



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

СЛОВОХОТОВ
ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ

ХИМФАК МГУ

—
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
VK.COM/TEACHINMSU.



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ИЛЬЧЕНКО АЛЁНУ АЛЕКСЕЕВНУ

Содержание

Лекция 1. Операции, элементы и группы симметрии.	10
Симметрия молекул и фигур. Точечные группы.....	10
Молекула H_2O и графики точечных групп.	10
Произведения операций симметрии и абелевы группы	11
Молекула H_2O_2 и тождественное преобразование.	12
Подгруппы.....	13
Операции инверсия (i).....	13
Закрытые преобразования симметрии, собственные и несобственные вращения.....	14
Зеркально-поворотные оси.	14
Хиральность.	15
Система обозначений точечных групп Шёнфлиса, их семейства.	15
Семейство точечных групп по Шёнфлису.	16
Категории симметрии.....	17
Высшая категория симметрии: семейство тетраэдра, октаэдра и икосаэдра.	18
Предельные группы (Группы Кюри)	19
Лекция 2. Система Германа-Могена.	21
Матрицы и преобразования симметрии.	21
Введение в международную (Германа - Могена) систему обозначений.	25
Собственные вращения в международной системе.	25
Несобственные вращения в международной системе.	26
Группы в международной системе.	28
Группы средней категории в международной системе.	29
Группы высшей категории и группы Кюри в международной системе.	31
Орбита точечной группы и ее кратность.....	34
Лекция 3. Кристаллические решетки.	35
Бордюр.....	35
Трансляционная симметрия. Операция трансляции.	36
Подгруппы трансляции, кристаллический класс.	37
Решетка, голоэдрическая группа.....	38
Примеры двумерных кристаллических структур.....	39
Узловые ряды двумерной решетки.	39

Закрытые операции симметрии в кристалле.....	40
Виды 2D сингоний и решеток Браве.	42
Элементарные ячейки трехмерных решеток.	44
Вывод 3D сингоний и решеток Браве, их виды и кристаллические классы.....	45
Лекция 4. Кристаллические элементы симметрии.	48
История Е.С. Федорова. Федоровские группы.	48
Обозначение пространственных групп в международной системе.	48
Примеры обозначения пространственных групп. Графики пространственных групп.	49
Составные части пространственных групп: открытые операции симметрии.	50
Скользящее отражение.....	51
Скользящие плоскости a, b, c, n, винтовая ось 2 порядка, их обозначения.	54
Скользящие плоскости d и e.....	55
Винтовые оси.	56
Открытые элементы симметрии в кристаллических структурах.....	59
Взаимодействие элементов симметрии в пространственных группах, построение графиков пространственных групп.....	59
Лекция 5. Рентгеновские методы исследования.	63
Внутренняя структура кристалла.....	63
Фракционные координаты.....	63
Кристаллографические направления.	64
Симметрически связанные направления.	64
Кристаллографические плоскости.	65
Симметрически связанные плоскости: форма {hkl}	67
Рентгеновское излучение.....	67
Рентгеновская трубка.	68
Синхротронное рентгеновское излучение.	70
Дифрактометрия.	71
Дифракция на кристаллах. Формула Брегга-Вульфа.	72
Рентгеновский дифрактометр.....	73
Методы получения дифракционной картины.....	74
Порошковая дифрактометрия (рентгенофазовый анализ).	75
Возможности порошковой дифрактометрии.	76

Таблица межплоскостных расстояний, корундовое число.....	77
Полуширина рефлекса и формула Шерера	78
Лекция 6. Рентгеноструктурный анализ.	79
Обработка дифрактограммы. Индицирование.	79
Рентгеноструктурный анализ. Банки структурных данных.	81
Обратная решетка (решетка рефлексов).	82
Сфера регистрируемых рефлексов.	84
Систематические погасания рефлексов, таблицы погасания.....	84
Дифракционная картина и симметрия кристалла. Закон Фриделя.....	85
Рассеяние монохроматического излучения на атоме.....	86
Рассеяние монохроматического излучения на кристалле.	88
Съемка и расшифровка дифракционных данных.	90
Этапы обработки дифракционных данных.	91
Учет температурного фактора.....	93
R-фактор.	93
Вид результатов рентгеноструктурного анализа.....	94
Лекция 7. Упаковки, кристаллические структуры металлов.	95
Представление данных рентгеноструктурного анализа в статьях и cif-файлы.....	95
Электроотрицательность элементов: по Малликену, Полингу и Аллену.....	95
Двухатомные молекулы металлов.	96
Упаковки шаров на плоскости.	97
Коэффициент упаковки. Примитивная кубическая структура.	98
Простая гексагональная упаковка.....	98
Плотнейшие шаровые упаковки. Гексагональная плотнейшая упаковка (двухслойная плотнейшая шаровая упаковка).	99
Кубическая плотнейшая упаковка (гранецентрированная кубическая, трехслойная плотнейшая шаровая упаковка).	101
Структура α -Fe (объемноцентрированная кубическая).	102
Многослойные плотнейшие упаковки.....	103
Структурные типы металлов.	103
Полиморфизм.....	104
Атомные радиусы металлов и их соотношение с устойчивостью кристаллов.	105
Другие упаковки шаров.	106

Типичные окружения атомов металлов.	107
Искажение плотнейших упаковок.	107
Химическая модификация металлов. Правило Вегарда. Сплавы и интерметаллиды.	108
Лекция 8. Кристаллы неметаллов.	110
Структурные типы.	110
Сплавы, интерметаллиды и правило Вегарда.	110
Фазы внедрения в матрицу металла.	112
Фазовые состояния Fe и твердые растворы: чугун, сталь.	112
Свойства "пограничных" металлов.	113
Кристаллические структуры неметаллов.	115
Кристаллические модификации бора.	116
Структура алмаза, лонсдейлита и других политипов алмаза.	117
Структура α -графита и других его политипов.	119
Графитовые нанотрубки.	121
Фуллерены.	122
Другие формы углерода.	123
Лекция 9. Кристаллы неметаллов.	124
Повторение структурных типов неметаллов.	124
Фазовая диаграмма углерода.	124
Электропроводность графита.	125
Структуры кремния, германия и олова.	126
Структуры фосфора.	126
Структуры мышьяка, сурьмы и висмута.	127
Модификации серы, структурные классы.	128
Слоистые структуры фосфора, мышьяка.	129
Структура селена, теллура и полония.	130
Простейшие ван-дер-ваальсовы кристаллы.	131
Упаковка молекул α -N ₂ и других линейных молекул (Cl ₂ , CO ₂ ...).	131
Фазы высокого давления.	133
Обобщение структур неметаллов.	135
Не валентные контакты в кристаллических неметаллах.	135
Лекция 10. Кристаллические структуры бинарных соединений.	137

Атомные, ковалентные радиусы.....	137
Системы ионных радиусов.....	139
Плотная упаковка ионов в бинарных соединения.....	140
Базовые кубические упаковки анионов: структурные типы CsCl, NaCl, Li ₂ O, CaF ₂ , ZnS.....	141
Радиусы ионов и размеры пустот в простейших структурах.....	142
Гексагональная плотноупакованная решетка анионов. Структурные типы ZnS и NiAs.	142
Частичное заполнение октаэдрических пустот: структурные типы рутила TiO ₂ , CaCl ₂	143
Другие полиморфные модификации TiO ₂ : брукит, анатаз.....	144
Структурный тип корунда (α -Al ₂ O ₃).....	144
Слоистые структуры MX ₃ . Структурные типы CdI ₂ , CdCl ₂ , Cs ₂ O. Гетеродесмичность.	145
Лекция 11. Кристаллические структуры бинарных соединений.....	146
Атомные радиусы неметаллов. Ван-дер-ваальсовы и ковалентные радиусы	146
Ионные радиусы. Эффективные радиусы по Шенону	147
Усложнение структур бинарных соединений.....	149
Другие структурные типы с полианионами. Фазы Цинтля.....	158
Молекулярные галогениды и оксиды.....	161
Кристаллы гидридов.....	162
Водородная связь.....	163
Лекция 12. Кристаллические структуры тройных соединений	164
Структуры водных льдов при обычном давлении	164
Льды высокого давления, клатраты.....	166
Принципы строения тройных (тернарных) соединений.....	167
Заполнение пустот в упаковках анионов	168
Структурные типы халькопирита CuFeS ₂ , AlPO ₄ , LiMO ₂ , сверхструктурное упорядочение	169
Структурные типы ильменита и перовскита ABO ₃	171
Переход перовскитов в сегнетоэлектрическую фазу	173
Структурные типы ReO ₃ и NaWO ₃	175
Высокотемпературные сверхпроводники	175
Структурный тип шпинели AB ₂ O ₄	177

Лекция 13. Кристаллические структуры тройных соединений	180
Общие принципы строения солей.....	180
Координационные полиэдры.....	181
Строение кислородных анионов, олигомерные анионы.....	183
Общие свойства оксосолей	184
Строение безводных солей. Структурные типы $KClO_4$, K_2PtCl_6	186
Структурный тип кальцита $CaCO_3$	186
Структурный тип арагонита $CaCO_3$	188
Структурные типы шеелита $CaWO_4$, гидрофосфатов	188
Силикаты и алюмосиликаты, их мотивы	190
Гранаты.....	191
Дисиликаты, берилл	192
Лекция 14. Органические кристаллы	197
Особенности строения органических кристаллов.....	197
Модели строения органических кристаллов. Модель твердых сфер	197
Ван-дер-Ваальсовы кристаллы и упаковка выступ-к-впадине	199
Упаковка низкосимметричных тел, уплотняющие и разрыхляющие элементы симметрии	199
Упаковка высокосимметричных молекул.....	200
Ротационные фазы, жидкые кристаллы	202
Упаковка уплощенных молекул: бензол и его производные	204
Упаковка упорядоченных симметрически независимых молекул. Контактные конформеры.....	204
Кристаллы оптических изомеров.....	205
Кристаллы донорно-акцепторных молекулярных комплексов.....	207
Мотивы упаковки уплощенных молекул в кристаллах	208
Водородные связи в органических кристаллах	209
Микросегрегация дисперсионных взаимодействий.....	211
Закономерности неорганической кристаллохимии в органической	211
Лекция 15. Координационная кристаллохимия	214
Банки дифракционных данных	214
Координационные и металлоорганические соединения.....	214
Образование твердых растворов замещения	215

Аналогии координационной кристаллохимии с неорганической	216
Псевдовращение в органических и координационных кристаллах	217
Ковалентное связывание в координационных кристаллах	218
Комплексы с полидентатными лигандами	218
Супрамолекулярная химия	220
Трехмерные каркасы в координационных кристаллах	221
Изополианионы и гетерополианионы	223

Лекция 1. Операции, элементы и группы симметрии.

Симметрия молекул и фигур. Точечные группы.

Преобразования геометрической фигуры — это любые изменения положения в пространстве всей фигуры или её составных частей. Если после преобразования фигуры идеальной геометрии всё остается, как и было — это называется самосовмещением. А самопреобразование — это преобразование или операция симметрии.

Пример симметричной фигуры — правильная тетрагональная пирамида. Правильная, потому что высота, опущенная из вершины пирамиды, проходит ровно через центр ее основания. Тетрагональная, так как в основании её лежит квадрат. Для её преобразования надо её перевернуть. Если перевернём на 90° вокруг оси пирамиды, это ничто иное как операция симметрии, так как ничего не изменилось. Также можно повернуть на 90° , 180° , 270° , 360° . Итого: вокруг оси тетрагональной пирамиды возможно 4 поворота самосовмещения, поэтому она является поворотной осью четвертого порядка. Обозначается в кристаллографии красным заштрихованным сплющенным квадратом.

Графический символ операции называется элементом симметрии. Каждому элементу может соответствовать несколько операций. Возможны и другие элементы симметрии. Если мы рассечём пирамиду плоскостью, а потом отразим части пирамиды, то увидим, что таких плоскостей будет 4. И они будут проходить по парам ребер пирамиды и по серединам сторон оснований. То есть у любой фигуры сколь угодно низко симметричной есть набор операций симметрии. Весь такой набор операций симметрий фигуры называется ее группой. Все операции симметрии фигуры взаимосвязаны: если перевернём пирамиду на 90° и еще на 90° , это все равно, что перевернуть на 180° . То есть две любые последовательные операции симметрии из группы дают операцию симметрии, которая входит в ту же группу, поэтому это и называется группой. Число операций в группе называется порядком группы.

Молекула H_2O и графики точечных групп.

Рассмотрим конечные группы: в которых операций конечное число. Молекулы воды имеет точечную группу C_{2v} . Молекулы воды трехатомная: три точки лежат в одной плоскости. Молекула плоская. Всякая плоская молекула обладает плоскостью симметрии, то есть плоскостью, в которой она лежит и отражение в этой плоскости переводит молекулу в саму себя. Но можно взять и другую плоскость, рассекающую молекулу пополам, то есть плоскостей уже оказывается две. По их линии пересечения проходит поворотная ось второго порядка, то есть такая линия поворот вокруг которой на 180° тоже приводит к самосовмещению. И эти три операции симметрии вместе с еще

одной операцией е образуют группу симметрии молекулы воды, которая носит название $C_{2v} = (\Delta_{xz}, \Delta_{yz}, C_2^{(z)}, e)$. Но, если мы возьмем молекулу хлористого этилена, окажется, что у нее такой же набор операций. Поэтому есть предложение указывать симметрию не конкретной молекулы, а сами группы, которых меньше.

Произведения операций симметрии и абелевы группы

Расположение молекул симметрии в пространстве – график группы.

Поворотные оси обозначаются следующим образом: ось порядка C_n = поворот у $= 360^\circ/n$. Отображение такой оси, если она проходит перпендикулярно плоскости доски, это правильный n -угольник. То есть, C_2 — это двуугольник, это эллипс с заостренными двумя краями. Плоскости проходящие перпендикулярно плоскости рисунка обозначают двумя тонкими линиями (старое обозначение) или жирной линией.

Если мы возьмем точку, отразим ее в другую плоскость, еще в другую, то они окажутся связаны поворотом на 180° (см.Рисунок.1.1). Такое последовательное выполнение операций симметрии называется произведением. Произведение двух операций симметрии группы — это операция симметрия той же группы.

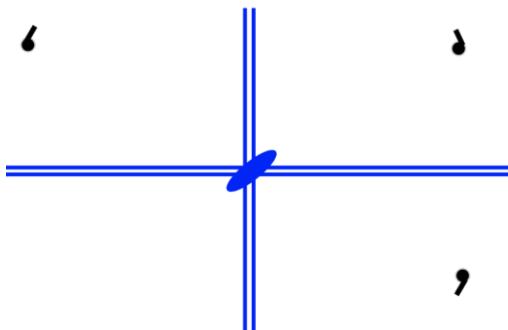


Рисунок. 1.1. Произведение двух операций симметрии группы.

В математике это описывают:

$g_i g_j \in G$ - элементы группы G

$g_i g_j = g_k \in G$

$g_1 g_2 = g_2 g_1$ - коммутативные (абелевы) группы

$g_1 g_2 \neq g_2 g_1$ - неабелевы группы

Большинство групп неабелевы. Например, произведение двух матриц некоммутативно.

Рассмотрим операции симметрии тетрагональной пирамиды группы C_{4v} (см. Рисунок.1.2). То есть, ось четвертого порядка и пересекающиеся по ней 4 плоскости. Выберем две: σ_1 и σ_2 . Отразим сначала плоскость σ_1 и перейдем в точку №2. В плоскости σ_2 отразим точку №3, которая будет получаться из точки 1 поворотом на 90° . Иногда, чтобы показать один поворот на 90° изображают в виде степени. То есть, получается отражение в плоскостях σ_1 и σ_2 выполненные в разном порядке дают разный результат, а это и значит, что умножение некоммутативно, а группа неабелева.

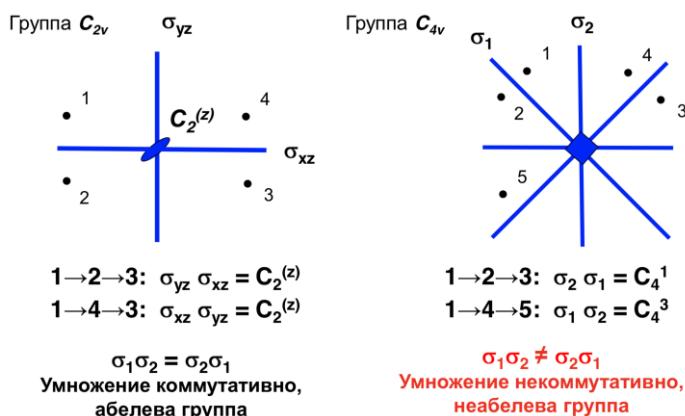


Рисунок.1.2. Абелевы и неабелевы группы

Молекула H_2O_2 и тождественное преобразование.

Посмотрим на молекулу перекиси водороды. Наиболее выгодная конформация - полуоткрытая книга. Через центр связи кислород-кислород проходит поворотная ось второго порядка. Слева и справа ось из плоскости экрана (см.Рисунок.1.3)

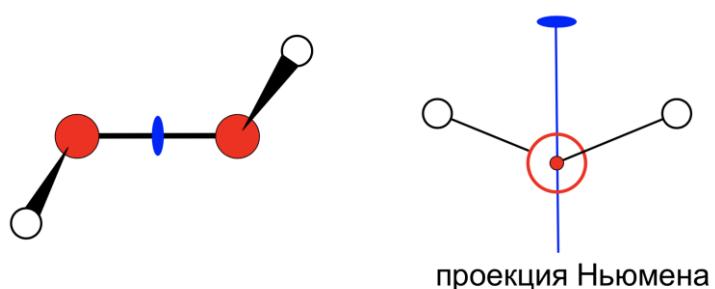


Рисунок. 1.3. молекула H_2O_2

$C_2C_2 = e$ (тождественное преобразование; входит в состав любой группы). Это группа - $C_2:\{C, e\}$.

Подгруппы

Необходим символ, обозначающий неизменность – этот символ называется тождественным преобразованием. И он входит в состав любой группы.

Группа C_{2v} : $\{\Delta_{xz}, \Delta_{yz}, C_2^{(z)}, e\}$

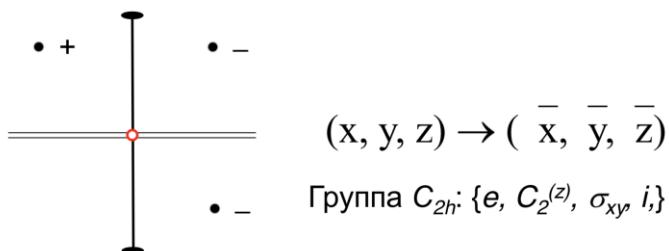
$C_2 C_2 = e$ (тождественное преобразование; входит в состав любой группы)

Группа C_2 : $\{C, e\}$.

А группа молекулы перекиси водорода состоит из двух операций: тождественное преобразование и поворот вокруг оси второго порядка. Оба преобразования входят в группу C_{2v} . То есть, группа C_2 содержит элементы из группы C_{2v} тоже. И такая группа, которая состоит из элементов симметрии, входящих в другую группу, называется подгруппа. Порядок подгруппы – это целое число, и оно меньше порядка группы.

Операции инверсия (i).

Возьмём ось второго порядка и точку, повернем в другую плоскость экрана (обозначаем это $+/-$), проведем перпендикулярно оси второго порядка плоскость симметрии, отразим в ней все пространство. Точка с минусом перейдет в другую плоскость. При этом точка исходная (с плюсом) с точкой конечной (которая перешла с минусом) будет связана отрезком, проходящим через начало координат (см. Рисунок 1.4). Это точка и есть центр инверсии. Он перетаскивает все точки в противоположное направление на такое же расстояние, на котором они и были. То есть, заменяет координаты с плюсом на минусы. Минус встречается в кристаллографии так редко, что его записывают над цифрой или буквой. А операции поворот, отражение в плоскости, инверсия и тождественное преобразование – это группа $C_{2\sigma h}$. Это все операции симметрии второго порядка (пример молекула транс-дихлорэтилена).



$$C_2 \sigma_h = i$$

Рисунок. 1.4. Операции инверсия (i).

Закрытые преобразования симметрии, собственные и несобственные вращения.

Однако, возможны фигуры и молекулы, в которых центр инверсии есть, а плоскостей нет. Пример, молекула фреона. В ней два асимметрических углерода, тогда она может быть нехиральной – это мезо-форма. Чтобы она была нехиральной, надо чтобы были противоположные центры. При этом у молекулы новая конформация, в которой нет ни поворотных осей, ни плоскостей. Но протаскивание через центр приводит к самосовмещению всех атомов. Группа, состоящая из инверсии и тождественного преобразования, называется группой инверсии и обозначается C_i .

Это были примеры закрытых преобразований, которые оставляют на месте хотя бы одну точку фигуры (отсюда точечные группы). Есть еще и открытые – это преобразования бесконечных структур.

Два вида закрытых преобразований симметрии:

1.Собственные вращения: повороты фигуры как единого целого

2.Несобственные вращения: перестановка одинаковых частей фигуры (отражение, инверсия и их комбинации с поворотами)

Зеркально-поворотные оси.

Тетраэдр – особый вид тригональной пирамиды, у которого все грани одинаковые правильные треугольники, следовательно, поворотных осей третьего порядка у неё четыре, помимо этого у неё есть оси зеркально-поворотные. Для этого мы должны повернуть фигуру на 90 градусов и отразить ее в другой плоскости. Плоскости симметрии такой - нет. При этом, поворотной оси четвертого порядка у тетраэдра нет, а вот зеркально-поворотная ось четвертого порядка есть. Обозначается она квадратом, в котором вписана чечевица (см.Рисунок.1.5).

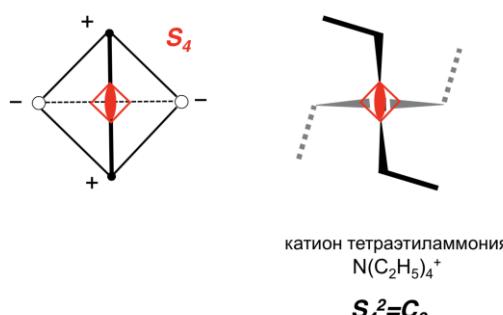


Рисунок. 1.5. Несобственное вращение тетраэдра: поворот с отражением на 90°

Если мы возьмем молекулу (катион тетраэтиламмония). Два этильных заместителя смотрят на нас, два под плоскостью экрана. Поворот молекулы и её отражение в плоскости экрана приводит к её самосовмещению. Значит здесь тоже есть зеркально поворотная ось четвертого порядка, которую обозначают S_4 . Кроме того, у катиона тетраэтиламмония в такой конформации никаких других осей симметрии не имеется, а его точечная группа тоже называется S_4 . Она состоит из трех зеркальных поворотов и тождественного преобразования. При этом, два последовательных поворота на 90° дают поворот на 180° (это просто алгебра, входящая в теорию групп).

Хиральность.

Хиральная фигура – это та фигура, у которой нет несобственных вращений: нет плоскостей и нет центров инверсий, нет зеркальных поворотов. У хиральной фигуры есть две формы: левая и правая. Выделим в молекуле тетразамещенного метана асимметричный атом углерода (то есть такой атом, у которого все четыре заместителя разные). В такой молекуле кроме тождественного преобразования нет ничего, и такая группа называется C_1 . Асимметричный атом углерода – самый распространённый в органической химии генератор оптической изомерии, но фигура является хиральной, если она не имеет несобственных вращений.

Возьмем молекулу три-метилового эфира фосфористой кислоты $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. Фосфор – пирамидальный, по оси пирамиды проходит поворотная ось третьего порядка. Если мы возьмем две разные формы, которые не совмещаются в трехмерном пространстве – это и будут левые и правые формы. Есть поворотная ось третьего порядка, но фигура хиральна.

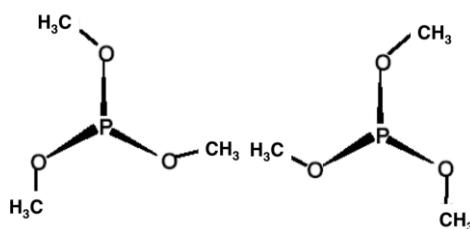


Рисунок.1.6. Хиральная молекула $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$

Система обозначений точечных групп Шёнфлиса, их семейства.

Как же обозначаются элементы симметрии в системе Шёнфлиса. Шёнфлис вместе с русским математиком Е. С. Федоровым вывел 230 пространственных групп, но в процессе вывода он придумал компактную систему обозначения для точечных групп:

1. Поворотные оси: C_n , повороты на $(2\pi/n)k$: C_n^k

2. Зеркально-поворотные оси: S_n , повороты с отражением S_n^k . В частности, $S_1=\sigma_{[1]}$ (отражение), $S_2=i$ (инверсия)
3. По расположению к осям C_n различают «вертикальные» σ_v , «горизонтальные» σ_h и «диагональные» σ_d плоскости (см.Рисунок.1.7)

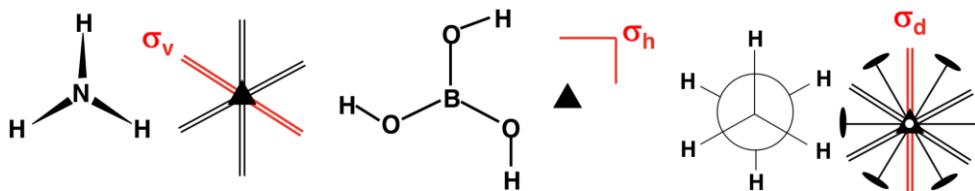


Рисунок. 1.7. Элементы симметрии по Шёнфлису

Молекула аммиака – тригональная пирамида. На картинке выше (Рисунок.1.7) ее вертикальные плоскости σ_v . Следующая молекула – борная кислота, которая является плоской, у нее есть поворотная ось третьего порядка. Так как молекула плоская, есть плоскость симметрии – горизонтальная плоскость. Третья молекула – молекула этана в шахматной конформации. Содержит следующие элементы симметрии: ось третьего порядка, инверсию и плоскости, проходящие по диагонали между соседними осями (σ_d).

Семейство точечных групп по Шёнфлису.

Выделяют:

Семейство C_n : C_2 (перекись), C_3 , $\text{P}(\text{OH})_3$, C_4 ...

Семейство S_n : S_2 ($=C_i$), S_4 , S_6 ...

Здесь бесконечно много точечных групп, состоящих из зеркальных поворотов. Здесь n -всегда четное число. Все остальные семейства получаются добавлением плоскостей. Если мы добавим к поворотной оси порядка n горизонтальную плоскость:

Семейство C_{nh} : C_{2h} , C_{3h} , C_{4h} ...

Если мы добавим плоскость, то поворот вокруг оси C_n и отражение в этой плоскости, даст зеркальный поворот. Значит число элементов в группе удвоится. Если в группе C_n ровно n поворотов, один из которых тождественное преобразование поворота на 360° , то в группе C_{nh} два n поворота.

Семейство C_{nv} : C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{5v} ...

Аммиак - тригональная правильная пирамида. Группа симметрии – поворот, и три вертикальные плоскости. Такая группа C_{3v} .

Семейство $D_n: C_n+nC_2^1$

Если мы добавим к оси порядка n не вертикальную плоскость, а ось второго порядка перпендикулярную главной, то получим двугранник (диэдр).

Если к диэдру добавить плоскость горизонтальную, то получим последовательность правильных призм. Призмы отличаются от пирамид тем, например, в тригональной призме, помимо оси третьего порядка и трех вертикальных осей, есть еще горизонтальная плоскость, рассекающая фигуру пополам. Во всякой призме такая есть плоскость. Кроме того, если возьмем фигуры из другого семейства/класса бипирамиды (две пирамиды склеенные основанием) у них тоже будет горизонтальная плоскость.

Семейство $D_{nh}: D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h} \dots$

Наличие двух взаимно перпендикулярных плоскостей (вертикальной и горизонтальной) порождает поворотную ось второго порядка. Значит их будет тоже n штук. Все это вместе называется семейство групп D_{nh} .

Кроме пирамид, бипирамид и призм существует еще антипризма. Тетрагональная антипризма (Архимедова): её основание - это два повернутых друг относительно друга на 45 градусов квадрата. Химический пример тригональной антипризмы – молекула этана. В её ньюмоновской поверхности три водорода над плоскостью рисунка, три под плоскостью. Если мы их соединим, то получим верхние и нижние основания тригональной антипризмы. Антипризма может быть любой в зависимости от порядка главной оси. Всё это семейство даёт группы D_{nd} .

Категории симметрии.

1. Низшая категория: нет осей порядка выше 2. Возможны элементы: $C_2, S = S_1, i = S_2 (e = C_1)$. Таких групп 7 штук: $(C_1), C_2, C_s, C_i, C_{2h}, C_{2v}, D_h, D_{2h}$

2. Средняя категория: одна (и только одна) ось C_n или S_n порядка $n > 2$.

7 семейств: $C_n, S_n (n=2k), C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nd}, D_{nh}$.

Если есть либо одна поворотная, либо зеркально-поворотная группа порядка выше двух. Однако в группе C_{3h} есть и поворотная и зеркальная оси третьего порядка, они могут совпадать.

3. Высшая категория: больше одной оси C_n или S_n порядка выше двух ($n > 2$)

Выделяют 7 групп: $T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$

Существуют в платоновых телах.

Итого имеем: 7 групп низший категории, 7 семейств средней категории, 7 точечных групп высшей категории.

Высшая категория симметрии: семейство тетраэдра, октаэдра и икосаэдра.

Содержит 3 семейства. Сюда относятся такие многогранники, в которых больше одной поворотной оси высшего порядка (пример: тетраэдр). На основе тетраэдра можно построить три точечные группы, которые относятся к группе тетраэдров. Что куб, что октаэдр относятся к одной и той же точечной группе O_h . Семейство октаэдр состоит из группы O_h и подгрупп всех её поворотов. Семейство икосаэдра: сюда входит два платоновых тела – икосаэдр (двадцатигранник) и пентагон-додекаэдр (12 граней).

Группы высшей категории: 3 семейства

Семейство тетраэдра: T , T_h , T_d

Семейство октаэдра: O , O_h

Семейство икосаэдра: I , I_h

К правильным полиэдрам (платоновым телам) можно отнести: тетраэдр (по Шёнфлису - T_d), октаэдр (O_h), куб (O_h), пентагон-додекаэдр (I_h), икосаэдр. У икосаэдра, у октаэдра - есть центры инверсии. У тетраэдра - нет, поэтому в семействе тетраэдров групп больше.

Дуальные полиэдры. Возьмем куб и поставим точки в центрах всех его граней, соединим, получим октаэдр, вписанный в куб. Если поставить точки в центрах треугольных граней октаэдра и соединить, получим куб. Это и есть дуальный полиэдр: можем друг в друга вписать так, что у них будет общий центр, следовательно, одна и та же точечная группа. Также можно сделать с пентагон-додекаэдром и икосаэдром. Но тетраэдр дуален сам себе.

Семейство тетраэдра: у каждого тетраэдра четыре поворотные оси третьего порядка. Можем повернуть их в проекциях, тогда через середины скрещивающихся ребер проходит зеркально-поворотная ось четвертого порядка. Так как рёбер у тетраэдра 6, то это 3 пары перпендикулярных в проекции, но не пересекающихся отрезков, которые называется скрещивающимися. Это значит таких осей будет 3 штуки. Кроме того, будут плоскости, которые рассекают тетраэдр пополам по одному ребру. Так как ребер 6, то и плоскостей будет 6. Всего элементов симметрии у тетраэдра 24 (с тождественным преобразованием). Тетраэдр – не центросимметричная фигура.

У группы T_d (симметрия тетраэдра) есть подгруппа всех поворотов, то есть четыре оси и вокруг каждой возможен поворот на 120, 240 градусов. А вокруг оси S_4 возможен поворот на 180 градусов. Отсюда 12 операций.

Если к группе всех поворотов тетраэдра добавить центр инверсии, то будет группа T_h (противотанковый ёж).

Подводя итог:

1. T_d (симметрия тетраэдра): четыре оси C_3 , три оси S_4 , шесть плоскостей σ_d ; нет центра i , порядок = 24
2. T (все повороты тетраэдра): четыре оси C_3 , три оси C_2 , порядок = 12, хиральные фигуры
3. T_h : операции группы T + центр инверсии i , порядок = 24

В семействе октаэдра 2 точечные группы: группа O_h и группа всех её поворотов O . В куб может быть вписан тетраэдр, центр у них общих, это значит, что часть элементов симметрии куба будут элементами симметрии тетраэдра. Например, у куба по диагонали проходит поворотная ось третьего порядка (по всем четырем диагоналям). И у вписанного тетраэдра это тоже будут элементы симметрии. Иными словами, группа T_d является подгруппой группы O_h . Следовательно, её порядок вдвое меньше. Аналогично в группе икосаэдра.

Семейство октаэдра:

O_h : симметрия куба и октаэдра [111]; три оси C_4 , четыре оси C_3 (S_6), шесть осей C_2 , девять плоскостей S , центр инверсии i ; порядок = 48

O : повороты куба и октаэдра порядок = 24, хиральные фигуры, $O_h \supset O$, $O \sim T_d$ (изоморфны)

Семейство икосаэдра:

I_h : симметрия икосаэдра и пентагондодекаэдра шесть осей C_5 (S_{10}), 10 осей C_3 (S_6), 15 осей C_2 , 15 плоскостей σ , центр инверсии i ; порядок = 120

I : повороты икосаэдра и пентагондодекаэдра, порядок = 60, хиральные фигуры, $I_h \supset I$

Предельные группы (Группы Кюри)

Порядок поворотной оси в семействе C_{nv} может быть любым. Если он равен бесконечности, то это круговой конус. Такая группа симметрии $C_{\infty v}$. Она интересна тем, что вокруг оси кругового конуса можно повернуть самосвомещением на любой угол сколько угодно малый, а значит таких поворотов бесконечно много. Кроме того, такой конус можно рассечь бесконечным числом плоскостей лишь бы они проходили по его оси. Если мы возьмем последовательность бесконечных призм и устремим n в

бесконечность, то пределом будем круговой цилиндр (и антипризм тоже). Это называется $D_{\infty h}$. Примеры: линейные молекулы (HBr и O_2).

Если в ряду полиэдров с повышающейся симметрией все грани сделать сколько угодно малыми и устремить их площадь к нулю, то в пределе будет шар. Это группа K_h .

Точечные группы бесконечного порядка: C_{∞} , S_{∞} ($=C_{\infty h}$), $C_{\infty v}$, D_{∞} , $D_{\infty h}$, K , K_h

В этих семи группах имеется бесконечное множество поворотов на любой угол ϕ вокруг единственной оси C_{∞} (семейство цилиндра) или бесконечного множества осей C_{∞} , проходящих через одну точку (семейство сферы). Сфера – конечная трехмерная фигура высшей симметрии (группа K_h); все точечные группы – подгруппы K_h . Точечные группы бесконечного порядка также называются предельными группами, или группами Кюри.

Семейство цилиндра включает 5 групп. (см.Рисунок.1.8)

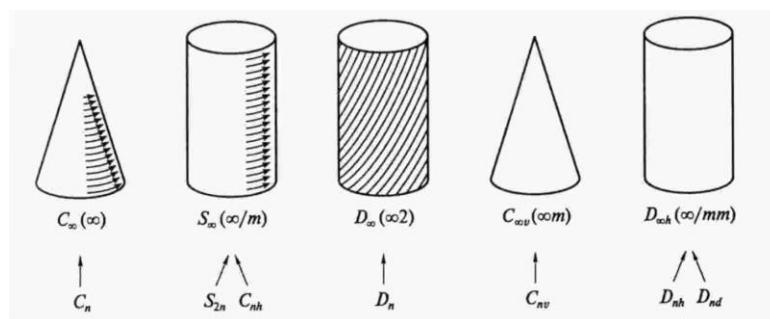


Рисунок. 1.8. Предельные точечные группы, или группы Кюри.

C_{∞} – «вращающийся конус» (= конус без плоскостей σ_v), то есть, группа всех поворотов вокруг единственной оси (конуса), без вертикальных плоскостей.

$S_{\infty} = C_{\infty h}$ – «вращающийся цилиндр» (= без вертикальных плоскостей σ_v и осей C_2 , но есть горизонтальная плоскость)

D_{∞} – «скрученный цилиндр» (нет σ_h и σ_v , есть оси C_2), т.е. группа всех поворотов цилиндра

$D_{\infty v}$ – неподвижный конус

$D_{\infty h}$ – неподвижный цилиндр

Группа K – группа поворотов на любой угол вокруг любой линии проходящий через центр, то есть это группа всех поворотов сферы/шара. Это сфера с вращающимися точками. Если мы выберем точку, если она вращается, мы можем показать её направление вращения. Если мы рассекаем сферу плоскостью и отражаем в этой плоскости, то направление изменится, и самосовмещения не будет. Это сфера без плоскостей симметрии. Неподвижная сфера: $K_h = K * C_i$

Лекция 2. Система Германа-Могена.

Все точечные группы (по Шёнфлису):

1. Низшая категория: нет осей порядка выше 2. Возможные элементы:

C_2 , $S=S_1$, $i=S_2$ ($e=C_1$)

7 групп: (C_1) C_1 , C_s , C_i , C_{2h} , C_{2v} , D_2 , D_{2h}

2. Средняя категория: одна (и только одна) ось C_n или S_n порядка $n > 2$

7 семейств: C_n, S_n ($n=2k$), C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nd} , D_{nh}

3. Высшая категория: больше одной оси C_n или S_n порядка $n > 2$.

7 групп: T , T_h , T_d , O , O_h , I , I_h

4. Предельные точечные группы бесконечного порядка

7 групп: C_∞ , S_∞ ($=C_{\infty h}$), $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$ ($=D_{\infty d}$), K , K_h

Низшая категория содержит только элементы порядка 2. В средней категории есть одна и только одна поворотная или инверсионная ось порядка 3 и выше. Высшая категория, когда таких осей несколько. Групп средней категории бесконечно много. Групп высшей категории 7 штук. И также 7 групп бесконечного порядка. Например, группа всех операций симметрии кругового конуса. Вокруг оси конус можно повернуть на любой угол, и таких поворотов бесконечно много, бесконечно много плоскостей, которые рассекают конус на две равные половинки, которые пересекаются по оси конуса. Эта группа является пределом последовательности групп правильных n -угольных пирамид C_{nv} и обозначается $C_{\infty v}$.

В этой лекции рассмотрим международную систему обозначений – система Германа -Могена. Эту систему ввела международная организация кристаллографов, которая с 1946 года называется Международным союзом кристаллографов (МСК). Хотя сама по себе эта система была придумана в 30-ые годы французским и немецкими авторами.

Матрицы и преобразования симметрии.

Разберемся в вопросе: “Откуда берутся несобственные вращения?”. Для этого надо вспомнить линейную алгебру: матрицы 2×2 .

Матрица создает преобразование пространства. На плоскости вектор будет задаваться парой чисел: координатами X и Y. И если подействовать на этот вектор матрицей, которая в этом случае играет роль оператора, то есть, если умножить вектор столбец на матрицу, то получим другой вектор столбец с другими координатами, зависящими от тех четырех чисел, что стоят в матрице (см.Рисунок.2.1).



Рисунок. 2.1. Преобразование пространства: матрицы

При преобразованиях симметрии расстояние между двумя любыми точками, взятыми в пространстве, должны сохраняться. Или по-другому: все преобразования симметрии сохраняют метрику, то есть все размеры объекта естественные при преобразованиях симметрии должны оставаться прежними.

Возьмём пару точек в пространстве, соединим их вектором, перенесем начало координат в одну из этих точек. Теперь возьмем матрицу и подействуем на этот самый вектор, получим другой вектор на графике (он подлиннее). Следовательно, не всякая матрица создает преобразования симметрии (см.Рисунок.2.2). Только ортогональные матрицы могут создавать их.

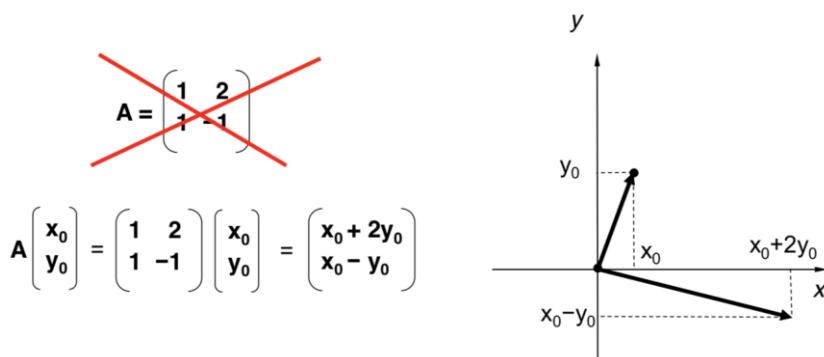


Рисунок. 2.2. Преобразования симметрии: не всякая матрица создает преобразования симметрии

Посмотрим несколько частных примеров: данная матрица (см.Рисунок.2.3) отражает вектор относительно координатной оси X, то есть действует как плоскость перпендикулярная плоскости, где мы рисуем векторы. Возьмем другую матрицу (см. Рисунок.2.4), умножение на эту матрицу просто переставит координаты X и Y. Это будет отражение относительно диагонали квадранта.

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$A_1 \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ -y_0 \end{pmatrix}$$

Рисунок. 2.3. Подходящие матрицы (1)

$$A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_2 \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 \\ x_0 \end{pmatrix}$$

Рисунок. 2.4. Подходящие матрицы (2).

У этих матриц одинаковый детерминант: -1 (см.Рисунок.2.5). Это общее свойство всех матриц отражения (в трехмерном пространстве тоже).

$$\det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

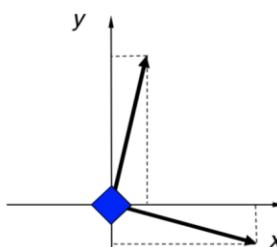
$$\det A_1 = \det A_2 = -1$$

Рисунок. 2.5. Детерминант матрицы.

Матрица поворота на 90 градусов поворота выглядит как на Рисунок.2.6. У такой

матрицы детерминант равен +1.

$$\mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}_3 \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 \\ -x_0 \end{pmatrix}$$


$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad \det \mathbf{A} = \cos^2 \phi + \sin^2 \phi = +1$$

Рисунок. 2.6. Матрица поворота.

Фи – произвольный угол поворота.

Имеется два вида преобразований с помощью матриц. У одного вида отражений детерминант -1, а у матриц поворота (поворот вокруг точки на плоскости) +1. Между операциями симметрии и матрицами можно установить взаимно однозначное соответствие. В общем случае операции симметрии некоммутативны, группы неабелевы.

1. Умножение матриц некоммутативно: $AB \neq BA$.

Операции симметрии в общем случае тоже некоммутативны

2. $E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ – единичная матрица:

$AE = EA$ для любой A

Совсем как тождественное преобразование в группе.

Операции симметрии в n -мерном пространстве можно задавать матрицами $n \times n$, у которых $\det = 1$. Это и есть ортогональные матрицы.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \det \mathbf{A} = (\pm 1)(\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = \pm 1$$

приводятся к этому виду выбором системы координат (x, y, z)

Для конечных точечных групп $\phi = 2\pi/n$

$\det \mathbf{A} = +1$: собственные вращения C_n
(включая тождественное преобразование $C_1 = e$)

$\det \mathbf{A} = -1$: несобственные вращения S_n
(включая отражение $S_1 = \sigma$ и инверсию $S_2 = i$)

Рисунок. 2.7. Симметрические преобразования трехмерного пространства.

Любые преобразования трехмерного пространства выбором надлежащих систем координат (изменением направления одной из координатных осей) приводятся к виду поворота в плоскости XY вокруг начала координат, а дальше или просто поворот (если +1), или отражение относительно этой плоскости, то есть изменение знака Z. Первый случай – собственное вращение. Второй – несобственное вращение, которое можно представить, как поворот с отражением в плоскости XY (см.Рисунок.2.7).

Зачем еще одна система? Хочется описать симметрию конечных фигур, например, молекул (полезно для спектроскопии), с такими обозначениями точечных групп хорошо справляется система Шёнфлиса. Если нас интересует кристаллы кристаллического вещества (альфа-железо), её можно представить, как идеальную последовательность повторяющихся элементарных ячеек. Здесь симметрия – трансляционная. Набор операций симметрий, включающих такие трансляции кристаллов называется пространственными группами. То есть системой Германа – Могена точечные группы тоже можно представить, но стоит отметить, что при описании симметрии кристаллов система Шёнфлиса уже неинформативна.

Введение в международную (Германа - Могена) систему обозначений.

Чем различаются системы Шёнфлиса и Германа – Могена.

1. Другие обозначения операций симметрии.
2. Другой геометрический образ для операции несобственного вращения: по Шёнфлису – зеркальный поворот, по Герману-Могену – поворот с инверсией.
3. Символы групп – из символов операций, «привязанных» к системе координат.

В системе Шёнфлиса – мнемонические символы, чтобы быстрее запомнить. Пространственных групп выделяют 230, символ группы для них строится рационально из символов операций, привязанных к определенной системе координат.

Собственные вращения в международной системе.

Это повороты $360^\circ/n$. Здесь легко перейти от системы Шёнфлиса к системе Германа-Могена.

По Шёнфлису повороты и оси ($n=N$) $C_n : C_1 = e C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 \dots C_\infty$

(C-это ось, подстрочный индекс – её порядок).

По Герману-Могену N: 1 2 3 4 5 6 ... ∞

Кристаллографические обозначения:



По Шёнфлису: $C_4^2 = C_2^1$

По Герману-Могену это выглядит: $4^2=2$.

Кристаллографические обозначения имеют свои недосказанности: поворотных осей порядка выше 6 в кристаллах нет, поворотных осей 5 порядка тоже нет в кристаллах, но в квазикристаллах есть. Тождественное образование никак не обозначается, так как оно есть всегда. Если ось в плоскости рисунка, то используют сплющенного символ:

 Для несобственных вращений все сложнее.

Несобственные вращения в международной системе.

Чтобы из отражения получить инверсию, надо отражение умножить на поворот. В таком случае несобственное вращение, включающее отражение, и вращение, включающее инверсию, будут иметь разный порядок. На самом деле, все еще сложнее: в некоторых случаях они имеют один порядок, а в некоторых разный. Подробнее ниже.

Поворот с инверсией обозначается цифрой со знаком минус (пишется над цифрой). Для инверсии это $i=-1$ или $\bar{1}$ (1 бар).

по Герману-Могену \bar{N} : $\bar{1}$ ~~$\bar{2}$~~ $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{5}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$ $\bar{8} \dots \bar{\infty}$

m : $\begin{cases} (\perp) & \begin{cases} \square & \circ \\ \square & \Delta \\ \square & \Delta \\ \square & \Delta \end{cases} \end{cases}$

по Шёнфлису S_n , но

$S_2=i$	S_6	S_4	S_{10}	S_{14}	$S_8 \dots$	S_∞
$S_1=\sigma$			S_3	\dots	\dots	

Рисунок. 2.8. Несобственные вращения

Но не все инверсионные оси соответствуют зеркально-поворотным осям того же порядка. Если порядок $n=4k=2*2k$, то оси зеркально-поворотные и оси инверсионные обозначающие одно и тоже несобственное вращение имеют одинаковый порядок. Остальные числа: $n=2(2k+1)$. Нечётные числа: $n=2k+1$. То есть инверсионные оси нечетного порядка соответствуют зеркально-поворотным осям вдвое большего порядка.

$\bar{2}$ - это поворот на 180 градусов и инверсия, тоже самое, что отражение в плоскости, поэтому два с чертой не используется, а используется m (mirror).

В кристаллографии рассматриваются кристаллографические операции симметрии, порядок которых не выше 6.

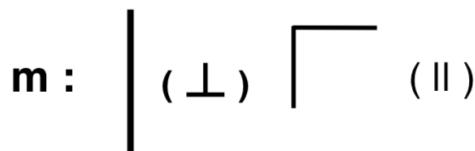


Рисунок. 2.9. Обозначение плоскостей.

Как работает зеркальный поворот в системе Шёнфлиса и поворот с инверсией в системе Германа-Могена. По Шёнфлису ось S_4 , её поворачиваем и отражаем в плоскости рисунка (см.Рисунок.2.10). Плюс означает над экраном, минус - под экраном. Дальше два поворота с отражения вокруг S_4 - это поворот на 180° .

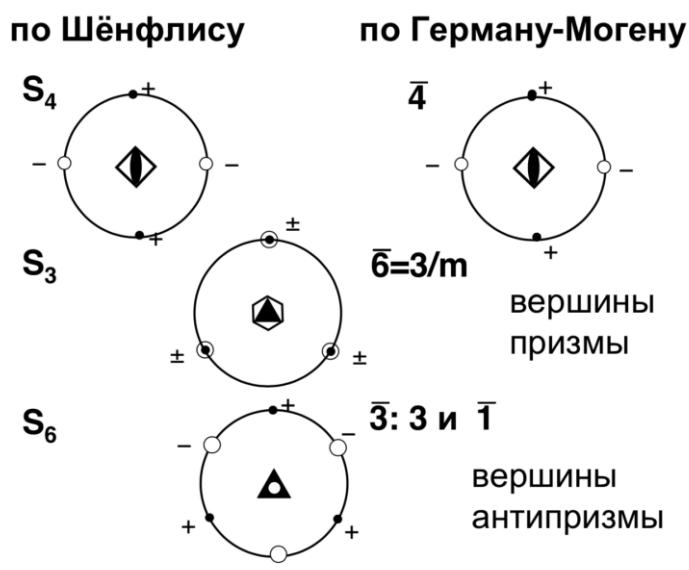


Рисунок. 2.10. Разные обозначения одной и той же операции.

$\bar{4}$: будем поворачивать по часовой стрелке, но дальше придется инвертировать в точке, где инверсионная ось 4 с чертой соприкасается с экраном. Если мы будем продолжать этот процесс, то есть повернём и инвертируем, дальше повернем и инвертируем, то получится также системы точек. Собственно, это одна и та же операция. Просто в системе Шёнфлиса и системе Германа-Могена у этого несобственного вращения два разных геометрических образов.

$\bar{6}$ - это то же самое что $3/m$, то есть поворот на 60° и инверсия переведет нас под плоскость, потом снова поворот на 60° и инверсия. Окажемся над плоскостью, снова поворот на 60° и инверсия – под плоскостью. Оказывается, что несмотря на поворот на 60° , мы заполняем вершины правильно правильной тригональной призмы.

S_6 или $\bar{3}$, если мы будем рассматривать ее как поворот с инверсией, тогда поворот на 180° и инверсия, снова поворот на 120° и инверсия и так далее. То есть, мы обходим ту же самую систему точек, но только в обратном порядке. Значит, если ось $\bar{6}$ связывает между собой вершину тригональной призмы, то ось 3 с чертой - вершины тригональной антипризмы.

Какие элементы симметрии содержатся в инверсионной оси порядка n ? Если ее порядок нечетный, то эта поворотная ось того же порядка и центр инверсии. И они существуют по отдельности. Есть и ось $\bar{3}$ и центр инверсии. Если инверсионная ось имеет порядок $4k+2$, а это значит из кристаллографических только $\bar{6}$, то поворотная ось вдвое меньшего порядка и перпендикулярная плоскость m . Но они тоже существуют каждая по отдельности.

Плоскость перпендикулярная оси обозначается знаком дроби. Ось порядка кратного 4 содержит только поворотную ось вдвое меньшего порядка. Она не содержит ни центр инверсии, ни перпендикулярные плоскости, то есть, например, ось $\bar{4}$ содержит в себе только ось второго порядка.

$N=2k+1$: поворотная ось N + центр $\Sigma 1$ ($\Sigma 3, \Sigma 5, \Sigma 7, \dots$)

$N=4k+2$: поворотная ось $N/2$ + перпендикулярная плоскость m ($\Sigma 6=3/m$, и т.д.)

$N=4k$: только поворотная ось $N/2$; плоскости m и центра $\Sigma 1$ нет ($\Sigma 4, \Sigma 8$ и т.д.)

Группы в международной системе.

Группы низшей, средней и высшей категории обозначаются немножко по разным правилам. Всякий символ точечной группы в международной системе состоит из трех позиций. В каждой позиции может стоять цифра, точнее символ оси, если эта ось есть в этой самой позиции N . N/m , если перпендикуляр этой оси проходит плоскость симметрии. Если оси нет, то ставится единичка. Если перпендикулярно направлению плоскость, то $1/m$. Если ничего нет, то единица. Эти три символа указывают координатные направления. Это так называемый полный или длинный символ группы, который в литературе не используется. В литературе, когда и используется, то не пишут единички и не пишут косой черты, если перпендикулярно плоскости не проходит никакой оси симметрии.

Чем отличаются группы низшей категории? Тем что, там только ось 2, плоскость m и центр инверсии. Группа C_1 , в которой нет ничего кроме торжественного преобразования, это один без черты (и так же обозначается тождественное преобразование в системе Германа-Могена. $C_s=m$. $C_i=\bar{1}$). Это единственный символ группы, в котором явно указывается центр инверсии, в других группах, где есть центр

инверсии, символ уже не указывается. Дальше, чтобы строить символ нужно увидеть как расположены элементы симметрии в пространстве, то есть рисовать графики групп.

В низшей категории три положения соответствуют координатным осям x, y и z. Так как в группах низшей категории нет операции симметрии, которые переводили бы эти координатные оси друг в друга, которые связывали бы их. Поэтому в первом положении ось, которая проходит по направлению x, если она есть, и перпендикулярная плоскость, если она есть тоже. Во втором положение тоже самое по y, в третьем положении по z. В кратком символе группы не указывают отсутствие элементов симметрии по тем или иным координатным направлениям. Группа D_2 содержит 3 координатных направления, по каждому проходит ось 222. Здесь нет различия между длинным и коротким символом.

Для группы C_{2v} такие различия есть: полный символ будет $1/m$, то есть ничего вдоль x, а перпендикулярно ему плоскость. $1/m$ ничего вдоль, а плоскость перпендикулярна. Вдоль z есть плоскость, то есть ось 2. Отсутствие плоскости в перпендикулярном направлении в системе не указывается, для этого нет необходимости. Если теперь взять группу C_{2h} , то полный символ $1, 1, 2/m$. Только вдоль z ось и перпендикулярно ей плоскость. Краткий символ $2/m$. Последняя в низшей категории группа D_{2h} . Её краткий символ mmm .

mmm	112/m=2/m	mm2	222	m	2	1	1	По Г.-М.
D_{2h}	C_{2h}	C_{2v}	D_2	C_s	C_2	C_i	C_1	По Ш.

Рисунок. 2.11. Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Низшая категория

Взяв три плоскости и пользуясь правилами взаимодействия элементов симметрии, мы можем получить все элементы симметрии группы до D_{2h} . Сначала так и было задумано, чтобы в международном символе стояли только те элементы, которые достаточны для построения всей группы, так называемый генератор группы. Но это удалось выдержать не везде. Система точек, связанных операциями симметрии группы, называются орбита.

Группы средней категории в международной системе.

Средняя категория отличается от низшей тем, что поворот вокруг оси 3 и более высокого порядка переставляет или перемешивает перпендикулярные к ней направления. Ось высшего порядка — это особое направление. Особое направление расположено совмещать с осью z. Ось z в группах средней категории пишется вперед на первом месте, перпендикулярно ей будут оси x и y. Если ось z совпадает с осью четвёртого порядка, то направлении XY просто переставляются. Третья позиция — это диагональные элементы.

Группа C_{3v} : по направлению x никакой поворотной оси нет. Тогда 3, 1/m, 1. Больше не нужно никаких обозначений, чтобы задать весь график. Если взять ось четвертого порядка, по ней пересекаются 4 плоскости, и мы можем взять направлении x в разных местах. Тогда будет 4, 1/m, 1/m. Но поворот на 90° переведет x в y , а другая пара плоскостей поворотами на угол кратный 90° в эту пару не переводится. Там просто будет 2 класса элементов симметрии. Тогда второй класс элементов симметрии нужно указать отдельно — это будут диагональные плоскости. Краткий символ 4 mm.

Ось D_{2d} : здесь мы можем совместить координатные направления с осями второго порядка, а диагональными элементами будут плоскости. Но они одно в другое не переводятся, тогда по правилам символ группы D_{2d} в системе Германа-Могена $\bar{4}2m$.

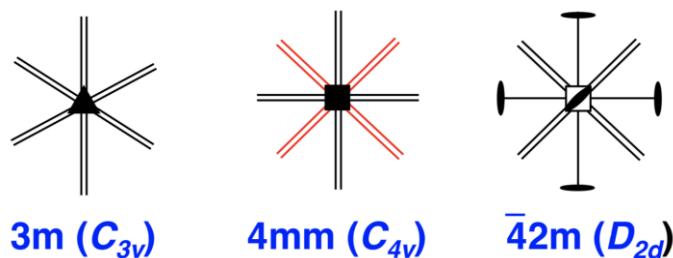


Рисунок. 2.12. Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Средняя категория

Символ группы по Шёнфлису	n	Символ по Герману-Могену	Примеры
C_n	все	N	$C_2=2, C_3=3, C_4=4, \dots, C_\infty=\infty$
S_n	$n=4k$	\bar{N}	$S_4=\bar{4}, S_8=\bar{8}, \dots, S_\infty=\bar{\infty}$
	$n=4k+2$	$\bar{N}/2$	$S_6=\bar{3}, S_{10}=\bar{5}, \dots, S_\infty=\bar{\infty}$
C_{nh}	$n=2k+1$	$(N/m)=(-\bar{N})$	$C_{3h}=6, \dots, C_{\infty h}=S_\infty=\bar{\infty}$
	$n=2k$	N/m	$C_{2h}=2/m, C_{4h}=4/m, \dots, C_{\infty h}=\bar{\infty}$
C_{nv}	$n=2k+1$	Nm	$C_{3v}=3m, C_{5v}=5m, \dots, C_{\infty v}=\infty m$
	$n=2k$	Nmm	$C_{2v}=mm2, C_{4v}=4mm, C_{6v}=6mm, \dots, C_{\infty v}=\infty m$
D_n	$n=2k+1$	$N2$	$D_3=32, D_5=52, \dots, D_\infty=\infty 2$
	$n=2k$	$N22$	$D_2=222, D_4=422, \dots, D_\infty=\infty 2$
D_{nd}	$n=2k+1$	Nm	$D_{3d}=\bar{3}m, D_{5d}=\bar{5}m, \dots$
	$n=2k$	$(2\bar{N})/2m$	$D_{2d}=\bar{4}2m, D_{4d}=\bar{8}2m, \dots$
D_{nh}	$n=2k+1$	$(2\bar{N})/2m$	$D_{3h}=\bar{6}m2, D_{5h}=\bar{10}m2, \dots$
	$n=2k$	N/mmm	$D_{4h}=4/mmm, D_{6h}=6/mmm, \dots$

Рисунок. 2.13. Семейства точечных групп средней категории симметрии в обозначениях по Шенфлису и по Герману-Могену

Группы высшей категории и группы Кюри в международной системе.

Высшая категория симметрии отличается тем, что по телесной диагонали, проходящей через систему координат x , y , z , проходит всегда ось третьего порядка, которая переставляет координатное направление. То есть, здесь направления x , y и z эквивалентны, поэтому они все записываются в начало. Символ на второй позиции диагональ октанта, то есть 3 или $\bar{3}$. Дальше дополнительные элементы, если они останутся. Октаэдр: $4/m$, $\bar{3}$, $2/m$. Следующая особенность: краткий символ выглядит по-другому m $\bar{3}$.

Таблица, которая переводит группы по Герману-Могену в группы по Шёнфлису и наоборот (см.Рисунок.2.14.)

Герман-Моген	Шёнфлис
23	T
$m\bar{3}$	T_h
$\bar{4}3m$	T_d
432	O
$m\bar{3}m$	O_h
235	I
$M\bar{3}\bar{5}$	I_h

Рис 2.14. Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Высшая категория

Как нарисовать график групп высшей категории, где элементы расположены наклонно? Для этого используют стереографическую проекцию. Описываем шар/сферу вокруг наклонно выходящих осей или наклонно проходящих элементов симметрии. Дальше все точки выхода элементов симметрии на поверхность сферы соединяются с нижним полюсом. Это нужно только для групп высшей категории. Для групп средней категории прямая проекция содержит всю информацию.

В группе D_{6h} для гексагональной призмы есть ось шестого порядка, перпендикулярная ей плоскость, ставим в центре круга шестиугольник. Оказывается, нам не нужны никакие наклонные проекции.

Если есть наклон на элементы, то тут будет иначе. Например, наклон проходит плоскость, мы соединяем южный полюс с точками на этой самой плоскости, и эти точки образуют дугу. То есть, стереографическая проекция наклонно расположенной плоскости - это дуга на круге. Наклонно расположенная ось соединяет точку выхода оси с южным полюсом, получаем точку, и пометим ее символом оси. То есть наклонно расположенная ось - это символ, лежащий внутри круга (см.Рисунок.2.15).

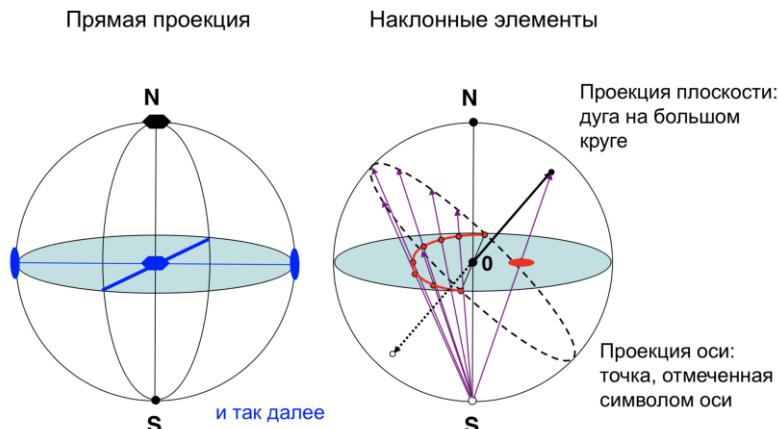


Рисунок. 2.15. Стереографическая проекция

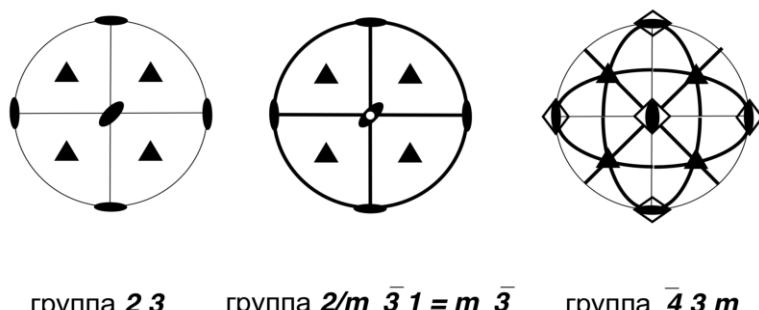


Рисунок. 2.16. Семейство тетраэдра: T (23), T_h ($m\bar{3}$), T_d ($\bar{4}3m$)

Если делать прямую проекцию перпендикулярно на плоскость рисунка всех наклонных элементов, то картинка будет скошена. В стереографической проекции группа T (23) — это круг, две перпендикулярные оси второго порядка, третья им же перпендикулярна. Оси третьего порядка будут выходить в центрах. Группа T_h — это группа, которая получается, если к группе 23 добавить центр инверсии. От взаимодействия со осями второго порядка возникнут плоскости перпендикулярные этим осям.

Группы симметрий тетраэдра — это значит вместо осей второго порядка будут проходить оси инверсионные $\bar{4}$, которые содержат оси второго порядка, и добавится плоскости. Если мы отпилим у октаэдра одну вершину, то ось четвертого порядка от этого не пострадает, а все остальные элементы симметрии пропадут. Группа симметрии C_4 . Если отпишем все вершины, то получится фигура, которая называется усеченный октаэдр. Если отсечь вершины так, чтобы плоскости отсекающей пересекались на середине ребер, то возникнет фигура, которая называется кубооктаэдр. Если возьмем куб и добавляем дополнительные вершины, которые называются шапками, получается куб с шестью шапками. Это хексакэпьюб. Если шапки добавлять строго над центрами квадратной грани, то симметрия не пострадает, она тетраэдрическая. Получается здесь

боковая поверхность тригональной пирамиды над каждой гранью, и здесь получается два треугольника. Но можно так выбрать вершины, чтобы изогнутый ромб превратился в плоский. Это будет уже другой полиэдр. Это ромбододекаэдр. Он показывает окружение атома металла в структуре α -железа.

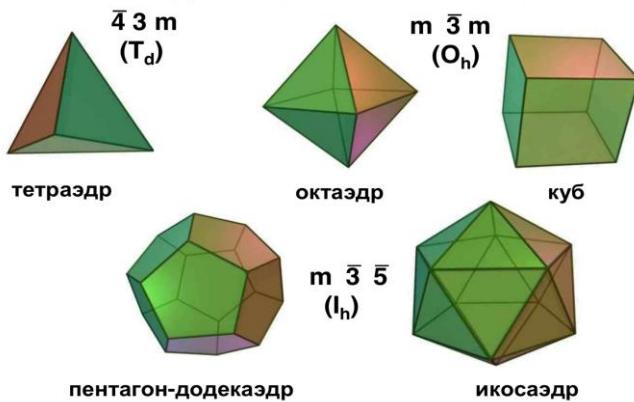


Рисунок. 2.17. Точечные группы правильных многогранников.

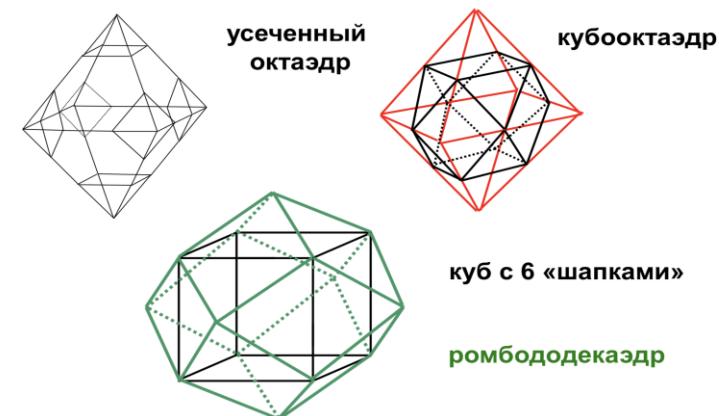


Рисунок. 2.18. Важные полиэдры симметрии.

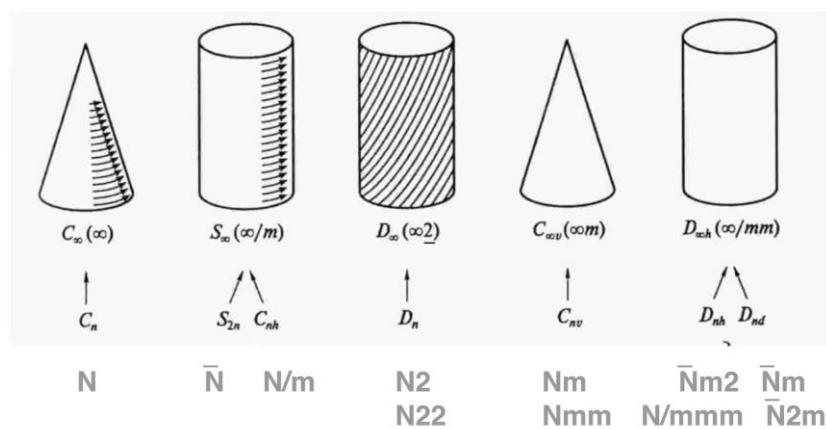


Рисунок. 2.19. Обозначение групп Кюри по международной системе.

По тем же самим правилам обозначаются группы Кюри, то есть предельные группы бесконечного порядка. В них сходятся семейства групп. Например, в группу неподвижного цилиндра сходятся целых четыре семейства групп, потому что, если переходить от системы Шёнфлиса в Германа-Могена, то разных видов обозначений почти вдвое больше. Только для семейства C_n нет двух видов обозначений. Группа всех поворотов сферы обозначается $K: \infty\infty$; $K_h : \infty/m\infty$ (см. Рисунок 2.19).

Орбита точечной группы и ее кратность.

Орбита точечной группы — это система точек, которые переводятся одна в другую операциями симметрии данной группы. Группа C_{2v} — это две взаимно перпендикулярные плоскости и ось, проходящая по линии их пересечения. Если мы возьмем точку, не лежащую ни на каком элементе симметрии, то отражением поворота мы получим 4 точки. Для обозначения орбиты указывают симметрию положения точки. Если точка не лежит ни на каком элементе симметрии, то эта система положения один без черты. Кратность позиции — это число точек в орбите. Систему точек в орбите в кристаллографии часто называют позиция. Позиция 1 без черты, её кратность 4. Если мы возьмем точку на плоскости, то всеми операциями симметрии она переведется в пару точек. Это значит будет орбита симметрии положения m . В такой орбите только две точки. Если мы берем точки на другой плоскости, тогда получаем то же самое. Где точка расположена на плоскости тоже не существенно до тех пор, пока мы не выберем точку, лежащую прямо на пересечении плоскостей. То есть, пересечение плоскостей — это ось второго порядка, значит, все операции симметрии группы C_{2v} будут оставлять эту точку на месте. Значит будет орбита с единственной точкой. Орбита, потому что, если мы возьмем группу по Шёнфлису это C_∞ (по Герману-Могену бесконечность) это все повороты вокруг оси бесконечного порядка. Теорема Лагранжа: порядок подгруппы в целое число раз меньше порядка группы или порядок группы. Если мы записываем кратность орбиты символом группы, то кратность орбита равна частному произведению порядка группы на порядок группы, показывающий положение точки. Общее положение — это положение, когда точка не лежит ни на каком элементе.

Через центр квадрата проходит ось порядка 4 и еще будут проходить 4 плоскости. В этой самой фигуре можно выбрать кусочек, который действием всех остальных элементов симметрии переводится во всю фигуру. Это и есть симметрично независимая область фигуры. Получим $4mm$. Площадь $1/8$. Прямоугольник можем двумя плоскостями разрезать на четыре четвертушки (группа $mm2$). Симметрически независимая область по площади равна четверти фигуры. Ромб тоже будет независимая четвертая часть фигуры. Параллелограмм: любая линия, разделяющая его на две равные половинки выделяет симметрически независимую часть фигуры.

Лекция 3. Кристаллические решетки.

Операции симметрии, из которых состоят точечные группы, то есть собственные и несобственные вращения, это не все возможные операции симметрии. Примером такого объекта может быть кристалл. Кристалл можно считать бесконечным повторением элементраной ячейки. Эти бесконечные периодические структуры тоже обладают симметрией. Но эту симметрию задают группы, с которыми раньше еще не сталкивались. Такие группы называются пространственными, потому что кристалл – это структура в пространстве.

Бордюр.

Если мы возьмем повторяющиеся фигурки, выстроенные в бесконечную линию, то получающийся орнамент будет называться бордюром. Сдвинув на расстояние между соседними фигурками весь узор, мы добьемся самосовмещения (см.Рисунок.3.1). То есть, это новая операция симметрии - сдвиг самосовмещением.

Химический пример бордюра - это цепь полимера. Элементарная ячейка полиэтилена состоит из двух метиленовых фрагментов, потому что каждый фрагмент лежащий на границе ячейки принадлежит двум ячейкам сразу. Посмотрим только на углеродную цепочку, можем заметить, что сдвигом на вектор мы добьемся самосовмещения цепочки. Но есть и другие элементы симметрии. Например, если цепочка плоская, то плоскость плоской фигуры является элементом симметрии. Каждое метиленовое звено мы можем разрезать плоскостью и, если цепочка бесконечна, то отражение в этой плоскости тоже переведет всю ее в саму себя (см.Рисунок. 3.1).

