

Кристаллохимия и структурная химия

(продолжение курса)



Еремин Николай Николаевич

Окончил **Геологический факультет МГУ** с отличием (1992)

Доктор химических наук с 2010 г.

Заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии с 2015 г.

Член-корреспондент РАН (отделение наук о Земле) с 2019 г.

С 2021 года и.о. декана геологического факультета МГУ

С 2024 года декан геологического факультета МГУ

Инфо лист: <https://istina.msu.ru/profile/neremin/>

План 7-ого семестра

6 семестр - 32 лекц., 16 пз, зачет;

7 семестр - 36 лекц., 18 пз, зачет:

8 семестр - 24 лекц., 12 пз, экзамен.

План 7-ого семестра

Интерактив по темам «Морфотропия» +
«Структурная гомология»

Интерактив по темам Полиморфизм+ «Изоморфизм»
+ Кристаллохимия реальных кристаллов» +
«анионно-центрированная кристаллохимия» +

Зачет

***экзамен по всему курсу – 8
семестр***

Литература

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И.

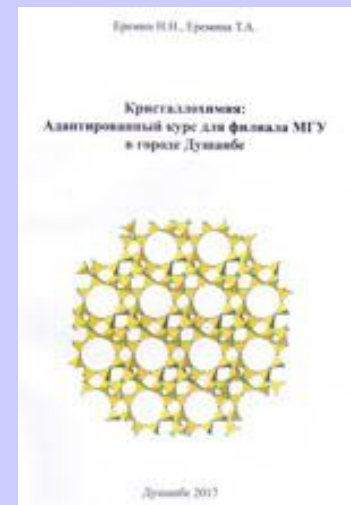
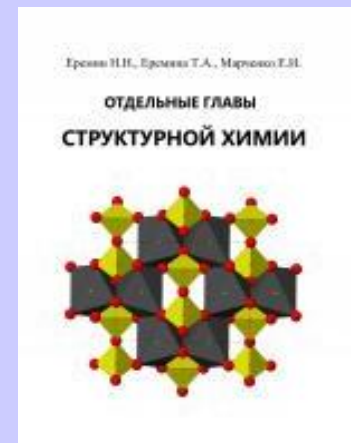
Отдельные главы структурной химии: учебно-методическое пособие, электронное издание сетевого распространения / коллектив авторов. — М.: «КДУ», «Добросвет», 2018.

<https://bookonlime.ru/product-pdf/otdelnye-glavy-strukturnoy-himii>

- живые гиперссылки (сифники, str и т.д.)

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Кристаллохимия:

Адаптированный курс для филиала МГУ в г. Душанбе. Отдел оперативной печать филиала МГУ в г. Душанбе , 164 стр.

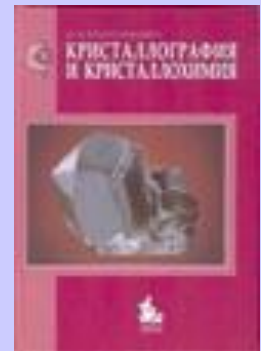


Литература

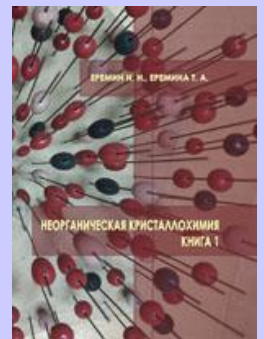
Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия, краткий курс, М, 2010



Егоров-Тисменко Ю. К. «Кристаллография и кристаллохимия» М. Изд-во «Книжный Дом Университет», 2005 г., 587 с.



Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Неорганическая кристаллохимия. Книга 1. М.: КДУ, 2018, 394 с.



Страница курса на сайте

cryst.geol.msu.ru

cryst.geol.msu.ru/courses/

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА, ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Информация о кафедре
Исторический обзор
Страница памяти
Сотрудники, аспиранты
Научная работа
Публикации сотрудников
Информация для аспирантов
Информация для магистров
Информация для студентов
Учебный план
Учебные курсы
Учебные пособия
Практики
Абитуриенту
Новости
Конференции
Полезные ресурсы
Спорт на кафедре

8,503 Pageviews
Sep 20th - Oct 20th

Учебные курсы кафедры кристаллографии и кристаллохимии

Наименование дисциплины	Кол-во часов ауд.	Семестр	Преподаватели
Общефакультетские курсы			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ - КРАТКИЙ КУРС, ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТОК (для групп 101, 102, 103, 119)	54	1	проф. Еремин Н.Н., доц. Еремина Т.А., доц. Гурбанова О.А., ст. преп. Напрасников Д.А., м.н.с. Топникова А.П.
Современные проблемы геологии	1	11	заведующие кафедрами факультета
Современные проблемы геохимических наук	24	11	сотрудники геохимических кафедр
Курсы специальности «Геохимия» бакалавриат - группы 105, 112, 205, 212			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ - ПОЛНЫЙ КУРС, ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОТОК (для групп 105 и 112)	102	1-2	проф. Еремин Н.Н., доц. Еремина Т.А., доц. Гурбанова О.А.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ - ПОЛНЫЙ КУРС, ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОТОК 2 и 3 семестры	60	2-3	проф. Еремин Н.Н., доц. Еремина Т.А., доц. Гурбанова О.А.
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (для групп 205 и 212)	72	3	проф. Пушаровский Д.Ю., доц. Еремина Т.А., в.н.с. Ксенофонтон Д.А.
Курсы для совместного университета МГУ - ППИ в г. Шэньчжэнь (ФНМ)			
Структурная химия и кристаллохимия (для бакалавров материаловедческого направления совместного университета МГУ-ППИ)	108	3	проф. Еремин Н.Н., доц. Марченко Е.И., доц. Еремина Т.А.
Курсы для филиала МГУ в г. Душанбе (Естественно-научный факультет)			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (для Геологического направления филиала МГУ в г. Душанбе)	28	3	ст. преп. Напрасников Д.А.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ (6 семестр) - СЕНТЯБРЬ 2025 г. (для направления Физика-Химия и Механика Материалов филиала МГУ в г. Душанбе)	48	6	доц. Еремина Т.А.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ (7-8 семестр). Осень 2025 - весна 2026 (для направления Физика-Химия и Механика Материалов филиала МГУ в г. Душанбе)	76	7-8	проф. Н.Н.Еремин
Межфакультетские курсы для студентов НЕ Геологического факультета МГУ			

Вспомним сентябрь

- Основы теории симметрии кристаллов на макроуровне
- Основы теории симметрии кристаллов на микроуровне
- Основные способы описания атомного строения кристалла
- Свойства свободных атомов и атомов в кристалле
- Силы и энергия сцепления атомов в кристалле
- Типы химической связи и их некоторые структурные особенности

Категории кристаллохимии

*Я всегда хотел знать как
можно больше об этом мире.*

Л. Полинг

Лекция О-1

Тетраэдр кристаллохимии.

Морфотропия.

1, 3, 4, правила Полинга.

Фактор «толерантности»

Модельные структуры.

Основные категории кристаллохимии

- Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий и определений.

- Наиболее крупные и общие понятия называются *категориями*.

- Химическая кристаллография передала кристаллохимии три крупнейшие категории: *морфотропию, полиморфизм, изоморфизм*

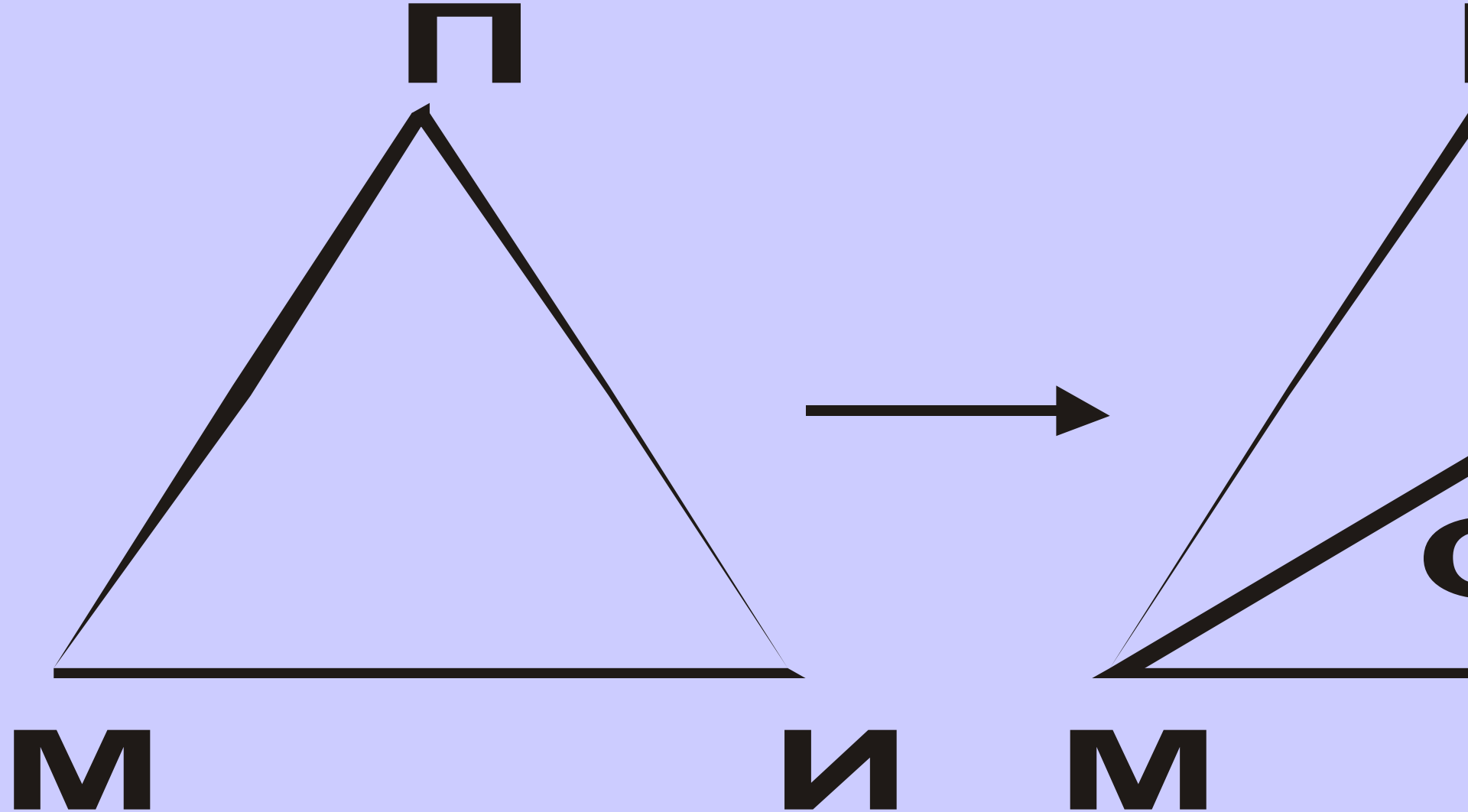
- Гольдшмидт высказал мысль о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии.



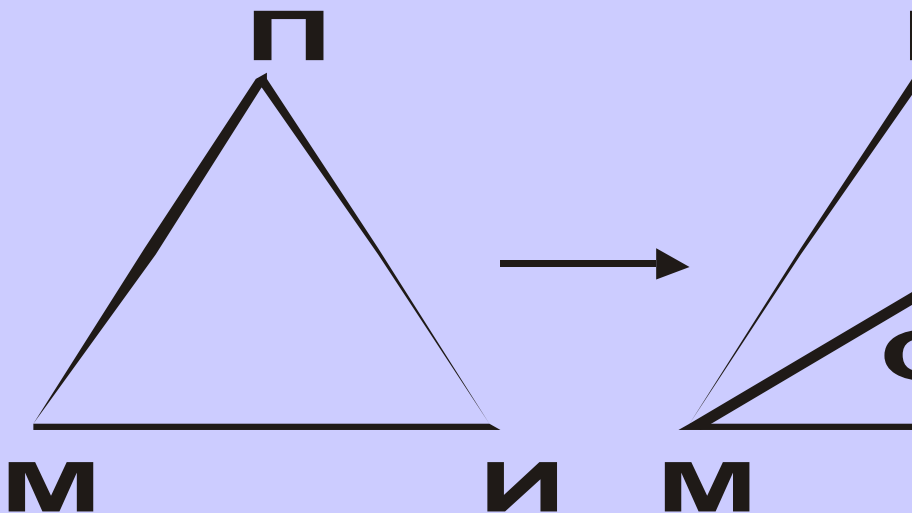
- Наличие таких связей и взаимных переходов категорий стали графически изображать в виде «*треугольника кристаллохимии*»

- Современные знания позволяют дополнить его четвертой вершиной до «*тетраэдра кристаллохимии*». Этой четвертой вершиной служит *структурная гомология*

Основные категории кристаллохимии



Определения основных категорий



- **Морфотропией** называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц

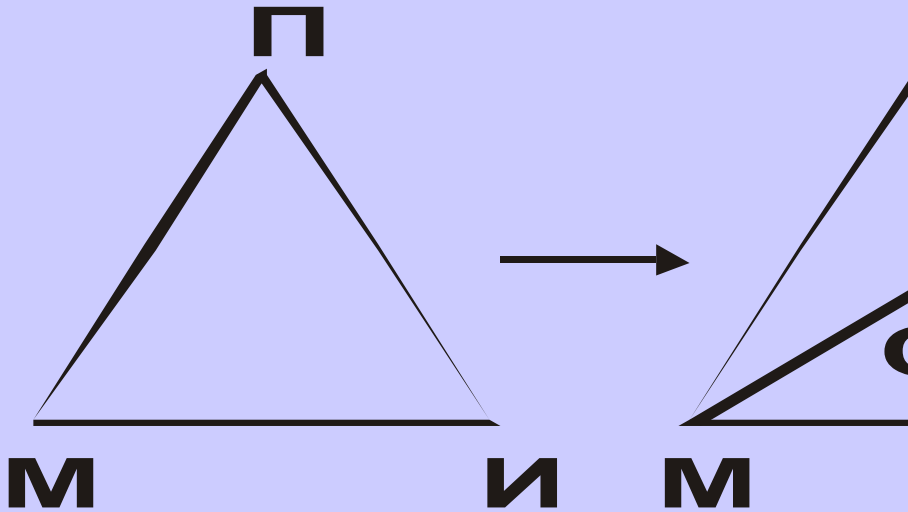
• Пример - **сфалерит** ZnS , **троилит** FeS , **ольдгамит** CaS принадлежат к трем различным структурным типам: сфалерита, никелина и галита соответственно. Изменение структуры вызвано заменой катиона при том же анионе и отношения атомных количеств катиона и аниона 1:1

• По существу, только морфотропия вполне соответствует духу закона Гаюи: химически различные вещества обладают и различным кристаллическим строением



• Действие этого закона ограничивают 2 других кристаллохимических понятия - изоморфизм и полиморфизм

Определения основных категорий



Изоморфизм - взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

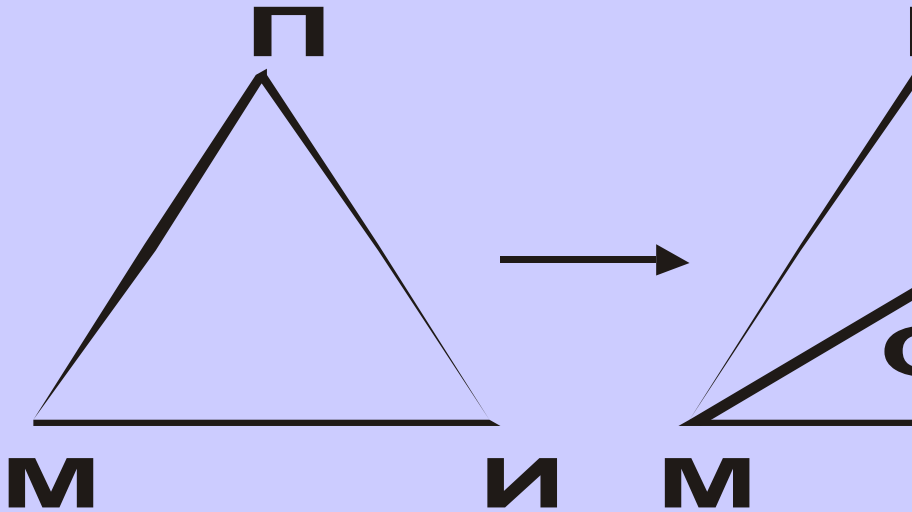
- Пример - сфалерит ZnS и *ментаиннабарит* HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твёрдого раствора замещения) состава $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ с различным соотношением количеств Zn и Hg

Определения основных категорий



- Пример - при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой - в кубической сфалеритовой.

