



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

ЕРЕМИН
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
—
ГЕОЛФАК 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 ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
БАКАЙ ЕКАТЕРИНУ КОНСТАНТИНОВНУ

Содержание

Лекция 1. Тетраэдр кристаллохимии. Морфотропия. Правила Полинга.	4
Категории кристаллохимии	4
Морфотропия	6
Первое правило Полинга	7
Третье и четвертое Правила Полинга.....	11
Структурный тип	15
Лекция 2. Фактор "толерантности". Модельные структуры. Пятое правило Полинга.	17
Фактор толерантности.....	17
Модельные структуры Гольдшмидта	21
Пятое Правило Полинга.....	22
Лекция 3. Второе правило Полинга и его современная трактовка. Топология кристаллической структуры.....	26
Второе правило Полинга.....	26
Метод валентности связей	29
Топология кристаллической структуры.....	30
Лекция 4. Структурная гомология	31
Гомологические ряды структур вычитания и внедрения	31
Структурный прототип и его производные	32
Производные (вторичные) мотивы	36
Анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур.....	37
Лекция 5. Гомологические серии гибридных кристаллических структур.....	40
Блочные и модулярные структуры	40
Гомологические серии гибридных кристаллических структур	40
Блоки различной размерности.....	41
Мотивация	42
Методы исследования	43
Структурная гомология силикатов	44
Лекция 6. Полиморфизм	47
Исторические сведения	47
Классификация полиморфизма	50
Единицы измерения давления	54
Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	55
Координационные правила полиморфизма	56
Влияние температуры.....	56
Лекция 7. Полиморфизм (продолжение).....	58
Координационные правила полиморфизма	58
Влияние давления	58
Связь термодинамических функций с полиморфизмом	63
Лекция 8. Полиморфизм. Правдивое путешествие к центру Земли	66

Источники информации	66
Термодинамический режим Земли	67
Химический состав Земли	68
Фазовые трансформации некоторых известных минералов – SiO ₂	72
Фазовые трансформации некоторых известных минералов – Al ₂ O ₃	72
Фазовые трансформации минералов нижней мантии.....	72
Ядро Земли	73
Планеты-гиганты	74
Лекция 9. Изоморфизм	75
История изучения изоморфизма	76
Классификация изоморфизма.....	77
Эмпирические правила изоморфизма.....	78
Физико-химические основы изоморфизма	81
Лекция 10. Изоморфизм (продолжение)	84
Энергетические правила изоморфизма	84
Нарушение правил 15% – правило ассистирования.....	84
Влияние давления	85
Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов	87
Принцип минимума энергии – всегда можно написать обменную реакцию.	88
Индекс самородности.....	90
Лекция 11. Локальная структура твердых растворов замещения.....	93
Локальная структура твердых растворов	93
Терминология.....	97
Термодинамические состояния реальных минеральных систем	98
Структурные несовершенства реальных кристаллов.....	98
Реальные кристаллы как геоспидометры	100
Реальные кристаллы как геобарометры	101
Реальные кристаллы как геотермометры	101
Лекция 12. Кристаллохимия неорганических соединений с анионоцентрированными комплексами	103
Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии	103
Рассмотрение соединений в анионцентрированном аспекте	103
Минералогическая специфика. Хроноксены	105
Правила объединения анионоцентрированных тетраэдров	114
Система классификации анионоцентрированных комплексов и классификационные параметры.....	115
Конформация катионных цепочек	116
Каркасные анионоцентрированные структуры	117
Лекция 13. Методы кристаллохимического прогноза	118
Иерархия методов предсказания вероятной структуры соединения заданного химического состава.....	118

Первая группа методов	118
Симметрийные и геометрические ограничения.....	118
Конструирование пробной структуры	119
Эмпирическое уточнение пробной структуры.....	120
Вторая группа методов.....	120
Потенциалы межионного и межатомного взаимодействия.....	121
Методика расчета точечных, одно- и двухмерных дефектов в кристаллах, включая поверхности	121

Лекция 1. Тетраэдр кристаллохимии. Морфотропия. Правила Полинга.

Категории кристаллохимии

Эта часть курса будет посвящена обобщающим кристаллохимическим понятиям – категориям.

Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий и определений. Категории – наиболее крупные обобщающие понятия в каждой науке. Химическая кристаллография передала в XX веке кристаллохимии 3 крупнейшие категории: морфотропию, полиморфизм, изоморфизм.

Великий норвежский кристаллохимик Гольдшмидт высказал идею о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии. Наличие таких связей и взаимных переходов категорий стали графически изображать в виде «треугольника кристаллохимии». Вершинами являются категории, а ребрами треугольника – связи, которые объединяют эти категории между собой.

Также в XX веке было выдвинуто важнейшее категорийное понятие – структурная гомология. Таким образом, треугольник дополнился четвертой вершиной до «тетраэдра кристаллохимии» (рис. 1).

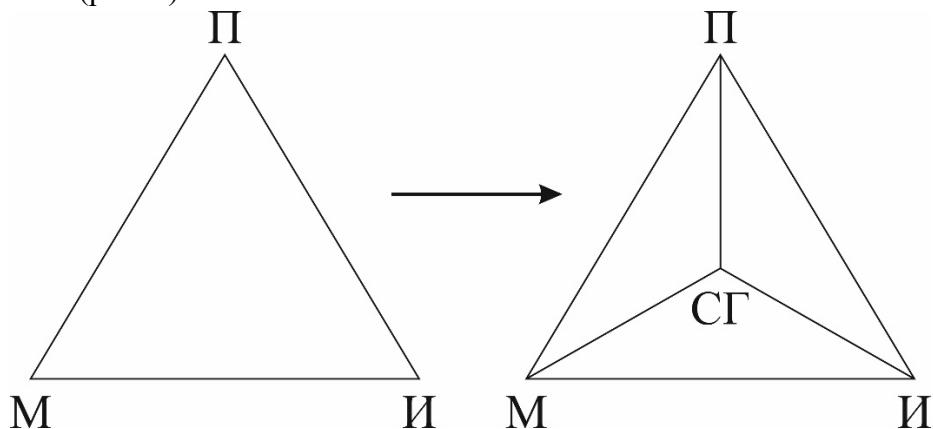


Рис. 1.1. Основные категории кристаллохимии (где: М – морфотропия, П – полиморфизм, И – изоморфизм, СГ – структурная гомология)

Определение основных категорий

Морфотропией называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц. В качестве характерного примера морфотропных переходов – сфалерит ZnS, троилит FeS, ольдгамит CaS принадлежат к трем различным структурным типам: сфалерита, никелина и галита соответственно. Изменение структуры вызвано заменой катиона при том же анионе и отношения атомных количеств катиона и аниона 1:1.

Только морфотропия вполне соответствует духу закона Гаюи: химически различные вещества обладают различным кристаллическим строением. Действие этого закона ограничивают 2 других кристаллохимических понятия – изоморфизм и полиморфизм.

Изоморфизм – это взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Пример – сфалерит ZnS и метациннабарит HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твёрдого раствора замещения) состава $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ с различным соотношением количеств Zn и Hg.

Полиморфизм – это изменение кристаллической структуры некоторого вещества при сохранении химического состава, но при изменении термодинамических условий. Пример – при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюрцита, при низкой – в кубической сфалеритовой.

Структурная гомология – существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), которые связаны между собой промежуточными членами ряда. Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры. Пример – типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур пирротинов $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ($n \geq 8$).

Связи между вершинами тетраэдра

Любое ребро в тетраэдре кристаллохимии имеет физический смысл.

На ребре между морфотропией и изоморфизмом существует изодиморфизм (рис. 1.2). Структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси. Пример – при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ имеет структуру сфалерита, а при больших – $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$ переходит в структуру вюрцита (гринокит). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение, при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твёрдого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона.