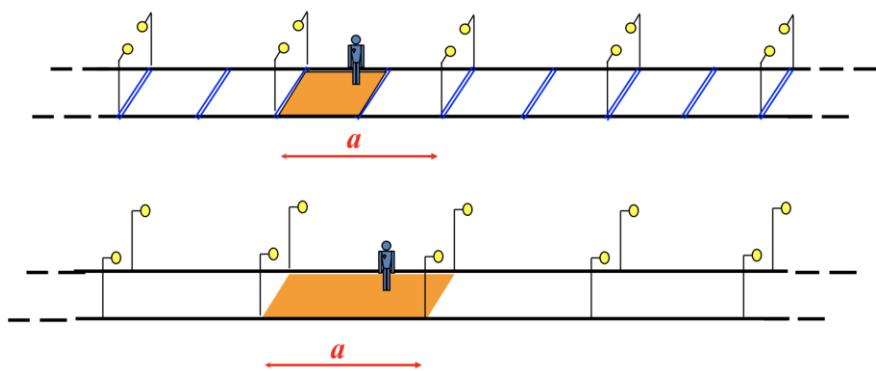


Рисунок. 3.1. Трансляционная симметрия.

То есть, на середине связи углерод-углерод будут проходить оси второго порядка перпендикулярные цепочке и взаимодействия оси второго порядка перпендикулярной плоскости породит центр инверсии. То есть, мы имеем более сложный пример

периодической структуры, у которого, кроме сдвигов самосовмещения, есть ещё другие операции симметрии. В бесконечной периодической структуре обязательно возможны сдвиги совмещением. Простейший сдвиг на одно расстояние между соседями элементарными звеньями или фигурками. Все такие сдвиги будут операциями симметрии. Кроме того, для некоторых периодических фигур, кроме сдвигов, нет никаких других операций симметрии.

Трансляционная симметрия. Операция трансляции.

Возьмем бесконечную цепочку из положенных на прямую линию двухатомных гетероядерных молекул. Если цепочка бесконечна, и мы сдвинем на расстояние равное расстоянию между двумя повторяющимися фрагментами, у нас будет самосовмещение (см.Рисунок.3.2). Других операций симметрий нет, кроме бесконечного числа сдвигов, потому что сдвиги возможны в одну сторону. Но можно сдвигать и в обратную сторону. Это будет сдвиг на минус n элементарного звена. Можно совсем не сдвигать, тогда это тождественные преобразования. Другими словами, все сдвиги такой бесконечной периодической структуры образуют группу.

Эта группа устроена как группа целых чисел операции сложения. В данной группе целых чисел этих самых целых чисел бесконечно много. Оказывается, что сдвиги бесконечной периодической цепочки образуют такую же изоморфную группу. Сдвиг бесконечной фигуры, приводящий к ее самосовмещению, в кристаллографии называется трансляцией. Эта операция - операция симметрии. Она приводит к тому, что набор всех этих самых операций образуют группу. Если мы обозначим вектор длин как A , будут все сдвиги на nA , где n положительное или отрицательное число. Такая группа в кристаллографии имеет специальное название $t1$. Трансляцию ещё иногда называют параллельным переносом.

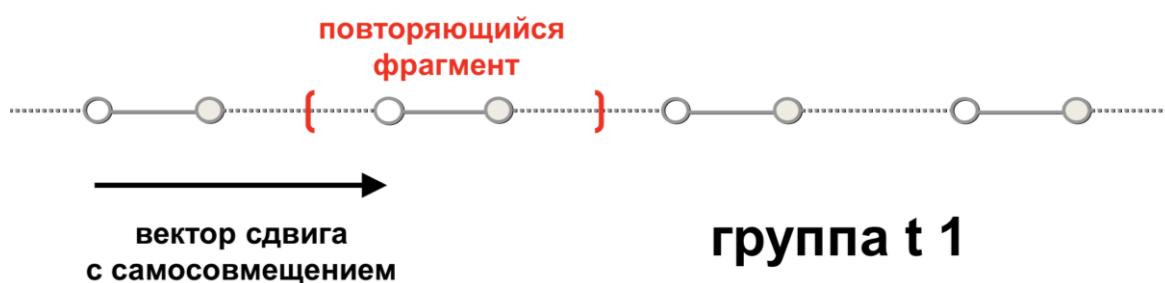


Рисунок. 3.2. Трансляционная симметрия кристалла.

Если мы рассматриваем такую цепочку, как модель одномерного кристалла, то можно придумать другие модели одномерного кристалла, у которого будут уже операции точечной симметрии. Сделаем такую же бесконечную цепочку, но из двух двухатомных молекул (см.Рисунок.3.3). Понятно, что здесь возможны такие же сдвиги

самосовмещением, если расстояние между соседними молекулами везде строго одинаково. Кроме того, инвертируя эту бесконечную цепь в точке в середине связи между двумя молекулами или в середине отрезка между двумя соседними молекулами, мы тоже добьемся самосовмещения. Можно посмотреть период повторяемости от середины одной молекулы до середины другой молекулы. Центр инверсии будет лежать на середине отрезка между двумя молекулами и на краях ячейки, то есть два центра инверсии на элементарное звено.

Итак, есть еще один вариант группы симметрии одномерного повторяющегося узора, в котором уже есть центр инверсии. На самом деле, в одном измерении есть только две эти группы трансляции и больше ничего.

бесконечная цепочка (N_2) $_{\infty}$



Рисунок. 3.3. Точечная симметрия: центры инверсии.

Симметрию конечных фигур задают точечные группы G , которые состоят из закрытых операций симметрий. Бесконечные периодические структуры тоже имеет симметрию. Группы операции симметрий таких структур называются пространственными группами. В них могут входить как закрытые, так и открытые операции симметрии. Открытые операции симметрии включают параллельный перенос, то есть трансляцию или какую-то целую часть трансляции. У всякой пространственной группы есть подгруппа: точечная группа, ну или хотя бы тривиальная группа, состоящая только из тождественного преобразования, и подгруппа трансляции.

У цепочки из двухатомных молекул есть и трансляция, и центры инверсии. Значит, если в группу входят и инверсия, и трансляции, то набор трансляций будет образовывать подгруппу. Для более сложных групп симметрии, например, кристаллов это тоже так.

Подгруппы трансляции, кристаллический класс.

Итак, совокупность всех операций симметрий трехмерного кристалла называется пространственной группой. Эта пространственная группа обязательно содержит трансляции и совокупность всех трансляций, входящих в пространственную группу кристалла, называется подгруппой трансляций. Кроме того, кристаллы обладают закрытыми операциями симметрии. Эти закрытые операции симметрии образуют точечную группу кристалла. Этих точечных групп не бесконечно много. Их всего 32 штуки. В трехмерном пространстве они называются кристаллическими классами.

Решетка, голоэдрическая группа.

Орбита группы трансляции называется решеткой. Возьмем на плоскости экрана две неколлинеарные, то есть непараллельные, трансляции. Обозначим одну a_1 , возьмем точку и подействуем. Значит эта трансляция действия и в одну, и в другую сторону образует бесконечный ряд точек. Такой ряд называется узловым рядом в кристаллографии, потому что каждая точка называется узел (см.Рисунок.3.4). Возьмем другую трансляцию a_2 и, действуя уже на имеющейся узловой ряд, эта трансляция перенесёт его выше, выше, а потом ниже. Грубо говоря, заполнит всю плоскость таким бесконечным набором точек, которые будут орбитой группы, состоящей из всех возможных сдвигов на трансляции a_1 и a_2 умноженные каждое на свою целочисленную картину. Довольно часто точки соединяют, но это необязательно. Точка в узловом ряде называется узел.

У каждой решетки мы можем увидеть, что группы симметрий решетки будут включать трансляции, но кроме того, мы можем в каждой такой точке инвертировать решетку. И это тоже будет самосовмещением. То есть, орбита, если построить её из точек, и решетка будет обладать более высокой симметрией, чем породившие её группы трансляций. Опять группа трансляции будет здесь подгруппой. У каждого узла в решетке будет собственный набор операций симметрии, которые переводят всю решетку саму в себя. Они образуют голоэдрическую группу симметрии.

Решетки могут быть немножко разными, то есть относиться к разным типам, но в каждой решетке будет свой набор операций симметрий узла, своя голоэдрическая группа. И все кристаллографические группы, все кристаллические классы — это голоэдрические группы со всеми подгруппами.

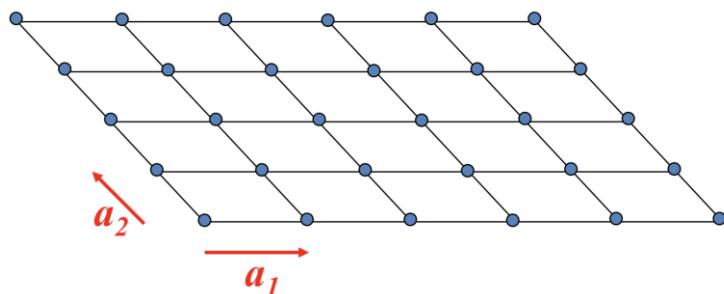


Рисунок. 3.4. Решетка.

Все решетки, у которых узел имеет одну и ту же симметрию, образуют так называемую сингонию. Все решетки, принадлежащие к одной сингонии и при этом связанные непрерывными деформациями относятся к типу Браве. Решетка, относящаяся к данному типу Браве, параметры которой для нас несущественны, называется решеткой Браве. Это утверждение очень важное, потому что в трехмерных кристаллах 7 сингоний, но 14 типов Браве.

Примеры двумерных кристаллических структур.

Поверхность монокристалла, как правило, отличается по структуре от внутренности кристалла, на поверхности происходит перестройка, реконструкция поверхности. У кристаллического кремния, кристалл которого вообще устроен довольно просто, непростая поверхность. Но на этой поверхности можно выделить элементарную ячейку, и всю поверхность получить сдвигами этой самой ячейки на целое число трансляций. А внутри нее будет довольно много атомов кремния и схваченных из воздуха атомов кислорода.

Итак, параметры элементарной ячейки двумерного кристалла имеют элементарные ячейки в форме параллелограмма (см.Рисунок.3.5).

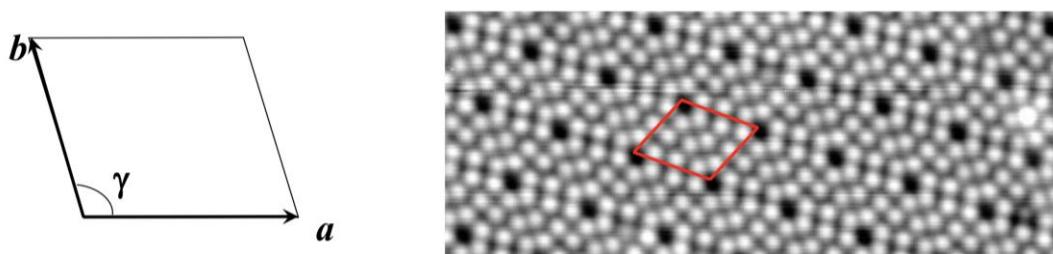


Рисунок. 3.5. Элементарная ячейка двумерного кристалла.

Узловые ряды двумерной решетки.

Существуют и другие двумерные бесконечные периодические структуры, но они не бесконечны. Например, пленка мыла на поверхности воды.

В двумерной решетке можно выделить линии, на которых лежат узлы. Эти линии называются узловыми рядами. То есть, если мы возьмем два узла и проведем через них линию, то на этой линии будет лежать бесконечное число узлов. Элементарная ячейка такой решетки представлена на Рисунок. 3.6. В каждом узле двумерной сетки, то есть двумерной решетке, также содержится центр инверсии. Но для плоских сеток центр инверсии обычно не рисуют.

Провести ось второго порядка мы можем только, находясь в трехмерном пространстве. В кристаллографии, если мы рассматриваем инверсию в двумерном кристалле или в плоской сетке, то эту инверсию изображают как ось второго порядка перпендикулярную плоскости рисунка. Все решетки более высокой размерности наследуют все свойства решеток содержащихся в них подрешеток более низкой размерности.

Решетка одномерная - это узловой ряд. Двумерная решетка - это плоская сетка. Если в узловом ряде в каждом узле есть операция инверсии, то это будет и в плоской сетке, и в трехмерной решетке, и в четырёхмерной. Любая решетка центросимметрична.

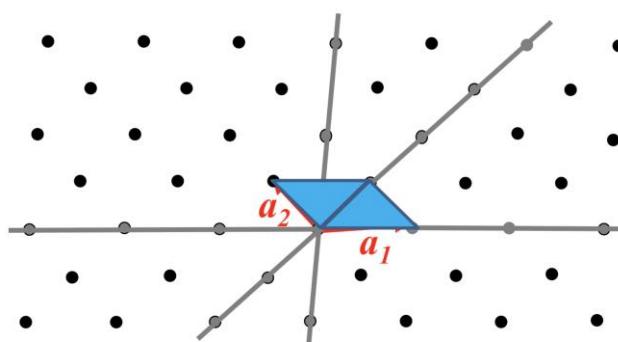


Рисунок. 3.6. Узловые ряды в 2D-решетке.

Закрытые операции симметрии в кристалле.

Выберем в двумерной решетке узловой ряд такой, чтобы расстояние между соседними узлами было наименьшим из всех возможных. Если существует минимальная трансляция, то и порядок поворотной оси может быть не любой. Пусть через точку О перпендикулярной плоскости сетки проходят поворотная ось. В плоской сетке поворот является поворотом вокруг точки, но мы эту точку изображаем осью. При чем поворот вокруг этой оси на угол ϕ является самосовмещением. Произвели этот поворот, тогда получился второй узловой ряд с точно таким же расстоянием между двумя соседними узлами. Значит стороны ОВ и ОА треугольника одинаковы. Треугольник такой равнобедренный, в сторона АВ равна этим двум сторонам или больше, потому что по построению трансляция А наименьшая. В равностороннем треугольнике все углы 60° . Если вторая сторона больше, то и угол АОВ больше. Таким образом, угол поворота вокруг оси симметрии не может быть меньше 60° . Таким образом, порядок поворотной может быть больше 6. Это оси 2, 3, 4 и 6 порядков (см.Рисунок.3.7).

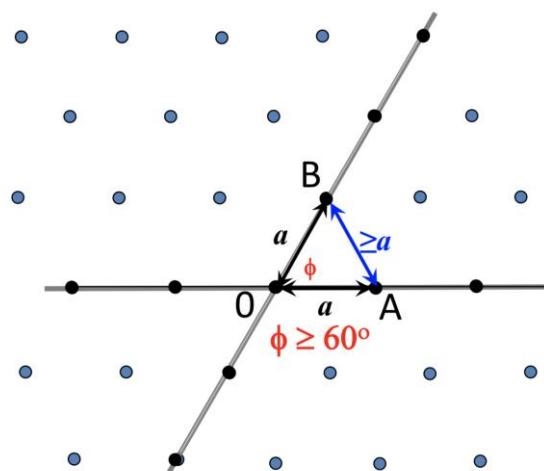


Рисунок. 3.7. Закрытые операции симметрии в кристалле

Узловой ряд бесконечен в обе стороны. Попробуем построить узловой ряд, у которого через узел проходит поворотная ось 5 порядка (см.Рисунок.3.8).

Два узла будут связаны поворотом в обратную сторону на 36° , а это уже меньше 60° , значит оси 5-ых порядков в кристалле существовать не могут. В трехмерном случае к поворотным осям надо добавить все инверсионные оси.

В плоской сетке возможно отражение относительно линии, в трехмерном случае относительно плоскости, то есть поворотные оси 2, 3, 4, 6 и инверсионные оси $\bar{1}$, центр инверсии m , $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4},\bar{6}$. В принципе, все кристаллографические точечные группы можно было бы построить просто, взяв все данные 10 операций, включая тождественные преобразования и перебрав все их возможные комбинации. Но мы рассмотрим по-иному.

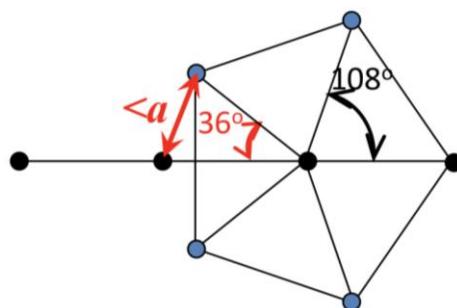


Рисунок. 3.8. Закрытые операции симметрии в кристалле.

Кристаллографические точечные группы называются кристаллическими классами. Еще почему в кристалле нет осей 5 порядка: мы можем заполнить плоскость правильными треугольниками, квадратами без щелей, правильными шестиугольниками, а правильным пятиугольника заполнить не можем. Если угол при вершине 108° и, сложив три правильных пятиугольников, мы получим щель в те же самые 36° (см.Рисунок.3.9).

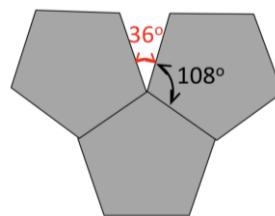


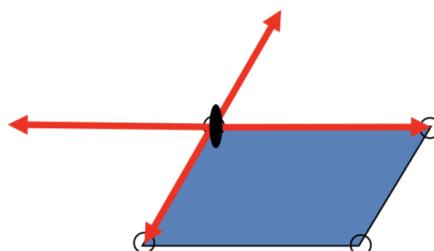
Рисунок. 3.9. Почему в кристалле не может быть осей 5-го порядка

Вывод элементов симметрии. Возьмем наименее симметричную плоскую сетку, у которой параметры элементарной ячейки a и b разные и угол между этими сторонами непрямой. В каждом узле такой сетки будет центр инверсии, который мы изображаем поворотной осью второго порядка. Если эту сетку деформировать так, чтобы угол стал прямым, то через стороны можно провести плоскости. Тогда симметрия узла повысится. Можно сжать эту сетку так, чтобы из прямоугольной элементарной ячейки стала квадратный, тогда симметрия повысится еще больше.

Виды 2D сингоний и решеток Браве.

Симметрию узла воспроизводит координатный крест. Если взять 4 трансляции - это и есть координатный крест. И у координатного креста симметрия такая же, как симметрия узла. То есть, трансляций у каждого узла будет бесконечно много, которые соединяют его с другими узлами решетки, но достаточно этих четырех. Если у наименее симметричной решетки в узле может быть только ось второго порядка, то это симметрия узла 2 и такая решетка называется косоугольной. Пусть мы деформируем сетку до того, что у нас появится плоскость, проходящая через узел. По правилам взаимодействия элементов симметрии, если в плоскости лежит ось второго порядка, то возникнет еще одна плоскость перпендикулярная первой (по пересечению проходит ось второго порядка). Симметрия узла $mm2$. У косоугольной решетки параметры a , b и угол γ могут быть любыми. Со строгой математической точки зрения это означает, что угол γ не равен 90° , потому что, если мы бросаем точку на числовую ось, вероятность того, что точка попадет в строго определенное значение строго равна нулю. Другое дело, что дифракционные методы могут давать значения углов близкие к 90° в пределах чувствительности методов в пределах ошибки.

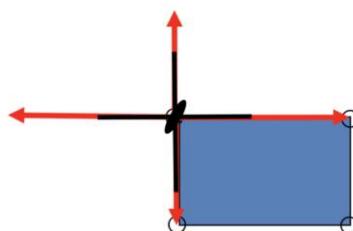
Решетка, у которой узлы расположены только в вершинах элементарной ячейки называется примитивной. В двумерном случае ее обозначают маленькой буквой p (см. Рисунок.3.10).



косоугольная $p2$
 a, b, γ – любые

Рисунок. 3.10. Косоугольная решетка.

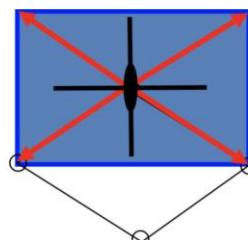
Если мы деформировали сетку так, чтобы она стала прямоугольной, а элементарная ячейка ее прямоугольник, тогда симметрия узла повысилась. Соответственно, получили прямоугольную решетку, у которой параметры a и b любые. Это значит, что они не равны друг другу с математической точки зрения. Но угол между ними 90° (см.Рисунок.3.11). Но оказывается, мы можем построить и другую решетку, у которой элементарная ячейка имеет другую форму, но узел будет иметь ту же самую симметрию. Если взять такую решетку, у которой элементарные ячейки имеют форму ромба. Через каждый узел будет проходить тот же комплекс элементов симметрии $mm2$.



прямоугольная $pmm2$
 $a \neq b$ – любые, $\gamma = 90^\circ$

Рисунок. 3.11. Прямоугольная решетка.

Есть две решетки, которые имеют разную форму, но одинаковые симметрию решетки. У одной сетки элементарная ячейка – прямоугольник, у другой – ромб. Можно свести эти две решетки к одной, а именно к решетке имеющей одну и ту же форму элементарной ячейки. Для этого достаточно перейти к трансляциям a' и b' в решетке с элементарной ячейке форме ромба, получим прямоугольную элементарную ячейку, но только в ней узлы будут и в вершинах, и в центре ячейки. На самом деле, то же самое можно сделать и с прямоугольной решеткой: выбрать в ней центрированную ячейку в форме ромба. Но по соглашению переходят к прямоугольной ячейке, что удобней. Тогда решетка, у которой ячейка прямоугольная и все узлы только в вершинах, называется примитивной, а симметрию узла в ней $pmm2$. Тогда как решетку, у которой узлы есть внутри ячейки, называется центрированный и обозначается буквой маленькой с.



$a' = a - b$, $b' = a + b$, $\gamma = 90^\circ$
прямоугольная $ctm2$
 $a = b$, γ – любой

Рисунок. 3.12. Прямоугольная решетка.

Есть еще два возможных случая, когда мы так деформировали прямоугольник, что получился квадрат, и это тетрагональная сетка. Симметрия узла $p4mm$. Можем так деформировать ромб, что угол γ станет равен 120° , тогда симметрия узла $6mm$, а решетка будет гексагональной.

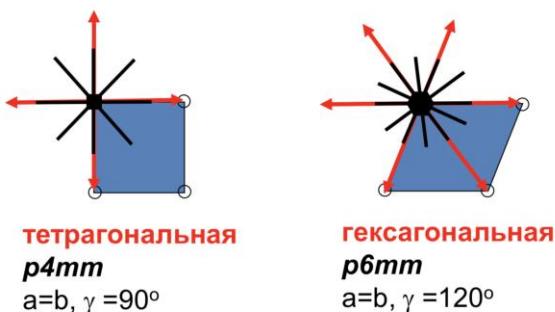


Рисунок. 3.13. Тетрагональная и гексагональная решетки.

Мы не можем непрерывными деформациями перевести ромб в прямоугольник, не изменяя симметрию фигуры. Если мы сделаем в ромбической решетке угол 90° , то ромб превратиться в квадрат, а симметрия повысится. Если мы непрерывными деформациями будем сжимать прямоугольник, чтобы получился квадрат, и дальше его деформировать, опять же симметрия повысится. Вот это и есть тип Браве (то есть решетки, которые могут переводиться одна в другую непрерывными деформациями).

В плоских сетках есть 4 сингонии и 5 решеток Браве:

Сингония	Голоэдрич. группа	Подгруппы	Типы решетки
косоугольная	2	1	p
прямоугольная	mm2	M	p, c
тетрагональная	4mm	4	P
гексагональная	6mm	6,3m,3	P

Рисунок. 3.14. 4 сингонии и 5 решеток Браве.

Симметрия кристалла зависит не только от симметрии решетки, но и от того что, чем эта решетка начинена.

Элементарные ячейки трехмерных решеток.

Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед повторяемости. Его ребра a , b и c положено выбирать так, чтобы b не меньше a , c не меньше b . То есть, длина ребер от a к c возрастала. Угол α лежит напротив ребра a , угол β напротив ребра b , угол γ напротив ребра c . Кроме примитивной решетки могут быть еще такие решетки, у которых узлы расположены в центре грани или в центре объема. То есть, существуют элементарные ячейки, в которых узлы находятся в центре двух противоположных граней (2 из 6). Такие решетки называются бокоцентрированными. И обозначаются заглавными буквами A, B или C в зависимости от того, какой бок центрирован. Если центрированные

граница противолежит ребру a , то эта решетка обозначается заглавной буквой А. Если центрированные грани противолежат ребру b , то эта решетка В.

Если мы считаем, что у ячейки есть основание, тогда бокоцентрированную ячейку могут называть что базоцентрированной. Ячейка объемноцентрированная, у которой узел в центре объема, называется I. Решетка, у которой центрированы все шесть граней, обозначается F и называется гранецентрированной.

Решетки с нечетным числом граней не бывает, потому что трансляцией этот узел перенесется на противоположную грань, то есть из решетки с центрированной одной гранью получится бокоцентрированная. Если центрированы четыре грани, то такая решетка приводится к гранецентрированной. Мы знаем, что между каждой парой узлов есть трансляция. Более того у каждого узла решетки один и тот же набор трансляций бесконечный, но если какой-то узел имеет конкретную трансляцию, то и все другие узлы такую же трансляцию будут иметь (см. Рисунок.3.15).

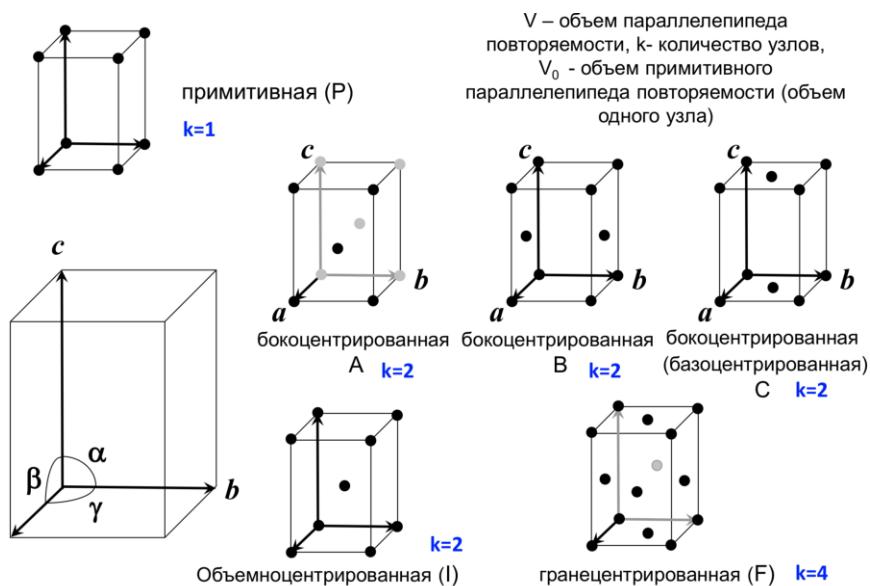


Рисунок. 3.15. Примитивные и непримитивные элементарные ячейки в трехмерных решетках.

Итак, решетка, у которой в элементарной ячейке центрированы четыре грани приводится к гранецентрированной, у которой центрированы шесть граней. Они сильно ограничивают набор возможных центрировок и набор решеток Браве в трехмерном кристалле (всего их 14 штук).

Вывод 3D сингоний и решеток Браве, их виды и кристаллические классы.

Координатный крест состоит из 6 трансляций. Наименьшая симметрия узла $\bar{1}$. Элементарная ячейка такой решетки называется триклинической. Пусть мы деформируем эту

решетку так, чтобы у нас появился еще хотя бы один элемент симметрии второго порядка, чтобы чуть-чуть повысить симметрию. Это может быть ось второго порядка или может быть плоскость. В том и в другом случае взаимодействие центров, которые есть в узлах в появившемся элементе симметрии второго порядка даст одну и туже комбинацию $2/m$. Кристалл с такой голоэдрической группой и такой симметрией узла называется моноклинным. Если мы еще будем повышать симметрию дальше, деформируя координатный крест, и добьемся того, чтобы появился еще какой-нибудь элемент симметрии второго порядка, то по взаимодействию элементов симметрии мы получим группу D_{2h} или mmm . Решетка с такой симметрией узла относится к орторомбической сингонии. Дело в том, что мы не можем добавлять элементы симметрии произвольно.

Элементы симметрии взаимодействуют друг с другом. Повысшая симметрию узла низшей категории, получим 3 сингонии: триклиновая, моноклинная и орторомбическую. Все свойства узловых рядов и плоских сеток сохраняется в трехмерных решетках. Значит любое сечение трехмерной решетки через узлы - это будут плоские сетки со всеми ее свойствами. Центрированной может быть только плоская сетка, у которой элементарная ячейка – прямоугольник. В плоских сетках через узел могут проходить оси 4 и 6 порядков. Тогда получается, что в трехмерных решетках оси высшего порядка лежат на пересечении плоскостей. И это дает три возможных комплекса $3m$, $4mm$, $6mm$. Нельзя собрать трехмерный кристалл из одинаковых сеток, но произвольно развернутых друг относительно друга, потому что у каждого узла есть один и тот же набор операций симметрии. Тогда все существующие трансляции действуя на узел дадут лишние узлы. Таким образом, возможно только два вида расположения сеток: 1) узел над узлом и 2) узел над центром ячейки соседней сетки

Это дает 4 варианта тетрагональная примитивная, тетрагональная центрированная, гексагональная и тригональная решетка. В каждом узле есть центр. Если мы добавим центр инверсии, то возникнет плоскость перпендикулярная оси четвертого порядка и взаимодействия этих горизонтальных плоскостей с вертикальными дадут ось второго порядка. Получится $4mm$ + центр инверсии $4/mmm$. То есть для средней категории симметрии будет еще три голоэдрических группы: это три с чертой m , $4/mmm$, $6/mmm$

Сингонии: тригональная, тетрагональная и гексагональная. Если мы возьмем тетрагональную сингонию, у которой элементарная ячейка имеет форму тетрагональной призмы, и сожмём эту решетку так, чтобы у призмы боковая сторона стала по длине равна основанию, то мы получим куб, симметрия узла при этом повысится. Это седьмая и последняя сингония кубическая. Выпишем все голоэдрические группы и соответствующие сингонии: триклиновая $\bar{1}$, моноклинная $2/m$, орторомбическая mmn , тетрагональная $4/mmm$, тригональная $\bar{3}/m$, гексагональная: $6/mmm$, кубическая: $m\bar{3}m$. В каждой такой сингонии будет примитивная решетка. В триклиновой сингонии, в которой

параметры разные и сечение параллелограмм, центрировки быть не может. У прямого параллелепипеда два основания параллелограммы, а боковые грани прямоугольники, значит центрированным быть могут только боковые грани. По правилам выбираются боковые грани, противолежащие ребру С. В орторомбической сингонии элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда. В общем у него много разных сечений, которые все будут иметь форму прямоугольников. Поэтому в такой сингонии возможны бокоцентрированные, объемноцентрированные, гранецентрированные. При повышении симметрии число возможных вариантов уменьшается. Только 14 решеток Браве относятся к сингониям в трехмерном случае (см.Рисунок. 3.16).

Сингония	Голоэдрич. группа	Подгруппы	Параметры ячейки	Решетки Браве
Триклинная	$\bar{1}$	1	a,b,c, α,β,γ – произвольные	P
Моноклинная	2/m	2,m	a,b,c – любые, $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$	P,C(A)
Орторомбическая	mmm	mm2,222	a,b,c – любые $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,A(B,C),I,F
Тетрагональная	4/mmm	4, $\bar{4}$,4/m,4mm, 422,42m	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I
Тригональная	$\bar{3}m$	3, $\bar{3}$,3m,32	a=b=c, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	P(или гексагон R)
Гексагональная	6/mmm	6, $\bar{6}$,6/m,6mm, 622, $\bar{6}m2$	a=b=c $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	P
Кубическая	$m\bar{3}m$	23,m, $\bar{3}$, $\bar{4}3m$,432	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I,F

Рисунок. 3.16. Сингонии и решетки Браве в трехмерном случае.

Просуммируем и выпишем все 32 кристаллических класса: 3D: 7 сингоний, 14 решеток Браве 32 кристаллографических класса (см.Рисунок.3.17).

поворотные оси (1), 2, 3, 4, 6
инверсионные оси $\bar{1}$, ($\bar{2}$ =)m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$

1	$\bar{1}$
2 m	2/m
mm2 222	mmm
3 3m 32	$\bar{3}m$
4 $\bar{4}$ 4mm 422 $\bar{4}2m$	4/m 4/mmm
6 $\bar{6}$ 6mm 622 $\bar{6}m2$	6/m 6/mmm
23	$m\bar{3}m$

нецентросимметричные 11 классов Лауз
(центросимметричные)

Рисунок. 3.17. 32 кристаллографических класса.

Лекция 4. Кристаллические элементы симметрии.

14 решеток Браве, которые задают 14 наборов трансляций, которые представляют кристалл, как бесконечную периодическую структуру: триклинная сингония, моноклинная примитивная и центрированная, орторомбическая сингония, тетрагональная примитивная и объемноцентрированная, тригональная (приводится к гексагональным осям в ромбоэдрическую решетку), примитивная гексагональная, кубические.

История Е.С. Федорова. Федоровские группы.

Совокупность всех операций симметрии кристалла называется его пространственной группой. В большинстве кристаллов атомы расположены произвольно в общем положении. И каждая элементарная ячейка переносится в такие же ячейки набором трансляции кристалла. Точечная группа кристалла называется кристаллическим классом. Для того, чтобы обозначить все элементы симметрии кристалла следует указать, во-первых, его решетку, а во-вторых главные элементы симметрии, которые порождают все остальные.

Пространственная группы в российской литературе часто называют федоровскими. Симметрия правильных систем фигур вышла в 1892 году Шёнфлис и Федоров параллельно выводили устройство всех 230 пространственных групп. Ф.гр. = федоровская группа (в статьях такое сокращение встречается).

Обозначение пространственных групп в международной системе.

По международной системе символ пространственной группы состоит из четырех позиций (точечной группы из трех). Первая позиция обозначается заглавной латинской буквой – это тип кристаллической решетки.

P- примитивная

A (B,C) - бокоцентрированная

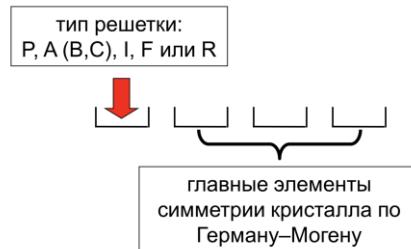
I - объемноцентрированная

F - границентрированная

R – ромбоэдрическая приведенная к гексагональной массе

Остальные три позиции занимают главные элементы симметрии кристалла в символике Германа-Могена. В отличие от точечных групп эти главные элементы симметрии кристалла могут не быть закрытыми элементами, но все они будут кристаллографическими. Их число конечно, поэтому и число пространственных групп

тоже конечно. Например, у моноклинной сингонии есть такая пространственная группа, в которой по оси моноклинности проходит ось второго порядка и больше нет ничего. Полный символ $P121$, а краткий символ $P2$.



например: $P \ 1 \ 2 \ 1 = P2$
 $C \ 2/m \ 2/m \ 2/m = Cmmm$

Рисунок. 4.1. Международный символ пространственной группы.

Если в орторомбической сингонии у кристалла бокоцентрированная решетка с и во всех узлах симметрия $2/m$, то её следует указать по правилам международного союза $c2/m \ 2/m \ 2/m$ или краткий символ $cmmm$.

Карбамид или мочевина обладают симметрией как у молекулы воды. Но, когда эти молекул объединены в кристалл, то оказывается этот кристалл становится тетрагональным. Плоскости молекул вдоль оси карбонильной группы проектируются на основания тетрагональной призмы следующим образом (см.Рисунок.4.2). Красные кружочки означают, что молекула перевернута. Если кристалл надстроить, то можно увидеть набор повторяющихся осей 4 и 2 порядков, в котором сама элементарная ячейка.

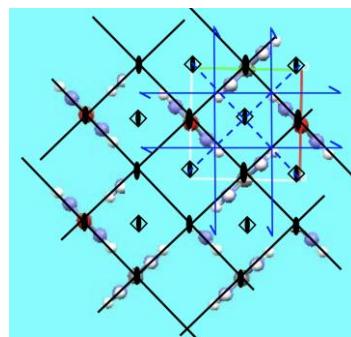


Рисунок. 4.2. Карбамид.

Примеры обозначения пространственных групп. Графики пространственных групп.

В пространственной группе много разных элементов симметрии, но на элементарную ячейку их приходится конечное число. Такие группы в математике

называются конечно порожденными, их график группы - это элементы симметрии, привязанные к элементарной ячейке.

Это не все элементы симметрии данной пространственной группы $P\bar{4}2_1m$. Но, если единичку отбросить и забыть про символ решетки, будет $\bar{4}2m$ - это группа $D2d$. Помимо закрытых элементов симметрии здесь есть еще другие. И если весь этот набор элементов симметрии перенести на одну элементарную ячейку, то это и будет график группы. В графике пространственной группы конечное число разных элементов симметрии, которые указаны в символе пространственной группы.

В пространственных группах появляются новые элементы симметрии: плоскости скользящего отражения и винтовые оси. Каждую пространственную группу можно привести к одному из 32 кристаллических классов.

Что надо знать о пространственных группах?

1. Новые элементы симметрии, характерные для таких групп: открытые элементы (плоскости скольжения, винтовые оси)
2. Классификация всех 230 пространственных групп; их связь с 32 кристаллическими классами и 14 решетками Браве
3. Как размещаются элементы симметрии в элементарной ячейке (взаимодействие элементов симметрии с трансляциями)
4. Взаимодействие элементов симметрии, включая открытые, друг с другом.
5. Основные приемы построения графиков групп.

Составные части пространственных групп: открытые операции симметрии.

Ниже перечислены кристаллографические открытые или элементы симметрии, которые включают закрытую операцию симметрии (повороты или отражения) и сдвиг на целую долю трансляции. Эта самая целая доля может быть половиной, третьей, четвертью или одной шестой части.

1. Трансляции решетки (Р – координатные; А, В, С, И, F, R – координатные + «наклонные»)
 2. Закрытые кристаллографические элементы симметрии (1), 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$;
 3. Открытые кристаллографические элементы симметрии («поворот+перенос», «отражение+перенос»)
- а (b, c), n, d, e – плоскости скользящего отражения, 2_1 , 3_1 (3_2), 4 (4_3), 4_2 , 6_1 (6_5), 6_2 (6_4), 6_3 – винтовые оси

Скользящее отражение.

Открытые операции симметрии 3D-кристаллов:

1. Параллельный перенос (translation)
2. Скользящее отражение (glide plane)
3. Винтовое движение (screw axis)

Винтовое движение означает поворот со сдвигом, поворот со сдвигом, при этом поворачивают на целые части угла в 360° . Это повороты кристаллографические, то есть оси имеют порядок два, три, четыре или шесть, но это винтовое движение. В результате поворотов по спирали точки перед переходят одна в другую. Ясно, что такие элементы могут встречаться только в бесконечных фигурах.

Бордюр — это фигуры бесконечные в одном измерении. Возьмем такие фигуры и расположим их через равные промежутки вдоль линии и будем считать, что такой узор бесконечен (см. Рисунок 4.3). Видно, что можно провести линию, относительно которой отражения переводят верхнюю часть бордюра в нижнюю и наоборот. И также видно, что сдвиг на отрезок a перенесет одну часть в другую, а так как вся последовательность бесконечна, то будет самосовмещение. То есть, у бордюра есть трансляционная симметрия.

Бордюр — это двумерные фигуры периодические в одном измерении, поэтому как положено для двумерной фигуры, отражения в линии изображаем как отражение в плоскости перпендикулярной этой фигуре. Более того, если мы рассечем плоскостью ровно на середине отрезка между двумя соседними фигурами эта плоскость тоже будет плоскостью симметрии. И эти плоскости тоже будут взаимодействовать с плоскостью проходящей вдоль бордюра, это тоже будет давать поворотную ось. Такой бесконечный набор образуют группу симметрий бордюра. Назовем ее G_1 — это все трансляции на целое число сдвигов в этом направлении на положительное, в противоположном направлении на отрицательное.

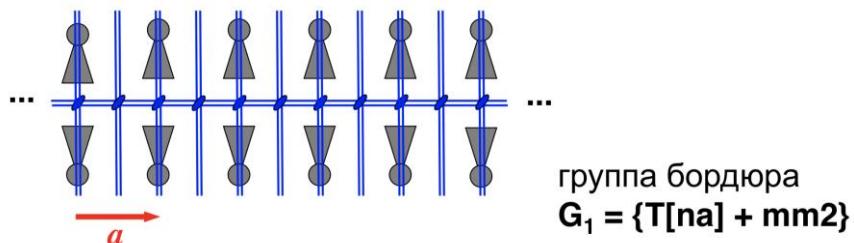


Рисунок. 4.3. Скользящее отражение в бордюрах.

Возьмем тот же самый бордюр и в шахматном порядке удалим половину фигурок. Понятно, что от этого число операций симметрии может только уменьшиться. Но период повторяемости бордюра вдвое больше. Во-вторых, через каждую оставшуюся одиночный фигурку можно провести плоскость. Эта плоскость являясь зеркальной

плоскостью отражения на левую часть бесконечного бордюра перейдет в правую бесконечную часть бордюра самосовмещением. Оси второго порядка здесь тоже есть, но они расположены иначе. Они уже не лежат в плоскостях. Присутствует новый элемент - это отражение относительно этой линии со сдвигом на половину периода повторяемости на a .

Если вдвое меньше осталось плоскостей, вдвое меньше осталось осей, а отражение и сдвиг на период переведет одну фигурку в другую, то такая операция называется операцией скользящего отражения. Обозначается буквой G_2 . Все эти элементы симметрии составляют группу симметрий вот такого прореженного бордюра (см.Рисунок.4.4)

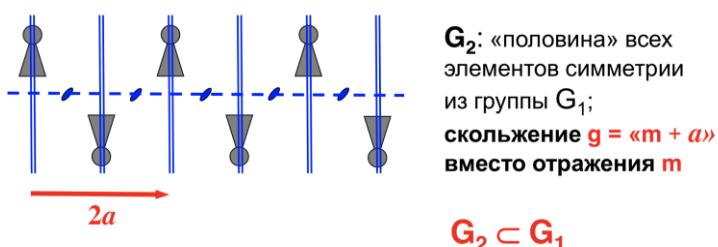


Рисунок. 4.4. Скользящее отражение в бордюрах.

Все операции симметрии, которые есть в группе G_1 входят в группу G_2 . Но есть трансляция, которой нет в группе G_2 . Соответственно, группа G_2 является подгруппой группы G_1 . В учебниках по кристаллографии можно прочесть, что открытые элементы симметрии являются подгруппами в группах, составленных из закрытых элементов симметрии и трансляции. Если предположить, что такая стопка из точек в вершинах квадрата бесконечна, то поворот на 90° и сдвиг на период повторяемости приведет к самосовмещению. На 120° и сдвиг тоже приведет к самосовмещению.

Если взять другую последовательность точек, в которой период повторяемости будет в четыре раза больше, но поворот на 90° и сдвиг приведет к самосовмещению фигуры, эта поворотная ось с трансляцией – это винтовая ось, которая скрыта во всех элементах симметрии этой самой трансляции.

Что делает скользящие отражение? Это отражение и сдвиг. При этом достигается самосовмещение цепочки, если оно бесконечно. Заметим, что просто отражение к самосовмещению не приводит, и сдвиг сам по себе наполовину трансляции тоже не приводят к самосовмещению. То есть, операции, входящие в состав скользящего отражения по отдельности, не являются операциями симметрии (см.Рисунок. 4.5).

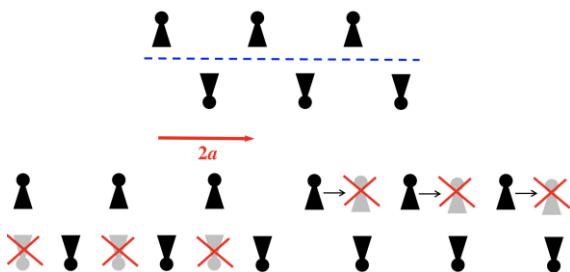


Рисунок. 4.5. «Скольжение»: отражение + сдвиг на 1/2 трансляции.

Итак, скользящее отражение — это отражение и сдвиг наполовину трансляций. Пример, макромолекула полиэтилена. Макромолекула находится в плоской конформации, а для нее это самая устойчивая конформация. Если мы считаем, что она бесконечна, то она примерно похожа на второй прорежанный бордюр. Элементарное звено можем сдвинуть так, чтобы границы элементарного звена находились на метиленовых фрагментах. В этой самой цепочке t период повторяемости — трансляция. Цепочка плоская, значит есть плоскость симметрии. В отличие от плоского бордюра эта цепочка трёхмерна. Через каждый атом углерода проходит плоскость зеркального отражения, и по пересечению двух взаимно-перпендикулярных плоскостей t проходит поворотная ось второго порядка.

В кристаллографии поворотная ось второго порядка, если речь идет о симметрии кристалла, обозначается стрелкой. Ось перпендикулярная плоскости рисунка обозначается чечевичками. Если мы проведем осевую линию цепочки и разрежем по этой линии плоскостью перпендикулярной плоскости рисунка, то отражение относительно этой плоскости и сдвиг наполовину трансляции приведет к самосовмещению. Вот так проходит плоскость скользящего отражения (см.Рисунок.4.6.)

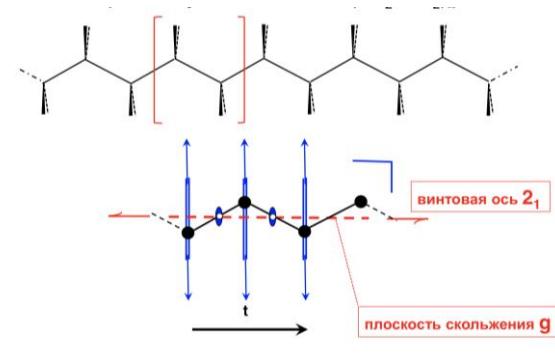


Рисунок. 4.6. Макромолекула полиэтилена.

Интересно, что поворотные оси второго порядка здесь будут находиться не в плоскостях t , а сдвинуты на половину расстояния между соседними метиленовыми звеньями. Также будет сдвинут центр инверсии. Винтовая ось, которая поворачивает на 180° и сдвигает на пол трансляции, при этом тоже будет самосовмещением.

Скользящие плоскости a , b , c , n , винтовая ось 2 порядка, их обозначения.

Закрытый элементы симметрии n имеет порядок n , если n кратное повторению операции дает тождественное преобразование. В кристалле, кроме закрытых операций симметрии, есть трансляции ($Rn=1$). Что же будет, если n кратные повторения дают трансляцию. В этом случае $Rn=t$. Это открытый элемент симметрии. Правда эта формула справедлива только для части элементов симметрии. В общем случае, $Rn=pt$, где $p=1, 2 \dots n-1$, где p целое число меньшее n . Но если n равняется двум, то открытые элементы порядка 2, это в точности вот $R^2=t$.

Закрытые элементы симметрии второго порядка - это инверсия, плоскость и поворотная ось второго порядка. Легко доказать, что инверсию в открытый элемент симметрии преобразовать нельзя. Ось второго порядка и плоскость зеркального отражения бесконечно протяженные объекты, сдвиг происходит вдоль них. А инверсия - это точка, из нее открытого элемента симметрии не сделать. Но плоскость с добавлением сдвига на пол трансляции дает плоскость скользящего отражения. В зависимости от того, в каком направлении происходит сдвиг, плоскость обозначается a , b , c , d и e . Разных плоскостей скользящего отражения довольно много, но все семейство устроено очень рационально. А поворот на 180° со сдвигом на пол трансляции дает единственный элемент симметрии – винтовую ось 2_1 (см. Рисунок 4.7).

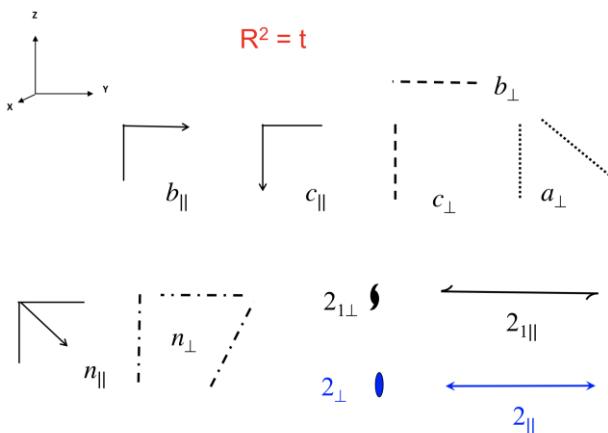


Рисунок 4.7. Открытые элементы симметрии порядка 2.

Если имеется набор координат x , y и z , то вдоль x координатная трансляция a , вдоль y какая координатная трансляция b , вдоль z координатная трансляция c . Соответственно, плоскость лежащая в плоскости рисунка, которая осуществляет отражение и сдвиг на половину трансляции на $b/2$ обозначается b . Плоскость скользящего отражения перпендикулярная плоскости рисунка изображается штриховой линией, штрих указывает направление сдвига. Соответственно, штриховая линия обозначает плоскость, которая производит отражение и сдвиг на c пополам, который проходит при этом перпендикулярно плоскости рисунка. Если такая же линия вытянута вдоль y , то это сдвиг на b пополам. Такая плоскость называется плоскостью b . Если

плоскость скользящего отражения со сдвигом в направлении перпендикулярном плоскости рисунка, то штрихи повернутся так, что штрих стянется в точку. Такие сдвиги перпендикулярные плоскости рисунка обозначаются точками. Сдвиг в перпендикулярном направлении – это сдвиг в направлении а (плоскость называется а). Безразлично как эта черта ориентирована.

Существуют диагональные плоскости. Диагональная плоскость осуществляет сдвиг по диагонали. Плоскость п - это отражение со сдвигом на $a/2 + b/2$ или $b/2 + c/2$ или же $a/2 + c/2$. Графически это обозначается или уголком со стрелочкой по диагонали, если эта плоскость совпадает с плоскостью рисунка, либо параллельно ей. Если плоскость п перпендикулярна плоскости рисунка, то ее изображают штрих пунктирной линии. При этом безразлично как именно след пересечения плоскости с плоскостью рисунка ориентирован. Так обозначаются плоскости скользящего отражения а, б, с. Ось 2₁ перпендикулярная плоскости рисунка обозначается чечевицей. А параллельная ось, если речь идет о кристаллах, двойной стрелкой (см.Рисунок.4.7).

Скользящие плоскости d и e.

Плоскости а, б и с называются координатными плоскостями, а плоскость п называется диагональной. Но есть еще две плоскости скользящего отражения. Они входят состав центрированных решеток. В достаточно сложных пространственных группах набор элементов усложняется. Есть плоскость d (от слова diamond - алмаз), которая отражает и сдвигает на четверть диагональной трансляцией. Графически обозначается почти как плоскость п: штрих пунктирная линия, но только со стрелочками. Плоскости алмазные появляются только попарно и отстоят друг от друга на четверть трансляции, а не сдвигают в противоположные стороны. Поэтому, когда плоскость перпендикулярна плоскости рисунка, она обозначается штрих пунктирной линии со стрелочками, а когда параллельна плоскости рисунка, проходит между двумя плоскостями на высоте 3/8 к трансляции, 1/8 трансляции, как раз как четверть трансляции, одна из них как плоскость п, а другая со стрелкой в другую сторону (см.Рисунок.4.8).

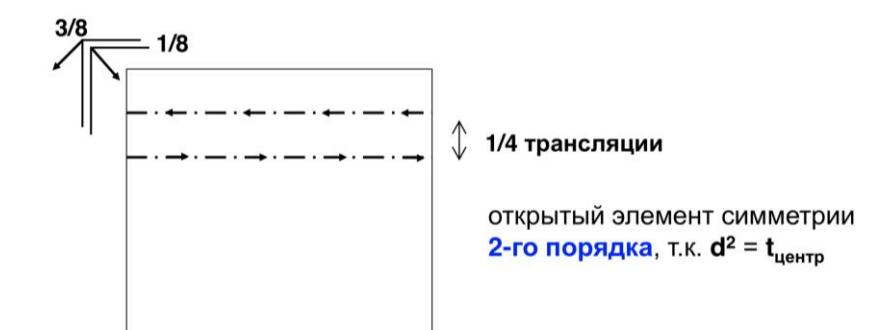


Рисунок. 4.8. Плоскость d.

В некоторых достаточно сложных структурах может быть так, что две разные плоскости скользящего отражения совпадают. Тогда такое наложение двух плоскостей обозначается буквой e . Если такая плоскость проходит перпендикулярно плоскости рисунка, то это штрих пунктирная линия с двумя точками, если она параллельна плоскости рисунка, то это уголок с двумя стрелками. Как алмазные плоскости, так и двойные плоскости скользящего отражения встречаются только в центрированных решетках.

Плоскость e – сдвиг на $1/2$ трансляции по двум взаимно перпендикулярным направлениям: наложение плоскостей a и b , a и c или b и c . Есть только в центрированных решетках.

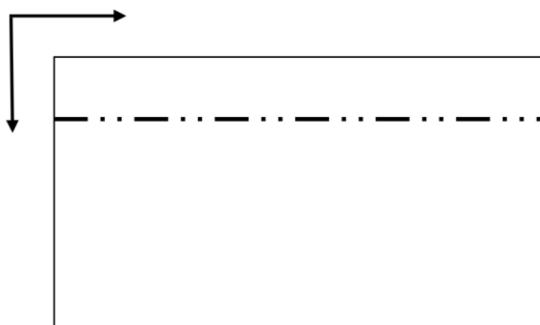


Рисунок. 4.9. Плоскость e .

Винтовые оси.

Представим стопку из тететра-хлорплатинат анионов (см.Рисунок.4.10). Поворот на 90° приводит к самосовмещению. Кроме того, сдвиг на целое число периодов повторяемости t тоже приводит самосовмещению, если стопка бесконечна. Теперь представим, что один атом хлора заменён на бром. Расположены они так, что соседние фрагменты развернуты на 90° друг относительно друга. Период повторяемости будет в четыре раза больше, но поворот на 90° и сдвиг на четверть этого периода повторяемости, на четверть трансляции, приведет к самосовмещению. Это винтовая ось четвертого порядка, которая называется осью 4_1 .

Мы можем поворачивать соседней фрагменты на 90° , но в противоположные стороны. При этом образуется ось с тем же периодом повторяемости, но зеркальная или энантиоморфная ось. Такая ось обозначается ось 4_3 . Представим, что в этом самом тетра-хлорплатинат анионе замещены два атома хлора на бром в трансположениях. Тогда поворот на 90° со сдвигом наполовину трансляции тоже приведет к самосовмещению. Эта ось обозначается 4_2 .

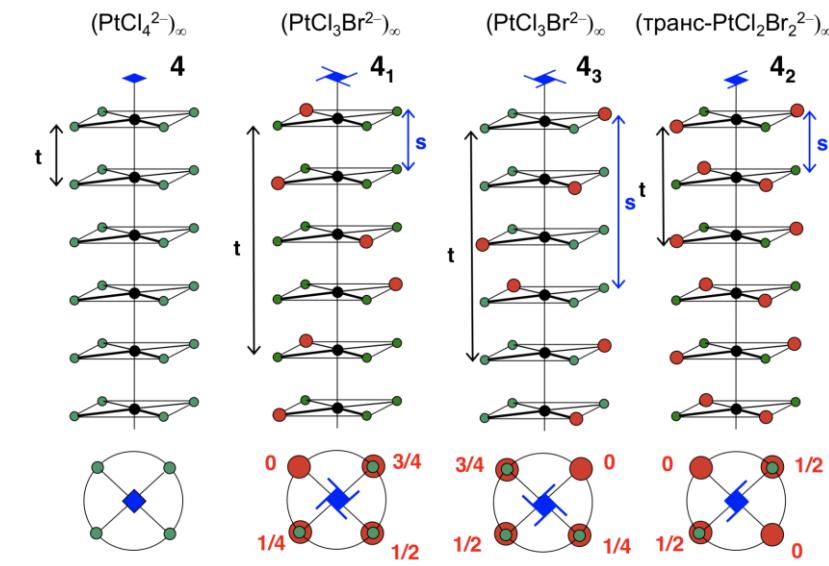


Рисунок. 4.10. Винтовые оси 4-го порядка.

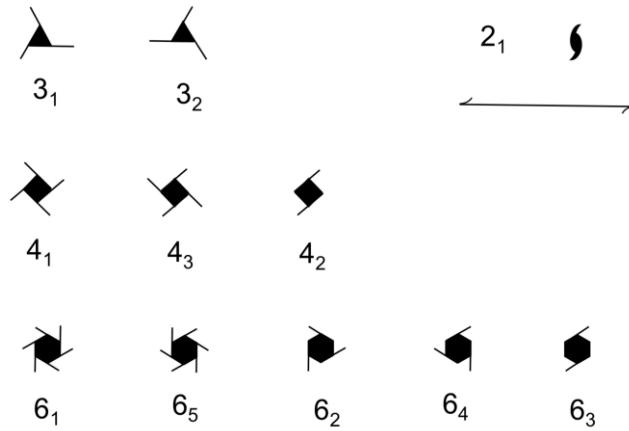


Рисунок. 4.11. Кристаллографические винтовые оси.

Винтовые оси изображаются многоугольником с хвостиками. Направление хвостиков соответствует направлению. То есть, вращения оси 3₁ - это вращение против часовой стрелки. Ось 3₂ можно представить или как вращение против часовой стрелки со сдвигом на 2/3 трансляции, или как вращение по часовой стрелке. Оси четвертого порядка обозначаются квадратами с 4-мя хвостиками, а ось 4₂ квадратом с двумя хвостиками. Число хвостика означает какая доля трансляции входит в состав винтовой оси. В осах 4₁ и 4₃ - сдвиг на четверть трансляции, а в оси 4₂ - сдвиг наполовину трансляции. Оси 3₁, 3₂, 4₁, 4₃, 6₅, 6₁ – это пары энантиоморфных осей. Точки, связанные этими осями расположены на левых и правых спиралях и не совмещаются друг с другом. Также пары энантиоморфных осей это ось 6₂ и 6₄.

Построим набор точек связанных осью 6₁ и осью 6₂. 6₁ : поворот на 60° и сдвиг на 1/6 трансляции, поэтому если есть точка лежащая на высоте 0, то поворот против часовой

стрелки, куда показывают хвостики, и сдвиг на шестую трансляции перенесет ее в другое место. Следующий поворот перенесет ее на высоту $1/3$, следующий поворот на высоту $1/2$, далее $2/3$, и наконец $5/6$. То есть два последовательных поворота приводят к повороту на 120° со сдвигом на $1/3$ трансляции, то есть ось 6_1 содержит в себе ось 3_1 . Три последовательных поворота со сдвигом эквивалентны повороту на 180° со сдвигом на пол трансляции, то есть ось 6_1 также содержит себе ось 2_1 .

Ось 6_2 : поворот всегда на 60° , то есть угол поворота задается порядком оси n . Сдвиг на треть трансляции, поэтому точка на высоте 0 перейдет в точку на высоту $1/3$, а следующий поворот поднимет точку на высоту $2/3$, следующий поворот на высоту 1, но в кристалле всегда есть трансляция, то есть под точкой на высоте 1 будет точка на высоте 0. Далее $1/3$ и $2/3$. Если мы посмотрим какие оси входят в состав оси 6_2 , то окажется что эта ось 3_2 и поворотная ось второго порядка. То есть, есть такие чуть более сложные винтовые оси, в состав которых входят не только винтовые, но и поворотные оси.

Закрытые элементы порядка n удовлетворяют соотношению что, что n кратное повторение операции r эквивалентно r кратной трансляции, где r поменьше n . Краткий итоге выше сказанного представлен на Рисунок.4.12:

2₁, 3₁ и 3₂, 4₁ и 4₃, 4₂, 6₁ и 6₅, 6₂ и 6₄, 6₃
(оси 2₁, 4₂ и 6₃ не имеют «левой» и «правой» форм)



Рисунок. 4.12. Винтовые оси N_p.

Закрытые элементы симметрии R порядка n : $R^n=1$ (тождественное преобразование). Открытые элементы симметрии R в кристалле: $R^n=t$ (трансляция вдоль элемента симметрии). В общем случае для открытого элемента R : $R^n=pt$, где $p < n$ – целое число. Открытые элементы симметрии: закрытая операция + сдвиг на $(p/n)t$

Сдвиг в составе открытого кристаллографического элемента симметрии – целые доли трансляции:

- 1/2 – плоскости a, b, c, n, e; оси 2₁, 4₁, 6₃
- 1/3: – оси 3₁ (3₂), 6₂ (6₄)
- 1/4: – плоскость d, оси 4₁ (4₃)
- 1/6: – оси 6₁ (6₅)

Открытые элементы симметрии в кристаллических структурах.

Рассмотрим модель α -железа. Половинка возле атома проектирующий центр квадрата показывает, что он на высоте $1/2$ трансляции. Атомы на высоте 0 и $1/2$ связаны поворотом на 180° и сдвигом на пол трансляции, а над атомом на высоте $1/2$ будет атом на высоте $3/2$, над атомом на высоте 0 будет атом на высоте единицы. Вот так будет проходить винтовая ось второго порядка 2_1 (см.Рисунок.4.13). Таких осей будет много, так как кубическая симметрия будет высокая. Кроме того, на границу ячейки будет проектироваться перпендикулярная ей винтовая ось 4_2 . Можно найти еще плоскости e . Вообще в кубической сингонии элементов симметрии много. В структуре алмаза атомы углерода связаны поворотом вокруг винтовых осей 4_1 и 4_3 .

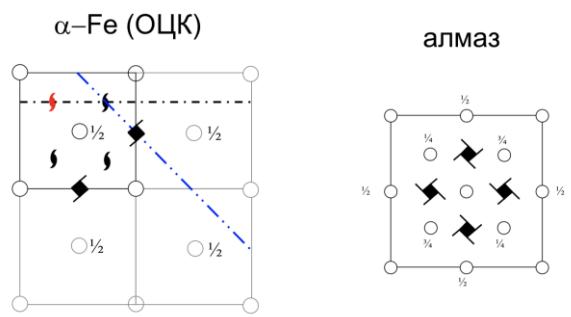


Рисунок. 4.13. Открытые элементы симметрии в кристаллических структурах.

В кристаллическом селене или теллуре, например, можно найти существуют цепочки атомов, которые как бы вокруг навинчены вокруг винтовых осей 3_1 либо 3_2 .

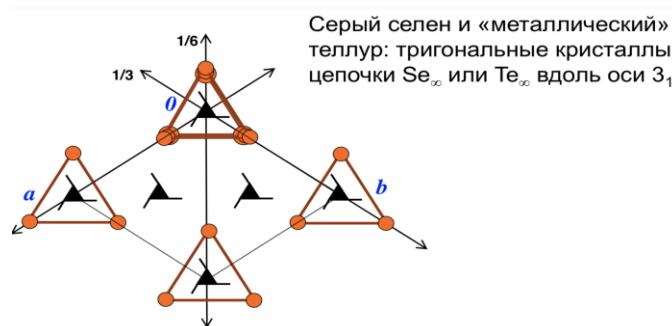


Рисунок. 4.14. Винтовые оси 3_1 (3_2) в кристаллах Se и Te.

Взаимодействие элементов симметрии в пространственных группах, построение графиков пространственных групп.

1. Закрытый элемент + трансляция
2. Открытый элемент + трансляция
3. Закрытый элемент + открытый элемент

4. Открытый элемент + открытый элемент

Если трансляция расположена параллельно элементу симметрии, то они не влияют на него никак. Если трансляция лежит в плоскости, то никаких новых элементов симметрии при этом не возникает. Трансляции, перпендикулярные к элементам симметрии, новых элементов симметрии не создают, но имеющиеся распределяют по элементарной ячейке. Так получается график группы. В том числе, если в состав элемента более высокого порядка оси 4 входит ось два, трансляция может вытащить ее на место, в котором она должна находиться по правилам. Правило заключается в том, что, если мы возьмем трансляцию и перпендикулярную ей ось поворотную второго порядка, трансляция перенесет эту ось от начала до конца. Возьмем две точки 1 и 1' связанные поворотами вокруг данной оси. Трансляция перенесет их в новое положение (см.Рисунок.4.15)

Как точка 1 связана с точкой 2', а точка 2 с точкой 1'? Общее правило такое, что элемент симметрии второго порядка взаимодействует с трансляции следующим образом – он переносится трансляцией. То есть, если этот элемент расположен перпендикулярно трансляции, то трансляция переносит этот элемент. И точно такой же элемент возникает на середине трансляции.

Построим график группы Р2 - это группа моноклинной сингонии. Ось поворотная проходит по направлению b , элементарная ячейка - это прямой параллелепипед и проекция этой самой ячейки вдоль направления b - это параллелограмм. Повортная ось второго порядка будет переноситься трансляцией a , трансляцией c , и векторной суммой трансляции $a + c$. И на серединах сдвигов этих трансляции возникнут такие же оси.

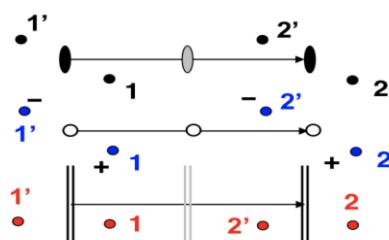


Рисунок. 4.15. Расположение элементов симметрии в элементарной ячейке кристалла.

Больше того, если мы будем строить график группы Р21 он будет выглядеть точно также, но вместо чечевиц будет чечевица с хвостиками.

Расположение операции симметрии в группе Р1 – это элементарная ячейка, косоугольный параллелепипед, и никаких элементов симметрии в нем. Для того, чтобы это изобразить строят косоугольную проекцию вдоль одного из трансляционных направлений. В результате верхних параллелограмм совпадет с нижним.



группа Р 1

Рисунок. 4.16. Пространственные группы триклинической сингонии.

В группе 1 центры инверсии будут находиться в вершинах ячейки и через пол трансляции. То есть, если посмотреть на перспективный вид такой элементарной ячейки, выяснится, что центров трансляции здесь немало: 8 симметрических независимых на элементарную ячейку. Но в косоугольной проекции они будут располагаться в вершинах и на серединных ребер, и до середины ячейки. Через пол трансляции по высоте над каждым будут располагаться следующий центр инверсии - это будет бесконечная последовательность.

В моноклинной сингонии кроме группы Р2 можно взять еще одну очень простую группу, например, группу Рm, в которой плоскости m идут перпендикулярно направлению b. Поворотной оси здесь нет, а перпендикулярная плоскость m есть. Но можно взять и плоскость скользящего отражения со сдвигом на половину трансляции вдоль направления c. Плоскости скользящего отражения будут проходить вдоль направления b через пол трансляции, но поскольку все элементы второго порядка именно так взаимодействует с перпендикулярными трансляциями на графике это не указывается.

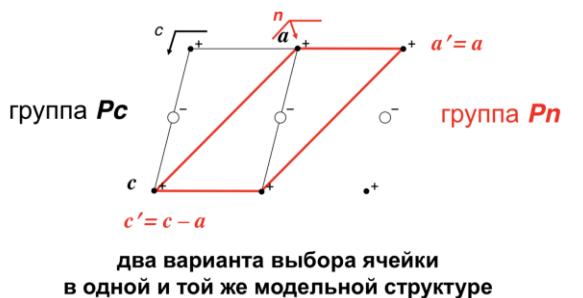


Рисунок. 4.17. Плоскости с и п.

А теперь выберем по-другому координаты трансляции a и c. То есть, трансляцию a оставим на месте, а трансляцию c возьмем в виде вектора (см.Рисунок.4.17). Элементарная ячейка будет другой, хотя набор точек будет таким же. Окажется, что точки связаны отражением и сдвигом по диагонали на сумму диагональной трансляций a' и c'. Придется обозначить группу не Рс, а Рn. И рисовать символ диагональной плоскости скользящего отражения. Одна и та же кристаллическая структура может быть представлена как в группе с плоскостью с, так и в группе с плоскостью п. Но в более высоких сингониях есть плоскости п, которые уже не каким выбором координат в другие плоскости перевести не удается. Есть группа Р4, в которой вдоль направления с

тетрагональной примитивной решетки проходит инверсионная ось $\bar{4}$, а других элементов симметрии нет. Трансляции перенесут эти оси во все боковые ребра ячейки. Возьмем точку на плоскости рисунка и подействуем инверсионной осью. Поворот на 90° с инверсией будет эквивалентно действию зеркально поворотной оси S_4 . Если перенесем эти точки трансляциями, четыре получившиеся точки переводятся одна в другую осью $\bar{4}$, которая проходит через центр квадрата (см.Рисунок. 4.18). Если на трансляциях можно построить правильный треугольник или квадрат, а вершин в вершинах которого находятся оси высшего порядка, то такая же ось возникнет в центре этого самого треугольника.

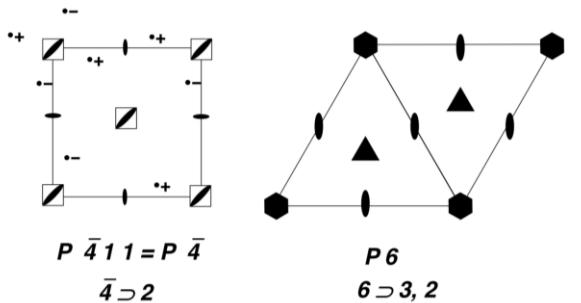


Рисунок. 4.18. Ось порядка n .

График группы $P4$: оси инверсионные $\bar{4}$ в вершинах квадрата и в центре квадрата, и поворотные оси второго порядка по серединам ребер. Группа $P6$ — это гексагональная сингония. Решетка примитивная, угол между трансляциями a и b будет 120° . В проекции элементарная ячейка группы $P6$ будет выглядеть как на Рисунок. 4.18. $P6$ означает, что есть только ось поворотного шестого порядка, проходящая вдоль направления c и больше нет ничего. Координатными трансляциями a и b эта ось будет переноситься в вершины этого самого основания ромба с углом 120° . В состав оси $P6$ входит ось третьего порядка. В центре треугольников появятся оси третьего порядка, а на серединных ребер оси второго порядка. Если построим шестиугольник на трансляциях, то в центре ось шестого порядка будет автоматически. Группа Pc будет выглядеть в проекции вдоль c на Рисунок.4.19. Сдвиги выходят из экрана, штрихи превращаются в точки. Группа $P6_2$: в состав оси входят ось 3_2 и поворотная ось второго порядка. Поэтому на графике помимо осей 6_2 возникнут оси 3_2 в центрах треугольников и поворотные оси второго порядка на серединах ребер.

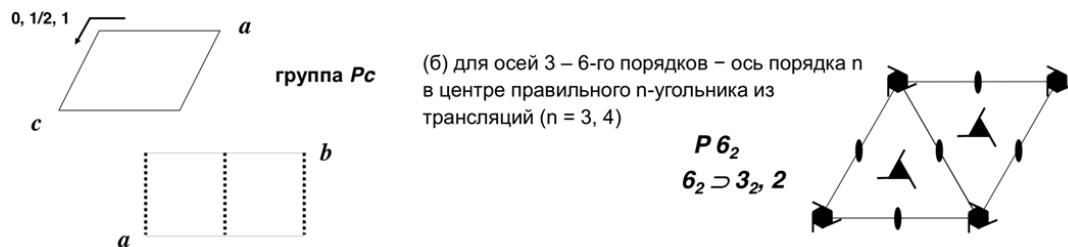


Рисунок. 4.19. Элемент симметрии + трансляция + перенос + возникновение элемента.

Лекция 5. Рентгеновские методы исследования.

Внутренняя структура кристалла.

Рентгеновская дифракция- это основной метод, которым получены почти все структурные данные о атомном строение кристаллических веществ.

Атомная структура – это расположение атомов в элементарной ячейке кристалла. Элементарные ячейки повторяются в кристалле, они размножаются трансляциями. То есть, кристалл – это бесконечная периодическая структура, поэтому для того, чтобы задать атомное строение кристалла, достаточно задать строение расположения атомов одной элементарной ячейки. Реальный кристалл разбит на блоки мозаики. Он имеет мозаичное строение, но строение внутри блока можно с точностью представить повторяющимися элементарными ячейками идеального кристалла. То есть, если идеальный кристалл - это бесконечная периодическая структура, то блок мозаики — это конечная периодическая структура. Этот блок близок по строению к фрагменту идеального кристалла. Конечно, если при этом нет разупорядоченности модулированных структур, но мы будем в простых случаях считать, что таких нарушений идеальных структур не существует. Итак, если кристалл представляет собой набор упорядоченных доменов, которые лишь слегка разориентированы друг относительно друга, то анализируя картину дифракции монохроматического рентгеновского излучения на этом кристалле можно получить расположение атомов в элементарной ячейке.