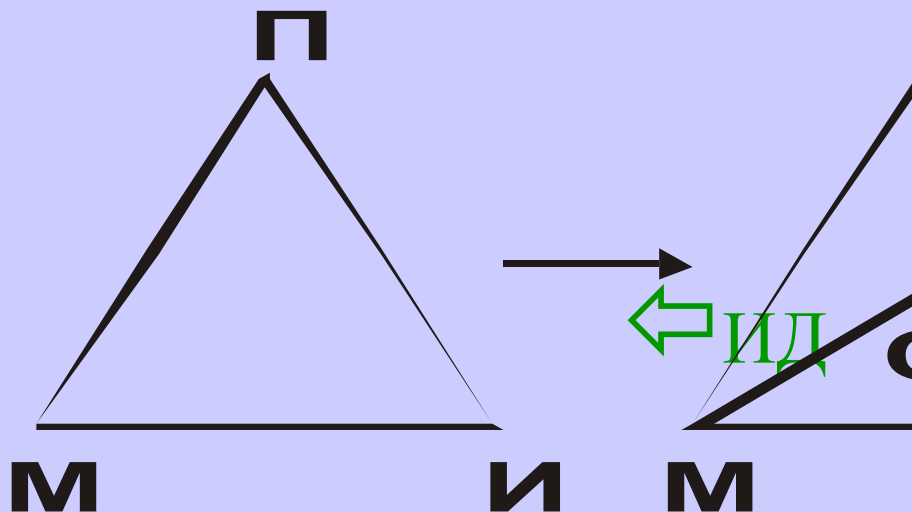
Определения основных категорий



Структурная гомология -
существование гомологических
рядов кристаллических структур
(структурных типов), связанных
между собой промежуточными
членами ряда.

- Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры.
- Пример - типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для **пирротинов** $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ($n \geq 8$),

Определения основных категорий

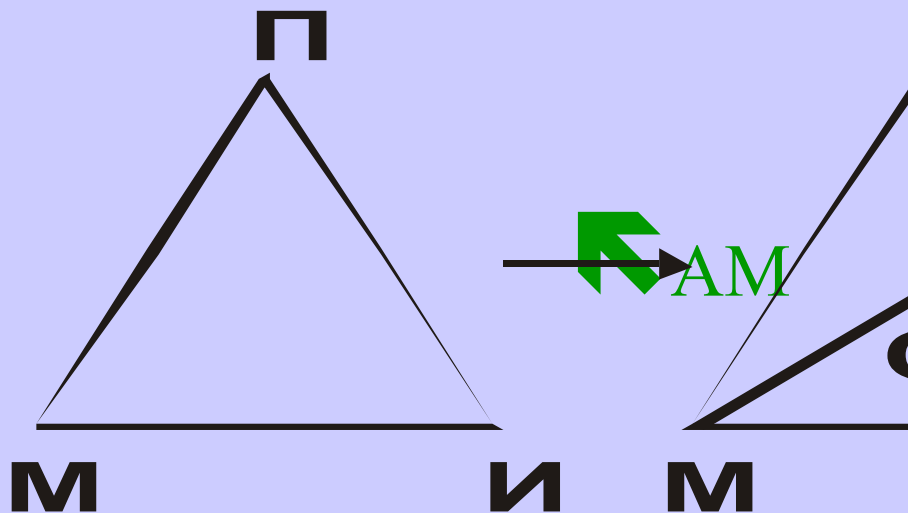


*Связи между
вершинами
тетраэдра*

- Структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси (**изодиморфизм**).

- **Пример** - при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор (Zn, Cd)S имеет структуру сфалерита, а при больших - (Cd, Zn)S переходит в структуру вюртцита (*гринокит*). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение, при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твердого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона.

Определения основных категорий

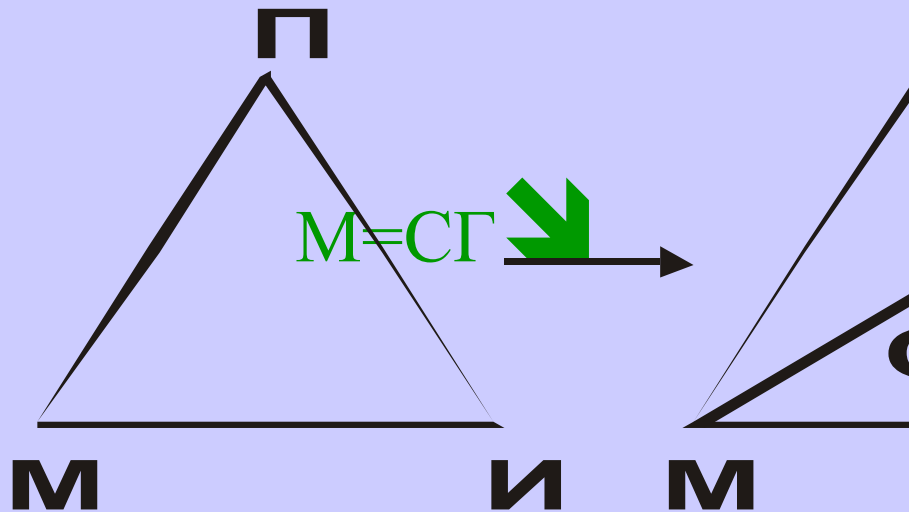


*Связи между
вершинами
тетраэдра*

- Полиморфизм можно рассматривать и как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В. М. Гольдшмидтом, **автоморфотропией** (кроме простых веществ).
- Пример - относительные размеры структурных единиц изменяются и под действием внешних факторов. Так, давление относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона

Определения основных категорий

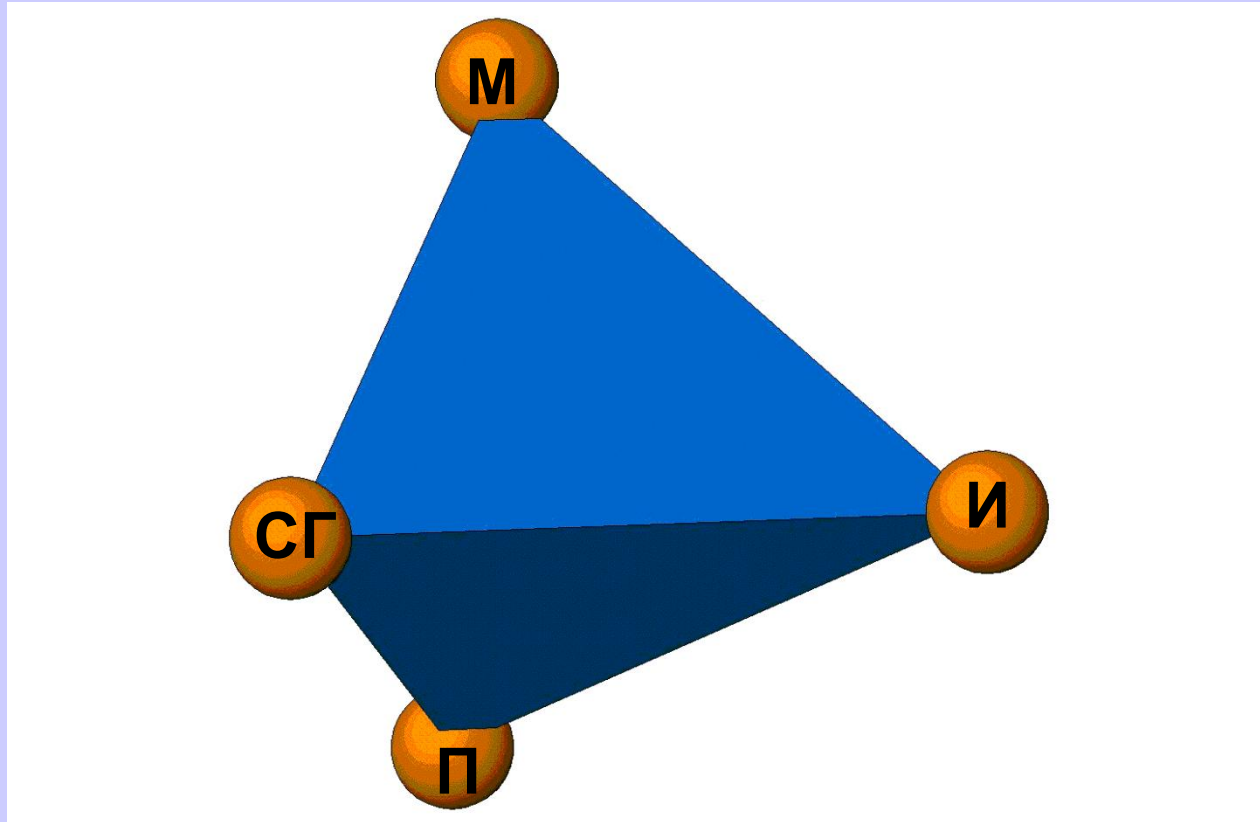
*Связи между
вершинами
тетраэдра*



- В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии сближаются.
- Пример - ряд *фаз Лавеса* MgCu_2 - MgNi_2 - MgZn_2 близко родственных по структуре.
- Между остальными вершинами также можно провести связи.

Определения основных категорий

Это в конечном счете ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «**тетраэдром кристаллохимии**».



ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОТРОПИИ

- В 1870 г. П. Грот обратил внимание на то, что под влиянием закономерного замещения химических составных частей некоторого ряда соединений в определенном месте наступает изменение кристаллической формы.



- Он обобщил эти наблюдения введением понятия морфотропии (буквально - поворот формы)

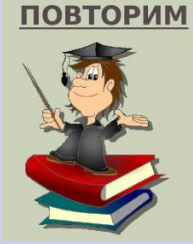
- В ряду карбонатных минералов магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 , кальцит CaCO_3 кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит CaCO_3 , стронцианит SrCO_3 и витерит BaCO_3 - в структуре типа арагонита. Значит, именно карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода

- В дальнейшем особенно мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливала и обрабатывала огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота

Критерии устойчивости структурного типа. Правила Магнуса - Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)

- Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа.
- Эти правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер изменения структуры при заданном изменении состава, т. е. указать место и тип морфотропного перехода
- На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел *пять правил*, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры *существенно ионных кристаллов*
- Отметим, что первое из этих правил суммирует более ранние *правила Магнуса (1922) - Гольдшмидта (1926)*.

Правила Магнуса – Гольдшмидта. 1-ое правило Полинга.



• *Правила Магнуса (1922) - Гольдшмидта (1926) - КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов.*



• *1-ое Правило Полинга - расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением*

Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в таблице для разных КЧ.

КЧ	КП	$r+/r-$
12	кубооктаэдр	$>1,000$
9	«триг. призма» (центр. 2 грани)	$>0,732$
8	куб	$>0,732$
8	квадратная антипризма	$>0,645$
7	октаэдр с 1 центр.гранью	$>0,592$
6	октаэдр	$>0,414$
4	тетраэдр	$>0,215$
3	треугольник	$>0,155$



1 правило Полинга - Задача.

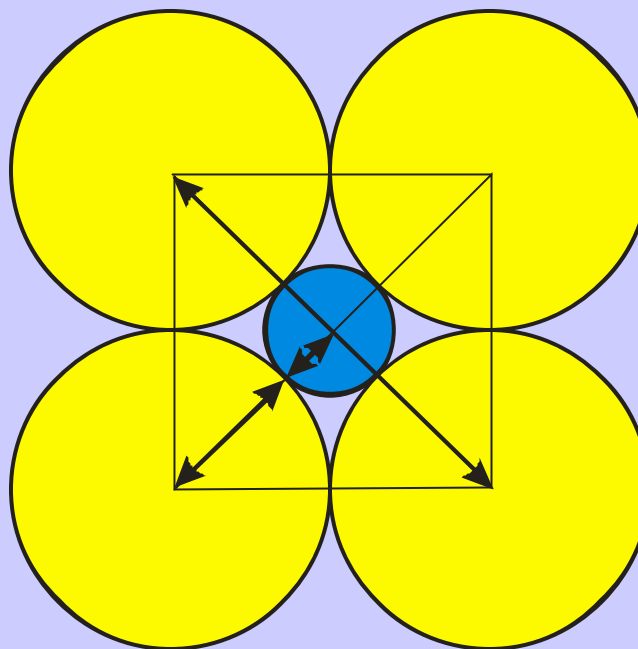
Определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении

Решение (графическим построением).

- 1) Рисуем сечение октаэдра:
- 2) Проводим необходимые расчеты:

$$\text{Диагональ} = 2R(\text{ан}) + 2R(\text{кат})$$

$$\text{Диагональ} = \sqrt{2} (2R(\text{ан}))$$



- 3) Итого: $R(\text{кат})/R(\text{ан}) = 0,4142$ (Это отношение, при котором атомы касаются – если меньше, то катион будет «болтаться» - и переходит в меньшую координацию)

1-ое правило Полинга

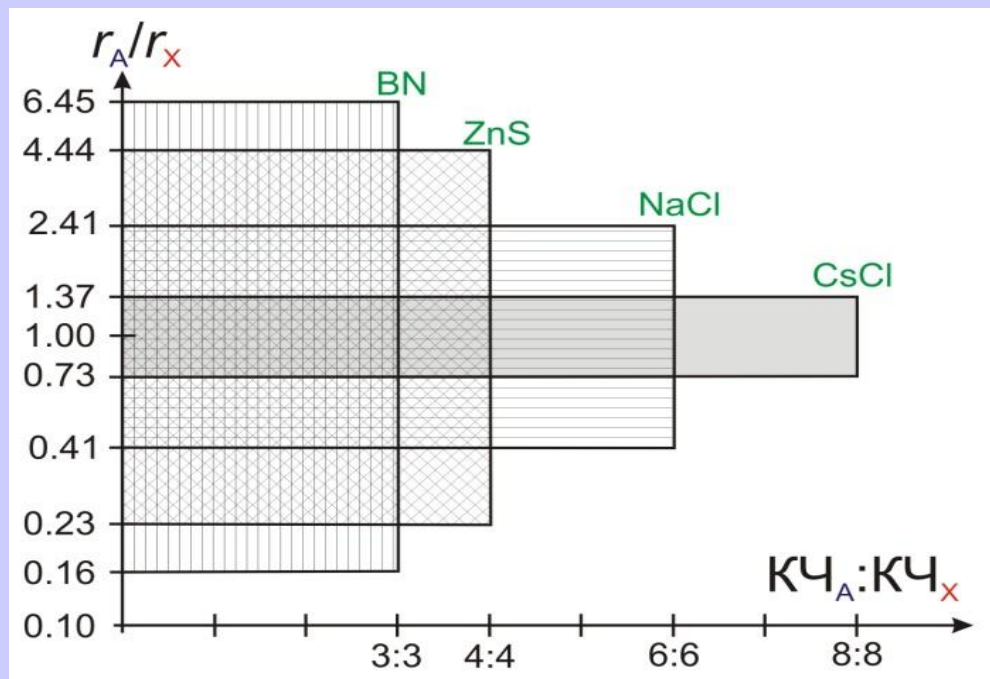


Диаграмма стабильности
AX соединений

По оси абсцисс отложены координационные числа атомов, а по оси ординат – отношения радиуса катиона к радиусу аниона. Как видно, каждый структурный тип стабилен только внутри определенного интервала r_A/r_X . Нижняя и верхняя граница интервала соответствует точному выполнению правилу Магнуса-Гольдшмидта. **В подавляющем большинстве случаев практическое значение имеет только нижняя часть диаграммы с диапазоном $0 < r_A/r_X < 1$.**

