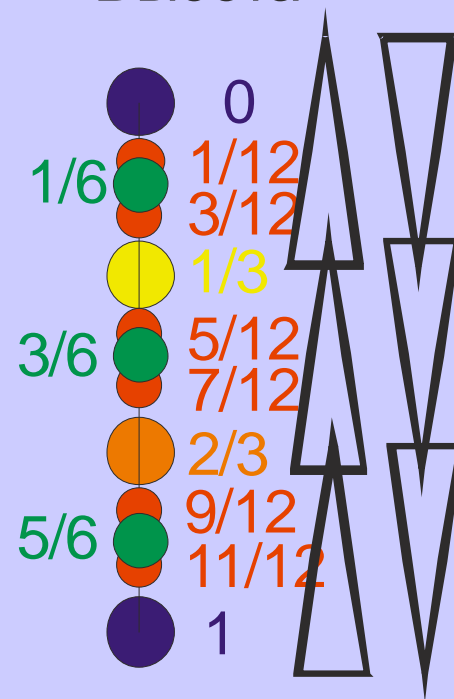
Высота



Ищем координаты пустот 3СЛОЙНАЯ ПУ



Высота

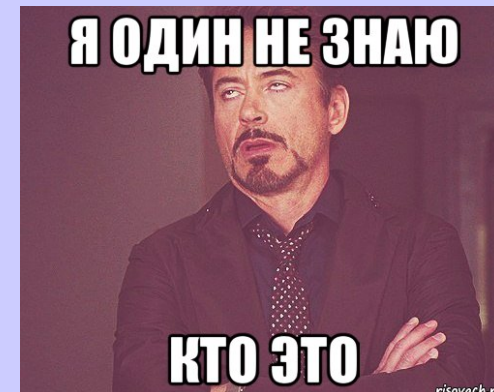


Описание структуры с позиции ПУ ИЗЯЩНО И ЛАКОНИЧНО:

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



Лонсдейлит

Dame *Kathleen Lonsdale* (1903-1971)

-In 1945 she became the first woman elected to the Royal Society of London,

- in 1956 she was created Dame of the British Empire



Еще коллега и подруга предыдущей



- Лауреат Нобелевской премии по химии (1964) («за определение с помощью рентгеновских лучей структур биологически активных веществ»).
- Член Лондонского королевского общества
- Иностраный член Академии наук СССР.
- Первооткрыватель структур инсулина, пенициллина и витамина В12, соавтор структурных расшифровок морфина и антибиотика ферровердина.
- Она ездила в Китай и Вьетнам, была принята Хо Ши Мином и Мао Цзэдуном, поддерживала научные связи с китайскими учеными.
- Принимала активное участие в движении за ядерное разоружение,
- Была награждена орденом Ленина.

Dorothy Mary Crowfoot Hodgkin
(1910-1994)

Коллега по образованию

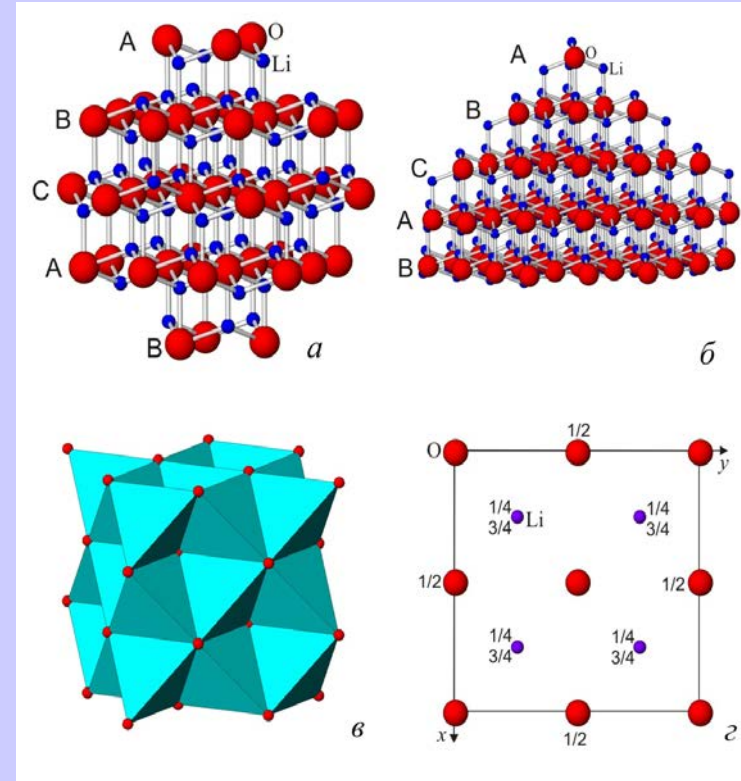


- Премьер-министр Великобритании в 1979—1990 годах.
- Баронесса с 1992 года.
- Первая женщина, ставшая премьер-министром европейского государства
- Ярая антисоветчица
- Кристаллограф по образованию