Фракционные координаты.

Фрагмент элементарной ячейки состоит из атомов, которые занимают определенное положение в кристалле. Чтобы задать положение атомы нужно пронумеровать. Дальше для каждого из этих атомов задаются его кристаллографические координаты, которые получают по координатным осям a , b и c .

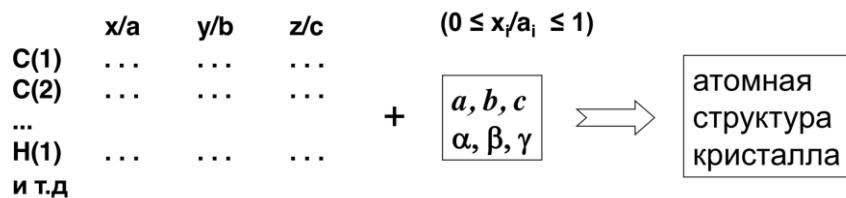


Рисунок. 5.1. Как задают положения атомов в ячейке.

Отрезки ребер элементарной ячейки - это тот материал, который показывает, где именно расположен атом. При этом расположение атомов задается отношением длины этих отрезков к соответствующим трансляциям a , b и c . То есть, доли трансляции,

которые отсекают соответствующие координаты атома (долевыми или фракционные координаты). Задав фракционные координаты и параметры элементарной ячейки a , b , c , α , β , γ мы получаем всю информацию о структуре кристалла. Собственно говоря, структура кристалла это вот табличка, где вместо точек стоят цифры (см.Рисунок.5.1). Цифры эти обычно между нулем и единицей.

Кристаллографические направления.

Как из фракционных координат атома в одной элементарной ячейки перейти в атом в любой другой элементарной ячейки? Для этого надо уметь задавать направления, проходящие через узлы в решетке кристалла. Такие направления называются кристаллографическими. Пример, для плоской сетки (см.Рисунок.5.2), но они обобщаются и на трехмерные случаи.

Пусть есть двумерная сетка, в которой можем выбрать один узел за начало координат и в единицах трансляции приписать ему координаты 00. Координаты узла в решетке задаются тройкой целых чисел. Для плоской сетки двойкой чисел. Начало координат — это будет 00, следующий узел 10, следующий узел 20. В другую сторону, по другой координате: 01, 11, 21 и так далее.

Направление проходящие из начала координат через определенный узел задается двойкой или тройкой чисел в зависимости от размерности решетки в квадратных скобках. Кристаллографическое направление задается координатами ближайшего узла, через которое эта прямая проходит. Так как решетка бесконечна, то и прямая будет проходить через бесконечное число узлов. Так как прямая бесконечна, то она будет проходить в обе стороны. Поэтому задавая координаты узла, мы задаем не только линию в кристалле, но и направление по этой линии.

(u, v, w – координаты ближайшего узла)

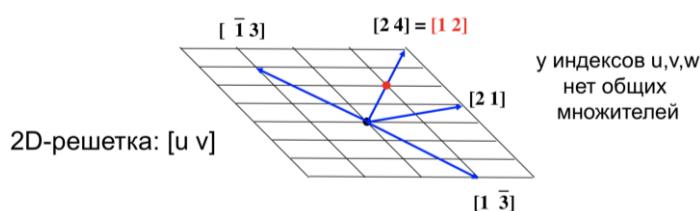
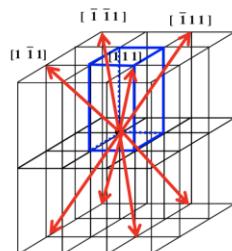


Рисунок. 5.2. Кристаллографическое направление.

Симметрически связанные направления.

Трехмерная решетка имеет собственную симметрию. Операциями симметрии узла в решетке будут связаны и направления. Например, если есть какой-нибудь

кристалл, у которого группа $Pna2_1$ (см.Рисунок.5.3). Это кристаллический класс $mm2$. Взяв направление $\langle 111 \rangle$, опираясь на этот комплекс элементов симметрии, скажем, что этими операциями группы будут связаны 4 симметрически эквивалентных кристаллографических направления. Такой набор симметрически эквивалентных направлений тоже задается тремя цифрами без запятых, но не в квадратных, а в треугольных скобках.



$Pna2_1$ (класс **mm2**): $\langle 111 \rangle$ = набор $[1 \ 1 \ 1]$

$Pbca$ (класс **mmm**): $\langle 111 \rangle$ = набор $[1 \ 1 \pm 1]$

Рисунок. 5.3. Симметрически связанные направления $\langle uvw \rangle$.

Кристаллографические плоскости.

Если мы возьмем трехмерную решетку, которая проектируется на экран в виде квадратной сетки (см.Рисунок.5.5), и перпендикулярно направлению 210 проведем линию, такое направление будет перпендикулярно третьей координате, и через начало координат сможем провести плоскость. Задав вектор, мы задаем перпендикулярную плоскость. Мы можем взять эту плоскость, подействовать на нее трансляциями, тогда мы получим бесконечный набор параллельных кристаллографических плоскостей. При этом мы такой набор можем задавать тройкой индексов. Их положено называть индексами (hkl) и записывать в круглых скобках. Но это будут те же самые индексы, что и индексы кристаллографического направления.

Кристаллографические системы недекартовы в общем случае. Поэтому мы не можем по кристаллографическому направлению задать набор кристаллографических плоскостей. Плоскости перпендикулярные этому направлению в общем случае не будут проходить через узлы решетки. Но если мы посмотрим на декартов случай, мы увидим, что набор таких плоскостей будет отсекать от сторон отрезки обратно пропорциональные индексам. Именно так можно задать набор кристаллографических плоскостей для недекартова кристалла. Эти индексы называются индексами Миллера.

По определению индекс h - это отношение длины трансляции к длине отсекаемого отрезка. Индекс k – отношение только для трансляции b . В трехмерном случае еще индекс l , который тоже будет так задан.

Проведя другую систему линий через узлы, мы получим другой набор индексов. И в двумерном, и в трехмерном случаях мы можем так описать систему параллельных кристаллографических плоскостей, проходящих через узлы решетки. Соседние плоскости находятся друг от друга на одинаковом расстоянии. Это межплоскостное расстояние. Оно определяется метрикой кристалла, то есть параметрами a , b , c и индексами hkl .

В трехмерной решетке представим, что плоскость проходит через начало координат и через грань bc , а соседняя плоскость от нее на расстояние a . Значит длина отсекаемого отрезка равна трансляции. И если кристаллографические плоскости параллельны координатному направлению, то на этом месте ставятся нули. Эти две грани ячейки - это две плоскости из системы 100 . Один, так как отрезок отсекаемый от ребра a равен по длине трансляции (см.Рисунок.5.4). Правее другой набор плоскостей параллельный направлению c . Значит соседние плоскости отсекают отрезок длиной $a/2$, значит здесь стоит двойка. В общем случае для плоскостей, проходящих наклонно по такому же принципу приписывают индексы. В данном конкретном случае система плоскостей 212 .

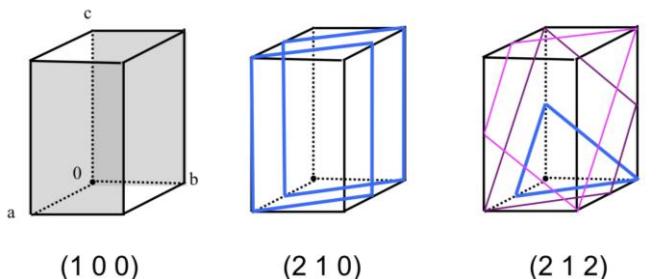


Рисунок. 5.4. Кристаллографические плоскости в 3D-решетке.

Итак, наборы индексов, которые используют в кристаллографии:

- 1) $[u \ v \ w]$. В трехмерном случае - это кристаллографические направления
- 2) $\langle u \ v \ w \rangle$ - это набор симметрически связанных кристаллографических направлений
- 3) (hkl) - индексы Миллера. Это система набор бесконечного числа параллельных кристаллографических плоскостей, но также обозначает любую плоскость из этого набора. То есть, это кристаллографические плоскости (то есть проходящие через узлы)

4) Система кристаллографических плоскостей, связанных элементами симметрии - это $\{hkl\}$ симметрически связанные в кристаллографии. Такой набор называется формой.

Симметрически связанные плоскости: форма $\{hkl\}$.

Допустим имеется кубический кристалл, выберем начала координат в центре куба, координатные направления x , y и z отсекают одинаковые отрезки по 1 и в положительном направлении x перпендикулярный отрезок будет иметь индексы 100. Но в кубической решетке по телесной диагонали элементарной ячейки проходят оси симметрии $\bar{3}$ (см.Рисунок.5.5).

Форма, задаваемая тремя единицами - это будут грани с индексами $+/- 1$. Таких вариантов 8. Это грани октаэдра. При обозначении формы положено использовать положительные числа и нули не ставить вперед.

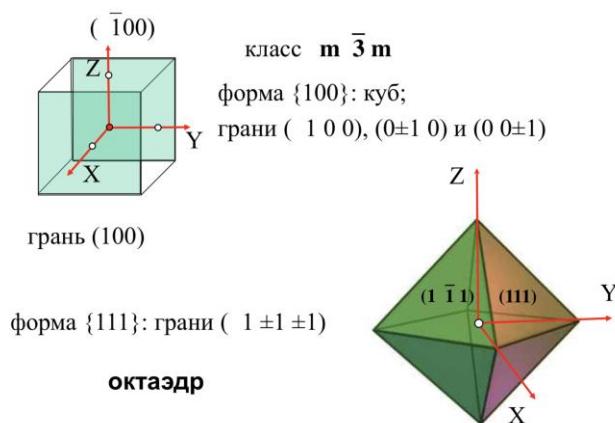


Рисунок. 5.5. Форма $\{hkl\}$.

Рентгеновское излучение.

Рентгеновское излучение - коротковолновое электромагнитное излучение. Оно характеризуется двумя параметрами: это длина волны и энергия фотонов. Энергия фотонов выражается в электрон-вольтах (эВ). 1эВ - это очень маленькая величина, равная энергии одного электрона в электрическом поле с потенциалом 1 вольт. В химии всегда 1эВ - это энергия одного моля электронов, то есть, это маленькая величина умноженная на число Авогадро. 1эВ= 96,5 кДж/моль. Этой величиной характеризуется энергия фотонов видимого света это 2-3 эВ. Энергия рентгеновских фотонов начинается примерно с 300 эВ.

Рентгеновское излучение подразделяется на две области: мягкое и жёсткое. Мягкое рентгеновское излучение это до 3 кэВ, а жесткое рентгеновское излучение

начинается где-то от 10 кэВ и кончается где-то на 200 кэВ. Критерий разделения: мягкое рентгеновское излучение сильно поглощается воздухом, так же, как и вакуумный ультрафиолет, поэтому для того, чтобы работать с ним нужен вакуум.

Область, которая нужна для дифракционных исследований, с длиной волны примерно от половины до двух ангстрем. Хотя можно выходить и немножко за границы этого диапазона в мягкую область, но не сильно и довольно сильно в область жесткую, используя современные источники рентгеновского излучения.

Первооткрыватель рентгеновских лучей (Х-лучи) - Вильгельм Конрад Рентген. Раз кристалл — это упорядоченное расположение атомов, а атомные модели кристалла тогда уже появились, хоть тогда они и были гипотетическими, то естественно было бы использовать кристалл как дифракционную решетку.

Источники рентгеновского излучения:

1. Радиоактивные изотопы (γ -излучатели)
2. Рентгеновские трубы:
 - a. с неподвижным анодом
 - b. с вращающимся анодом
3. Ускорители легких частиц, лазеры на свободных электронах (СИ: синхротронное излучение)

Основной источник излучения используемый в химии: рентгеновская трубка.

Рентгеновская трубка.

Рентгеновская трубка — это вакуумированный сосуд из толстостенного стекла, в котором подведены два электрода: положительный анод и отрицательный катод, который обычно подогревается.

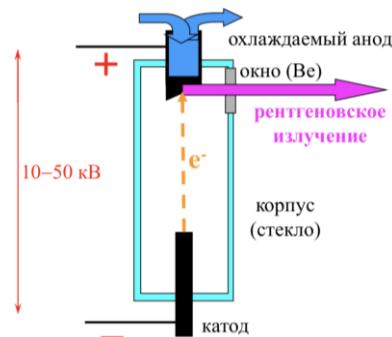


Рисунок. 5.6. Рентгеновская трубка (схема).

Между катодом и анодом создается большая разность потенциалов, а анод охлаждается водой. Под действием поля с очень высоким напряжением электроны

вырываются этим полем из нагреваемого катода и бомбардируют анод. Более 99% кинетической энергии электронов при этом уходят на обогрев комнаты, то есть торможение в аноде сопровождается его разогревом, поэтому он охлаждается. Но оставшиеся переходят в фотоны рентгеновского излучения. Через окошки из бериллия это излучение выходит из трубки. Дальше на его пути можно поместить исследуемый объект, а за ним детектор и получить картину рассеяния рентгеновских гигантских лучей на объекте.

Первая дифрактограмма была сделана на медном купоросе, который оказался в качестве объекта крайне неудачлив. Кристаллы купороса триклинические, а это самая низкая симметрия. Кроме того, у исследователей отсутствовала ловушка, поэтому большая часть фотопластинки оказалась засвеченной, но тем не менее появились дискретные пятна.

В добавок у рентгеновской трубки оказался весьма сложный спектр. Если по оси абсцисс отложить длину волны, а по оси ординат интенсивности излучения, то трубка дает широкий диапазон поля хроматического излучения, который так и называется белым, а еще тормозным. Происхождение этого излучения торможение электронов в материале анода. При этом большая часть кинетической энергии электронов переходит в тепло, но у некоторых электронов движения с замедлением - это движение с отрицательным ускорением. То есть, в излучение переходит очень небольшая доля кинетической энергии. В этом смысле рентгеновская трубка весьма непроизводительная конструкция.

На это белое тормозное излучение накладывается дискретный линейчатый спектр характеристического излучения, который зависит от материала анода. Обычно анод выполняется из меди, а излучающий металл наносится на него очень тонкой пленкой.

Откуда берутся характеристические линии? При бомбардировке анода потоком электронов электронным ударом из атомов, составляющих анод выбиваются электроны. Но так как энергия бомбардирующих электронов огромна, то электроны такой энергии могут выбивать электроны из внутренних оболочек атомов. Уже не с валентных, а с внутренних. При этом на внутренней оболочке образуется вакансия, которая в физической литературе называется дырка. На эту вакансию могут происходить переходы электронов с более высоко лежащих уровней. Наиболее интенсивными будут две группы переходов: если дырка создана на 1s уровне, то самая интенсивная линия будет соответствовать переходу с 2p уровня. Этот самый 2p уровень еще и расщепляется по причинам спин-орбитального взаимодействия. Следующий разрешенный переход это с 3p оболочки. Разрешенные переходы в атоме направляются правилом отбора: $\Delta l = +/- 1$, где l - орбитально-квантовое число.

Линии, соответствующие переходам с d уровня на p называют L линиями, а линии соответствующие переходом на нижний 1s уровень называются K линиями. То есть K, L,

М это обозначение электронных оболочек. Все остальное: α , β - это обозначение рентгеновских линий.

Большую часть дифрактометров работают на $K\alpha$. В приборе следует выделить в самую интенсивную линию и избавиться от всех прочих.

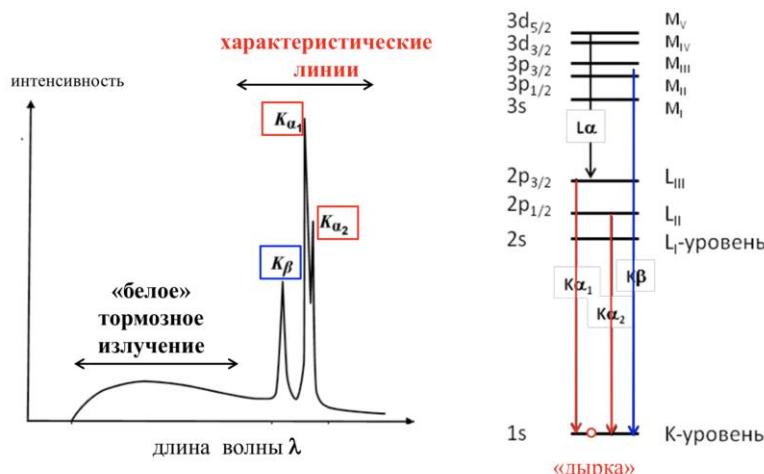


Рисунок. 5.7. Спектр рентгеновской трубы.

Синхротронное рентгеновское излучение.

Наиболее интенсивный вид рентгеновского излучения используемый сейчас это синхротронное излучение. Синхротрон - это ускоритель легких заряженных частиц.

Синхротронное излучение - это движение заряженных частиц с ускорением. Только это движение в магнитном поле под действием силы Лоренца по закругленной траектории. При этом возникает центростремительное ускорение. Нерелятивистская частица, которая перемещается со скоростью значительно меньше скорости света, будет излучать фотоны во все стороны, а если частица движется со скоростью близкой к скорости света всё излучение будет сконцентрировано в узком конусе. С каждого участка траектории будет узкий конус, и его телесный угол будет определяться энергией электрона в пучке

Принципиальная схема ускорителя: электронный пучок генерируют в электронной пушке или в линейном ускорителе. Дальше пучок попадает в предускоритель, где ему придается нужная кинетическая энергия. Дальше по каналам пучок переводится в основную камеру ускорителя. Основная камера ускорителя состоит из линейных труб. Внутри этой кольцевой камеры вакуум побольше космического. Эта самая камера ускорители оборудована системой магнитной фокусировки или поворотными магнитами, которые стоят на стыках линейных участков труб и обеспечивают поворот пучка, заодно здесь генерируется синхротронное излучение.

Далее от кольца синхротронное излучение выводится за стену биозащиты. Спектр излучения поворотного магнита широкий и белый, а интенсивность этого излучения на несколько порядков превышает интенсивность характеристической линии рентгеновской трубки. Это происходит, потому что угол раствора конуса зависит от кинетической энергии электрона.

Если мощность рентгеновских трубок слишком высокая, то анод слишком разогревается. Для того, чтобы работать на такой мощности в лабораторных установках анод вращают. Трубки с вращающимся анодом позволяют повысить интенсивность вырабатываемого излучения.

Дифрактометрия.

Это методы регистрации дифракционной картины потока частиц на кристаллическом образце. В последние годы интенсивно развивается структурная электронография, так как в мире уже много электронных микроскопов, где используются волновые свойства электрона для создания картины с атомным разрешением. Но зарегистрировав дифракционную картину можно получить уже объективную атомную структуру. Длины волн, которые используются в структурных исследованиях в электронной дифракции:

	$\lambda, \text{ \AA}$	$f(q)$	среда	теория
рентгеновское	0.5 – 2.5	убыв., $\sim Z$	воздух	есть
нейтроны	~ 1	const, независ. от Z	воздух	есть
электроны	0.02–0.05	убыв., $\sim Z^{1/3}$	вакуум	будет

Рисунок. 5.8. Виды излучения в дифрактометрии.

Дифракционная картина получаемая потоком нейтронов и потоком электронов базируется на соотношение де Броиля: $\lambda=h/mv$. Поток частиц определенной энергии можно энергетически считать аналогом монохроматической волны. Собственно говоря, электромагнитное излучение тоже поток фотонов. Разница только в том, что фотоны – это частицы релятивистская, значит у нее нет масса покоя. Но, когда фотон движется со скоростью света, масса у него уже есть. Она определяется энергией. Нейтроны, используемые для создания фракционной картины называются тепловыми. Их кинетическая энергия примерно соответствует кинетической энергии молекул газа при комнатной температуре.

Дифракция на кристаллах. Формула Брегга-Вульфа.

При рассеянии рентгеновского, а также нейтронного или электронного излучения монохроматического на кристалле происходит явление дифракции. Это явление приводит к появлению дифракционных рефлексов. Если рентгеновское излучение направить на гладкую поверхность, то по законам оптики произойдет отражение этого излучения. При этом угол падения по законам геометрической оптики будет равен углу отражения. Но интенсивность отраженного пучка будет очень слабой, большая часть рентгеновского пучка пройдет внутрь и поглотится зеркалом или пройдет его насквозь. Осложняющее обстоятельство заключается в том, что зеркало для того, чтобы хорошо отражать должно быть ровным в масштабах длины волны падающего излучения.

В рентгеновской оптике используются зеркала полного внешнего отражения, при котором угол падения меньше одного градуса. То есть, составляет несколько угловых минут. При этом от очень гладкого зеркала можно добиться хорошего отражения. Это так называемые зеркала полного внешнего отражения. Они используются в синхротронных центрах, в современных дифрактометрах.

Если направить рентгеновское излучение на кристалл, то всякий домен такого кристалла будет представлять собой набор атомов. Особенно для кристалла простого строения мы можем видеть, что эти атомы лежат в некоторых атомных плоскостях (см. Рисунок. 5.9). Эти плоскости задаваемые индексами Миллера строго параллельны друг другу, и они ровные в атомном масштабе. Значит от каждой плоскости может происходить отражение по законам геометрической оптики: угол падения равен углу отражения. Мы можем так подобрать наклон кристалла к пучку, этот скользящий угол падения тета, чтобы слабое отражение от двух соседних плоскостей усиливало друг друга благодаря конструктивной интерференции.

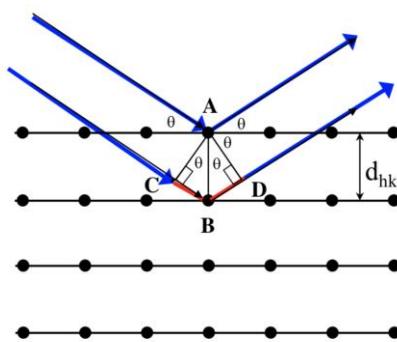


Рисунок. 5.9. Рассеяние на кристалле.

Пусть имеется набор атомных плоскостей, заселенных атомами, и пусть луч дошел до верхнего зеркала, например, пришел в точку а. В этот момент луч подходящий к следующему зеркалу будет находиться в точке б. Верхний луч отразится, нижний луч тоже отразится, но между первым и вторым лучом будет разность хода $bc + cd$. При этом

вот два угла с соответственно перпендикулярными сторонами равны. Значит, в прямоугольном треугольнике a, b, d . Гипотенуза равна межплоскостному расстоянию по длине, а катет bd ровно половине разности хода. Значит разность хода l : $l=2d \sin\theta$, где d - это длина гипотенузы, θ - угол напротив катета. Условия конструктивной интерференции, чтобы на разности хода волн укладывалось целое число длин волн. Следовательно, $2d \sin\theta = n\lambda$. Это и есть формула Брегга-Вульфа.

На Рисунок. 5.9 проходят два луча. Луч отражающийся от следующий плоскости имеет разность хода, показанную красным. Для того, чтобы интерференция была конструктивной на разность хода должно укладываться целое число длин. Число n далее называется порядком отражения. $2d \sin\theta = n\lambda$ ($n = 1, 2, 3\dots$)

Формулу Брегга почти всем хороша, кроме того, что в ней есть некоторая неоднозначность. Возьмем отражение первого порядка, то есть, когда на разности хода укладывается одна длина волны. Допустим $n=1$. Как же должен пройти луч, чтобы разность хода была больше? Вероятно, более круто. Если мы будем рассматривать отражение второго порядка как отражение первого порядка от виртуальной плоскости проходящей на половине расстояние между плоскостями, мы можем переписать формулу Брегга в виде: $2dh'k'ts\sin\theta = \lambda$ ($h'=nh$, $k'=nk$, $l'=nl$). Тогда любому дифракционному рефлексу можно придать тройку целых чисел, которые будут называться индексами рефлекса ($h'k'l'$ - индексы рефлекса).

Допустим на кристалл падает поле хроматическое белое рентгеновское излучение. Падает под углом θ_1 и под другим большим углом θ_2 (см. Рисунок. 5.10). По формуле Брегга длина волны ($n=1$) будет больше, так как синус будет больше. Соответственно, поворачивая кристалл монохроматор в полехроматическом рентгеновском пучке или в рентгеновском пучке со сложным спектром, мы можем выбрать из этого спектра нужную длину волны. Такие монохроматоры называются брэгговскими. А формула называется формулой Вульфа-Брегга.

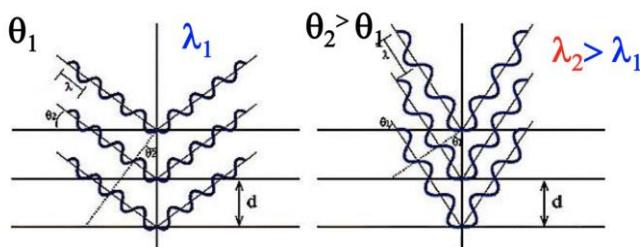


Рисунок. 5.10. Рассеяние на кристалле. Формула Вульфа-Брегга.

Рентгеновский дифрактометр.

В результате открытия рентгеновское излучение кристаллография оказалась среди всех естественных наук. Она оказалась среди всех наук наиболее готовой к

открытию рентгеновского излучения. Поворачивая кристалл в луче видимого света и наблюдая его отражение в зрительную трубу, можно было на сетке Вульфа расположить грани кристалла. Спектр кристалла использовался для идентификации кристаллических веществ, потому что двугранные углы между гранями кристалла выдерживались для каждого кристаллического вещества с точностью до нескольких угловых минут. Заменив источник видимого света рентгеновской трубкой, а зрительную трубу рентгеновским детектором, мы получаем рентгеновский дифрактометр. Правда для того, чтобы работать рентгеновской трубке нужен еще высоковольтный генератор, а кристалл должен поворачиваться на сложной механической системе, которая называется гониометр.

При этом для того, чтобы из сложного спектра излучения трубы выбрать монохроматическое излучение используется монохроматор, который может помещаться как перед исследуем образцом на первичном пучке, так и после образца на вторичном пучке.

Брэгговские монохроматоры в лабораторных приборах нацелены на то, чтобы от из всего сложного спектра излучения рентгеновской трубы выбрать самую интенсивную линию $K\alpha$. Для этого подбирают угол θ и, как правило, монохроматоры в дифрактометрах пропускают обе компоненты дублета $K\alpha$ линии. Правда в самых современных приборах работают на $K\alpha_1$ линии.

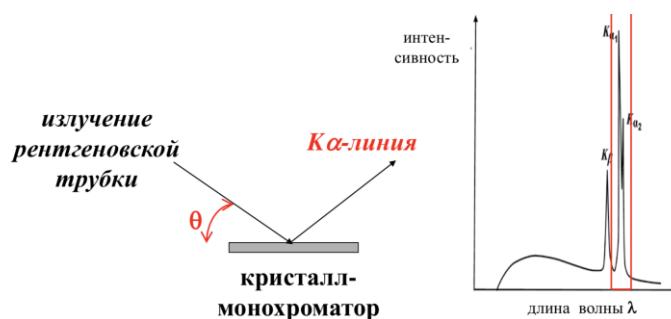


Рисунок. 5.11. Брэгговские монохроматоры.

Методы получения дифракционной картины.

Методы получения дифракционной картины:

1. Монокристалл, «белое» излучение – метод Лауэ
2. Кристаллический порошок, монохроматическое излучение – порошковая дифрактометрия, рентгенофазовый анализ (РФА)
3. Монокристалл, монохроматическое излучение (1 фиксирована, гониометр с варьируемыми углами) – рентгеноструктурный анализ (РСА)

Сейчас есть два основных метода. Оба они используют рассеяние монохроматического рентгеновского излучения на кристаллическом образце. Только этот образец может быть поликристаллическим или монокристаллическим.

Порошковая дифрактометрия (рентгенофазовый анализ).

Положим, что перпендикулярно плоскости проходит капилляр, заполненный порошком. Если на этот самый капилляр падает монохроматическое излучение, то на определенном угле 2θ будет максимум интенсивности рассеяния. Поставив детектор за исследуемым образцом порошка, мы получим кольцо интенсивности на этом детекторе. Но кристаллическое вещество будет давать и другие рефлексы, которые тоже можно зафиксировать. В результате дифракционная картина будет представлять набор концентрических узких колец, каждое из которых соответствует отражению от одной группы атомных плоскостей. Если из этого набора вырезать узкую полоску и проинтегрировать интенсивности этих полосок, то получится стандартный вид рентгеновской дифрактограммы. Это набор, содержащий много максимумов, желательно узких, которые называются рефлексами или дифракционными рефлексами (пиками).

Такие рефлексы можно регистрировать сразу в некотором участке дифрактограммы или почти во всем интервале, где наблюдается рентгеновская дифракция. Такой детектор называется позиционно чувствительным.

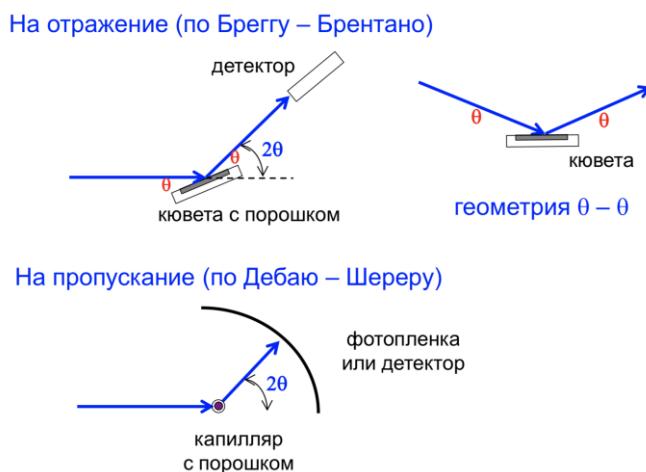


Рисунок. 5.12. Геометрия съемки в РФА.

Порошковый образец в процессе съемки может несколько по-разному располагаться в приборе. Это называют несколькими разными схемами отражения. Съемка на отражение по Бреггу-Брентано: кювета с порошковым образцом располагается так, что при увеличении угла θ , кювета сама поворачивается, чтобы угол падения на нее всегда был равен углу отражения. Другой вариант съемки, когда кювета

неподвижна, а угол падения равен углу отражения. Это значит, что перемещается рентгеновская трубка и детектор. Это называется схема $\theta - \theta$. Съемка на пропускание или съемка по Дебаю-Шереру: когда перпендикулярно направлению пучка тонкостенный капилляр с порошковым образцом, где тоже есть кристаллы по-разному ориентированные. За ним фотопленка или точечный, то есть переезжающие по углу гониометр, детектор регистрирует дифракционную картину.

Гониометр — это угломер. Излучение проходит систему коллимаций, то есть всякие металлические окошки должны пропускать более-менее параллельный пучок. И рассеявшись на образце излучение попадает в приемную трубку, где на вторичном пучке стоит монохроматор. То есть, прибор регистрирует только монохроматическую часть всего, что рассеяно на образце соответствующа λ линии трубы с медным анодом. За ним уже расположен детектор. Ход лучей: из трубы на образец, дальше через коллиматор, монохроматор и в детектор.

В дифрактограмме есть набор узких максимумов, дифракционных рефлексов или просто рефлексов, которые расположены над нулевой интенсивностью рассеяния на каком-то отрезке называемым фоном. Фон некогерентного рассеяния связан с очень многими обстоятельствами. В том числе, если образец кристаллический, но в нем есть аморфная примесь, то есть определяется природой образца. Шум зависит от процедуры съемки. В первую очередь от времени регистрации интенсивности в точке. Интенсивное излучение регистрируется следующим образом: детектор поворачиваются на гониометре с некоторым заданным шагом и в каждой точке регистрируются за определенный промежуток времени. Увеличивая время регистрации, можно убрать шум, но вот фон при этом останется.

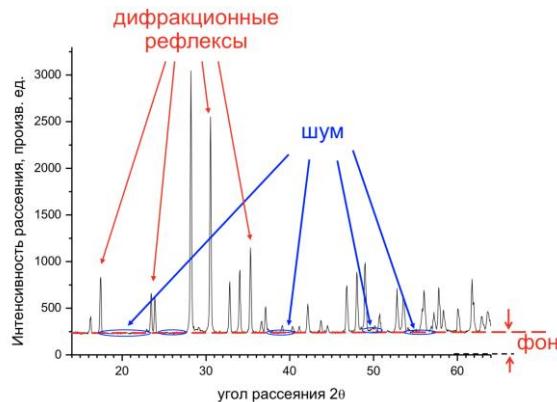


Рисунок. 5.13. Порошковая дифрактограмма

Возможности порошковой дифрактометрии.

- 1) Поликристаллические образцы (порошки, минералы, металлические изделия)
- 2) Определение параметров элементарной ячейки, пространственной группы

- 3) Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- 4) Банк данных PDF
- 5) Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам
- 6) Изучение внутренних напряжений в образце (по профилю и сдвигу линий)
- 7) Изучение текстур (характера преимущественной ориентации)

В результате можно узнать какие именно кристаллические фазы входят в состав образца. Это называется качественный фазовый анализ. Им можно определить примерный состав этих фаз в образце. Это количественный фазовый анализ. Данные касающиеся собраны в банке данных, который называется powder diffraction file, аббревиатура pdf.

Кроме того, по ширине рефлексов можно определить средние размеры кристаллитов в образце, по форме линий можно изучать внутреннее напряжение в образце. При наличии преимущественной ориентации можно получать информацию о том, как распределены кристаллические участки в образце.

Сквозь брэгговский монохроматор, как правило, проходит дублет $\text{K}\alpha 1$ и $\text{K}\alpha 2$. Для наиболее распространённых труб в медном аноде - это $1,54\text{\AA}$. Но у $\text{K}\alpha 1$ и $\text{K}\alpha 2$ длина волны различается на четыре тысячных ангстрем. Этого оказывается достаточно для того, чтобы на больших углах рассеяния рефлексы раздваивались. Большая часть соответствует более интенсивной $\text{K}\alpha 1$ компоненте, меньшая часть $\text{K}\alpha 2$.

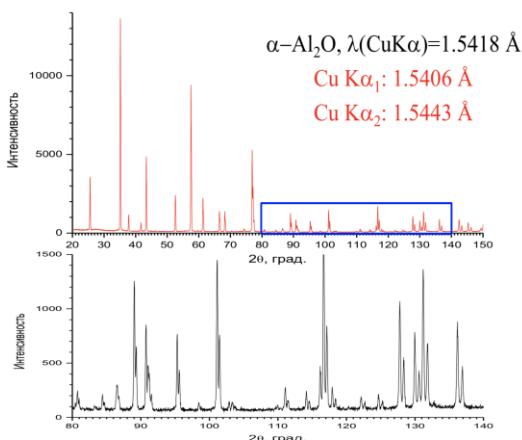


Рисунок. 5.14. «Раздвоение» рефлексов на больших углах 2θ : дублет $\text{K}\alpha 1 / \text{K}\alpha 2$.

Таблица межплоскостных расстояний, корундовое число.

По формуле Брегга из углов, на котором обнаруживается каждый рефлекс рассчитывается межплоскостное расстояние. Можно посчитать индексы у этих самых рефлексов. Эти индексы могут уже содержать общие множители, при этом определяются и параметры элементарной ячейки. Но в основе всего межплоскостные расстояния. Набор межплоскостных расстояний - это и паспорт кристаллического вещества. Для каждого рефлекса приводится его положение на угле рассеяния, которое зависит от длины волны используемого излучение по формуле Брегга и межплоскостное расстояние, которое от длины волны уже не зависит. А также если рефлексы инфицированы, то и индексы hkl .

В каждом наборе рефлексов есть самый сильный рефлекс. Интенсивности рефлексов обычно выражают в процентах или в долях от самого сильного. Самый сильный рефлекс обычно называют стопроцентным. Существует способ оценки рассеивающей способности вещества. Для этого используется стандарт, как правило, применяют корунд. Готовят смесь исследуемого вещества к корунду 1:1 по весу. Дальше получают полную дифрактограмму, которая будет содержать наложение рефлексов обоих веществ и считают отношение интенсивности самого сильного максимума самой сильной линии для исследуемого вещества к интенсивности самой сильной линии корунда. Называется это отношение корундовое число.

корундовое число: $I(100\%)_{\text{B-Bo X}}/I(100\%)_{\text{a-Al}_2\text{O}_3}$ в смеси 1:1 (по весу)

Рисунок 5.15. Расчет корундового числа.

Полуширина рефлекса и формула Шерера.

Из дифракционной картины можно оценить размеры кристаллических доменов. Ширина рефлексов или полуширина (ширина на половине высоты) будет определяться размерами упорядоченной области домена. Она еще называется область когерентного рассеяния. На Рисунок. 5.16 наложены две дифрактограммы: порошка металлического хрома и пленки металлического хрома полученные электролитическим осаждением. Электролитическое осаждение (электролиз) очень неравновесный процесс, поэтому пленка получается весьма дефектной, поэтому полуширина в такой дифракционной картине весьма велика. Но по ней можно определить средние размеры кристаллического домена. Определение это достаточно грубое. Для этого используют формулу Шерера: $\Delta(2\theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda / [D \cdot \cos\theta]$. Значит, полуширина в радианах зависит обратно от среднего размера области когерентного рассеяния. Если дифракционная картина регистрируется на $\text{K}\alpha$ линии трубки с медным анодом, то все выглядит еще проще. Используется другая формула, которая позволяет оценить, глянув на дифрактограмму и оценив на глаз полуширину рефлекса: $\lambda(\text{Cu K}\alpha) / D(\text{\AA}) \sim 100 / \Delta(2\theta)(\text{град})$.

Лекция 6. Рентгеноструктурный анализ.

Дифракционный метод позволяет идентифицировать кристаллические вещества по порошковой рентгенограмме. Этот метод называется рентгенофазовым анализом. Им исследуют поликристаллические образцы. Необязательно порошок кристаллических веществ, может быть и металлическая пластина. Данные по порошковым дифрактограммам хранятся в банке данных pdf.

Возможности порошковой дифрактометрии:

- 1) Поликристаллические образцы (порошки, минералы, металлические изделия)
- 2) Определение параметров элементарной ячейки, пространственной группы
- 3) Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- 4) Банк данных PDF
- 5) Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам
- 6) Изучение внутренних напряжений в образце (по профилю и сдвигу линий)
- 7) Изучение текстур (характера преимущественной ориентации)

Обработка дифрактограммы. Индицирование.

Дифрактограмму нечасто называют дифракционным спектром вещества (см.Рисунок.6.1). На Рисунок.6.1 высокий фон и сильный шум, потому что образца мало. Но есть узкие рефлексы, по которым образец надо идентифицировать. Для этого выделяют рефлекс, который представляется в обычном текстовом файле в виде колонок. В левой колонке угол 2θ , который отсчитывается при движении детектора через некоторые промежутки, справа - интегральная интенсивность рефлекса.

В начале убирают шум вполне стандартными методами. Далее программа проводит профиль фона, это тонкая красная линия над нулевой интенсивностью. Далее этот фон вычитают и определяют положение рефлексов. То есть углы 2θ , которые каждому рефлексу соответствуют. В результате получается таблица, которая и является паспортом кристаллического вещества. По углу 2θ рассчитывают межплоскостные расстояния с помощью формулы Брегга. Угол зависит от длины волны, которую используют при съемке, а межплоскостные расстояния от этой длины волны не зависит.

Самый сильный рефлекс называется стопроцентный. Ему приписывается интенсивность в сто процентов и полуширина, далее индексы hkl , которые определяются при процедуре индицирования.

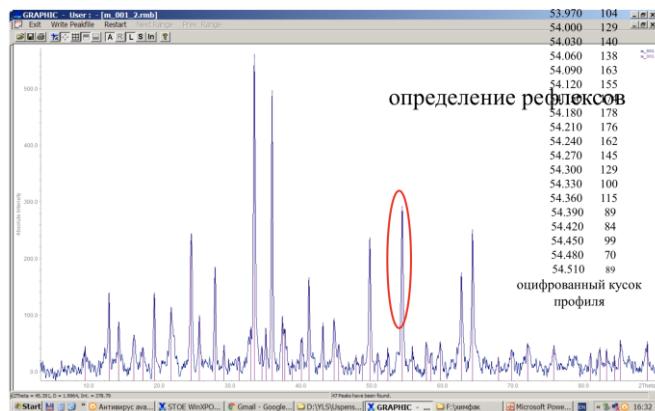


Рисунок. 6.1. Обработка дифрактограммы в РФА.

По положению рефлекса 2θ можно рассчитать индексы hkl для каждого рефлекса. Для орторомбической сингонии ($\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$; a, b, c – произвольные) межплоскостное расстояние связано с параметрами a, b и c элементарной ячейки простой формулой:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Пусть есть какая-то двухмерная сетка, пусть через эту самую сетку проходят линии с соответствующим индексом hk . Между двумя соседними линиями существуют расстояния. Для того чтобы связать межплоскостное расстояние с параметрами a, b элементарной ячейки надо в общем случае взять прямоугольный треугольник OAB , так как сетка прямоугольная, и два раза посчитать его площадь. Площадь треугольника, с одной стороны, равна половине произведения длин катетов, a, c с другой стороны, половине произведений гипотенузы на высоту:

$$S = \frac{1}{2} a_x b_y = \frac{1}{2} \sqrt{a_x^2 + b_y^2} d_{hk}$$

$$a_x = a/h$$

$$b_y = b/k$$

h, k – это индексы Миллера

$$\frac{ab}{hk} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2}} d_{hk}$$

Так как знаменатель целые числа, сокращаем и получаем:

$$a^2 b^2 = (a^2 k^2 + h^2 b^2) d_{hk}^2$$

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

Итак, имея набор межплоскостных расстояний можно посчитать параметры элементарной ячейки и индексы рефлексов. Эта процедура называется индицированием. Вместе с индексами программа дает параметры элементарной ячейки. Это та информация, которую дает о кристаллическом веществе рентгенофазовый анализ.

Кроме того, зная расстояние межплоскостных рефлексов для кристаллических веществ можно определять по специальному существующим программам присутствие этих кристаллических веществ в смеси и оценивать их количество в смеси.

Рентгеноструктурный анализ. Банки структурных данных.

Рентгенофазовый анализ позволяет быстро идентифицировать кристаллическое вещество. Съемка дифрактограммы может занимать 10-20 минут на современных приборах, может и дольше. Но для этого вещество должно быть известно. Его атомную структуру определяет именно рентгеноструктурный анализ.

На Рисунок.6.2 две дифрактограммы кристаллических органических веществ с близкими параметрами элементарной ячейки. Но структура молекул совершенно разная. Рефлексы на двух дифрактограммах находятся на очень близких углах 2θ , но интенсивность их совершенно различна. Получением этой структурной информации занимается рентгеноструктурный анализ. Для него используют монокристалл.

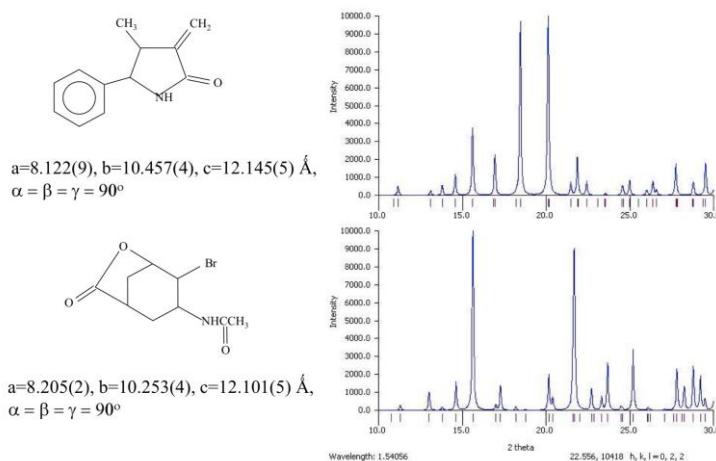


Рисунок. 6.2. Дифрактограммы разных соединений с близкими параметрами ячейки.

Для РСА (рентгеноструктурный анализ) необходимо:

- 1) Монокристалл, монохроматическое излучение, повороты кристалла на трехкружном или 4-кружном гониометре
- 2) Регистрация интегральных интенсивностей рефлексов

- 3) Определение координат атомов в элементарной ячейке кристалла (кристаллической структуры) и параметров тепловых колебаний атомов
- 4) Кембриджский банк структурных данных CSD (>800 тыс. структур)
- 5) Банк неорганических структурных данных ICSD (~250 тыс. структур)
- 6) Банк кристаллических структур белков PDB (>100 тыс. структур)

Обратная решетка (решетка рефлексов).

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

а, б и с - это параметры элементарной ячейки, d – межплоскостное расстояние

Когда берут обратные им величины, то получают выражение, которое сильно похоже на теорему Пифагора для трехмерного случая: на длину диагонали прямоугольного параллелепипеда или на расстояние от начала координат до точки с целочисленными индексами hkl . Но расстояние выражено в единицах обратной длины. Оказывается, что это может быть важно для того чтобы расклассифицировать все рефлексы, которые удается получить из кристаллического вещества.

Для этого нужна формула Брегга в виде, когда порядок отражения внесён в индексы. Индексы Миллера не должны иметь общих множителей, а индексы рефлекса могут иметь. Чем меньше длина волны, тем больше отражающих систем плоскостей, то есть тем больше рефлексов можем получить с данного монокристалла.

Если индексы рефлексов — это тройки целых чисел, они могут напоминать нам индексы узлов в некоторых решетках. То есть, по этим тройкам целых чисел можно построить решетку. Эта решетка называется обратной решеткой. То есть, каждому рефлексу будет соответствовать узел с какими-то индексами hkl .

Непериодическая решетка значит, что у разных рефлексов интенсивность разная. Для разных веществ интенсивность рефлексов будут тоже различные. Поэтому хотя расположение рефлексов упорядоченное, трансляционной симметрии в этой в этой картине пятен нет. Это называет непериодической решеткой. Кроме того, она конечна, потому что длина волны не равна нулю.

Для формализации мы берем формула Брегга и делим левую и правую часть на λ и на d . Тогда получаем: $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \Rightarrow 2 \sin \theta / \lambda = 1/d_{hkl} = s_{hkl}$

Величина обратная межплоскостному расстоянию - длина вектора рассеивания. Пусть тогда имеется набор кристаллографических плоскостей. От этого самого набора мы получаем рефлекс с индексами hkl . Отражение 2, 3 и так далее порядка будут задаваться виртуальными плоскостями с половинным межплоскостным расстоянием.

Мы произвольно откладываем отрезок, который изображает длину дифракционного вектора. Говорим, что он изображается в обратных единицах длины. Тогда отражение второго порядка на той же самой линии будет изображаться узлом, находящимся на том же расстоянии от первого узла. Расстояние между узлами будет $\frac{1}{d_{hkl}}$. Продолжая эту процедуру, мы придем к обратной решетке, параметры которой задаются звездочками. По определению они связаны с параметрами элементарной ячейки решетки кристалла в трехмерном пространстве:

$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ - это векторы в трехмерном обратном пространстве

a_1^*, a_2^*, a_3^*

Параметры $b, c: a^1, a^2, a^3$

$$\text{Вспомним линейную алгебру: } \vec{a}_i^* * \vec{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

Квадрат длины дифракционного можно представить в виде:

$$S_{hkl}^2 = h^2 a_*^2 + k^2 b_*^2 + l^2 c_*^2$$

Тогда получается, что дифракционный вектор в этой самой обратной решетке задается индексами отражения.

Как можно построить обратную решетку для случая плоской сетки? Плоская сетка представляет собой срез трехмерной решетки. Для построения проводятся перпендикуляры к набору плоскостей. На каждом перпендикуляре откладываются узлы, соответствующие отражениям первого порядка и так далее. Мы получим наборы узлов, которые задают тоже некоторую решетку (см. Рисунок.6.3). А по соотношению между параметрами - это решетка с элементарной ячейкой: триклинистому будет соответствовать триклинистная обратная решетка, орторомбическому кристаллу орторомбическая обратная решетка и так далее.

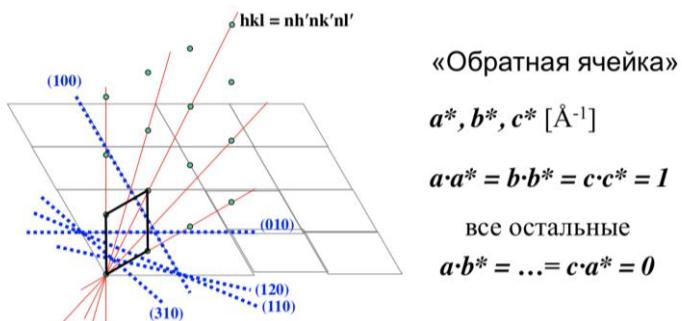


Рисунок. 6.3. Обратная решетка: построение.

Скалярное произведение равно нулю, если векторы взаимно перпендикулярны. Все остальные скалярные произведения равны нулю.

Сфера регистрируемых рефлексов.

Вооружившись обратной решеткой, мы можем построить в ней сферу регистрируемых рефлексов воспользовавшись формулой Брегга. Синус больше единицы не бывает, значит длина дифракционного вектора не может быть больше чем $2/\lambda$. Чем меньше лямбда, тем больше длина дифракционного вектора. Иначе, чем меньше длина волны, тем больше мы можем отражений зафиксировать с кристалла.

Условно показана обратная решетка и сфера с $R = 2/\lambda$. Такая сфера называется сферой ограничения. Берем узел с координатами 000 и описываем вокруг него сферу ограничений. Попавшие рефлексы выделены на Рисунок.6.4. В рентгенофазовом анализе чаще всего используют трубку с медным анодом. Длина волны такой трубы: $\lambda(\text{CuKa}) = 1,54 \text{ \AA}$. Длина волны трубы с молибденовым анодом 0,71 \AA . Если захотим оценить во сколько раз больше рефлексов попадет в сферу ограничения для трубы с медным анодом, нам нужно соотношение длин волн возвести в куб. Поскольку объем сферы $4 \cdot 3\pi R^3$, а $R=2/\lambda$. В результате получится, что на излучение трубы с молибденовым анодом в десять с лишним раз больше рефлексов.

Используют и трубы с серебряным анодом. Такие трубы - 0,56 \AA . То есть уменьшая длину волны можно увеличивать количество регистрируемых рефлексов. Но при этом, чем жестче излучение, тем слабее оно рассеивается на атомах, составляющих кристалл. Поэтому в рентгеноструктурном анализе, как и в рентгенофазовом анализе подбирают оптимальные условия: длина волны 0,7 ангстрем, то есть это трубка с анодом из молибдена.

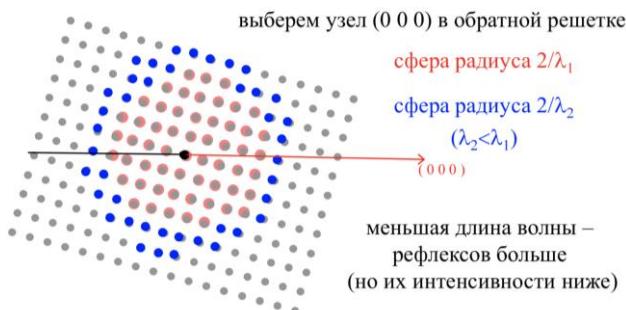


Рисунок. 6.4. Сфера регистрируемых рефлексов.

Систематические погасания рефлексов, таблицы погасания.

Систематическое отсутствие рефлексов называется систематическим погасанием. Систематические погасания вызваны симметрией кристалла, наличием открытых элементов симметрии.

Пусть есть атомные плоскости в кристалле, и пусть вдоль направления в кристалле проходит винтовая ось. Это значит, что трансляция а будет соединять между

собой две атомные плоскости, но между ними на половине высоты будет находиться атомная плоскость с точно такой же отражающей способностью (см.Рисунок.6.5).

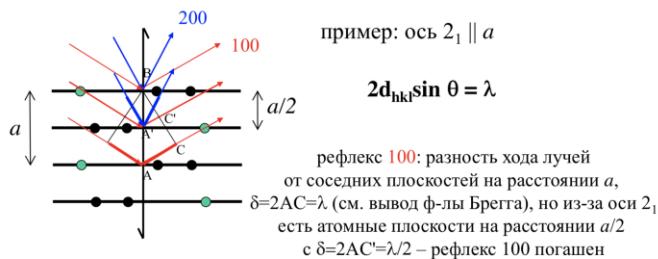


Рисунок. 6.5. Открытые элементы симметрии: систематические погасания рефлексов.

Отражение рефлексов с индексами 100 от пары атомных плоскостей будет соответствовать разности хода в одну длину волны. Но между этими плоскостями на половине расстояния есть еще одна плоскость, и отражение от нее даст разность хода $\lambda/2$. То есть, отражение от соседних плоскостей погасят друг друга. В результате рефлексы вида $h00$ с нечетным h будут погашены. По этому самому принципу в рентгеновской дифракции составлена таблица погасания.

В центрированных решетках есть систематическое отсутствие отражений общего индекса отражения, у которых все три индекса hkl не равны нулю. А открытые элементы симметрии плоскости скользящего отражения и винтовые оси приводят к систематическим погасаниям групп рефлексов с одним для плоскостей и двумя нулевыми индексами. Отражение с индексом $h00$ с нечетным индексом h будут погашены. В результате мы можем по симметрии дифракционной картины и систематическому отсутствию рефлексов в некоторых случаях однозначно определить пространственную группу кристалла.

Пример 1: симметрия дифракционной картины (класс Лауэ) $2/m$, рефлексы hkl не погашены, $h0l$: $l=2n$, $0k0$: $k=2n \rightarrow$ пространственная группа $P2_1/c$ Пример 2: то же, но hkl и $h0l$ не погашены, $0k0$: $k=2n \rightarrow$ пространственные группы $P2_1$ или $P2_1/m$

То есть по показаниям в некоторых случаях можно однозначно определить пространственную группу. Так определяются 59 пространственных групп из 230. Кроме погасания есть еще соотношения на интенсивности рефлексов. Все эти соотношения позволяют получить информацию о пространственной группе исследуемого нами кристалла.

Дифракционная картина и симметрия кристалла. Закон Фриделя.

Если мы посмотрим на отражение от атомных плоскостей, то окажется, что отражение с индексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ отражаются от одной и той же системой атомных плоскостей, но кристалл для этого должен быть повернут на 180° , чтобы индексы

изменились на противоположные. Это тот же самый угол 2θ и, соответственно, интенсивности рефлексов с индексами hkl иль и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ в точности равны, если в кристалле есть центр симметрии и приближённо равны, если кристалл не центросимметричный. Отсюда возникает термин классы Лауэ. Кристаллографических групп 32, но среди них 11 имеют центр инверсии. Вот именно этим 11 центросимметричным кристаллографическим группам будет соответствовать симметрия дифракционной картины с монокристалла. Эти самые группы и называются классами Лауэ, которые представлены на Рисунок.6.6.



Если пространственная группа содержит центры симметрии, закон Фриделя выполняется точно: $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

Точечная симметрия дифракционной картины: 11 центросимметричных кристаллографических групп (*классы Лауэ*)
 $\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m \bar{3}, m \bar{3}m$

Рисунок. 6.6. Классы Лауэ.

Если же в кристалле есть достаточно тяжелые атомы, то из-за эффекта аномального рассеяния можно определить абсолютную конфигурацию кристалла. Если кристалл составлен из хиральных молекул, то и абсолютную конфигурацию молекулы.

Рассеяние монохроматического излучения на атоме.

Если на неподвижном сферически симметричном атоме рассеивается плоская волна, то очень существенными оказываются размеры рассеивателя. Характеристические размеры атома порядка 1 ангстрема (10^{-10} м). Для того, чтобы кристалл давал дифракционную картину длина волны излучения должна быть примерно такой же. Если мы используем рентгеновское излучение, то это самое рентгеновское излучение будет рассеиваться на всех электронных оболочках атома, то есть размеры рассеивателя будут сравнимы с длиной волны. Но если мы направляем на атом поток тепловых нейтронов с длиной волны порядка 1 Å, то ядро - это точечный рассеиватель. Когда волна дойдет до рассеивателя вокруг него начнут расходиться сферические волны. Если размеры рассеивателя много меньше длины волны, то интенсивность этих волн будет одинакова во все стороны. То есть, для точечного рассеивателя, а это случай нейтронной дифракции, сферические волны на всех углах два θ имеют одинаковую интенсивность. Если излучение рентгеновское, то интенсивность рассеяния падает с углом вращением. От того, что симметрия очень высокая рассеивающая способность

атома это действительная и даже везде положительная скалярная функция (см.Рисунок.6.7).

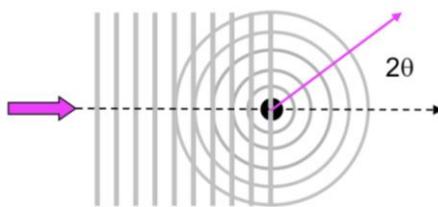


Рисунок. 6.7. Рассеяние плоских монохроматических волн сферически симметричным неподвижным атомом.

На Рисунок.6.8 угол вращения входит в выражении $\sin\theta/\lambda$, поскольку чем больше угол, тем больше синус.

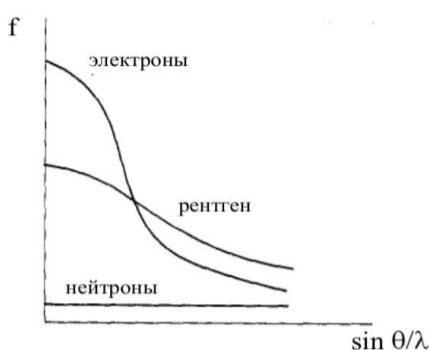


Рисунок. 6.8. Зависимость рассеивающей способности атомов относительно электронов рентгеновского излучения и нейтронов от угла рассеяния.

Кривые атомного рассеивания для рентгеновского излучения – f кривые. Они как раз откладываются от аргумента $\sin\theta/\lambda$. Этот аргумент впрямую восходит к формуле Брегга. Мы видим, что чем больше электронов в атоме, тем сильнее его рассеивающая способность. И с увеличением угла рассеивания, соответственно, синуса, эта рассеивающая способность падает.

Рентгеновские фотоны рассеиваются на электронах. Поэтому чем больше электронов в атоме, тем сильнее его рассеивающая способность. Самой слабый рассеиватель – это атом водорода. Интересная особенность, что основной вклад в рассеивание на больших углах θ дают внутренние оболочки атомов. Поэтому f-кривые атомов и ионов мало различаются. На Рисунок.6.9 можно видеть реальные f-кривые для аниона хлора и катиона калия и нейтрального атома хлора. Для большинства рефлексов вклад катионов, анионов и нейтральных атомов в рассеивание одинаков. Поэтому в рентгеноструктурном анализе используются кривые рассеяния, рассчитанные для сферически симметричных невозмущенных атомов.

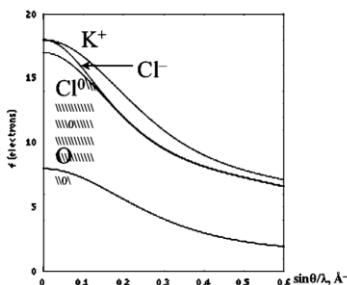


Рисунок. 6.9. Атомные факторы рассеивания.

Рассеяние монохроматического излучения на кристалле.

Итак, мы выяснили, что в рентгеноструктурном анализе рентгеновское излучение будет рассеиваться на атомах так, что интенсивность рассеивания будет падать с увеличением угла рассеивания. Если атом находится в кристалле, но кристалл одноатомный, нам никто не мешает перенести начало координат положения атома, подействовать трансляциями и получить кристаллическую решетку. Через эту решетку можно провести систему плоскостей с индексами Миллера, получить отражение от нее. Это как раз модель Брегга, на которой основана формула Брегга и рентгенофазовый анализ.

Если в элементарной ячейке два разных атома. Тогда оказывается, что мы можем для обоих атомов нарисовать решетки. Это называется подрешетки. Для каждой подрешетки мы можем провести систему плоскостей с одинаковыми индексами. В одном случае это будут атомные плоскости вымощенный атомом *a*, в другом случае атомом *b*. Рассеивающей способности атомов *a* и *b* зависят от числа электронов. Отражение от этих плоскостей будет происходить с некоторым сдвигом и будет сопровождаться интерференцией. На явлении интерференции излучения, рассеянного на атомах, находящихся в разных частях элементарной ячейки основана вся теория рентгеноструктурного анализа.

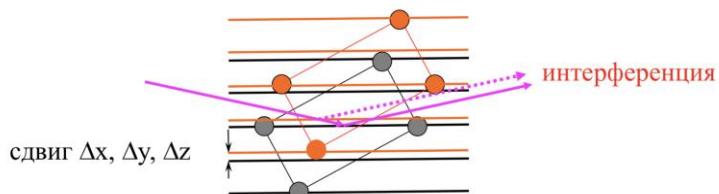


Рисунок. 6.10. Интерференция в элементарной ячейке двух атомов.

Рассеивающие способности атомов могут сильно различаться. На интенсивность рефлекса, который при этом образуется, сильно влияет разность фаз излучения, отраженного от двух плоскостей, но в прямую *A* самая разность фаз в интенсивность не входит.

Интенсивность рефлекса I_{hkl} пропорциональна квадрату положительной величины $|F_{hkl}|$, но это самая величина сама является модулем величины комплексной. В комплексную величину уже входят фазы каждого отражения, то есть каждое отражение будет получаться в разных условиях с разной разностью хода с разными фазами. Поэтому у рефлекса есть не только амплитуда, но и фаза. Поэтому комплексная величина часто называется комплексной структурной амплитудой.

Рассмотрим пример интерференции рассеянных волн. Рассмотрим структуру CsCl. Если мы сравним его дифрактограмму с дифрактограммами бромида и йодида цезия, то можно увидеть, что систематически уменьшаются интенсивности рефлексов, показанных на Рисунок.6.11 красным цветом. Дело в том, что рассеивающая способность атомов пропорционально числу электронов в них, а число электронов от хлора к йоду возрастает. Число электронов у йода, и у цезия почти равно. В результате по рассеивающей способности CsI начинает напоминать объемно центрированный кубический кристалл. Для него есть просто правило погасания: сумма индексов hkl должна быть четной, чтобы рефлекс наблюдался. То есть, интерференция излучения, рассеянного на разных атомах может быть деструктивной, то есть для таких рефлексов вклады атома в вершине и в центре ячейки гасят друг друга.

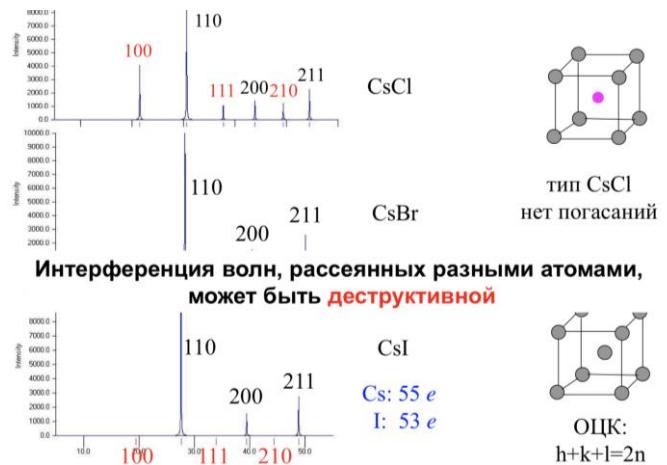


Рисунок. 6.11. Интерференция рассеянных волн.

Как оценить рассеивающую способность не атома, а ячейки в целом? Мы можем представить кристалл просто набором ячеек, набором узлов. Каждый узел имеет одинаковую рассеивающую способность. Все ячейки в одно отражение вкладывают в фазе. То есть, все ячейки рассеивают когерентно (в фазе). Коэффициент пропорциональности в теории рентгеноструктурного анализа вычисляется точно. Эта структурная амплитуда определяется положениями и природой атомов в элементарной ячейке: $I_{hkl} = k|F_{hkl}|^2$.

Для того чтобы формально описать рассеивание на кристалле используется обратная решетка с векторами. Положение дискретных рефлексов задает вектор обратной решетки s_{hkl} . $s_{hkl}=2\sin\theta/2/d_{hkl}$ (h, k, l – индексы рефлексов).

$s_{hkl}=ha^*+kb^*+lc^*$ (a^* , b^* , c^* - параметры обратной решетки):

$$F_{hkl} = A \int \int \int p_{el}(xyz) \exp[2\pi i(hx/a+ky/b+lz/c)] dx dy dz$$

Если $p_{el}(xyz) = \sum p(x_j y_j z_j)$, то прямая задача теории рассеяния: $F_{hkl} = \sum i f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ -структурная амплитуда.

Комплексные структурные амплитуды получаются интегрированием электронной плотности в элементарные ячейки с множителем комплексной экспонентой. Комплексная экспонента:

$$(e^{i\varphi}) = \cos\varphi + i\sin\varphi$$

При умножении модуля структурная амплитуды, которую можно найти из интенсивности рефлекса, на такой множитель мы получаем комплексную величину. Из этой комплексной величины мы можем в одно действие получить распределение электронной плотности в элементарной ячейке кристалла. Беда только в том, что фазу мы не знаем. Для этого мы представляем всю электронную плотность как набор сферически симметричных не взаимодействующих атомов элементарной ячейки, тогда интеграл для каждого атома можно взять отдельно и выражение превращается в сумму. Используем так называемую прямую задачу рентгеновской дифракции.

Если нам нужно решить ровно обратную задачу: у нас есть интенсивности рефлексов hkl и по ним нам надо получить расположение атомов элементарной ячейки кристаллов. Если бы мы знали комплексную структурную амплитуды для каждого рефлекса, то это распределение электронной плотности получалась бы в одно действие обратным преобразованием Фурье. Компьютер с такой задачей справится за доли секунды. Но беда в том, что мы знаем не всю комплексную величину, а только ее модуль. Мы не знаем фазы структурных амплитуд. Это называется проблемой фаз.

Съемка и расшифровка дифракционных данных.

Прибор состоит из тех же частей, что и порошковой дифрактометр: высоковольтный генератор на нем защитный кожух с гониометром, на котором установлена рентгеновская трубка, детектор и система охлаждения. Здесь есть держатель монокристалла - гониометрическая головка. На ней достаточно толстая стальная игла, на которую приклеен тонкий стеклянный волосок, а кристалл находится на конце этого самого стеклянного волоска.

Размеры этого монокристалла десятые доли миллиметра. То есть хорошая модель - маленькая крупинка сахара. Дело в том, что сечение пучка, в который помещают кристалл составляет порядка миллиметра и кристалл должен «купаться» в пучке. Сдвигая его на гониометрической головке добиваются центровки. Дальше запускают автоматическую съемку. Детектор может перемещаться по углу 2θ . В действительности он перемещается толчками через некоторые интервалы, останавливается в определенном положении, в котором начинает вращаться уже кристалл на гониометре (см.Рисунок.6.12).

CCD-детектор - набор фото чувствительных элементов, пикселей, перед которыми помещена пластиинка с веществом, который начинает светиться при попадании на него рентгеновских фотонов. В этом сечении детектора могут регистрироваться несколько пятен рефлексов, поворачивая кристалл по углам гониометра. Сверху спускается трубка с охлажденным азотом, что уменьшает тепловые колебания.

В поле зрения детектора последовательно попадают разные рефлексы. Такая картинка называется кадром (frame). Рефлекс, как правило, попадает на несколько кадров, и в памяти компьютера получается некое пятно. Яркость этого пятна пропорционально интенсивности рефлекса. Дальше по набору фреймов эти интенсивности можно проинтегрировать и получить интегральные интенсивности набора рефлексов.

Этапы обработки дифракционных данных.

На первой стадии регистрируется набор интенсивности рефлексов с монокристалла. Затем происходит индицирование, при этом определяются параметры элементарной ячейки. По погасаниям и по статистике интенсивности определяется пространственная группа кристалла. На этом этапе из соотношений, которые используют в рентгеноструктурном анализе, мы можем по интенсивности рефлекса найти модуль его структурной амплитуды, но мы не знаем фазы рефлексов. Однако, существуют методы поиска таких фаз: метод тяжелого атома, метод обращения заряда и некоторые другие. То есть, рефлексам приписываются некоторые фазы. При этом, как правило, в прямых методах, которые чаще всего используются, из наборов в несколько тысяч рефлексов выбирают несколько сотен наиболее интенсивных, которым с некоторой долей вероятности можно приписать фазы. По их интенсивностям мы можем получить модули структурных амплитуд $|F_{hkl}| * e^{i\phi_{hkl}}$, и им можно приписать фазы. То есть для каждого рефлекс получается набор из 200 или 300 таких рефлексов, и по ним проводят Фурье преобразования. В результате такого Фурье преобразования получается распределение электронной плотности, которое может быть достаточно неправильным в элементарной ячейке кристалла, но в нем можно обычно выделить сгустки электронной плотности, которые отвечают положением наиболее тяжелых атомов, наиболее сильных

рассеивателей. Когда такие атомы найдены, составляют табличку фракционных координат положения атомов ячейки:

x/a	y/b	z/c	f
A(1)			
A(2)			

Берут один атом A1, второй A2 и так далее. Подставляют координаты этих атомов в формулу прямой задачи теории рассеяния, получают исходя из этих атомов набор F_{hkl} вычисленные первого приближения. Набор сильных рефлексов – это нулевое приближение. Каждый F_{hkl} первого приближения это:

$$F_{hkl}^{(1)} = |F_{hkl}^{(1)}| * e^{i\phi_{hkl}^{(1)}}$$

Дальше вместо этого модуля ставят экспериментальный. И получают набор структурных амплитуд второго приближения, который представляет собой:

$$\{|F_{hkl}^{\text{эксп}}| * e^{i\phi_{hkl}^{(1)}}\}$$

Получают табличку координат атомов с их рассеивающей способностью f, потому что углерод рассеивает сильнее водорода, натрий сильнее углерода и так далее. Это и есть кристаллическая структура. Эта процедура приписывание фаз, фурье преобразований, пробных координат, использование для дальнейшего расчетов – это и называется расшифровкой структуры.

В результате после того как структура расшифрована происходит уточнение методом наименьших квадратов. Метод наименьших квадратов: зная положение атомов мы можем рассчитать структурные амплитуды расчетные или теоретические и сравнить их с экспериментальными. Разницу между расчетными и экспериментальными модулями структурных амплитуд стремятся сделать как можно меньше варьируя координаты x, y и z. После того как большая часть структуры выявлена в рентгеноструктурном анализе, в расшифровке структуры, как правило, рассчитывали так называемый разностный синтез электронной плотности:

$$\delta p(x,y,z) = \sum_{hkl} (F_{hkl}^{\text{эксп}} - F_{hkl}^{\text{выч}}) e^{-2\pi(hx+ky+lz)}$$

Эти функции распределения электронной плотности рассчитывали численно. То есть, вся элементарная ячейка кристалла разбивается какой-то сеткой с маленьким шагом в одну десятую ангстрема. И в каждой клеточке суммируются с координатами x, y и z по формуле выше вклады каждого рефлекса в такую непрерывную функцию. В результате получается функция, которая представлялась изолиниями в прошлом веке. И если выявлена большая часть атомов в кристалле, то такой разностный синтез позволял выявить оставшиеся атомы. Это обычно делается для того, чтобы выявить самые легкие атома водорода. Сейчас на компьютере мы даже можем повернуть ячейку, поворачивать, видны ее структуры.

Учет температурного фактора.

Формула для структурной амплитуды: $F_{hkl} = \sum j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$ - структурная амплитуда. Представим, что атом неподвижно находится в кристалле, тогда его электронная плотность будет размазана по всему объему. Она будет больше вокруг ядра. Что будет если атом совершает тепловые колебания с некоторые амплитудой?