1-ое правило Полинга

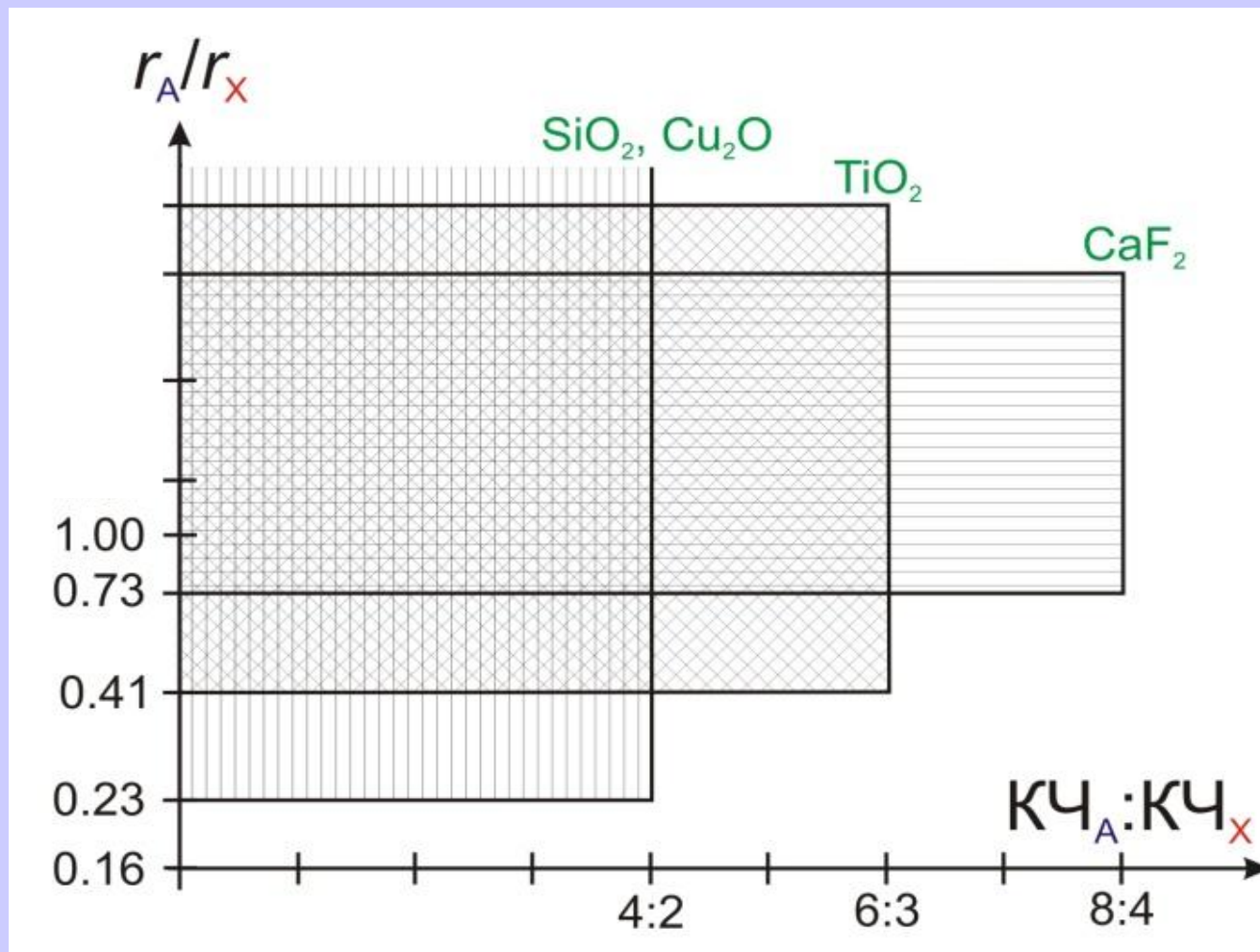
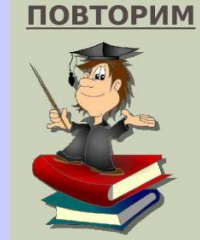


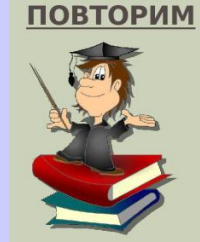
Диаграмма стабильности AX_2 соединений

1-ое правило Полинга



- Отметим, что «критические» значения из таблицы не имеют смысла точных границ
- Но! использование «критических условий» Магнуса-Гольдшмидта позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях.
- К ним относятся Al и В с отношениями $r^+/r^- = 0,4$ и $0,2$ соответственно.

1-ое правило Полинга

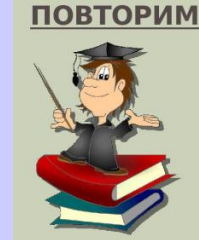


Вспомним про изоморфное замещение Si на Al в алюмосиликатах

Алюминий с ионным радиусом $0,57\text{\AA}$ ($r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} \approx 0,42$) как следует из таблицы должен с одной стороны тяготеть к тетраэдрической кислородной координации, а с другой стороны уметь образовывать координационные кислородные полиэдры с большими координационными числами. Эту кристаллохимическую «амфотерность» алюминия нагляднее всего можно наблюдать в кристаллических структурах силикатов, где алюминий входит как в тетраэдрический каркас, изоморфно замещая кремний, так и образует собственные координационные полиэдры с большими КЧ (5, 6).

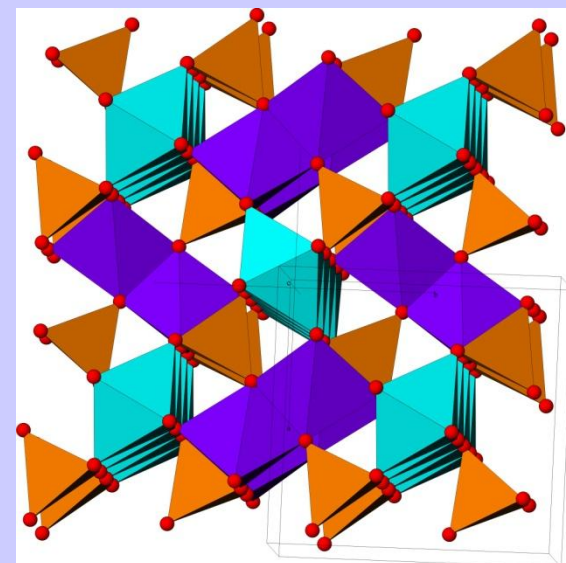
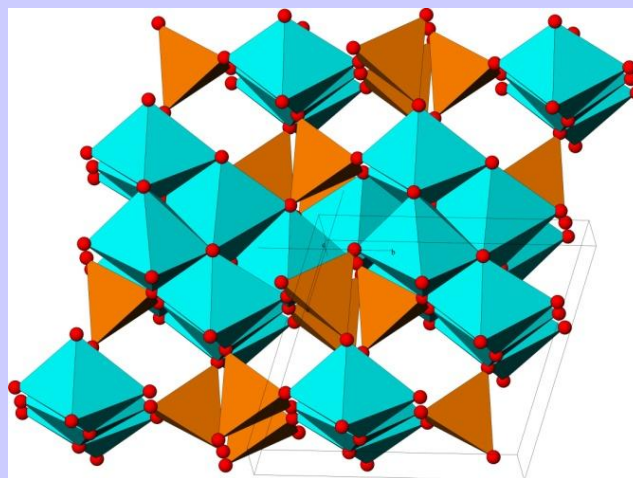
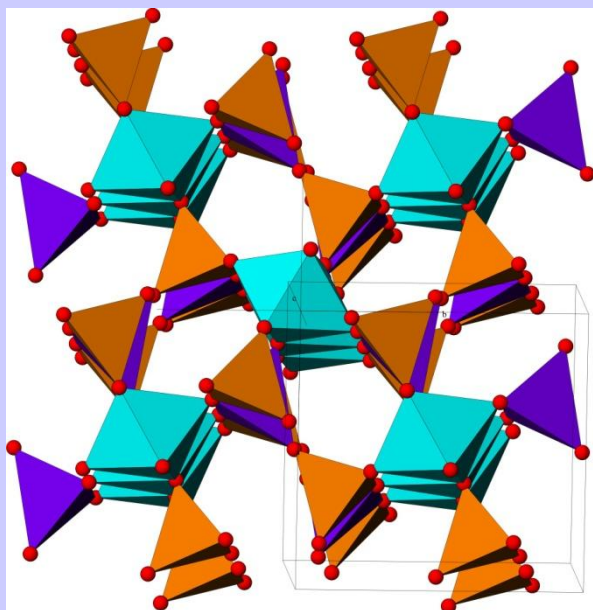
1-ое правило Полинга

- В трех модификациях Al_2SiO_5 (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

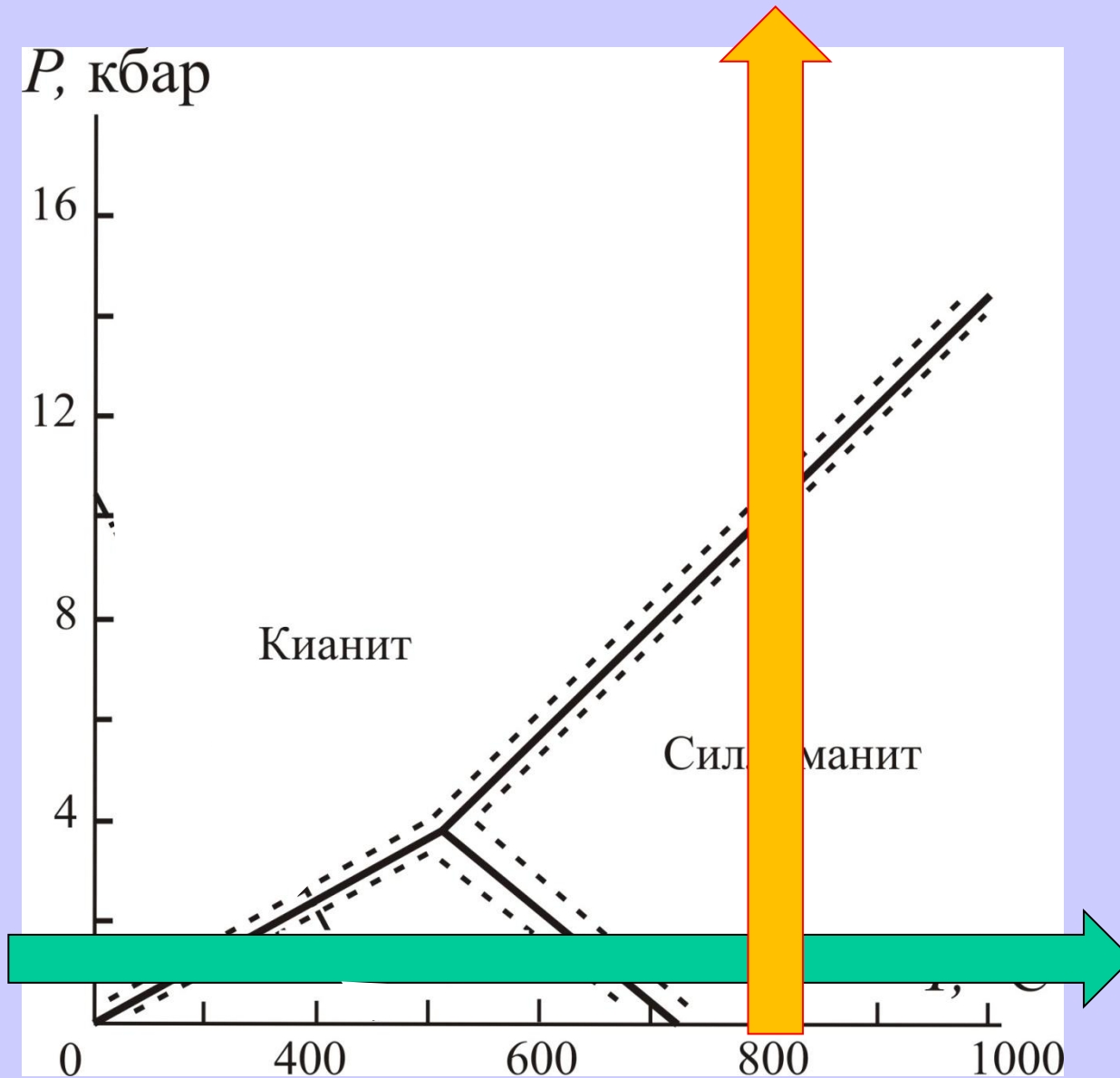
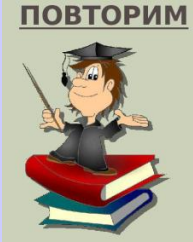


Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

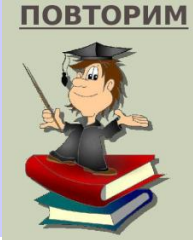
Другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую, в кинаните - снова октаэдрическую, а в андалузите - необычную искаженную пятерную координацию



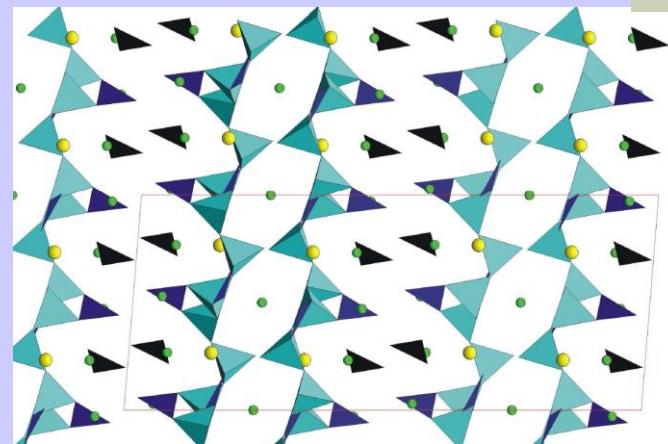
1-ое правило Полинга



1-ое правило Полинга



- Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр).

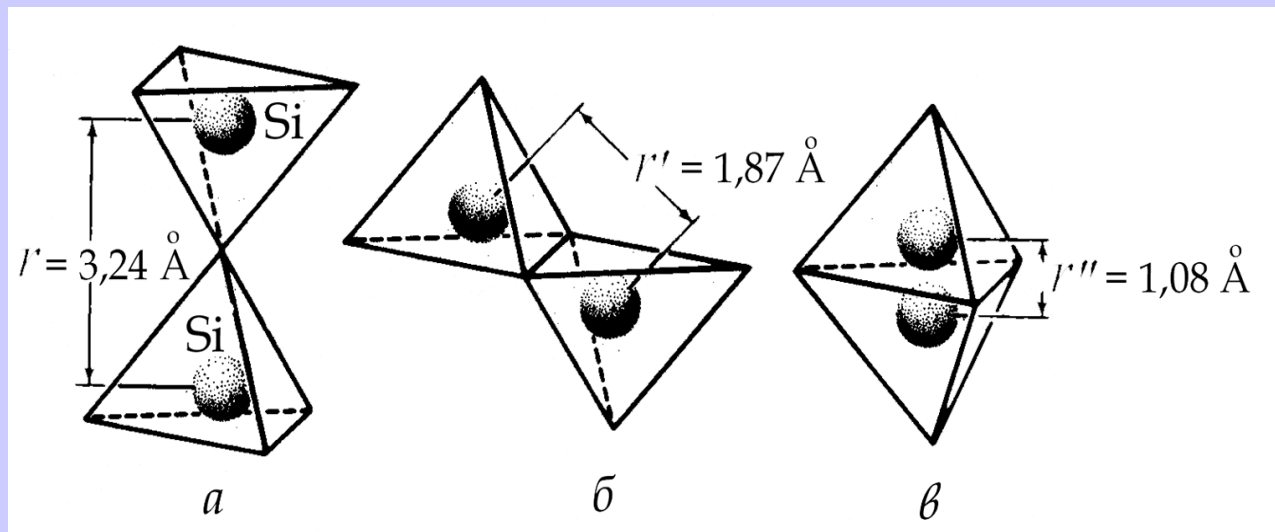


- Несмотря на то, что заряд B^{3+} меньше, чем у Si^{4+} , его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия
- Силы отталкивания между соседними ионами B^{3+} также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов Si^{4+} в силикатах. В этой связи до недавнего времени считалось, что кислородные полиэдры бора могут связываться между собой тоже исключительно вершинами.