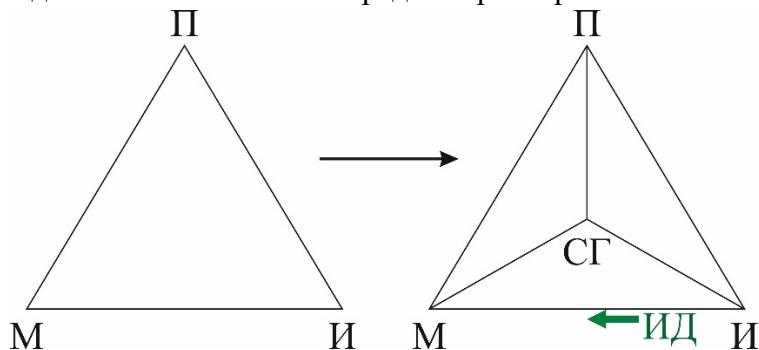


Рис. 1.2. Изодиморфизм (ИД)

На ребре между морфотропией и полиморфизмом существует автоморфотропия (рис. 1.3). Полиморфизм можно рассматривать и как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и, вслед за В. М. Гольдшмидтом, назвать автоморфотропией (кроме простых веществ). Пример – относительные размеры структурных единиц изменяются и под действием внешних факторов. Так, давление относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в

ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона.

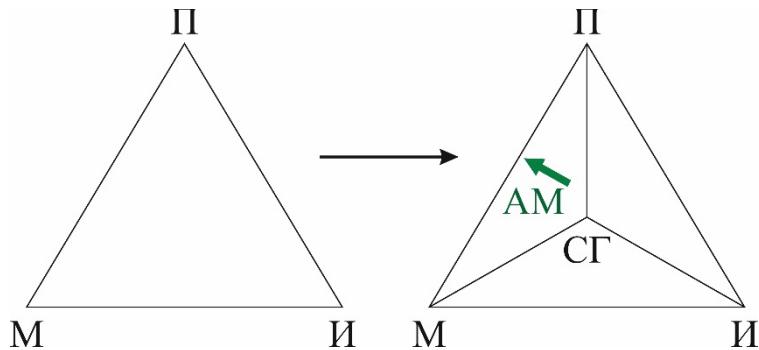


Рис. 1.3. Автоморфотропия (AM)

В конечном счете это ведет к взаимным перекрытиям между структурной гомологией (СГ) и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии» (рис. 1.4)

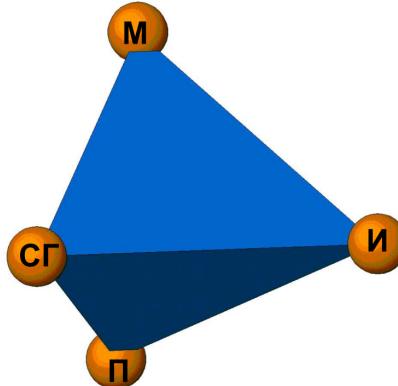


Рис. 1.4. Тетраэдр кристаллохимии

Морфотропия История изучения морфотропии

История открытия морфотропии связана с 1870 г., когда П. Гrott обратил внимание на то, что под влиянием закономерного замещения химических составных частей некоторого ряда соединений в определенном месте наступает изменение кристаллической формы. Но поскольку рентгеноструктурного анализа в 1870 году еще не существовало, то визуально это наблюдалось как изменение внешней формы кристалла. Он обобщил свои наблюдения введением понятия морфотропия, которое в переводе означает «поворот формы».

Самым каноничным примером является ряд безводных карбонатных минералов: магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$, родохрозит $MnCO_3$, кальцит $CaCO_3$ – кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит $CaCO_3$, стронцианит $SrCO_3$ и витерит $BaCO_3$ – в структуре типа арагонита. Карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода.

Мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливалась и обрабатывалась огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота.

Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа. Эти правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер изменения структуры при заданном изменении состава, то есть указать место и тип морфотропного перехода.

На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел 5 правил, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры существенно ионных кристаллов.

Первое правило Полинга

Первое из правил Полинга суммирует более ранние правила Магнуса (1922) – Гольдшидта (1926), которые фиксируют закономерности координационного числа катионов существенно ионной кристаллической структуры. Формулировка гласит, что координационное число катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «растягивание» соседних анионов.

С точки зрения Полинга это правило формулируется следующим образом: расстояние катион – анион в координационном полиэдре (КП) определяется суммой ионных радиусов, а координационное число (КЧ) – их отношением. Это 1-ое Правило Полинга. Отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в таблице для разных координационных чисел (табл. 1.1). Таким образом, для того, чтобы существовала октаэдрическая координация, желательно, чтобы радиус катиона был не меньше, чем 40% от анионного радиуса.

Табл. 1.1. Отношения для разных координационных чисел

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

Задача: определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении (рис. 1.5). Решение задачи графическим построением – рисуем сечение октаэдра. Синий шарик – катион, желтый – анион. Далее проводим необходимые расчеты: Диагональ = $2R(\text{ан})+2R(\text{кат})$. Диагональ = $\sqrt{2}(2R(\text{ан}))$.

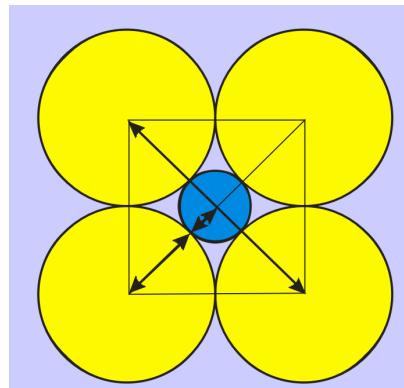


Рис. 1.5. Первое правило Полинга – задача

Итого: $R(\text{кат})/R(\text{ан})=0,4142$. Физический смысл полученного значения 0,4142 в том, что если атом является недеформируемой сферой (что в ионной связи можно принять как первое приближение), то это отношение, при котором атомы касаются. Если меньше, то катион будет «болтаться» – и переходит в меньшую координацию.

На диаграммах стабильности соединений (рис. 1.6) по оси абсцисс отложены координационные числа атомов, а по оси ординат – отношения радиуса катиона к радиусу аниона. Как видно, каждый структурный тип стабилен только внутри определенного интервала r_A/r_X . Нижняя и верхняя граница интервала соответствует точному выполнению правилу Магнуса-Гольдшмидта.

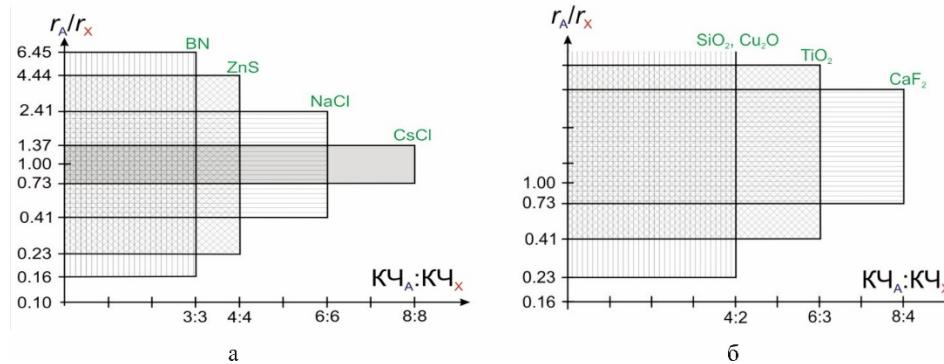


Рис. 1.6. Диаграмма стабильности: а – AX соединений, б – AX₂ соединений

В подавляющем большинстве случаев для бинарных соединений практическое значение имеет только нижняя часть диаграммы с диапазоном $0 < r_A/r_X < 1$.