Если мы в первом самом грубом приближении считаем, что атом колеблется с одинаковой амплитудой во все стороны, это означает, что его электронная плотность будет размазана по большему объему. Но число электронов в атоме осталось тем же. Рассеивающая способность от такого уменьшится, потому что, чем выше электронная плотность, тем сильнее атом рассеивает.

То есть при нулевом угле 2θ рассеивающая способность не уменьшится, а при увеличении угла будет падать быстрее. Это падение отражают множителем – температурным параметром, который представляет собой положительное число, лежащее между 0 и единицей. То есть, экспоненту с отрицательным показателем. В нее входит: $f_j = f_j^{(0)} e^{-u_j^{2S^2}}$

Эти два множителя по-разному могут обозначаться. При чем, чем больше показатель степени, тем меньше это положительное число. Это положительное число показывает насколько подавлено рассеивающая способность атома из-за теплового движения. В более точном приближении учитывается, что колебания атома не одинаково во все стороны, потому что в достаточно сложных кристаллах окружение атома неоднородно. Такое вот распределение амплитуд колебаний атомов в пространстве задает так называемый эллипсоид тепловых колебаний.

Чем ниже температура съемки, тем меньше размеры эллипсоида тепловых колебаний. Но каждый такой эллипсоид задает всю электронную плотность атома с некоторой вероятностью. Вклады атомов увеличиваются и становятся интенсивнее рефлексы, повышается интенсивность рефлексов. В результате чего структуру можно определить с большей точностью.

R-фактор.

Точность задает так называемый фактор расходности или R-фактор, где он это отношение двух сумм: внизу в знаменателе стоит сумма модулей структурных амплитуд для всех рефлексов, найденных из экспериментальных интенсивностей, а в числителе сумма разности этих экспериментальных значений с вычисленными. То есть, R-фактор – это показатель, который меньше единицы, но больше нуля. Для реально определенных кристаллических структур R-фактор составляет несколько процентов.

Если R-фактор <5-6%, то структуру можно считать достаточно надежно установленной, и такую структуру обычно принимают в современные журналы.

$$R = \frac{\sum_{hkl} |(F_{hkl}^{\text{выч.}} - F_{hkl}^{\text{эксп.}})|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|}$$

Рисунок. 6.12. Расчет R-фактора.

Вид результатов рентгеноструктурного анализа.

Итак, главным результатом рентгеноструктурного анализа является таблица показывающий расположение атомов в симметрически независимой части кристалла. Пример, у группы Pmm2 в элементарной ячейке будет симметрически независима четвертушка. Если мы задали положение атомов по таблице и применили операции симметрии, то есть расположение атомов по всей ячейке, можно рассчитать вычисленные структурные амплитуды, ввести их в оценку фактора, но и так далее. В рентгеноструктурном анализе пользуются текстовыми файлами. Текстовый файл с интенсивностями рефлексов это 5 колонок, интенсивность и фон. Рефлексы имеют индексы 0k0 и рефлексы с нечетными k имеют маленькие или даже отрицательные значения интенсивности, то есть это как раз погашенные рефлексы. Кристаллическая структура задается в другом текстовом файле, в котором задана длина волны, параметры элементарной ячейки, число оформленных единиц ячейки, погрешности, с которым определены параметры, операции симметрии, которые есть в кристалле, условия съемки, число атомов, то есть атомы какой природы входят в элементарную ячейку и сколько их в элементарной ячейке.

Текстовый файл name.hkl				Текстовый файл name.ins			
<i>Систематические погасания</i>				<i>Место для координат атомов и другой структурной информации</i>			
h	k	l	интенс. фон	TITL	vas3 in lba2	CELL	0.71073 11.6820 34.4430 7.0970
0	-1	0	0.10 0.10	90.000	90.000 90.000	ZERR	8.00 0.0112 0.0297 0.0107
0	-3	0	-0.80 1.10	0.000	0.000 0.000	LATT	-2
0	-4	0	2326.90 25.70	SYMM	-X, -Y, Z	SYMM	0.5+X, 0.5-Y, Z
0	-5	0	2.40 2.30	SYMM	0.5-X, 0.5+Y, Z	SFAC	C H O CL
0	-6	0	2.20 2.90	UNIT	112 80 24 32	TEMP	-100
0	-7	0	0.70 2.90	END			
0	-8	0	932.00 21.00				
0	-9	0	3.60 3.80				
0	-10	0	1275.30 25.60				
0	-11	0	8.30 3.80				
0	-12	0	1392.50 26.70				
0	-13	0	7.50 3.50				
0	-14	0	256.80 14.10				
0	-15	0	17.80 6.00				
0	-16	0	1457.90 35.90				
0	-17	0	29.80 7.80				
0	-18	0	665.50 26.80				
0	-19	0	33.20 8.30				
0	-20	0	768.40 29.90				
0	21	0	0.00 0.00				
0	22	0	0.00 0.00				
0	23	0	0.00 0.00				
0	24	0	0.00 0.00				
0	25	0	0.00 0.00				
0	26	0	0.00 0.00				
0	27	0	0.00 0.00				
0	28	0	0.00 0.00				
0	29	0	0.00 0.00				
0	30	0	0.00 0.00				
0	31	0	0.00 0.00				
0	32	0	0.00 0.00				
0	33	0	0.00 0.00				
0	34	0	0.00 0.00				
0	35	0	0.00 0.00				
0	36	0	0.00 0.00				
0	37	0	0.00 0.00				
0	38	0	0.00 0.00				
0	39	0	0.00 0.00				
0	40	0	0.00 0.00				
0	41	0	0.00 0.00				
0	42	0	0.00 0.00				
0	43	0	0.00 0.00				
0	44	0	0.00 0.00				
0	45	0	0.00 0.00				
0	46	0	0.00 0.00				
0	47	0	0.00 0.00				
0	48	0	0.00 0.00				
0	49	0	0.00 0.00				
0	50	0	0.00 0.00				
0	51	0	0.00 0.00				
0	52	0	0.00 0.00				
0	53	0	0.00 0.00				
0	54	0	0.00 0.00				
0	55	0	0.00 0.00				
0	56	0	0.00 0.00				
0	57	0	0.00 0.00				
0	58	0	0.00 0.00				
0	59	0	0.00 0.00				
0	60	0	0.00 0.00				
0	61	0	0.00 0.00				
0	62	0	0.00 0.00				
0	63	0	0.00 0.00				
0	64	0	0.00 0.00				
0	65	0	0.00 0.00				
0	66	0	0.00 0.00				
0	67	0	0.00 0.00				
0	68	0	0.00 0.00				
0	69	0	0.00 0.00				
0	70	0	0.00 0.00				
0	71	0	0.00 0.00				
0	72	0	0.00 0.00				
0	73	0	0.00 0.00				
0	74	0	0.00 0.00				
0	75	0	0.00 0.00				
0	76	0	0.00 0.00				
0	77	0	0.00 0.00				
0	78	0	0.00 0.00				
0	79	0	0.00 0.00				
0	80	0	0.00 0.00				
0	81	0	0.00 0.00				
0	82	0	0.00 0.00				
0	83	0	0.00 0.00				
0	84	0	0.00 0.00				
0	85	0	0.00 0.00				
0	86	0	0.00 0.00				
0	87	0	0.00 0.00				
0	88	0	0.00 0.00				
0	89	0	0.00 0.00				
0	90	0	0.00 0.00				
0	91	0	0.00 0.00				
0	92	0	0.00 0.00				
0	93	0	0.00 0.00				
0	94	0	0.00 0.00				
0	95	0	0.00 0.00				
0	96	0	0.00 0.00				
0	97	0	0.00 0.00				
0	98	0	0.00 0.00				
0	99	0	0.00 0.00				
0	100	0	0.00 0.00				
0	101	0	0.00 0.00				
0	102	0	0.00 0.00				
0	103	0	0.00 0.00				
0	104	0	0.00 0.00				
0	105	0	0.00 0.00				
0	106	0	0.00 0.00				
0	107	0	0.00 0.00				
0	108	0	0.00 0.00				
0	109	0	0.00 0.00				
0	110	0	0.00 0.00				
0	111	0	0.00 0.00				
0	112	0	0.00 0.00				
0	113	0	0.00 0.00				
0	114	0	0.00 0.00				
0	115	0	0.00 0.00				
0	116	0	0.00 0.00				
0	117	0	0.00 0.00				
0	118	0	0.00 0.00				
0	119	0	0.00 0.00				
0	120	0	0.00 0.00				
0	121	0	0.00 0.00				
0	122	0	0.00 0.00				
0	123	0	0.00 0.00				
0	124	0	0.00 0.00				
0	125	0	0.00 0.00				
0	126	0	0.00 0.00				
0	127	0	0.00 0.00				
0	128	0	0.00 0.00				
0	129	0	0.00 0.00				
0	130	0	0.00 0.00				
0	131	0	0.00 0.00				
0	132	0	0.00 0.00				
0	133	0	0.00 0.00				
0	134	0	0.00 0.00				
0	135	0	0.00 0.00				
0	136	0	0.00 0.00				
0	137	0	0.00 0.00				
0	138	0	0.00 0.00				
0	139	0	0.00 0.00				
0	140	0	0.00 0.00				
0	141	0	0.00 0.00				
0	142	0	0.00 0.00				
0	143	0	0.00 0.00				
0	144	0	0.00 0.00				
0	145	0	0.00 0.00				
0	146	0	0.00 0.00				
0	147	0	0.00 0.00				
0	148	0	0.00 0.00				
0	149	0	0.00 0.00				
0	150	0	0.00 0.00				
0	151	0	0.00 0.00				
0	152	0	0.00 0.00				
0	153	0	0.00 0.00				
0	154	0	0.00 0.00				
0	155	0	0.00 0.00				
0	156	0	0.00 0.00				
0	157	0	0.00 0.00				
0	158	0	0.00 0.00				
0	159	0	0.00 0.00				
0	160	0	0.00 0.00				
0	161	0	0.00 0.00				
0	162	0	0.00 0.00				
0	163	0	0.00 0.00				
0	164	0	0.00 0.00				
0	165	0	0.00 0.00				
0	166	0	0.00 0.00				
0	167	0	0.00 0.00				
0	168	0	0.00 0.00				
0	169	0	0.00 0.00				
0	170	0	0.00 0.00				
0	171	0	0.00 0.00				
0	172	0	0.00 0.00				
0	173	0	0.00 0.00				
0	174	0	0.00 0.00				
0	175	0	0.00 0.00				
0	176	0	0.00 0.00				
0	177	0	0.00 0.00				
0	178	0	0.00 0.00				
0	179	0	0.00 0.00				
0	180	0	0.00 0.00				
0	181	0	0.00 0.00				
0	182	0	0.00 0.00				
0	183	0	0.00 0.00				
0	184	0	0.00 0.00				
0	185	0	0.00 0.00				
0	186	0	0.00 0.00				

Лекция 7. Упаковки, кристаллические структуры металлов.

Представление данных рентгеноструктурного анализа в статьях и cif-файлы.

Кристаллическая структура представляет собой таблицу фракционных координат атомов с указанием типов каждого атома и параметров их смещений.

В химической статье обычно приводится следующее:

- 1) Параметры ячейки, пр. группа, кол-во I(hkl), Z, R-фактор
- 2) Краткое описание исследования структур
- 3) Краткое обсуждение структуры
- 4) Основные длины связей и валентные углы
- 5) Координаты атомов в ячейке (депонируются в банке данных)
- 6) Рисунок молекулы или (и) проекции элементарной ячейки

Z - число формальных единицы.

Стандартное представление кристаллической структуры во второй половины двадцатого века приводились в таблице из трех колонок: фракционная координата атомов, типы атомов и их номера, параметры их анизотропных тепловых колебаний. Современная форма представления структур на материалы так называемый crystallography information file (cif). Это файл с расширением cif. В этом файле хранится следующая информация о структуре. Пример: сульфид углерода. Внутри восьмичленное кольцо из атомов углерода с выровненными длинами связей. В cif для него приводится: тип решетки, пространственная группа Германа-Могена, нестандартная установка группы p21/n, алгебраическое представление операции симметрии этой группы, длины связей, валентные углы, объем элементарной ячейки, число молекул. Подействовав операциями симметрии, программа может размножить независимую часть молекулы на всю элементарную ячейку. Фактически структура в форме таблицы фракционных координат задается не для всей молекулы. В молекуле выбирается симметрически независимая часть, то есть половина. Для атомов, входящих в эту самую половину приводятся фракционные координаты. Это числа меньше единицы. Некоторые даже отрицательные, потому что молекула лежит на грани элементарной ячейки. Некоторые атомы из половинок могут выходить за пределы ячейки. Существует ряд программ визуализации кристаллических структур: Diamond (неорганика), Mercury (молекулярные кристаллы)

Электроотрицательность элементов: по Малликену, Полингу и Аллену.

Элементы подразделяются на металлы и неметаллы по значениям электроотрицательности. Самые первые или орбитальные электроотрицательности по

Малликену: это средняя арифметическая полсуммы потенциала ионизации и энергии сродства к электрону. Энергия сродства к электрону положительна, то есть атом принимает электрон с выделением энергии только для наиболее электроотрицательных неметаллов и только для одного электрона. Эта полсумма разных веществ изменяется в интервале от 4 до 21 эВ. Самые электроотрицательные – фтор. По Малликену не считают электроотрицательности для инертных газов. Там очень большой потенциал ионизации. Это нулевое сродство к электрону.

Более распространены термодинамические электроотрицательности по Полингу, которые задаются в разностном виде. Разности электроотрицательности определяются как разность энергии диссоциации связи E_{A-B} элементов минус полу сумма энергий диссоциаций связей E_{A-A} и E_{B-B} . Это значение зависит от того, в каком именно валентном состоянии находятся элементы и от степени окисления. Поэтому существуют способы стандартного выбора веществ для такой оценки. Ясно, что разностные величины требуют некоторое реперное значение по Полингу. Реперное значение было выбрано для водорода. Все это делится на эВ. Это значит, что считается безразмерной величиной. Эта безразмерная величина для элементов лежит в интервале от единицы до четырех: для наиболее электроположительных меньше единицы, те элементы, у которых электроотрицательность меньше двух принято относить к металлам.

Шкала Полинга стала настолько популярной, что все другие эмпирические способы оценки электроотрицательности элементов приводят эту электроотрицательность к безразмерной Полинговской шкале. Наиболее объективные спектроскопические электроотрицательности по Аллену: это отношения сумм энергии электронов на s и p-орбитали валентных атомов к заселенности этих самых орбиталей. Тоже безразмерные. Для того, чтобы все было приведено к шкале умножают на множитель. Электроотрицательность по Аллену можно рассчитать или определить экспериментально для изолированных атомов. Если мы начнем поднимать температуру, то мы увидим, что устойчивость кристаллической структуры у металлов очень разная. Уже при 30°C расплавляются галлий, цезий и белый фосфор (одна из модификаций фосфора). При 100° расплавляются почти все щелочные металлы кроме лития, расплавится сера, под большим давлением будет плавиться йод. Дальше поднимая температуру, мы обнаружим два островка устойчивости таблицы Менделеева, где по-видимому атомы связаны друг с другом наиболее крепко. С другой стороны, есть островки неустойчивости. Некоторые металлы при трех тысячах кельвин будут находиться уже в газовой фазе, тогда как остальные металлы и их соседи будут еще жидкими.

Двухатомные молекулы металлов.

Металлы от неметаллов отличаются тем, что неметаллы образуют молекулы. Но в особых условиях молекулы могут образовывать и металлы. Эти самые молекулы, например, двухатомные молекулы, которые имеются в парах щелочных металлов в

небольшом количестве, диссоциированы. Длина связи между атомами металла значительно короче, чем кратчайшее межатомное расстояние в металлах. Но энергии диссоциации этих молекул ниже, чем энергия связывания атомов в кристаллическом металле, поэтому это метастабильное состояние. Его фиксируют при глубоком охлаждении таких молекул в матрице твердого инертного газа.

Например, у хрома и молибдена расстояние между атомами металлов в такой двухатомной молекуле сверхкороткое, почти на ангстрем короче, чем в кристаллическом металле. Поскольку у хрома и у молибдена шесть валентных электронов, в литературе вы можете найти утверждение, что между атомами металла у них шестерная связь.

Упаковки шаров на плоскости.

В металлах расположение атомов друг относительно друга совсем другое. Для типичных металлов (тип магния, тип меди и тип а-железа) хорошо работает идея о плотнейших шаровых упаковках. Простейшая модель электронного газа - это атомы металла, валентные электроны, которые путешествуют в кристалле свободно от атома к атому. В результате получается ненаправленное притяжение положительно заряженных ионов, которые остались после ухода электрона к некоторому размазанному по кристаллу электронному облаку. Ненаправленность и ненасыщаемость межатомного взаимодействия в металлах это экспериментальный факт. Поэтому модель упаковок шаров оказывается очень неплохо для них работает.

Для упаковки мы можем различать плотные и неплотные ряды. Это означает, что кратчайшее расстояние атомов металла в кристалле, мы считаем суммой двух радиусов твердых шаров. Эти шары могут соприкасаться с соседними шарами. Если атомы не связаны, шары не касаются друг друга. Такая упаковка называется неплотной. В структурах металлов она в общем не рассматривается. Цепочку касающихся шаров мы будем называть рядом. Мы видим, что в этом самом ряду, если вообразить, что он бесконечен, будет трансляционная симметрия. Если шары касаются соседних, мы называем такую упаковку плотной.

Пример тетрагональной плотной упаковки показана на Рисунок.7.2. Здесь один шар приходится на элементарную ячейку. В центре ячейки будет полость, которая называется пустотой. Такая плотная упаковка в кристаллографической литературе называется кладкой. Мы видим, что такая кладка вполне соответствует плоской группе $p4mm$.

Можно ряды шаров положить со сдвигом. Такое расположение шаров на плоскости называется плотнейшей. Ей отвечает гексагональная симметрия, элементарная ячейка в форме ромба с тупым углом 120° . На такую ячейку приходится опять же один шар. Это плотнейшая упаковка шаров на плоскости или плотнейший шаровой слой.

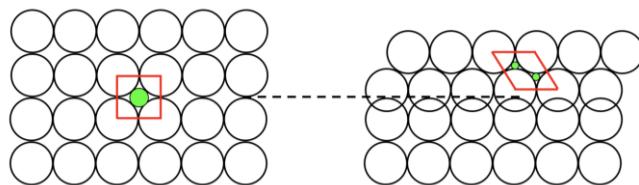


Рисунок. 7.1. Упаковки шаров на плоскости: плотная упаковка («кладка») p4mm и плотнейшая упаковка р6мм.

Коэффициент упаковки. Примитивная кубическая структура.

Для того чтобы охарактеризовать насколько плотно атомы расположены в пространстве вводится коэффициент упаковки. Поскольку атом – шар, мы можем посчитать объем. В простейшем случае, если мы рассматриваем простые вещества – металлы из атомов одной природы, радиус у них будет общий. Общий объем атомов находящихся в элементарной ячейки легко посчитать, если его разделить на объем элементарной ячейки, который тоже легко посчитать, мы получим коэффициент: $k = (\sum v_{\text{атомов}}) / V_{\text{ячейки}}$. Если плотный тетрагональный слой мы наложим на плотный слой плотным образом, то получится примитивная кубическая структура. Если шары в этом кубе касаются друг друга только, то коэффициент упаковки чуть-чуть больше половины, то есть в таком случае на атомы приходится 52 % от объема элементарной ячейки. Здесь есть большая пустота, которая называется кубической пустотой. Это уже структурный тип. Структурным типом называется расположение атомов в элементарной ячейке, которое наблюдается по крайней мере в нескольких структурах.

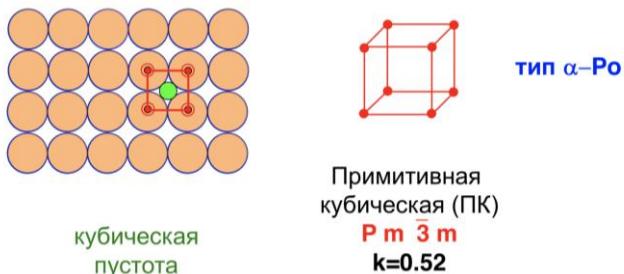


Рисунок. 7.2. Кубическая пустота.

Простая гексагональная упаковка.

Теперь перейдем к наложению плотнейших слоев не шар на шар, а со сдвигом. Тогда сдвинутый слой мы будем обозначать другой буквой, а первоначальный слой, который находится внизу буквой а. И если мы на него кладем следующий слой шар на шар, следующий и следующий и так далее, то получится модель гексагональной упаковки. Она частично плотнейшая, а частично плотная. Но так как слои уже

гексагональные, то можно посчитать коэффициент упаковки. Для такой элементарной ячейки, где на неё приходится один атом, этот коэффициент будет выше, потому что слои все-таки неплотные, а уже плотнейшие. В этой упаковке в элементарной ячейке 8 атомов образуют вершины элементарной ячейки. Разделив её пополам, увидим две правильные тригональные призмы. В каждой призме в центре пустота, то есть туда можно поместить шарик и раздуть его до того радиуса, что он будет касаться всех соседних атомов. Радиус такого шарика называется радиусом пустоты. Примитивная гексагональная упаковка в веществах кристаллических при нормальных условиях не наблюдается. Но она наблюдается для ряда простых веществ в экстремальных условиях под большими давлениями, нередко существует в соединениях более сложного состава.

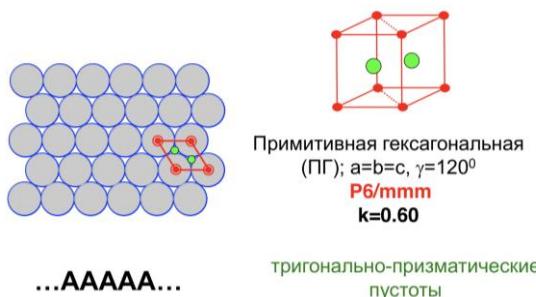


Рисунок. 7.3. Кладка плотнейших шаровых слоев.

Плотнейшие шаровые упаковки. Гексагональная плотнейшая упаковка (двуслойная плотнейшая шаровая упаковка).

Плотнейшая шаровая упаковка - это процесс, когда гексагональный плотнейший слой накладывается на соседний плотнейший слой со сдвигом.

Возьмем фрагмент плотнейшего слоя. Положим такой же слой на этот фрагмент. Тогда получим две системы лунок. И шары в обе лунки сразу положить не получится, потому что расстояние меньше, чем удвоенный радиус шара. Зато если положить шар в одну лунку, то в соседних лунках шары будут лежать также образуют плотнейший слой только сдвинутый. Если исходный слой будет обозначаться буквой А, то сдвинутый на одни лунки в сторону слой будет обозначаться буквой В. Если третий слой располагается точно над первым, четвертый над вторым и так далее. Это называется двухслойная плотнейшая упаковка (ПШУ).

Если третий слой (с) положить над шарами незанятыми лунками, ведь шары второго слоя тоже образуют углубления. Тогда получим трехслойную последовательность плотнейших шаровых слоев, которая задает трехслойную плотнейшую шаровую упаковку. Эти два основных типа плотнейших расположения шаровых слоев и наблюдаются примерно в двух третьих всех структур металлов. Треть

- это двухслойная плотнейшая шаровая упаковка: структурный тип магния. Треть - трехслойная плотнейшая упаковка: структурный тип меди.

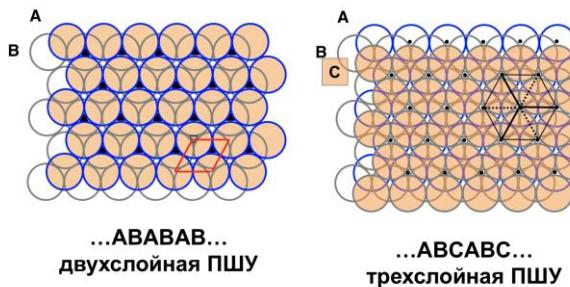


Рисунок. 7.4. Плотнейшие шаровые упаковки.

Двухслойная плотнейшая шаровая упаковка называется еще гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ). В этой самой модели структуры хорошо видны плотнейшие гексагональные слои. Третий слой расположен над первым, а второй слой сдвинут так, что шар находится над центрами треугольников, касающихся своими металлическими радиусами шаров соседних слоев.

В проекции фрагмент плотнейшего слоя попавший в основание элементарной ячейки представлен ромбом с тупым углом 120° . Если мы положим соседней слой, то внутрь ячейки попадает только один атом. Третий слой расположен строго над первым, как и положено (см. Рисунок. 7.5)

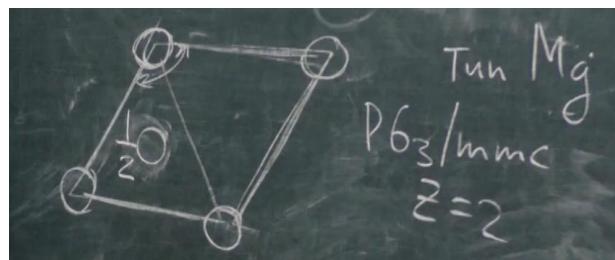


Рисунок. 7.5. Проекция плотнейшего слоя.

$\frac{1}{2}$ - это положение атома, находящегося в центре элементарной ячейки по высоте единицы в трансляции. Если возьмем крайний фрагмент модели: ровно на середине по высоте с находится атом внутри элементарной ячейки. Атомы, находящиеся в вершинах ячейки дают один атом на ячейку. Один еще внутри элементарной ячейки. Отсюда: пространственная группа $P6_3/mmc$, $z=2$.

Ось b_3 будет проходить через центр треугольников незанятых атомами промежуточного слоя, а через атомы промежуточного слоя будет проходить ось b с чертой. Отношения с/а при плотнейшей шаровой упаковке задается геометрией. Это значит, что шаровые слои лежат плотно и кратчайшее расстояние внутри слоя равно

кратчайшему контакту между шарами соседнего слоя. Действительно, в большинстве металлов структурного типа магния это отношения близко к идеальному 1,63.

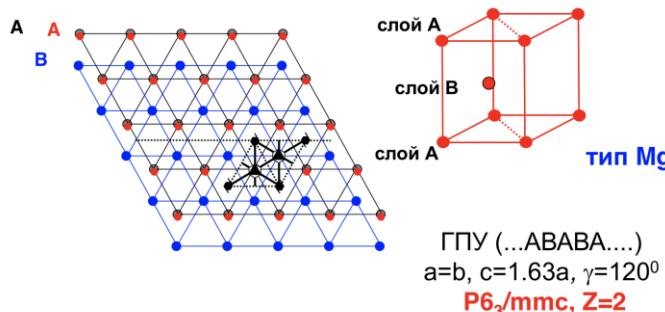


Рисунок. 7.6. Двухслойная ПШУ.

Кубическая плотнейшая упаковка (гранецентрированная кубическая, трехслойная плотнейшая шаровая упаковка).

Трехслойная плотнейшая шаровая упаковка называется кубической плотнейшей, поскольку ее элементарной ячейкой является это гранецентрированный куб (ГЦК).

Элементарная ячейка этой упаковки представлена на Рисунок.7.7. Так как это гранецентрированная кубическая решетка, то на её элементарную ячейку приходится 4 атома. Если мы посмотрим, что там располагается между атомами, то мы можем выделить плотнейшие слои. Плотнейшие слои у куба можно выделить четырьмя способами: шар от слоя a, b, c, a. Слева на Рисунок.7.7 вид в проекции. Между шарами находящимися в плотнейшей упаковке существуют пустоты.

Если мы посмотрим на фрагмент плотнейшей упаковки, то мы увидим, что, поместив три шара в три лунки, мы их помещаем в вершины октаэдра. В центре этого октаэдра пустое место. Туда можно тоже поместить шарик и раздувать его до этого до касания ($R=0,41$). Если положить шар над лункой, то это будет уже тетраэдр с пустотой тетраэдрической с $R=0,23$. То есть это будет зависеть от радиуса шара. В центре гранецентрированного куба находится октаэдрическая пустота. Но такие же пустоты мы можем обнаружить расположенными на середине всех 12 рёбер куба. Ребро принадлежит 4 соседним ячейкам, значит в сумме это даст 4 октаэдрические пустоты на элементарную ячейку. Тетраэдрические пустоты расположены в центре октантов. Таким образом в элементарной ячейке на четыре атома приходящихся на ячейку присутствуют 4 октаэдрические пустоты и 8 тетраэдрических пустот. То есть, на один атом одна октаэдрическая пустота и 2 тетраэдрические.

Плотнейшая шаровая упаковка наблюдается в структурном типе меди и вместе со структурным типом магния это примерно 2/3 от всех типичных металлов.

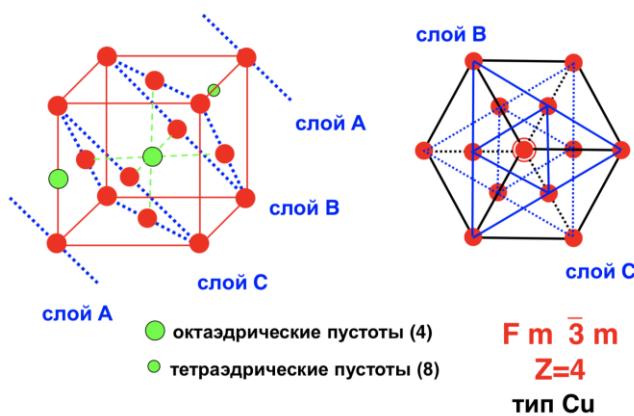


Рисунок. 7.7. Трехслойная ПШУ.

Структура α -Fe (объемноцентрированная кубическая).

Треть всех металлов относятся к структурному типу α -железо, которое к плотнейшим шаровым упаковкам не принадлежит. Его структура это объемноцентрированная кубическая (ОЦК). Для этого мы накладываем 3 тетрагональных кубических слоя, при этом их придется деформировать так, чтобы элементарные ячейки стали объемноцентрированным кубом. На эту элементарные ячейку приходится два атома, его симметрия $I\bar{m}3m$. Если будем считать коэффициент упаковки как сумму двух радиусов шаров, то он будет маловат (0,68). Чтобы выйти из положения объемноцентрированную кубическую структуру относят к упаковке мягких шаров. Если эти шары не совсем твердые, немножко мягкие, их можно деформировать, тогда можно добиться коэффициентов упаковки тоже близкого к тому, который подходит для плотнейших шаровых упаковок (0,73- 0,74). Это и называется тип α -железо или α -вольфрам.

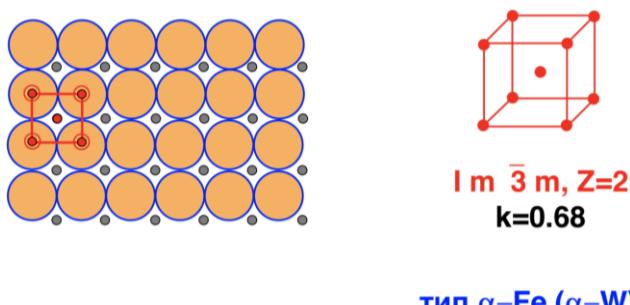


Рисунок. 7.8. Объемноцентрированная кубическая решетка.

Железо – ферромагнетик, то есть в α - железе при комнатной температуре есть предпочтительная ориентация магнитных моментов, все они направлены в одну сторону. Это значит, что структура, строго говоря не кубическая. В ней есть выделенное направление. Но структура все-равно объемноцентрированная тетрагональная (ОЦТ).

В реальной жизни существуют многочисленные тетрагональные искажения кубической структуры сильнее, чем в α -железе, поэтому ОЦТ часто встречается в литературе. В англоязычной литературе: ОЦК - объемноцентрированная кубическая -b.c.c, а ОЦТ - объемноцентрированная тетрагональная- b.c.t

Тип α -вольфрама не ферримагнитный. Он парамагнитный как большинство металлов, поэтому это честная кубическая структура. α -железо при нагревании тоже выше точки Кюри переходят в честную объемноцентрированную кубическую форму.

Многослойные плотнейшие упаковки.

У магния двухслойная упаковка. Внутри периода повторяется два слоя, и если один слой окружен двумя одинаковыми соседними слоями, то такое окружение называется гексагональным. Это двухслойная упаковка.

Структурная тип меди: каждый слой окружен двумя разными соседними слоями. Такое окружение называется кубическим. В периоде повторяемости три слоя.

У четырехслойной последовательности, которая есть в одной из кристаллических модификаций лантана (δ -лантане) устойчивой при комнатной температуре, имеет четырехслойную последовательность ABCD. Существует одна четырехслойная последовательность. Дальше начинается большее разнообразие: две 5-слойных, три 6-слойных и так далее.

Mg ...ABABAB...
↔
G G G G

Cu ...ABCABC...
↔
K K K K

La ...ABCBAZCB... (также Pr, Nd, Pm, Am, Cm, Bk, Cf)
↔
K G K G K G

δ -Sm ...ABABCBCACABC...
↔
K G G K G G K G G K

Рисунок. 7.9. Многослойные плотнейшие упаковки.

Структурные типы металлов.

Щелочные и щелочноземельные металлы — это в основном тип α -железо. Высокотемпературная модификация марганца — это объемноцентрированная тетрагональная. Дальше в основном большая часть лантаноидов и металлы середины

таблицы — это двухслойная плотнейшая упаковка тип магния. А вот некоторые лантаноиды и актиноиды относятся к четырехслойной плотнейшей упаковки. У цинка и кадмия упаковка вроде как двуслойные, но искаженные.

Правая половина блока металлов — это трехслойная плотнейшая упаковка кубическая. Но при изменении внешних условий, то есть при изменении температуры и давления, все металлы могут переходить из одного типа в другой или могут образовывать какие-то более экзотические структуры. У ртути структура кубическая, но искаженная. Черная рамка (см.Рисунок.7.10) означает, что существует полиморфы. В общем-то это неправильно. Полиморф существует у каждого металла. Полиморфизм — это способность вещества существовать в разных кристаллических модификациях и полиморфны все простые вещества.

(H)	полиморфизм																		1 H	2 He															
3 Li	4 Be	5	6	7	8	9	10	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt																											
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																				
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																				

Рисунок. 7.10. Структурные типы металлов.

Полиморфизм.

Полиморфизм железа. При обычных условиях (атмосферном давлении, комнатной температуре) это объемноцентрированная кубическая структура, более того ферримагнитная. Выше точки Кюри (769°C) оставаясь ОЦК, структура теряет преимущественно направление магнитного момента. Выше 917° происходит перестройка уже атомной структуры и железо переходит в структурный тип меди, то есть приобретает гранецентрированную кубическую структуру. Дальше перед температурой плавления оно переходит назад в ОЦК. Это так называемое δ -железо.

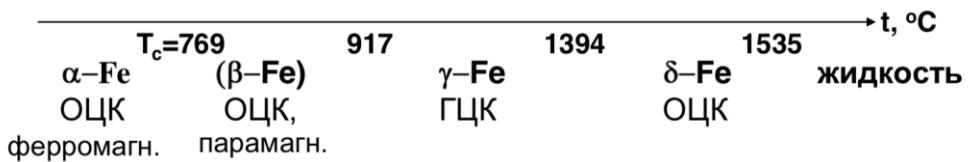


Рисунок. 7.11. Полиморфизм железа.

На Рисунок.7.12 показано как фиксируются фазовые переходы по дифракционным данным. С изменением температуры тела при нагревании расширяются. Дальше мы увидим, что не всякое тело так себя ведет, но металла так себя в основном ведут. Но динамика этого расширения в точке фазового перехода показывает некоторые надломы. И так обнаруживаются фазовые переходы по структурным данным, полученным при варыировании температуры. При высоком давлении существует ϵ - железо, которое относится к структурному типу магния. γ и эпсилон можно сохранить при комнатной температуре переведя их в метастабильное состояние. Для этого готовят сплавы с металлами близкого радиуса (легированные металлы).

Один интересный пример фазового перехода, когда церий под давлением ниже 12 тысяч атмосфер относятся к КПУ. Связывают это с тем, что под высоким давлением происходит электронный переход. Электроны, занимающие 5d-оболочку вдавливаются на 4f-оболочку.

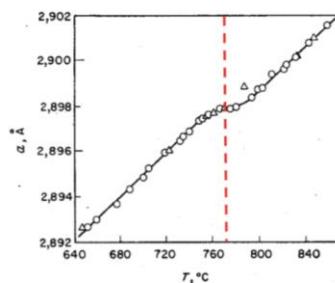


Рисунок. 7.12. Фазовые переходы по дифракционным данным.

Атомные радиусы металлов и их соотношение с устойчивостью кристаллов.

(H)		Атомные радиусы, к.ч.=12 (Å)																		1 H	2 He	
3 Li	4 Be	R = 1.5 Å															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	минимум															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr					
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe					
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt														
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

Рисунок. 7.13. Атомные радиусы в таблице Менделеева.

Для типичного металла шаровая упаковка нормально работает. Тогда мы кратчайшее расстояние в структуре металла делим пополам. При этом называем его радиусом шара или металлическим радиусом. Сверху вниз в подгруппе они растут. Так же растут ван-дер-ваальсовые (ВДВ) радиусы, поскольку ВДВ взаимодействия тоже ненасыщаемы и ненаправлены, поэтому кристаллические инертные газы относятся тем же самым структурным типам, что и металлы. В периодах эти самые радиусы проходят через минимум.

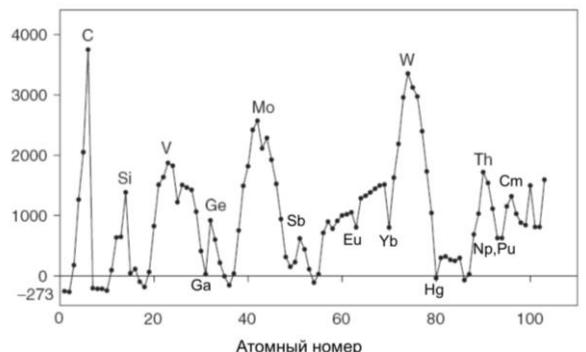


Рисунок 7.14. Зависимость плавления от атомного номера.

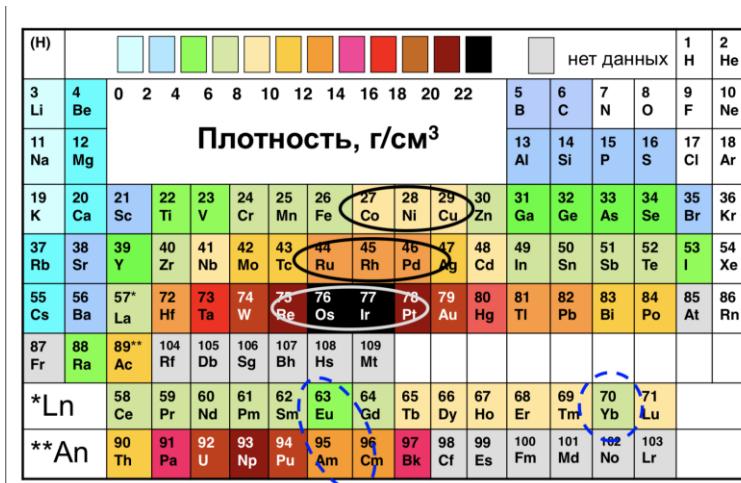


Рисунок 7.15. Плотность металлических радиусов

Другие упаковки шаров.

Упаковка по Mackay - это упаковка концентрических луковиц из икосаэдров, вложенных в икосаэдры. Коэффициент упаковки 0,69. То есть, меньше, чем в плотнейшей.

Один из примеров- это карбонильно-фосфиновый кластер палладия, в котором вот ровно пятьдесят пять атомов, центрированный икосаэдр, окруженный еще одним икосаэдром.

Типичные окружения атомов металлов.

Если фрагмент плотнейшего гексагональной слоя окружить касающимися его атомами, то над/под центральным атомом будет три атома. Следующий треугольник может быть расположен под первым - это фрагмент двуслойной упаковки или развернут антипараллельно. Если он развернуто антипараллельно, соединив вершины, мы получим полиэдр, который называется кубоктаэдр. Если же мы расположим треугольники один над другим как фрагментом АВА, то получится полиэдр весьма похожий, но имеющий более низкую симметрию. Это двойник кубооктаэдра D₃h или $\bar{6}m2$.

Для третьей упаковки наблюдаемой в структурах металлов окружение более сложное, то есть для структурного типа α -железо атом в центре куба окружен только восьмью его ближайшими вершинами. Но до центров соседних кубов тоже недалеко, примерно на 14-15% дальше, поэтому в этом случае координационное число записывается 8+6.

Эти самые 14 атомов расположены в вершинах тоже знакомого нам полиэдра ромбододекаэдра. Все такие фрагменты упаковки действительно наблюдаются в молекулах и ионах, содержащих большое число сближенных атомов металлов. Такие соединения называются кластерами.

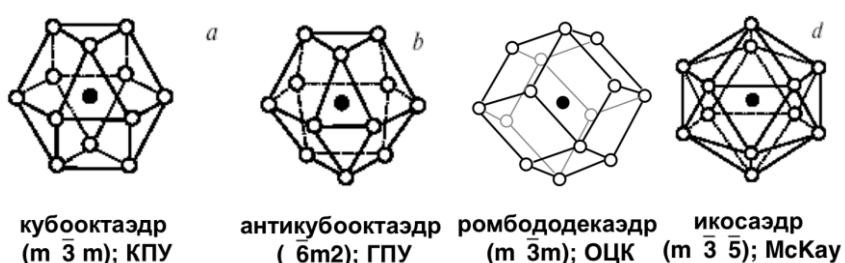


Рисунок. 7.16. Типичное окружение атомов металлов.

Существуют плотнейшие упаковки свойственные кристаллическим металлам, но размеры наночастицы - это нанометры. Тогда в соответствии с формулой Шерера рефлексы расположены как положено. Например, для КПУ уширены. Такие дифракционные картины наблюдаются для наночастиц палладий, платина, которые известны под названием платиновая чернь и палладиевая чернь.

Эти типы плотнейших шаровых упаковок присутствуют не только в различных металлах, но и в веществах, которые получаются в результате их модификаций.

Искажение плотнейших упаковок.

Где металлы начинают приближаться к области неметаллов, там начинает хуже работать модель ненасыщенного и ненаправленного межатомного взаимодействия.

Проявляется это как раз в искажении упаковок. Например, цинк и кадмий, в них атомы расположены по типу двухслойной плотнейшей упаковки шаров, но расстояние между слоями больше, чем кратчайшее расстояние между атомами из разных слоев, больше чем расстояние между атомами в слое. Подобное же растяжение наблюдается в структуре In (индий) с переходом в тетрагональную фазу.

Сжатия вдоль кубической плотнейшей упаковки вдоль телесной диагонали - это ртуть. Но есть ещё сильные искажения структуры- структура α -марганца. Она кубическая, но в ней шесть симметрических независимых атомов и расстояние металл-металл варьирует в очень широких пределах. Эта структура интересует нас, потому что у марганца много сложных структур, и переход в плотнейшую шаровую упаковку γ -марганец ОЦТ наблюдается только при высокой температуре. Кроме того, среди лантаноидов, среди актиноидов существуют тетрагональные и даже моноклинные кристаллические металлы. Это вызвано с наличием большого числа электронных состояний атомов. У каждого состояния своя симметрия, и эта симметрия несферическая. Тогда связывания вокруг атома не будет изотропным. α -марганец и β -марганец оба кубические, но у марганца всего семь электронов, которые могут располагаться на разных атомных термах близких по энергии. Соответственно, все выглядит как упаковка шаров разного радиуса. Это сильно усложняет структуру.

Химическая модификация металлов. Правило Вегарда. Сплавы и интерметаллиды.

Как можно химически модифицировать металл, чтобы он при этом остался металлом. Во-первых, заменить часть атомов металла на атомы другого металла. Это называется сплавы или твердые растворы замещения. Для этих самых твердых растворов замещения условия образования такие, что металлы, например, золото и серебро должны:

- 1) Относиться к одинаковому структурному типу.
- 2) Иметь близкие металлические радиус

Для таких твердых растворов замещения существует правило Вегарда, которое гласит, что параметры элементарной ячейки такого твердого раствора замещения линейно зависят от состава этого раствора:

$$a_i(M_xM'_{1-x}) = x a_i(M) + (1-x) a_i(M')$$

где x и $1-x$ – мольные доли, a_i ($i=1,2,3$) – параметры a, b, c

Рисунок. 7.17. Правило Вергарда.

Твердые растворы внедрений — это когда сохраняется матрица из плотно упакованных атомов металла, но в пустотах этой матрицы находятся атомы лёгкого

элемента. Твердые растворы замещения могут быть неупорядоченными, но они могут и упорядочиваться. Твердые растворы замещения — это ювелирное золото.

Золото не очень пригодно для того, чтобы делать из него украшения, потому что оно не очень прочное. Но со сплавом серебра ювелирное золото, где количество золота называется пробой, довольно устойчиво. То есть, ювелирные золото — это сплав из серебра с медью. При добавлении никеля и цинка будет получаться белое золото.

Есть другие варианты и верных сплавов с палладием. Самый низко плавкий сплав — это сплав талия с ртутью. Твердый раствор замещения образуют медь и золото, но если они находятся в атомном соотношение 3 к 1, то при охлаждении в таком сплаве происходит упорядочивание атомов золота и меди. Они начинают занимать разные позиции в гранецентрированной решетке. То есть, если смешать жидкое золото с жидкой медью и выпить сплав воду в указанном соотношении будет сплав, а если его отжечь ниже температуры плавления некоторое время происходит упорядочивание. Это самородный металл — аурокуприд. В нем равномерное распределение атомов золота и меди по всем позициям в ГЦК ячейке. Атомы золота предпочтительно занимают позиции вершин куба, а атомы меди на его гранях. В результате исчезают трансляции, потому что находится атомы разной природы.

Погасания в интерметаллиде отсутствуют. Такие рефлексы называют сверхструктурными. А фазовый переход называет переходом порядок/беспорядок или фазовый переход второго рода.

Cu₇₅Au₂₅ (закаленный сплав): F m $\bar{3}$ m, ГЦК Au(25%)+Cu(75%)

Cu₃Au (отожженный сплав; *аурокуприд*): Р m $\bar{3}$ m

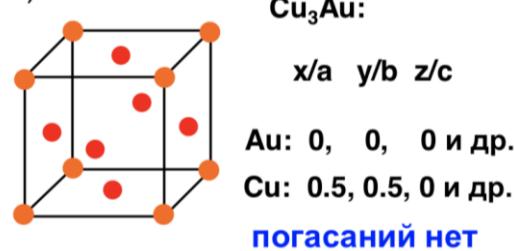
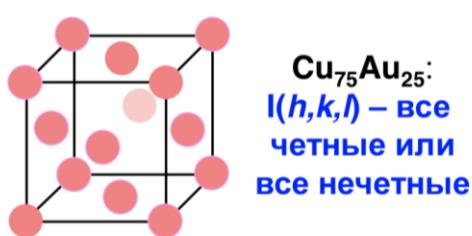


Рисунок. 7.18. Твердые растворы замещения.

Еще один знаменитый интерметаллиды — β -вольфрам. В нем два атомы металла: вольфрам1 и вольфрам2. Они симметрически не связаны, структура кубическая. Атомы вольфрам1 расположены в вершинах и центре кубической ячейки, а атомы вольфрам2 расположены попарно на гранях этой ячейки. Если соединить эти самые атомы друг с другом, то получится икосаэдр. Он будет несколько искаженный. Такую структуру имеют низкотемпературные сверхпроводники. Из которых наиболее известен сверхпроводник Nb₃Sn.

Лекция 8. Кристаллы неметаллов.

Структурные типы.

Структурный тип — это расположение атомов элементарной ячейки, кристаллическая структура, которая повторяется для ряда соединений. Для того, чтобы охарактеризовать всякий структурный тип необходимо указать:

- 1) Число формульный единиц (в данном случае это атом)
- 2) Координационное число- 6 ближайших соседей в простой кубической решетке
- 3) Координационный полиздр – октаэдр. Простая гексагональная упаковка в нормальных условиях в простых веществах не встречается, хотя в фазах высокого давления она тоже есть.
- 4) k - коэффициент заполнения пространства.

Если мы считаем, что простая кубическая упаковка образуется соприкасающимися шарами, тогда получается, что на один шар, на ячейку приходится один атом. А объем этих шаров составляет чуть больше 50% от объема элементарной ячейки, а остальное пустота. В центр куба оказывается можно поместить шар до касания с шарами в вершине. Радиус такого шара будет называться радиусом кубической пустоты.

Основные три структурных типа: это двухслойная плотнейшая упаковка (тип магния), трехслойная плотнейшая упаковка (тип меди) и объемноцентрированная кубическая структура (тип железо, которое уже к плотным упаковкам не относится, но называется упаковкой мягких сфер). Коэффициент заполнения для плотнейших упаковок составляет 0,74. То есть, почти 3/4 всего пространства в структурных типах атома магния и меди заполняется атомами.

Сплавы, интерметаллиды и правило Вегарда.

Как можно химически модифицировать металл, чтобы он остался металлом. Во-первых, добавить к нему другой металл или добавить неметалл, чтобы этот неметалл занимал пустоты в упаковке. Твердые растворы замещения (сплавы) образуются в том случае, когда эти металлы относятся к одному структурному типу. И их металлические радиусы, то есть половина кратчайшего расстояния в металле, различаются не сильно. Максимум на 10-15% от меньшего радиуса.

Твердые растворы внедрения, когда в пустоты входят маленькие атомы водорода, углерода, азота, кислорода. То сеть, это неупорядоченное статистическое заполнение

пустот. Однако, в какой-то момент — это заполнение может стать упорядоченным как, например, в фазе карбida хрома. Это происходит по правилу Хэгга: если радиус внедряемого элемента становится больше, чем 0,6 от радиуса металла, то вместо случайного заполнения пустот начинается упорядоченное расположение атомов неметалла, и возникает фаза. Одна из наиболее знаменитых это цементит- карбид железа, который ответствен за механические свойства чугуна.

Для твердого раствора металлов параметры элементарной ячейки пропорциональные параметрам вычисляются из параметров элементарной ячейки чистых металлов умноженное на их содержание в смеси, то есть просто в мольных долях. Это означает, что в сплаве ab с возрастанием компонента b параметры элементарной ячейки должны изменяться линейно. Если это не так, то это указывает на сильное проявление химических взаимодействий.

Зависимость параметра элементарной ячейки гексагонального твердого раствора олова в сурьме показаны на Рисунок.8.1. Сурьма имеет гексагональную структуру, и по мере уменьшения содержания сурьмы происходит увеличение олова, но в пределах до 10% линейно возрастают параметры элементарной ячейки по данному правилу. Вблизи состава один к одному образуется интерметаллид.

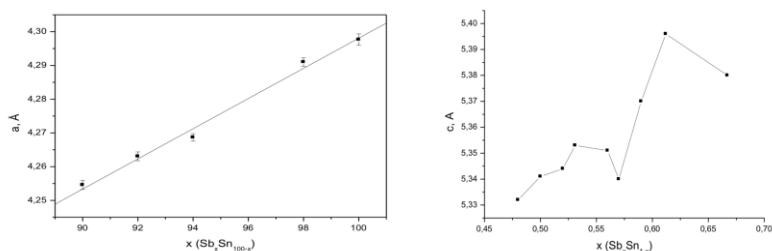


Рисунок. 8.1. Отклонения химического взаимодействия.

Интерметаллид состава Cu₃Au (структурный тип меди). Так как золото, медь и серебро вертикальные аналоги в периодической системе, они все относятся к структурному типу меди с гранецентрированной кубической решеткой. Но если приготовить сплав атомного состава 3:1 Cu₃Au, который существует и виде природного минерала, при отжиге или просто при медленном охлаждении, атомы золота с большой вероятностью занимают положение в вершинах элементарной ячейки, а атомы меди в центре граней.

В структурном типе меди, если это чистый металл, на ячейку приходится 4 этого металла ($Fn\bar{3}m$, $z = 4$). Если в обоих позициях атомы меди и золота сидят с одинаковой вероятностью может быть будет решетка гранецентрированная. Следовательно, у Cu₃Au решетка — примитивная ($Pm\bar{3}m$, $z = 1$). Это первое отличие. Формульных единиц приходится 4 на ячейку. Здесь по-прежнему четыре атома, но эти атомы уже разные, поэтому три атома меди и один атом золота образуют одну формульную единицу.

Фазы внедрения в матрицу металла.

Палладий очень активно поглощает водород, при этом разбухает, и водород попадает со стехиометрическим состав 1:1. Подобные гибриды металлов в водородной энергетике рассматриваются как перспективные резервуары водорода.

Строение карбида многих металлов представлено на Рисунок.8.2. Атом углерода занимает положение в октаэдрической пустоте, возможно, не во всех пустотах данного положения в соседних ячейках кристалла или во всех элементарных ячейках кристалла. Это называется дробная (нечелочисленная) заселённость с вероятностью меньше единицы.

Центры октаэдрических пустот не только в гранецентрированной кубической структуре, но еще в середине. Вместе с соседними ячейками здесь будет октаэдр из атомов металла и в центре него октаэдрическая пустота. Заселение всех таких пустот с вероятностью меньше единицы дает в серии карбидов вольфрама кубическую фазу, где заполняется от 60-90% всех октаэдрических пустот. На один шар - одна пустота, то есть состав не дотягивает до состава 1:1

При меньшем содержании углерода наблюдается гексагональная плотнейшая упаковка тоже со статистическим заполнением половины пустот. При том, что сам α -вольфрам относится к структурному типу α -железо. Дальше начинает работать правило Хэгга, и при составе 1:1 возникает из атомов вольфрама простая гексагональная матрица. Слои наложены плотным, а не плотнейшим образом. Между ними существуют тригональные призматические пустоты и половина таких пустот занята атомами углерода.

δ -карбид вольфрама интересен тем, что он представляет собой один из наиболее распространенных сверхтвердых материалов. Он почти не уступает по твердости алмазу. В этой самой металлической матрице расстояние металл-металл лишь слегка больше, чем кратчайшее расстояние металл-металл в чистом металлическом вольфраме. Такие фазы проводят электрический ток, как правило, обладают металлическим блеском, но это уже химически модифицированный металл. Пример: карбиды вольфрама:

β -W₂C: Р6₃/mmc, ГПУ со статистическим заполнением октаэдрических пустот.

γ -WC_{1-x}: Fm $\bar{3}$ m, ГЦК, заполнены 0,59-0,92 октаэдрических пустот (тип NaCl)

δ -WC: Р6m2, ПГ, атомы С в $\frac{1}{2}$ тригонально-призматических пустот

(стехиометрических)

Фазовые состояния Fe и твердые растворы: чугун, сталь.

Железо с добавлением углерода: до 2%-это стали, выше 7%-чугун, если подниматься снизу-вверх по температуре, то сначала α -железо, потом его переход из ферримагнитной фазы в парамагнитную так называемое β -железо, а дальше железо

переходит в структурной тип меди. Это γ -железо под названием аустенит. Дальше железо возвращается в ОЦК — это δ -модификация ближе к плавлению. Дальше как положено на фазовой диаграмме есть гетерогенные области.

Аустенит растворяет довольно много углерода. Объемнограницентрированная кубическая решетка, поглотив достаточно много углерода, который находится в октаэдрических пустотах, переходит в тетрагональную, то есть она изменяет параметры вдоль одного направления. В тетрагональной сингонии нет гранецентрированной решетки, поэтому возникает объемноцентрированная ОЦТ. Такая метастабильная и твердая фаза, которая называется мартенсит, ответственна за те свойства, которые отличают сталь от чистого железа. То есть, чистое железо — мягкое, сталь — твердая, упругая и эти свойства можно варьировать варьируя содержание этого мартенситного компонента.

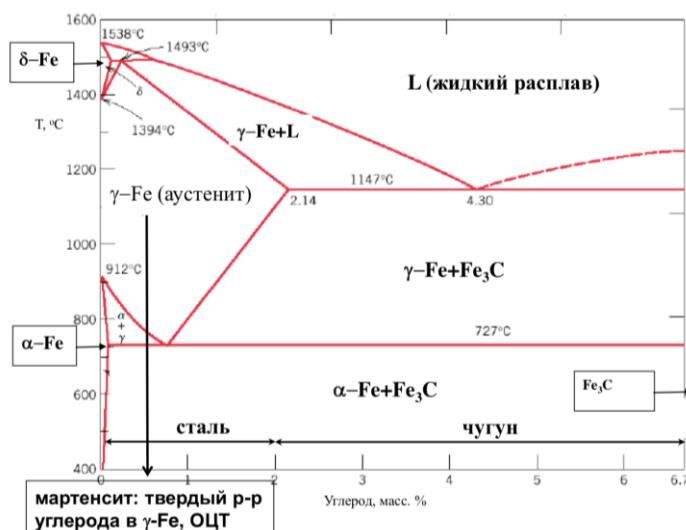


Рисунок. 8.2. Фазовые состояния железа.

Свойства "пограничных" металлов.

Пограничные металлы периодической системы — это вещества между металлами и неметаллами. Олово по свойствам в основном металл, но это скорее структурно химические последствия. Цинк или кадмий, которые относятся к структурному типу магния, но координационное число у них 6+6, то есть, эти гексагональные слои располагаются в последовательности АВАВ (двухслойная плотнейшая упаковка). То есть, слои несколько раздвигаются. То есть, ближе к границе между металлами и неметаллами, у металлов перестает работать приближение равномерного и ненасыщаемого металлического связывания.

Zn	Ga	Ge	As
6+6 ~ГПУ 2.66 Å	1+6 2.70 Å	4 2.44 Å	3+3 2.51 Å
Cd	In	β-Sn	Sb
6+6 ~ГПУ 2.97 Å	12 ~ГЦК 3.34 Å	4+2+4 3.18 Å	3+3 2.90 Å
Hg	Tl	Pb	Bi
12 ~ГЦК 2.95 Å	12 ГПУ 3.40 Å	12 ГЦК 3.49 Å	«3+3» 3.07 Å

Рисунок. 8.3. Пограничные металлы.

Если мы посмотрим на радиус и температуры плавления этих металлов, то окажется, что у приграничных металлов или сильно возрастает металлический радиус и, соответственно, падает температура плавления, или возникают искаженные структуры.

Еще одна искаженная структура — это модель ртути. Это гранецентрированный куб, но куб деформированный, сжатый вдоль телесной диагонали ячейки. Ртуть вообще не очень типичный металл (при комнатной температуре она жидкая). α -модификация относится к ромбоэдрической сингонии. В гранецентрированном кубе можно тоже выделить ромбоэдр. Две противоположные вершины и шарики на центрах граней в углах ромбоэдра, у которого угол при вершине 60° , а у кристаллической ртути 72° . Для того, чтобы изобразить расположение этих атомов переходят в гексагональную установку, то есть в гексагональную дважды центрированную структуру, в которой атома ртути находится на высотах 01 в вершинах элементарной ячейки (см. Рисунок.8.4). Вершины образуют и соответствуют вершинам в ромбоэдре. Ромбоэдр можно вписать в гексагональную призму. Так ромбоэдрическую решетку переводят к гексагональным координатным осям. Здесь тоже искажение- это искажение кубической плотнейшей упаковки.

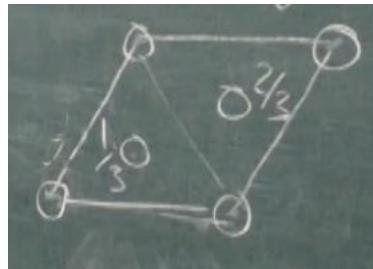


Рисунок. 8.4. Модель ртути.

Кроме искажений структуры ослабления связи металл-металл проявляется в понижении температуры плавления. На Рисунок.8.5 показано, как почти линейно возрастают температуры плавления во втором периоде. Красная линия — это как

происходит в третьем периоде. А дальше начинается провал. Из 3 валентных электронов, которые есть у этих атомов (алюминия и его вертикальных аналогов), выключены из взаимодействия s-орбитали. Особенно, это касается алюминия, который относится к структурному типу меди, у него неискаженная гранецентрированная кубическая структура. У индия эта структура тоже искаженная. Структура галлия очень искаженная и представлена на Рисунок.8.6. Все-таки галлий - металл, и расстояние до следующих атомов 2,7 -2,8 ангстрем, и он хорошо проводит электрический ток. А вот температура плавления у него маленькая. Температура плавления 30°C. Это следующий после ртути металл, его даже можно расплавить в руках.

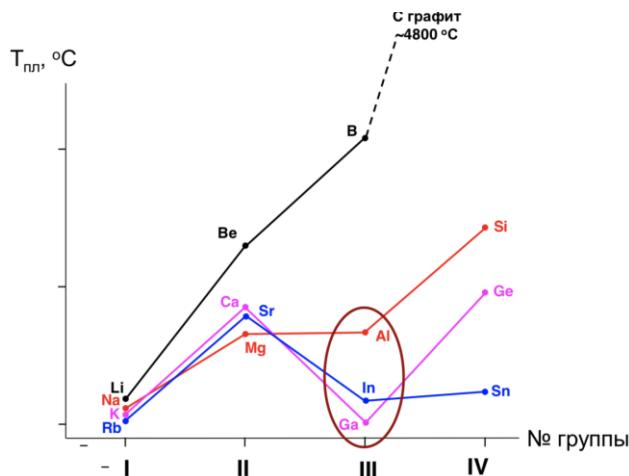


Рисунок. 8.5. Пограничные металлы: связи М-М ослаблены.

Итак, при приближении из царства металлов в царство неметаллов возникают границы, и около этой границы атомы кристаллические структуры усложняются, связывания перестают быть ненаправленными и насыщаемыми. Даже элементы, которые по свойствам остаются металлами, проявляют сильную анизотропию связывания.

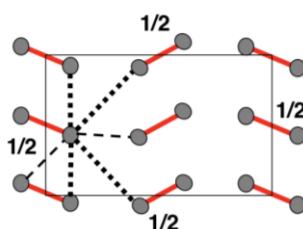


Рисунок. 8.6. Структура галлия.

Кристаллические структуры неметаллов.

Висмут, полоний, астат, сурьма, олово можем отнести к промежуточным элементам. Иногда их еще называют металлоиды. А рядом с ними металлы, которые

образуют искаженные плотнейшие упаковки, или сильно искажённые структуры, как галлий. То, что прилегает на территории неметаллов к границе это полимерные структуры включая графит и алмаз, далее молекулярные структуры, когда кристалл молекулярный, то есть атомы образуют замкнутые островки. Эти самые молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Молекулы могут быть одноатомными, как у инертных газов.

Интересно, что раз молекулы инертных газов одноатомные и между ними действует насыщаемые и направленные ван-дер-ваальсовые силы, только гораздо более слабые, чем в металле, кристаллические инертные газы образуют структуры, отвечающие плотнейшей шаровой упаковке. В основном они относятся к кубической плотнейшей упаковке. А кристаллический гелий, который кристаллизуется только под давлением, к гексагональной плотнейшей упаковке.

Кристаллические модификации бора.

Рассмотрим фазовую диаграмму бора. На фазовой диаграмме обычно по оси абсцисс отложено давление, по оси ординат температура. Давление измеряется в единице ГПА (1 ГПА = 10 кбар). На Рисунок.8.7 серым показаны метастабильные модификации. Все такие модификации собраны из икосаэдрических субъединиц. Бор тоже в некотором смысле элемент пограничный. Атом в вершине икосаэдра образует химические связи с пятью атомами и еще одну внешнюю связь. Поэтому для бора сделано исключение: в икосаэдре делокализованы двухцентровые и двухэлектронные связи.

Модификацию α -бора можно рассматривать как аналог прототипа структуры ртути. Ромбоэдр, в вершинах которого будут не атомы металла, а центры икосаэдров Но если каждый икосаэдр приближённо считать сферой, то фрагмент трехслойной плотнейшей упаковки, аналог КПУ. Для того, чтобы подчеркнуть, что это именно аналог, что прямых переносов здесь делать нельзя, используют термин мотив. Таким образом наиболее изученная модификация α -бора расположена по мотиву металлов атома ртути. Если в вершинах двенадцатиатомный икосаэдр, то на ячейку приходится 12 атомов бора и это называется бор-12.

В остальных фазах больше атома бора на элементарную ячейку. У бора-50 атомы бора двух типов: тетраэдрические координированные sp^3 и есть икосаэдры. При этом икосаэдры связаны как друг с другом, так с тетраэдрическими координированными атомами бора. Тетраэдрические координированные атомы находятся в вершинах и в центре элементарной ячейки. Это ОЦТ. Центры икосаэдров находятся в центрах восьмушек, это объемы ячейки, которые так и называются октанты, и они чередуются центр на высоте $\frac{1}{4}$ и центра $\frac{3}{4}$. Их могут замещать другие тетраэдрически координированные атомы, например, sp^3 атом углерода.

Так же как у металлов есть твердые растворы замещения, так и у бора, есть довольно большое число фаз, в том числе карбида бора. Остальные части фазовой диаграммы, кроме δ -модификации, построены на основе кубической плотнейшей упаковки из икосаэдров.

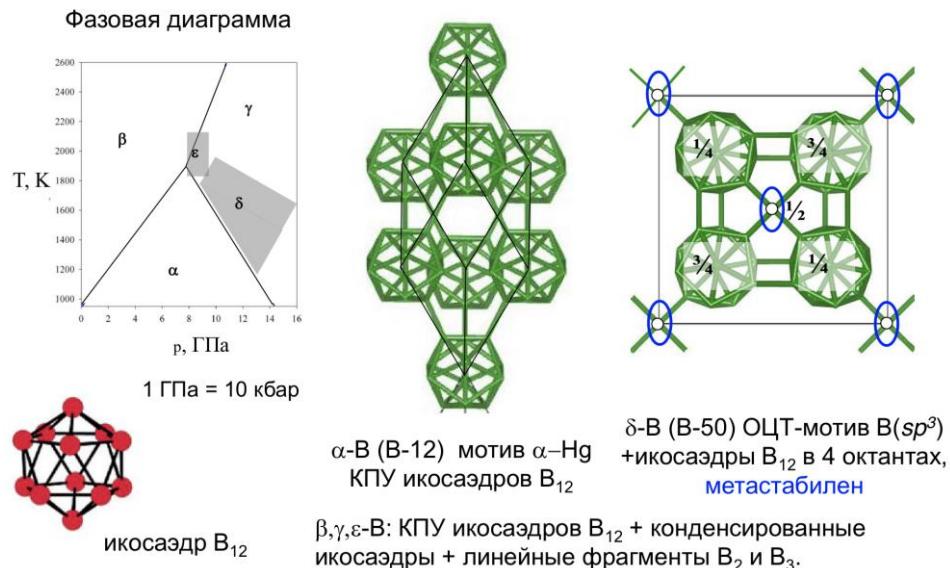


Рисунок. 8.7. Кристаллические модификации бора.

Структура алмаза, лонсдейлита и других политипов алмаза.

Структура алмаза складывается из тетраэдрических координированных sp^3 атомов углерода. Это кубическая ячейка. Длина одинарной связи углерод-углерод 1,54 ангстрема. Но при температуре выше 800 - 900° алмаз начинает переходить в графит.

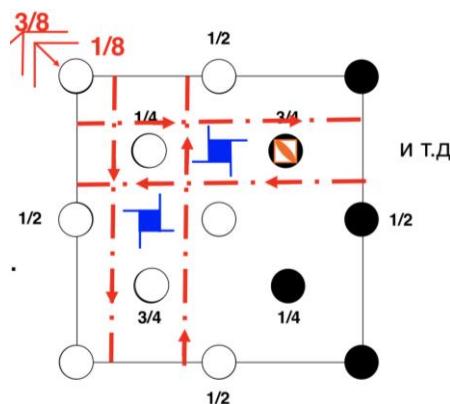


Рисунок. 8.8. Структура алмаза.

Как нарисовать элементарную ячейку алмаза? Нужно начинать размещение атомов по гранецентрированному кубическому мотиву, то есть в вершинах куба, и в

центрах всех его граней и добавить четыре атома в те самые центры октантов на чередующейся высоте $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ (см. Рисунок. 8.8). При этом все эти атомы углерода связаны друг с другом операциями симметрии. Проведем плоскость, и относительно этой плоскости будем отражать атом и сдвигать. Такую плоскость называют алмазной. Рядом с ней через четверть трансляции другая плоскость, которая сдвигает атомы углерода в противоположную сторону. Раз в кубической сингонии направления a , b и c симметрически связаны, то и плоскостей таких здесь будет много. В том числе плоскости, находящиеся в плоскости экрана. Их обозначают следующим образом: одну обозначают как плоскость n , но обязательно рядом другую (уголочек и стрелочка в другую сторону). Алмазные плоскости встречаются только попарно.

У атома углерода в алмазе строго симметричное тетраэдрическое окружение. Кроме такого расположения тетраэдрически координированных атомов углерода существует довольно много других разновидностей алмаза, в которых из тетраэдрически координированных атомов собраны другие структуры. Структура лондсдейлита – эта структура гексагональная. В ней атомы углерода находятся в вершинах, в центре и внутри на ребрах элементарной ячейки.

Важно, что в структуре алмаза можно выделить гофрированные гексагональные сетки, расположенные по мотиву ABC, в лондсдейлите такие сетки располагаются по мотиву ABAB – гексагональной аналог алмаза. Таких аналогов с разным расположением этих гофрированных сеток у алмаза довольно много. Все они называются политипы – это полиморфные модификации, которые различаются взаимным расположением одинаковых слоев. Здесь имеется ввиду шестичленные циклы в конформации кресла со связями с соседними слоями. При чем эти слои будут сдвинуты друг относительно друга в разных кристаллических модификациях алмаза.

Алмаз с трехслойной последовательностью гексагональных сеток ABCABC и гексагональный алмаз ABAB имеют сетки связанные химическими связями. Далее мы перейдем к графиту, где эти сетки связями не связаны.

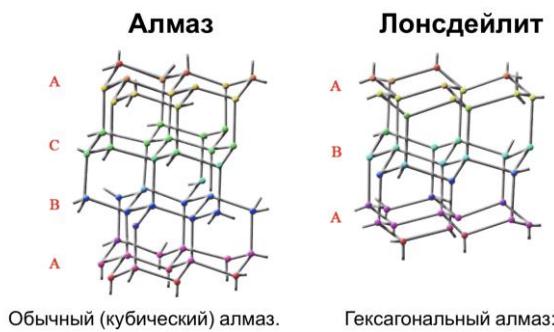


Рисунок. 8.9. Алмаз и Лондсдейлит: вид решеток.

Существует наноалмаз. Это продукт неполного сгорания углерода при взрыве. Наноалмазы – это фрагменты кристаллической структуры алмаза, даже скорее домены,

этой структуры в шубе из органических и функциональных заместителей карбонила, карбоксила и так далее.

Структура α -графита и других его политипов.

Термодинамическая стабильная модификация углерода – графит. Модель графита имеет расположение гексагональных сеток со сдвигом (половина атомов над центрами сеток). В α -графите сетки чередуются по мотиву АВАВ, то есть через одну расположение сетки повторяется. Этот слой еще называют графеновым. Графит – неметалл, но проводит электрический. Алмаз – диэлектрик, никакого электрического тока не проводит.

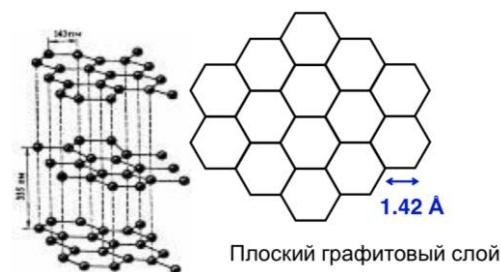


Рисунок. 8.10. Структура кристалла.

Графеновая сетка состоит из конденсированных бензольных циклов. Расстояние углерод-углерод в этой сетке короче, чем в алмазе. Но графит ни в какое сравнение по твёрдости с алмазом не идет. Здесь дело в слоистом строение. В том, что между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовые дисперсионные силы, поэтому графит легко отслаивается по плоскостям спайности.