3-4 правила Полинга.

- *3-е Правило Полинга* - **устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП** (тут вспомним про кажущееся противоречие – рутил)
- *4-ое Правило Полинга* - **высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов** (тут вспомним опять про кажущееся противоречие – рутил)
- Третье и четвертое правила тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление; общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах.

3-4 правила Полинга.

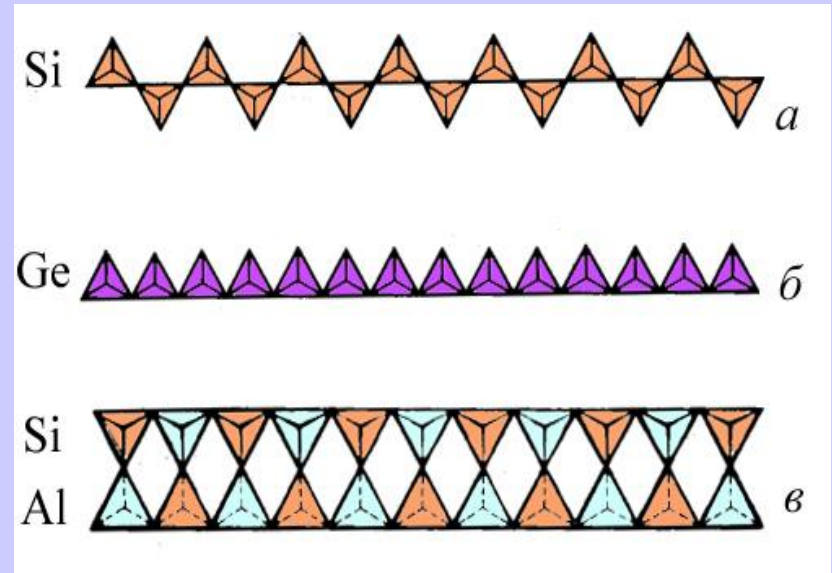


- Так, расстояния, между центрами тетраэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как **1:0,53:0,33**. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой.

- По этой причине SiO₄-тетраэдры связываются друг с другом только вершинами.

3-4 правила Полинга.

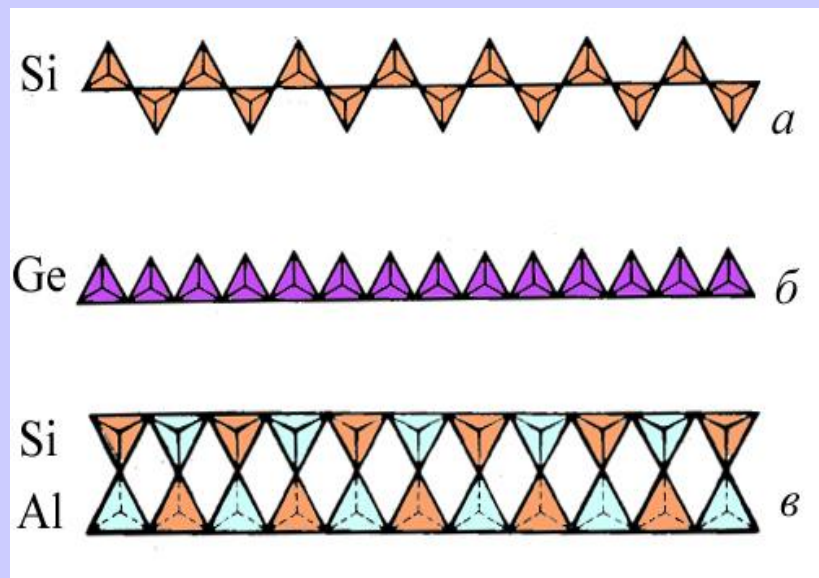
• Показательным примером проявления третьего правила Полинга являются тетраэдрические цепочечные мотивы силикатов. Как хорошо известно, наиболее распространенной является пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ цепочка, в которой реализуется линейная мостиковая связь Si-O-Si с максимально возможным удалением двух катионов кремния друг от друга. Большая группа важнейших минералов Земной коры – пироксенов содержит цепь именно такой конфигурации.



3-4 правила Полинга.

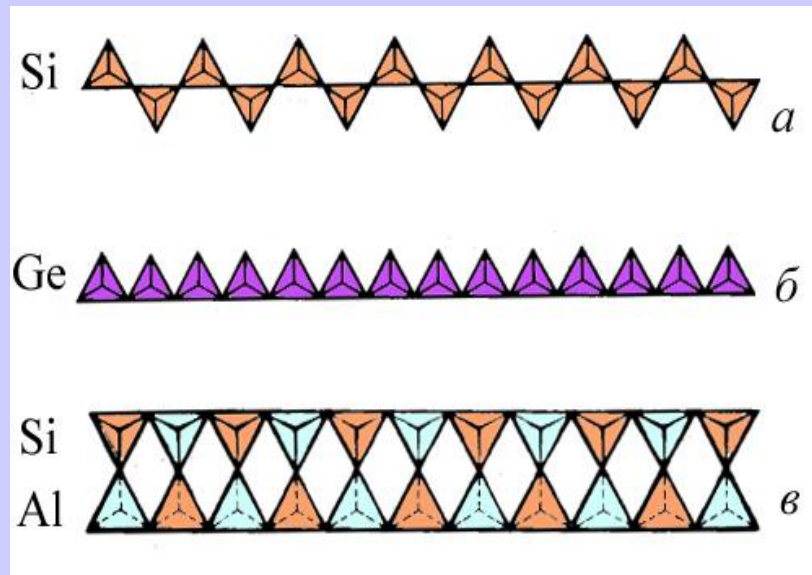
• Тем не менее, более простой является цепочка $[\text{AO}_3]_\infty$. Однако ввиду сильного отталкивания Si-Si она не реализуется в силикатах, а обнаружена лишь в кристаллохимических «аналогах» силикатов - синтетических германатах. Так как расстояния Ge-Ge в соседних тетраэдрах несколько больше аналогичных расстояний Si-Si, то силы отталкивания между соседними катионами Ge уменьшаются $\approx$ на 13% по сравнению с силикатами (в случае линейного соединения),

что и дает германатам возможность реализовать этот более простой тетраэдрический мотив, названный метагерманатной цепью.



3-4 правила Полинга.

• Заметим, что sdвоенная метагерманатная цепь (лента) в силикатах уже реализуется (например, в силлиманите). Это становится возможным из-за упорядоченного расположения в шахматном порядке тетраэдров Si^{4+}O_4 и Al^{3+}O_4 . Как видно из рисунка наиболее электростатически невыгодная конфигурация, при которой два Si^{4+}O_4 -тетраэдра являются ближайшими соседями, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

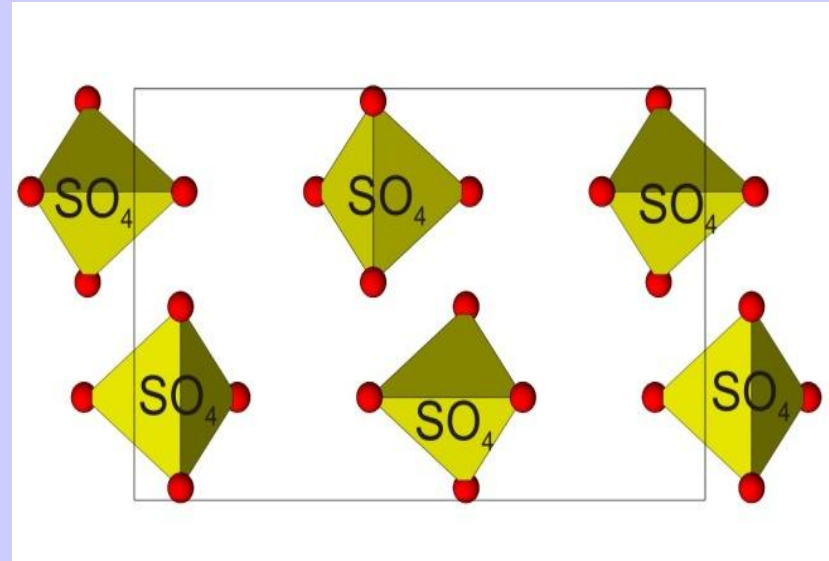
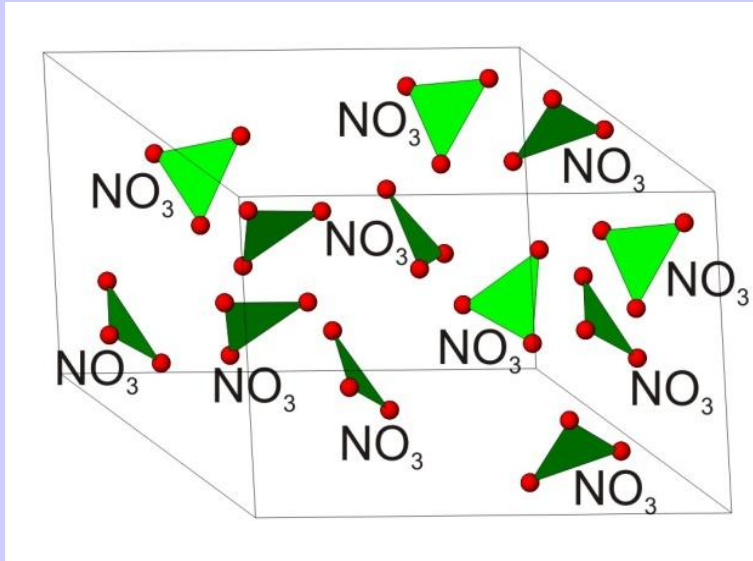


3-4 правила Полинга.

Если рассмотреть кристаллохимические особенности кислородных соединений более мелкого, чем кремний углерода, то можно отметить, что треугольники $[\text{C}^{4+}\text{O}_3]$ при нормальных условиях никогда не объединяются между собой в полном соответствии с 4-ым правилом Полинга; таким образом, ионы C^{4+} находятся достаточно далеко друг от друга.

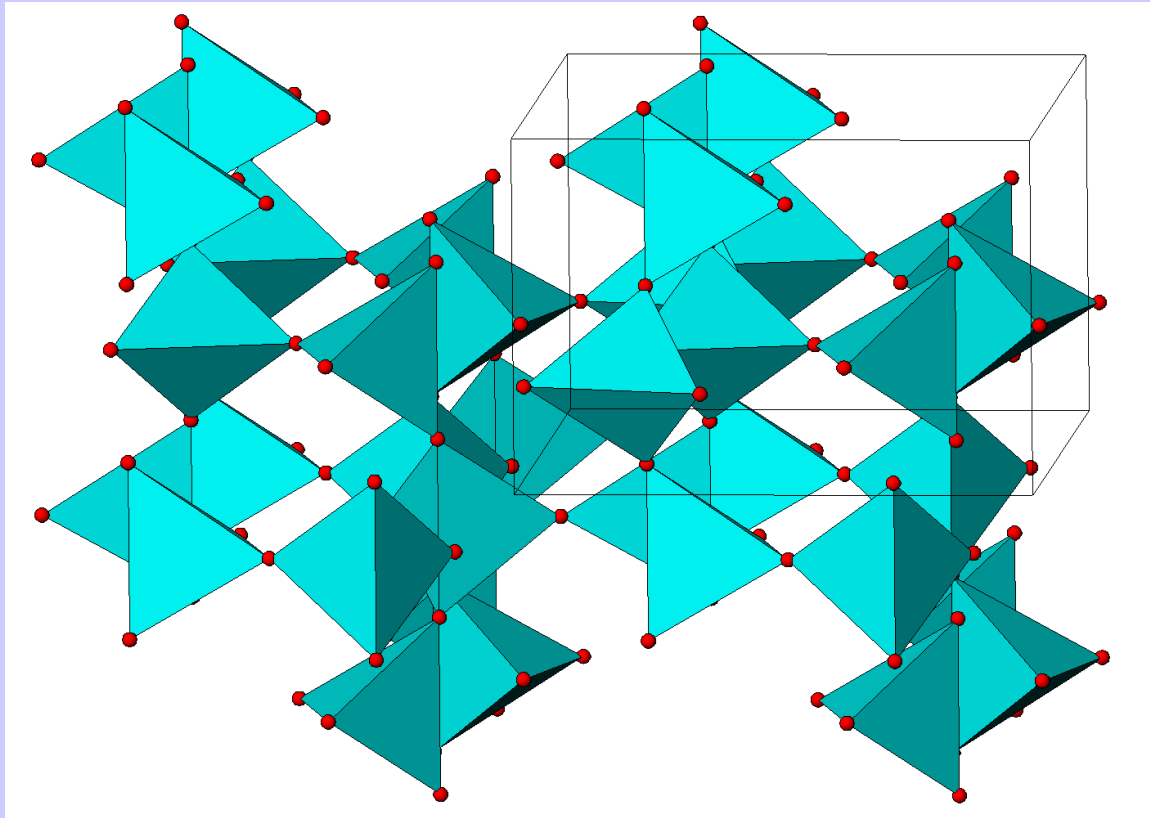
Если перейти к мелким катионам еще большего заряда, то возможность полимеризации полиэдров даже в экзотических условиях становится исчезающе малой. Действительно, такие многогранники как $[\text{N}^{5+}\text{O}_3]$ -треугольники в нитратах (ионный радиус $\text{N}^{5+} = 0.15 \text{ \AA}$), $[\text{P}^{5+}\text{O}_4]$ -тетраэдры в фосфатах (ионный радиус $\text{P}^{5+} = 0,35 \text{ \AA}$), $[\text{S}^{6+}\text{O}_4]$ -тетраэдры в сульфатах (ионный радиус $\text{S}^{6+} = 0,29 \text{ \AA}$) напрямую между собой стараются не контактировать.

3-4 правила Полинга.



Характерными представителями структурами этих классов, демонстрирующими выполнение 4-ого правила Полинга являются RbNO_3 , KH_2PO_4 (KDP), BaSO_4 барит и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3-4 правила Полинга.



Вынужденными исключениями являются простые оксиды этих элементов (P_2O_5 , N_2O_5 , SO_3 и др.), где в отсутствии других структурных единиц этим полиэдрам приходится связываться непосредственно между собой.

3-4 правила Полинга.

Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

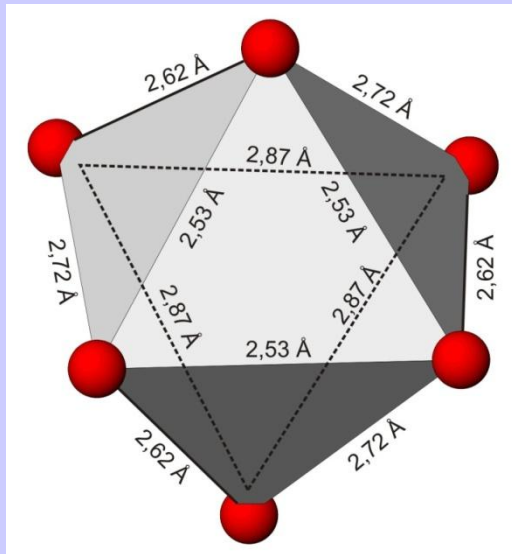
Полиэдр	Нет контакта	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник [BO ₃]	+	+	-	-
Треугольник [CO ₃]	+	-	-	-
Треугольник [NO ₃]	+	*	-	-
Тетраэдр [BeO ₄]	+	+	*	-
Тетраэдр [ZnO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [BO ₄]	+	+	*	-
Тетраэдр [AlO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [SiO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [GeO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [PO ₄]	+	*	-	-
Тетраэдр [SO ₄]	+	*	-	-

3-4 правила Полинга.