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

Алюминий с ионным радиусом $0,57\text{\AA}$ ($r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} \approx 0,42$) (табл. 1.1) должен с одной стороны тяготеть к тетраэдрической кислородной координации, а с другой стороны уметь образовывать координационные кислородные полиэдры с большими координационными числами. Эту кристаллохимическую «амфотерность» алюминия нагляднее всего можно наблюдать в кристаллических структурах силикатов, где

алюминий входит как в тетраэдрический каркас, изоморфно замещая кремний, так и образует собственные координационные полизэды с большими координационными числами (5, 6). В трех модификациях Al_2SiO_5 (кианите, андалузите и силлиманите) алюминий находится в координационном полизэдре с координационными числами – 6, 5 и 4. Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода. Другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую, в кианите – снова октаэдрическую, а в андалузите – необычную искаженную пятерную координацию.

При повышении давления отношение радиуса катиона к радиусу аниона будет расти, и координация будет меняться на большую, так как катион становится относительно крупным и перестает помещаться в сильно сжатую анионную пустоту. Самые высокие координационные числа в этой троице у кианита, значит он является самым высокобарной модификацией. В подавляющем большинстве случаев давление и температура действуют в противоположных направлениях, следовательно, самая высокотемпературная модификация должна обладать самыми низкими координационными числами – силлиманит.

Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр). Заряд B^{3+} меньше, чем у Si^{4+} , но его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия. Силы отталкивания между соседними ионами B^{3+} также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов Si^{4+} в силикатах. В этой связи до недавнего времени считалось, что кислородные полизэды бора могут связываться между собой тоже исключительно вершинами.

В настоящее время известны примеры структур боратов, синтезированных при высоком давлении, где полимеризация тетраэдров BO_4 осуществляется по ребрам O-O. Это $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$, $\text{Ho}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$, серия $-\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и некоторые другие. Эта новая топологическая возможность вносит в кристаллохимию боратов еще большее многообразие.

Ещё один «хитрый» элемент – германий. Относительная близость ионного радиуса германия $0,44\text{\AA}$ ($r_{\text{Ge}}/r_{\text{o}} \approx 0,33$) к критической величине 0,41 приводит к часто наблюдаемому диморфизму некоторых его кислородных соединений. Например, двуокись германия GeO_2 имеет полиморфные модификации со структурами кварца (КЧ = 4) и рутила (КЧ = 6, аргутит). Химический родственник германия – кремний с ионным радиусом $0,39\text{\AA}$ ($r_{\text{Si}}/r_{\text{o}} \approx 0,29$) при нормальных условиях координируется всегда по тетраэдру, попадая своим отношением $r_{\text{Si}}/r_{\text{o}}$ ровно в середину интервала 0,22-0,41 таблицы ионных радиусов (табл. 1.1). Поэтому переход к октаэдрической координации кремния возможен лишь при существенном росте давления (так, переход коэсит – стишовит осуществляется при $P=8$ ГПа, соответствующему глубине ~ 130 км в недрах Земли). Таким образом, соединения германия как бы «имитируют» поведение аналогичных соединений кремния при повышении давления.

Все приведенные выше примеры подчеркивают исключительную важность первого правила Полинга для выбора той или иной координации катиона и, следовательно, формирования морфотропного ряда для соединений с определенной стехиометрической формулой. Например, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2 можно представить с позиций критерия Магнуса-Гольдшмидта следующим образом (рис. 1.7), где отношение r_A/r_O прописано в скобках.

СТ	СТ	СТ	СТ	СТ
флюорита	бадделеита	рутила	кварца	углекислоты
$\text{KЧ} = 8 : 4$	$\text{KЧ} = 7 : 3,4$	$\text{KЧ} = 6 : 3$	$\text{KЧ} = 4 : 2$	$\text{KЧ} = 2 : 1$
$\text{ThO}_2 (0.70)$	$\text{ZrO}_2 (0.60)$	$\text{TiO}_2 (0.47)$	$\text{SiO}_2 (0.29)$	$\text{CO}_2 (0.11)$

Рис. 1.7. Морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2

Из которого следует, что в флюорите торий находится в восьми-вершиннике (гексаэдр), а кислород – в тетраэдре, в рутиле титан находится в октаэдре. Понижая радиус катиона относительно радиуса аниона, закономерным образом приходим к структурному типу альфа-кварца, где квартц находится в тетраэдре, а кислород с координационным числом 2 – кислородный мостик. И в углекислоте получится молекулярная гантелька.

Причинами, осложняющими простое применение 1-ого правила Полинга являются зависимость радиусов ионов от многих факторов (например, спинового состояния и валентности), несферичность самих ионов, частичная ковалентность химической связи, наличие постоянных диполей и склонность анионов к поляризации.

В морфотропном ряду $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$ только периклаз MgO ($r_A/r_O = 0,54$) находится в соответствии с правилами Магнуса-Гольдшмидта, а CaO ($r_A/r_O = 0,76$) должен находиться на границе устойчивости структурного типа NaCl , SrO и BaO с $r_A/r_O > 0,80$ должны были бы иметь структуру типа CsCl (8:8). Объяснение этого кажущегося противоречия заключается в том, что «жесткой» можно считать только нижнюю границу устойчивости координационного числа, но не верхнюю, поскольку «расталкивание» ионов, составляющих плотнейшую упаковку не только допустимо, но и весьма обычно. Напротив, «болтание» катиона в пустоте (r_A/r_O меньше критического значения) крайне невыгодно и приводит к переходу в координационный полиздр с меньшим координационным числом.

Ионные радиусы Cd^{2+} ($r=0,99 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($r=1,04 \text{ \AA}$) близки друг к другу, поэтому монтепонит CdO имеет структуру типа NaCl в соответствии с правилами устойчивости. Однако цинкит ZnO при радиусе Zn^{2+} ($r=0,80 \text{ \AA}$) несколько большем, чем радиус Mg^{2+} ($r=0,74 \text{ \AA}$), кристаллизуется в структуре типа вюрцитита ($\text{KЧ}=4$) в противоречии с ожидаемой устойчивостью структуры типа NaCl . Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры типа сфалерита – вюрцитита с низкими координационными числами стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер.

Третье и четвертое Правила Полинга

3-е и 4-ое Правила Полинга также носят электростатическую природу и хорошо работают для высоко ионных структур.

3-е Правило Полинга – устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней координационных полиэдров. Это следует из закона Кулона, разноимённые заряды имеют обыкновение притягиваться, а одноименные заряды отталкиваться друг от друга. Силы отталкивания рушат кристаллическую структуру, и если одноименные заряды находятся слишком близко друг к другу, то сила отталкивания будет стремиться их максимально удалить.

4-ое Правило Полинга – высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов (то есть тоже находиться максимально далеко друг от друга).

Третье и четвертое правила тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление общих ребер и особенно граней координационных полиэдров приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах.

Вершинная полимеризация мостиковым кислородом (рис. 1.8, а), если все 3 иона находятся на одной линии, то расстояние будет 3,24 Å между соседними атомами кремния. Если сделать реберное соединение (рис. 1.8, б), то расстояние понизится до 1,87 Å. Если гранное соединение (рис. 1.8, в) сделать, то 1,08 Å. Так, расстояния, между центрами тетраэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как 1:0,53:0,33. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой.

По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами (рис. 1.8, а).