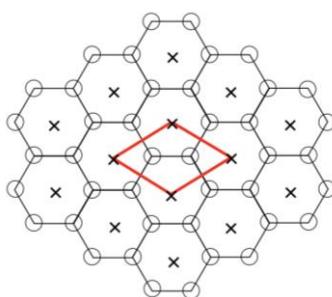


Рисунок. 8.11. Графитовая сетка (атомы занимают 2/3 позиций плотнейшего гексагонального слоя).

Возьмем графеновую сетку, если мы добавим в центр из шестиугольников шарики, то эти шестиугольники с добавленными шариками образуют плотнейший гексагональный слой. Какую часть шаров надо убрать из плотнейшей гексагональной упаковки, чтобы получить графитовый слой? Этот вопрос решается в одно действие. Возьмем на Рисунок.8.11 графитовый слой. Крестики показывают вакансии, если

посадить туда атомы, то как раз будет плотнейший слой. В одном из крестиков берем начала координат, строим элементарную ячейку бесконечного слоя, считаем сколько на эту элементарную ячейку приходится атомов (2) и сколько вакансии в вершинах (1). Таким образом отсутствует $1/3$ всех узлов, то есть надо из гексагональной сетки вынуть $1/3$ всех узлов, чтобы получился графитовой слой.

Первое значение ван-дер-ваальсова радиуса для элемента, именно углерода: $d = 2R_{\text{вдв}}[C(sp^2)] = 3.35 \text{ \AA} \rightarrow R_{\text{вдв}}(C) \approx 1.7 \text{ \AA}$

У графита есть политипы. Их много, потому что между слоями ван-дер-ваальса взаимодействие довольно слабы, поэтому слои можно по-разному сдвигать. Графит правильно называть графитами. Это целый класс политипов, но мы проходим в обязательном порядке α -графит и ромбоэдрический графит.

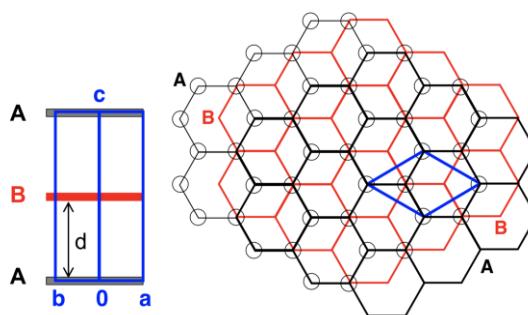


Рисунок. 8.12. α -графит.

Для того, чтобы получить ромбоэдрический графит берут вторую сетку накладывают на первую, третью сетку тоже накладывают со сдвигом, но так чтобы атомы оказались не над первым слоем, а над центрами колец незанятых первого слоя, на которой еще не проектируются атома второго, а четвертый слой положим над первым. Тогда будет трехслойная последовательность. И в трехслойной последовательности можно взять ячейку гексагональную, а можно в ней выделить ромбоэдр.

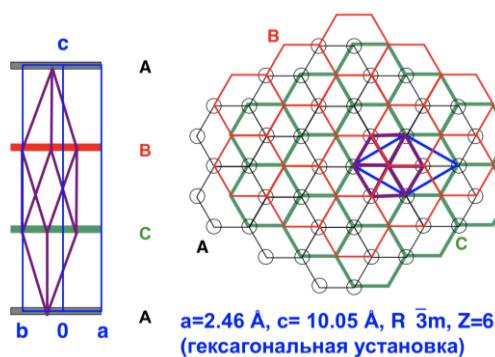


Рисунок. 8.13. Ромбоэдрический графит.

Если между слоями значит действуют ван-дер-ваальсовые силы, которые довольно слабые. Оказывается, туда можно что-то ввести, например, так устроены слоистые

соединения внедрения графита. В органическом синтезе в особых условиях, как правило, это нагревание, слои разбегаются и гостевые частицы попадают туда.

Пример: слоистое соединение графита с калием (C_8K). Здесь есть первый слой, а над ним атомы металла калия, и второй графитовый слой накрывает все сверху, как первый. Дальше можем сдвинуть, тогда у нас в вершинах элементарной ячейки будут атомы калия, внутри тот самый графеновый слой. Здесь один атом калия во всех вершинах и восемь атомов углерода. C_8K используют как сильный и безопасный восстановитель в органическом синтезе. Калий восстановитель сильный, но опасный.

Другой пример: фторид графита. Фторидов графита целых три, но предельный фторид графита — это гофрированные сетки. То есть, шестичленные циклы в конфигурации кресла, и связи $C-F$ торчат вверх и вниз от плоскости слоя. Это некристаллическая фаза. Очень химически инертная.

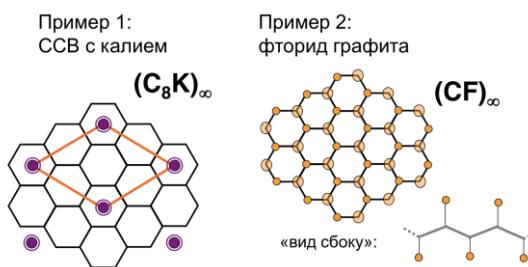


Рисунок. 8.14. Слоистые соединения внедрения.

Для частично упорядоченных соединений об изменении структуры внедрения гостевых частиц наблюдается по сдвигу линии в дифрактограмме графита. Линии сдвигается в сторону меньших углов. Это значит, что между сетками расстояние стало больше.

Графитовые нанотрубки.

Нанотрубки — это единственная новая фаза углерода, у которой нашли полезные свойства. Нанотрубки надо бывают хиральные и нехиральные. Однослойные нанотрубки (single-wall nanotubes) очень гибкие и очень прочные, потому что все держится на очень коротких связи углерод-углерод. Из них делают сверхпрочные материалы.

Если можно интерполировать графит, а почему бы не интерполировать нанотрубку? В пустое пространство внутри нанотрубки можно ввести атомы неорганической фазы, в данном случае KI (см.Рисунок.8.15).

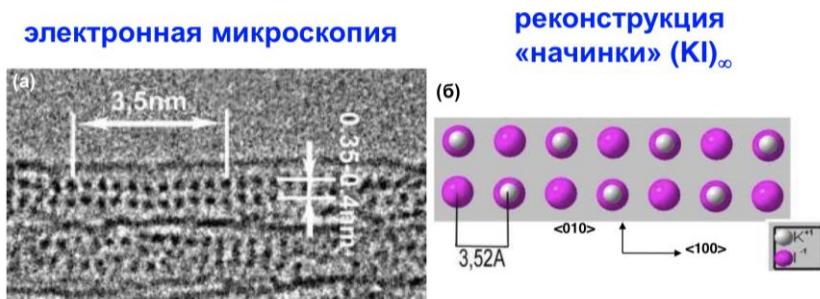


Рис. 4.9. ПЭМ изображение высокого разрешения композита KI@OCHT (а) и модель одномерного кристалла KI, состоящего из чередующихся колонок K-I и I-K (б).

Рисунок. 8.15. Интеркалированные нанотрубки.

Фуллерены.

C₆₀, C₇₀ и далее в бесконечность – это фуллерены. Но лучше всего изучены фуллерена C₆₀, C₇₀, потому что они представлены больше всего в продуктах возгонки графита. Фуллерен – это усеченные икосаэдр. Если у икосаэдра отпилить все вершины, то все, что осталось похоже на молекулу фуллерена. В 73-м году ученые проводили расчет. Расчет показал, что молекула C₆₀, в отличие от молекул C₂₀, имеет в форме пентагондодекаэдер.

В молекуле C₆₀ есть 2 связи, которые обозначают 66 – это на границе двух шестиугольников и 65-связь. Раствор C₆₀ в бензоле имеет цвет марганцовки, C₇₀ раствор имеет цвета красного портвейна. Молекула C₆₀ по своей структуре напоминает C₆₀, а C₇₀ мяч для регби (см.Рисунок.8.16).

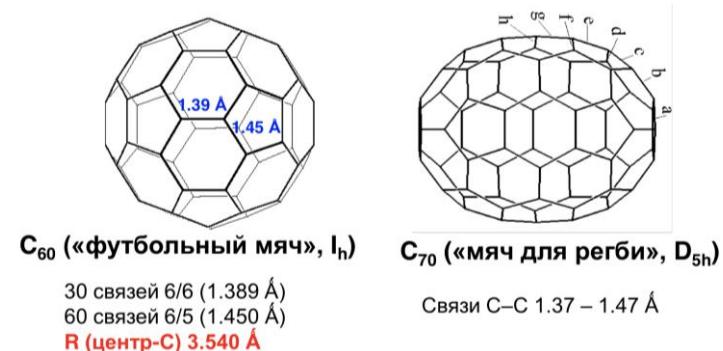


Рисунок. 8.16. Молекулы фуллеренов.

Молекулы фуллеренов интересны тем, что их форма близка к сферической. Молекула C₆₀ имеет ван-дер-ваальсов диаметр ~1 нанометр.

Когда выделили молекулу C₆₀ увидели, что между ними контакт углерод-углерод короче, чем кратчайшее расстояние в графите. Оказалось, такое сближение вызвано просто сферической формой молекулы и тем, что удаленные участки соседних молекул находятся на притягательной области ван-дер-ваальса потенциала, соответственно, они

притягиваются. А атомы ближайшие – сближены. И для первого закона Ньютона надо, чтобы здесь существовала сила отталкивания, то есть, чтобы тело покоилось. То есть, так как молекулы имеют почти сферическую форму, их ближайшие участки находятся на расстояниях, где действует сила отталкивания. В результате действия ван-дер-ваальсовых сил, которое ненаправленное и насыщаемо, молекула фуллерена образуют шаровую упаковку в кристаллическом состоянии. Правда кристаллы у фуллера C₆₀ тоже не классические: молекулы могут поворачиваться. Это так называемая ротационная фаза. Упорядочено расположены только центры молекулы C₆₀, но они образуют трехслойную последовательность. Есть гексагональный аналог, правда, это метастабильная фаза.

Другие формы углерода.

Существуют и более экзотические углеродные нанокомпозиты. Например, соединение внедрение фуллеренов в нанотрубку. Для этого достаточно вскрыть нанотрубки (поместить в окислительную атмосферу – больше всего стерических напряжений). Луковицы- это многослойные фуллерены, которые при отжиге, то есть при нагревании, переходят в нанографит, а некоторые переходят в наноалмаз.

Итак, суммируя по фазам углерода: ближайшее окружение атома углерода в sp³ в алмазе- тетраэдрическое, в графите - плоско тригональная с двумя ван-дер-ваальсовыми дополнительными контактами, в фуллерене- искаженная тригональная с одним ван-дер-ваальсовым контактом, как правило.

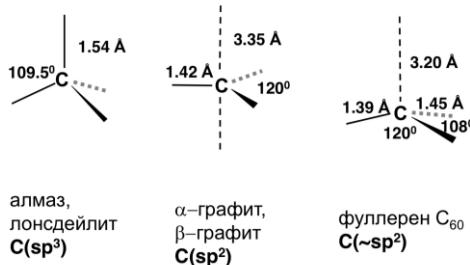


Рисунок. 8.17. Ближайшее окружение атома С в разных формах углерода.

Карбин- это полимер углерода, в котором имеются линейные цепочки. Он белого цвета. Его обнаружили в метеоритах, в жерлах вулканов. Это частично упорядоченная фазы. Это полиины.

Сажа - это аморфный углерод. Она содержит 1-2% водорода, то есть этот продукт неполного сгорания или неполного разложения органики. Используется как черная краска, как наполнитель. По структуре это сильно искаженные, деформированные фрагменты графитового слоя.

Лекция 9. Кристаллы неметаллов.

Повторение структурных типов неметаллов.

Полоний – неметалл. Структура α -полония - простая кубическая матрица из атомов, имеющих октаэдрическое координационное окружение. У полония есть β -модификация $R\bar{3}m$. Есть более высокотемпературная модификация полония, так как полоний элемент радиоактивный, то большого практического значения она не имеет. Но под высоким давлением некоторые элементы периодической системы переходят именно в эту структуру. На самом деле структуры α - и β -полония очень близки друг другу. Иногда их называют изотипными.

Гексагональная матрица, которая не встречается в простых веществах в нормальных условиях, при атмосферном давлении под высоким давлением в ряде неметаллов и металлов реализуется. В структуре алмаза восемь атомов на элементарную ячейку, и каждый атом имеет тетраэдрическое окружение.

Гексагональный алмаз, Лондсдейлит, который отличается от кубического алмаза последовательностью гексагональных слоев, состоит из фрагментов слоя из гофрированных циклов конфигурации кресло, как в структуре алмаза, но в структуре алмаза последовательность трехслойная ABCA, а здесь последовательность двухслойная ABAB. Слои гофрированные, и связаны связями с соседними слоями, то есть Лондсдейлит - политип алмаза.

У графита пространственная группа $P6_3/mmc$. Это значит, что гексагональная элементарная ячейка $a=b\neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Вдоль направления 001 четыре атома в элементарной ячейке. Как отсюда получить графитовые сетки? Для этого надо добавить рисунку несколько таких же элементарных ячеек, и соединить атомы, находящиеся на одной и той же высоте. По вершинам основания атомы идут через полтрансляции, поэтому мы можем взять атомы на высоте $\frac{1}{2}$, тогда начнет прорисовываться фрагмент графитовой сетки. Если же соединить атомы лежащие на высоте 0, то мы получим фрагмент другой сетки сдвинутой относительно первой. Это и есть двухслойная последовательность ABAB.

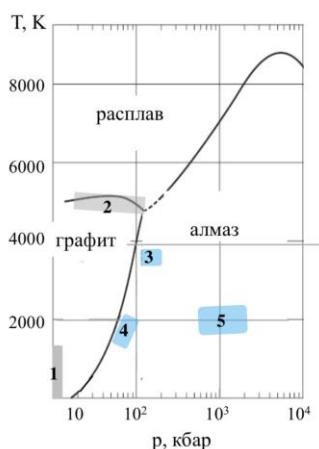
Фазовая диаграмма углерода.

Область неметаллов включает полимерные кристаллические структуры и молекулярная кристаллические структуры (в том числе структуры кристаллических инертных газов, где молекулы одноатомные).

Фазовая диаграмма углерода показывает, что есть только две термодинамически устойчивые модификации углерода - это алмаз и это графит. При этом алмаз – это

модификация высокого давления. Перевести графит в алмаз можно методом грубой силы: приложив очень высокое давление и создав очень высокие температуры под 4 тысячи градусов. Либо каталитическим методом: здесь примерно вдвое ниже и давление, и температура, но нужен катализатор. Есть еще взрывной синтез: в ударной волне во время взрыва давление очень высокое. Такие воздействия дают наноалмаз.

Кроме того, известна chemical vapor deposition (CVD) методика. Это восстановительное терморазложение метана на горячей и инертной подложке под высокими температурами и давлением меньше атмосферного. При этом получается алмаз. Правда алмаз - технический, из которых бриллиант не сделать.



Есть область метастабильного алмаза вблизи нормальных условий, есть область существование карбина.

1. Метастабильный алмаз
2. Метастабильный карбон
3. Область Нр-НТ-синтеза алмаза
4. Область каталитического синтеза
5. Область взрывного синтеза

Рисунок. 9.1. Фазовая диаграмма углерода.

Электропроводность графита.

Аналогом простого метода Хюккеля применительно к расчету одноэлектронных состояний графенового листа является приближение сильной связи. Что позволяет рассчитать зависимость энергии электронных уровней графитовой сетки в зависимости от импульса или волнового вектора электрона, то есть в К пространстве.

Зоны Бриллюэна, это элементарная ячейка в К пространстве или в пространстве импульсов, и электронные зоны (зависимость энергии от координат в этом самом пространстве). Видно, что разрыхляющая зона и связывающая зона склеены в точке, где в норме у графитового слоя находится последний по энергии электрон. То есть, уровень Ферми. Это значит, что графеновый слой заполнен электронами до самого узкого. В результате получается, что если с графитового слоя электроны убрать, добавив акцепторные заместители в графит или наоборот добавив электронов, то электропроводность повысится. Но у графита электропроводность и так неплохая. Взяли монокристаллы графита и оказалось, что электропроводность графита всего-навсего в 30 раз хуже, чем у металлов. При этом графит - полуметалл, и его электропроводность при нагревании повышается, потому что электроны при нагревании начинают занимать более высокие уровни и плотность состояния увеличивает. А у настоящих металлов при

нагревании электропроводность понижается. Поэтому из графита делают электроды, потому что он достаточно химически инертный элемент, но по электроотрицательности углерод вполне неметалл, его электроотрицательность выше чем у серы. Тем не менее этот самый неметалл образует электропроводящую фазу.

Структуры кремния, германия и олова.

Кремний, германий и олова в нормальных условиях относится к структурному типу алмаза. При этом алмаз - диэлектрик. Зона 500 с лишним кДж/моль – это, действительно, запрещенная зона. У кремния и германия составляет порядка одного эВ. Они относятся к полупроводникам. У α -олова, низкотемпературная модификация олова, запрещенная зона узкая. Это узко-зонный полупроводник. Дальше начинается аномальное поведение олова. Олово, например, при нагревании переходит из α -модификации в β -модификацию. Плотность низкотемпературной модификации олова на четверть ниже, чем у высокотемпературной модификации. Высокотемпературная модификация олова, это металлическое олово, которое прекрасно проводит электрический ток.

Полупроводник – это, когда в кристалле есть заполненная валентная зона и совершенно вакантная зона проводимости, а между ними запрещенная зона. Такое может получиться, если число орбиталей образующих валентную зону в точности равно числу валентных электронов. Это как раз случай 4 группы: каждый атом элемент имеет четыре АО sp и четыре валентных электрона. Что будет, как в случае β -олова, образовывать 6 связей, тогда в валентной зоне незаполненные уровни. Поэтому β -олово - металл. По-прежнему 4 электрона, но 6 связей. Соответственно, разрыхляющих уровней будет больше. Именно поэтому β -олово обладает металлической электропроводностью и другими свойствами металла. При обратном переходе из β -модификации в α -модификацию (переход называется оловянная чума) наблюдается автокаталитический переход. Автокаталитический переход означает, что при контакте с α -оловом, он ускоряется. Интересно, что у кремния и у германия есть модификация высокого давления. Эти модификации имеют структуру β -олова и прекрасно обладают металлической электропроводностью. То есть, электрофизические свойства прямое следствие кристаллической структуры: увеличивается координационное число больше, чем валентных электронов у атомов, и появляется электропроводность. Четвертую группу замыкает внизу свинец. У свинца уже вполне металлическая структура и низкая температура плавления.

Структуры фосфора.

У фосфора есть молекулярная модификация - белый фосфор. Это тетраэдрическая молекула, и с соседними такими молекулами образует ван-дер-ваальса контакт.

Интересно, что модификация при нормальных условиях структурно подобна α -марганцу, который имеет очень сложную кубическую структуру. Если у α -марганца четыре симметрически независимых атома металла в разных электронных состояниях, то у α -P4 по-разному происходит эта ротационная разупорядоченность. Структура сложная: частичную упорядоченность дает искаженный объемноцентрированный мотив, изотипный γ -плутонию. Низкотемпературная модификация белого фосфора уже упорядоченная.

Красный фосфор – рентгеноаморфен, состоит из фрагментов (как сажа из фрагментов графитовой листа) фиолетового фосфора, цепочечного варианта фосфорной структуры. В графите есть цепочечный карбин и есть трубчатая модификация рентгеноаморфная нанотрубки.

Фиолетовый фосфор получается при перекристаллизации красного фосфора из расплавленного свинца, либо расплавленного висмута. У него несколько модификаций, но преобладающей мотив объемные цепи. Стабильная модификация – это черный фосфор. В нем также как в графите, где слои видны хорошо, тоже можно увидеть слои, но только сильно гофрированные, тоже составленные из шестичленных циклов в конформации кресла, но гофрированные по-иному. Слои получаются складчатыми. От этого симметрия сильно понижается до орторомбической сингонии. На Рисунок.9.2 черные связи над плоскостью цикла, тонкие под плоскостью цикла – если посмотреть сбоку. Если посмотреть сверху, что также изображено на Рисунок. 9.2, то черным выделены атомы, которые сверху.

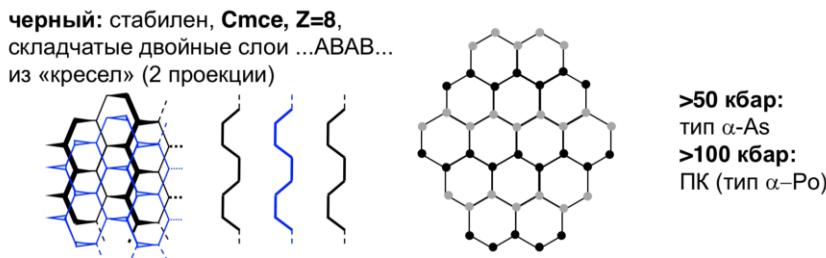


Рисунок. 9.2. Фосфор.

Структуры мышьяка, сурьмы и висмута.

Фосфор – это полупроводник при высоком давлении (выше 50 тысяч атмосфер). Он переходит в структурный тип α -мышьяка, а при давлении свыше 100 тысяч атмосфер структурный тип α -полония, то есть увеличивается координационное число.

Мышьяк тоже имеет молекулярную фазу – желтый мышьяк, но эта фаза очень легко полимеризуется. Основная фаза мышьяка – это мышьяк серый или α -форма. В этой модели тоже видны слои из гофрированных циклов в конфигурации кресло. Но сравнению с черным фосфором слои выглядят по-другому. Отношение длины

кратчайшего контакта между слоями к длине связи в слое в ряду мышьяк, сурьма и висмут уменьшается. Под высоким давлением сурьма переходит тип α -полония, а при очень высоком давлении принимает металлическую структуру.

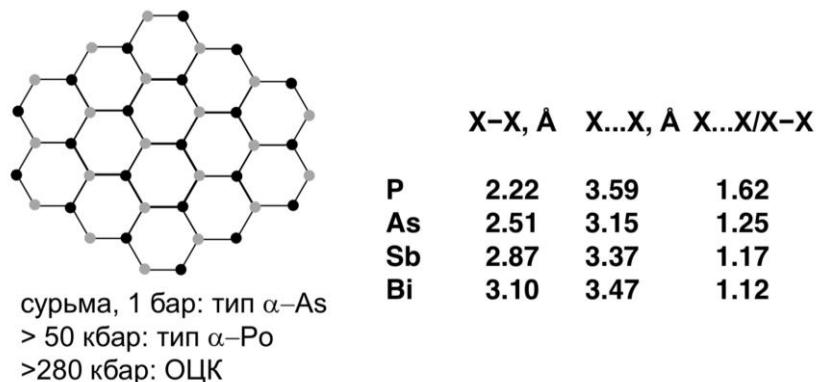


Рисунок. 9.3. Мышьяк, сурьма, висмут.

Модификации серы, структурные классы.

Наиболее устойчивая модификация серы состоит из восьмичленных циклов S8, которые имеют конформацию короны. Молекулы центра инверсии не имеет. Пространственная группа Fddd, z=16, где z-это три числа формульных единиц (то есть 16 молекул из S8). Орторомбическая сингония, поэтому сера называется ромбической. Порядок этой группы -8. Кратность общего положения 32, а молекул 16. Это говорит о том, что молекула находится в положении на элементе симметрии. И этот элемент симметрии второго порядка.

В группе Fddd частные позиции: алмазные плоскости ddd - это открытый элемент симметрии, из закрытых есть оси второго порядка и есть центры инверсии, так как класс центросимметричный.

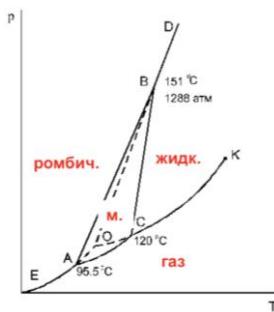


Рисунок. 9.4. Фазовая диаграмма серы.

На фазовой диаграмме серы можно выделить область газа, жидкости и кристаллической ромбической серы. Есть метастабильная модификация - моноклинная сера. Пространственная группа моноклинная серы показано на Рисунок.9.4. Р2 1/ a — это

нестандартная установка группы $p21/c$, $z=6$. В $p21/c$ кратность общего положения равна 4. Это означает, что в моноклинной сере расположение молекул более сложнее, чем в ромбической сере. В ромбической сере все молекулы находятся на оси 2. В группе $p21/c$ частные позиции только центр инверсии, потому что все остальные элементы симметрии открыты. Если записать $(1, \bar{1})$ — это и будет описание того, как в группе $p21/c$ расположены молекулы в моноклинной сере. Такая запись называется структурный класс. Структурные классы — это сокращенная форма записи расположения молекул в молекулярных кристаллах.

Кристаллическая структура моноклинной серы имеет два положения восьмичленных цикла связанных инверсией. Но сера примерно также, как углерод имеет молекулярные модификации фуллеренов, так сера любит циклические молекулярные модификации.

Ромбоэдрическая сера получается перегонкой серы при пониженном давлении. Эта структура складывается из шестичленных циклов в конформации кресла, потому что в сере по правилу октета каждый атом может образовывать две ковалентные локализованные связи. Но у серы много других аллотропных модификаций, составленных из макроциклов это будет S_9 , S_{10} , S_{11} предпочтительно с четным числом атомов металла. Существуют химически модифицированные производные, то есть может замещаться азотом.

Известно, что кристаллы плавятся и при этом плотность уменьшается, но при плавлении кремния и германия плотность увеличивается, потому что ажурная структура с 4-мя связывающими контактами слишком неплотная. Кристаллический германий и кристаллический кремний тоже имеют меньшую плотность, чем их расплавы. Аномалии серы: сначала сера переходит в желтую легкоподвижную жидкость, потом при дальнейшем нагревании эта жидкость начинает становиться все более и более вязкой, при этом темнеет, потом выше 400 она становится опять легкоподвижной, но зато совершенно черной. И если это совершенно черную жидкость вылить воду, то получится пластическая сера. Пластическая сера — рентгеноаморфный неупорядоченный полимер, который начинает кристаллизоваться и получаются термодинамически устойчивые молекул из S_8 .

При атмосферном давлении имеется и кристаллическая полимерная модификация, а при высоких давлениях и высоких температурах получается полимерная сера. Она изотипна, изоструктурна селену и теллуру.

Слоистые структуры фосфора, мышьяка.

Конфигурация слоев в графите, черном фосфоре и в сером мышьяке — это слоистые кристаллические структуры. В графите слои плоские, и атомы соединены

кратными связями, поскольку связей три, а своих электронов у углерода четыре. В фосфоре и мышьяке по 5 валентных электронов, и каждый атом может образовывать 3 локализованных связей. При этом за счет того, что два оставшихся электрона будут образовывать электронную пару, конфигурация должна быть пирамидальной. Эта пирамидальная конфигурация делает цикл не плоским, эти слои существуют отдельными.

В структуре α -мышьяка и сурьмы с висмутом тоже можно выделить слои, в этом случае средняя плоскость цикла совпадает со средней плоскостью слоя. А в случае черного фосфора плоскости цикла наклонены к плоскости слоя.

Структура селена, теллура и полония.

У селена и теллура преобладающая термодинамическая структура полимерная (у теллура она единственная). В ней можно выделить бесконечной цепи из атомов селена или теллура соединенные химическими связями. Эти цепи «навиваются» на винтовые оси 3_1 либо 3_{12} . Группа $P3_121$, то есть перпендикулярно винтовые оси еще проходят поворотные оси второго порядка. Это так называемый серый селен. Он изоструктурен модификации серы высокого давления. Есть и красный селен - аналог молекулярной серы. Это моноклинный селен, но он термодинамический менее устойчив. Есть и аморфный селен. Если мы начнем сравнивать длину связи элемент-элемент с кратчайшим контактом между атомами в соседних цепочках, то в селене и теллуре (также в молекулярной сере) отношение длины не валентного контакта к длине химической связи в ряду сера-селен-теллур закономерно уменьшается.

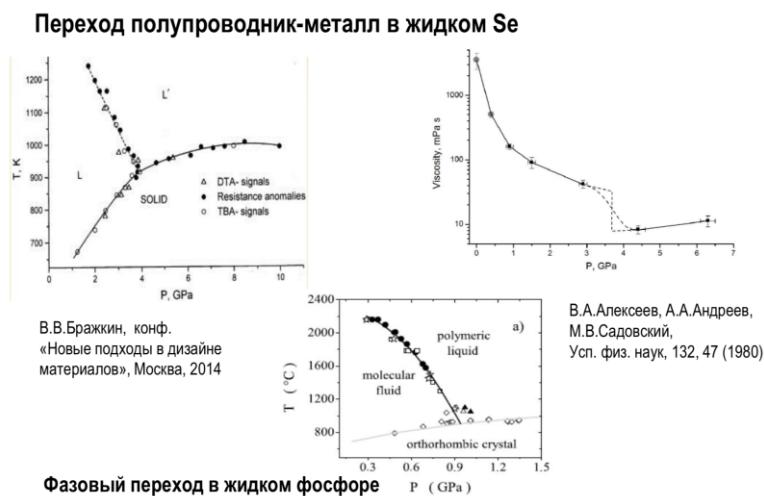


Рисунок. 9.5. Фазовые переходы 1-го рода в жидкостях.

Высокое давление способствуют фазовому переходу первого рода: жидкость-жидкость. При низком давлении сохраняются фрагменты цепочек и между этими

фрагментами перескок к электронам затруднен. Свойства жидкости-полупроводниковые. Под высоким давлением скачком меняется, как положено для фазового перехода первого рода, вязкость. Жидкость становится одноатомной и приобретает металлическую проводимость. Подобный же переход от полимерного расплава к молекулярной жидкости наблюдается под большим давлением у фосфора.

Простейшие ван-дер-ваальсовы кристаллы.

Галогены, азот и кислород образуют кристаллические модификации, построенные с двухатомных молекул. Молекулы инертных газов одноатомные и ван-дер-ваальсовые взаимодействия не направлены и не насыщаемы, тогда для кристаллических инертных газов также работает принцип плотнейшей упаковки шаров. И в кристаллическом состоянии инертные газы от неона до радона имеют гранецентрированную кубическую структуру, то есть относятся к структурному типу меди. Гелий относится к структурному типу магния. Гелий при атмосферном давлении не замерзает никогда, но при добавление небольшого давления становится гексагональным кристаллом. При больших давлениях кристаллические инертные газы переходят в ОЦК модификацию.

Жидкий водород при очень низкой температуре (4 кельвина) образует гексагональные кристаллы изоструктурные кристаллическому гелию. Это так называемый квантовый кристалл. Это ротационная фаза, в которой молекулы водорода изотропно вращаются и заметают сферическую область. Эти самые сферические области упаковываются по мотиву двуслойной плотнейшей упаковки, по мотиву ГПУ. Если присмотреться к параметрам элементарной ячейки кристаллического водорода оказывается это очень близко к параметрам ячейки кристаллического гелия. Это ротационная фаза.

Азот в интервале температур от 25 кельвинов до точки плавления образует ротационную фазу подобную водороду, но только молекула крутится с некоторой предпочтительной ориентацией вдоль направления с. Но группа и даже параметр ячейки похожи. Это так называемый β -азот или высокотемпературная модификация. Предполагается, что выше 4 с половиной миллионов атмосфер все же будет металлическая фаза, но при трех с лишним миллионах атмосфер водород был получен и он оказался не пригоден для проведения электрического тока.

Упаковка молекул α -N₂ и других линейных молекул (Cl₂, CO₂...).

Низкотемпературная модификация азота называется α -азотом. У него структура кубическая, и оси молекул ориентированы по непересекающимся октантам кубической ячейки.

Если посмотреть на упаковку вдоль телесной диагонали ячейки, то видно, что будут чередоваться двухатомные молекулы с наклонным расположением связи. Если мы говорим о плотнейших упаковках двухатомных молекул, то возможны два случая: гантели могут упаковаться, когда их оси параллельны или когда их оси скрещиваются и вместе шарики образуют октаэдр.

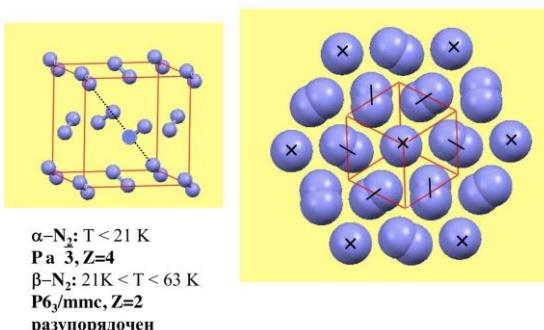


Рисунок. 9.6. Упаковка молекул в α -азоте.

Скрещенное расположение осей наблюдается в структурном типе α -азота, а параллельное в структурном типе хлора. При этом это два основных структурных типа упаковки линейных молекул. Например, CO_2 образуют кристаллы (всем известный сухой лед) и эти кристаллы изоструктурны α -азоту.

В структурных типах азота и хлора центры двухатомных молекул образуют гранецентрированный мотив. В структурном типе меди атомы расположены в вершинах и в центрах кубической ячейки. В структурном типе α -азота центры молекул расположены в вершинах куба $\text{Ra}\bar{3}$ (это кубическая пространственная группа), $z=4$, и в центрах граней. Но здесь еще и оси молекулы расположены наклонно.

Тип хлора, также кристаллизуется как бром и йод, оси молекул параллельны, поэтому симметрия понижается, но центры молекул расположены вершинах и в центрах граней. Симметрия орторомбическая Cmce , $z=4$.

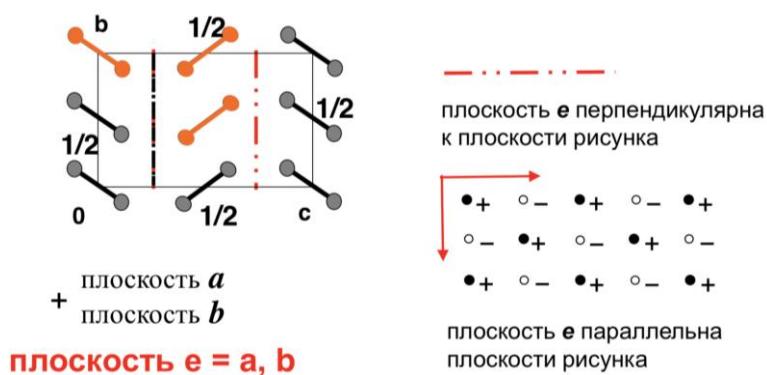


Рисунок. 9.7. Плоскости e в структурном типе Cl_2 .

В α -азоте двухатомные молекулы расположены наклонно. Группа - Смсе, значит, есть двойные плоскости скользящего отражение. Это случай, когда две разные координатные плоскости накладываются. Плоскость переводит молекулы отражением и сдвигом на пол трансляции в направлении перпендикулярном плоскости молекулы (на рис плоскость а). Но та же самая плоскость переводит молекулы отражением со сдвигом, тогда это будет плоскость б. Случай наложения двух разных плоскостей по решению международного союза положено обозначать плоскостью е. Если плоскость е параллельна плоскости рисунка, то ее обозначают уголком с двумя стрелочками.

В сильно искаженной кристаллической структуре существуют пары из сближенных атомов металла. При этом в этой структуре помимо короткого расстояния галлий-галлий существовали еще семь штук контактов связывающие атомы с другими атомами металла. Тем не менее, по расположению атомов в кристалле, эта структура геометрически подобна или изотипна кристаллической структуре хлора или йода. Кристаллическая структура в перспективном виде представлена на Рисунок. 9.8. Молекулы с параллельными осями образуют сильно искаженные плоские слои. Такие же плоские искаженные слои можно найти в структуре галлия. Только структура галлия будет построена на коротких контактах металл-металл и чуть более длинных, а здесь короткая ковалентная связь хлор-хлор и ван-дер-ваальсовы контакты между атомами хлора. Ван-дер-ваальсовые контакты у кристаллических галогенов в ряду хлор-бром-йод становятся все ближе и ближе по длине по длине химической связи.

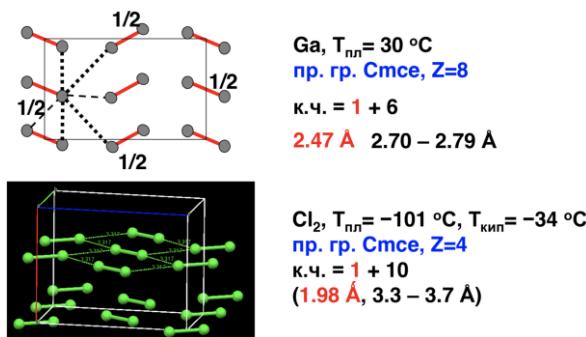


Рисунок. 9.8. Геометрическое подобие галлия и хлора.

Фазы высокого давления.

Увеличение давления спускает кристаллическую структуру сверху-вниз по подгруппе. При очень высоких давлениях неметаллы переходят в металлические структуры. Дальше начинаются интересные промежуточные случаи.

При высоких давлениях в процессе перехода от фаз нормального давления возникают сложные разупорядочные несоразмерно модулированные самые интеркорлирование структуры. Несоразмерно модулированное значит, что матрица

существует, а атомы внутри этой матрицы сами по себе, они могут в разных ячейках быть сдвинуты. Эти сдвиги могут не коррелировать с положениями окружающих атомов, а это все одни и те же атомы. Так устроены промежуточные фазы кремния, германия, селена, калия, рубидия и цезия. В нормальных условиях кристаллические металлы относятся к ОЦК типу.

Кальций и стронций при нормальном давлении относятся к структурному типу α -железо, у которого координационное число атома металла 8+6, а при давлении порядка трехсот тысяч атмосфер они переходят в простую кубическую с уменьшением координационного числа, то есть в структурный тип α -полония.

Натрий при давлении несколько ниже двух миллионов атмосфер становится прозрачным диэлектриком.

Фазы высокого давления йода, который относится к тому же структурному типу, что и у хлора, примерно с 100 тысяч атмосфер проводят электрический ток, оставаясь молекулярными фазами. В этом смысле они становятся изоструктурны галлию. Дальше идут уже металлические фазы: объемноцентрированная тригональная и кубическая объемноцентрированная. В промежутке есть несоразмерно модулированная фаза, у которой кристаллическая структура довольно сложная.

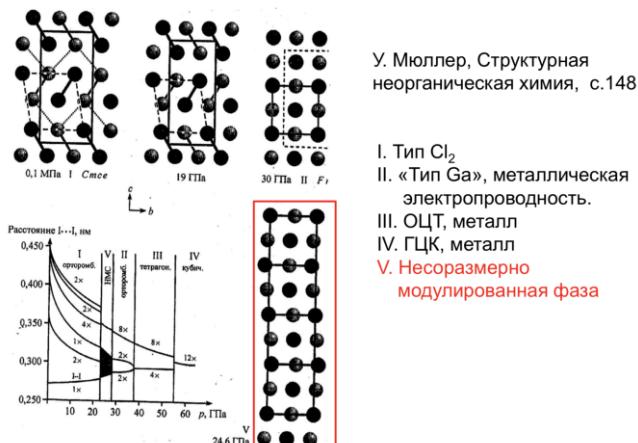


Рисунок. 9.9. Фазы высокого давления йода.

У инертного газа все орбитали валентной оболочки заняты. При приложении высокого давления расстояние между атомами уменьшается, и их электронные оболочки насилино перекрываются, образуются связывающие и разрыхляющие комбинации. Это касается внутренних оболочек тоже, где расщепление будет меньше. Но если атомы сблизить, то может получиться так, что разрыхляющие комбинации внутренних оболочек попадают на связывающие комбинации, полностью заполненные электронами. Это случай ксенона, возникают зоны проводимости. То есть, кристаллический инертный газ, оставаясь по структуре изотипным тому или иному кристаллическому металлу, начинает проводить электрический ток.

Ксенон при этом остается еще непрозрачным. Казалось, что металл должен быть обладать металлическим блеском, но все эти свойства оказывается возникают для фаз высокого давления в немножко в разном интервале условий.

Обобщение структур неметаллов.

У неметаллов кристаллический структур явно больше, чем у металлов. Правильнее уже в этом случае классифицировать их не по структурным типам, а по мотивам. То есть, значит по типичному расположению элементов атомов или молекул в кристалле. Нульмерные мотивы - это такие молекулярные структуры, как у углерода-фуллерен, у подгруппы азота - это молекулярные фазы азота, белый фосфор, желтый мышьяк, у серы много разных циклических молекул

Одномерные мотивы – это линейные цепочки карбина в случае углерода, нанотрубки в случае углерода, фосфор Гитторфа (объемные цепочки, связанные с соседними цепочками), а также волокнистая сера, селен, теллур.

Слоистые мотивы: графит, черный фосфор, а-мышьяк (изоструктура сурьма и висмут). Трехмерные каркасы: алмаз, Лондсдейлит, германий, а-олово, а-полоний и аморфные случаи: для углерода эта сажа, красный фосфора, аморфный мышьяк, пластическая сера, аморфный селен.

Мотив	C	N	O	F
0D	фуллерены	N ₂ , P ₄ , As ₄	O ₂ , S _n , Se ₈	X ₂ (X=F,Cl,Br,I)
1D	нанотрубки, карбин	фосфор Гитторфа	волокнистая сера; серый Se; Te	–
2D	α- и β-графит	черный P, серый As; Sb	–	–
3D	алмаз (Si, Ge, α-Sn), лондсдейлит	фазы P и As высокого давления	α-Po	–
аморфные	сажа	красный P	пластическая сера (цепочки)	–

Рисунок. 9.10. Мотивы расположения атомов в неметаллах. Группы элементов-аналогов.

Не валентные контакты в кристаллических неметаллах.

Хлор, бром и йод образуют при атмосферном давлении одинаково устроенные кристаллы. Отношение длины кратчайшего не связывающего контакта к длине

химической связи от хлора к йоду уменьшается. То есть, контакт становится все ближе по длине к длине этой связи.

Халькогены имеют похожее свойство. У теллура, например, кратчайший контакт между цепочками уже лишь на 23% больше длины цепочки. Можно ли тогда говорить о цепочечном мотиве или просто имеются связи двух разных типов и двух разных длин? Тем более, это касается подгруппы фосфора, потому что у висмута на 12% удлинение контакта между слоями к кратчайшим расстояниям в слое. То есть, если в структурном типе серого мышьяка координационное число 3+3, то у висмута тоже 3+3. В том смысле, что расстояния все же несколько разные, но по структуре они уже достаточно близки к слегка искаженному типу β -полония.

Итак, два варианта:

- 1) Сверху-вниз усиливается не валентное взаимодействие тяжелых элементов в подгруппе, дисперсионное взаимодействие становится по силе сравнимо с химическим взаимодействием
- 2) Сверху-вниз хуже работает модель локализованного химического связывания и ван-дер-ваальсовых контактов.

Сверху-вниз по подгруппе галогенов, куда можно добавить еще и водород, температура плавления сильно повышается. Интересно, что также повышается температура плавления для инертных газов. Эти дисперсионные взаимодействия много сильнее, и в какой-то момент начинают портить модель ван-дер-ваальсовых сил. Для металлов, где температура плавления определяется связыванием в зоне проводимости, температура плавления сверху-вниз падает.

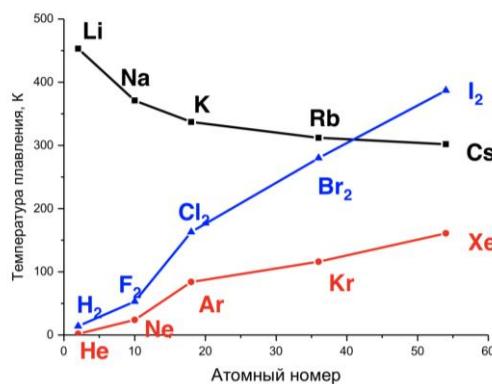


Рисунок. 9.11. Дисперсионные силы в неметаллах.

Лекция 10. Кристаллические структуры бинарных соединений.

Атомные, ковалентные радиусы.

Для молекулярных структур, в которых у молекул между атомами одинарная связь, тоже можно ввести атомные радиусы. Для бинарных соединений из одинаковых атомов (I_2 , Cl_2 и т.п.) такие радиусы будут называться ковалентным и будут равны половине кратчайшего расстояния между двумя атомами молекулы. Ковалентные радиусы можно ввести и для ковалентных связей других неметаллов, но для этого необходимо чтобы связи этих молекул были одинарными.

Если сравнить ход ковалентных и металлических атомных радиусов, и потенциалов ионизации по таблице Менделеева (см. Рисунок. 10.1) то на графике наиболее высокие потенциалы наблюдаются у инертных газов, а наиболее низкие у щелочных металлов. В то время как атомный радиус, наоборот, будет максимальным у щелочных металлов, а дальше в периоде будет уменьшаться с некоторыми выбросами, связанными со строением электронной оболочки у галлия, индия и таллия. Но в общем ход радиусов обнаруживает ту самую периодическую зависимость.

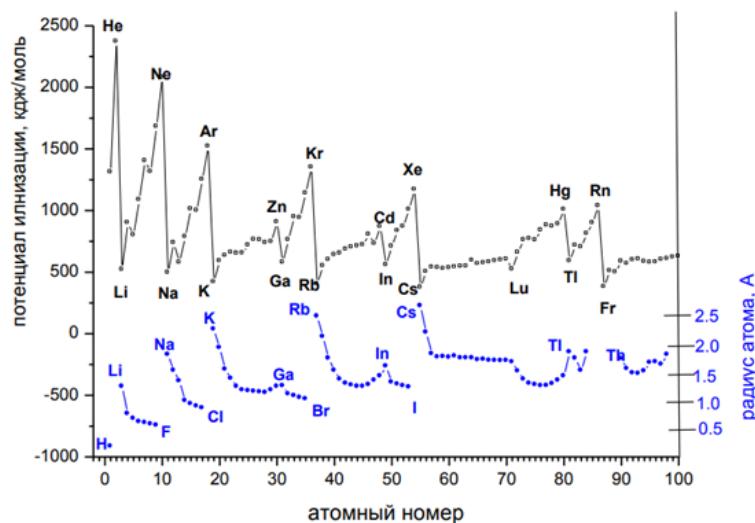


Рисунок. 10.1. Периодическая зависимость потенциала ионизации и атомного радиуса.

По структурным данным можно составить таблицу ковалентных радиусов (см. Рисунок. 10.2). Она используется во всех библиотеках программ для моделирования кристаллической решетки, но для таких элементов как углерод, азот, кислород связи часто бывают кратными и для одного элемента приходится задавать несколько радиусов чтобы продолжать пользоваться аддитивной моделью.

				H
				0.37
B	C	N	O	F
0.80	0.77	0.70	0.66	0.64
Si	P	S	Cl	
1.17	1.10	1.04	0.99	
Ge	As	Se	Br	
1.22	1.21	1.17	1.14	
Sn	Sb	Te	I	
1.40	1.41	1.37	1.33	

Рисунок. 10.2. Ковалентные атомные радиусы неметаллов, Å.

Другой способ измерения атомных радиусов - радиусы ван-дер-ваальса. Для них уже не существует единого простого способа оценить длину для всех элементов, не прибегая к экспериментальным данным. И только у некоторых соединений, как графит, расстояние между соседними графитовыми слоями как раз соответствует двум ван-дер-ваальсовым радиусам. В других случаях надо рассматривать более сложные соединения, которые включают данный элемент и считать среднее расстояние по невалентным контактам. Поэтому имеется несколько систем ван-дер-ваальсовых радиусов (см. Рисунок. 10.3) и не у всех элементов эти ван-дер-ваальсовые радиусы вообще есть.

Радиус, Å	Элемент				
				H	He
по Полингу				1.20	1.22*
по Бонди ¹				1.20	1.40
по Роланду и Тейлору ²				1.10	
	C	N	O	F	Ne
по Полингу		1.5	1.40	1.35	1.60*
по Бонди	1.70	1.55	1.52	1.47	1.54
по Роланду и Тейлору	1.75	1.61	1.56	1.44	
	Si	P	S	Cl	Ar
по Полингу		1.9	1.85	1.80	1.92*
по Бонди	2.10	1.80	1.80	1.75	1.88
по Роланду и Тейлору			1.79	1.74	
	As	Se	Br	Kr	
по Полингу		2.0	2.00	1.95	1.98*
по Бонди		1.85	1.90	1.83	2.02
по Роланду и Тейлору				1.85	
		Te	I	Xe	
по Полингу			2.20	2.15	2.18*
по Бонди			2.06	1.98	2.16
по Роланду и Тейлору				2.00	

Рисунок.10.3. Ван-дер-ваальсовые атомные радиусы неметаллов, Å.

Сверху вниз по подгруппе разница между ван-дер-ваальсовыми связями и связями элемент-элемент становится меньше и меньше, а модель разделяющая атомные взаимодействия на связывающие и несвязывающие работает все хуже и хуже.

Также есть исключительно эмпирическое, но очень полезное соотношение:

$$R_{\text{вдв}} \approx R_{\text{ков}} + 0.8 \text{ \AA}$$

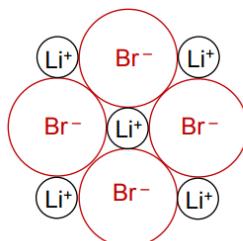
$R_{\text{вдв}}$ - ван-дер-вальсовый радиус, $R_{\text{ков}}$ - ковалентный радиус.

Системы ионных радиусов.

Насколько можно перенести на бинарные соединения аддитивную модель с атомными радиусами? Неорганические бинарные соединения очень часто соединены сильно поляризованными связями, что в простейшем случае соответствует модели ионов - есть положительно заряженный катион и отрицательно заряженный анион - кристалл существует за счет их взаимного притяжения. И вот здесь возникает такой серьезный вопрос - где кончается анион, а где начинается катион, и как нам ввести ионные радиусы?

Можно рассчитать распределение электронной плотности в кристалле или получить картину рентгеноструктурного анализа и провести границу между катионом и анионом по минимуму электронной плотности. Такие радиусы называются физическими (или кристаллическими), но из-за преимущественного влияния на электронную плотность атомного радиуса, а не химической связи такие радиусы в кристаллах одного и того же элемента с разными противионами будут отличаться.

Другое соображение - упаковочная модель в которой допущением является касание анионов, которое и определяет параметр элементарной ячейки (см. Рисунок. 10.4). По параметру элементарной ячейки равняется сумме двух радиусов анионов и катионов.



	LiF	LiCl	LiBr
$a, \text{ \AA}$	4.03	5.14	5.50
$R(X^-), \text{ \AA}$	1.27	1.78	1.95
$R(M^+), \text{ \AA}$	0.75	0.79	(0.80)
	NaF	NaCl	NaBr
$a, \text{ \AA}$	4.63	5.64	5.97
$R(X^-), \text{ \AA}$	1.27	1.78	1.95
$R(M^+), \text{ \AA}$	1.04	1.04	1.04

$$a_{\text{LiBr}} = 2\sqrt{2}R(\text{Br}^-)$$

$$a_{\text{MX}} = 2[R(\text{M}^+)+R(\text{X}^-)]$$

Рисунок. 10.4. Упаковочная модель LiBr и других галогенидов Li

Для того чтобы экстраполировать данные уже известных ионных радиусов на другие анионы американский химик Лайнус Полинг предложил взять за опорный радиус

кислорода и дальше, исходя из этого радиуса, по большому количеству структурных данных построил системы так называемых эффективных ионных радиусов. Сейчас существует несколько разных систем ионных радиусов, наиболее распространена система которой пользуются почти все это система Шэннона и Прюита, основанная на радиусе $O^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$.

$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} + 0,14 \text{ \AA} \text{ для катионов}$$

$$R_{\text{крист}} = R_{\text{эфф}} - 0,14 \text{ \AA} \text{ для анионов}$$

Плотная упаковка ионов в бинарных соединения.

Кристаллические радиусы используются для некоторых оценок свойств ионов, например, возможности изоморфного замещения одного катиона или аниона на другой. Но эффективные радиусы лучше работают для оценки межатомных расстояний в бинарных, тройных и т. д. соединениях. Для анионов по этой модели в периоде эффективные радиусы близки к радиусам инертного газа и в общем с увеличением заряда не изменяются, тогда как радиусы катионов с увеличением зарядов уменьшаются. Также катионы в общем меньше по размерам что позволяет перенести на бинарные соединения модель шаровых упаковок, которая очень неплохо работает для металлов.

Таким образом, принцип описание бинарных соединений — это плотная или плотнейшая упаковка анионов, и катионы в пустотах этой упаковки.

В зависимости от состава бинарного соединения AX_n пустоты между анионами могут заполняться по-разному (см. Рисунок. 10.5). Равномерное заполнение половины пустот обозначается $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \dots$, послойное заполнение пустот обозначается $0+1+0+1$.

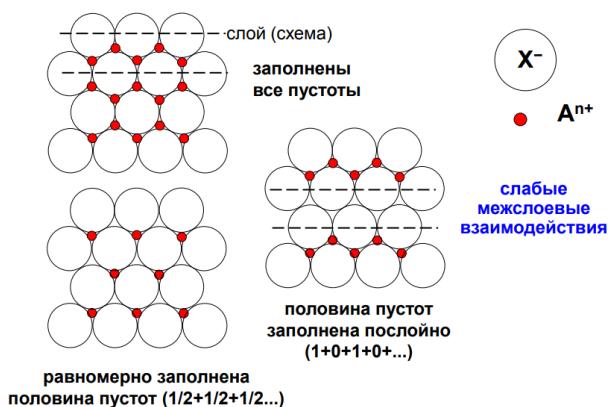


Рисунок. 10.5. Бинарные соединения AX_n катионы в пустотах плотной упаковки анионов.

Базовые кубические упаковки анионов: структурные типы CsCl, NaCl, Li₂O, CaF₂, ZnS.

Базовые кубические упаковки анионов (входят в контрольную и будут на экзамене) включают примитивную кубическую (ПК), и гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетки с разным уровнем заполнения катионами - кубическим, тетраэдрическим и октаэдрическим (см Рисунок.10.6).

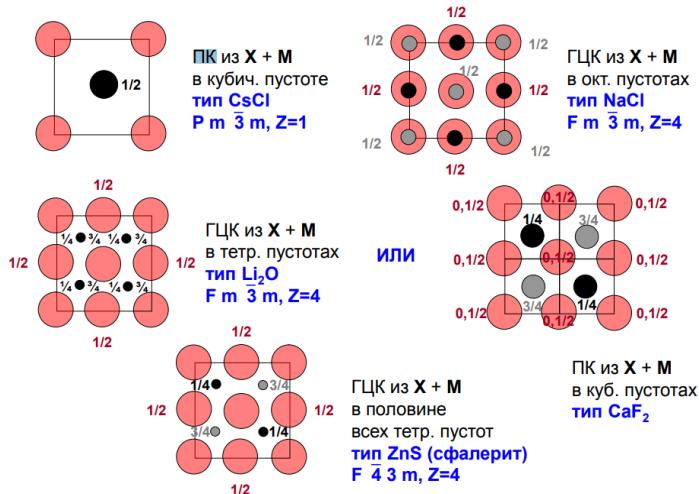


Рисунок. 10.6. Базовые кубические упаковки анионов: структурные типы CsCl, NaCl, Li₂O, CaF₂, ZnS.

LiOH: послойное заполнение;
Н-связи между слоями
(ГЦК OH⁻, Li⁺ послойно
в 1/2 тетраэдрич. пустот)

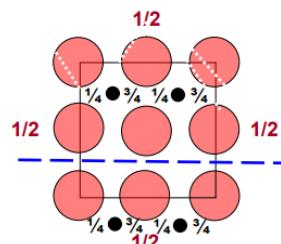


Рисунок. 10.7. Кубическая упаковка с послойным заполнением - LiOH (синий пунктири - слой без катионов)

- К структурному типу CsCl относятся все галогениды цезия в том числе и CsF у которого радиус катиона гораздо больше чем радиус аниона, а также галогениды таллия и аммония, кроме фторида, для него характерна ориентационная разупорядоченность, когда тетраэдр атомов водорода находится в одном из двух возможных положений с вероятностью 50%.
- К структурному типу NaCl относится около 1000 неорганических соединений состава 1:1, в том числе галогениды лития, натрия, калия и рубидия.
- Структурный тип Li₂O также называют антифлюоритом (противоположная флюориту (CaF₂) структура).

- Структурный тип ZnS который также называют типом сфалирита, отличается от структуры алмаза только чередованием элементов. Послойное заполнение структуры сфалерита соответствует кристаллической решётке LiOH (см.Рисунок.10.7). Антиструктуре LiOH имеет PbO, у которого послойно заполняются анионы.

Радиусы ионов и размеры пустот в простейших структурах.

В ряду Li, Na, K, Rb, Cs наблюдается рост энергии образования хлоридов (особенно при переходе от Na к K т.к. калий перестает вписываться в октаэдрические пустоты и начинает занимать кубические пустоты). Для оксидов же наоборот энергия образования снижается в этом ряду. Так литий лучше всех вступает в реакцию с кислородом, и, в свою очередь, при горении все остальные щелочные металлы недовоссстанивливают кислород - причиной этого является увеличение их радиуса и неспособность к такой тесной укладке как у лития.

Может быть и так, что будут заняты все тетраэдрические и все октаэдрические пустоты - это кристалл Li_3Bi - представляющий собой интерметаллид. Но есть более запоминающийся пример - фуллериды щелочных металлов с формулой M_3C_{60} (см.Рисунок. 10.8), при смешении составляющих их катионов являющиеся сверхпроводниками. Анти- Li_3Bi - это BiF_3 .

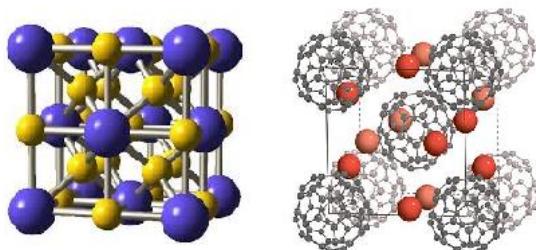


Рисунок. 10.8. Кристаллическая решетка Li_3Bi слева и фуллеридов щелочных металлов справа.

Гексагональная плотноупакованная решетка анионов. Структурные типы ZnS и NiAs.

Для бимолекулярных веществ выделяют два типа гексагональных плотнейших упаковок с разным заполнением пустот - тип ZnS (вюрцит) и тип NiAs (никелин) (см. Рисунок.10.9).

Из-за заполнения октаэдрических пустот в интерметаллиде арсениде никеля называют гексагональным аналогом хлорида натрия. А структуру вюрцита можно

вывести из структуры гексагонального алмаза - лонсдейлита. К структурным типам сфалерита, вюрцита и никелина относятся многие полупроводники.

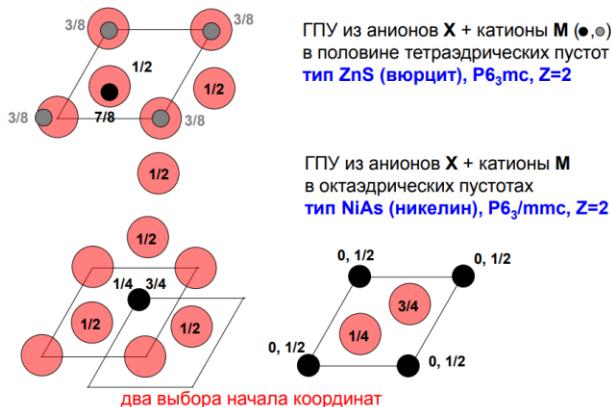


Рисунок. 10.9. Базовые гексагональные упаковки анионов: структурные типы ZnS (вюрцит) и $NiAs$ (никелин).

Частичное заполнение октаэдрических пустот: структурные типы рутила TiO_2 , $CaCl_2$.

Для таких структур сложно изобразить и запомнить проекции элементарной ячейки, поэтому для описания типов таких структур достаточно качественного уровня. Два структурных типа кристаллических решеток с частичным заполнением октаэдрических пустот - тип TiO_2 (рутил) и тип $CaCl_2$ (гидрофилит) и их характеристики приведены на рисунке 10.10.

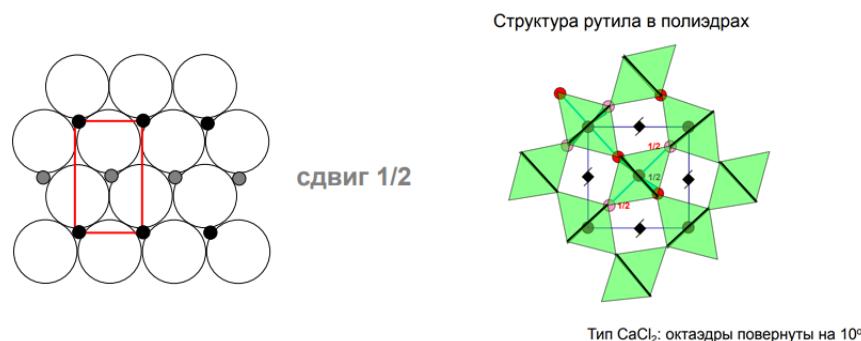


Рисунок. 10.10. Кристаллические решетки с частичным заполнением октаэдрических пустот - тип TiO_2 (рутил) и тип $CaCl_2$ (гидрофилит).

Искаженно-октаэдрическое окружение титана объясняется точным соответствием радиуса титана радиусу октаэдрической пустоты в плотнейшей упаковке анионов кислорода. У гидрофилита же такого искажения не наблюдается.

Другие полиморфные модификации TiO_2 : брукит, анатаз

У диоксида титана есть другие полиморфные модификации, среди которых анатаз и брукит - во всех из них атом титана имеет искаженное октаэдрическое окружение, но отличаются количеством слоев O^{2-} (см. Рисунок. 10.11)

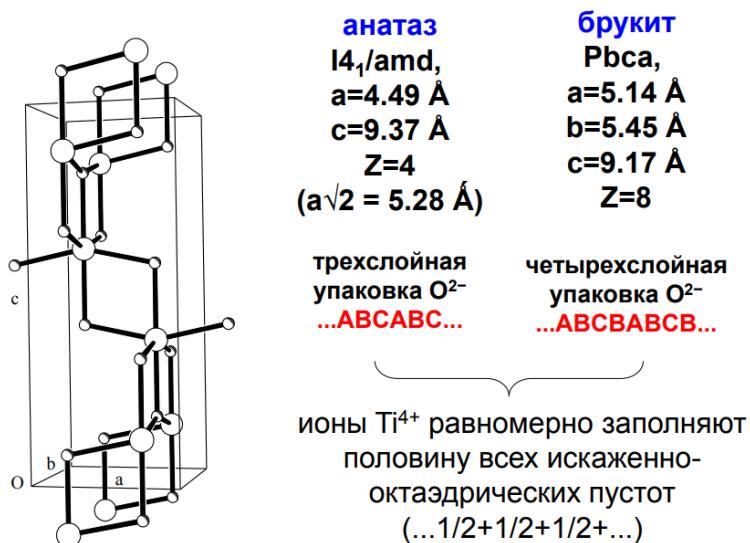


Рисунок. 10.11. Полиморфные модификации TiO_2 - анатаз и брукит.

Структурный тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Несколько искаженная плотнейшая упаковка свойственна структурному типу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) (Рисунок. 10.12). Структурный тип характерен для “половоротных” оксидов: V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 .

Рубин - изоморфное замещение $\leq 1\%$ Al^{3+} в Al_2O_3 на Cr^{3+} .

Тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$):
искаженная ГПУ анионов,
катионы равномерно заполняют
2/3 октаэдрических пустот
(2/3+2/3+2/3+...)

«корундовый слой»:
графитоподобные «соты»
из не связанных друг с другом
катионов Al^{3+}

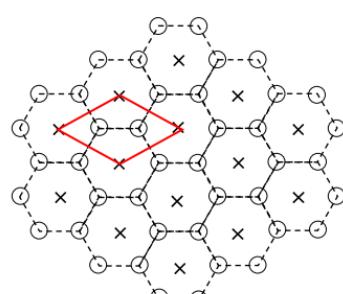


Рисунок. 10.12. Кристаллическая решетка по типу корунда слева, корундовый мотив справа.

Антикорундовый мотив - 1/3 пустот в слое встречается у галогенидов трехвалентных металлов, в частности AlF_3 , $\alpha\text{-TiCl}_3$, ZrCl_3 .

Слоистые структуры MX_3 . Структурные типы CdI_2 , CdCl_2 , Cs_2O . Гетеродесмичность.

В кристаллической структуре некоторых молекулярных веществ половина октаэдрических пустот может заполняться не равномерно, а послойно. Такие структуры называются гетеродесмическими, к ним относятся слоистые структуры MX_2 . К ним относится тип CdI_2 (двуслойный и четырехслойный), MCl_2 , MBr_2 , Mg(OH)_2 (брюсит), TiS_2 , тип CdCl_2 (шестислойный) и тип 2H- MoS_2 (трехслойный). У Cs_2O структура соответствует анти- CdCl_2 . Тригонально призматическое расположение пустот встречается у 2H- MoS_2 .

Тип CdI_2 : ГПУ анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот
... A c B A c B ... (двуслойный CdI_2)
 MCl_2 , MBr_2 , Mg(OH)_2 (брюсит), TiS_2 и др.
... A c B C a B A c B ... (четырехслойный CdI_2)

Тип CdCl_2 : ГЦК анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот

... A c B C b A B a C Ф c И ... (шестислойный)
 MCl_2 , M(OH)_2 (M=3d-металл), TaSe_2

Тип 2H- MoS_2 : трехатомные слои с ПГ-расположением анионов, катионы заполняют половину тригонально-призматических пустот:

... A b A B a B A b A ...

Слоистые структуры состава MX_3 - тип FeCl_3 (BiI_3 , CrCl_3 , Al(OH)_3 и др.) имеют чередующиеся пустые слои и корундовые мотивы из катионов в октаэдрических пустотах: 2/3+0+2/3+0.

Лекция 11. Кристаллические структуры бинарных соединений

Атомные радиусы неметаллов. Ван-дер-ваальсовы и ковалентные радиусы

Атомные радиусы для простых веществ получить довольно легко. В металле это кратчайшее расстояние между соседними атомами. В простых веществах неметаллах (например, в алмазе) тоже половина межатомного расстояния — это половина длины связи. Эти величины антикоррелируют с потенциалом ионизации атома. Чем охотнее атом теряет электрон, то есть чем меньше нужно энергии, чтобы удалить электрон из атома, тем больше его радиус. В периоде атомные радиусы закономерно падают и всё это используется для оценки межатомных расстояний в кристаллических структурах.

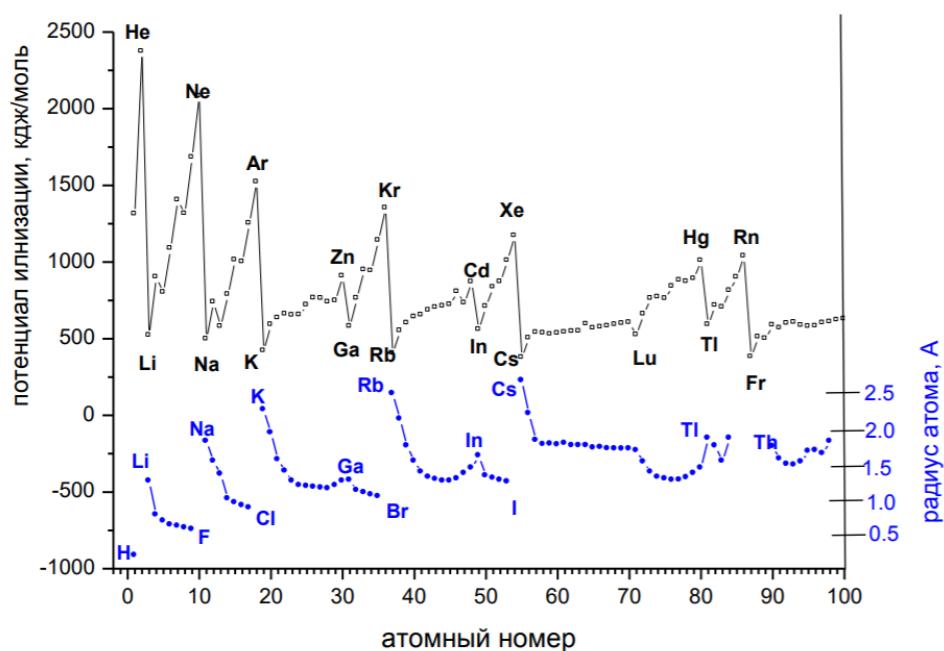


Рисунок. 11.1. Зависимость атомного номера от энергии ионизации.

Несвязывающие ван-дер-ваальсовые контакты оценивают по статистике таких контактов, когда рассматривается большое число (сотни и тысячи) структур, в которых имеется несвязывающие контакты, например, сера-серы.

Существует несколько систем ван-дер-ваальсовых радиусов. Значения радиусов для разных атомов в разных системах, то есть для одного и того же атома, могут различаться на 0,1 и даже 0,2 Å. Но это предел границы аддитивности, ниже которой уточнять вандерваальсовые радиусы и оценивать по их суммам несвязывающее расстояние, в общем, бессмысленно.

$$R_{\text{вдв}} \approx R_{\text{ков}} + 0.8 \text{ \AA}$$

Рисунок. 11.2. Соотношение атомных радиусов неметаллов.

Такое соотношение совершенно не физическое, но оно позволяет, зная ковалентный радиус, оценить ван-дер-ваальсов радиус и наоборот. Ван-дер-ваальсов радиус больше ковалентного радиуса атома примерно на 0,8-0,9 Å. Для лёгких элементов ситуация усложняется ещё и тем, что могут быть разные валентные состояния (как у углерода: sp³, sp², sp), где радиус будет разным. То есть атомные радиусы — это вполне эмпирические параметры. Но эти эмпирические параметры позволяют предсказать межатомное расстояние для вещества известной структуры или известного структурного типа.

Ионные радиусы. Эффективные радиусы по Шенону

Когда речь идёт о ионных радиусах, возникает вопрос, где кончается один атом и начинается другой. Из дифракционных данных структуры NaCl можно получить расстояние между двумя соседними атомами. К типу хлористого натрия относится более тысячи веществ. Но где провести границу?

На Рисунок. 11.3. сечение электронной плотности кристаллического хлорида натрия, и естественная идея провести границу по минимуму электронной плотности, к сожалению, не работает, потому что положение этого минимума слабо зависит от интенсивности химической связи, но сильно зависит от радиуса атома.

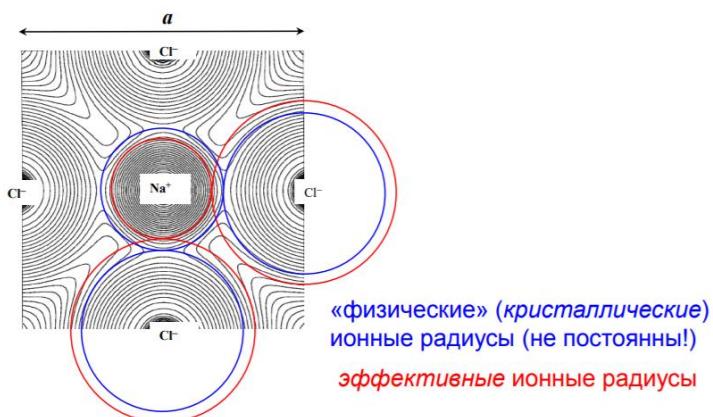


Рисунок. 11.3. Сечение электронной плотности кристаллического хлорида натрия.

В кристаллохимии были придуманы другие способы. Например, по тем соединениям, где расстояние между двумя большими анионами можно считать соответствующим их невалентному контакту. Для того, чтобы по большому числу

известных межатомных расстояний в неорганических соединениях получить ионные радиусы металлов и неметаллов, нужно априори задать хотя бы один из них.

В большинстве систем, используемых сегодня, ионный радиус кислорода в октаэдрическом окружении 1,4 Å. Надо добавить, что значения радиусов зависят от координационного числа. Радиусы катионов сильно увеличиваются с увеличением координационного числа (например, координационное число изменится с 4 до 6, при этом радиус увеличится на 20-25%). Радиусы анионов зависят слабо, но тоже зависят.