Если перейти к более крупным чем треугольники и тетраэдры октаэдрам, то за счет увеличения расстояния А-О силы электростатического отталкивания оказываются не столь велики. По этой причине реберные и даже гранные сочленения октаэдров получили значительное распространение. Так, в полиморфных модификациях TiO_2 октаэдры TiO_6 имеют два (рутил), три (брукит) и даже четыре общих ребра (анатаз). Справедливости ради надо заметить, что стабильной модификацией TiO_2 является именно рутил, имеющий наименьшее число таких ребер.

3-4 правила Полинга.

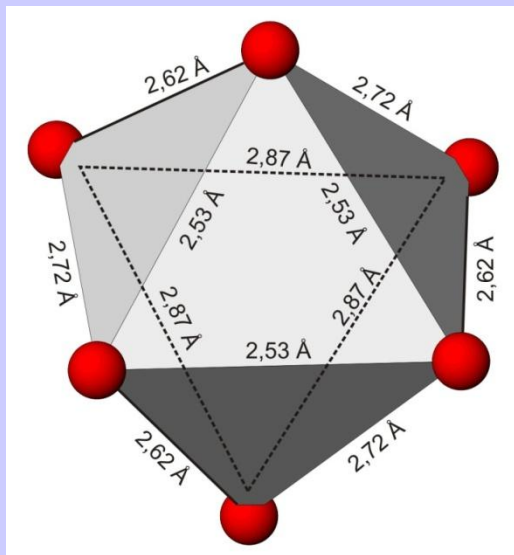
Если КП вокруг катионов с большим зарядом имеют общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к такой деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длин таких общих ребер КП. Показательными примерами являются кислородные октаэдры в *корунде*



Изменение длин ребер AlO_6 -октаэдров
в корунде Al_2O_3

3-4 правила Полинга.

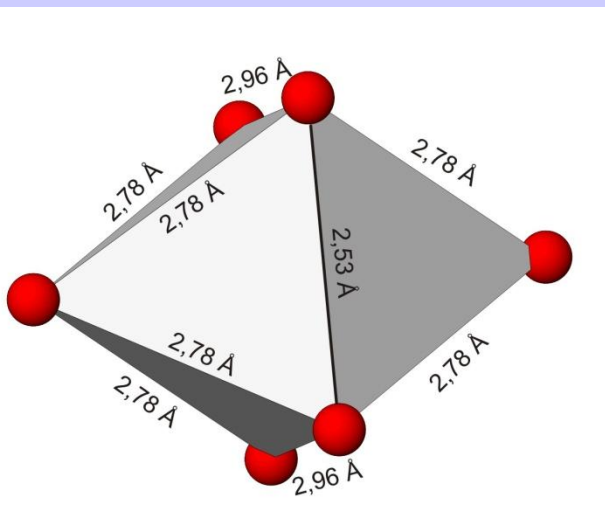
Стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет около 2,7-2,8 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного радиуса кислорода ($2 \times 1,36$ Å). Но длина ребер октаэдров в **корунде** Al_2O_3 , которые окаймляют обобществленные между ними грани, закономерно уменьшается до 2,53 Å, а общих ребер – до 2,62 Å. Ребра противоположной треугольной грани, по которой заполненный октаэдр граничит с незаполненным, напротив, увеличиваются до 2,87 Å



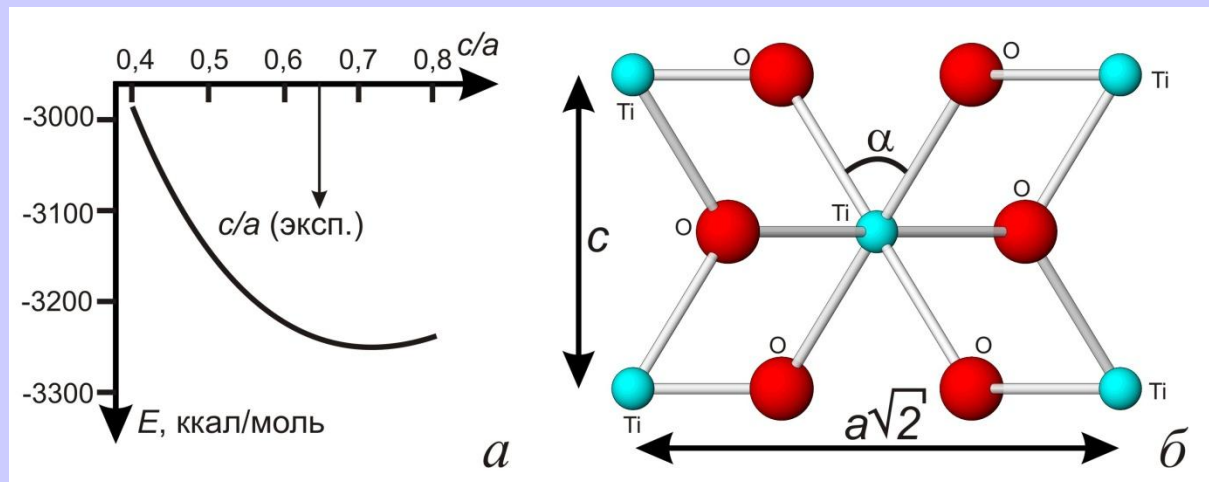
Изменение длин ребер
 AlO_6 -октаэдров в корунде Al_2O_3

3-4 правила Полинга.

В **рутиле** TiO_6 -октаэдры имеют два укороченных общих ребра длиной 2,53 Å, два удлиненных ребра 2,96 Å, параллельных оси z и восемь ребер «нормальной» длины 2,78 Å. Электростатическая природа этих искажений TiO_6 -октаэдров очевидна.



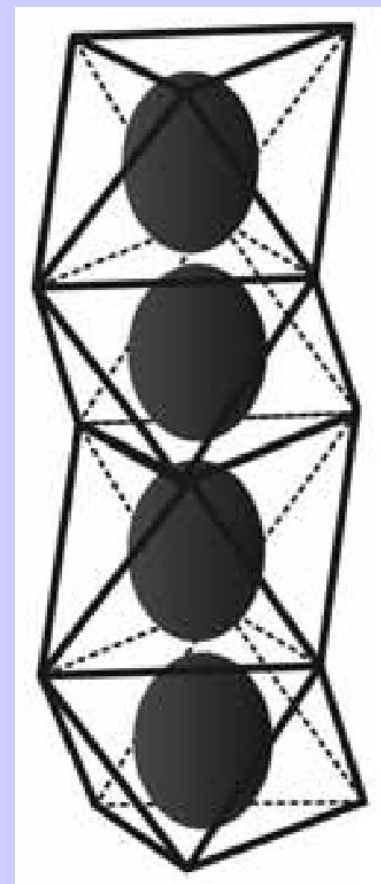
Изменение длин ребер
 AO_6 -октаэдров в рутиле
 TiO_2



Электростатическая энергия структуры рутила как функция величины отношения c/a (а); сечение (110) элементарной ячейки рутила (б). Изменение угла α обуславливает изменение величины c/a

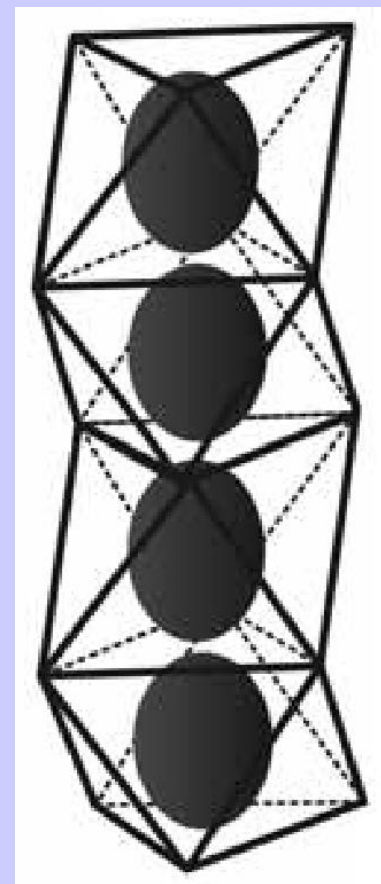
3-4 правила Полинга.

Строго говоря, третье и четвертое правила Полинга, относятся к КП вокруг ионов с заполненной оболочкой типа инертного газа. Незаполненные *d*-оболочки ионов переходных металлов оставляют возможности для металл-металл валентных взаимодействий, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Поэтому многие переходные металлы в разнообразных соединениях типа AX (арсениды, антимониды, висмутиды, станниды, сульфиды, селениды, теллуриды) склонны кристаллизоваться в структуре типа **NiAs**, в которой октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани.

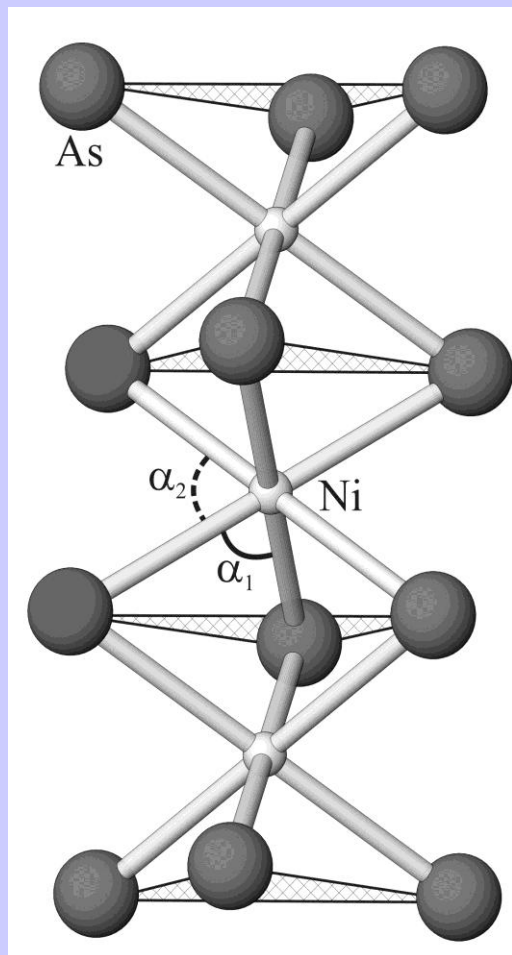


3-4 правила Полинга.

Более того, в этих случаях не наблюдается явление укорочения ребер, окаймляющих эти общие грани, что подчеркивает связывающий характер металл-металл взаимодействий. По мнению Полинга, явление укорочения либо удлинения общих ребер полиэдров служит хорошим индикатором преимущественной ионности или ковалентности химической связи. Образование непрерывных «стержней» со связями М-М, проходящими через всю структуру, хорошо объясняет магнитные (ферромагнетик) и электрические (проводник) свойства пирротина



3-4 правила Полинга.



Соединение	α_1	α_2
MgPo	90,1	89,9
MnTe	90,08	89,92
ScTe	89,97	90,03
HfPo	89,98	90,52
ZrPo	91,87	88,13
RhBi	95,85	84,15
NiSb	97,9	82,1
FeSn	99,68	80,32
BaPt	103,54	76,45

3-4 правила Полинга.

Такие связи типичны для переходных металлов с незаполненными электронными оболочками, и поэтому они часто образуют структуру пирротина.

Морфотропный ряд $\text{MgS} - \text{FeS} - \text{CoS} - \text{MnS} - \text{CaS}$.

Так, *найнинджерит* MgS ($r_A/r_S = 0,41$) имеет структуру типа NaCl , а *пирротин(троилит)* FeS и *джайпурит* CoS с очень близкими отношениями r_A/r_S (0,44 и 0,43) - структуру типа NiAs . Интересно, однако, что *алабандин* MnS (0,50) имеет структуру типа NaCl - Mn^{2+} обладает наполовину заполненной d^5 -оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию, и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d -электроны за счет образования связей металл-металл. *Ольдгамит* CaS с относительно большим значением $r_A/r_S = 0,57$ также «предпочитает» структуру типа NaCl .

AX



Для маленьких а
также любителей
ковалентных
направленных

связей

ZnS

Для унылых, кому
все равно и ничего
не надо

NaCl



Me

NiAs

Для тех кто готов
делиться с друзьями
электронными
излишками..

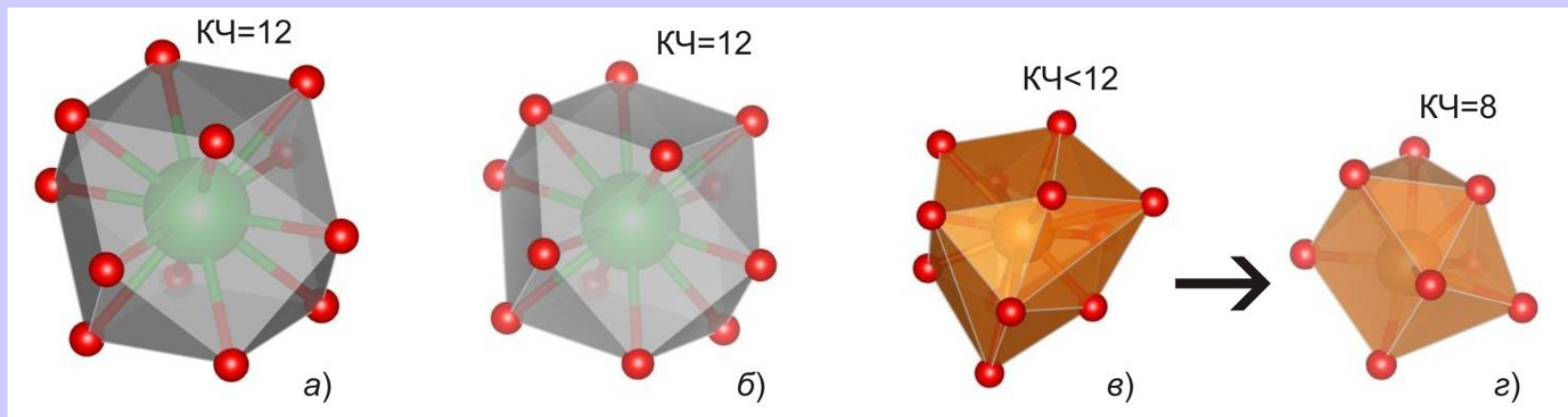


ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



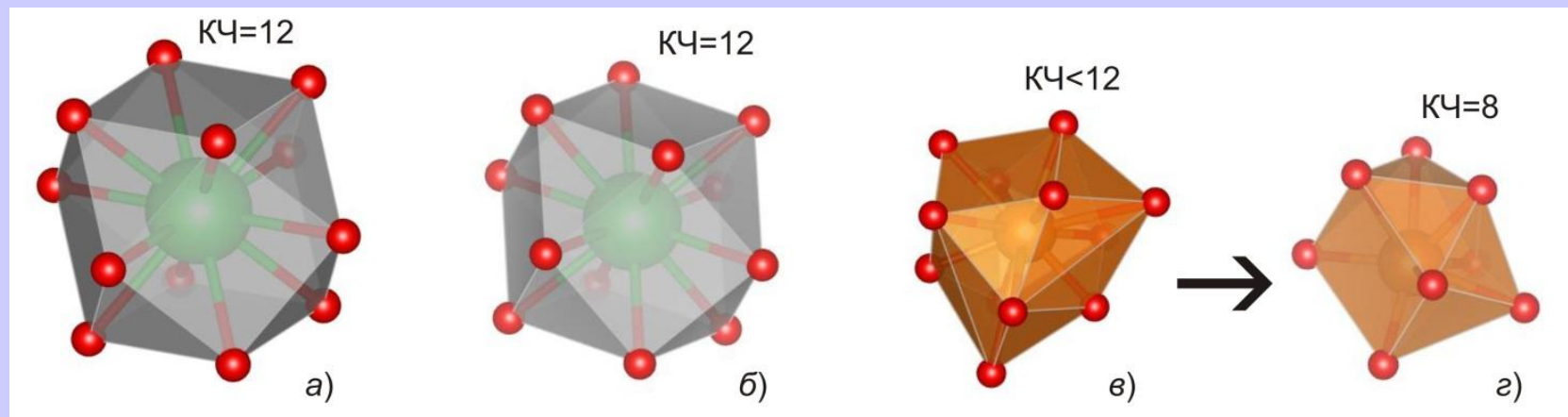
Различные степени подобия между структурами «А» и «В»

ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»

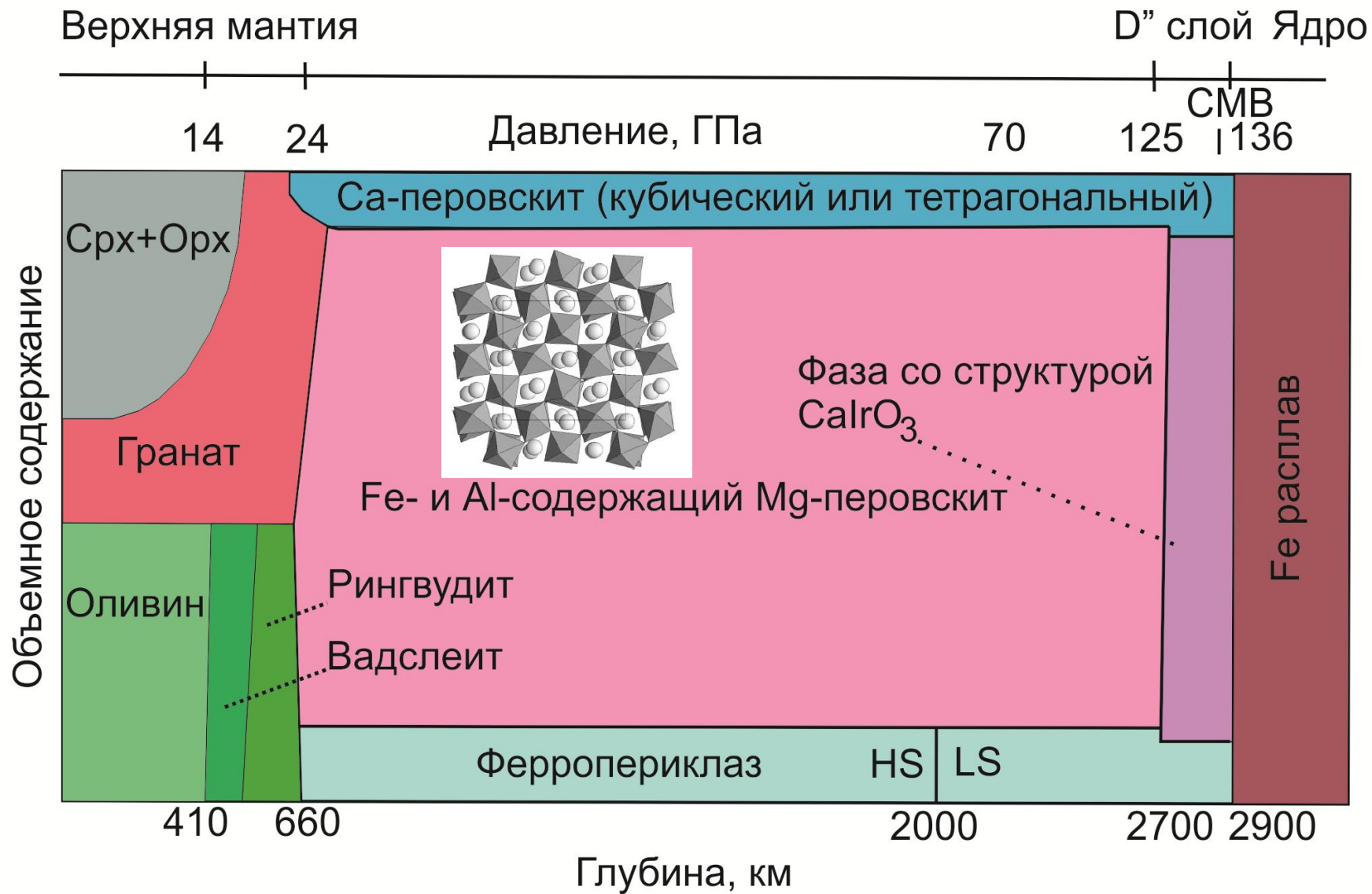


Крупные координационных полиэдры в соединениях структурных типов **перовскита** и **GdFeO₃**: а) неискаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в BaTiO₃ (пр. гр. *Pm3m*), б) искаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в BaTiO₃ (пр. гр. *P4mm*), в) 12 ближайших соседей Mg в **бриджманите** MgSiO₃, г) 8-вершинный полиэдр вокруг Mg в бриджманите MgSiO₃.

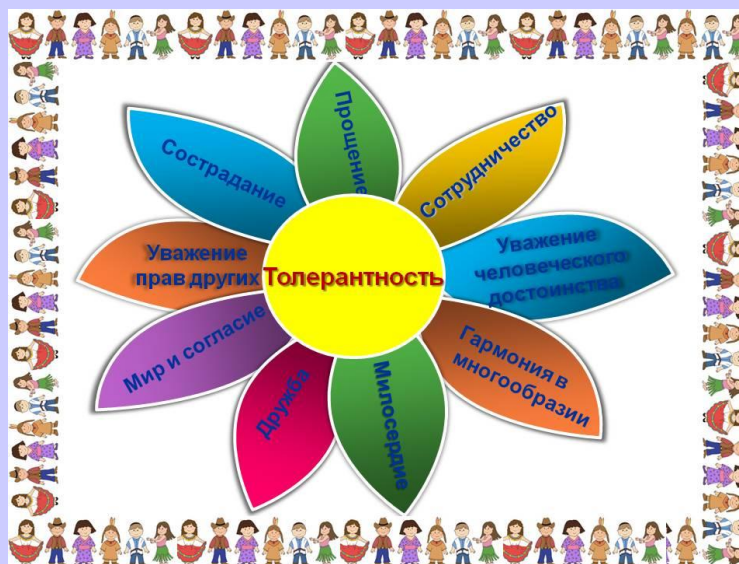
ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



2 независимых теоретических подхода (метод валентности связи и метод пересекающихся сфер указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что $MgSiO_3$ -бриджманит не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «**структурный тип $GdFeO_3$** ». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе $CaGeO_3$, $LuFeO_3$, $SeCuO_3$, $TeCoO_3$



Фактор толерантности

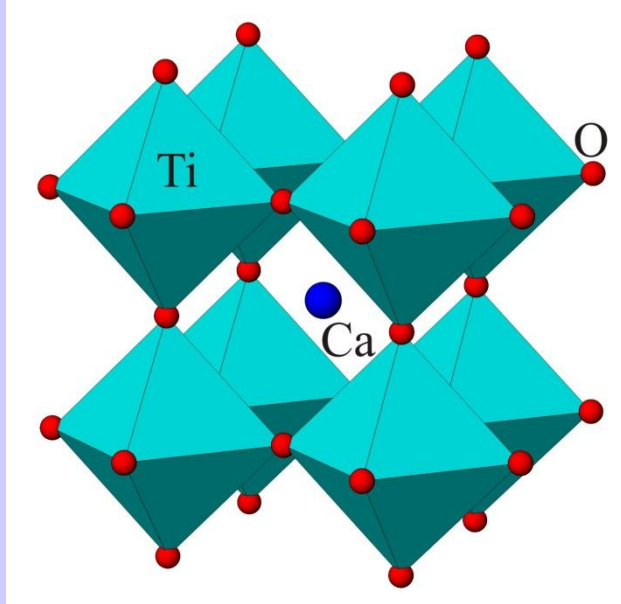


(не в ЭТОМ смысле, а в нашем)

- *Правила* - *работают* для простых бинарных соединений.
- *Если кристалл состоит из КП разного сорта* - ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом.
- *Пример решения* такой задачи привел В. М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



- Структура имеет кубическую или псевдокубическую ячейку

- Ионы А расположены в ее вершинах, В - в центре, а Х - в центре граней; $KЧ(A) = 12$ (кубооктаэдр), $KЧ(B)=6$ (октаэдр), $KЧ(X)=6(4A+2B)$

- Для куба, А - Х в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В- Х, т. е

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

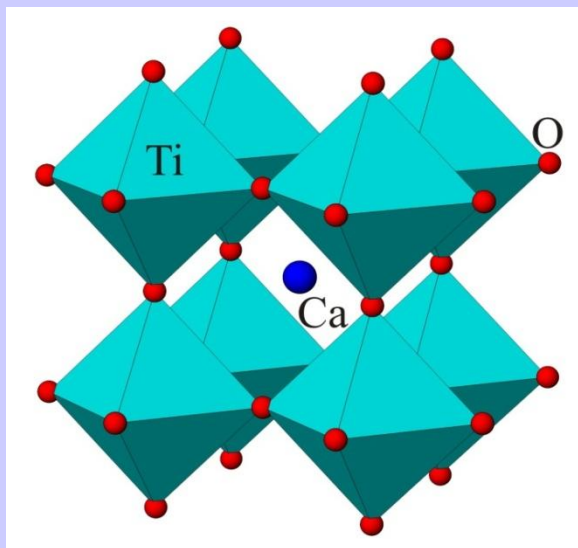
- Поскольку большинство перовскитов некубические, то в общем виде

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

- где ***t*** - **фактор толерантности** (приспособляемости), учитывающий искажение структуры.

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



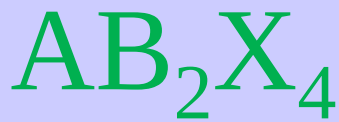
- Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ = 6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0
- Для истинно кубического представителя перовскитов *таусонита* SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9)
- Если учесть, что расстояние А-Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Рассмотрим смену структурных типов в ряду *ильменит* → *перовскит* → *кальцит* → *арагонит* → RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

Фактор толерантности.

Минерал	t	Структурный тип; КЧ
MgTiO ₃ , гейкилит	0,75	ильменит 6:6:4
FeTiO ₃ , ильменит	0,77	
MnTiO ₃ , пирофанит	0,77	
YTiO ₃	0,83	GdFeO ₃ 8:6:4,5
SmFeO ₃	0,86	
SrZrO ₃	0,89	
MgTiO ₃ , бриджманит	0,90	
CaGeO ₃	0,92	
LaMnO ₃	0,95	
CaZrO ₃	0,94	перовскит 12:6:6
CaTiO ₃ , перовскит	0,98	
SrTiO ₃ , таусонит	1,00	
BaTiO ₃	1,05	
MgCO ₃ , магнезит	1,16	кальцит 6:3:3
MnCO ₃ , родохрозит	1,20	
CaCO ₃ , кальцит	1,30	
CaCO ₃ , арагонит	1,39	арагонит 9:3:4
SrCO ₃ , стронцианит	1,45	
BaCO ₃ , витерит	1,54	
RbNO ₃	1,65	RbNO ₃ 12:3:5
CsNO ₃	1,75	

Фактор толерантности.

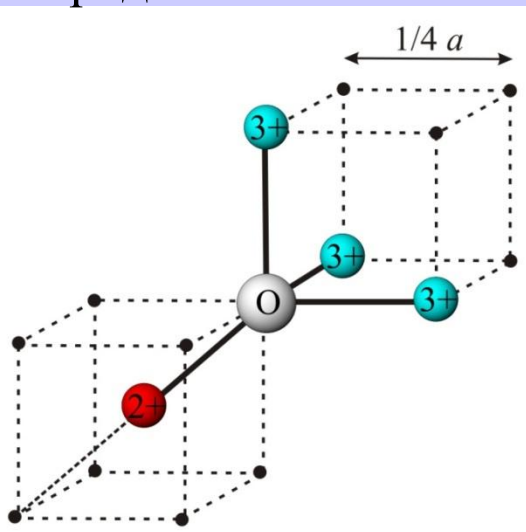
- Заметим, что на границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита.
- Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях
- Морфотропные ряды, подобные указанным в табл., указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.



Фактор толерантности для AB_2X_4

Среди соединений со стехиометрии AB_2X_4 с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 4700 структурных расшифровок по состоянию на 2023 год). В этом кубическом (либо псевдокубическом) структурном типе катионы В заселяют по особому «шпинелевому» закону половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки из атомов кислорода.

Как видно, задействованы и тетраэдрические пустоты и октаэдрические, что позволяет задействовать катионы различного заряда и валентности.



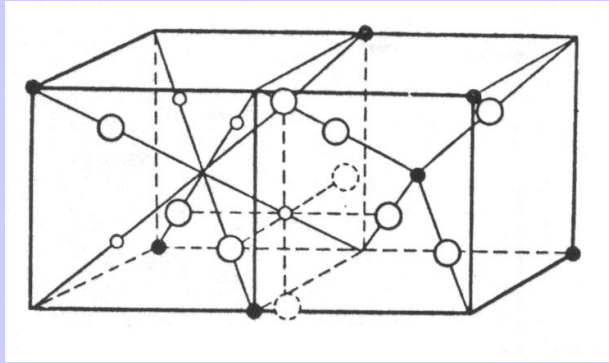
Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре нормальной шпинели:

A – тетраэдрический катион,

B - октаэдрический катионы

Фактор толерантности для AB_2X_4

Шпинель AB_2X_4



- Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели, в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдров плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода.
- В идеальной структуре шпинели расстояние В-Х равно $(1/4) a$, а расстояние А-Х $= (1/8) a \sqrt{3}$. Поэтому

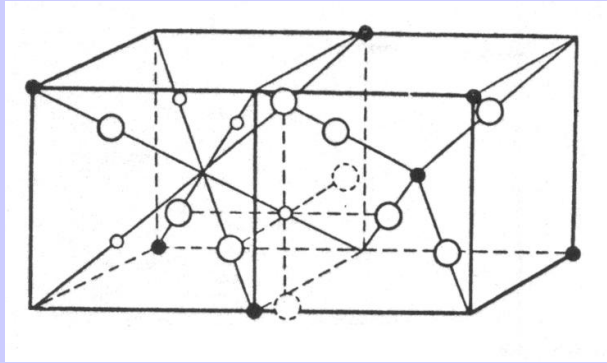
$$r_T + r_X = 0,87(r_O + r_X)$$

- Из-за изменения кислородного параметра и в структуре шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4



- Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных) t обычно находится в интервале 1,0-1,2

- Это, во-первых, означает что катионы А и В в шпинелях должны быть весьма близки по размерам ($\approx$)

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

- Во-вторых, обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям

- Действительно, для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0,6-0,9 Å (Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}), и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям (например, $MgFe_2O_4$ или $MnFe_2O_4$).

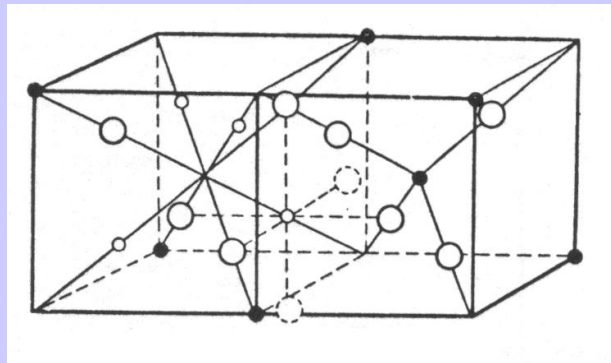
Фактор толерантности.

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей Полинга в его современной трактовке. Примечательно, что для рассматриваемого СТ шпинели сумма валентных усилий от катионов, сходящихся на ионе кислорода, будет в точности равна его валентности при любой степени обращенности δ

Таким образом, СТ шпинели в силу своей исключительно удобной и относительно простой топологии, допустимости входить большому числу химически различных элементов во все структурные полиэдры, возможностью даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разнообразной степенью δ , а также строгому соблюдению баланса валентных усилий при любом значении δ оказался максимально выгодным с точки зрения реализуемых в материаловедении и природе простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений.