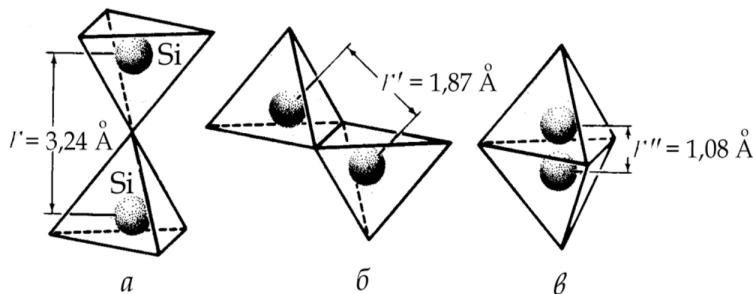


Рис. 1.8. Зависимость расстояний катион-катион от различных сочленений $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров: вершинного (а), реберного (б) и гранного (в)

Показательным примером проявления третьего правила Полинга являются тетраэдрические цепочечные мотивы силикатов. Наиболее распространенной является пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ цепочка (рис. 1.9, а), в которой реализуется линейная мостиковая связь Si-O-Si с максимальным удалением двух катионов кремния друг от друга. Большая группа важнейших минералов Земной коры – пироксен содержит цепь именно такой конфигурации.

Более простой является цепочка $[AO_3]_\infty$. Однако ввиду сильного отталкивания Si–Si она не реализуется в силикатах, а обнаружена лишь в кристаллохимических «аналогах» силикатов – синтетических германатах (рис. 1.9, б). Так как расстояния Ge–Ge в соседних тетраэдрах несколько больше аналогичных расстояний Si–Si, то силы отталкивания между соседними катионами Ge уменьшаются приблизительно на 13% по сравнению с силикатами (в случае линейного соединения), что дает германатам возможность реализовать этот более простой тетраэдрический мотив, названный метагерманатной цепью. Сдвоенная метагерманатная цепь (лента) в силикатах уже реализуется (например, в силлиманите). Это становится возможным из-за упорядоченного расположения в шахматном порядке тетраэдров $Si^{4+}O_4$ и $Al^{3+}O_4$ (рис. 1.9, в). Как видно из рисунка наиболее электростатически невыгодная конфигурация, при которой два $Si^{4+}O_4$ -тетраэдра являются ближайшими соседями, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

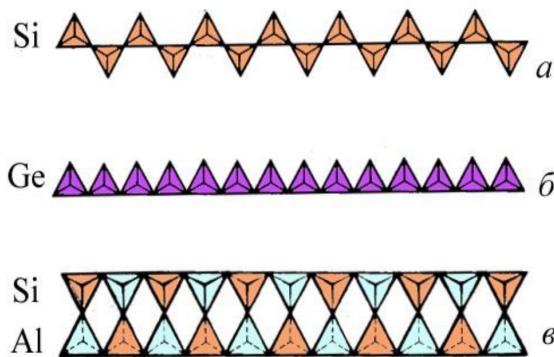


Рис. 1.9. Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек: а – пироксеновая цепочка, б – метагерманатная цепочка, в – сдвоенная метагерманатная цепочка

Если рассмотреть кристаллохимические особенности кислородных соединений более мелкого, чем кремний углерода, то можно отметить, что треугольники $[C^{4+}O_3]$ при нормальных условиях никогда не объединяются между собой в полном соответствии с 4-ым правилом Полинга. Таким образом, ионы C^{4+} находятся достаточно далеко друг от друга.

Если перейти к мелким катионам еще большего заряда, то возможность полимеризации полиэдров даже в экзотических условиях становится исчезающе малой. Действительно, такие многогранники как $[N^{5+}O_3]$ -треугольники в нитратах (ионный радиус $N^{5+} = 0.15 \text{ \AA}$), $[P^{5+}O_4]$ -тетраэдры в фосфатах (ионный радиус $P^{5+} = 0.35 \text{ \AA}$), $[S^{6+}O_4]$ -тетраэдры в сульфатах (ионный радиус $S^{6+} = 0.29 \text{ \AA}$) напрямую между собой стараются не контактировать.

Характерными представителями структурами этих классов, демонстрирующими выполнение 4-ого правила Полинга являются $RbNO_3$, KH_2PO_4 (KDP), $BaSO_4$ барит и гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Вынужденными исключениями являются простые оксиды этих элементов

(P_2O_5 , N_2O_5 , SO_3 и др.), где в отсутствии других структурных единиц этим полиэдрам приходится связываться непосредственно между собой.

В таблице (табл. 1.2) показаны распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров. Во всех случаях могут существовать изолированные полиэдры. Вершинная полимеризация также развита активно, звездочками обозначены редкие экзотические случаи. Ребрами практически никто не связывается, так как жестко работает 4-ое Правило Полинга, тем более гранями.

Табл. 1.2. Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров

Полиэдр	Нет контактов	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник $[BO_3]$	+	+	-	-
Треугольник $[CO_3]$	+	-	-	-
Треугольник $[NO_3]$	+	*	-	-
Тетраэдр $[BeO_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[ZnO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[BO_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[AlO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[SiO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[GeO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[PO_4]$	+	*	-	-
Тетраэдр $[SO_4]$	+	*	-	-

Одним из редких, помеченных в таблице звездочкой, но очень изящных случаев полимеризации является реберное соединение двух BeO_4 -тетраэдров в структуре β - BeO . Этот структурный тип можно назвать «кантирутиловым», поскольку в рутиле вертикальная колонка формируется заполненными октаэдрами TiO_6 , при этом две тетраэдрические пустоты остаются вакантными, а в β - BeO заполнены как раз две тетраэдрические пустоты, имеющие общее ребро. Октаэдрическая пустота в колонке в β - BeO остается незанятой. Если «вложить» структуры одну в другую, то заполненные в шахматном порядке колонки будут представлять собой бесконечные вдоль оси с псевдотетрагональные призмы без каких-либо зазоров. Если условно считать, что сечения заполненной и пустой колонки равны, то коэффициент заполнения пространства полиэдрами в такой вложенной гипотетической структуре будет равен ровно 1/2.

Если перейти к более крупным чем треугольники и тетраэдры октаэдрам, то за счет увеличения расстояния A-O силы электростатического отталкивания оказываются не столь велики. По этой причине реберные и даже гранные сочленения октаэдров получили значительное распространение. Так, в полиморфных модификациях TiO_2 октаэдры TiO_6 имеют два (рутил), три (брекит) и даже четыре общих ребра (анатаз). Но стабильной модификацией TiO_2 является именно рутил, имеющий наименьшее число таких ребер. Оба титана «убегают» друг от друга, растягивая расстояние, таким образом два кислорода бросаются навстречу друг другу, и вместо квадрата получается

остроконечный ромб (то есть общее ребро существенно короче, чем другие). В рутиле TiO_6 -октаэдры (рис. 1.10) имеют два укороченных общих ребра длиной 2,53 Å, два удлиненных ребра 2,96 Å, параллельных оси z и восемь ребер «нормальной» длины 2,78 Å. Электростатическая природа этих искажений TiO_6 -октаэдров очевидна.

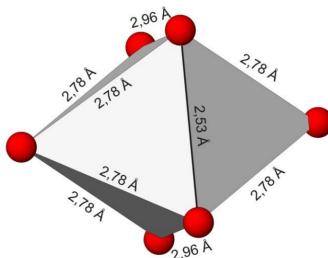


Рис. 1.10. Изменение длин ребер AO_6 -октаэдров в рутиле TiO_2

Если координационные полиэдры вокруг катионов с большим зарядом имеют общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к такой деформации координационных полиэдров, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длин таких общих ребер координационных полиэдров. Показательными примерами являются кислородные октаэдры в корунде (рис. 1.11).