Margaret Hilda Thatcher
(1925-2013)

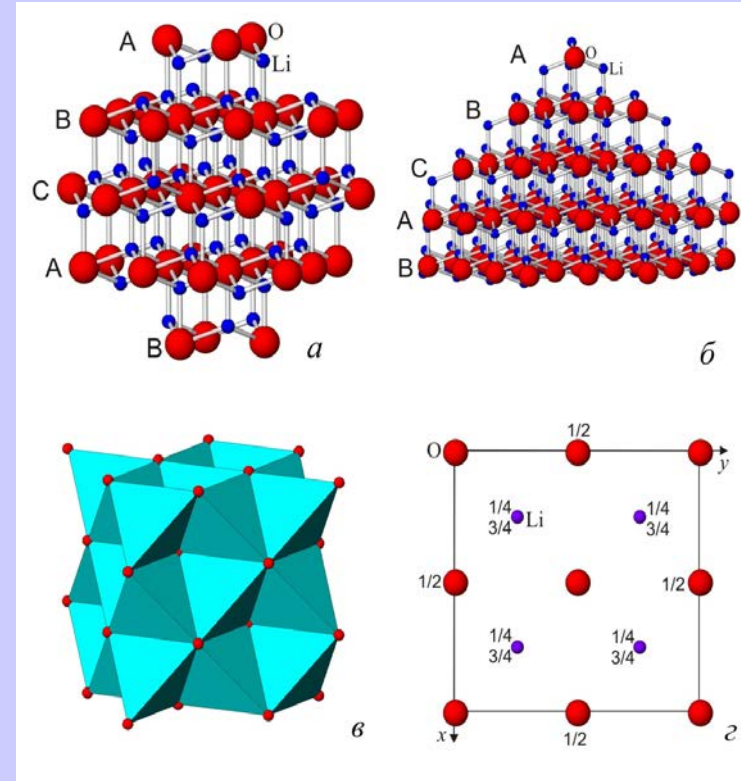
ПРИМЕР Li_2O

Пункты 1-2. Визуальный осмотр модели структуры (или компьютерной визуализации фрагмента) позволяет увидеть кубическую сингонию, а проверка наличия дополнительных трансляций ($000 \rightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $000 \rightarrow \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $000 \rightarrow 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) по всем неэквивалентным атомным позициям однозначно позволяет определить F-кубическую ячейку. Таким образом, можно записать, что структура относится к кубической сингонии ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) и для полного количественного описания констант ячейки необходимо знание лишь одного параметра (a). В данном конкретном случае он будет равен, согласно структурным данным $4,623 \text{ \AA}$.



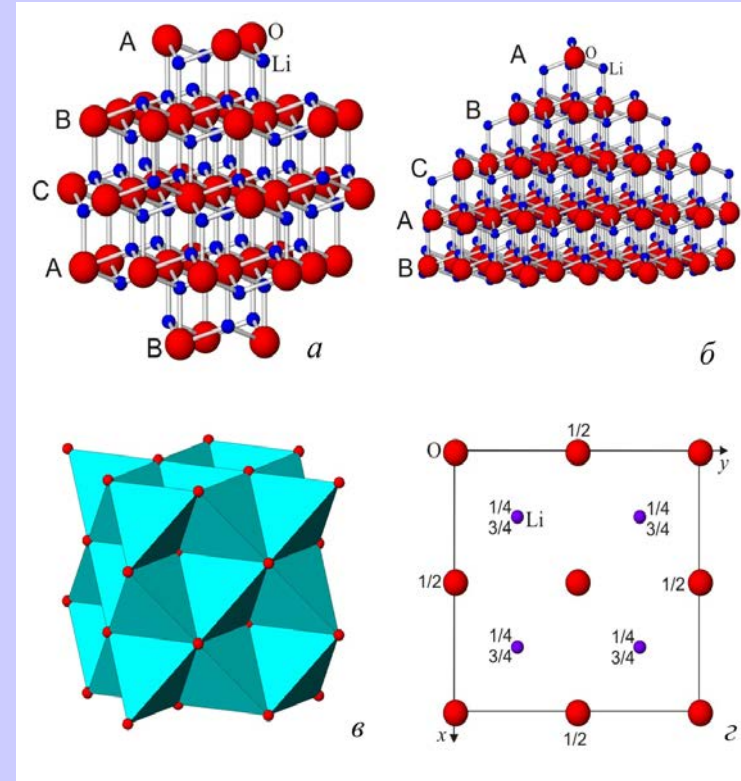
ПРИМЕР Li_2O

Пункты 3-5. Зафиксировав начало координат ячейки в более крупном атоме (кислороде) можно увидеть, что он расположен во всех вершинах кубической F-ячейки и центрирует все 6 ее граней. Следовательно, количество атомов кислорода в ячейке равно $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 1 + 3 = 4$. Это связано с тем, что в вершине сходятся 8 элементарных ячеек, в ребре – 4, а в грани – 2. Все восемь более мелких атомов лития находятся внутри элементарной ячейки, следовательно, их количество равно 8. Таким образом наполнение элементарной ячейки Li_8O_4 .