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4

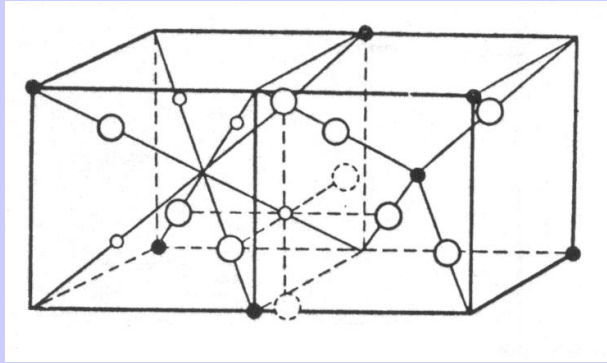


- Если фактор t становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением r_o (Вариант 1)
- либо уменьшением r_t (Вариант 2)
- То структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина Mg_2SiO_4 .

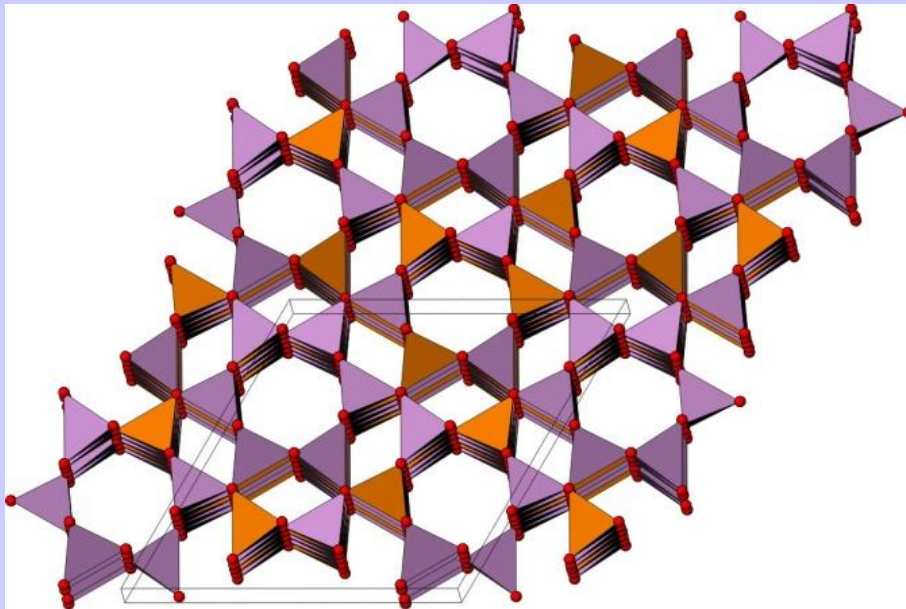
- В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых ($r_t <$) из-за относительно малых размеров A (Si, Ge)
- Критическим значением $t=0,97$ характеризуется диморфный Mg_2GeO_4 , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели
- Вариант 2 реализуется и при другом распределении валентностей в *хризоберилле* $BeAl_2O_4$ со структурой оливина (*юв. разн. – александрит*). Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высокозаряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4



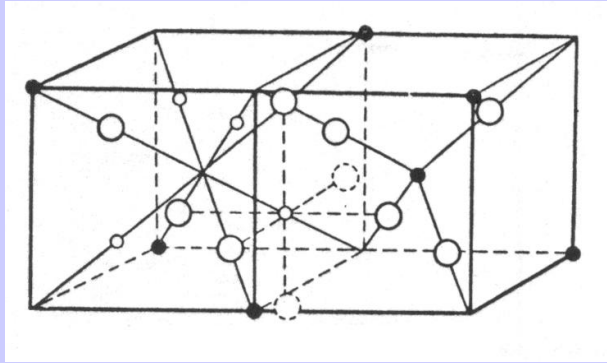
- Наоборот, при $t > 1,2$, что достигается, если $r_a \geq r_b$, соединения типа AB_2O_4 приобретают структуру **фенакита** Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях



Кристаллическая структура фенакита Be_2SiO_4 . Тетраэдры BeO_4 и SiO_4 показаны разным цветом

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4

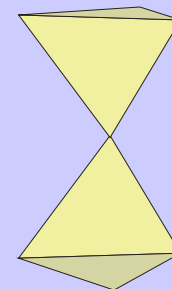
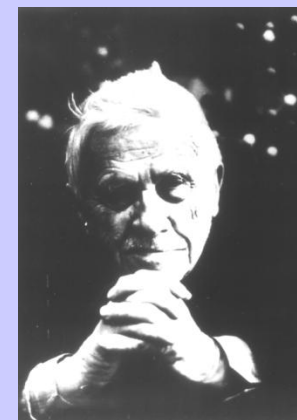


- По существу, на той же гольдшмидтовской идее соразмерности структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела (две главы, по Н. В. Белову).

- В первую («брэгговскую») главу попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку (большой частью кубическую) из атомов O, OH, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti, а тетраэдрические - атомами Si и Al

Фактор толерантности.

- Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами длиной 2,7-2,9 $\text{\AA}$ хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 $\text{\AA}$.
- «**Вторая глава**» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем **Н. В. Белова**, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$).
- В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 $\text{\AA}$ и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится **диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$** - два связанных «мостиком» тетраэдра
- Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 $\text{\AA}$ - соизмерима с ребром $(\text{Ca, Na, TR})\text{O}_6$ -октаэдра.

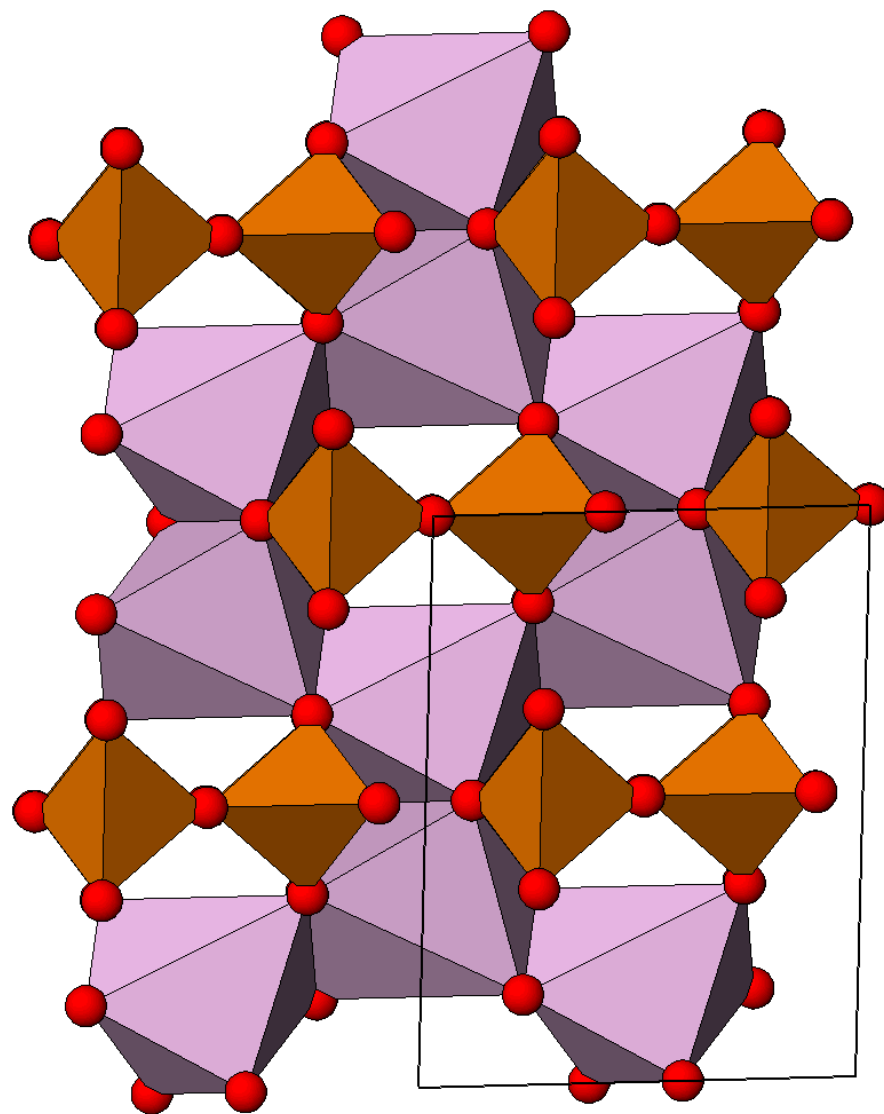
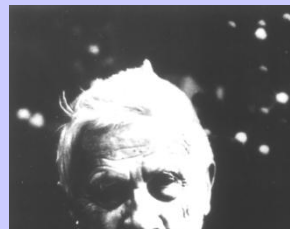


Тортвейтит

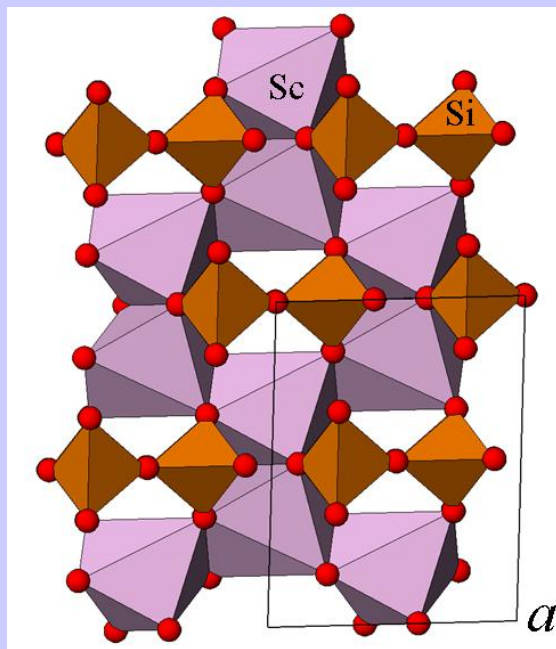


катионы Sc^{3+} (некрупные)
оказались в октаэдрической
координации

Ребра Sc-октаэдра
несоизмеримы с ребрами Si-
О-тетраэдров. Это приводит
к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -
тетраэдров с образованием
диортогрупп - **ошибка!**

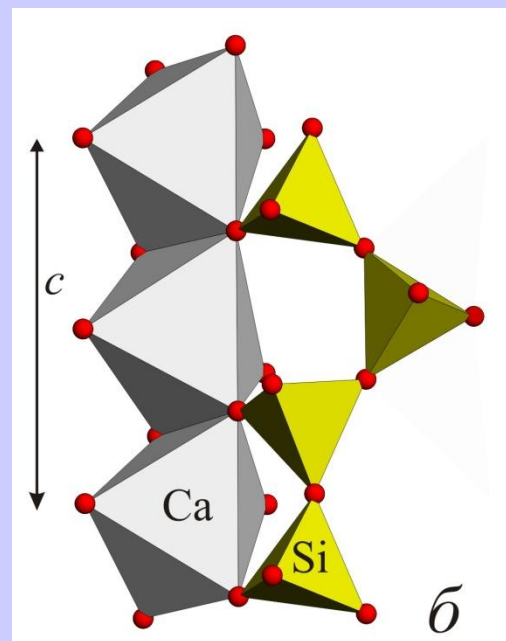


Тортвейтит



Сочленение
шестиленных колец из
октаэдров с помощью
диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в
структуре тортвейтита

Волластонит



Чередование диортогрупп
 Si_2O_7 с тетраэдром SiO_4 в
структуре волластонита как
результат приспособления
цепи к Ca-октаэдру

Фактор толерантности

- Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа.

Например, известны:

- перовскиты: KIO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , KNiF_3 ;
- шпинели MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$,
- нитраты (LiNO_3), карбонаты (MgCO_3), бораты (ScBO_3) со структурой кальцита и т. д.
- Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление *о кристаллохимических аналогах*, или

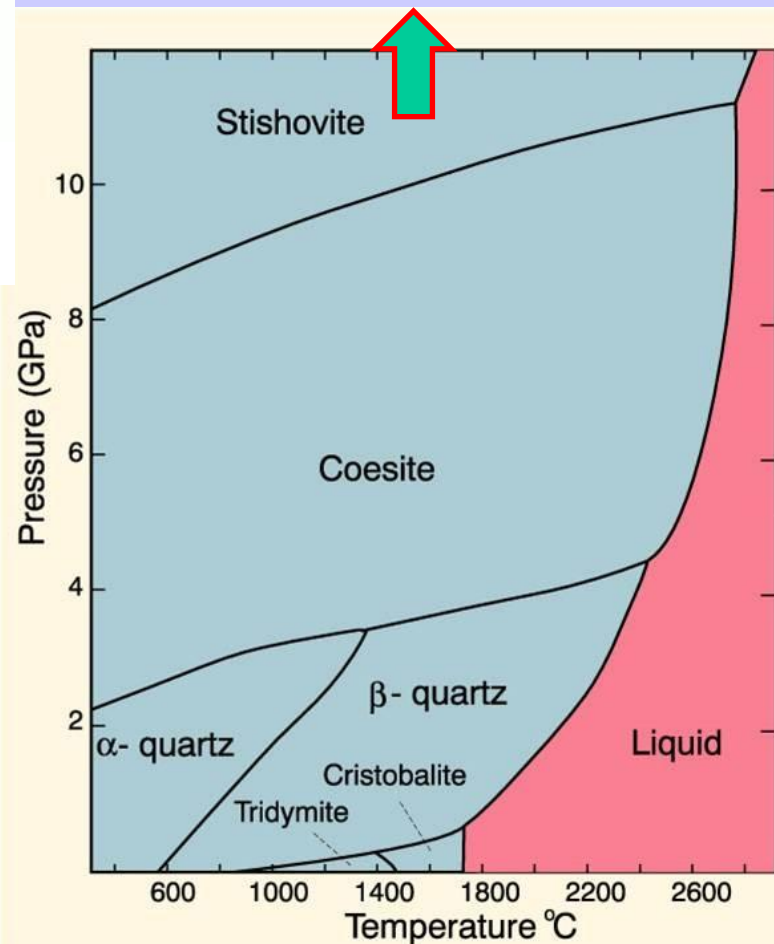
Модельных структурах

Модельные структуры Гольдшмидта

- Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты.
- В структуре оливина кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4
- Значение модельных структур состоит в том, что **с ними** часто **гораздо легче экспериментировать**, чем с моделируемыми объектами.
- Фторбериллаты - более легкоплавки и растворимы, чем силикаты.
- Германаты - легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях.
- (Диморфизм GeO_2 (структуры **кварца** и **рутила**) и Mg_2GeO_4 (структуры оливина и шпинели), - прототипы переходов кварца SiO_2 в **стишовит** и оливина $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ в **силикатную шпинель (рингвудит)** при высоких давлениях.

Модельные структуры Гольдшмидта

Высокобарные модификации германатов моделируют кристаллические структуры силикатов еще более экстремальных давлений. Так хорошо известно, что поле устойчивости стишовита (СТ рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа.