На сегодняшний день наиболее распространённая система ионных радиусов — это радиусы по Шенону (Рисунок.11.4.). Они бывают эффективные и кристаллические. Одни от других отличаются тоже совершенно не физически: кристаллические радиусы анионов на 0,14 Å меньше, а у катионов на 0,14 Å больше, чем эффективные. Шенноновские радиусы падают в периоде с увеличением степени окисления и позволяют рассматривать кристаллические структуры как результат упаковки больших анионов с маленькими катионами в пустотах.

Радиусы катионов переходных металлов сильно зависят от спиновых состояний атомов. Высокоспиновый атом, у которого много неспаренных электронов, более пухлый; и эта разница может составлять 0,15-0,2 Å, что тоже очень много. Со всеми этими оговорками мы можем построить серии анионных и катионных радиусов и убедиться в том, что при увеличении радиуса (увеличении заряда катиона) в периоде радиус катиона падает сильно, а радиус аниона практически не изменяется.

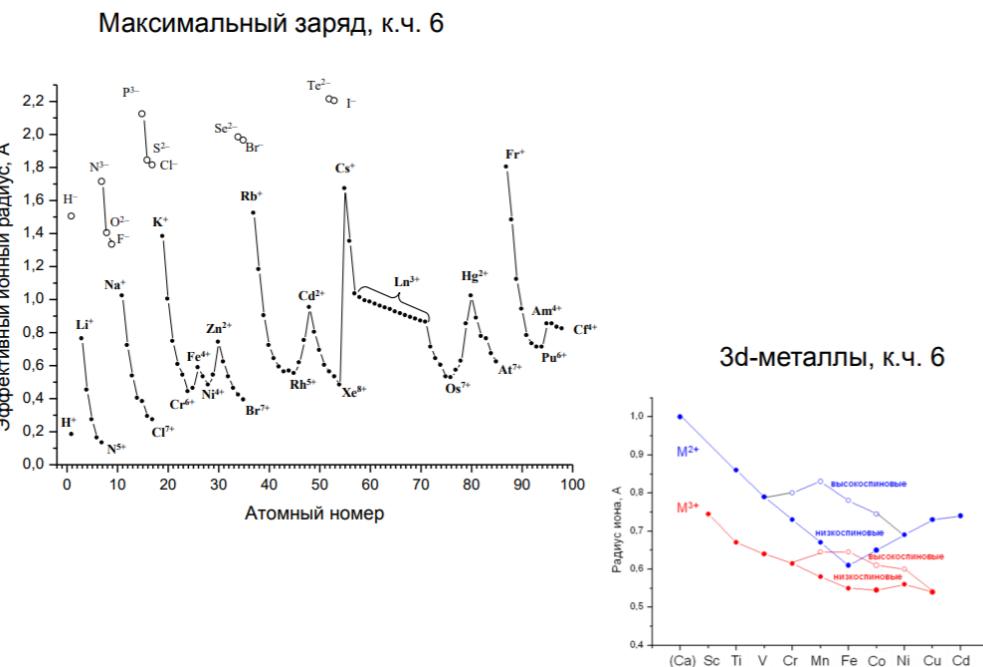


Рисунок. 11.4. Эффективные ионные радиусы по Шенону.

В плотнейшей упаковке пустоты бывают октаэдрические и тетраэдрические. Например, в структуре корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ) из анионов кислорода занято $2/3$ всех октаэдрических пустот равномерно, то есть в каждом межслоевом промежутке: $2/3$, $2/3$, $2/3$. От этого возникает так называемый корундовый мотив. В трифториде алюминия (AlF_3), который родственен корунду по параметрам элементарной ячейки, равномерно заполняется $1/3$ октаэдрических пустот по антикорундовому мотиву. А вот в других тригалогенидах переходных металлов (FeCl_3 , CrCl_3) имеет место послойное заполнение: $2/3$ между одной парой слоёв, никаких пустот между другой парой, опять $2/3$ и опять никаких.

Усложнение структур бинарных соединений

К тем простейшим структурным типам, которые мы изучаем относится почти половина всех известных на сегодняшний день кристаллических структур. Более того, эти самые простые структурные типы учат во всём мире, и поэтому кристаллическая инженерия, наноматериаловедение и всё интересное, чем занимаются люди сегодня, основано на тех структурных типах, которые все знают. Но, конечно, бывают и более сложные структуры. Причины усложнения:

- a) большие катионы M : повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы (если катионы на самом деле так велики, что они сильно не помещаются в пустоты они будут нарушать плотнейшие упаковки)
- b) ковалентное связывание $M-X$: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы (если между атомами металла и неметалла есть ковалентное связывание, то оно будет приводить к образованию мотивов, подобных тем мотивам, которые наблюдаются в структуре простых веществ неметаллов (там могут быть: цепи, ленты, слои, каркасы))
- c) связи $X-X$: новые структурные типы, сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений (ковалентное связывание между атомами неметаллов в кристалле)
- d) связи $M-M$: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M , электроотрицательности $M \approx X$) (металлическое связывание между атомами металлов приводит к образованию группировок из атомов металла, называемых кластерами).
- e) молекулярные кристаллы: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

Неорганические соединения бывают молекулярными (CO_2 , например). Для молекулярных кристаллов неорганических соединений действуют свои закономерности, которые дальше переносятся к молекулярным кристаллам органических соединений.

Причина усложнения а. То, как большой катион ломает упаковку из анионов, можно видеть на примере такого оксида урана (Рисунок. 11.5.).

Yellow cake (технологическая формулировка) – это продукт переработки урановой руды из которой далее получают уран. Основой жёлтого кека является оксид урана U_3O_8 . Он фактически представляет собой смешановалентный оксид, в котором есть пяти- и шестивалентный уран. Если это рассматривать как ионы, то ионы урана 6 имеют меньший радиус чем уран 5. Ионы уран 6 помещаются в октаэдрическом окружении, а уран 5 уже нет (ему нужно координационное число 7; его координационный полиздр пентагональная бипирамида, и, таким образом, стандартной плотнейшей упаковки из атомов кислорода здесь быть не может). Такие соединения тяжелых элементов достаточно часто образуют собственные структурные типы.

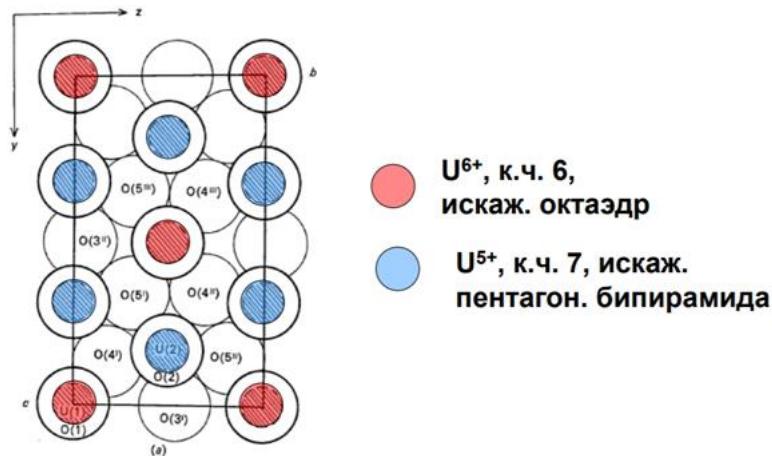


Рисунок. 11.5. Оксид урана $U_3O_8=U^{6+}U^{5+}_2O_8$. $a=4.136$, $b=11.816$, $c=6.822$ Å, $Amm2$, $Z=2$.

Причина усложнения b – ковалентное связывание металл-неметалл или ковалентное связывание двух разных элементов, один из которых более электроотрицательный. Нитрид бора: состав один-к-одному, мы скорее всего не можем считать это соединение ионным. Бор и азот – неметаллы, между ними будут полярные ковалентные связи. У нитрида бора есть 3 модификации:

- тип сфалерита
- тип вюрцита
- слоистый (аналог графита).

Кубический нитрид бора (Рисунок. 11.6.) изоструктурен сфалериту, то есть в нём можно выделить ГЦК расположение атомов азота и атомов бора в тетраэдрических пустотах, или наоборот. Но, когда мы говорили про сфалерит, то упоминали, что его структуру можно вывести из структуры алмаза, если в позициях, где в алмазе расположены атомы углерода, чередуются атомы двух элементов так, чтобы атом элемента А окружён только атомами элемента Б, и наоборот. Поэтому структуру кубической модификации нитрида бора рассматривают, как выводимую из структурного типа алмаза. Держится эта структура на ковалентных связях, но эти ковалентные связи поляризованы: бор слегка поляризован положительно, а азот – отрицательно.

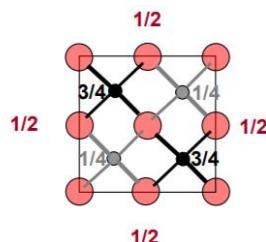


Рисунок. 11.6. BN кубический – тип сфалерита.

Карбид кремния (карборунд, SiC) имеет несколько десятков политипов (политип – это типы, которые в данном случае будут различаться расположением гофрированных сеток из атомов кремния и углерода). Там тоже ковалентные связи.

Что такое слоистый нитрид бора? Вы сталкивались с боразолом – неорганическим бензолом (Рисунок. 11.7). Подобно тому, как графитовую сетку можно вообразить сложенной из конденсированных шестичленных циклов, также боразольные циклы могут конденсироваться (Рисунок. 11.7.).

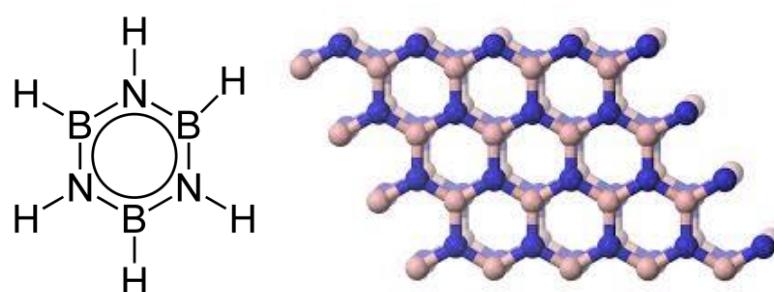


Рисунок. 11.7. Боразол (слева) и гексагональный нитрид бора (справа). Атомы бора – синие кружочки.

В кристалле этого слоистого нитрида бора (Рисунок. 11.8.) сетка располагается над сеткой, но не со сдвигом как в графе, а атом над атомом азота атом бора, над атомом бора атом азота и так далее. Сетки получаются с наложением. Получается последовательность ...ABAB... Нитрид бора подобно графиту является твердой смазкой, однако, в отличие от графита, он не проводит электрический ток, хотя, казалось бы, заэлектронен.

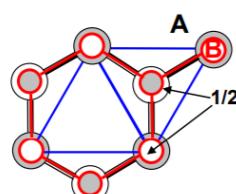


Рисунок. 11.8. BN гексагональный.

Очень важное семейство соединений, построенных на ковалентных связях, это диоксид кремния или кремнезём (SiO_2). Основой структуры кремнезёма являются так называемые кремнекислородные тетраэдры (Рисунок. 11.9.).

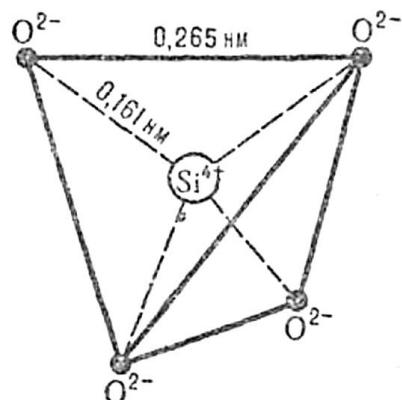


Рисунок. 11.9. Элементарный правильный кремнекислородный тетраэдр.

Атом кремния в них почти всегда образует четыре связи, направленные из центра тетраэдра к его вершинам; тетраэдр достаточно симметричный, а атом кислорода выступает в роли уголкового мостика. Мы знаем, что координация атома кислорода в воде уголковая, и в этом самом кремнекислородном мостике валентный угол кремний-кислород-кремний составляет $120-140^\circ$ (то есть координация довольно гибкая, но она уголковая). За счет такой координации кремнекислородные тетраэдры соединяются вершинами в тот или иной бесконечный мотив, потому что кремнезём – это все-таки материал твердый. Форма кремнезёма SiO_2 , устойчивая в нормальных условиях при атмосферном давлении и комнатной температуре, – это α -кварц (речной и морской песок).

Интересна пространственная группа α -кварца: $\text{P}3_121$. У этой пространственной группы есть антипод: $\text{P}3_221$. Песок оптически активен. Кварц хирален: он бывает правым и левым. Колонки из такого хирального кварца используют для разделения оптических изомеров в препаративной органической химии. При повышении температуры α -кварц переходит в β -форму, тоже хиральную, только гексагональную.

Следующие две важные формы это β -тридимит и β -кристобалит. Формы высокотемпературные. В обеих структурах атом кислорода линейный. Дело в том, что при высокой температуре атомы кислорода позиционно разупорядочены. В результате того, что существуют разные ориентации мостика, позиции атомов кислорода занимают целый кусок пространства. Центр тяжести этого куска ровно на линии, соединяющей атомы кремния. То есть высокотемпературные модификации SiO_2 (в литературе HT-SiO_2 – high temperature) это виртуально линейный мостик (фрагмент кремний-кислород-кремний). За счет такой разупорядоченности плотность материала падает. Структуры β -тридимита и β -кристобалита выводятся из известных уже нам форм алмаза и его гексагонального аналога (лонсдейлита). Структура β -тридимита напоминает структуру

лонсдейлита тем, что атомы кремния расположены, как атомы углерода в лонсдейлите. А виртуальные линейные кислородные мостики соединяют соседние атомы кремния, тогда как в лонсдейлите они соединены напрямую. Таким же образом β -кристобалит по своему строению напоминает алмаз: атомы кремния расположены также, как атомы углерода в алмазе, атома кислорода соединяют соседние атомы кремния. То довольно небольшое количество структур, которые мы уже знаем, может привлекаться для того, чтобы описать более сложные структуры по геометрической аналогии.

Модификации высокого давления кремнезёма включают, например, стишовит, в котором уже при давлении больше 165000 атмосфер координация атома кремния становится октаэдрической, совершенно нетипичной для кремния. То есть повышение давления приводит к возрастанию координационного числа. Стишовит относится к структурному типу рутила. Фазовый переход регистрируют по быстрому изменению параметров элементарной ячейки, а параметры ячейки получают, например, с порошковой рентгеновской дифракции.

Аналогии с более простыми, уже известными нам структурами можно продолжить на соединения, где есть ковалентные сильно полярные, но тем не менее удерживающие некоторый структурный мотив, связи металл-неметалл. Сульфид ртути (киноварь, HgS , по-немецки Cinnabar). Модификация, устойчивая при нормальных условиях, имеет красный цвет. А у высокотемпературной модификации цвет черный и называется она метациннабарит. Метациннабарит относится к типу сфалерита, то есть атом ртути имеет координационное число 4 и координационный полиэдр – тетраэдр. Но на самом деле для двухвалентной ртути предпочтительно линейное окружение. Именно такое окружение имеется в киновари: атомы ртути координированы почти линейно, координация атомов серы углковая, и в результате возникают бесконечные цепочки. В этих цепочках два атома серы расположены друг над другом. Эти цепочки называются вокруг винтовых осей 3_1 или 3_2 , то есть киноварь подобно речному песку может быть правой и левой (там же самая пространственная группа: $P3_121$.

Такие цепочки, которые обвиваются вокруг винтовых осей, есть и в α -Se (сером селене). То есть можно сказать, что на ковалентных связях ртуть-сера построен цепочечный мотив (винтовые цепочки). В метациннабарите координационное число 4, а в киновари 2, и тем не менее киноварь – более плотная фаза. Дело здесь в том, что соседние цепочки образуют несвязывающие контакты, и за счет этих контактов структура уплотняется.

Структура другой полимерной фазы с цепочками: дихлорид бериллия (Рисунок. 11.10.). У атома бериллия окружение практически всегда тетраэдрическое. Тетраэдры соединены через мостиковые атомы хлора, образуя бесконечные цепи. Это бесконечный полимерный мотив. Неорганические полимеры могут вести себя по-особому, так как это частично упорядоченная фаза. Они могут, например, набухнуть в растворителе, но мы этого не касаемся, а рассматриваем простую идеализированную структуру. Если

изобразить эту идеализированную структуру в проекции, то можно увидеть, что каждая цепь окружена 6 соседними цепями, как в плотной связке карандашей. Получается плотная упаковка цилиндров, которая очень распространена в полимерных структурах.

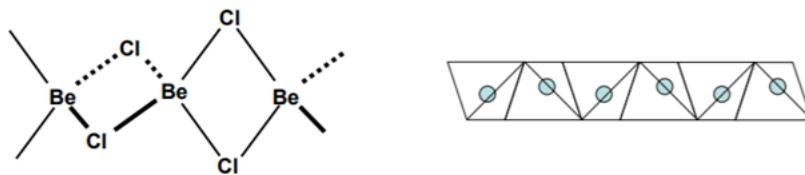


Рисунок. 11.10. BeCl_2 , SiS_2 : цепочка тетраэдров, общие ребра.

Кроме цепочек из соединенных вершинами тетраэдров можно набрать ленты из плоских квадратов – это структура хлорида палладия (PdCl_2). В отличие от дихлорида бериллия, дихлорид палладия построен из плоских лент, поскольку у атома палладия в степени окисления +2 предпочтительна плоскоквадратная координация. Эти ленты направлены перпендикулярно плоскости экрана (Рисунок. 11.11. справа), но для заполнения пустого места ленты повернуты по-другому. Возникает еще один мотив, который называется паркетная упаковка.

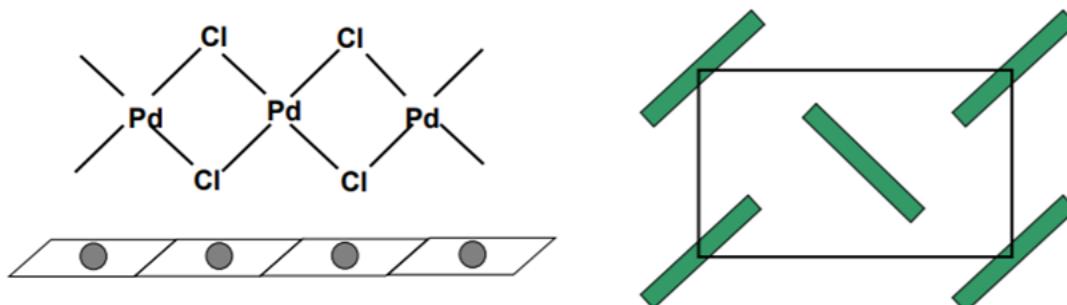


Рисунок. 11.11. PdCl_2 : «лента» из квадратов. Pnmn , $Z=2$, $a=3.82$, $b=3.35$, $c=11.02$ Å.

Октаэдр, в смысле образование бесконечных мотивов, ничем не хуже тетраэдра. Но, если мы соединяем октаэдры в бесконечную цепь через транс-расположенные вершины, то элементарное звено такой цепи будет состоять как раз из одного октаэдра и две вершины этого октаэдра будут находиться на границе раздела между звеньями. То есть два атома по бокам будут принадлежать наполовину данному (центральному) звену и наполовину соседним звеньям. В результате на одно звено получается 5 атомов лигандов. Это состав MX_5 . Очень часто так устроены полимерные оксогалогениды. При этом возможна геометрическая изомерия: соединение октаэдров через транс-вершины, через цис-вершины, цепочки более сложного строения. Когда мы доберемся до природных силикатов, мы увидим, что кремнекислородные тетраэдры там соединяются тоже довольно причудливым образом. А вот сочленение октаэдров через противоположные ребра отвечает уже составу MX_4 (тоже может быть разным). Далее за

счет взаимодействий между атомами из соседних цепочек могут образовываться более сложные и протяженные мотивы.

CuCl_2 по своей структуре (бесконечная цепочка) напоминает дихлорид палладия, но у меди координационное число не 4, а 4+2. Соседние ленты образуют короткие контакты атомами (нельзя сказать, что они несвязывающие, это так называемые вторичные связывания). За счет этих контактов ленты объединяются в слой. Таким образом, слоистые мотивы в фазах в бинарных соединениях, где проявляются ковалентные связи металл-неметалл, тоже встречаются.

В простых веществах неметаллах есть и цепи, и ленты, и трубы, и слои (плоские и гофрированные). Всё это в изобилии есть и среди бинарных фаз. Принцип состоит в том, что сульфиды платины и палладия, а также оксиды платины и палладия, образуют такие каркасы. Платина двухвалентная и точно так же, как и двухвалентный палладий в PdCl_2 , предпочитает плоскоквадратное окружение. Но атомы серы в сульфиде платины состава 1:1 (PtS) образуют не 2 связи а 4: они по тетраэдру связаны с четырьмя атомами платины. В результате, подобные ленты в кристалле проходят перпендикулярно друг другу и скреплены через атомы серы.

В проекции вдоль особого направления элементарной ячейки той другой серии лент мы увидим атомы неметалла (атомы серы), расположенные через полуотрансляции, и атомы металла в центрах 4 из 8 октантов. То есть здесь уже нет плотных шаровых упаковок, а принцип геометрического описания с размещением атомов в центрах октантов остается в силе.

PtS тетрагональный, $Z=4$, атомы $\text{S}(\text{sp}^3)$ в вершинах, центрах граней ab , в центре ячейки и на серединах ребер. Атомы Pt с плоскоквадратной координацией (dsp^2 , 16e) в центрах 4 из 8 октантов. Или ГЦК-мотив из атомов Pt, атомы S в центрах 4 октантов, попарно друг над другом через $c/2$.

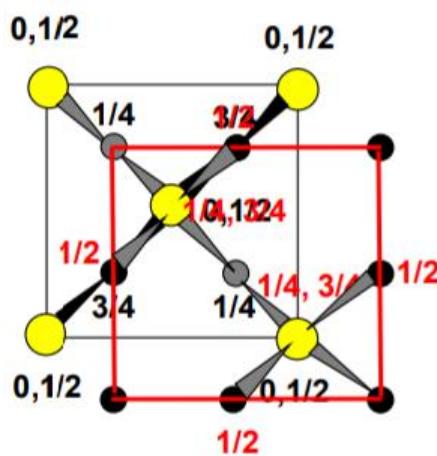


Рисунок. 11.12. Тип PtS : 3D-каркас из лент.

Любую структуру можно описать, поместив в начало координат атом неметалла или металла. Если в начале координат атом платины, то эти атомы образуют ГЦК мотив (расположены как бы в вершинах граней центрированного куба, который достаточно вытянут). И тогда тетраэдрически координированные атомы серы в границентральной ячейке будут занимать центры четырёх октантов, но не равномерно распределены, а друг над другом.

В типе куприта (Cu_2O) одновалентная медь имеет свойственную ей линейную координацию. Двухвалентная ртуть, например сулема (HgCl_2) - молекула линейна. В куприте линейное окружение атома меди. Эту структуру можно описать как ОЦК мотив (объемно центрировано кубический мотив) из атомов кислорода, в котором четыре атома меди расположены в тех же самых 4 центрах октантов. Довольно легко сообразить, что атом, находящийся на высоте $\frac{1}{4}$, будет лежать на диагонали, которая соединяет центр куба с атомом, лежащим на высоте 0. Если перенести начало координат в положение атома металла, надо будет отнять $\frac{1}{4}$ отовсюду. Тогда получится уже симметричный ГЦК мотив из атомов металла и атомы кислорода в двух октантах на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$. Такие геометрические способы описания структур переносятся в кристаллохимию с упаковок анионов и катионов, заполняющих пустоты, на более сложные структуры, соединенные ковалентными связями.

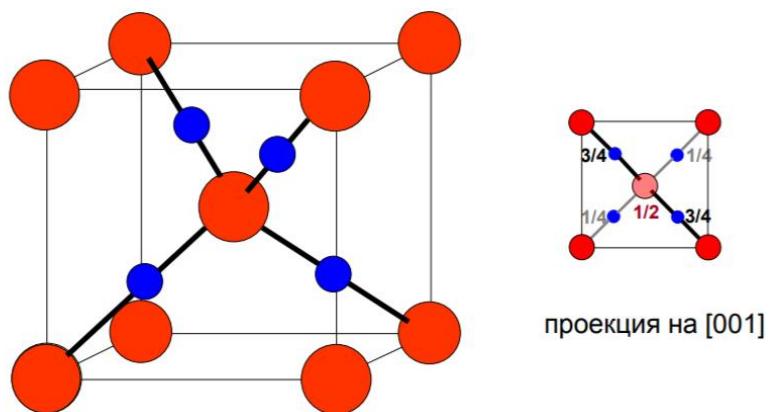


Рисунок. 11.12. Тип куприта (Cu_2O); атом Cu в позиции $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

По аналогии с тем, как мы расписали все структуры простых веществ неметаллов по мотивам, можно распределить по разным мотивам большое количество бинарных соединений, построенных на полярных связях металл-неметалл:

- нульмерные мотивы ($\emptyset\text{D}$) – это молекулярные мотивы. Например, TiCl_4 – это жидкость, при комнатной температуре образуют молекулярные кристаллы вот
- одномерные мотивы (1D) – это цепи, ленты. Цепи могут быть одноатомными могут быть более объемными (из октаэдров, соединенных вершинами или тетраэдров). Например, киноварь (HgS), BeCl_2 , PdCl_2 .
- промежуточный случай (1,5D): CuCl_2 ,

- двумерные мотивы (2D). Например, SnF_4 . Соседние ленты соединены вторичными взаимодействиями, связывающими медь с атомами хлора из соседних лент.
 - трехмерные мотивы (3D). Например, PtS , Cu_2O .

Причина усложнения с – ковалентные связывания между соседними атомами одного и того же элемента неметалла. В простейшем случае связи образуются между двумя атомами неметалла и возникают биядерные анионы, которые по ван-дер-вальсовым свойствам похожи на гантели в молекулярных кристаллах хлора или азота. Есть две модификации такого технологически важного соединения:

○ железный колчедан (пирит, FeS_2). У пирита по мотиву NaCl расположены атомы металла и центры двухатомных анионов S_2^{2-} . Интересно, что оси этих анионов наклонены и направлены по диагоналям октантов точно так же, как в низкотемпературной кристаллической модификации азота. Структура пирита очень похожа на α -азот, как будто в структуру азота внедрили чередующиеся с гантелями катионы металла (Рисунок. 11.13.). Гантели заряжены, это фрагменты S_2^{2-} .

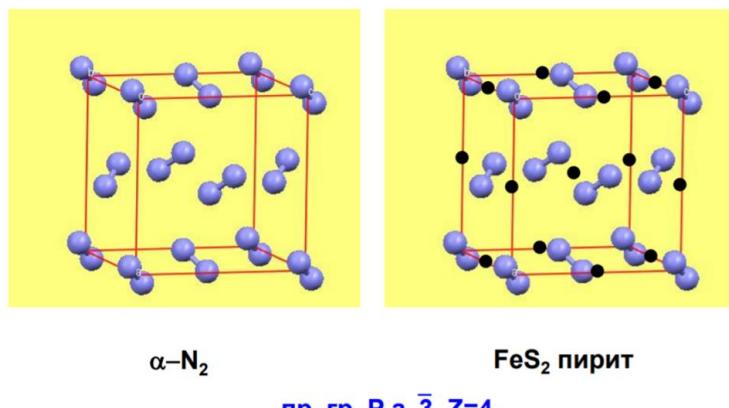


Рисунок 11.13 α -N₂ и FeS₂ при гр. Pa $\bar{3}$ Z=4

○ марказит. Эта модификация не совсем подобна кристаллическому хлору, но там тоже фрагменты S_2 , как в хлоре, броме и йоде, ориентированы линейно, то есть параллельно друг другу.

И есть такая очень интересная модификация: карбид кальция. CaC_2 тоже получается из структуры NaCl , если фрагменты C_2 вытянуть вдоль одной из координатных трансляций. Если в кубической структуре NaCl направить все оси двухатомных фрагментов в одну сторону, то это направление станет особым. То есть расположение анионов и катионов реализуется уже не в кубической F-структуре, а в тетрагональной I-структуре. В тетрагональных структурах гранецентрированных решеток не существуют, поэтому в структуре карбида кальция выделяется вдвое меньшая ячейка

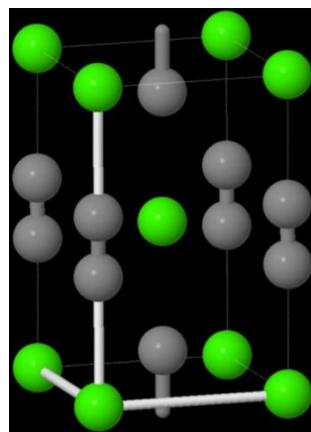


Рисунок. 11.14. Тип CaC₂ (I4/mmm, Z=2). Зеленые шарики — это атомы кальция, а серые гантельки — это анионы C₂²⁻.

Этот структурный тип весьма распространен: помимо карбидов целого ряда металлов, так кристаллизуются надпероксиды, то есть K₂O₂, Rb₂O₂, Ba₂O₂. Почему наиболее электроположительные щелочные металлы недовосстановливают кислород, ведь в надпероксиде калия у калия степень окисления +1, а у кислорода -0,5 (а не -2)? Дело здесь в упаковочном соображении (аналоге стерических факторов для неорганики). Крупным катионам калия будет слишком тесно в кристалле вокруг одного дианиона кислорода, как положено, и поэтому под действием упаковочных соображений возникают надпероксиды, в которых есть двухатомный фрагмент O²⁻, и они относятся к структурному типу карбида кальция. Именно поэтому карбидов щелочных металлов состава M₄C не существует: в них неизбежно катионы щелочных металлов должны были бы толкаться друг с другом, несмотря на то, что углерод сам по себе весьма электроотрицательный элемент.

Другие структурные типы с полианионами. Фазы Цинтля.

Структура полисульфида натрия на самом деле олигосульфид Na₂S₅. В нём есть обрывки цепочек из атомов серы, то есть пятизвенные цепи. Но эти цепи могут быть и бесконечными в других соединениях: таких, например, как арсениды щелочных металлов, где атом мышьяка, принимая на себя электрон, становится изоэлектронным селену, а у селена основная форма цепочечная. И вот в таких фазах тоже есть спиральные цепи, в которых на один атом мышьяка приходится один отрицательный заряд. А в силицидах и германидах состава 1:1, например, KSi (состав на самом деле K₄Si₄) имеется тетраэдр (из атомов кремния) с зарядом -4, и он изоэлектронен тетраэдрической молекуле фосфора в структуре белого фосфора. Так структурные аналогии начинают работать уже для фас с атомами неметаллов, соединенных ковалентными связями. В фазе состава CaSi₂ имеются гофрированные слои шестичленных циклов изоэлектронные и изоструктурные слоям в структуре серого мышьяка.

Все такие фазы называются фазами Цинтля. Это фазы, примыкающие к интерметаллидам, которые состоят из электроположительного металла и обычно тяжелого неметалла, который сам по себе не очень любит переходить в анионное состояние, но при добавлении ему электронов может образовывать связи между соседними атомами того же элемента и образовывать мотивы, напоминающие то, что мы уже проходили по простым веществам неметаллов.

Очень важная и сейчас интенсивно исследуемая фаза это MgB_2 . Структурный тип называется по-другому (AlB_2), но запомнить лучше по составу MgB_2 . Это недавно открытый сверхпроводник с температурой перехода в критическую фазу 30 К, что довольно много (по крайней мере больше, чем для тех сверхпроводников, которыми человечество пользовалась в 20 веке).

Если мы считаем, что атом магния теряет оба своих электрона, становится двухзарядным катионом, то тогда два атома бора приобретают по одному электрону каждый и становятся изолектронными углероду. Действительно, структура MgB_2 представляет собой простой гексагональный мотив из атомов магния (можно сказать, ионами « Mg^{2+} ») с атомами бора, находящимися во всех тригонально-призматических пустотах. Если пририсовать соседние элементарные ячейки и соединить атомы бора, находящиеся на одной высоте (а они все находятся на одной высоте), то получится фрагмент графитоподобного слоя, который построен уже на честных ковалентных связях бор-бор. Эти связи образуют мотив бесконечный графитоподобный, но каждый атом бора в этом мотиве (в этих гексагональных сетках) связан с атомами магния. Между сетками (Рисунок. 11.15.) находятся атомы металла, и каждый атом металла образует связи с двенадцатью атомами бора (примерно так же, как хром в дibenзолхроме).

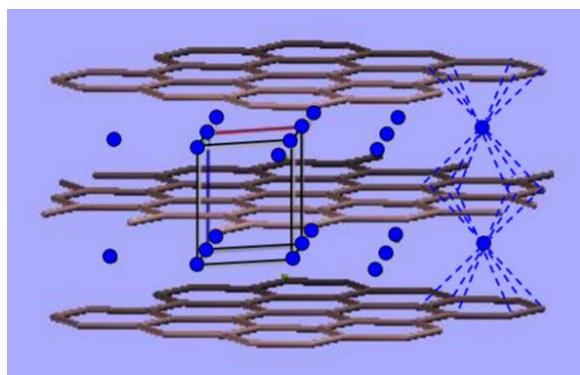


Рисунок. 11.15. Графитоподобные анионные слои в программе Mercury

$NaTl$ – алмазоподобный каркас, это интерметаллид. Но если считать, что натрий свой электрон потерял, а таллий этот электрон подобрал, то таллий становится изолектронен олову или германию. У него 4 валентных электрона, и эту структуру можно представить, как алмазоподобный каркас из атомов таллия с атомами натрия в пустотах. Проблема только в том, что эти атомы натрия тоже складываются в алмазоподобные каркасы и там тоже короткое расстояние $Na-Na$.

Причина усложнения d – связи металл-металл.

Связи металл-металл трудно назвать ковалентными, скорее это связи металлические, но они существуют: во-первых, в бинарных соединениях с низкой степенью окисления атомов металла, а во-вторых, просто в интерметаллических соединениях. Металлов в периодической системе три четверти, и соответственно интерметаллидов очень много, и построены они так, что мы их не проходим. Мы рассматривали только несколько примеров (Cu_3Au). В настоящей структурной химии интерметаллидов существуют очень разные типы координационных окружений.

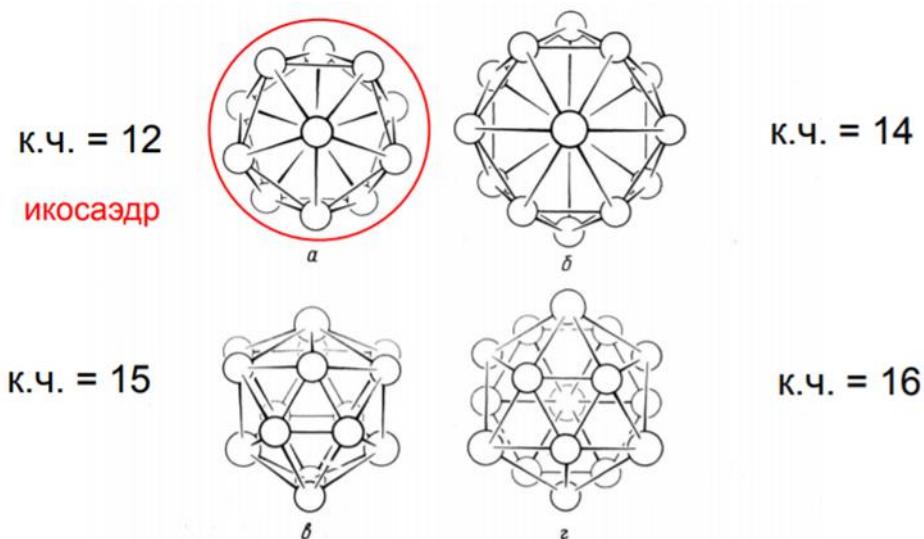


Рисунок. 11.16. Интерметаллиды: упаковка разновеликих шаров, высокие к.ч., полиэдры Франка-Каспера.

Эти полиэдры называются полиэдрами Франка-Каспера. Это дельтаэдры, так как у них все грани треугольные. Соответствуют координационным числам 12, 13, 14, 15, 16 и так далее. Эта так называемая упаковка разновеликих шаров приводит в первую очередь к усложнению структуры. Самый простой полигон с 12 вершинами – это икосаэдр (Рисунок. 11.16.). То есть структуры с икосаэдрическим окружением атомов металла очень распространены среди интерметаллидов.

Кластерные фазы. В конце 19-начале 20 века было получено большое число галогенидов переходных металлов в низших степенях окисления (в основном 4d и 5d элементов), которые имели стехиометрический состав, не лезущий ни в какие ворота по соображениям валентности. Когда такие фазы были исследованы, выяснилось, что во многих из них есть группировки из атомов металла, находящихся на расстоянии порядка кратчайшего расстояния в металле и эти группировки стали называть кластерами. У нас в программе октаэдрические кластеры двух типов.

Один из них это октаэдрический кластер, у которого над каждой гранью есть мостиковый лиганд. Мостиковый лиганд в структурной неорганической химии обозначается μ_n , где n – число атомов металла, с которым он связан. Для лент в структуре хлорида меди хлор будет μ_2 или просто μ (для такого мостика из двух атомов двойка иногда не пишется). А лиганд, расположенный над треугольной гранью октаэдра обозначается μ_3 , и соответственно это будет $M_6(\mu_3X)_8$, где X – это атом галогена, то есть хлор, бром или йод (как правило не фтор, у фтора другая кристаллохимия), а атом металла – это большое число разных переходных металлов. При этом атомы металла, находящиеся в вершинах, тоже координированы атомами галогена, которые могут быть мостиковыми к соседнему октаэдру, могут входить в окружение октаэдра. Всё это дает богатство разнообразия составов разных и не согласующихся с обычным представлением о степенях окисления.

Второй тип – это полиморфная модификация $PdCl_2$. Дихлорид палладия имеет полимерную ленточную структуру в его наиболее устойчивой модификации, но есть и гексамерная модификация, которая построена по нульмерному мотиву: в нем шесть атомов палладия и 12 атомов хлора. Расположение этих атомов вокруг октаэдра соответствует другой структурной единице $M_6(\mu_2X)_{12}$. Вершины могут быть связаны с атомами галогенов от соседних октаэдров, или с дополнительными мостиковыми атомами, или с концевыми атомами. А в структуре гексомера $PdCl_2$ и $PtCl_2$ они вообще ни с чем не связаны, получается молекулярная структура с несвязывающим контактом металл-металл больше, чем расстояние в кристаллическом металле.

Причина усложнения – образование молекулярных неорганических соединений. Поскольку молекулы имеют форму, отличающуюся от сферы, они не будут образовывать шаровых упаковок. Это будет плотная упаковка несимметричных молекул, однако эти факторы больше всего проявляются в органической кристаллохимии. А в неорганической кристаллохимии мы рассмотрим несколько примеров, находящихся как можно ближе к химии, которую мы уже знаем.

Молекулярные галогениды и оксиды

Кроме неметаллов молекулярные галогениды оксиды образуют многие переходные металлы и некоторые актиноиды. Про такие соединения в ряде учебников по неорганической химии говорится, что в них связывание металла с неметаллом малополярно, потому что, например, тот же самый $TiCl_4$ при комнатной температуре жидкость (то есть похожи на воду или на бензол, а значит скорее всего и связи там малополярные). На самом деле связи металл неметалл всегда сильно полярны. И молекулярные фазы неорганических соединений напоминают что-то из обыденной

реальности или из органических жидкостей именно, потому что соседние молекулы находятся в шубе из электроотрицательных атомов и расталкиваются.

Титан и цирконий примерно одинаковые электроположительные элементы. Тетрахлорид титана плавится при -23°C (при комнатной температуре он жидкость), а тетрахлорид циркония это твердое тело, которое возгоняется при 300°C градусах цельсия. Дело в том, что ионный радиус катиона циркония больше, и поэтому катион титана хорошо экранирован атомами хлора: каждый атом хлора несёт отрицательный заряд, соседние молекулы друг от друга отталкиваются. Это отталкивание ослабляет конденсированную фазу, понижая температуру плавления. А в случае циркония координационное число не 4, а 6: там искаженное координационное окружение, но там шесть связей. Эти шесть связейдерживают кристаллическую структуру целиком: там нет изолированных молекул ZnCl_4 . За счет такого дополнительного или «вторичного» связывания конденсированная фаза укрепляется. На игре этих двух противоположных факторов построено довольно большое число кристаллических неорганических молекулярных или полумолекулярных фаз.

Молекулярные фториды (гексафториды, структурно подобные гексафториду серы) или газообразные при комнатной температуре, или переходят в газовое состояние при температурах ниже точки кипения воды. Такие молекулы за счет ван-дер-ваальсовой формы лигандов, близкой к сфере, обычно образуют разупорядоченные упаковки, похожие на упаковки сфер. И очень часто кристаллы из высокосимметричных молекул возгоняются, не плавясь. То есть высокая симметрия молекул стабилизирует кристалл и дестабилизирует жидкую фазу.

Кристаллы гидридов

Очень важный класс бинарных соединений, среди которых много молекулярных, это гидриды. Так гидриды элементов распределены по таблице Менделеева (Рисунок). Есть гидриды ионные, солеобразные (например, гидрид лития или натрия). Много фаз внедрения, например, $\text{PdH}_{0.5}$, это нестехиометрические гидриды. В структуре металлов есть пустоты тетраэдрические/октаэдрические, и туда могут внедряться маленькие по размерам и по радиусам атомы легких элементов. Есть небольшое количество полимерных гидридов и есть молекулярные гидриды.

Среди молекулярных гидридов есть наиболее важные ассоциированные – такие, у которых молекулы полярны, и за счет электростатического притяжения объединяются друг с другом. Наиболее яркий пример такого гидрида — это вода.

При повышении молекулярной массы температура плавления и температура кипения увеличивается. У гидридов температура плавления максимальна у самых легких, но зато наиболее полярных, за счет электростатического притяжения, за счет ассоциации, которая называется в большинстве источников водородной связью.

Водородная связь.

В старых учебниках можно найти неправильное утверждение, что водородная связь частично ковалентная. В действительности ее основа в первую очередь электростатическая. То есть положительно поляризованный атом водорода притягивается, ориентируется в сторону отрицательно поляризованного атома неметалла, если атом неметалла более электроотрицателен (а это азот, кислород, фтор, хлор и в меньшей степени сера, бром). В таких случаях возникает водородная связь.

Честные водородные связи образуют 2,5 элемента: кислород, фтор (но у фтора очень мало способов образовывать водородные связи, поскольку гидрид всего один – HF) и немного азот. Азот образует слабые водородные связи, фтор сильные, а кислород водородные связи разных типов, которые мы будем более подробно обсуждать.

Для всех гидридов известно некоторое число полиморфных модификаций. У метана, например, их 7. В довольно широком интервале температур метан образует ротационную фазу, то есть молекула CH_4 , имеющая форму тетраэдра, крутится. Центры этих молекул размещены в элементарной ячейке по ГЦК мотиву. То есть знакомые соображения упаковки позволяют описать и эту структуру тоже. Правда при охлаждении вращение вымораживается, и низкотемпературные кристаллические фазы метана устроены уже более сложно. У аммиака также известен целый ряд полиморфов, но в аммиаке, который можно перевести в кристаллическое состояние где-то ниже -60°C , можно выделить искаженный ГЦК мотив из атомов азота. Каждый атом азота образует три контакта с соседними молекулами (это слабые водородные связи).

Прецизионные исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, (для них потребовалось охладить аммиак, заморозить его в капилляре и выращивать монокристаллы методом зонной плавки) показали, что связи N-H ориентируются на неподеленную электронную пару атома азота. А при высоком давлении аммиак остается твердым при комнатной температуре, но эта твердая фаза опять же имеет ГЦК структуру. В действительности, подобную фазу с беспорядочным вращением молекул образуют при достаточно высоком давлении все гидриды (в том числе аммиак).

Фтористый водород образует нечто вроде полимерных цепей в кристалле. На сильных водородных связях молекулы HF складываются в цепочки, а соседние цепочки взаимодействуют более-менее по ван-дер-ваальсовым силам.

Лекция 12. Кристаллические структуры тройных соединений

В прошлый раз рассматривали строение гидридов неметаллов, в том числе таких простейших гидридов, как хлористый водород и бромистый водород. Выяснилось, что у этих гидридов довольно необычная, но стандартная для соединения разных элементов кристаллохимия. При низкой температуре такие короткие двухатомные линейные молекулы образуют цепи молекул соединенных водородными связями. То есть положительно поляризованный атом водорода притягивается к отрицательно поляризованному атому неметалла, и вот на этом притяжении укрепляется строение конденсированной фазы. При некотором повышении температуры молекулы начинают разупорядочиваться по двум ориентациям: вперед и назад связью галоген-водород. В результате виртуально они становятся аналогами линейных молекул, как, например, молекула Cl_2 или Br_2 . Эта модификация с ориентационной разупорядоченностью молекул относится к структурному типу хлора (гомеотипна ей). Вблизи точки плавления происходит ротационная разупорядоченность по многим ориентациям, и разупорядоченные молекулы образуют ГЦК мотив. Существует ряд других гидридов со слабыми водородными связями (HI или H_2S).

Структуры водных льдов при обычном давлении

10 лет назад было известно 13 кристаллических модификаций льдов, сейчас их явно больше. Есть еще три аморфные модификации: стеклообразные или аморфные водные льды, различающиеся плотностью и локальным порядком. Вода аномальна в том отношении, что человек про неё очень много знает (гораздо больше, чем про другие вещества) и отсюда происходит разговор о разных необычных свойствах.

Нас интересуют водные льды при атмосферном давлении, которые образуются ниже 0 градусов. Имеется два льда, существующих при атмосферном давлении: лед гексагональный и лед кубический. Гексагональный лед термодинамически устойчив (снежинки шестиугольные). А кубический лед был впервые зафиксирован из-за аномального гало в морозные дни. Известно, что в морозный день зимой вокруг светящихся предметов, например, солнца, появляются кольца – гало. Расположение этих колец угловое (его можно определить точно) обычно соответствовало одному углу, а иногда появлялись дополнительные аномальные кольца. Эти аномальные кольца появлялись тогда, когда в воздухе возникала некоторая концентрация метастабильного кубического водного льда.

Кроме того, были описаны снежинки-ёжики. Если обычно снежинка шестиугольная и состоит из дендритов (имеет сложную структуру, можно сказать фрактал), то снежинки-ёжики возникают, когда кубический лед образует зародыш

кристалла (например октаэдрической формы) и от восьми граней октаэдра начинают расти дендриты и получается неплоская снежинка.

Сам по себе кубический водный лед не устойчив, но метастабилен при атмосферном давлении ниже 0°C. Он обозначается Ic (от «cubic»), а гексагональной лед обозначается Ih. Обозначения в одну строчку, а не в подстрочном индексе, как при обозначении точечной группы икосаэдра. Водные льды нумеровались в порядке обнаружения; никакой другой информации эти символы не несут, а вот строение их довольно интересно.

Гексагональный водный лед – аналог тридимита, а кубический водный лед – аналог кристобалита.

Мы разбирали, что кубический кристобалит – это высокотемпературная модификация кремнезёма SiO_2 и можно вывести его структуру из структуры алмаза, если расположить атомы кремния также, как располагаются атомы углерода в алмазе (но вместо прямых связей углерод-углерод здесь связываются кремнекислородные тетраэдры через мостиковые атомы кислорода). И точно также β -тридимит можно вывести из структуры лонсдейлита, располагая на месте атомов углерода в лонсдейлите атомы кремния, также соединяя их через вершины кремнекислородных тетраэдров. Водный гексагональной лед также можно вывести из структур лонсдейлита, разместив атомы кислорода на месте атомов углерода (но с поправкой на масштаб, потому что здесь будут непрямые химические связи, а водородные связи) и соединив соседние молекулы водородными связями.

Оказывается, что в водных льдах аналогично твердой промежуточной модификации кристаллических галогенводородов молекула воды разупорядочена по нескольким ориентациям. То есть вообще-то говоря молекула воды углковая, и с гексагональной, и тем более с кубической, симметрией это не вяжется.

Но если эта молекула существует в нескольких ориентациях, и эти ориентации переводят атомы водорода в вершины тетраэдра (каждую вершину атом занимает с вероятностью 50%), то это и есть ориентационная разупорядоченность. Ориентационная разупорядочность в кристаллических структурах встречается очень часто. Далее такая молекула воды образует водородную связь с соседней молекулой. В тех структурах, где существует ориентированная связь O-H, она направлена на по-другому ориентированную соседнюю молекулу. Между атомами кислорода расстояние 2,75 Å. Это длина водородной связи средней силы.

Также как структуры тридимита и кристобалита можно вывести из структур соответственно лонсдейлита и алмаза заменой позиций углерода на кремнекислородные тетраэдры, гексагональный лед и кубический лед получаются из соответствующих разновидностей алмазов, если в положения атомов углерода поставить ориентационно разупорядоченные молекулы воды. Если вспомнить, что из структуры алмаза выводится

сфалерит, а из структуры лонсдейлита выводится вюрцит, то можно запомнить, как устроены 8 очень важных структурных типов.

Ориентационную разупорядоченность молекул воды можно выморозить, при этом появляется еще одна модификация водного льда, которая устойчива лишь при низких температурах (там гораздо ниже симметрия). В прошлый раз мы это видели на примере низкотемпературных модификаций метана, когда ротационная фаза переходит в упорядоченную, там тоже симметрия уменьшается.

Льды высокого давления, клатраты

Существует ряд льдов высокого давления, в том числе лёд X (лёд 10, номер – это порядок обнаружения), в котором атомы кислорода расположены по ОЦК мотиву, а атомы водорода находятся в центрах 4 из 8 октантов. Такой лед относится к структурному типу куприта.

Способность молекул воды образовывать каркасные мотивы из молекул, соединенных водородными связями, природа использует для того, чтобы получать так называемые клатраты.

Гексагидрат гексафторфосфорной кислоты ($\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Он кубический, в вершинах и в центре куба находятся возможно разупорядоченные PF_6^- анионы. А молекулы воды (вместе с молекулами HF, которые там тоже есть) находятся на всех шести гранях куба по вершинам квадрата. Если соединить эти точки, получится усеченный октаэдр. Такие усеченные октаэдрические клетки охватывают анион. Клетки несут положительный заряд, поскольку часть молекул воды протонированы. У этой структуры есть антиструктура с отрицательно заряженным в основном водным каркасом и катионами в пустотах: пентагидрат гидроксида тетраметиламмония.

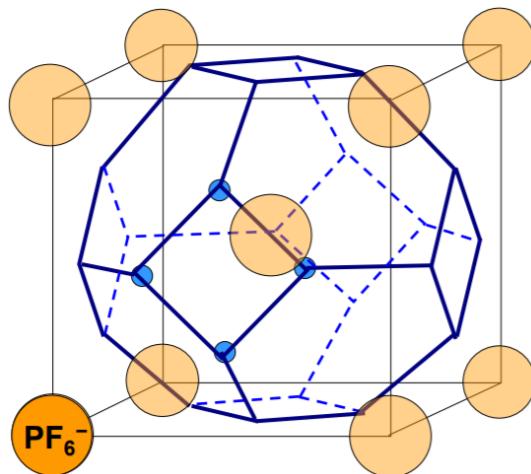


Рисунок. 12.1. Гидратная клетка в структуре $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PF}_6^- \cdot [\text{HF} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$), $T_{\text{разл}} = 30^\circ\text{C}$. Каркас из усечённых октаэдров.

Гидроксид аммония в небольшой концентрации присутствует в аммиачной воде, которую дают понюхать, чтобы привести в чувства. У гидроксида тетраметиламмония действиепримо обратное – это сильный нервно-паралитический яд. Его пентагидрат плавится при 68°C. Такова сила водородных связей: гораздо выше физиологическая температура и от этого действие: просто возникает барьер на пути прохождения нервных сигналов в организме, когда этот яд попадает в организм. То есть водородные связи, поддержанные электростатическим притяжением, это большая сила.

Существует клатратная теория наркоза, соавтор которой Лайнус Полинг. Известно, что вещества, которые вызывают анестетическое действие, не вступают в прямые биохимические реакции в организме (например, хлороформ). В частности, одно из анестезирующих средств это смесь ксенона с кислородом. Суть клатратной теории наркоза состоит в том, что в организме образуются клатраты, которые устойчивы выше физиологической температуры 36,6°C ну или по-крайней мере сильно затрудняют прохождение сигнала (то есть диффузию ионов по каналам в мембранах нервных волокон).

Существует несколько структурных типов клатратов; эта область хорошо исследована. Если мы вспомним, что тетраэдрическая координация есть также в структуре алмаза, углерода, кремния и α -олова, то легко согласиться, что на основе таких элементов можно делать клатратные фазы.

Это фазы внутри кремниевого или германиевого каркаса, соединенного нормальными ковалентными связями и соответственно устойчивого до нескольких сот градусов, находятся катионы щелочных металлов. Такие фазы проявляют целый ряд необычных физических свойств и могут использоваться для изготовления, например, охлаждающих элементов, основанных на эффекте Пельтье. Гостевые катионы можно из этого каркаса убрать, при этом получаются новые аллотропные модификации кремния или германия, хотя пустоты в каркасе не бывают незанятыми, и это значит, что в них находятся какие-то гостевые частицы невыясненного состава, и в общем такие фазы уже имеют переменный состав.

Принципы строения тройных (тернарных) соединений

Рассмотрим принцип строения тройных соединений. Тройных соединений, понятно, больше, чем двойных (потому что больше комбинаций). Мы, конечно, все их рассматривать не будем, а рассмотрим лишь те приемы, которые позволяют применить уже знакомые нам закономерности строения бинарных фаз к описанию строения тройных фаз.

Как, зная строение бинарной фазы, связать его со строением какого-нибудь ряда тройных соединений? Можно объяснить строение тройных соединений состава $A_nB_mX_p$, где X – неметалл, несколькими способами:

1. Близкие радиусы катионов А и В: заполнение катионами А и В разных пустот в плотной либо плотнейшей упаковке анионов X (в частности, заполнение катионных позиций в «бинарном» структурном типе атомами А и В:
 - a. статистическое заполнение,
 - b. сверхструктура,
 - c. чередование А и В в ковалентном мотиве M_nX_m
2. Разные радиусы А и В, $R(A) > R(B)$: заполнение катионами В пустот в совместной упаковке, из анионов X и катионов А.
3. Внедрение катионов A^{p+} в пустоты мотива $[B_nX_m]^{q-}$
4. Структурные типы с дефектами: $(A_nB_{m-y} \square_y)X_p$

Первое это замещение катионов одного металла катионами другого металла с близким катионным радиусом: если это замещение происходит упорядоченно, то возникает тройное соединение упорядоченной структуры. Кроме такой замены можно замещать атомы одного элемента в ковалентном каркасе (например, сфалерит можно получить из структуры алмаза, мысленно заменив половину атомов углерода на атомы цинка, а вторую половину на атомы серы).

Бывают случаи, когда тройные (или тернарные) соединения образуют металлы с разными катионными радиусами. Тогда природа довольно часто устраивает совместную упаковку из крупных катионов и анионов, в которой маленькие катионы занимают пустоты. Существует еще один прием, когда разные катионы занимают разные пустоты. Например, одни катионы входят в тетраэдрические пустоты, другие в октаэдрические: на этом принципе построена структура шпинели.

Заполнение пустот в упаковках анионов

1. Чередование элементов в «бинарных» структурных типах (сверхструктура)



Структура сфалерита получается из структуры алмаза. Состав сфалерита: ZnS. Существует минерал талнахит $Cu_{0,5}Fe_{0,5}S$, он имеет структуру сфалерита. В ней положение атомов металла с вероятностью 50% занимают атомы одного элемента (меди), и с вероятностью 50% – атомы другого элемента (железа). При этом сохраняется кубическая симметрия, если это расположение совершенно статистическое (совершенно случайное). Но в этой структуре те же самые атомы в сфалеритоподобном каркасе могут упорядочивать свои положения, и тогда получается другой минерал того же состава, который называется халькопирит. Формула халькопирита записывается по-другому $CuFeS_2$. В отличие от пирита, где S₂ это фрагменты, здесь атомы серы существуют по-отдельности. В результате упорядоченного заполнения позиций кубическая симметрия снижается до тетрагональной, элементарная ячейка удваивается. Такое упорядоченное

расположение двух атомов металла в тетраэдрических пустотах называется сверхструктурным.



Точно также можно упорядоченно расположить катионы двух металлов в октаэдрических пустотах структурного типа NaCl. Получатся два двойных оксида, которые используют в литиевых батареях.



Можно расположить атомы двух металлов в октаэдрических пустотах корундового мотива. Так устроен ильменит.

2. Заполнение разных пустот разными катионами



3. Заполнение пустот в смешанных катион-анионных упаковках



Структурные типы халькопирита CuFeS_2 , AlPO_4 , LiMO_2 , сверхструктурное упорядочение

Если упорядочивать положение атомов металла, то перестает соблюдаться трансляция. Трансляционная симметрия требует увеличить ячейку вдвое, и таким образом кубическая фаза превращается в тетрагональную. Упорядоченное расположение катионов двух разных металлов в структурном типе бинарного соединения называется сверхструктурным упорядочением.

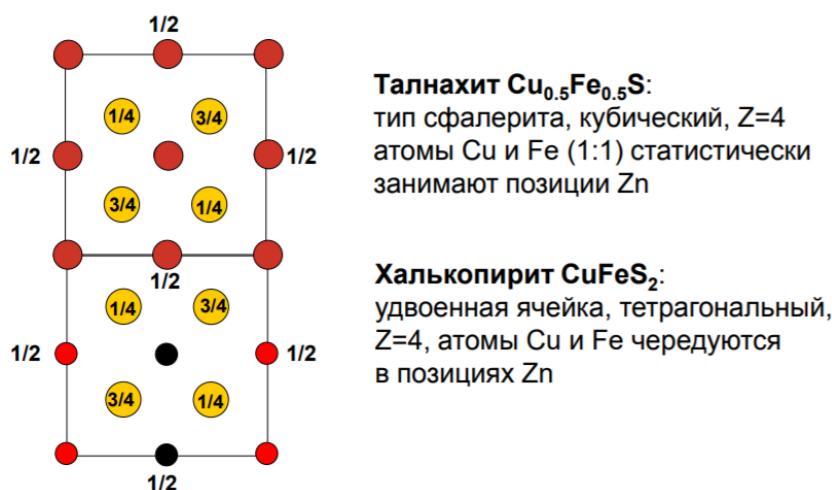


Рисунок. 12.2. Пример сверхструктурного упорядочения. Талнахит и халькопирит.

Очень важный вид сверхструктурного упорядочения — это фосфаты алюминия, галлия и трёхвалентного железа. Несмотря на тривиальный состав $AlPO_4$, эти соединения построены на основе ковалентных каркасов и проявляют очень много аналогий с кристаллическими модификациями кремнезёма. то есть есть аналоги α - и β -кварца, фазовый переход происходит при близкой температуре. Есть аналоги тридимита и кристобалита, в них в положениях атомов кремния в фазах кремнезёма чередуются атомы фосфора и алюминия. Аналогия простирается так далеко, что на основе фосфата алюминия готовят молекулярные сита, аналоги цеолитов. Это одно из направлений синтеза и одно из направлений приготовления носителей, используемых в катализе (в том числе в промышленном катализе).

На рисунке 12.3. сверхструктурное заполнение октаэдрических пустот в структурном типе $NaCl$. К типу $NaCl$ относится, в частности, оксиды кальция и магния. В верхней части рисунка модель $NaCl$, изображающая структуру оксида магния. Магний это серые кружочки, а кислород — красные. Если в половине октаэдрических позиций разместить катионы лития, а в другой половине октаэдрических позиций катионы 3d-элемента, то получатся фазы, активно используемые в литиевых батареях.

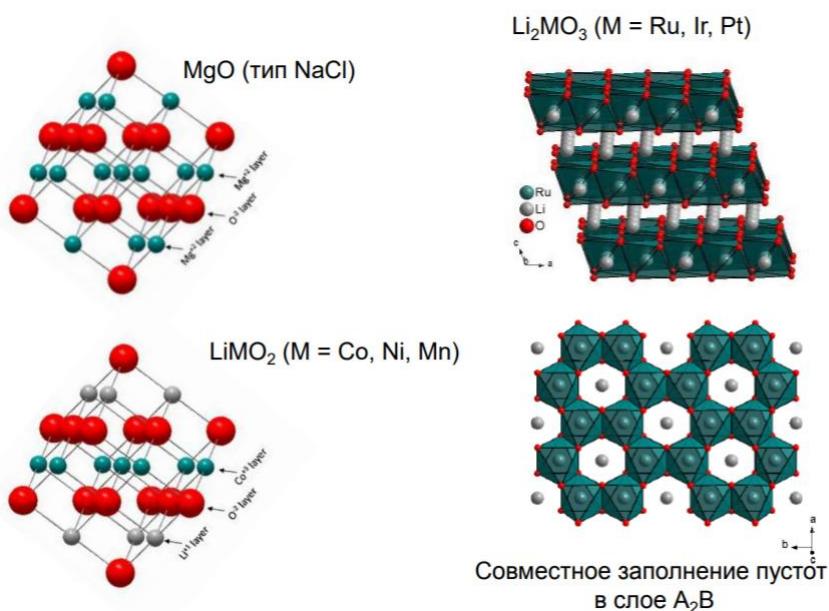


Рисунок. 12.3. Сверхструктурное заполнение октаэдрических пустот катионами А и В в структурном типе $NaCl$.

У лития довольно маленький катионный радиус и главное небольшой заряд (всего-навсего единица), поэтому он достаточно подвижен, и он из этой фазы может выходить. Источником ионов лития является соединение внедрения графита с гостевыми атомами лития состава LiC_6 . Из этого слоистого соединения катионы лития могут выходить наружу и внедряться в структуру $Li_{1-x}CoO_2$. Кто является движущей силой? Кобальт находится в степени окисления 3. Если убирать электроны из этой фазы, то часть трёхвалентного кобальта потеряет свои электроны и превратится в четырёхвалентный.

И соответственно заряд анионной части CoO_2 уменьшится. Чтобы скомпенсировать это уменьшение зарядов, часть катионов лития выходит наружу. Твердый электролит является тоже очень важной частью литиевых батареек. На рисунке 12.4. заряженная батарейка, а когда батарейка разряжается, то окисленные атомы кобальта переходят в состояние +3, и катионы лития возвращаются на свое место в октаэдрических пустотах.

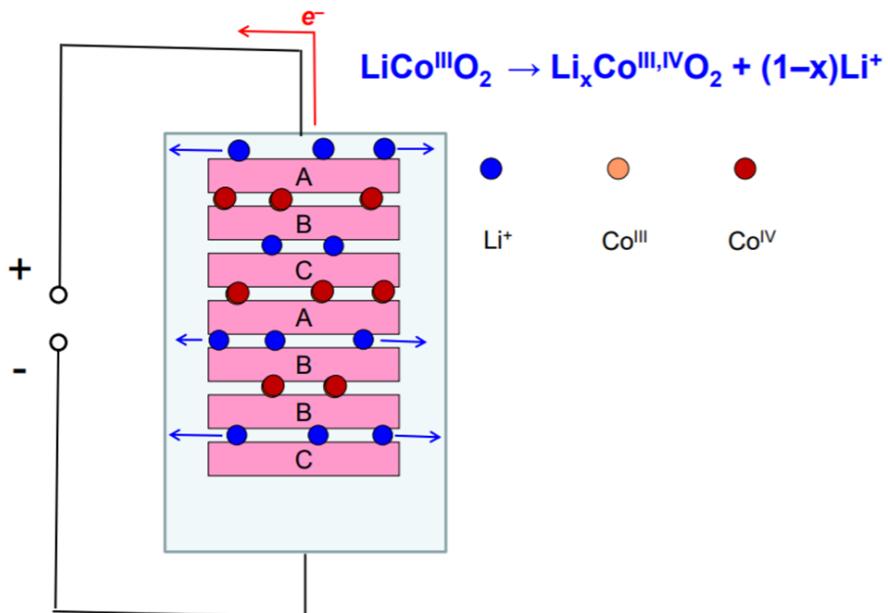


Рисунок. 12.4. Работа литиевой батарейки. Как заряжается литиевая батарейка.

Структурные типы ильменита и первовскита ABO_3

Ильменит – это очень распространенный минерал. Его состав FeTiO_3 . Его структуру можно вывести из структуры корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). В нём имеется двухслойная упаковка анионов кислорода (ГПУ мотив) и две трети октаэдрических пустот в каждом межслоевом промежутке заняты катионами алюминия. При этом возникает корундовый мотив, то есть подобный геометрическим графитовым сеткам.

Алюминий (в корунде) всегда трёхвалентен, а в ильмените железо двухвалентное, титан четырёхвалентный, значит баланс зарядов сохраняется. В результате в структуре ильменита половина позиций атомов алюминия занята атомами титана, а половина позиций – атомами железа.

Надо подчеркнуть, что и ильменит, и материалы литиевых батареек — это не соли, это смешанные оксиды (то есть тернарные соединения).

Мы не можем вывести в раствор анион TiO_3^{2-} , но в кристаллическом состоянии они имеют вполне определенную структуру, и это тоже пример сверхструктурного упорядочения, пример образования тернарного соединения на основе структурного типа

бинарного оксида. К структурному типа ильменита относится большое число смешанных оксидов состава ABO_3 . Особенность этих оксидов в том, что катионы A и B имеют близкие радиусы.

Существует и другой структурный тип, который называется структурным типом перовскита (по прототипу $CaTiO_3$). Структуру перовскитов достаточно легко изобразить. Перовскит в его идеальном строении имеет кубическую структуру. Не у всех соединений такого состава бывает именно кубической, но идеализированная структура перовскитов кубическая. Атом A с большим катионным радиусом, атом B с маленьким катионным радиусом и атом кислорода. Атомы B расположены в вершинах кубической ячейки, атом A находится ровно в центре ячейки, а атомы кислорода по серединам всех ребер. То есть в проекции на высоте 0 и 1 и еще на высоте $\frac{1}{2}$. Внимательно посмотрев на эту структуру и вспомнив, как мы можем пользоваться трансляциями, мы переносим атом кислорода за пределы ячейки и видим октаэдр вокруг атома B.

Про структуру перовскита говорят, что ее можно описать, как совместную упаковку крупных катионов типа A и атомов кислорода. У центрального крупного атома A координационное число 12, и окружение у него кубооктаэдрическое. Координационный полигон — кубооктаэдр. Мы знаем, что в кубической плотнейшей упаковке именно такое окружение есть у каждого атома. Значит можно сказать, что атом A вместе с атомами кислорода (здесь атом A один внутри элементарной ячейки, и мы, посчитав число атомов, находящихся в ней, напишем $z=1$ (1 формульная единица)) образуют кубическую плотнейшую упаковку. А атом B занимает в ней $\frac{1}{4}$ всех октаэдрических пустот в этой совместной упаковке.

Структуру ильменита надо описывать совсем по-другому. ГПУ из анионов кислорода и атомы A и B чередуются в октаэдрических пустотах.

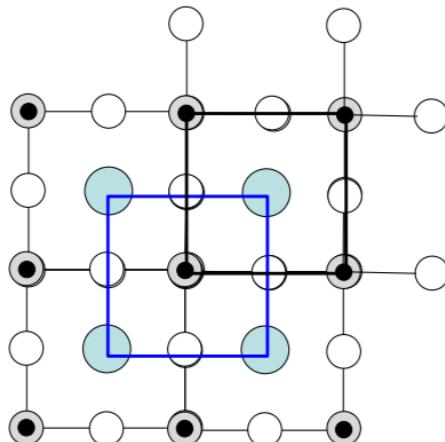
Смешанные оксиды состава ABO_3 относятся, как к структурному типу ильменита, так и к структурному типу перовскита в зависимости от радиуса катиона. В самом перовските радиус катиона кальция примерно 1 \AA , тогда как у кислорода $1,4 \text{ \AA}$. Поэтому сам перовскит не кубический, а орторомбический, но расположение атомов кальция, титана и кислорода примерно такое же, как в идеальном перовските.

Лев Алексеевич Перовский не был кристаллографом, он был министром внутренних дел Российской Империи. Но он увлекался минералогией и в честь него назвали минерал перовскитом. Сейчас перовскиты очень частотное слово в работах по неорганическому материаловедению, потому что у них много интересных физических свойств.

Перовскиты — это большой класс смешанных оксидов, которые отвечают составу ABO_3 . К классу перовскитов относятся те соединения, в которых радиусы A и B довольно сильно различаются (то есть соединения с крупным катионом A). К

структурному типу ильменита, который выводится из корунда, относятся смешанные оксиды ABO_3 с близкими радиусами катионов.

На рисунке 12.5. кубическая элементарная ячейка с атомами В в вершинах и атомами А в центре. Можно пристроить соседние ячейки, перенести начало координат, и тогда в вершинах будет атом А, а атом В будет в центре куба.



атом В в позиции 0 0 0
(к.ч. 6, КП – октаэдр)
атом А в позиции 0 0 0
(к.ч. 12, КП – кубооктаэдр)

Рисунок. 12.5. Структурный тип перовскита ABO_3 . «КПУ» атомов А + 3О; атомы В в 1/4 всех октаэдрических пустот. Пространственная группа: $\text{P m } \bar{3} \text{ m}$, $Z=1$.

Существует критерий принадлежности смешанного оксида к структурному типу ильменита или к структурному типу перовскита. Если радиус катиона А по отношению к радиусу кислорода меньше, чем 0,7 (то есть составляет менее 70% от радиуса аниона кислорода (от 1,4 Å)), то это тип ильменита: $R(\text{A})/R(\text{O}^{2+}) < 0,7$. А если больше, чем 0,7 то это тип перовскита: $R(\text{A})/R(\text{O}^{2+}) > 0,7$.

К структурному типу перовскита относится много широко используемых соединений (например, криолит Na_3AlF_6). Криолит – это перовскитовая матрица, составленная из атомов металла и атомов фтора, при этом 2/3 всех атомов натрия находятся в центре элементарной ячейки (в позиции А), а остальная 1/3 атомов натрия замещают атом алюминия в центрах октаэдров. Криолит – это природный минерал, а в природных минералах обычно смешанное замещение позиций и статистический состав. Криолит используется в качестве среды при выплавке алюминия, когда очень существенно, чтобы температура плавления и перехода в достаточно устойчивый расплав была пониже. Криолит («ледяной камень») плавится при 1000°C.

Переход перовскитов в сегнетоэлектрическую фазу

Среди перовскитов многие знаменитые сегнетоэлектрики. Сегнетоэлектрики называют также ферроэлектриками.

Ферромагнетики – это, например, α -железо. У α -железа ОЦК структура и у всех атомов магнитный момент направлен в одну и ту же сторону.

У первовскитов ниже определенной температуры (например, у титаната бария BaTiO_3 при температуре ниже 120°C) все титан-кислородные октаэдры имеют небольшой дипольный момент. Это происходит за счет смещения атома титана при температуре ниже 120°C из центра кислородных октаэдров. В результате октаэдры становятся искаженными, возникает особое направление, под него немножко подстраивается позиция атома бария, и у всей элементарной ячейки возникает ненулевой дипольный момент. В результате фаза имеет ферроэлектрические (или сегнетоэлектрические) свойства. «Ферро» здесь означает, что как у ферромагнетиков есть дипольный момент у всех атомов.

Если образец сегнетоэлектрика (его домены не имеют регулярной структуры) охладить ниже точки перехода в сегнетоэлектрическую фазу, домены приобретут дипольный момент, но этот дипольный момент у разных доменов будет направлен хаотически. Если охлаждать в электрическом поле, возникнет поляризованный участок сегнетоэлектрической фазы. У сегнетоэлектриков нелинейный отклик на внешнее поле, что очень важно для практических приложений. Прозрачные сегнетоэлектрики позволяют сделать из них волноводы, по которым сигнал будет перемещаться без потери или почти без потери (за счет возникновения уединенных нелинейных волн – солитонов). Солитоны – это не первовскиты, это волны, которые возникают в нелинейной оптической среде, а для изготовления таких нелинейных оптических сред используются сегнетоэлектрики, одним из которых является первовскит.