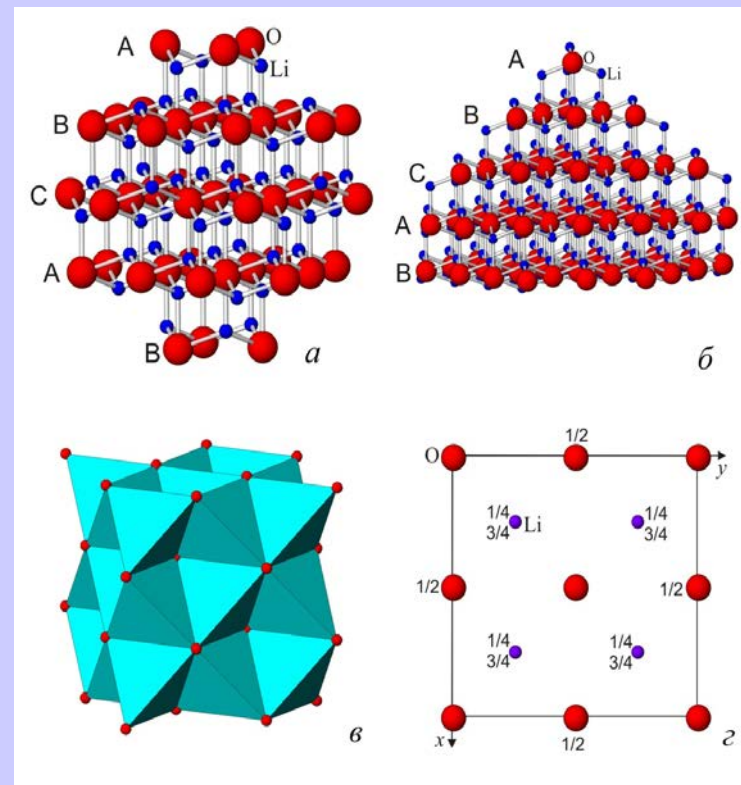
ПРИМЕР Li_2O

Пункты 3-5. Перепишем наполнение ячейки в виде $4(\text{Li}_2\text{O})$. Максимальный целый общий множитель, который вынесен за скобку (4), носит название числа формульных единиц (Z). Запись, оставшаяся в скобках, называется формулой соединения. Код Пирсона соединения - cF12, структурный тип по классификации, принятой в «Structure Reports» – C1. Проверим, что ячейка электронейтральна: $8Z_{\text{Li}} + 4Z_{\text{O}} = 0$. Поскольку это так, то можно считать, что формула соединения подтверждена.



ПРИМЕР Li_2O

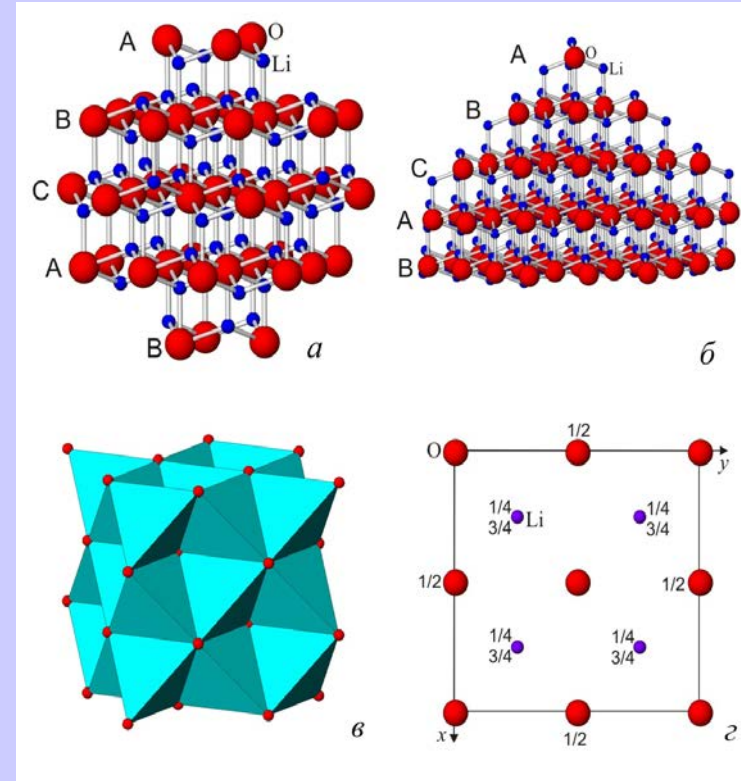
Пункты 6-7. Поместим точку наблюдения сначала в ион Li^+ . Вокруг него на кратчайшем расстоянии (в данном случае – $2,002 \text{ \AA}$) расположены по тетраэдрическому закону крупные ионы кислорода. Следовательно, КЧ $\text{Li}(\text{O}) = 4$, КМ – тетраэдр. Теперь поместим точку наблюдения в ион кислорода. Вокруг него на кратчайшем расстоянии $2,002 \text{ \AA}$ расположены восемь катионов Li , образуя правильный гексаэдр. Таким образом, КЧ $\text{O}(\text{Li}) = 8$, КМ – куб. По соотношению координационных чисел легко (для бинарного соединения) проверить формулу соединения: вокруг каждого лития в структуре располагаются только четыре кислорода, тогда как вокруг любого кислорода – целых восемь катионов лития. Следовательно, отношение $\text{Li}:\text{O}$ в формуле равно 2:1.