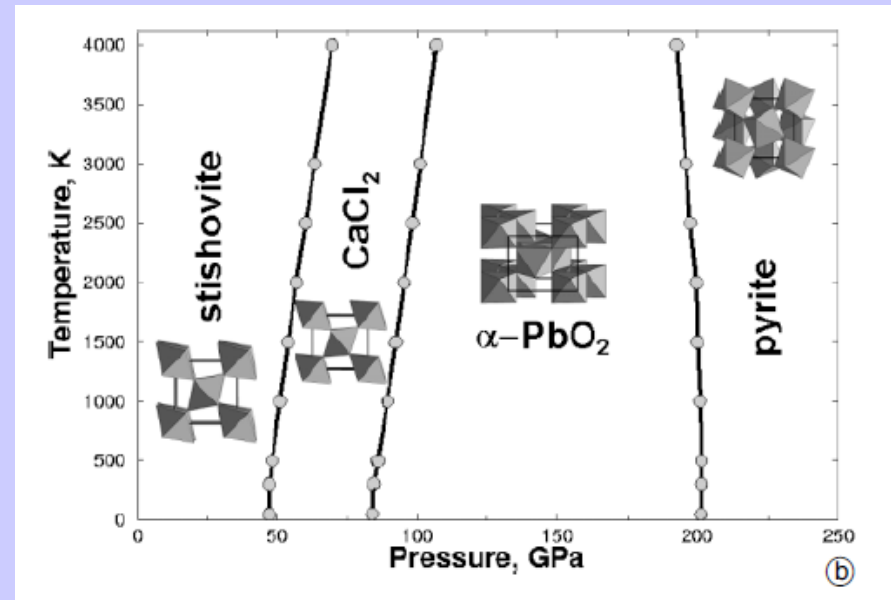
*А что, глубже больше ничего
интересного и вкусного не будет?*



Модельные структуры Гольдшмидта

При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа CaCl_2 . Еще глубже ≈ 2300 км (90 ГПа) происходит трансформация в структурный тип $\alpha\text{-PbO}_2$ (SiO_2 -зейфертит).

Более того, теоретические расчеты показывают, что при сверхвысоком давлении в 210 ГПа появляется фаза со структурой типа «пирита», содержащая молекулярные гантели O-O.



Подтверждением возникновения такой фазы является обнаруженные экспериментально аналогичные переходы при меньших давлениях в «пиритовую структуру» в «модельных» GeO_2 (90 ГПа) [Ono et al, 2003], SnO_2 (21 ГПа), RuO_2 (12 ГПа), PbO_2 (7 ГПа) [Haines et al, 1996].

Пятое правило Полинга и споры вокруг него.

Сложность Информация Энтропия

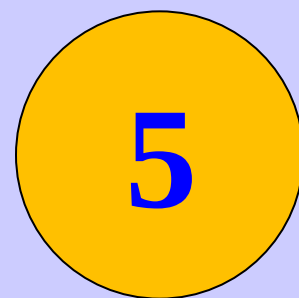
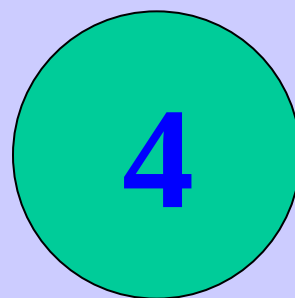
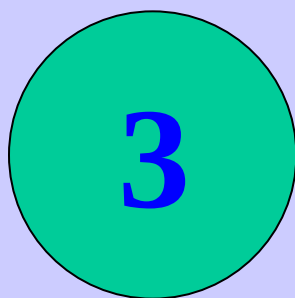
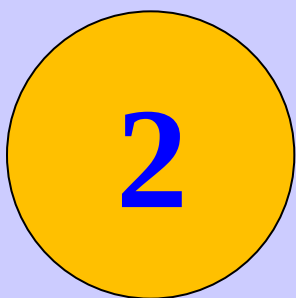
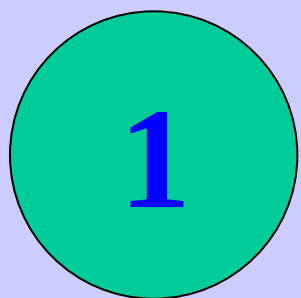
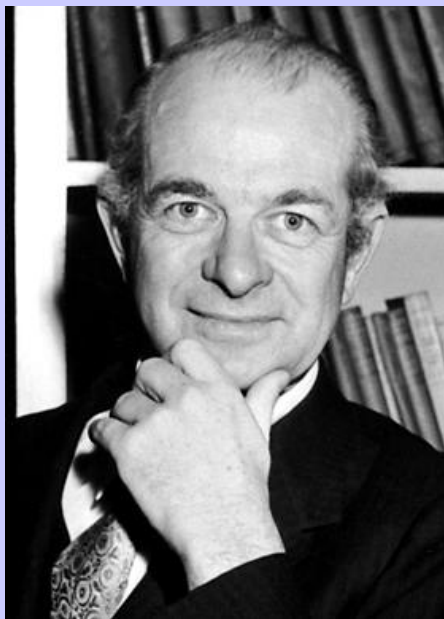
Формула Шеннона


$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

*I – количество информации,
N – количество возможных событий
p_i – вероятности отдельных событий*

Клод Эвуд Шеннон,
1916 – 2001 гг.
Американский математик
и инженер

Company Logo



5-ое правило Полинга

Пятое правило Полинга, которое также называют «правилом экономичности» или правилом *парсимонии* формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

То есть это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, по возможности максимально простой.

5-ое правило Полинга

В сборнике, посвященному современной трактовке этого правила [*Hawthorne F.C. Landmark papers: Structure topology. Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 2006. 301 p.*] было сделано следующее уточнение: «число топохимически различных окружений в структуре стремится быть малым».

Это значит, что любой химический элемент в структуре стремится занять минимальное число кристаллохимически неэквивалентных позиций и окружить себя (по возможности) одинаковой или близкой первой координационной сферой.

5-ое правило Полинга

Согласно сформулированного В.М. Гольдшмидтом «*основного закона кристаллохимии*» структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров (для ионных кристаллов) и их поляризационными свойствами (электронными характеристиками в современном понимании).

Тем не менее, несмотря на уникальность этих отношения для каждой химической формулы число реализуемых СТ является крайне небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день химических неорганических соединений.

Таким образом, правило экономичности является проявлением общего закона мироздания об ограничении многообразия применительно к кристаллическому строению вещества.

Важнейшие СТ неорганических соединений и простых веществ

Ранг	Обозначение (Pearson, 2023)	Число записей (Pearson, 2023)	Обозначение (ICSD, 2023)	Число записей (ICSD, 2013)	Число записей (ICSD, 2023)
1	MgAl2O4, cF56, 227	10960	Spinel#MgAl2O4	3438	4722
2	GdFeO3, oP20, 62	9749	Perovskite#GdFeO3	2628	4274
3	CaTiO3, cP5, 221	7888	Perovskite#CaTiO3	1676	2444
4	NaCl, cF8, 225	7762	NaCl	3555	3896
5	CaF2, cF12, 225	5194	Fluorite#CaF2	946	1113
6	MgCu2 cF24, 227	4142	Laves(cub)#MgCu2	2262	2606
7	CeAl2Ga2, tI10, 139	3791	ThCr2Si2#CeGa2Al2#BaAl4	2140	2477
8	LaAlO3, hR30, 167	3401	Perovskite#LaAlO3	NdAlO3, 1043	1561
9	Ca2Nb2O7, cF88, 227	3305	Pyrochlore-α#Ca2Nb2O7	NaCa(Nb2O6)F, 733	1026
10	Cu, cF4, 225	2980	fcc(ccp)#Cu#γ-Mn	1194	1387

Pearson

База данных неорганических соединений PCD (Pearson's Crystal Data) - это результат сотрудничества между Material Phases Data System (MPDS), Витцнау, Швейцария Japan Science and Technology Corporation (JST), Токио, Япония и ASM International, Materials Park, Огайо, США.

Версия базы выпуска 2022/23 имеет общее количество записей 379736, для примерно 210000 различных химических формул, представляющих 44219 прототипов.

ICSD

База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) является одной из крупнейших в мире коллекцией достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. Эта база была создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ (Германия).

Обновления базы проводятся дважды в год, когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников с обязательной верификацией. Заметим, что самые старые записи относятся еще к структурным расшифровкам отца и сына Бреггов 1913 года.

На весну 2023 года база содержала 281626 структурных карточек неорганических соединений, отнесенных к 10640 структурным типам.

5-ое правило Полинга

Однако указанное требование является лишь общей тенденцией и имеет огромное число исключений, вызванное тем, что формирование кристалла представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. Например, к исключениям из этого правила можно отнести:

- целых четыре неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах,
- кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах,
- октаэдрические и тетраэдрические позиции трехвалентного железа в магнетите и синтетическом иттриевом ферригранате $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$.

Этот список исключений при желании можно продолжать до бесконечности.

5-ое правило Полинга

Правило парсимонии имеет непосредственное отношение к понятию «сложности» кристаллической структуры. Сам Полинг ограничился качественным подходом к этому понятию, однако в конце XX и начале XXI века появились попытки выразить кристаллохимическую сложность структуры в виде некоторых количественных величин. Так, в 1983 году Баур с соавторами ввели понятие кристаллографического индекса парсимонии I_c :

$$I_c = (c - e)/c$$

где c — число независимых позиций, а e — число различных химических элементов в кристаллической структуре. Например, для ромбических андалузита и силлиманита $I_c = 1,33$, тогда как для триклинного кианита с той же химической формулой Al_2SiO_5 но с большим числом неэквивалентных позиции атомов I_c вырастает до 4,33. Однако, как было верно подмечено впоследствии, использование формулы Баура оказалось, в целом, неудачным.

5-ое правило Полинга

В совершенно разных (в том числе и по сложности) галите (NaCl), рутиле (TiO₂) и кубической модификации титаната бария (BaTiO₃) атомы различных элементов занимают по одной позиции Уайкоффа; следовательно, $c = e$ и $I_c = 0$ для всех трех структур, что, очевидно, не соответствует реальности.

$$I_c = (c - e)/c$$

5-ое правило Полинга

Следующий шаг был сделан в работах Кривовичева, который применил достаточно популярную в наши дни теорию информационного подхода Шеннона к кристаллическим структурам.

Формула Шеннона



Клод Элвуд Шеннон,
1916 – 2001 гг.
Американский математик
и инженер

$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

*I – количество информации,
N – количество возможных событий
 p_i – вероятности отдельных событий*

5-ое правило Полинга

Согласно Кривовичеву количество информации, приходящейся на один атом I_G , может быть рассчитано следующим образом:

$$I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i$$

где k — число различных позиций в структуре, занятых атомами,

v — общее число атомов в ячейке,

p_i — рассчитывается как кратность i -позиции, деленная на v

5-ое правило Полинга

Соединение	Формула	Позиции	ν	k	p_i	I_G , <i>бит на атом</i>	$I_{G,total}$, <i>бит на структуру</i>
Галит	NaCl	Na 4a Cl 4b	8	2	0.500 0.500	1,000	2,000
Рутил	TiO ₂	Ti 2a O 4f	6	2	0,333 0,667	0,918	5,510
титанат бария	BaTiO ₃	Ba 1a Ti 1b O 3c	5	3	0,200 0,200 0,600	1,371	6,855
перовскит	CaTiO ₃	Ca 4c Ti 4b O1 4c O2 8d	20	4	0,2 0,2 0,2 0,4	1,922	38,439
паулингит	K ₆ Ca ₁₆ (Al ₃₈ Si ₁₃₀ O ₃₃₆)(H ₂ O) ₁₁₃		1278	54		5,295	6766,998

5-ое правило Полинга

К этой таблице необходимо сделать ряд комментариев.

1) предложенный подход значительно более объективно количественно отражает имеющее место усложнение кристаллических структур по сравнению с формулой Баура. Действительно, интуитивно-понятное усложнение структуры BaTiO_3 (три атомные позиции, три различных КМ) относительно рутила (две атомные позиции, разные КЧ и КМ для Ti и O, всего один позиционный параметр x_O) и тем более галита (одинаковые КМ и КЧ, структура безпараметрическая) передается в этом ряду в отличие от формулы Баура на количественном уровне абсолютно правильно.

5-ое правило Полинга

2) Во-вторых, отметим огромный диапазон (несколько порядков) значений $I_{G,total}$ даже для минералов: от первых единиц для простых структур до 6766 в случае **паулингита**.

5-ое правило Полинга

В работе [Krivovichev S.V., 2013] на основании систематического анализа базы данных ICSD были получены значения $I_{G,total}$ для 3949 кристаллических структур минералов. Средняя величина $I_{G,total}$ составила 228 бит на структуру, а средняя величина I_G – 3,23 бит на атом. В результате проведенного автором этой работы анализа было предложено разделить все кристаллические структуры минералов на следующие условные группы: весьма простые $I_{G,total} < 20$ бит на ячейку, простые ($20 < I_{G,total} < 100$), средней сложности ($100 < I_{G,total} < 500$), сложные ($500 < I_{G,total} < 1000$) и очень сложные ($I_{G,total} > 1000$)

5-ое правило Полинга

Категория	$I_{G,total}$ (на ячейку)	Число минералов	Примеры
Весьма простые	0-20	600	алмаз, самородная медь, галит, галенит, уранинит, флюорит, кварц, корунд, рингвудит, кальцит, доломит, циркон, гётит, лепидокрокит.
Простые	20-100	1100	алунит, ярозит, нефелин, форстерит, фаялит, каолинит, диопсид, ортоклаз, альбит, анортит.
Средней сложности	100-500	1800	энстатит, эпидот, лейцит, апатит, натролит, тальк, пироп, гроссуляр, берилл, ставролит, актинолит, коэсит, турмалин, борацит.
Сложные	500-1000	300	эвдиалит, сапфирин,
Очень сложные	>1000	100	<i>паулингит</i> , везувианит, антигорит.

5-ое правило Полинга

3) В третьих, отметим, что этот индекс может сильно варьировать от одной структуры к другой даже в рамках одного СТ. Как видно из таблицы структуры титаната бария и собственно ромбического «перовскита» отличаются по величине $I_{G,total}$ более чем в семь(!) раз, несмотря на очевидную топологическую идентичность. Поэтому утверждать, что предложенный способ расчета сложности структуры является абсолютно объективным и единственно правильным нельзя.

Скорее он указывает именно на число структурных параметров, которые необходимо знать для полной метрической характеристики конкретного химического соединения.

5-ое правило Полинга

4) Информационным подходом не стоит увлекаться.



«... заменить концепцию энтропии на более подходящую концепцию информации, или лучше - на утраченную информацию (missing information MI)». С точки зрения сторонников «...использование термина энтропия является извращением (corruption) содержательной концепции информации, хотя понятие энтропии сейчас широко используется в областях, далеких от термодинамики, от коммуникации до экономики, от социологии до психологии и т.п. Как следствие, энтропия (утраченная информация) должна быть безразмерной величиной, а единицы энергии передаются температуре... Включение энергии и температуры в оригинальное определение энтропии является исторической случайностью, реликтом пре-атомистической эры термодинамики».

5-ое правило Полинга

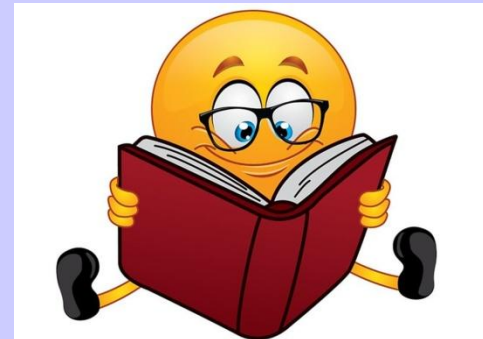
4) Информационным подходом не стоит увлекаться.

«все аргументы о тождественности между энтропией и информацией, или мерой незнания, несостоятельны. Из них следовало бы, что второе начало термодинамики порождено нашим незнанием».

Информационный подход применительно к анализу кристаллических структур стоит использовать с определенной долей аккуратности и не вкладывать в него по-возможности до сих пор достаточно спорного физического смысла.

Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: от рождения Вселенной до развития жизни на Земле

Урусов В.С. УРСС Москва, ISBN 978-5-397-03663-4, 260 с. 2013



5-ое правило Полинга

Очевидно, что верно подмеченная еще Л. Полингом в своем пятом правиле тенденция кристаллических структур к максимально возможной простоте определяется несколькими основными принципами. Наиболее важным среди них являются *принцип минимальной диссимметризации*.

Он управляет эволюционным поведением многих объектов и систем и заключается в тенденции системы или объекта сохранить максимально высокую симметрию и обеспечить тем самым минимальные потери энтропии.