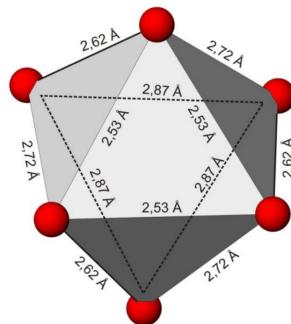


Рис. 1.11. Изменение длин ребер AO_6 -октаэдров в корунде Al_2O_3

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

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

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

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

Морфотропный ряд MgS – FeS – CoS – MnS – CaS

Найнинджерит MgS ($r_A/r_s = 0,41$) имеет структуру типа NaCl, а пирротин FeS и джайпурит CoS с очень близкими отношениями r_A/r_s (0,44 и 0,43, соответственно) – структуру типа NiAs. Алабандин MnS ($r_A/r_s = 0,50$) имеет структуру типа NaCl – Mn²⁺ обладает наполовину заполненной d⁵-оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию, и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d-электроны за счет образования связей металл-металл. Ольдгамит CaS с относительно большим значением $r_A/r_s = 0,57$ также «предпочитает» структуру типа NaCl.

Структурный тип

Представим, что есть два шарика – структура типа А и структура типа В. Есть различные степени подобия между этими структурами: изоточечные структуры, изотипные структуры, гомеотипные структуры, родственные структуры.

Изоточечные структуры. Атомы располагаются в точках одних и тех же правильных систем одной и той же пространственной группы (принадлежат к одному структурному классу), но могут быть не изотипными. Например, пирит FeS₂ и углекислота CO₂, которые с точки зрения кристаллографии «ближайшие родственники». Изоточечность не предполагает, что будет топология структур одинаковая.

Изотипные структуры. взаимные конфигурации всех заполненных позиций подобны друг другу. Пространственные группы могут различаться при условии сохранения близкого кристаллографического и кристаллохимического подобия. Такие структуры относятся к одному структурному типу, например, NaCl и MgO.

Гомеотипные структуры. Структуры могут иметь разные пространственные группы и разные ячейки Браве, но должны сохранять общую топологию структуры, то есть иметь одинаковые структурные единицы, образованные координационными полигонами одной и той же формы, и взаимного положения. Возможны псевдосимметричные соотношения. Такие структуры относятся к одному структурному типу, например, семь модификаций BaTiO₃.

Родственные структуры – экзотический случай. Структуры могут иметь разные пространственные группы и разные ячейки Браве. Возможны псевдосимметричные соотношения. Различия в топологии проявляются в изменении важных структурных характеристик, например, координационных чисел атомов. Например, CaTiO₃ и GdFeO₃.

Крупные координационных полиэдры (рис. 1.12) в соединениях структурных типов перовскита и GdFeO_3 : а) неискаженный кубоктаэдр BaO_{12} в BaTiO_3 (пространственная группа $Pm\bar{3}m$), б) искаженный кубоктаэдр BaO_{12} в BaTiO_3 (пространственная группа $P4mm$), в) 12 ближайших соседей Mg в бриджманите MgSiO_3 , г) 8-вершинный полигон вокруг Mg в бриджманите MgSiO_3 .

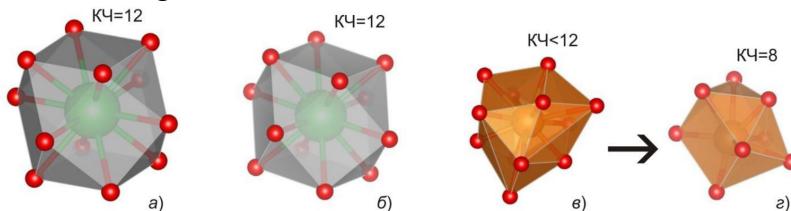


Рис. 1.12. Крупные координационные полигоны в соединениях структурных типов перовскита и GdFeO_3

Сейчас есть 2 независимых теоретических подхода (метод валентности связи и метод пересекающихся сфер), которые указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2,85–3,11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что MgSiO_3 -бриджманит не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «структурный тип GdFeO_3 ». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе CaGeO_3 , LuFeO_3 , SeCuO_3 , TeCoO_3 .

Соединение с кристаллической структурой типа GdFeO_3 , а именно MgSiO_3 , является главным минералом Земли (80% объёма нижней мантии).

Лекция 2. Фактор "толерантности". Модельные структуры. Пятое правило Полинга.

Правила Магнуса-Гольдшмидта указывают условия образования устойчивого координационного полизэдра из 2 различных по размерам ионов. Реализовываться будут именно те полизэды, которые лучшим способом удовлетворяют отношению геометрических размеров электроположительного и электроотрицательного атома. Эти правила – только для простых бинарных соединений совпадают с геометрическими критериями устойчивости структурного типа.

Если кристалл состоит из координационных полизэдов разного сорта – ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки и минимизации напряжений) сочетания их друг с другом.

Пример решения такой задачи привел В. М. Гольдшмидт в 1927 г. для кристаллов типа ABX_3 со структурой первовскита. Анионы X и катионы A совместно создают плотнейшую кубическую упаковку, в которой $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот занимают катионы B. Заняты только те пустоты, которые образованы анионами. Ранее к этому структурному типу были отнесены несколько сотен различных химических соединений (оксидов, фторидов, хлоридов, бромидов и даже сульфидов) с кубическими, а чаще с псевдокубическими (тетрагональными, ромбическими, ромбоэдрическими и моноклинными) структурами, то сейчас в этом структурном типе дополнительно насчитывается несколько тысяч синтетических соединений, обладающих полезными физическими свойствами. Теперь это один из самых распространенных, если не самый распространенный, структурный тип среди неорганических соединений.

Фактор толерантности

Существуют метрические искажения, сам первовскит $CaTiO_3$ (рис. 2.1) имеет кубическую или псевдокубическую ячейку структуры.

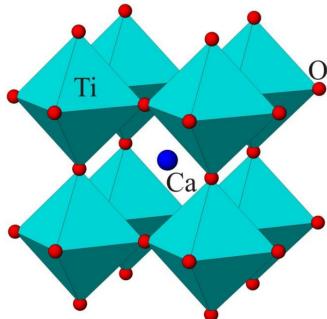


Рис. 2.1. Перовскит

Ионы A расположены в ее вершинах, B - в центре, а X - в центре граней; координационное число (КЧ) A = 12 (кубооктаэдр), координационное число B=6 (октаэдр), координационное число X =6 (4A+2B). Для куба, A – X в 2 раза больше, чем B – X, то есть:

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

Поскольку большинство первовскитов некубические, то в общем виде:

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

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

Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ= 6, то фактор толерантности t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0. Для истинно кубического представителя первовскитов таусонита SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9). Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура первовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .

Рассмотрим смену структурных типов в ряду ильменит – первовскит – кальцит – арагонит – RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

В таблице (табл. 2.1) указаны структурные типы и 3 координационных числа (КЧ), потому что в формуле 3 элемента. В структурном типе первовскита координационное число титана 6, координационное число более крупного катиона 12, а координационное число кислорода 6 (находится в октаэдрическом окружении).

Если понизить фактор толерантности за счет выравнивания размеров катионов между собой, то можно попасть в структурный тип ильменита. Ильменит – FeTiO_3 , анионный мотив как в корунде, но атомы упорядочиваются послойно из-за сильно разных геометрических размеров, энергетически выгодно располагаться послойно.

Если увеличить фактор толерантности за счет увеличения разницы в размерах между катионом А и катионом В. Выйдя за 1,0 в сторону увеличения фактора толерантности, попадем в структурный тип кальцита, в котором сильно разные размеры катионы (кальций Са с трудом помещается в октаэдр, углерод С маленький с треугольной координацией). Ещё больше увеличивая фактор толерантности, можно попасть в структурный тип арагонита, в котором координация по более крупным анионам 9. Структура арагонита с более высокими координационными числами одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях. Далее можно перейти в структурный тип RbNO_3 с ещё большими значениями фактора толерантности.