ПРИМЕР Li_2O

Пункт 8. Данную кристаллическую структуру разумно (и вполне обоснованно) описать с позиций плотнейших упаковок следующим образом: кислород образует кубическую плотнейшую упаковку с заполнением всех тетраэдрических пустот катионами Li^+ (рис).

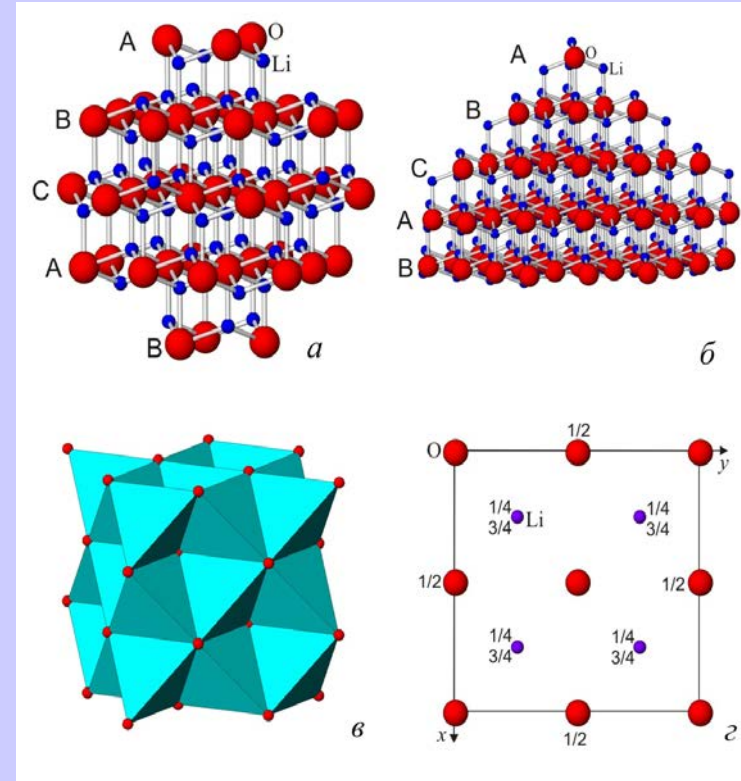
Этим словесным описанием формула соединения подтверждается еще раз, так как на один шар любой плотнейшей упаковки приходится как раз две тетраэдрические пустоты.



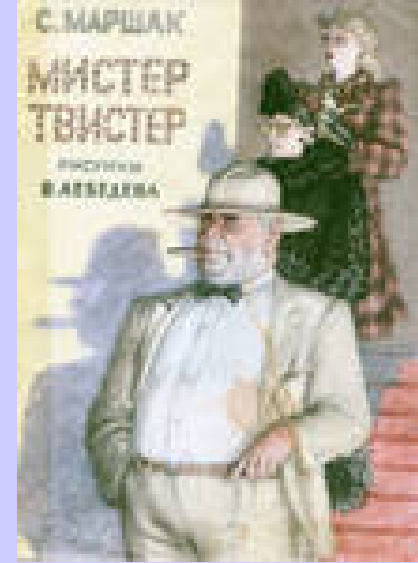
ПРИМЕР Li_2O

Пункт 9. С катион-центрированных позиций можно сказать, что структура представляет собой трехмерный бесконечный каркас из реберно-связанных тетраэдров LiO_4 . Структура в плане приведена на рис. г. Высоты в плане указываются в безразмерных долях элементарной ячейки. Нулевая высота обычно не подписывается.

Теперь структура описана полностью.



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....*