Может ли с точки зрения химии быть такое, что от того, что мы титанат бария охладили от 120° до 119°, у нас изменились длины связей? Перераспределение длин связи стоит совершенно других энергий, чем энергия теплового движения, соответствующая 1°C. А в действительности октаэдрическая пустота для катиона титана слишком просторная, и вокруг атома титана или существует искаженное окружение (как в структуре рутила, анатаза), или положение атома металла разупорядочено вокруг центра. Если фаза кубическая, то и точек таких много, средние облако электронной плотности имеет максимум ровно в центре октаэдра. Но при охлаждении природа выбирает, и из большого числа позиций атом металла фиксируется в одной из позиций. Окружение у него становится именно таким, каким оно должно быть в упорядоченной фазе: искажённо октаэдрическим. Именно от этого возникает дипольный момент.

При этом смещение в разных первовскитах может быть разным: может быть вдоль одной оси (тогда будут тетрагональные сегнетоэлектрики), может быть в направлении двух осей (тогда они будут орторомбическими), может быть в направлении диагонали куба (тогда возникнут тригональные ромбоэдрические фазы).

Структурные типы ReO_3 и NaWO_3

Если убрать центральный атом А из структуры перовскита, каркас из соединенных вершинами октаэдров окажется достаточно крепким для того, чтобы существовать самостоятельно. Так устроены вещества, относящиеся к структурному типу ReO_3 . Атомы металла во всех вершинах куба, атомы кислорода на серединах всех ребер. Перовскит без центрального атома.

К этому структурному типу относятся довольно большое число разных триоксидов и трифторидов. Фтор тоже любит выступать в роли линейного мостика. Вокруг каждого атома металла октаэдрическое координационное окружение. Каждый атом кислорода окружен двумя атомами металла, то есть его координационное число 2, а координационное окружение гантель.

Если могут быть как перовскиты с внутренним атомом, так и их родственные соединения без внутреннего атома в кубической элементарной ячейке, может ли быть промежуточный случай? Да. Существуют фазы, в которых позиция в центре куба занята с вероятностью не 100%, а с меньшей вероятностью. Это структурный тип натрийвольфрамовые бронзы. Вольфрамовые бронзы – это большой класс соединений, как правило очень сложного строения. Простейшие из них: Na_xWO_3 . Можно сказать, что они относятся к структурному типу перовскита, но позиция в центре куба занята атомами натрия с вероятностью 30-40%. В этом случае у атома вольфрама степень окисления 5 и 6, поэтому эти соединения называются бронзами. У атома вольфрама 6 электронов (у нульвалентного вольфрама конфигурация d_6). Если есть пятивалентный вольфрам, то есть d-электроны, которые оказываются в зоне проводимости. То есть несмотря на то, что бронзы отвечают почти максимальной степени окисления металла, они обладают металлическим блеском и проводят электрический ток.

Высокотемпературные сверхпроводники

Еще один знаменитый класс веществ, выводимый из структурного типа перовскита, это высокотемпературные сверхпроводники. В 70-е годы физики-теоретики пришли к согласию в том, что можно поднять температуру перехода вещества в сверхпроводящее состояние. До этого долгие годы люди бились и получили сверхпроводники с максимальной критической температурой 20 К. Для охлаждения таких проводников нужен жидкий гелий, а это дорого. Зато, если мы перевели, например, Nb_3Sn (станид тринибия – интерметаллид) ниже 18° в сверхпроводящее состояние, а затем в сверхпроводящей катушке навели электрический ток, он там будет циркулировать вечно. Так работают магниты на сверхпроводящей обмотке в современных ЯМР-спектрометрах. Они дают очень сильное поле. Конечно, лучше, чтобы это было подешевле. И физики-теоретики предположили, что фазы с более высокой критической температурой перехода возможно есть среди веществ анизотропного строения. Дальше материаловеды химики и физико-химики перебирали разные классы веществ.

Когда впервые получили смешанные оксиды на основе меди с критической температурой 35 К и стали в этой области уже целенаправленно искать фазы с более высокой температурой, в конце концов получили «фазу 1-2-3» $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ («и-ва-си» на лабораторном жаргоне). У такой фазы критическая температура 90 К (а это уже азотная температура). Позже обнаружили много сверхпроводников с критической температурой выше 20 К. Некоторые из них были в нашем курсе: например, M_3C_{60} (где M – смешанное заселение позиций рубидием и барием) имеет критическую температуру 45 К; MgB_2 имеет критическую температуру 30 К. Существуют и молекулярные сверхпроводники, но фаза «1-2-3» наиболее знаменита, а главное, она выводится из структурного типа перовскита.

На рисунке 12.6. выделена элементарная ячейка. В ней не один, а три больших атома внутри: один атом итрия и два атома бария.

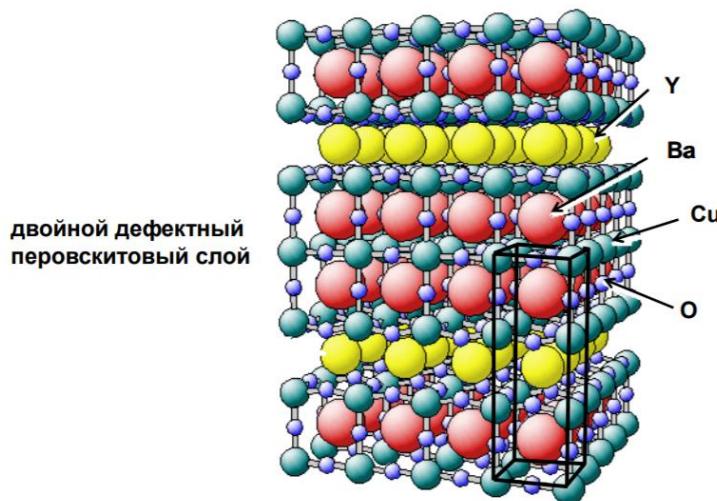


Рисунок. 12.6. Высокотемпературный сверхпроводник «1-2-3» $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Как выводится его структура? Мы берем перовскитоподобную элементарную ячейку и соединяем с другой такой же ячейкой, а в промежутке помещаем атом итрия. В месте соединения на боковых ребрах нет атомов кислорода. У атома итрия кубическое окружение из кислородов. В вершинах атомы меди, в крайних ячейках атомы бария. То есть крайние ячейки – это совсем перовскито подобная структура. В этом конкретном случае вся медь должна быть трёхвалентной (потому что степень окисления итрия и бария фиксированы), но при этом медь должна иметь это тетрагонально пирамидальное окружение. В действительности, часть атомов меди имеет степень окисления +3, а часть степень окисления +2. Такой тройной оксид, содержащий только двухвалентную медь, должен иметь в формульной единице 6,5 атомов кислорода. В результате того, что небольшая часть атомов меди имеет степень окисления +3, некоторые положения заняты атомы кислорода (в основном все держится на больших центральных атомах). Тогда состав этой самой фазы «1-2-3»: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$ или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (итрий точно 1, барий точно 2, медь точно 3). Вместо x иногда пишут Δ .

Структурный тип шпинели AB_2O_4

Тип шпинели — это еще один смешанный оксид состава AB_2O_4 . В частности, $MgAl_2O_4$ — благородная шпинель. Благородной её называют за высокий коэффициент преломления. В чистом виде благородная шпинель бесцветна, обладает алмазным блеском, поэтому из нее делают поддельные бриллианты. Разобрать подделку очень просто: надо поддельный бриллиант поместить в рентгеновский пучок; алмаз для рентгена прозрачен, а такой состав нет. То есть, если бриллиант отбрасывает тень, это не бриллиант.

Среди шпинелей есть большое количество соединений, которые используются гораздо шире, чем драгоценные или поддельные драгоценные камни. Благородная шпинель с природными примесями d-элементов находится в основе целого спектра полудрагоценных или почти драгоценных камней. Примеси, окрашивающие её в розовый цвет, делают из него фальшивый рубин или персидский рубин лал. Существует синяя шпинель и зеленая шпинель. Они все очень красивые и используются в ювелирных украшениях.

Из строения шпинели (Рисунок. 12.7.) частично следуют ее важные свойства.

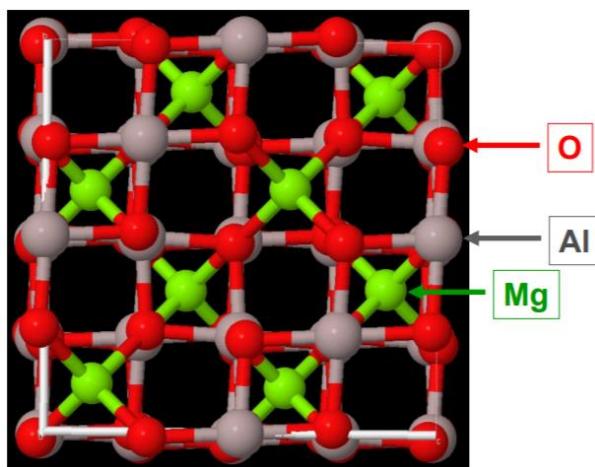


Рисунок. 12.7. Элементарная ячейка $MgAl_2O_4$ (проекция вдоль [100]).

- Красные шарики — это кислороды. Слои из атомов кислорода гексагональные, плотнейшие и образуют трехслойную последовательность А В С А В С (кубическая плотнейшая упаковка из атомов кислорода).
- Зелёные шарики — это атомы магния. Они в тетраэдрическом окружении из кислородов. Они расположены в вершинах куба, в центре куба и в центрах 4 из 8 октантов (то есть имеют алмазоподобное расположение). У благородной шпинели пространственная группа точно такая же, как у алмаза.
- Серебристые шарики — это атомы алюминия. Они находятся в октаэдрах из атомов кислорода.

Среди шпинелей много магнитных материалов. Это основная область их применения. Но есть шпинели каталитические носители; есть шпинель (например, γ - Al_2O_3), которая используется в разработке новых катализаторов.

На рисунке 12.7. элементарная ячейка шпинели при виде сбоку. Можно видеть, что есть октаэдрически и тетраэдрически координированные атомы.

Как построить элементарную ячейку шпинели? Поскольку в ней есть кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) атомов кислорода, то эта элементарная ячейка – гранецентрированный куб. Построим из анионов кислорода с радиусом 1,4 Å гранецентрированный куб. При этом окажется, что сторона этого куба 4 Å (с точностью до сотых). А у благородной шпинели ребро кубической ячейки 8,05 Å. То есть похоже, что мы пока взяли часть элементарной ячейки. Удвоим параметр по трем направлениям. На маленькую ячейку ГЦК приходится 4 атома кислорода. В ячейке с удвоенным параметром будет 32 атома кислорода.

Помним, что атомы магния (в общем виде атомы А) образуют алмазоподобный мотив и находятся в тетраэдрическом окружении. Берем ближайшую тетраэдрическую пустоту, а это центр октанта (допустим, ближайшего к началу координат), и переносим туда начало координат. После этого все атомы А заселяем в новой ячейке по алмазному мотиву. И тогда получается, что в центрах 4 из 8 октантов находятся атомы магния в тетраэдрических пустотах, а еще 4 октанта вакантные. В этих октантах надо заселить все октаэдрические пустоты атомами В.

4 октанта это половина ячейки. Значит, если в ячейке 32 шара, то в половине ячейки 16 пустот. Получается состав $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$, то есть брутто структура шпинели.

Атомы кислорода и атомы алюминия чередуются в вершинах куба. Каждый атом алюминия имеет координационное число 6 и октаэдрическое окружение. Каждый атом магния имеет координационное число 4 и тетраэдрическое окружение. Это микрогетерогенность. Ячейка неоднородна: есть разрыхленные области, где тетраэдрическая координата, и есть более плотные области, где октаэдрическая координата.

Фактический состав шпинели: $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ на элементарную ячейку. КПУ из атомов кислорода. Атомы А в 1/8 тетраэдрических пустот. Координационное число 4. Атомы В в 1/2 октаэдрических пустот.

К шпинелям относится очень большое число, например, ферритов MFe_2O_4 (где М – например, цинк; а железо трёхвалентное), магнетит Fe_3O_4 и родственный ему оксид Co_3O_4 .

Состав AB_2O_4 , в котором атомы А находятся в тетраэдрических пустотах, а атома В в октаэдрических, это нормальная шпинель. Есть также обращенная (или

инвертированная) шпинель, у которой половина атомов В находится в тетраэдрических пустотах, а половина вместе с атомами А занимают октаэдрические пустоты.

У атома магния в составе благородной шпинели катионный радиус больше, чем у алюминия. Тем не менее магний находится в меньших по размеру тетраэдрических пустотах. Природа как-то это терпит. В магнетите природа это уже не терпит, потому что атомы двухвалентного железа имеют значительно больший радиус (примерно на 0,1 Å), чем атомы трёхвалентного железа. Состав: $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$. Структура: Fe^{III} в тетраэдрических пустотах, Fe^{II} и Fe^{III} в октаэдрических пустотах. Атомы двухвалентного железа уходят из тесных для них октаэдрических пустот в тетраэдрические, но не все. То есть фактически структуры шпинелей могут быть промежуточными между тетраэдрическими и октаэдрическими.

Шпинели имеет кубическую структуру. Корунд ($\alpha-Al_2O_3$) имеет тригоно ромбоэдрическую структуру. Но у оксида алюминия есть еще модификации: $\beta-Al_2O_3$ это не чистый оксид, а фаза более сложного строения; $\gamma-Al_2O_3$ это кубическая фаза, изоструктурная шпинели. Это дефектная шпинель: часть позиций в структуре шпинели просто вакантны (там не присутствуют катионы металла).

К нормальным шпинелям (Рисунок.12.8.) относится Co_3O_4 (катионы двухвалентного кобальта занимают тетраэдрические пустоты). Магнетит относится к инвертированным шпинелям. Существуют все промежуточные случаи: магнитные упорядочности и магнитные переходы.

А вот $\gamma-Fe_2O_3$ $\gamma-Al_2O_3$ это кубическая сингония, дефектная шпинель. $\alpha-Fe_2O_3$ относится к структурному типу корунда, то есть 1/6 позиций в октаэдрическом окружении просто вакантны. Состав получается 2:3 и такие дефектные кубические шпинели используются как носители для катализаторов.

Существуют халькошпинели. Это соединения состава MCr_2X_4 , где X – халькоген. Они выступают как перспективные материалы для спинtronики. У них большое число необычных электрофизических и магнитных свойств, которые мы не проходим.

Лекция 13. Кристаллические структуры тройных соединений

Общие принципы строения солей

Чем отличаются соли от уже рассмотренных нами соединений? Некоторые соединения из тех, которые мы проходили, являются солями (в том смысле, что они растворимы в воде): например, NaCl . Но с точки зрения кристаллических структур к солям относят такие соединения, в которых имеются многоатомные фрагменты, способные переходить в раствор. Соли и тройные и четверные соединения это два перекрывающихся класса.

Строение солей $M_p(\mathcal{E}X_n)_q$

- Ионные кристаллы; кулоновские взаимодействия
- Многоатомные анионы (катионы): ковалентные связи $\mathcal{E}-X$, ван-дер-ваальсовы силы, упаковка «выступ к впадине»
- Понижение симметрии структурных фрагментов
- Повышение к.ч. M , новые координационные полиэдры
- Многоцентровая координация катионов M анионами $\mathcal{E}X_n^{q-}$
- Олигомерные и полимерные анионные фрагменты
- Усложнение структур, полianiонные и катион-анионные мотивы (островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные); возможны фазы внедрения

Соли можно считать ионными соединениями в не меньшей степени, чем бинарные и тройные соединения, которые мы уже рассматривали. Если мы предполагаем, что кристаллы держатся на кулоновском притяжении, то это хорошая модель. Но от того, что ионы многоатомны, их симметрия значительно ниже сферической, между ними действуют ван-дер-ваальсовы силы, а сами по себе анионы или катионы (мы будем рассматривать в основном анионные фрагменты) сами по себе держатся на ковалентных связях. Все это усложняет структуру. Упаковка фрагментов, касающихся ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов соседнего фрагмента, происходит по принципу «выступ к впадине». От того, что в координационной сфере у атома металла находятся многоатомные ионы, их координирующие атомы неметалла будут сближены, что увеличивает число координирующих центров в координационной сфере металла. От этого возникают новые координационные полиэдры, которые есть и в достаточно сложных бинарных и тройных соединениях, а в солях они присутствуют очень часто. Анион может координировать несколько атомов металла, анионы могут соединяться в островные или бесконечные протяженные мотивы. Это делает структуру солей достаточно сложным, но очень важным разделом кристаллохимии.

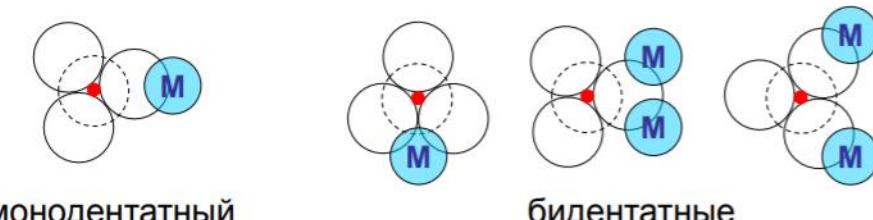


Рисунок 13.1. Простейшие типы координации атомов металла оксолигандами.

Тетраэдрический лиганд кислород с некоторым отрицательным зарядом может:

- координировать атом металла одним своим атомом кислорода,
 - координировать атом металла двумя (хелатным способом)
 - одним атомом координировать два атома металла или больше
 - служить мостиком между двумя или несколькими атомами металла.

Всё это увеличивает разнообразие строения.

Координационные полиэдры

Типичные полиэдры с координационным числом больше 6

Координатное число	Полиэдры
7	октаэдр с «шапкой», тригональная призма с «шапкой», пентагональная бипирамида
8	тригон-додекаэдр, тетрагональная антипризма, тригональная призма с 2 «шапками», куб
9	тетрагональная антипризма с «шапкой», тригональная призма с 3 «шапками»
10	тетрагональная антипризма с 2 «шапками»
12	икосаэдр, кубооктаэдр
14	куб с 6 «шапками», ромбододекаэдр

Некоторые координационные полиэдры, соответствующие большим координационным числам, можно представить, добавляя дополнительные вершины над гранями известных нам полиэдров. Так координационное число 7 это октаэдр с «шапкой» (то есть октаэдр с дополнительной вершиной) или тригональная призма с дополнительной вершиной. Также встречается такой полигон, как пентагональная бипирамида. Особенно часто такой полигон наблюдается в соединениях, в которых есть линейные фрагменты. Например, в ураниле 5 лигантов, которые могут быть координирующими центрами многоатомных ионов, располагаются в экваториальной

плоскости, а связи уран-кислород линейного уранильного фрагмента соединяют две вершины пентагональной бипирамиды.

Для координационного числа 8 ситуация несколько более сложная и интересная, потому восьмивершинный полиэдр это куб. В природе кубическая координационная сфера встречается довольно редко. Более распространены полиэдры с равномерным заполнением лигандами координационной сферы. Дальнейшее увеличение координационных чисел приводит к новым полиэдрам.

Октаэдр с «шапкой» (Рисунок.13.2). Если вокруг атома в октаэдрическое окружение из 6 лигандов добавить седьмой лиганд над гранью октаэдра, то координационное число будет 7. Для того чтобы эти координирующие центры располагались более равномерно, одна грань будет пошире, противоположная треугольная грань немного сожмется, но в результате в проекции видна ось третьего порядка, видны вертикальные плоскости, значит, симметрия $3m$ (c_{3v}).

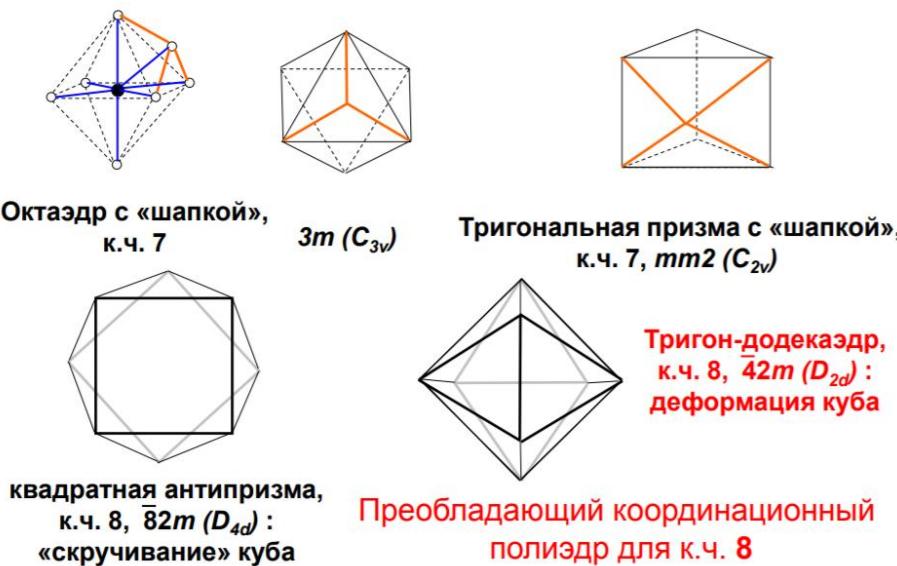


Рисунок. 13.2. Примеры некоторых полиэдров.

Тригональная призма с «шапкой» (Рисунок.13.3), то есть тригональная призма, у которой дополнительные вершины над боковыми четырёхугольными гранями и симметрия $mm2$ (c_{2v}). Для координационного числа 8 довольно распространена такая конфигурация, как архимедова антипризма (Рисунок). В молекуле S_8 атомы серы, соединенные связями, находятся в вершинах сильно уплощенной тетрагональной антипризмы. Получаем мы её, мысленно повернув две противоположные грани куба и соединив ближайшие вершины.

Наиболее распространенный полиэдр для координационного числа 8 это додекаэдр с треугольными гранями или тригон-додекаэдр. Додекаэдры это 12-гранник, у него 8 вершин. Он получается, если деформировать противоположные грани куба

(сжать их), чтобы получился ромб с внутренней диагональю, который в англоязычной литературе называется diamond (алмаз). Если взять две противоположных грани куба, изготавливать из них ромбы, дальше развернуть эти два ромба и изогнуть так, что получится другой полиэдр, то другой ромб с внутренней диагональю перегибается вокруг этой диагонали. Такой полиэдр называется в англоязычной литературе butterfly (бабочка). Если две такие бабочки, развернутые гранями одна к другой на 90° , соединить друг с другом, то получится полиэдр, называемый додекаэдром с треугольными гранями и у этого полиэдра все грани треугольные (так же, как у пентагональной бипирамиды). Такие полиэдры в литературе называются дельтаэдры (от греческой буквы Δ). Дельтаэдры соответствуют наиболее равномерному расположению лигантов или координирующих центров вокруг центрального атома и для координационного числа 4 это преобладающий координационный полиэдр.

Строение кислородных анионов, олигомерные анионы

При описании строения многоатомных анионов кислородных кислот неожиданно хорошо работает такая модель, как анионы кислорода с катионом неметалла в пустотах. Всё следует из того, что катионы неметаллов, соответствующие большим степеням окисления, очень маленькие. Если мы посчитаем радиус пустоты (радиус шарика, который можно поместить в центре правильного треугольника из трех шаров с анионным радиусом кислорода 1,4 Å), то это будет чуть больше 0,2 Å. Для тетраэдрических и октаэдрических пустот радиус пустоты, исходя из радиуса шара, будет 0,32 и 0,57 Å. Это соответствует распространенности солей с треугольными плоско-тригональными тетраэдрическими и октаэдрическими анионами. Бораты, карбонаты и нитраты, как правило, имеют плоско-тригональные анионы. Бор немножко побольше, и у него также распространен тетраэдрический фрагмент BO_4 . Р-элементы 3 и 4 ряда с большим катионным радиусом образуют тетраэдрические анионы, а самые тяжелые неметаллы, у которых радиус еще больше (примерно соответствует радиусу октаэдрической пустоты), образуют октаэдрические анионы.

Следующая особенность: образование олигомерных и полимерных анионов. Если имеется фрагмент EO_4^{q-} и этот анион имеет тетраэдрическое строение, то соединить два таких аниона друг с другом можно, уменьшив суммарный заряд на 2. То есть у полученной конфигурации заряд будет $-2q+2$. Поэтому, например, перхлорат-анион ClO_4^- , который имеет строение тетраэдра и несет один отрицательный заряд, сдаваясь, дает незаряженную молекулу хлорного ангидрида Cl_2O_7 . Точно также сульфат-анион при соединении тетраэдров вершинами даст дисульфат $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Если мы начнем соединять серокислородные тетраэдры в бесконечную цепь, то у этой цепи период повторяемости (элементарное звено) будет иметь состав S_2O_6 (то есть SO_3). Действительно, серный ангидрид существует в такой полимерной модификации, но при соединении тетраэдров двумя вершинами заряд уменьшается еще, и, соответственно, сера не может давать

бесконечных полимерных анионов. А для метафосфата $P_2O_6^{2-}$ известны анионные бесконечные мотивы.

Еще одна комбинация тетраэдров — это их соединение в цикл. Если мы соединяем сернокислородные тетраэдры, то суммарный состав будет S_3O_9 (то есть опять SO_3). Это олигомерная циклическая форма серного ангидрида. А для атомов неметалла с меньшим формальным зарядом это будут анионы $P_3O_9^{3-}$, $Si_3O_9^{3-}$ и так далее. При этом соединение тетраэдров общими вершинами может приводить и каким-то разветвленным фрагментам, например, может давать очень распространённый восьмичленный кремнекислородный цикл состава $Si_4O_{12}^{8-}$. Таким образом, соединяя тетраэдрические фрагменты из атома неметалла в окружении атомов кислорода, можно получать циклы, цепи, каркасы. Такие олигомерные и полимерные анионы известны для ряда неметаллов. У серы есть дисульфатный и трисульфатный олигомерные анионы, то есть сера занимает промежуточное положение.

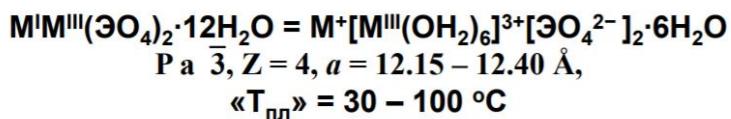
Движущей силой образования олигомерных и полимерных анионов является именно уменьшение заряда: чем меньший заряд несет структурный фрагмент (чем меньше заряд, приходящийся на элементарное звено), тем устойчивее такой структурный фрагмент. С другой стороны, в комбинации с противоионами анионные фрагменты с большим отрицательным зарядом будут давать более устойчивые кристаллические решетки и более устойчивые соли.

Общие свойства оксосолей

Соли с плоско-треугольным анионом: бораты, карбонаты, нитраты. В ряду от бора к азоту возрастает сила кислот и возрастает растворимость солей. По физическим свойствам к нитратам близки карбоксилаты (когда у карбоксильного аниона заряд -1). Для тетраэдрических анионов примерно также наиболее сильной кислотой является хлорная, далее серная, и растворимость солей слева направо в этом ряду повышается. А прочность связи катион-анион, температура плавления и склонность аниона образовывать многоцентровые связи растет в обратном направлении. Нитраты легкоплавки и хорошо растворимы, а карбонаты такого же состава M_2O_3 гораздо более тугоплавкие, термоустойчивые и почти нерастворимы в воде. И то же самое наблюдается при сравнении перхлоратов однозарядных анионов и сульфатов двухзарядных анионов, а сульфаты с однозарядными катионами занимают промежуточное положение.

Вспомним клатраты. Получалось так, что, когда между молекулами воды есть какие-то нейтральные не взаимодействующие с ними гостевые молекулы, лёд может образовываться вокруг них. То есть клатрат — это сильно модифицированный лед. Очень сильно модифицированный лед это полигидраты солей кислородных кислот. Среди них есть несколько примеров солей, имеющих кратную структуру, но гораздо больше тех, которые в быту известны под названием кристаллическая сода, глауберова соль. Такие

гидраты с большим числом молекул кристаллизационной воды плавятся в своей кристаллизационной воде. При не очень высоких температурах (30-40°C) происходит разрушение кристалла, и вся вода переходит в жидкую фазу то есть полигидраты солей переходят в их растворы. При этом молекулы воды могут входить в координационную сферу атома металла. Один из примеров - это калийалюминиевые или калийхромовые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Квасцами их называют, потому что их раствор вследствие частичного гидролиза даёт кислую реакцию. По-английски квасцы называются alum. От этого слова происходит слово alumni (выпускники). В старых колледжах фамилии выпускников записывались на досках квасцами, а квасцы — это дубильные вещества, и они позволяют сделать стойкую запись на дереве. Соли подобного состава: однозарядный катион, трёхзарядный катион, два тетраэдрических аниона и 12 молекул воды (Рисунок. 13.3.) образуются с большим числом одновалентных и трёхвалентных металлов. Все они относятся к кубической сингонии, разрушаются при разных температурах.



(название – из-за гидролиза: $[M(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [M(OH_2)_5OH]^{2+} \rightleftharpoons \dots$)

Рисунок. 13.3. Квасцы.

В состав квасцов входят однозарядные катионы щелочного металла и трёхзарядные катионы гексогидратов металлов, которые имеют октаэдрическое строение. Разные катионы расположены друг относительно друга по мотиву $NaCl$. То есть они чередуются в шахматном порядке. А анионы, стабилизирующие всю конструкцию, занимают центры фаз всех восьми октантов. Соответственно получается мотив флюорита CaF_2 . Накладывая два этих мотива, мы получаем расположение катионов и анионов в структурах квасцов.

На ячейку 24 молекулы воды, которые находятся вокруг однозарядных катионов (красных кружочков на рисунке 13.4). Анионы тетраэдрические и, как правило, ориентационно разупорядочены.

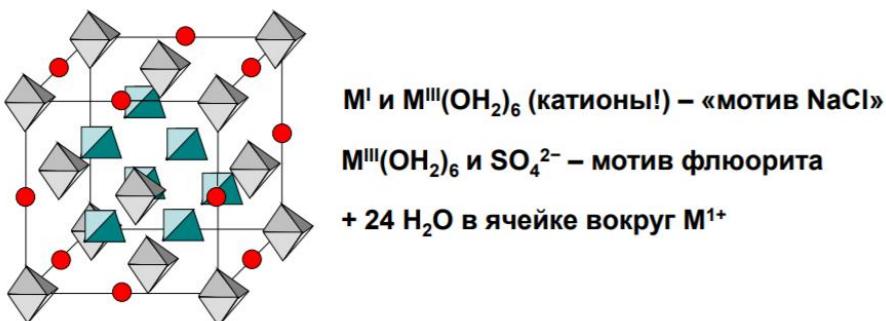


Рисунок. 13.4. Строение квасцов.

Строение безводных солей. Структурные типы KClO_4 , K_2PtCl_6

По аналогии с простейшими структурными типами можно рассмотреть строение безводных солей. Есть структурный тип перхлората калия KClO_4 . Тетраэдрические перхлорат анионы: элемент кислород в четверо, катионы калия: мотив NaCl (анионы находятся в вершинах и центрах граней куба, а катионы на серединах ребер и в центрах куба). Но здесь одноатомные катионы и многоатомные анионы. В большинстве таких структур при комнатной температуре тетраэдр будет ориентационно разупорядочен. Существует другой структурный тип гексахлорплатината калия, в котором присутствуют октаэдрические анионы. Анион тут атом платины, окруженный по октаэдру шестью атомами хлора; ребра октаэдра здесь только для жесткости. Октаэдрические анионы расположены по ГЦК мотиву, а в центрах всех восьми октантов находятся катионы калия. Здесь прототипом является антифлюорит.

Структурный тип кальцита CaCO_3

На рисунке 13.5 структура кальцита, того самого мела, которым мы пишем на доске, но только в виде монокристалла. Эта фаза состава 1:1 и в ней плоско тригональные карбонат-анионы образуют слои. Центры этих слоев расположены по мотиву плотнейшей шаровой упаковки, а катионы между ними также повторяют мотив плотнейшей шаровой упаковки. Этот мотив трехслойный А В С, дальше А В С. Между слоями катионов расположены слои анионов, в которых карбонат-анионы развернуты (антипараллельны). Получаем сильно модифицированный мотив NaCl . В этой модели можно выделить элементарную ячейку в форме сплющенного гранецентрированного куба. Но от того, что трехслойная последовательность катионов и бинарное расположение анионов связь, приходится удваивать эту элементарную ячейку, в результате чего получается элементарная ячейка кальцита.

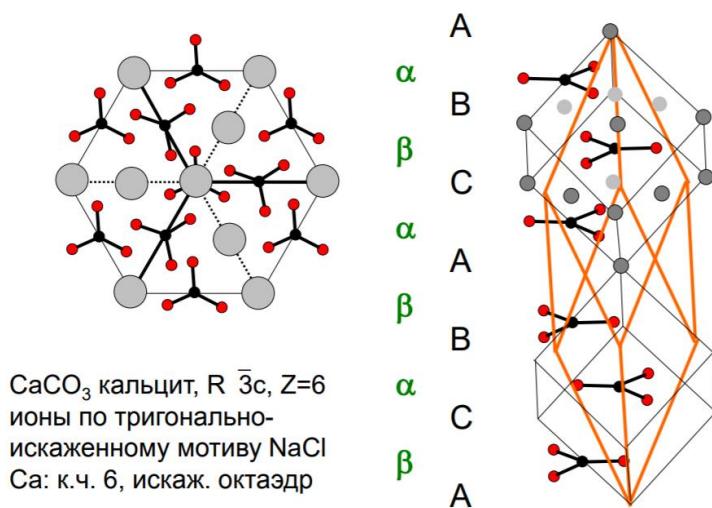


Рисунок. 13.5. Последовательность анионных слоев в кальците.

Кальцит достаточно знаменитый кристалл. В нем есть двойное лучепреломление. Но кроме того, от анизотропии строения в нем наблюдается анизотропия свойств. Его элементарная ячейка ромбоэдрическая, то есть в гексагональной установке проходит ось С. А слои из карбонат-анионов перпендикулярны этой оси, и амплитуда тепловых колебаний вдоль оси будет значительно больше, чем амплитуда колебаний внутри слоя из анионов (внутри слоя анионам тесно).

При разных температурах поверхность, огибающая подобный анион, будет представлять собой легка вытянутый эллипсоид. А при повышении температуры эллипсоид становится сильнее вытянутым, и плотнейшая упаковка таких эллипсоидов может приводить к следующему: расстояние между эллипсоидами в направлении максимальной амплитуды колебаний с повышением температуры будет сильно возрастать. То есть кристалл будет расширяться вдоль направления С. Одновременно вдоль перпендикулярного направления при более высокой температуре кристалл может сжиматься. То есть при нагревании кальцита сильное расширение вдоль кристаллографического направления С сопровождается сжатием кристалла вдоль направления АВ. Подобная анизотропия свойств известна для многих кристаллов, она изучается в кристаллофизике. Такие эффекты передают тензорными коэффициентами, и у тензоров есть графическое изображение (Рисунок. 13.6). Два белых лепестка соответствуют расширению в этом направлении. Чем больше длина по вектору, исходящему из центра, тем сильнее расширение. Черные лепестки соответствует сжатию. Похоже на dz^2 орбиталь. Действительно, d-орбитали – это тензорные сферических гармоники.

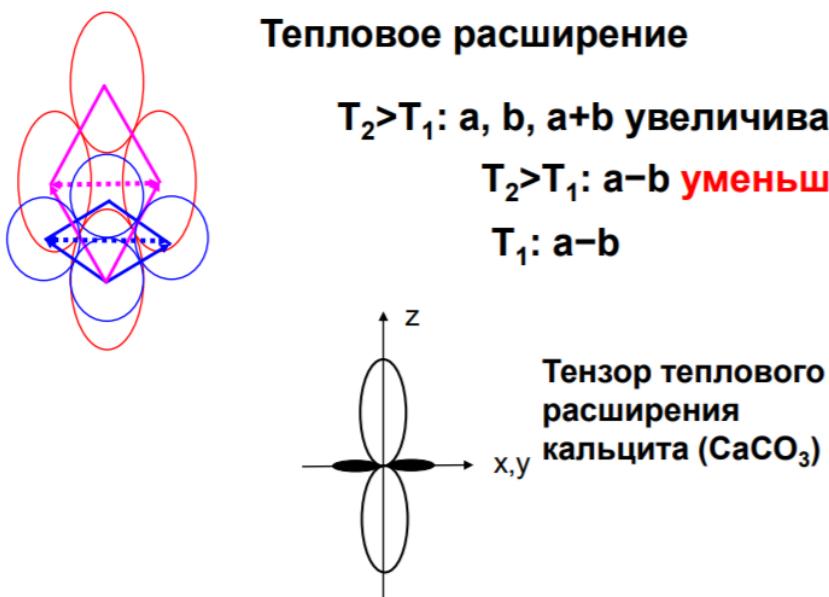
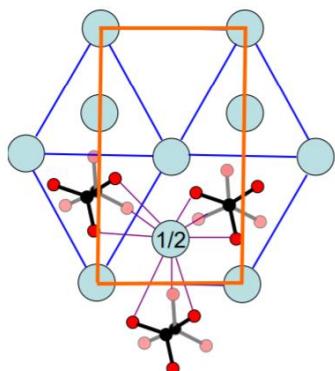


Рисунок. 13.6. Анизотропия свойств. Тензоры.

Структурный тип арагонита CaCO_3

Подобно тому, как у NaCl есть гексагональный аналог (никелин), у кальцита есть гексагональная полиморфная модификация высокого давления (арагонит). Если мы рассматриваем структуру кальцита и исходим из упаковок катионов (никто не запрещает нам это делать геометрически), то катионы образуют трехслойную упаковку. Центры анионов тоже. Анионы при этом не шарики, а плоские треугольники. В арагоните, который построен по мотиву антиникелина, катионы образуют двухслойную плотнейшую упаковку: карбонат-анионы расположены между слоями катионов. Если расположение катионов, как в двухслойной плотнейшей шаровой упаковке в структурном типе магния, то центры анионов должны находиться на высоте $\frac{3}{4}$ и $\frac{1}{4}$ (Рисунок. 13.7). Дальше уже природа вносит свои поправки: анионы смещаются с идеальных позиций, симметрия уменьшается до орторомбической, зато координационное число катиона кальция возрастает до 9. Арагонит — это фаза высокого давления, и при более высоких давлениях координационные числа, как правило, увеличиваются.

С увеличением радиуса катиона структуры кристалла переходят от структурного типа кальцита в структурный тип арагонита, где координационное число больше (морфотропный переход). У самого карбоната кальция две полиморфные модификации, арагонит — это модификация высокого давления. Карбонат бария относится к типу арагонита, а карбонат магния (магнезит) к типу кальцита.



катион, R (\AA)	тип кальцита	тип арагонита
Mn^{2+} , 0.72	родохрозит	
Mg^{2+} , 0.83	магнезит	
Ca^{2+} , 1.00	кальцит	арagonит
Sr^{2+} , 1.18		стронцианит
Pb^{2+} , 1.19		церуссит
Ba^{2+} , 1.35		витерит

Рисунок. 13.7. Кальцит и арагонит. Морфотропный переход.

Структурные типы шеелита CaWO_4 , гидрофосфатов

Очень важный класс солей, которые имеют состав ABO_4 и относятся к структурному типу шеелита (CaWO_4), можно описать по аналогии с расположением атомов в металлическом олове. В простом веществе олово в окружении атомов сильно уплощенный тетраэдр, два контакта по оси четвертого порядка, координационное число

4+2. Шеелит не соль, а двойной оксид. К структурному типу шеелита относится большое число соединений (и двойные оксиды, и соли). К нему относится, в частности, циркон - соль с четырёхзарядным катионом циркония и четырёхзарядным анионом SiO_4 , который уже с некоторым успехом перевести в раствор получается.

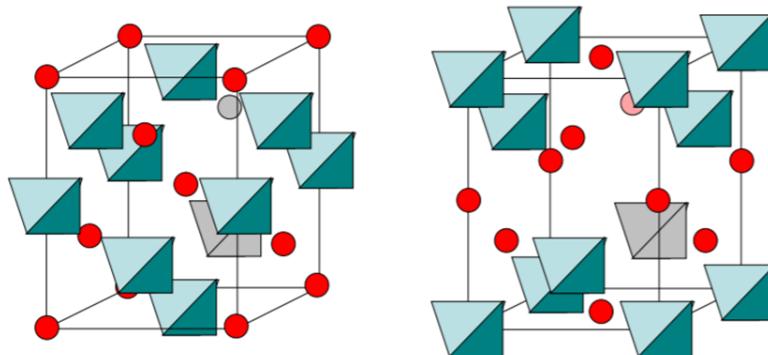


Рисунок. 13.8. Тип шеелита ABO_4 (CaWO_4). Два выбора начала координат.

Атомы А и центры тетраэдров BO_4 – системы позиций атомов в структуре β -Sn, сдвинутые на $c/2$. Атом А: к.ч. 8, коорд. полиэдр – додекаэдр с треугольными гранями.

Атом В: к.ч. 4, тетраэдр. CaWO_4 , KIO_4 , ZrSiO_4 (циркон), KH_2PO_4 .

Аналогичное строение с некоторыми оговорками имеет такая важнейшая фаза, как дигидрофосфат калия или KDP. Это один из важнейших материала для нелинейной оптики. KDP сегнетоэлектрик. Его переход в сегнетоэлектрическую фазу происходит при очень низкой температуре (для дейтерированного при более высокой температуре) и сопровождается перестройкой системы водородных связей.

Дигидрофосфат-анион $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ имеет заряд -1, поэтому кислые фосфаты являются солями из однозарядных катионов и анионов: хорошо растворимы в воде и легкоплавки. В кристалле моноанионы дигидрофосфата образуют водородные связи с другими моноанионами. При комнатной температуре подобные анионы ориентационно разупорядочены. Атомы водорода, которые физически присоединены к двум вершинам тетраэдра, оказываются у каждой из вершин тетраэдра с вероятностью 50%.

Примерно так же, как ориентационно разупорядочены молекулы воды в кристаллических водных льдах при атмосферном давлении. При комнатной температуре в кристалле KDP существует усредненная картина водородных связей (Рисунок), в которой соседние моноанионы образуют водородную связь. Но при комнатной температуре не видно, где находится этот самый водород, за счет которого возникает эта связь. Два протона разупорядочены по 4 позициям. При низкой температуре происходит упорядочение протонов и, соответственно, упорядочение положения всего аниона, для которого фиксируется некоторая усредненная конфигурация. Происходит упорядочение в расположении анионов. От такого сдвига в кристалле при охлаждении возникают дипольные моменты, ориентированные в одном направлении, то есть кристалл

переходит в сегнетоэлектрическую фазу. Примерно так же ведет себя сегнетоэлектрик титанат бария.

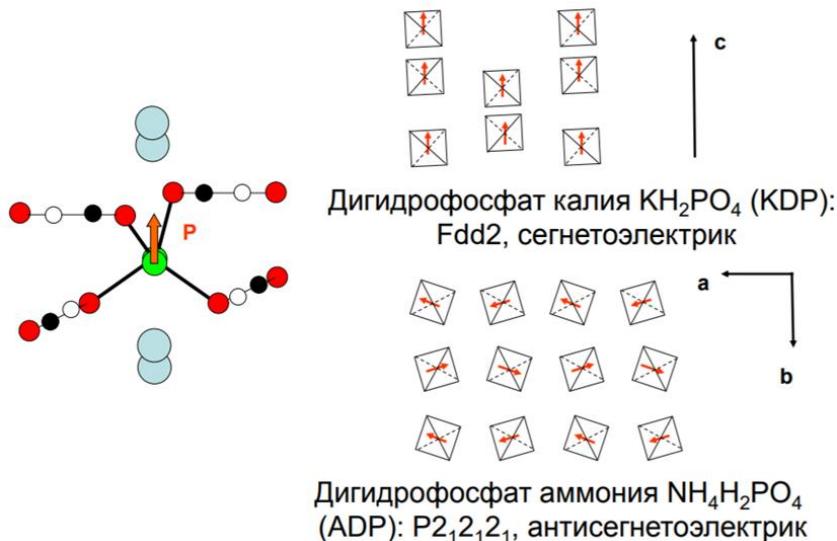


Рисунок. 13.9. Упорядочение Н-связей в KDP и ADP.

Дигидрофосфат аммония ADP (Рисунок. 13.9.) представляет собой антисегнетоэлектрик. В нем существуют цепи из дигидрофосфатных тетраэдров, в которых дипольные моменты направлены противоположно. Тем не менее зависимость его свойств от внешнего поля нелинейна, и он также годится как материал для нелинейной оптики или по-крайней мере прототип таких материалов.

Силикаты и алюмосиликаты, их мотивы

Мотивы, которые встречаются в составах силикатов и алюмосиликатов:

1. Орто-силикаты: изолированные анионы SiO_4^{4-} .
 - Оливин $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$: ГПУ O^{2-} , Mg^{2+} (Fe^{2+}) в 1/2 окт. пустот, Si^{4+} в 1/8 тетр. пустот («гексагональный аналог шпинели»). Если считать, что магний и железо – это два катиона, имеющих октаэдрическое координационное окружение, и считать их за кation B, а кремний в тетраэдрическом окружении за кation A, то мы получим состав A-B2-O4 (Si-Mg,Fe-O4): такой же состав, как у шпинели. При высоких температурах и очень высоких давлениях в глубинных частях земной коры оливин действительно переходит в структурный тип шпинели. Это приводит к резкому повышению плотности и, соответственно, понижению объема, а это сопровождается сейсмическим шоком. Именно в таких областях фазовых переходов оливина и других неорганических соединений, составляющих земную кору, находятся очаги землетрясений.

- Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$: 4-слойная (топазовая, ...АВАС...) упаковка (O^{2-} , F^- , OH^- , Al^{3+} в 1/3 окт., Si^{4+} в 1/12 тетр. пустот
- 2. Островные мотивы и моноанионы: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и др. (хорошо координирует крупные катионы); циклические $[(\text{SiO}_3)_n]^{2n-}$ ($n = 3, 4, 6, \dots$): 2n-атомные циклы Si_nO_n .
- 3. Цепочечные
- 4. Ленточные
- 5. Слоистые
- 6. Каркасные

Гранаты

Еще одна фаза, находящаяся на границе собственно солей и четверных (кватернарных) оксидов, то есть оксидов трех элементов. Все гранаты имеют кубическую элементарную ячейку. Гранатом является пироп, имеющий гранатовый цвет за счет примесей катионов железа. Гроссуляр – это полудрагоценный камень, он окрашен в зеленый цвет тоже примесями. Среди гранатов есть такая чрезвычайно важная и распространенная фаза простого состава, как итрийалюминиевый гранат.

В гранате $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ можно выделить вполне рациональные структурные звенья. Катионы B находится в октаэдрическом окружении, атомы кремния находятся в тетраэдрической окружении, а катионы A в тригонододекаэдрическом (додекаэдр с треугольными гранями, характерный для координационного числа 8). Эти субъединицы можно расположить в элементарной ячейке, применив мощный кристаллографический прием: разделение её на октанты. Мы можем разделить элементарную ячейку граната на октанты, где по объемно центрированному кубическому мотиву октаэдрически координированные атомы B, а на серединах ребер чередующиеся пары атомов A и атомов кремния или тетраэдрически координированных атомов.

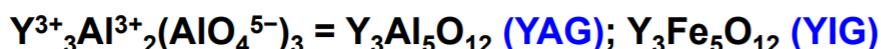
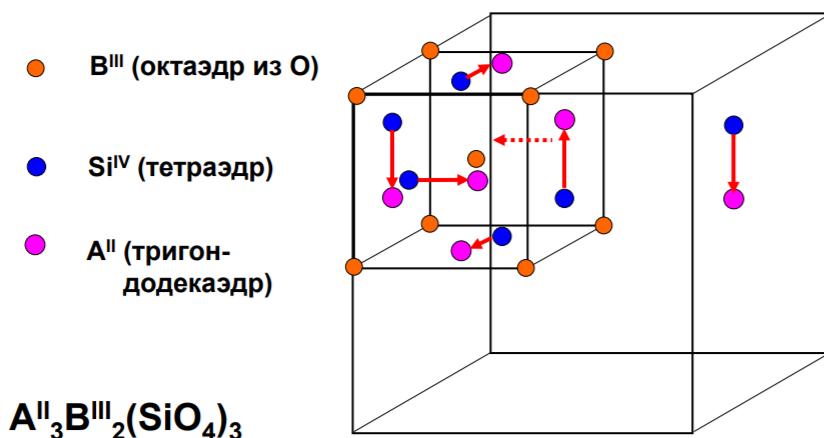


Рисунок. 13.10. Расположение катионов в гранате.

В итрийалюминиевом гранате на месте атомов кремния оказываются атомы алюминия. Так как у кремния степень окисления 4, а алюминия 3, это приводит к возрастанию формального суммарного отрицательного заряда на единицу. Соответственно здесь уже анионная часть будет давать заряд не -12, а -15. В октаэдрическом положении нормальным образом сидят трёхзарядные катионы, это тоже алюминий. А недостающий положительный заряд восьмикоординированные катионы итрия. Итрийалюминиевый гранат — это матрица для лазерных материалов. Изоморфное замещение небольшой части (менее 1%) итрия на лантаноиды, чаще всего неодимы, дают рабочее тело для наиболее мощных инфракрасных лазеров. Если в экспериментальной части статьи вы увидите лазер на оптической среде Nd-YAG, то это итрийалюминиевый гранат. По-английски гранат *garnet*.

Итрийжелезный гранат, где вместо атомов алюминия находятся атомы железа это очень распространенный магнитный материал. Тот и другой, конечно, не соли, а двойные оксиды. Эти два класса соединений переходят один в другой.

Дисиликаты, берилл

Объединение кремнекислородных тетраэдров в пары дает дисиликат-анион, который хорошо приспособлен для координации крупных катионов. Действительно, в целом ряде природных минералов он координирует достаточно крупные катионы такие, как скандий, кальций, барий.

На рисунке 13.11 макроциклы из 6 атомов кремния и 6 атомов кислорода, служащих мостиками между ними. Вокруг каждого атома кремния можно описать кремнекислородный тетраэдр. 6 кремнекислородных тетраэдров дают цикл состава $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. В кристалле берилла подобные циклы расположены по простому гексагональному мотиву. Противоионы (двухзарядный бериллий и трёхзарядный алюминий) имеют свойственную им координацию: бериллий тетраэдрическую, а алюминий октаэдрическую, и расположены на осях: бериллий на оси второго порядка, а алюминий на оси третьего порядка. Природа не любит пустоты, поэтому внутри каналов, образуемых такими макроциклами, будут гостевые частицы.

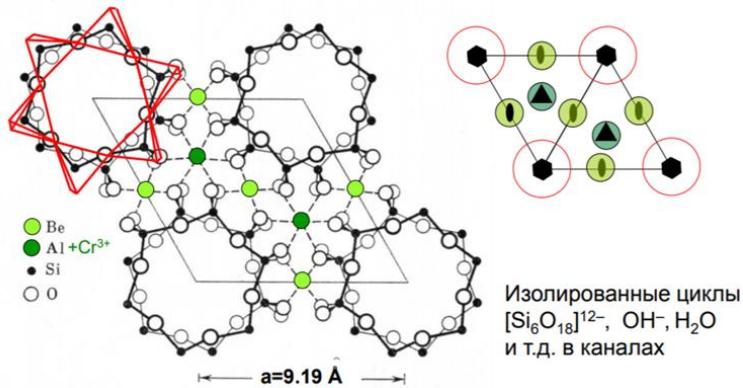


Рисунок. 13.4. Строение квасцов.

Берилл — это драгоценный камень. Если менее 1% (достаточно 0,3%) алюминия изоморфно заместить на хром, то из берилла получается изумруд. Изумруды сейчас научились получать искусственно. Аквамарин имеет ту же самую бериллиевую матрицу, только в каналах расположены катионы двух- и трёхвалентного железа. Если катионы с разными степенями окисления находятся недалеко, то возможны переходы с переносом заряда, а это всегда углубляет цвет, и отсюда цвет морской волны аквамарина. В турмалине циклы из 6 тетраэдров сдваиваются, получается двойное кольцо $\text{Si}_{12}\text{O}_{32}^{12-}$ и разнообразные цветовые особенности этого драгоценного камня.

Различные мотивы структуры силикатов

Кремнекислородные тетраэдры могут объединяться в цепи (Рисунок. 13.12). Геометрические замеры здесь могут быть самые разные. Соответственно, большое разнообразие периодов повторяемости длин элементарных звеньев, но состав Si_2O_6 или SiO_3 (раньше это называлось метасиликаты). Метасиликаты, во-первых, соответствуют очень большому числу разных кристаллических структур. А во-вторых, этот состав не обязательно SiO_3 .

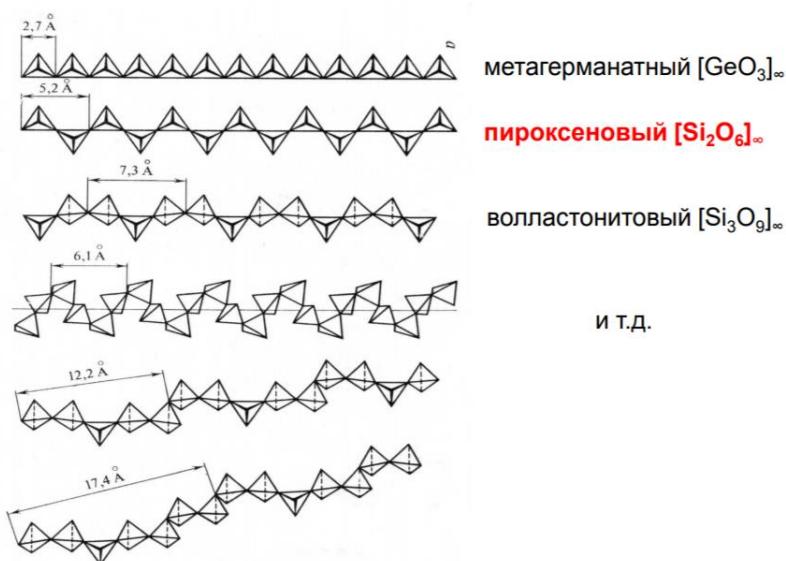


Рисунок. 13.12. Цепочечные мотивы $(\text{SiO}_3^{2-})_\infty$ и $(\text{GeO}_3^{2-})_\infty$.

Цепи могут объединяться в ленты (Рисунок. 13.13). Если пиroxеновую цепь соединить другой такой же цепью через общие вершины, то получится конструкция, называемая амфиболовой лентой. Здесь состав уже не будет соответствовать простой формуле SiO_3 . Чтобы определить этот состав, надо выделить элементарное звено, посчитать, сколько атомов кремния и кислорода приходится на него. Будет состав Si_4O_{11} с соответствующим зарядом -6 на формульную единицу. На таком разнообразии

построено очень большое число (до 40%) природных минералов. Амфиболовые ленты (в каждом кремнекислородном тетраэдре есть четвёртая вершина) могут объединяться с соседними лентами, образуя бесконечный слой. Если из этого бесконечного слоя убрать четвёртые вершины, то получится сетка кагоме. Кагоме это по-японски «плетение из прутьев», «корзина»

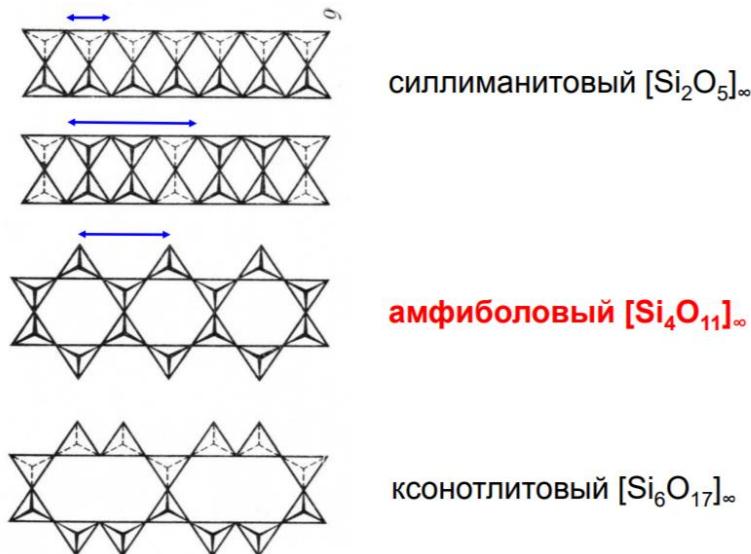


Рисунок. 13.13. Ленточные мотивы в силикатах.

В структуре талька между слоями находятся атомы магния. Такие трехслойные пакеты расположены друг над другом и соединены только дисперсионными ван-дер-ваальсовыми силами. Именно поэтому тальк мягкий минерал, который в шкале твердости занимает низшее место (у него твердость 1, а у алмаза 10).

При другом расположении слоев, при наличии гидратных молекул воды, получаются тоже мягкие минералы: например, каолинит (глина). А если часть атомов кремния в кремнекислородных тетраэдрах заменить на атомы алюминия, то точно так же, как в алюминиевом гранате, отрицательный заряд тетраэдра увеличится на 1. И соответственно, увеличится заряд трехслойного пакета. Эти трехслойные пакеты, координирующие двухвалентные или трёхвалентные атомы металла, находящиеся между слоями, будут сохранять отрицательный заряд. Для компенсации этого отрицательного заряда между пакетами входят дополнительные катионы, что повышает твердость и прочность минерала. Так устроены слюды – необычные фазы, которые прозрачны, как стекло, и гнутся, как пластик, и при этом остаются неорганическими кристаллами. При большом количестве замещения кремния на алюминий в межпакетное пространство вместо однозарядных катионов калия могут входить двухзарядные катионы кальция, тогда слюда становится хрупкой и называется известковой.

На рисунке 13.14 дифрактограмма производных подобных глин, входящих в состав препарата для успокоения желудка «Смекта». Этот препарат действует просто:

он набухает в воде и обволакивает, а набухает, потому что между слоями могут входить еще дополнительно молекулы воды. Это приводит к сдвигу полос на дифрактограмме в гидратированном образце глины как раз настолько, чтобы туда поместилась одна молекула воды на параметр с.

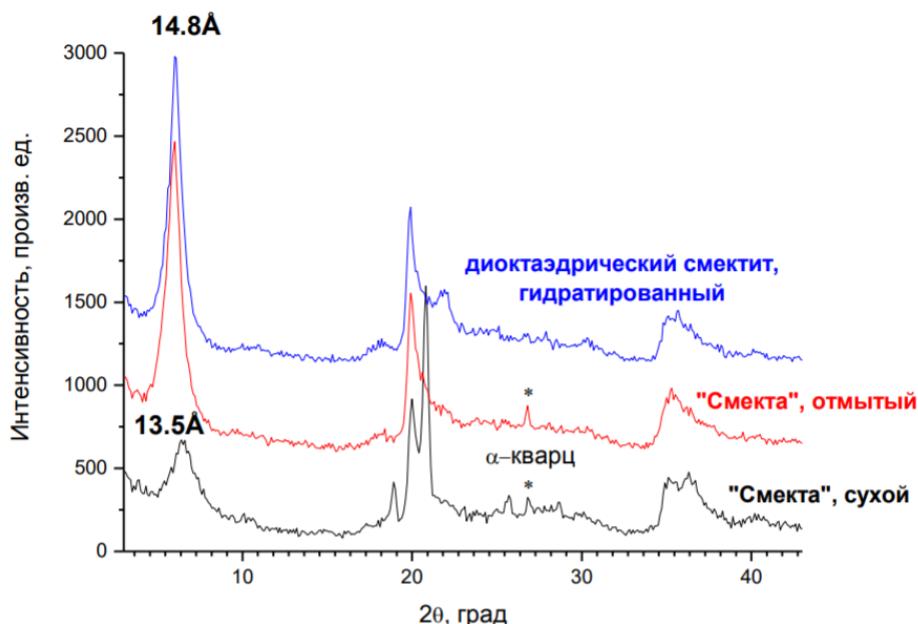


Рисунок. 13.14. Дифрактограмма производных монтмориллонита
 $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Помимо цепочек, лент и слоев в силикатах и алюмосиликатах могут существовать каркасы. Довольно многие такие каркасы построены по мотивам усечённого октаэдра с вершинами общими соседними элементарными ячейками.

В структурах природных алюмосиликатов в его вершинах атомы кремния и алюминия. Если мы сейчас схематично построим кубическую ячейку, которая действительно присутствует в этой кристаллической структуре: четыре атома кремния на каждой грани, каждый атом кремния принадлежит двум ячейкам, это будет соответствовать составу Si_{12} . Так как каждый атом кремния окружает 4 кислорода, и каждый кислород принадлежит двум кремнекислородным тетраэдрам, то состав будет $\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$. По составу получается кремнезём. Такой каркас должен быть незаряжен. Однако, если часть (идеализированно половина) атомов кремния заменяется на атомы алюминия: $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$, то у такого каркаса уже будет заряд 6-. Это цеолит (по-гречески «кипящий камень»).

Из тетраэдров складывается ажурный каркас с полостями, и в реальных цеолитах внутри полостей будут находиться гостевые анионы и молекулы воды. Такие фазы с ажурными каркасами иногда называются клатрасилами. Это те самые цеолиты, с которыми мы сталкиваемся, когда речь идёт о нанесенных катализаторах, сенсорах и молекулярных ситах.

Содалит (на рисунке 13.15 фрагмент в виде усечённого октаэдра) изображен в тетраэдрах, и внутри полостей находятся 8 катионов натрия (так как для 6 полости слишком просторна) и компенсирующие этот избыточный положительный заряд анионы хлора, а также неустановленное или переменное количество молекул воды. Поэтому природные цеолиты при нагревании будут выделять водяной пар. От этого происходит греческое название «кипящий камень». Дальше и природа, и люди стали получать специально фазы, содержащие большие пустоты, и использовать содалитовый фонарь уже как структурный блок, складывая из него более сложные конструкции с пустотами и каналами. Сквозь каналы могут проходить маленькие молекулы, например, воздуха и не проходить более крупные молекулы содержащихся органических загрязнений. Сквозь каналы в пустоты можно заводить гостевые компоненты, например, соли переходных металлов, а дальше восстанавливать такой композит водородом, и получаются работающие нанесенные гетерогенные катализаторы. В общем содалиты, цеолиты, молекулярные сита — это очень серьезный раздел в прикладной химии, кристаллоинженерии и структурной химии. Существует специальный банк данных по содалитам и по цеолитам.

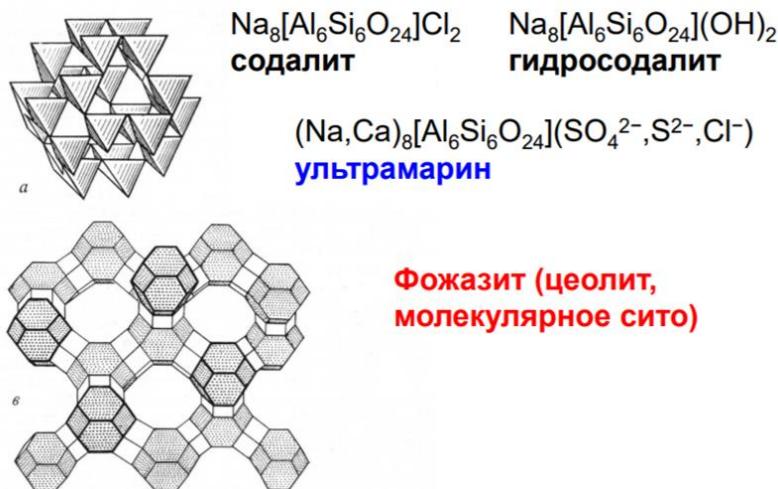


Рисунок. 13.15. 3D-каркасы (клатрасилы).

Усечённый октаэдр называется содалитовый фонарь. И n — число гостевых молекул воды — может быть разным в зависимости от условий. Диаметр окна, как расстояние между ван-дер-ваальсовой границей атомов, находящихся в узлах, очень невелик: 3-4 Å. В более развернутых цеолитах, например, в фожазите, окна и каналы могут быть больше. Диаметр полости, как диаметр шара, который можно туда поместить и раздуть, тоже могут быть весьма большими. Слово фожазит в латинице пишется faujasite.

Гостевые катионы могут быть разные, состав кремния и алюминия в каркасе может тоже варьироваться. От этого варьируется отрицательный заряд каркаса и способность этого каркаса удерживать гостевые частицы.

Лекция 14. Органические кристаллы

Особенности строения органических кристаллов

Органические кристаллы – это молекулярные кристаллы из больших многоатомных молекул, и поэтому основные принципы в основе описания таких структур отличаются от того, на чем основана неорганическая кристаллохимия.

Особенности строения кристаллов органических соединений:

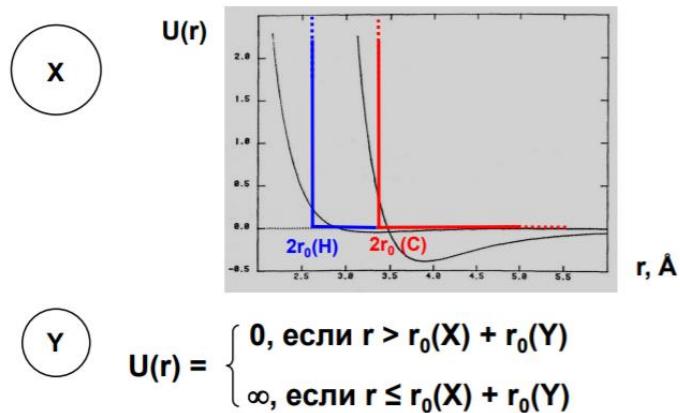
1. Островные мотивы из низкосимметричных молекул
2. Низшие сингонии; типичные и «запрещенные» группы
3. Слабые межмолекулярные взаимодействия:
 - а. дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) преобладают
 - б. ван-дер-ваальсовы + электростатические
 - с. ван-дер-ваальсовы взаимодействия + Н-связи
4. Мотивы из молекул, объединенных такими взаимодействиями (все взаимодействия, включая ван-дер-ваальсовы, могут приводить к образованию мотивов из какого-то закономерного повторяющегося расположения молекул)

Александр Исаакович Китайгородский, физик, родоначальник органической кристаллохимии, впервые высказал идею о том, что в строении органических кристаллов нельзя идти от простого к сложному, потому что сложные органические кристаллы устроены по-другому и роль NaCl в этом случае успешно исполняет структура нафталина. Китайгородский первым ввёл представление о плотных плотнейших упаковках низкосимметричных молекулярных тел: молекула, обрамленная ван-дер-ваальсовыми поверхностями входящих в нее атомов.

Принцип плотной упаковки органических молекул представлял собой полезное и очень содержательное упрощение потенциалов ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На рисунке кривая с минимумом: по оси ординат энергия, по оси абсцисс расстояние между взаимодействующими атомами. Для потенциалов Леннард-Джонса и Букингема есть точка минимума. Контакт соседних молекул, как мы уже видели на примере неорганических соединений, наблюдается на более близких расстояниях.

Модели строения органических кристаллов. Модель твердых сфер

Далее эту конструкцию упрощает модель твердых сфер. Эта модель взята из рассуждения про упаковки: что атомы не взаимодействуют вообще, пока не происходит контакт на расстоянии суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Таким образом, потенциал с минимумом заменяют ступенькой. В этой модели получается у каждого атома единственный параметр: ван-дер-вальсовый радиус.



где $r_0(X)$, $r_0(Y)$ – вандерваальсовы радиусы атомов X и Y

Рисунок. 14.1. Модель твёрдых сфер.

Ван-дер-ваальсовы радиусы для основных элементов органогенов примерно на 0,8-0,9 Å меньше, чем ковалентные радиусы этих самых элементов (Рисунок. 14.2.). Важно, что ван-дер-вальсов радиус меньше, чем половина расстояния до минимума в потенциале и валентного взаимодействия. Это мы проходили на примере фуллеренов, когда речь шла о том, что в кристаллах, где рядом находятся молекулы C₆₀, кратчайший контакт C-C меньше, чем в графите. А в графите он меньше, чем положение минимума на потенциале ван-дер-ваальсова взаимодействия. Дело в том, что наиболее сближенные атомы соседних молекул друг от друга отталкиваются, потому что все остальные дальше расположенные атомы притягиваются. Они находятся на притягательной части кривой потенциала на ветви притяжения. Если атомы входят каждый в свою молекулу, то удаленные части молекул находятся друг от друга далеко и притягиваются.

	H	C	N	O	F
$r_{\text{ков}}, \text{ Å}$	0.35	0.77(sp ³) 0.70(арен.) 0.67(sp ²) 0.60(sp)	0.71(sp ³) 0.65(sp ²) 0.55(sp)	0.65(sp ³) 0.55(sp ²)	0.70
$R_{\text{вдв}}, \text{ Å}$	1.15	1.7	1.5	1.4	1.35
$r_{\text{ков}}, \text{ Å}$		Si	P	S	Cl
	1.2	1.30	1.30	1.02	0.98
$R_{\text{вдв}}, \text{ Å}$			1.9	1.85	1.8

Рисунок. 14.2. Ковалентные и ван-дер-ваальсовые радиусы главных элементов-органогенов.

Чтобы соседние молекулы в кристалле стояли на месте, наиболее сближенные атомы соседних молекул должны друг от друга отталкиваться. Поэтому ван-дер-ваальсовые радиусы отвечают расстояниям, находящимся ближе, чем минимум потенциала ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов отвечают стерическому отталкиванию соседних молекул. Отталкивание компенсируется ван-дер-ваальсовым притяжением удаленных частей молекул. Молекулы в органической

кристаллохимии изображают картинками, взятыми из работ по рентгеноструктурному исследованию, или проводят вокруг каждого атома сферу ван-дер-ваальсова радиуса в масштабе и получаются трехмерные фигуры. В программе Gaussian по квантово-химическим расчетом для улучшения продаж этой программы сделан дружественный интерфейс: каждый раз программа выбрасывает цитату какого-нибудь великого ученого, и там среди прочих есть цитата Китайгородского: «У молекулы есть тело». Сам Китайгородский считал это одним из своих основных достижений в области кристаллохимии.

Ван-дер-Ваальсовы кристаллы и упаковка выступ-к-впадине

- Плотная упаковка молекул: низкосимметричных «тел», ограниченных ван-дер-ваальсовыми сферами атомов
- коэффициент упаковки молекул в кристалле $k = 0.65 - 0.80$ (в ГЦК и ГПУ $k=0.74$)
- молекулярное координационное число (МКЧ): число соседних молекул, образующих невалентные контакты с данной молекулой; МКЧ = 10 – 14.
- «Удельные» теплоты сублимации 5 – 10 кДж/(г-атом С)

Если набрать кристалл из молекул, представляющих собой вдавленные друг в друга фрагменты ван-дер-ваальсовых сфер, то окажется, что коэффициент упаковки таких молекул может быть даже больше, чем коэффициент плотнейшей упаковки шаров. Если посчитать, со сколькими соседними молекулами каждая из молекул образует контакты на расстояниях порядка суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, то получится большое число: 12, может быть 14, реже 10. То есть плотнейшая упаковка низкомолекулярных тел по этому признаку напоминает плотнейшие шаровые упаковки. Число таких молекул, которые образуют контакт, называется молекулярным координационным числом (МКЧ). А если посчитать теплоты сублимации органических кристаллов и пересчитать в расчет на один грамм атома углерода, то окажется, что они подозрительно близки друг другу. То есть все ван-дер-ваальсовые кристаллы органических соединений можно условно назвать возмущенной упаковкой ван-дер-ваальсовых сфер. Возмущенные в том смысле, что, во-первых, эти сферы вдавлены друг друга для атомов в одной молекуле, а во-вторых, эти сферы разные и там действуют факторы, которые в модели ван-дер-ваальсовых взаимодействий просто не учитываются, например, электростатика. В органической кристаллохимии принцип «выступ к впадине» выдерживается очень строго.