Табл. 2.1. Фактор толерантности для ряда
ильменит – первовскит – кальцит – арагонит – RbNO_3

Минерал	t	Структурный тип; КЧ
MgTiO_3 , гейкилит	0,75	
FeTiO_3 , ильменит	0,77	Ильменит 6:6:4
MnTiO_3 , пирофанит	0,77	
YTiO_3	0,83	
SmFeO_3	0,86	
SrZrO_3	0,89	
MgSiO_3 , бриджманит	0,90	
CaGeO_3	0,92	
LaMnO_3	0,95	
		GdFeO_3 8:6:4,5

CaZrO ₃	0,94	
CaTiO ₃ , первовскит	0,98	
SrTiO ₃ , таусонит	1,00	
BaTiO ₃	1,05	
MgCO ₃ , магнезит	1,16	
MnCO ₃ , родохрозит	1,20	
CaCO ₃ , кальцит	1,30	
CaCO ₃ , арагонит	1,39	
SrCO ₃ , стронцианит	1,45	
BaCO ₃ , витерит	1,54	
RbNO ₃	1,65	
CsNO ₃	1,75	
		Перовскит 12:6:6
		Кальцит 6:3:3
		Арагонит 9:3:4
		RbNO ₃ 12:3:5

На границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например, CaCO₃ и KNO₃ со структурами кальцита и арагонита. Морфотропные ряды указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм). Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления. Для кальцита – Mg.

Другая стехиометрия – AB₂X₄ – структурный тип шпинели (рис. 2.2), который не менее распространен.

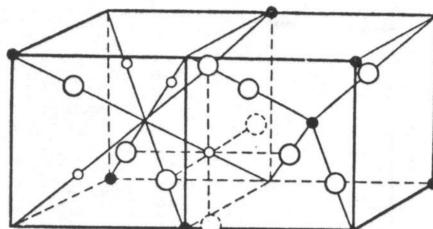


Рис. 2.2. Шпинель

В кубическом структурном типе нормальной шпинели катионы B заселяют половину октаэдров, а катионы A четверть тетраэдров плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода. В идеальной структуре шпинели расстояние B-X = (1/4) a, а расстояние A-X=(1/8) a $\sqrt{3}$. Поэтому

$$r_T + r_X = 0.87(r_O + r_X).$$

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

$$r_T + r_X = 0.87t(r_O + r_X).$$

Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных) t обычно находится в интервале 1,0-1,2. Это означает, что катионы A и B в шпинелях должны быть

весьма близки по размерам (приблизительно). Также это обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям.

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

Если фактор t становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением r_o , либо уменьшением r_t , то структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина Mg_2SiO_4 . В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых ($r_t <$) из-за относительно малых размеров A (Si, Ge). Критическим значением $t=0,97$ характеризуется диморфный Mg_2GeO_4 , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели. Также этот вариант реализуется и при другом распределении валентностей в хризоберилле BeAl_2O_4 со структурой оливина (ювелирная разновидность – александрит). Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высоко заряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

При $t > 1,2$, что достигается, если $r_a \geq r_b$, соединения типа AB_2O_4 приобретают структуру фенакита Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях. С одной точки зрения, фенакит – островной силикат, но по гетеро полигидрической конструкции это скорее каркасный бериллосиликат.

На этой же гольдшмидтовской идее соразмерности структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела, которое предложил Н. В. Белов.

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

Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1$ Å) катионами длиной 2,7-2,9 Å хорошо приспосабливаются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 Å.

«Вторая глава» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем Н. В. Белова, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1$ Å). В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 Å и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ – два связанных «мостиком» тетраэдра. Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 Å – соизмерима с ребром (Ca, Na, TR) O_6 -октаэдра.

Примеры. Тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в котором катионы Sc^{3+} (некрупные) оказались в октаэдрической координации (рис. 2.3, а), то есть сочленение шестичленных колец из

октаэдров с помощью диортогруппы $[Si_2O_7]$ в структуре. Волластонит $Ca_2[SiO_3]_3$ – пример чередования диортогрупп Si_2O_7 с тетраэдром SiO_4 в структуре, как результат приспособления цепи к Ca-октаэдру (рис. 2.3, б).

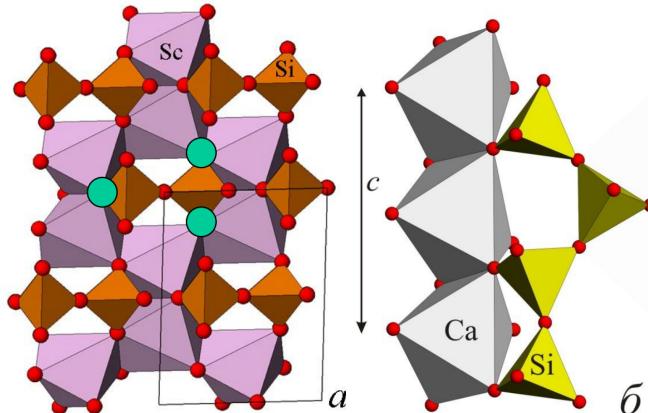


Рис. 2.3. а – тортвейлит, б - волластонит

Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа. Известны: перовскиты KIO_3 , $CaTiO_3$, $LaAlO_3$, $KNiF_3$; шпинели $MgAl_2O_4$, Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $K_2Cd(CN)_4$; нитраты ($LiNO_3$); карбонаты ($MgCO_3$); бораты ($ScBO_3$) со структурой кальцита и т. д. Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление о кристаллохимических аналогах, или модельных структурах.

Модельные структуры Гольдшмидта

Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты. В структуре оливина кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4 .

Значение модельных структур состоит в том, что с ними часто гораздо легче экспериментировать, чем с моделируемыми объектами. Фторбериллаты – более легкоплавки и растворимы, чем силикаты. Германаты – легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях. Диморфизм GeO_2 (структуры кварца и рутила) и Mg_2GeO_4 (структуры оливина и шпинели) – прототипы переходов кварца SiO_2 в стишиовит и оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ в силикатную шпинель (рингвудит) при высоких давлениях.

Высокобарные модификации германатов моделируют кристаллические структуры силикатов еще более экстремальных давлений. Так хорошо известно, что поле устойчивости стишиовита (СТ рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа. При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа $CaCl_2$. Еще глубже ≈ 2300 км (90 ГПа) происходит трансформация в структурный тип α - PbO_2 (SiO_2 – зейферит). Теоретические расчеты показывают, что при сверхвысоком давлении в 210 ГПа появляется фаза со структурой типа «pirита», содержащая O-O молекулярные гантели. Подтверждением возникновения такой фазы является обнаруженные экспериментально аналогичные переходы при меньших давлениях в

«пиритовую структуру» в «модельных» GeO_2 (90 ГПа), SnO_2 (21 ГПа), RuO_2 (12 ГПа), PbO_2 (7 ГПа).

Пятое Правило Полинга

Пятое правило Полинга, которое также называют «правилом экономичности» или правилом парсимонии формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму. То есть это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством. При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения структурный тип, причем, по возможности максимально простой.

Согласно сформулированного В.М. Гольдшмидтом «основного закона кристаллохимии» структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров (для ионных кристаллов) и их поляризационными свойствами (электронными характеристиками в современном понимании). И несмотря на уникальность этих отношений для каждой химической формулы, число реализуемых структурных типов является крайне небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день химических неорганических соединений. Таким образом, правило экономичности является проявлением общего закона мироздания об ограничении многообразия применительно к кристаллическому строению вещества.

Однако указанное требование является лишь общей тенденцией и имеет огромное число исключений, вызванное тем, что формирование кристалла представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. Например, к исключениям из этого правила можно отнести целых четыре неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции трехвалентного железа в магнетите и синтетическом иттриевом ферригранате $\text{Y}_3\text{Fe}_2^{[6]}\text{Fe}^{[4]}\text{O}_{12}$. Этот список исключений при желании можно продолжать до бесконечности. Столь огромное число видимых исключений из правила парсимонии привело к тому, что в определенный момент существовало (и существует до сих пор) мнение о полном отказе от него. Тем не менее, стремление стабильной структуры быть образованной из как можно меньшего числа структурных элементов играет огромную роль в ограничении разнообразия кристаллических соединений, поэтому отказ от этого правила преждевременен.

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

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

где с – число независимых позиций, а е – число различных химических элементов в кристаллической структуре.

Например, для ромбических андалузита и силлиманита $I_c=1,33$, тогда как для триклинного кианита с той же химической формулой Al_2SiO_5 , но с большим числом неэквивалентных позиций атомов I_c вырастает до 4,33. Однако, как было верно подмечено впоследствии, использование формулы Баура оказалось, в целом, неудачным.

В совершенно разных (в том числе и по сложности) галите (NaCl), рутиле (TiO_2) и кубической модификации титаната бария (BaTiO_3) атомы различных элементов занимают по одной позиции Уайкоффа; следовательно, $c = e$ и $I_c = 0$ для всех трех структур, что, очевидно, не соответствует реальности.

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

Формула Шеннона:

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

где I – количество информации, N – количество возможных событий, P_i – вероятности отдельных событий.

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

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

где k – число различных позиций в структуре, занятых атомами; v – общее число атомов в ячейке; p_i – рассчитывается как кратность i -позиции, деленная на v .

Предложенный подход (табл. 2.2), во-первых, значительно более объективно количественно отражает имеющее место усложнение кристаллических структур по сравнению с формулой Баура.

Табл. 2.2. Метод Кривовичева.

Соединение	Формула	Позиции	v	k	p_i	I_G бит на атом	I_G total бит на структуру
Галит	NaCl	$\text{Na } 4a$ $\text{Cl } 4b$	8	2	0,500 0,500	1,000	2,000
Рутил	TiO_2	$\text{Ti } 2a$ $\text{O } 4f$	6	2	0,333 0,667	0,918	5,510
Титанат бария	BaTiO_3	$\text{Ba } 1a$ $\text{Ti } 1b$ $\text{O } 3c$	5	3	0,200 0,200 0,200	1,371	6,855
Перовскит	CaTiO_3	$\text{Ca } 4c$ $\text{Ti } 4b$ $\text{O1 } 4c$	20	4	0,2 0,2 0,2	1,922	38,439

	O2 8d			0,4			
Паулингит	K ₆ Ca ₁₆ (Al ₃₈ Si ₁₃₀ O ₃₃₆)(H ₂ O) ₁₁₃		1278	54		5,295	6766,998

Действительно, интуитивно-понятное усложнение структуры BaTiO₃ (три атомные позиции, три различных координационных многогранника) относительно рутила (две атомные позиции, разные координационные числа и координационные многогранники для Ti и O, всего один позиционный параметр x_0) и тем более галита (одинаковые координационные многогранники и координационные числа, структура безпараметрическая) передается в этом ряду в отличии от формулы Баура на количественном уровне абсолютно правильно.

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

На основании систематического анализа базы данных ICSD были получены значения $I_{G, total}$ для 3949 кристаллических структур минералов. Средняя величина $I_{G, total}$ составила 228 бит на структуру, а средняя величина I_G – 3,23 бит на атом. В результате проведенного Кривовичевым анализа было предложено разделить все кристаллические структуры минералов на следующие условные группы (табл. 2.): весьма простые ($I_{G, total} < 20$ бит на ячейку), простые ($20 < I_{G, total} < 100$), средней сложности ($100 < I_{G, total} < 500$), сложные ($500 < I_{G, total} < 1000$) и очень сложные ($I_{G, total} > 1000$).

В-третьих, этот индекс может сильно варьировать от одной структуры к другой даже в рамках одного структурного типа. Как видно из таблицы (табл. 2.3) структуры титаната бария и собственно ромбического перовскита отличаются по величине $I_{G, total}$ более чем в 7 раз, несмотря на очевидную топологическую идентичность. Поэтому утверждать, что предложенный способ расчета сложности структуры является абсолютно объективным и единственным правильным нельзя.

Табл. 2.3. Условные группы кристаллических структур минералов

Категория	$I_{G, total}$ (на ячейку)	Число минералов	Примеры
Весьма простые	0-20	600	Алмаз, самородная медь, галит, галенит, уранинит, флюорит, кварц, корунд, рингвудит, кальцит, доломит, циркон, гётит, лепидокрокит
Простые	20-100	1100	Алунит, ярозит, нефелин, форстерит, фаялит, каолинит, диопсид, ортоклаз, альбит, анортит
Средней сложности	100-500	1800	Энстатит, эпидот, лейцит, апатит, натролит, тальк, пироп, грессуляр,

			берилл, ставролит, актинолит, коэсит, турмалин, борацит
Сложные	500-1000	300	Эвдиалит, сапфирин
Очень сложные	>1000	100	Паулингит, везувианит, антигорит

Этот индекс скорее указывает именно на число структурных параметров, которые необходимо знать для полной метрической характеристики конкретного химического соединения.

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

Очевидно, что верно подмеченная Л. Полингом в 5-ом Правиле тенденция кристаллических структур к максимально возможной простоте определяется несколькими основными принципами. Наиболее важным среди них являются принцип минимальной диссимметризации. Он управляет эволюционным поведением многих объектов и систем и заключается в тенденции системы или объекта сохранить максимально высокую симметрию и обеспечить тем самым минимальные потери энтропии.

Лекция 3. Второе правило Полинга и его современная трактовка. Топология кристаллической структуры.

Второе правило Полинга

Второе Правило Полинга работает всегда и везде. Сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона или более точно: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы.

$$z^- = \sum_i z_i^+ / K\chi_i,$$

где z^- – заряд аниона; v_i – валентное усилие i -катиона, равное отношению его заряда к координационному числу. Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно.

Пример – первовскит CaTiO_3 . Ион O^{2-} в структуре первовскита окружен: двумя Ti^{4+} ($K\chi = 6$), четырьмя Ca^{2+} ($K\chi=12$), валентные усилия которых равны $v_{\text{Ti}} = 4/6 = 2/3$ и $v_{\text{Ca}} = 2/12 = 1/6$. Сумма валентных усилий равна $2(2/3) + 4(1/6) = 2$ и точно соответствует заряду аниона.

Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур. Полинг считал, что для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от его правила не должно превышать 10%.

Еще пример – шпинели. Существует многообразие структур этого структурного типа (рис. 3.1). С точки зрения фактора толерантности, для существования структурного типа должны сжаться тетраэдры и разжаться октаэдры. Рассматривая шпинель с точки зрения баланса валентных усилий, нормальная шпинель: О окружена 3 $\text{B}^{(3+)}$ + 1 $\text{A}^{(2+)}$, сумма валентностей равна $3*3/6 + 2/4 = 2,0$. Полностью обращенная шпинель: О окружена 1,5 $\text{B}^{(3+)}$ + 1,5 $\text{A}^{(2+)}$ + 1 $\text{B}^{(3+)}$, сумма валентностей равна $1,5*3/6 + 1,5*2/6 + 3/4 = 2,0$. Степень обращения = 0,5: О окружена 2,25 $\text{B}^{(3+)}$ + 0,75 $\text{A}^{(2+)}$ + 0,5 $\text{B}^{(3+)}$ + 0,5 $\text{A}^{(2+)}$, сумма валентностей равна $2,25*3/6 + 0,75*2/6 + 0,5*3/4 + 0,5*2/4 = 2,0$.