Упаковка низкосимметричных тел, уплотняющие и разрыхляющие элементы симметрии

Чтобы исследовать, к чему приводят плотная упаковка низкосимметричных тел, Китайгородский вырезал модельки из картона и раскладывал их на столе. Такие модели

показали, что низкосимметричные фигуры хорошо упаковываются, если пространственная группа кристалла, в который упаковываются такие молекулы, не содержит закрытых элементов симметрии, кроме центров инверсий. Центры инверсии с плотной упаковкой комбинируются хорошо. А вот, например, плоскости, линии отражений комбинируются с ней уже достаточно нехорошо. Представим пространственную группу P_{mmm} , (это пространство кристалла нарезано на прямоугольные параллелепипеды). Плотно упаковываться в такой группе могут только молекулы, которые сами по форме напоминают кирпич, а таких молекул в органической химии немного.

Принцип плотной упаковки низкосимметрических тел приводит к отбору элементов симметрии. Этот принцип хорошо согласуется с трансляционными элементами, центрами инверсии и открытыми элементами симметрии, и значительно хуже закрытыми элементами симметрии (тем более с их комбинациями). Во времена Китайгородского был предложен термин запрещенные и разрешенные пространственные группы. С тех пор оказалось, что запрещенных пространственных групп нет: есть очень распространенные и менее распространенные. Но распределение структур по пространственным группам в органике крайне неравномерно.

$P2_1/c$ охватывает более трети всех структур, депонированных в кембриджском банке. Следующая: триклинная сингония $P\bar{1}$ и еще три группы низкосимметричных. Вместе они занимают почти 80% всех органических структур. Таким образом, первое следствие принципа плотной упаковки низкосимметричных молекул это разная распространенность пространственных групп. В группах $P2_12_12_1$ и $P2_1$ могут кристаллизоваться оптические изомеры.

Упаковка высокосимметричных молекул

Из того, что главное в органической кристаллохимии – это ван-дер-ваальсовы упаковки, следует, что ван-дер-ваальсова форма молекул будет сильно влиять на структуру и свойства кристаллов. Если молекула близка по форме к сфере, то структуры будут напоминать известные нам структуры из неорганической кристаллохимии. Когда мы проходили гидриды, мы проходили и метан. Мы знаем, что вблизи точки плавления кристаллического метана он существует в виде ротационной фазы, в которой молекула свободно переходит из одной ориентации в другую, и центры молекул располагаются в кристалле по ГЦК мотиву (кубической плотнейшей упаковки). Такие фазы называются мезофазами или ротационными или пластическими фазами (пластическими, потому что у них низкая твердость, и они легко деформируются). Трансляционные симметрии, то есть дальний порядок, в таких фазах только в положении центров молекул, а атомы, можно сказать, размазаны в пространстве.

Другие высокосимметричные молекулы и даже упорядоченные также могут располагаться по мотивам, которые нам известны из неорганической кристаллохимии. Молекула адамантана ($C_{10}H_{16}$) имеет тетраэдрическую симметрию, и в кристалле центры молекул образуют ГЦК мотив. Если в этой молекуле заменить фрагменты CH на атомы азота, то получится уротропин ($C_6N_4H_{16}$). Молекулы уротропина имеют примерно ту же самую ван-дер-ваальсову форму, и в кристалле их центры расположены по ОЦК мотиву. Тот и другой кристаллы кубические (Рисунок. 14.3). То есть высокосимметричные молекулы действительно могут образовывать кристаллы, которые напоминают что-то известное нам из упаковки шаров. Такие кристаллы достаточно легко возгоняются, не плавясь (если молекул очень высокосимметричны), и бывают склонны к переходу в ротационные фазы.

Адамантан ($CH_2)_6(CH)_4$
 $a=9.43 \text{ \AA}$, F $\bar{4}3m$, Z=4
«ГЦК»

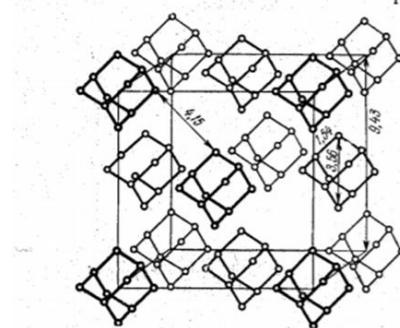


Рис. 1.6. Кристаллическая структура адамантана.
Атомы H не показаны.

Уротропин ($CH_2)_6N_4$
 $a=7.02 \text{ \AA}$, I $\bar{4}3m$, Z=2
«ОЦК»

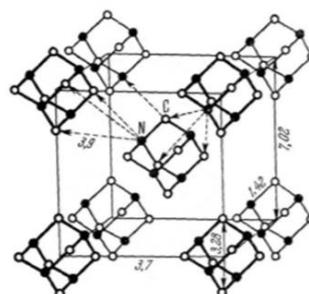
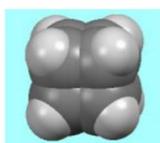


Рис. 1.14. Кристаллическая структура гексаметиленететрамина.
Атомы H не показаны.

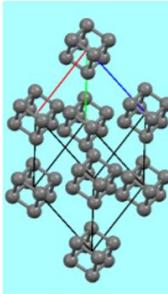
Рисунок. 14.3. Высокосимметричные молекулы, чьи кристаллы склонны к переходам в ротационные фазы и при $p = 1$ бар могут возгоняться, не плавясь.

Еще пример это кубан (Рисунок. 14.4) – молекула в форме куба. Атомы углерода расположены в вершинах куба и соединены одинарными связями. В кристалле кубана центры этих молекул располагаются также, как атомы в структуре α -ртути. Если два фрагмента кубана (C_8H_7) соединить, то будет бискубиль, который ван-дер-вальсовой формой напоминает двухатомную молекулу, и в строении его кристаллов тоже можно выделить хлороподобный мотив. Но этот принцип выдерживается не очень строго. Если вы у молекулы возникают явно существующие впадины, то принцип плотнейшей упаковки «выступ к впадине» начинает нарушать высокую симметрию. Например, гексахлорбензол – очень красивая молекула-подсолнух. Кристалл у нее моноклинный, потому что соседние молекулы немного смещаются друг относительно друга, чтобы атом оказался над углублением из двух атомов соседней молекулы, чтобы происходила именно упаковка «выступ к впадине».

кубан C_8H_8



$R\bar{3}, Z=1$
 $a=5.34 \text{ \AA}$,
 $\alpha=72.25^\circ$
мотив Hg



бискубил $C_8H_7-C_8H_7$

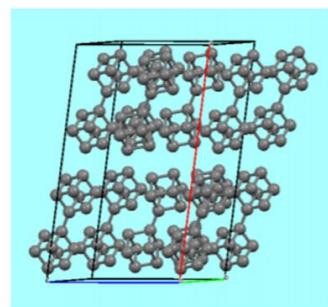
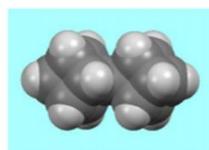


Рисунок. 14.4. Кубан и бискубил.

Ротационные фазы, жидкые кристаллы

Как расположены эти молекулы друг относительно друга в сечении, перпендикулярном осям молекул, показано на рисунке.

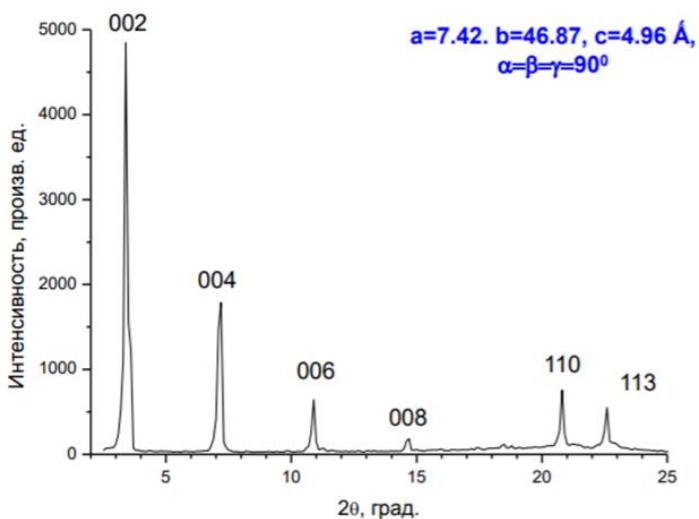


Рисунок. 14.5. Дифрактограмма ротационной фазы $n-C_{17}H_{36}$ ($< 22^\circ C$).

При приближении температуры плавления подобные кристаллические парафины могут также переходить в ротационную фазу особого вида, когда цепочка вращается вокруг своей оси (то есть атомы углерода и водорода тоже не находятся на месте), а дальний порядок только в расположении осей этих молекул друг относительно друга. Такие ротационные фазы дают дифракционную картину более бедную, чем упорядоченные монокристаллы. На этой дифракционной картине (Рисунок. 14.5) видны

отражения, которые определяются упорядоченным расположением осей молекул. Это вот ротационная фаза гептодекана.

Другой тип фаз с частичной упорядоченностью – это жидкие кристаллы. И то, и другое называется мезофазы. «Мезо» означает между. Эта фаза по степени упорядоченности находится между жидкостью и реальным кристаллом (то есть дальний порядок существует частично). Для ротационных фаз дальний порядок существует в расположении центров молекул; для жидких кристаллов дальний порядок в ориентации молекул. Для того чтобы у молекулы была ориентация, она должна быть вытянутой, но не такой правильной, как предельные углеводороды с трансойндной цепочкой.

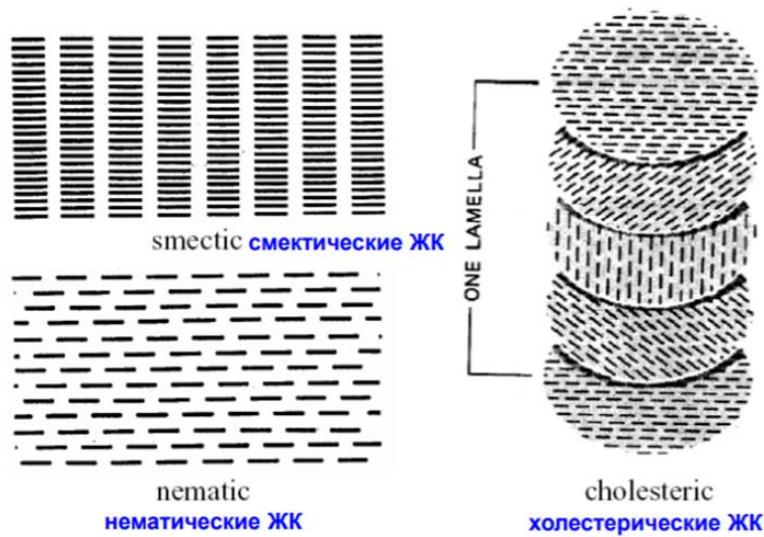


Рисунок. 14.6. Жидкие кристаллы – другой тип мезофазы.

Существуют:

- смектические жидкие кристаллы,
- нематические жидкие кристаллы,
- холестерические жидкие кристаллы (сорт смектических кристаллов, когда существуют слои из молекул, ориентированных в одну сторону, и соседние слои несколько повёрнуты друг относительно друга).

Для того, чтобы образовывать такие кристаллы, предшественники жидкокристаллической фазы или мезогенные кристаллы обычно имеют такую форму: ароматическое или гетероядро из нескольких бензольных циклов (очень часто дифенильный остаток) и углеводородный хвост. Это менее правильная форма, чем просто у линейных предельных углеводородов, но именно эта форма обеспечивает переход из кристалла сначала в техническую в нематическую фазу, а далее в изотропную жидкость, где порядок в ориентации молекул теряется.

Упаковка уплощенных молекул: бензол и его производные

Что будет, если молекула не удлиненная, а уплощенная? Чтобы описать молекулу в целом, нужно представить молекулы бензола их ван-дер-ваальсовыми поверхностями. Тогда видно, что элементарная ячейка решетки орторомбическая, центры бензольных циклов расположены в вершинах и в центрах граней (это как бы гранецентрированный мотив, только молекулы уплощенные). Кроме того, молекулы не круглые. Средняя плоскость молекулы проходит перпендикулярно плоскостям двух соседних молекул. Подобные взаимно перпендикулярные молекулы укладываются в слой, который называется в русскоязычной кристаллографической литературе паркетным слоем.

Симметрия бензола высокая, молекулярная в кристалле почти не проявляется: молекулы бензола в кристалле расположены в центрах инверсии. То есть только центр симметрии молекулы с собой переносит в кристалл. Если посчитать по ван-дер-ваальсовым потенциалам энергию упаковки (то есть энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул в кристалле), окажется, что 2/3 этой энергии сосредоточены в паркетных слоях и только 1/3 это не слоевые взаимодействия. Таким образом, ван-дер-ваальсова форма молекул сама по себе может приводить к образованию мотивов (в данном случае, паркетный мотив).

Если мы присоединяем к бензолу заместитель, который будет разрушать достаточно плотную паркетную упаковку, уменьшится температура плавления. Температура плавления бензола 278 К (это 5°C), а толуол плавится при –100°C. У пары циклогексан-метилциклогексан разница еще больше. Заместитель, добавленный к уплощенной молекуле, настолько мешает плотнейшей упаковке таких молекулярных тел, что сразу происходит провал. Величина отклонения (величина дестабилизации при понижении температуры плавления) пропорциональна размерам присоединенного заместителя.

Нафталин – это уплощенная молекула, но менее симметричная, чем бензол. Это та самая структура, которую Китайгородский называл NaCl органической кристаллохимии. Здесь тоже есть паркетные слои, но в этих слоях плоскости молекул располагаются не перпендикулярно, а под углом. Такая упаковка также называется паркетной, а в англоязычной литературе для нее есть специальный термин «рыбья кость» (herringbone, herring это селедка). Примерно также расположены плоскости соседних молекул в кристаллической структуре антрацена. И вообще для уплощенных молекул паркетная упаковка весьма распространена.

Упаковка упорядоченных симметрически независимых молекул. Контактные конформеры

Молекула сложной формы может иметь, например, конформационно лабильный фрагмент. Нам встречалась такая вещь, как число формульных единиц: например, бензол

C_6H_6 , его группа, $z=4$. Кратность общего положения в группе P_{bca} 8. Примитивная решетка это умножение на единицу, остальная часть формулы дает класс mmm (мы заменяем открытые элементы симметрии закрытыми), порядок группы mmm 8. Таким образом, получается, что молекулы лежат в частных позициях в центрах инверсии. Но может быть и наоборот: например, группа P_{21}/c и $z=8$. Это пример того, когда число формульных единиц больше, чем кратность общего положения. И в этом случае в кристалле в элементарные ячейке присутствуют симметрически независимые молекулы. Пример из неорганики: в группе P_{21}/c и $z=6$ кристаллизуется моноклинная сера. Там две симметрически независимые молекулы: одна находится в общем положении, а другая в частной позиции в центрах инверсия и разупорядочена этими центрами по двум положениям.

Упорядоченные симметрически независимые молекулы могут иметь разные конформации. Такое явление называется контактной конформерий. На самом деле это общее явление для достаточно сложных неорганических структур, солей.

Два одинаковых по составу фрагмента: две нитрогруппы в двух симметрически независимых молекулах развернуты по-разному. Если посчитать разницу в энергии в таком положении современными средствами, окажется, что разницы энергии таких контактных конформеров порядка того, что называют силами упаковки или энергией кристаллической упаковки. То есть, если разница в конформационном состоянии соседних молекул в кристалле меньше, чем энергии кристаллической упаковки, молекулы в кристалле могут существовать в разных конформациях.

Кристаллы оптических изомеров

Хиральные молекулы – это такие, у которых нет несобственных вращений. Хиральная фигура существует в виде правой и левой форм, которые нельзя совместить в трёхмерном пространстве. Кристаллы, которые состоят из чистых оптических изомеров (то есть построены из хиральных молекул), не могут иметь несобственных вращений (то есть центров инверсии, осей 4 с чертой и плоскостей симметрии, в том числе плоскостей скользящего отражения, потому что плоскость скользящего отражения переводит два хиральных антипода друг к другу только со сдвигом). Это позволяет нам подразделять пространственные группы на хиральные и нехиральные. Нехиральные пространственные группы будут характерны для кристаллических рацематов, а хиральные в принципе приспособлены для кристаллизации оптически активных соединений, но это требование менее жесткое.

В триклинной сингонии есть всего-навсего две пространственные группы: $\bar{P}1$ и $P1$. $\bar{P}1$ для кристаллизации оптически-активных соединений не пригодна, в ней есть центр инверсии. $P1$ пригодны, то есть чистые оптические триклинные изомеры будут кристаллизоваться только в ней. Но это не означает, что в этой группе не могут

кристаллизоваться рацематы, потому что в кристалле могут существовать симметрически независимые молекулы левой и правой формы. Более того, если по форме ван-дер-вальсовой поверхности левые и правые изомеры близки, они способны замещать друг друга. И тогда может получиться, например, кристалл в группе $P1 z=2$, в котором будет 65 % левого и 35 % правого изомера. Такие кристаллы называются крипторацематами (скрытые рацематы), потому что такой кристалл будет как-то вращать плоскость поляризации. Но возможно и строгое соотношение правой и левой форм (50% и 50%), и тогда это будет рацемический кристалл, несмотря на то что его пространственные группы хиральны.

В моноклинной сингонии 13 пространственных групп, но оптические изомеры могут кристаллизоваться только в трех из них: $P2$, $P2_1$ или $C2$. В $P2_1$ оси только винтовые, в $P2$ только поворотные, а в $C2$ поворотные и винтовые. При этом группа $P2_1$ предпочтительней для плотной упаковки низкосимметричных тел (это установил Китайгородский): закрытый элемент симметрии хуже согласуются с этим принципом. А рацематы обычно в центросимметрических группах, но эти 3 группы для них тоже не запрещены.

Кристалл может принадлежать к хиральной пространственной группе, то есть не содержать несобственных вращений, но при этом быть построенным из нехиральных молекул. Представим такой модельный кристалл: в группе $P2$ линейная молекула AB (у нее бесконечно много плоскостей симметрии) лежит на оси второго порядка. Подействовав трансляциями, мы получим молекулы на всех боковых ребрах ячейки. И вот если теперь эту элементарную ячейку отразить в зеркале и повернуть, то будет наглядно видно, что эти две элементарные ячейки не совпадают (это левая и правая форма кристаллических структур, составленных из нехиральных молекул).

Влияние электростатических взаимодействий на органические кристаллы

Электростатические взаимодействия могут дестабилизировать конденсированную фазу. На рисунке 14.7 показаны температуры кипения жидкостей (не кристаллов) разных замещенных бензолов: метил, хлор- и бромзамещенных. Видно, что с увеличением молекулярной массы температура кипения повышается. А у фторзамещенных бензолов она не растет с увеличением молекулярной массы. То есть, чем больше торчит наружу молекулы отрицательно поляризованных атомов фтора, тем ниже температура кипения. Молекулы начинают друг друга расталкивать; жидкая фаза дестабилизируется. К кристаллам это тоже относится, просто там график будет не такой красивый (более изломанный).

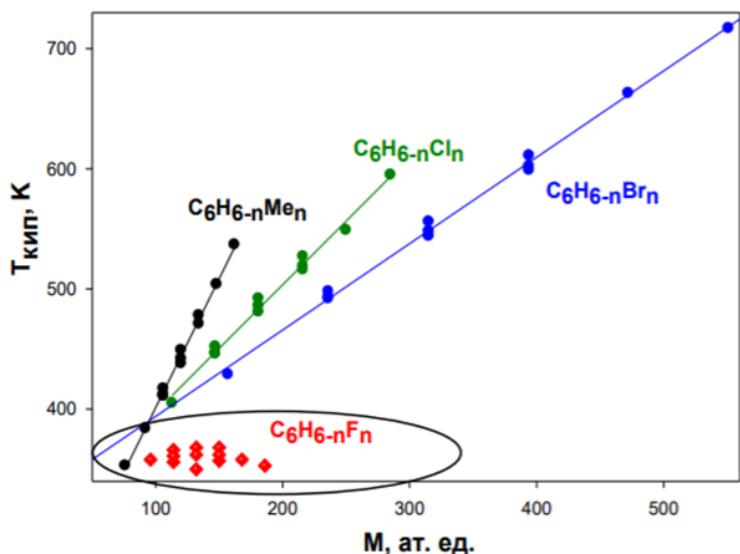


Рисунок. 14.7. Кулоновская дестабилизация конденсированной фазы: $T_{\text{кип}}$ замещенных бензолов $C_6H_{6-n}X_n$.

Но бензол и гексофторбензол плавятся при одной и той же температуре (чуть ниже 0°C). Гексофторбензол по виду весьма напоминает бензол. Если эти две прозрачные жидкости слить в пропорции примерно 1:1, полученная смесь замерзнет. Образуется как бы молекулярный комплекс с температурой плавления выше комнатной. Когда на это обратили внимание и задумались, чем же могут направляться такие взаимодействия молекул в смешанной фазе, то вспомнили, что и у гексофторбензола, и у бензола дипольные моменты равны нулю. И тогда ухватились за то, что у них квадрупольный момент не равен нулю. Физики сразу говорили, что по порядку величины квадрупольные моменты никак не могут привести к повышению температуры плавления на 20°C.

Кристаллы донорно-акцепторных молекулярных комплексов

Сходным образом располагаются плоские молекулы в смешанных кристаллах комплексов с переносом заряда (или донорно-акцепторных комплексов). Получение таких комплексов тоже выглядит достаточно эффектно. Мы берем два бесцветных или слабоокрашенных вещества, растворяем и то, и другое в органической среде и выращиваем смешанный кристалл. Этот смешанный кристалл оказывается темноокрашенным. Дифенил более донорная молекула по сравнению с тетрацианбензолом, потому что здесь есть электроноакцепторные заместители (они будут поляризованы отрицательно). И в кристалле такие молекулы будут стремиться образовывать стопки из чередующихся доноров и акцепторов. Механизм появления окраски состоит в том, что, когда фотон видимого света попадает на донорную молекулу, он может выбивать из нее электрон, превращая её в катион-радикал. И этот электрон

будет захватываться соседней акцепторной молекулой, получится пара катион-радикал-анион-радикал. Дальше со временем происходит релаксация этой пары, но релаксация темновая (без выделения фотонов). Таким образом, главный результат: фотон поглощается подобными средами, и отсюда возникает темная окраска. Это называется комплекс переноса заряда (КПЗ), а в англоязычной литературе charge transfer complex (CTC).

В качестве донорных компонентов довольно часто используются разные производные тетратиафульвалена (TTF). А акцепторных молекул достаточно много: тетрацианхинодиметан (TCNQ) или тетрацианэтилен (TCNE). Это также могут быть фторзамещенные молекулы. Такие компоненты также образуют смешанные кристаллы, в которых стопки донорных и акцепторных молекул существуют раздельно. В этом случае электрон, выбитый фотоном видимого света из донорной молекулы, может попасть на акцепторную стопку, и тогда в кристалле существуют стопки из донорных молекул, в которых часть молекул ионизированы (представляют собой катион-радикалы), и акцепторных молекул (часть из которых анион-радикалы).

Мотивы упаковки уплощенных молекул в кристаллах

Какие существуют мотивы упаковки уплощенных молекул в кристалле:

- идеальный паркетный мотив (как в бензоле), когда плоскости молекул перпендикулярны плоскости слоя, и соседние молекулы расположены взаимно перпендикулярно
- искаженный паркетный массив или рыбы кости: в большинстве структур с паркетом он именно так и выглядит (пример нафталин)
- наклонные стопки: это тоже наиболее общий случай, когда плоские молекулы расположены одна под другой, но не перпендикулярно оси стопки, а наклонно; от искаженного паркета это отличается некоторым раздвиганием фрагментов (если стопки образованы разными компонентами смешанных кристаллов, то так устроены ион-радикальные соли)
- параллельные стопки: наиболее идеальный случай (если стопки образованы в смешанном кристалле молекулами донорно-акцепторных соединений, то это стандартное строение комплекса с переносом заряда)

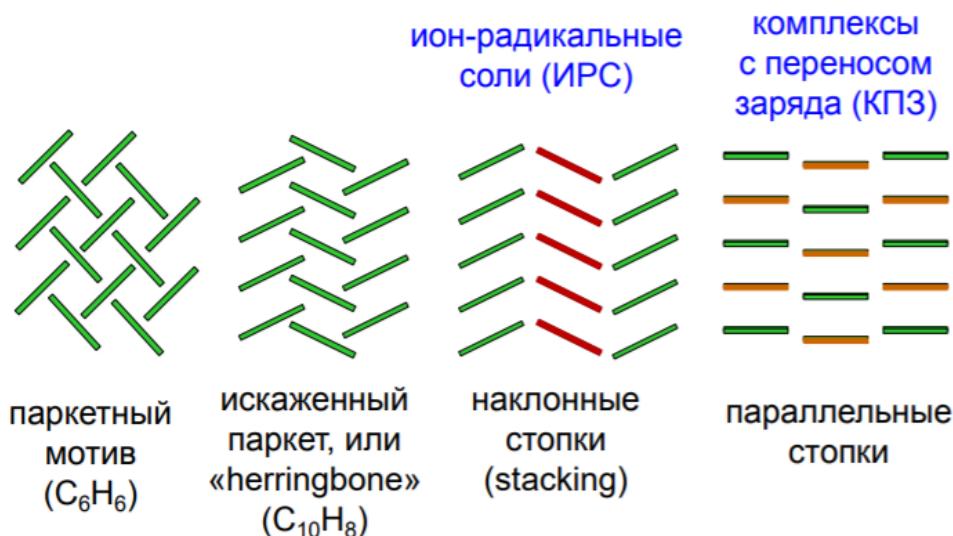


Рисунок. 14.8. Мотивы упаковки уплощенных молекул в кристалле (средние
плоскости молекул перпендикулярны плоскости экрана)

Водородные связи в органических кристаллах

Следующий класс электростатических взаимодействий — это водородная связь. На рисунке 14.9 в символическом виде показан фрагмент двух соседних молекул, соединенных водородной связью. X и Y это акцепторные электроотрицательные атомы. Атом X связан с атомом водорода. Водород поляризован положительно, ориентирован на соседний отрицательный поляризованный атом. Это называется водородная связь. В старых учебниках можно прочесть, что сильная водородная связь включает серьезный вклад ковалентного взаимодействия. Сейчас научились воспроизводить структуры и энергии кристаллов только с учетом электростатических взаимодействий (просто подобрали силовое поле). Родовой признак водородной связи таков: расстояние между атомами X и Y, соединенных электростатически через водород, порядка суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов X и Y. Водород как бы тонет в ван-дер-ваальсовой сфере атома X.

Если X и Y это кислороды, то существуют геометрические критерии сильной и слабой водородной связи. Сильная водородная связь: это если между атомами кислорода (именно кислорода) расстояние порядка 2,6 Å или меньше. Такая водородная связь имеет энергию уже действительно порядка энергии слабой химической связи, и такая водородная связь линейна. То есть второй геометрический параметр: угол XHY. Он близок к 180°. Слабая водородная связь нелинейна. Расстояние между атомами кислорода (здесь может быть кислород-азот или азот-азот) больше, чем 2,8 Å. Промежуточный уровень: средняя водородная связь. Слабая водородная связь по энергии в несколько раз превосходит энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия. Расстояние кислород-кислород в кристаллических водных льдах атмосферного давления

чему $2,75 \text{ \AA}$. Получается, что в кристаллическом водном льде водородная связь близка к слабой, но это водородная связь средней силы.

В структуре аминоуксусной кислоты видим водородную связь кислород-азот, но у этого азота водородов не два, а три. То есть кристалле эти молекулы, как и молекулы многих аминокислот, существуют в цвиттер-ионной форме. И тогда водородная связь еще усиlena за счет электростатического притяжения.

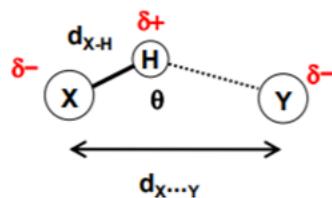


Рисунок. 14.9. Водородная связь.

Водородная связь достаточно сильная, потому что она подкреплена электростатическим притяжением. На таких водородных связях могут возникать мотивы. Простейший мотив это димеры кислот. В глицине за счет водородных связей возникают слои. У глицина есть несколько полиморфных модификаций.

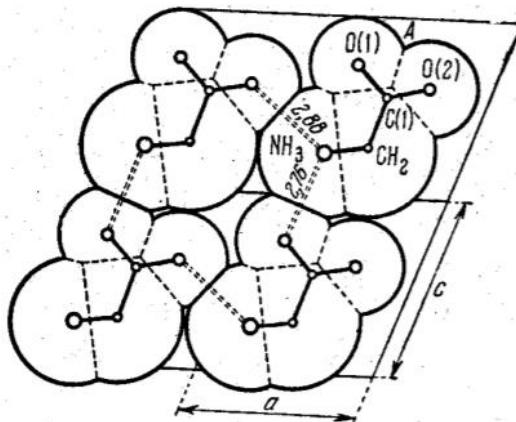


Рисунок. 14.10. Упаковка цвиттер-ионов в α -глицине: «голова к хвосту».

В γ -глицине цепи, построенные на водородных связях, закручены вокруг винтовых осей подобно тому, как есть закрученные цепочечные мотивы в α -селене или в киновари. То есть при возникновении водородных связей в кристалле эти связи могут участвовать в образовании мотивов.

Водородные связи локализованы. В кристаллических водных льдах у каждой молекулы воды 4 соседние молекулы. Молекулярное координационное число 4. В неполярной органике молекулярное координационное число 12-14. Соответственно, кристаллы с водородными связями несколько парадоксально отличаются от кристаллов без водородных связей. С одной стороны, в них более рыхлая упаковка молекул. Молекулярное координационное число и коэффициент упаковки ниже, чем в

кристаллическом бензоле или кристаллическом нафталине. А с другой стороны, водородные связи сильнее дисперсионных взаимодействий, и значит температура плавления кристаллов выше. Это можно видеть, сравнивая температуры плавления кристаллов, построенных из молекул с близкими массами: например, толуола и фенола. Фенол плавится выше комнатной температуры. Аланин, существующий в кристалле в цвиттер-ионной форме, плавится при 300°C с разложением. Такова сила электростатических взаимодействий.

Микросегрегация дисперсионных взаимодействий

Упаковка «выступ к впадине» искажена; возникают цепи (как в структуре кристаллического этанола), слои (как в структуре ацетата натрия). В кристалле будут гидрофобные области торчащих друг другу метильных заместителей и области, где действуют электростатические взаимодействия притяжения катионов натрия к анионной части молекул. В знаменитом органическом сегнетоэлектрике бифталате калия можем видеть, как существуют области контактов углеводородных фрагментов и области контактов катионов и карбоксилатных групп.

Для структур, составленных из достаточно больших молекул, характерна микросегрегация по принципу «подобные к подобным». Пример микросегрегации это образование мицелл (гидрофобное взаимодействие). В капельках жира молекулы мыла, содержащие длинные углеводородные хвосты, и ионизированный карбоксилат-анионный фрагмент ориентируются полярными частями наружу, а неполярными хвостами внутрь органической фазы. Микросегрегация существует в большом числе кристаллов, составленных из молекул с атомами разной природы. Пример такой микросегрегации на модели: тетрахлорбензохинон. Хинон это значит две карбонильных группы. Подобные взаимодействия наблюдаются в кристаллических структурах очень многих галогензамещенных органических соединений. Их называли хлорофобными, фторофобными взаимодействиями (галогенофобными). Но, например, в структурах серосодержащих соединений также предпочтительно образуются контакты между атомами серы. Это значит, что слабые дисперсионные взаимодействия между атомами разных элементов оказываются не аддитивными. Эти взаимодействия весьма слабые, но они оказываются устроены более сложно, чем это заложено в тех простых модельных потенциалах, которыми мы оперируем.

Закономерности неорганической кристаллохимии в органической

В неорганической химии распространено такое явление, как изоморфизм. Среди органических соединений тоже можно найти однотипные соединения, образующие кристаллы с близкими параметрами ячейки одной пространственной группы, то есть изоструктурные. Но когда мы проходили рентгеноструктурный анализ, там приводился

пример двух совершенно не изоструктурных соединений, у которых близкие параметры элементарной ячейки. То есть из-за того, что органические молекулы многотомны, близость параметров элементарной ячейки вовсе не означает, что это соединение изоструктурно.

Кроме изоморфизма есть изоморфные замещения. В органической кристаллохимии естественно было бы ожидать, что молекулы, имеющие близкую ван-дер-ваальсову форму, будут друг друга изоморфно замещать в кристалле. Для таких компонентов, как толан и дифенилртуть, близкой ван-дер-ваальсовой формы существуют области изоморфного замещения на фазовой диаграмме, но эта область очень узкая. В то же время молекулы, например, омега-дикарбоновых кислот с существенно разным числом атомов углерода в цепочке между ними образуют неограниченные твердые растворы замещения. Природа выходит из положения разупорядоченностью: более короткие молекулы занимают то же самое пространство, что и длинные, но только они в этом пространстве болтаются. Точно также обстоят дела с омега-дигалогензамещенными производными. И получается, что в органической кристаллохимии вместо изоморфного замещения действует другой принцип «подобное к подобному».

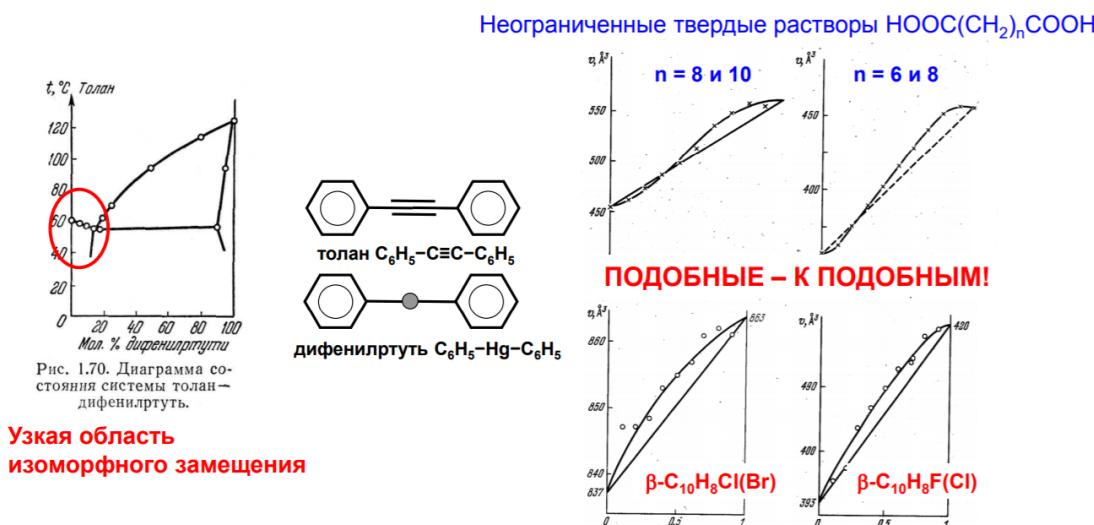


Рисунок. 14.11. Смешанные кристаллы: «изоморфное замещение» при подобии ван-дер-ваальсовой формы и близости размеров молекул.

Кроме твердых растворов замещения в неорганике есть твердые растворы внедрения, и формальным аналогом являются сольваты (как, например, сольват фуллерена с мета-дибромбензолом). Фуллереновые сферы образуют аналог простой кубической матрицы, а молекулы растворителя расположены в каналах. Только разница в том, что сольватов в органической химии очень много, и количество растворителя может варьироваться от небольшого числа гостевых молекул до большого числа молекул, которые сами по себе начинают образовывать матрицу.

На рисунке 14.12 триклинная модификация пара-дихлорбензола сплошных линиях. В моноклинной модификации похожие слои, но молекулы в соседних слоях ориентированы по-другому. То есть это как бы изомерные упаковки молекул. Полиморфизм очень распространен в органической кристаллохимии, однако не настолько распространен, как считают люди, занимающиеся расчетами органических кристаллов.

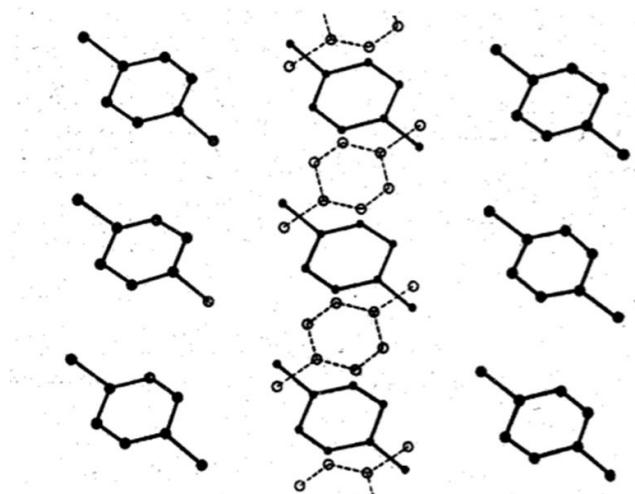


Рисунок. 14.12. Полиморфизм органических кристаллов: «изомерные» упаковки молекул.

Всеобщим явлением является образование смешанных кристаллов. Один из примеров смешанных кристаллов, когда в кристалле наблюдаются фрагменты упаковки компонентов. Повторяющиеся части таких кристаллических структур смешанных кристаллов имеют собственное название в органической кристаллохимии: супрамолекулярные синтоны. Важно, что во многих смешанных кристаллах из разных соединений, но относящихся к одним и тем же классам, существуют близкие расположения разных молекул. Это и называется супрамолекулярным синтоном.

Примеры смешанных кристаллов: гексаазавюрцитан и октаген. Это два очень сильно взрывчатых вещества, которые по отдельности не очень безопасны в хранении. Смешанный кристалл 1:1, сохраняя все полезные взрывчатые качества, гораздо более безопасен.

Образование смешанных кристаллов включает много частных случаев:

- симметрически независимые молекулы
- контактные конформеры
- рацемические твёрдые растворы
- клатратные комплексы.

Лекция 15. Координационная кристаллохимия

Банки дифракционных данных

По органическим и координационным соединениям и по неорганике важный вопрос это банки дифракционных данных. Банк дифракционных данных – это компьютерная база данных, в которой хранится информация о кристаллических структурах. Важнейших банков кристаллических структур всего 3. Наиболее крупный и чаще всего используемый банк это Кембриджский. Кембриджский банк был организован в 1965 году.

Каждый банк структурных данных содержит кристаллографические параметры веществ и их координаты атомов ячейки; программы, которые позволяют по таблице координат рассчитать структуру и параметры; программу поиска данных и программы статистической обработки.



Рисунок. 15.1. Устройство банка структурных данных

Кембриджский доступен для работающих в МГУ. Если вы в лаборатории хотите воспользоваться этим ресурсом, вам можно бесплатно его загрузить, поскольку за лицензию для всего МГУ государство уже заплатило.

Координационные и металлоорганические соединения

Лайнус Полинг внес очень большой вклад и в кристаллохимию, и в структурную химию, и в теоретическую квантовую химию, и в структурную биологию. Очень много из того, что он сделал, используется сейчас для описания строения координационных соединений.

Координационные соединения – это комплексы металлов, координированных лигандами. Лиганды могут быть разные: например, молекулы аммиака или молекулы воды: а могут нести органические заместители: например, фосфиновый лиганд. Все структуры, которые содержат органические фрагменты, попадают в кембриджский банк (в том числе структуры координационных соединений, если у них есть органические фрагменты).

Существуют металлоорганические и элементоорганические элементы. Это элементы, в которых есть прямые связи металл-углерод или элемент-углерод. В нынешней англоязычной литературе metal-organic означает соединения, в которых есть атом металла и какой-то органический фрагмент, не обязательно связанный с атомом металла через углерод. Чаще всего так называют разные соли органических кислот с катионами металла. А то, что в нашей литературе называется металлоорганическими соединениями, по-английски будет organometallic.

Если в координационных соединениях металл находится в оболочке из лигандов и внешняя часть этой оболочки органические заместители, то в кристаллохимии координационных соединений проявляется большое сходство с органической кристаллохимией.

Координационные соединения: аналогии с органической кристаллохимией:

1. Островные мотивы из низкосимметричных молекул или ионов; упаковка «выступ к впадине». Сильная взаимосвязь структуры молекул (комплексных ионов) и кристаллов.
2. Низшие сингонии; типичные и «запрещенные» группы (симметрия координационных соединений с разными лигандами невысока)
3. Слабые межмолекулярные взаимодействия:
 - a. дисперсионные (ван-дер-ваальсовы)
 - b. ван-дер-ваальсовы + электростатические
 - c. ван-дер-ваальсовы взаимодействия + Н-связи
 - d. дополнительное («вторичное») связывание $M \cdots X$
4. Пространственное разделение полярных и неполярных взаимодействий.

Кристаллический ферроцен – пример органического кристалла. Атом железа представляет собой двухзарядный катион, но он почти полностью экранирован циклопентадиенильными лигандами. Упаковка таких молекул совершенно типична для органических кристаллов.

Образование твердых растворов замещения

В кристаллохимии координационных соединений проявляются явления, характерные для органики: образование смешанных кристаллов и твердых растворов замещения.

Раньше широко обсуждалось явление изомерии растяжения связи. Утверждалось, что вещество молибденоксидхлорид с тремя фосфиновыми лигандами существует в виде двух изомеров: синем (концевая связь молибден-кислород имеет стандартную длину) и зелёном (концевая связь длиннее). Рисовали потенциальную кривую с двумя минимумами (Рисунок. 15.2.). Но квантовые химики выяснили, что зеленого изомера не существует. Помимо оксохлорида синего цвета у того же трисфосфинмолибдена имеется трихлорид желтого цвета с очень похожей ван-дер-вальсовой формой молекул, и эти два компонента дают смешанные кристаллы (то есть твердые растворы замещения) и наложение синего цвета на желтый дает зеленый цвет.

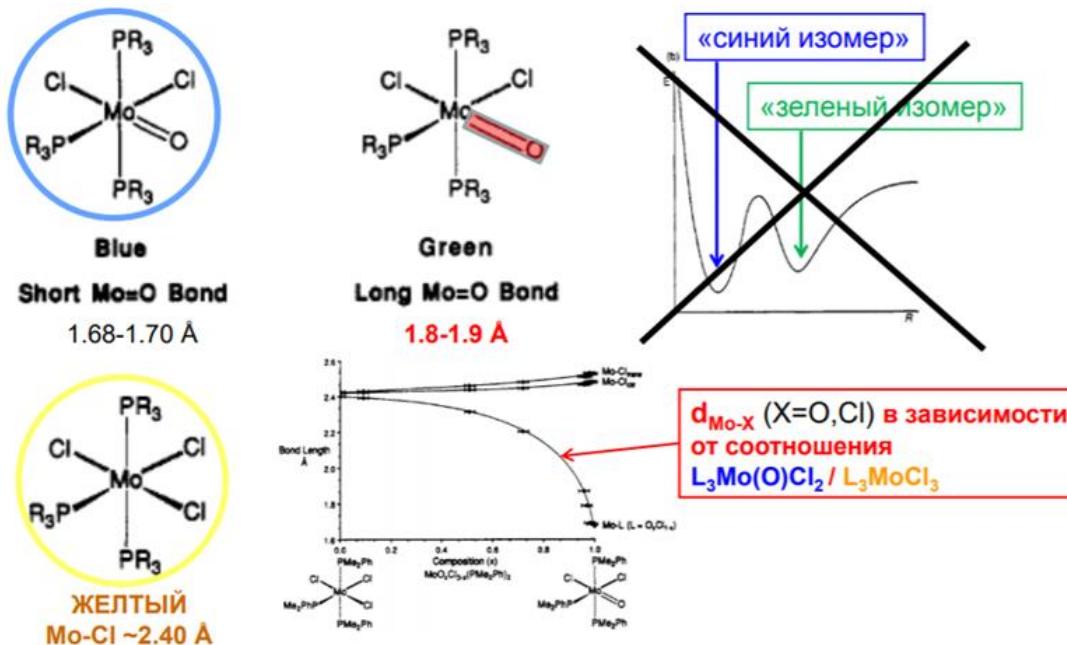


Рисунок. 15.2. Твердые растворы замещения в молекулярных кристаллах:
«изомерия растяжения связи»

Аналогии координационной кристаллохимии с неорганической

- Полярное связывание металл – лиганд, плотная «упаковка» лигандов вокруг атома М, равномерное заполнение координационной сферы, к.ч. от 2 до 12
 - Для больших к.ч. предпочтительнее коорд. полиэдры с треугольными гранями («дельтаэдры»). Различные коорд. полиэдры часто близки по энергии («структурная нежесткость»)
 - Полидентатные лиганды: конформационная гибкость, влияние на координационный полиэдр, связывание слабо координирующих ионов s-элементов

Псевдовращение в органических и координационных кристаллах

Некоторые органические вещества, особенно образующие высокосимметричные молекулы или молекулы, близкие по ван-дер-ваальсовой форме к чему-то симметричному, за несколько градусов до температуры плавления могут переходить в ротационную мезофазу. Например, метан при 20-80 К существует в виде ротационной фазы, где центры расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки.

Существует еще один необычный вид мезофазы: кристаллический пентан перед температурой плавления. Пентан может существовать в двух основных конформациях: конформации конверта (один атом выходит из плоскости в остальных четырех) и конформации твист (только три атома лежат в одной плоскости, один выступает в одну сторону, а другой в противоположную). Конформация конверта переходит в другую конформацию конверта (соседний атом отогнут в другую сторону) через конформацию твист. В кристаллическом пентане вблизи температуры плавления отогнутый атом крутится по периметру цикла. Это псевдовращение (атомы не перемещаются по окружности, но конформация непрерывно изменяется). Похожее явление наблюдается и в ряде координационных соединений. Гексахлорплатинат калия можно вывести из мотива антифлюорита. В солях гексаборат-аниона наблюдается та же геометрия, только это не координационное соединение, а кластер.

Молекула пятифтористого фосфора имеет геометрию тригональной бипирамиды, в которой вершины стереохимически неодинаковы: два атома в апикальных позициях (у них 3 соседних вершины) и три атома в экваториальных позициях (у них 4 соседних вершины). В колебательном спектре видны разные вклады связей с апикальными и экваториальными атомами. Псевдовращение по Берри - динамическая перестройка в масштабе времени ЯМР (Рисунок. 15.3.). За счет такой динамики лиганды ограниченно перемещаются вокруг центрального атома и усредняются. Пятихлористый и пятибромистый фосфор устроены иначе. Усреднение сигнала может проходить не только по мономолекулярному механизму, но и с обменом лигандами между соседними атомами.

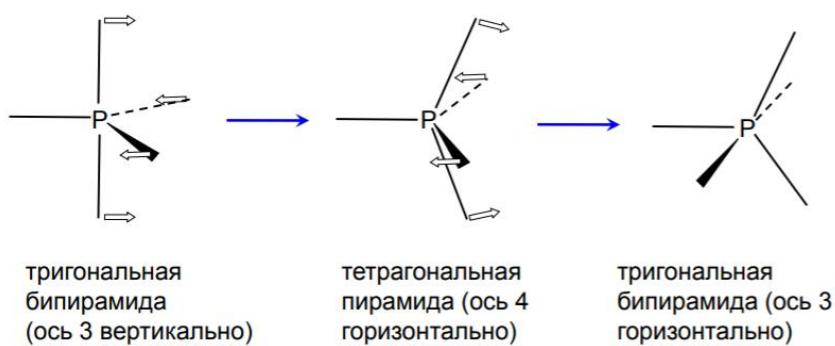


Рисунок. 15.3. Структурная нежесткость PF_5 (синглет в ЯМР ^{19}F):
псевдовращение (по) Берри.

Ковалентное связывание в координационных кристаллах

Среди прочих координационных соединений важное место занимают соли органических кислот. Если это соли с d-элементами, то карбоксильная связь лиганда с атомом металла это полярная ковалентная связь. За счет таких связей могут образовываться олигомерные молекулы или ионы, в которых остаток карбоновой кислоты выступает в роли мостикового лиганда.

Полярное ковалентное связывание лигантов, содержащих органические фрагменты, дает достаточно много классов веществ, которые по своим физическим свойствам находятся скорее ближе к органике.

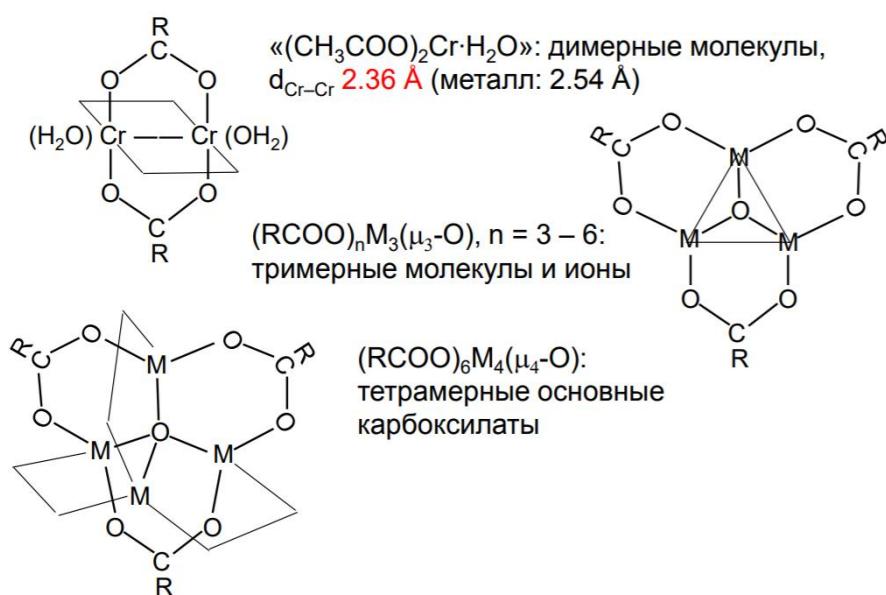


Рисунок. 15.4. Примеры веществ с ковалентным связыванием металлокарбоксилат.

Комплексы с полидентатными лигандами

Этилендиаминтетраацетат (ЭДТА). Когда такая молекула теряет водороды, возникает анион, у которого 4 координирующие карбоксилатные группы и атомы азота. 4 кислорода и 2 азота занимают вершины октаэдра. Такие лиганды образуют комплексы, в которых лиганд обволакивает центральный атом. Другой пример многоцентровой координации лигандов это металлпорфиринаты, в которых атом металла, образующий полярные ковалентные связи с атомом азота, оказывается внутри плоского цикла, и свойства этого комплекса определяются лигандами по периферии металлпорфиринатного ядра. Чем больше лиганды, чем больше в них углеводородных фрагментов, тем комплекс будет ближе по свойствам к органическим соединениям.

Этот принцип окружения атома металла органической периферией используется в получении достаточно устойчивых комплексов (краун-эфиров). Краун-эфиры – это продукты конденсации этиленгликоля; олигомерные молекулы. В центре макроцикла есть место, куда может входить атом металла, и он будет координироваться донорными атомами кислорода. Так как таких атомов много, то даже слабая координация позволяет получить весьма устойчивые комплексы, в том числе с металлами, которые неохотно образуют координационные соединения (s-элементы). Геометрия координационного окружения таких металлов вызваны не каким-то особым видом связывания, а тем, что лиганд имеет циклическую форму.

Криптанды содержат несколько координирующих мостиков между атомами азота. Каждый атом азота образует 3 ковалентные связи. В таком каркасе имеется 6 или больше координирующих атомов кислорода. Для размещения катионов металла используются полости. Эффективно экранируют большие макроциклы. Если заменить крепкие химические связи d-элементов с лигандами на большое число слабых связей, свойство полученных комплексов будет примерно тем же самым.

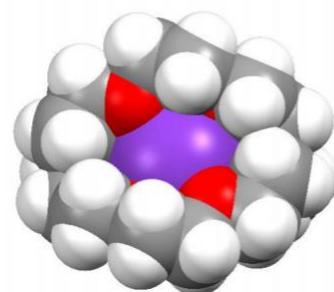
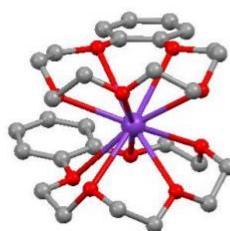
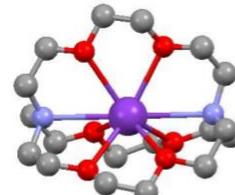
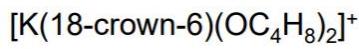


Рисунок 15.5. Комpleксы s-элементов с краун-эфирами и криптанды.

Джеймс Дай в 90-е годы прошлого века начал заниматься комплексами, которые назывались алкалиды. Алкалиды – соединения, содержащие анионы щелочных металлов. Эти соединения очень не стойкие, были синтезированы только в инертной атмосфере при низкой температуре. Помимо алкалидов существуют электриды (Рисунок. 15.6.), в которых аниона как такового нет. При растворении в краун-эфире электроположительный щелочнometалл просто теряет электрон (сольватированный электрон уходит в раствор и позже занимает полости в кристалле). Электриды – это фрагменты структур, в которых есть катионы, координированные макроциклическими лигандами, а электроны располагаются в полостях и каналах.

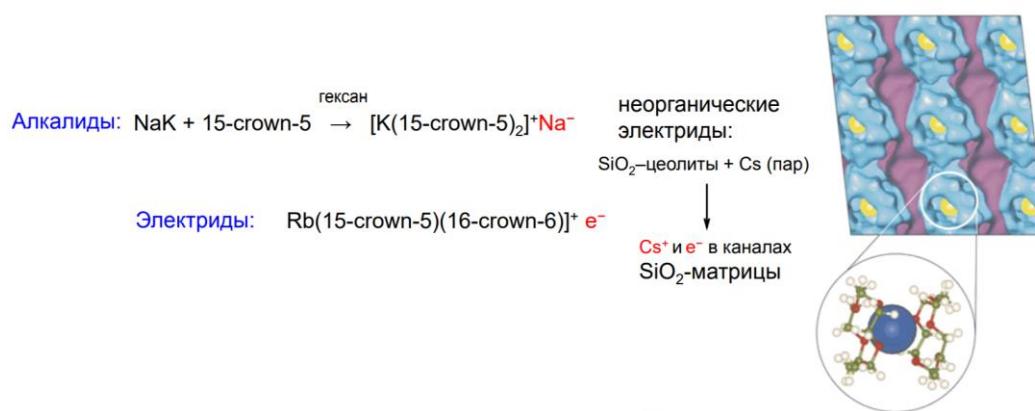


Рисунок. 15.6. Алкалиды и электриды.

Супрамолекулярная химия

Химия получает много необычных соединений, но очень многие свойства этих соединений удается рационально описать, используя кристаллохимические упаковочные соображения, которые мы уже знаем.

Эндоэдральные металлофуллерены – это когда внутри углеродного каркаса имеется либо один атом металла, либо несколько таких атомов (Рисунок. 15.7.).

$\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}\cdot\text{NiOEP}$

Рисунок. 15.7. Эндоэдральные металлофуллерены $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$. Сильно сближенные атомы С отталкиваются от Sc: они сильнее пирамидализованы и «выступают» над поверхностью каркаса C_{80} .

220

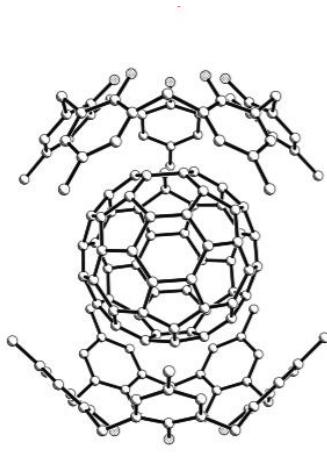
ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА

ФОНД
ВОЛЬНОЕ ДЕЛО

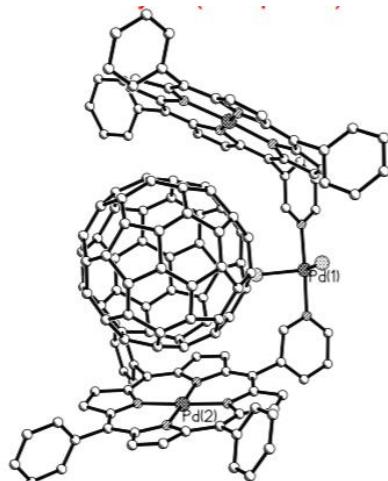
teach-in
ЛЕНЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Здесь есть аномально короткие расстояния скандий-углерод $2,2 \text{ \AA}$. Такая короткая ионная связь требует объяснений. Если посчитать сумму валентных углов при атомах углерода, составляющих углеродный каркас, и вычесть эту сумму из 360° , то получится угол, показывающий степень пирамидализации атомов углерода в каркасе. Сам каркас — это замкнутая оболочка и по форме близок к сфере. Именно 4 атома, сближенных с атомом металла, наиболее пирамидализованы. Наиболее сближенные атомы не притягиваются, а отталкиваются. Атом металла испытывает электростатические притяжения к отрицательно поляризованному атому углерода оболочки. Атомы металла во внутреннем фрагменте теряют свои валентные электроны, оболочка заряжается отрицательно; и дальше фрагмент координирован изнутри за счет электростатических сил. Но наиболее близко расположенные атомы отталкиваются от атома металла и поднимаются над средней поверхностью сферы.

С 80-90 годов прошлого века сочетания молекул, явно взаимодействующих за счёт ван-дер-ваальсовых контактов, стали называть ван-дер-ваальсовыми комплексами или молекулярными комплексами. Супрамолекулярная химия — это раздел химии, занимающийся этими комплексами. Большое число разных ван-дер-ваальсовых лигандов было синтезировано и исследовано (Рисунок. 15.8.).



ван-дер-ваальсов комплекс
 C_{60} с каликсареном



ван-дер-ваальсов «сэндвич»
 C_{60} с металлолопорфиринами

Рисунок. 15.8. Ван-дер-ваальсовые комплексы и «сэндвич».

Трехмерные каркасы в координационных кристаллах

При добавлении желтой кровяной соли к растворам двухвалентного железа или при добавлении красной кровяной соли к растворам трёхвалентного железного выпадает аморфный темноокрашенный синий осадок. Этую фазу удается получить в кристаллическом виде (Рисунок. 15.9). Это каркас из чередующихся фрагментов

$\text{Fe}(\text{CN})_6$, который атомами азота координирует соседние атомы трёхвалентного железа. Другим примером подобной каркасной структуры является цианид кадмия, у которого элементарная ячейка построена по принципу антикуприта. По ОЦК мотиву расположены катионы кадмия, а нитрильные лиганды расположены по диагоналям; один атом кадмия координирован атомом азота, а другой атомом углерода. Каркасные мотивы могут возникать и в координационных соединениях за счет многоцентровой координации лигандов.

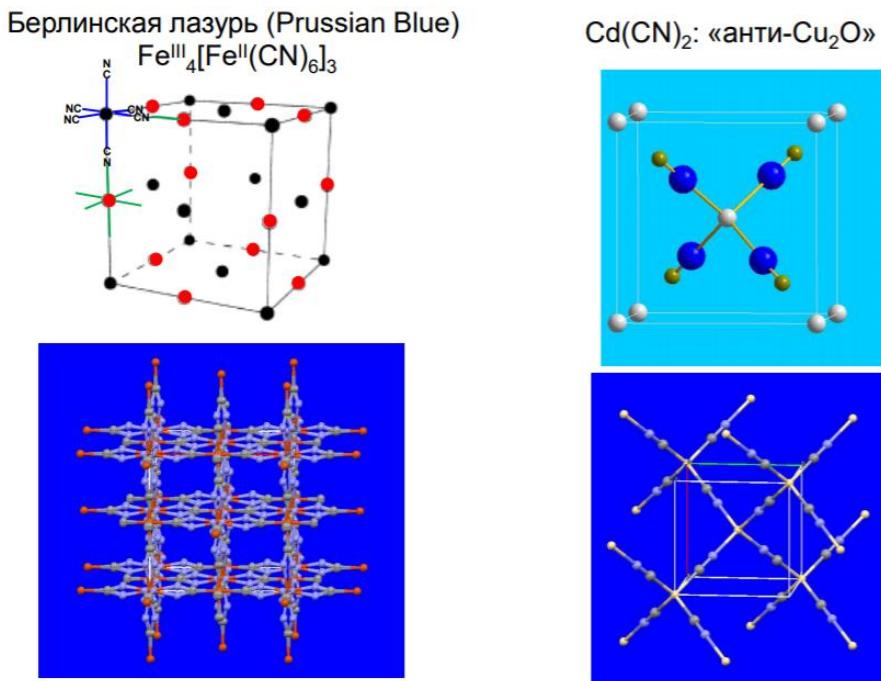


Рисунок. 15.9. Простейшие 3D-каркасы в координационных соединениях.

У металло-органических каркасов есть цеолитоподобные каркасы, устойчивые до достаточно больших температур. В этих каркасах полости, каналы, и туда можно вводить различные гостевые частицы. Трёхядерный карбоксилатный оксокомплекс хрома выступает в качестве структурной субъединицы и объединяется с соседними треугольниками за счет мостиковых фрагментов. Объединяющий фрагмент называется спейсер или линкер.

Подобные металло-органические каркасы как правило в литературе не называются длинным химическим названием, а обозначаются какой-то аббревиатурой. Одной из таких аббревиатур является MOF-5 (Рисунок. 15.10). Узлом в этом каркасе является тетраэдрический фрагмент из 4 атомов металла цинка вокруг центрального атома кислорода. Между четырьмя вершинами 6 мостиковых карбоксилатных лигандов по ребрам тетраэдра. Спейсер может быть развернутым, длинным. Из таких фрагментов можно набирать каркас, в котором есть клетки прямоугольной формы. В эти клетки можно вводить гостевые фрагменты. На линкер можно посадить функциональную группу, что модифицирует свойства каркаса. В зависимости от длины цепочки каркасы

могут включать гостевые фрагменты разных размеров. У подобных металлоорганических каркасов есть серьезный недостаток: они не особенно термоустойчивы.

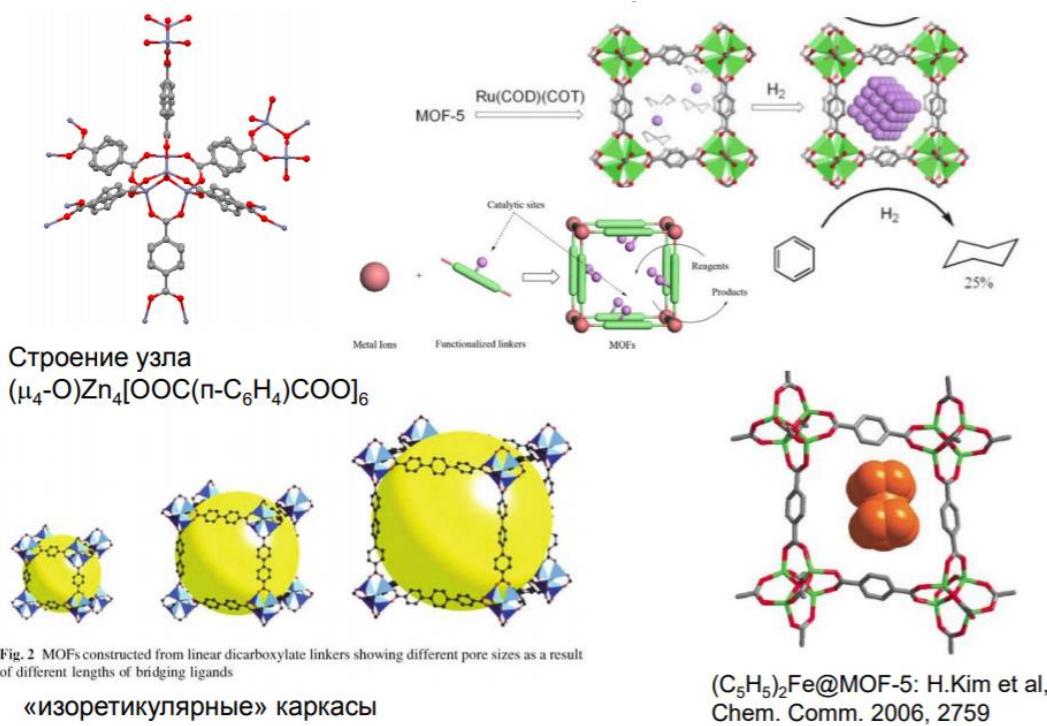


Рисунок. 15.10. MOF-5: ПК-каркас.

Подобные каркасы могут включать стабильные ион-радикалы или просто стабильные радикалы и иметь какие-то магнитные свойства (или координировать магнитогенерирующие атомы, вроде кобальта, хрома, железа).

Изополианионы и гетерополианионы

Это островные олигомерные фрагменты, собранные из координационных октаэдров, соединенных вершинами. Кремнекислородные тетраэдры могут объединяться в цепочки (цепочки могут быть конечными, могут быть бесконечными); могут объединяться в циклы; циклы могут накладываться и тоже объединяться вершинами, образуя каркасы. Из них состоят довольно сложные структуры природных алюмосиликатов и т.д.

Существует не меньше способов координации металлокислородных октаэдров. Простейший изополианион $\text{V}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Рисунок. 15.11). Его строение напоминает геометрию крупных кластеров металлов. В нём можно выделить большой октаэдр, в котором атомы кислорода расположены во всех вершинах и на серединах всех ребер. Это v_2 -октаэдр. Атомы кислорода можно считать двухзарядными анионами. Большой

октаэдр разбивается на 6 октаэдрических клеток (из шести вершин). В каждой октаэдрической пустоте находится катион ванадия. Изополианионы образуют ванадий, ниобий, tantal и соседние с ними переходные металлы.

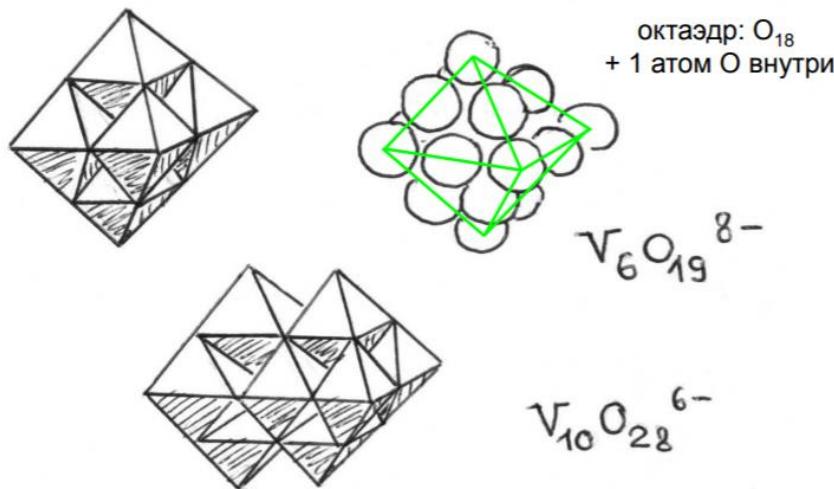


Рисунок. 15.11. Изополианионы: фрагменты ГЦК (O^{2-})N с катионами Mn^+ в пустотах. Изополиванадаты.

Кроме изополианионов есть гетерополианионы. Кеггиновский полиэдр или структура Кеггина (Рисунок. 15.11). Этот 12-ядерный анион – самый часто встречающийся пример гетерополисоединений. Состав: $Mo_{12}PO_{40}^{3-}$.

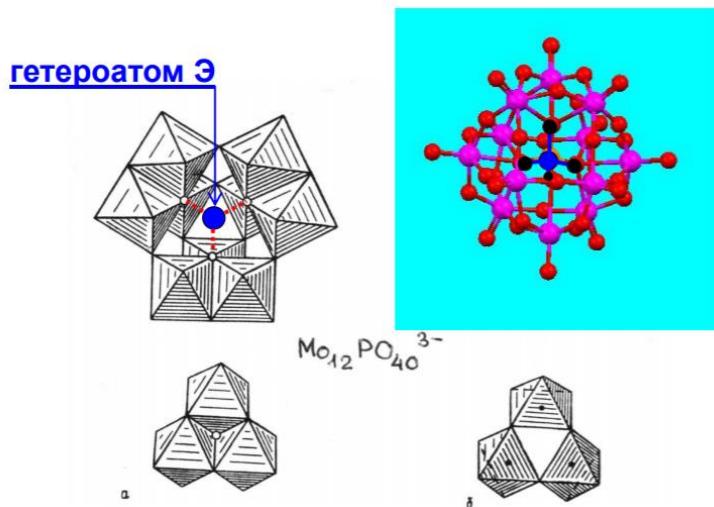
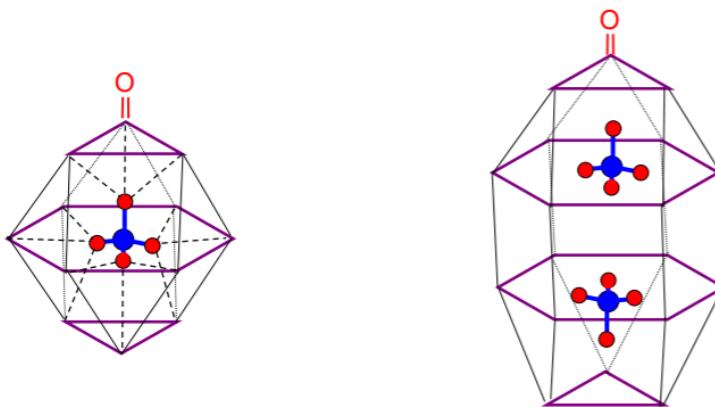


Рисунок. 15.12. Структура Кеггина.

В центре такого гетерополианиона элемент-кислородный тетраэдр, а вокруг 12 металл-кислородных октаэдров, соединенных вершинами. Атомы металла находятся в вершинах кубооктаэдра. Внутри оболочки находится ортофосфатный/ортосиликатный ион. Электронейтральная оболочка состава $Mo_{12}O_{36}$. Внутри каркаса черным цветом выделен заключенный в нем ортоанион с тетраэдрической координацией атомов

фосфора. Гетерополианионы бывают и более сложные: например, структура Даусона $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ (Рисунок. 15.12).



Структура Кеггина «3 : 6 : -3».
треугольники антипараллельны,
 O_h -оболочка (кубооктаэдр), состав
 $3O_4^{x-} @ (MO_3)_{12} = [M_{12}3O_{40}]^{x-}$

Структура Даусона «3:6:6:3».
треугольники параллельны,
 D_{3h} -оболочка, состав
 $23O_4^{x-} @ (MO_3)_{18} = [M_{18}3_2O_{62}]^{2x-}$

Рисунок. 15.13. Гетерополианионы как орто-анионы EO_4^{x-} в электронейтральной «оболочке»: $pEO_4^{x-} @ (MO_3)_n$ ($M = Mo, W$). Атомы металла (выделены слои) в вершинах полиздрической оболочки; концевые O при вершинах (показан один атом), мостики M–O–M по ребрам; «гость» EO_4^{x-} связан каждым атомом O с тремя атомами M оболочки.

Эти структуры могут дальше выступать в качестве лигандов. Все такие соединения изучает современная структурная химия.

«Молибденовые сини» получаются при осаждении гидроксида молибдена; но они могут включать часть координирующих анионов, большое число молекул воды (Рисунок. 15.13). Интенсивная окраска связана с тем, что степень окисления атома металла здесь меньше предельной. А если рядом существуют два атома одного и того же металла в разных степенях окисления, то скорее всего между ними будет перескок электрона (появляются полосы с переносом заряда). Рекордсмен в этой области так называемый «нано-ёжик».

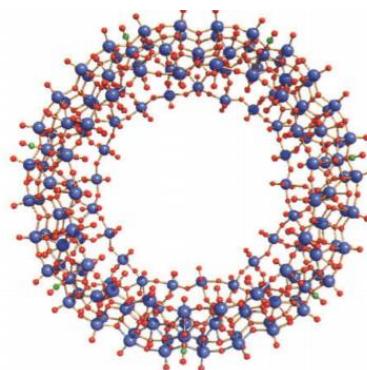


Рисунок. 15.13. «Молибденовые сини».



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