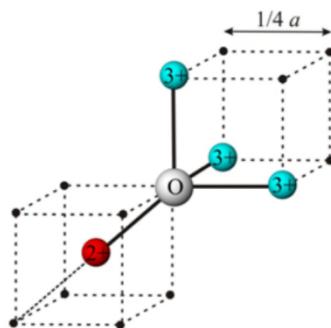


Рис. 3.1. Шпинель

В первоначальной формулировке Полинга валентные усилия катиона распределялись поровну между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион – аион. Это верно только для правильных координационных

полиэдров, в которых все расстояния от центра до вершин равны. Для искаженных координационных полиэдров валентные усилия катиона должны распределяться между анионами не равномерно, а каким-то образом зависеть от величины расстояния катион – анион.

В конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (цизит, бадделеит), что «недосыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», наоборот, более длинными. Позже появились попытки количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием.

В 70-ых годах появились первые попытки количественного выражения обратной зависимости между величиной пая валентности и межатомным расстоянием (приближения Пятенко, Шеннона)

$$v = k/R^\lambda,$$

k – эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Его находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду

$$k = z_i^+ / \sum_j (1/R_{ij}^\lambda)^j.$$

В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%.

Рассмотрим такое модифицированное второе правило Полинга на примере соединений $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$, принадлежащих структурному типу пирохлора (рис. 3.2). В этой структуре КЧ(А)=8, КЧ(В)=6. Атомы кислорода занимают две позиции – O1 и O2. На каждом атоме O1 сходятся только четыре восьмивершинника вокруг атомов A^{2+} ($v=2/8$), а каждый O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ($v=2/8$) и двум октаэдрам ($v=5/6$). По Полингу: $O1 = 4*(2/8) + 0*(5/6) = 1.00$; $O2 = 2*(2/8) + 2*(5/6) = 2.17$. Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.

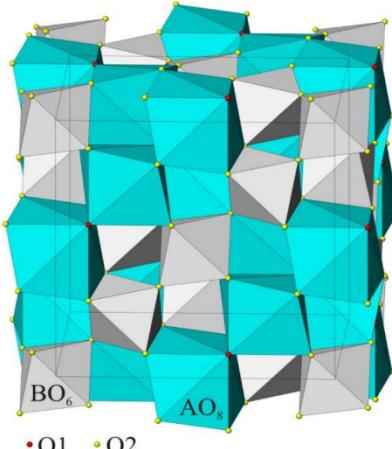


Рис. 3.2. Пирохлор

Однако, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора. Все шесть расстояний В-О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией $-3m$. Следовательно, $v(B)$ остается равным $5/6$. Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $Cd_2Nb_2O_7$ два расстояния Cd-O1 равны $2,25 \text{ \AA}$, а остальные шесть расстояний Cd-O2 составляют $2,73 \text{ \AA}$. Величина k для Cd равна 6, так что валентное усилие в связи Cd-O1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd-O2 только 0,16. По Пятенко и Шенону: O1 = $4*(0.52) + 0*(5/6) = 2.08$; O2 = $2*(0.16) + 2*(5/6) = 1.99$. Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.

Если место Cd в структуре пирохлора занимает более электроотрицательный атом Hg, для которого $k = 7$, перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше ($\Delta R = 0,36 \text{ \AA}$ вместо $0,48 \text{ \AA}$).

Наоборот, в случае более электроположительных атомов Ca ($k = 3$) в А-позиции локальный баланс достигался бы лишь при ($\Delta R \sim 1 \text{ \AA}$). Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими препятствиями, и кристаллизация $Ca_2Nb_2O_7$ в структурном типе пирохлора оказывается невозможной. Постоянное присутствие в природных пирохлорах Na и Ca компенсируется одновременным замещением O на F, что требует меньших значений v катионов.

Хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, можно думать, что условие локального баланса валентностей должно быть еще более сильным для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $v_{Zn} = 1/2$ и $= 4 1/2 = 2$, что равно валентности S.

Однако в этих случаях, по существу, более правильно использовать не валентное усилие катиона, а порядок (кратность) ковалентной связи. Самое простое определение порядка связи есть отношение валентности к координационному числу. Тогда порядок связи в структуре сфалерита $k=1/2$, и правило Полинга вновь будет выполняться.

Условие локального баланса валентностей служит хорошим критерием выбора координационных чисел в тех случаях, когда приходится иметь дело с сильно искаженным координационным полиэдром и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний.

Формула фергюссонита $Y^{[8]}Nb^{[4]}O_4^{[3]}$ при КЧ (Nb)=4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила. Однако Пятенко показал, что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ(Nb)=6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ(Nb)=4.

По этой идее найти крайнее расстояние для каждой катион-анионной пары была построена идея Донней и Альманна в 1970 г. Они предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения v_i , для разных координационных чисел, отложенные против соответствующих значений ионного

радиуса r_i . Так, для K^+ и O^{2-} полученные таким способом r_{\max} равны 1,88 и 1,45 Å соответственно. Значит, расстояние $K - O = 3,33$ Å является критическим для первой координационной сферы. Эти критические значения в среднем на 0,25 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

Метод валентности связей

В последние несколько десятилетий активно развивается метод валентности связей (MBC), в котором с помощью компьютера для конкретной топологической модели кристаллической структуры решается система линейных уравнений, основанная на модифицированном втором правиле Полинга. Теоретические основы метода валентности связей были разработаны в серии работ зарубежных ученых конца 80-ых гг., детальное полуэмпирическое обоснование метода было приведено Урусовым в 1996 г., а его возможности и достигаемая точность были проанализированы в работе Урусова и Орлова в 1997 г. с помощью банка структурных данных для неорганических кристаллов (ICSD).

В основе метода лежит условие соблюдения локального баланса «валентностей связей», согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приближенно выполняться равенство

$$V_j = \sum_i s_{ij}.$$

То есть формальная валентность атома j , равна сумме s_{ij} – так называемых «валентностей связей» $i-j$.

«Валентность связи» между атомами i и j зависит от межатомного расстояния R_{ij} с помощью эмпирического уравнения

$$s_{ij} = \exp [(R_1 - R_{ij})/b].$$

Значения эмпирических параметров b и R_1 этого уравнения для многих пар связей $i-j$ были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных по неорганическим структурам и табулированы.

Было продемонстрировано, что в большинстве случаев значение b может быть приравнено к универсальной величине 0,37 Å. Тогда в уравнении остается только один эмпирический параметр – R_1 . Такое однопараметрическое уравнение с в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий

$$s_{ij} = \exp [(R_1 - R_{ij})/0,37].$$

В последнее время стало очевидным, что существует значительное количество атомных пар, для которых в силу специфики конкретного межатомного взаимодействия (например, наличия неподеленных электронных пар, эффектов Ян-Теллера и др.) универсальный параметр $b=0,37$ Å не в состоянии корректно описать наблюдаемые валентности атомов. Отсюда появились специфические базы данных параметров.

Программа BONDVAL – разработана на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. Программа предназначена для

теоретического расчета межатомных расстояний в неорганических кристаллах методом валентности связей (МВС), основанным на модифицированном втором правиле Полинга.

Уравнение с универсальным множителем 0,37 сейчас широко используется в методе валентности связей для анализа выполнения локального баланса валентностей в кристаллах самых различных типов, вне зависимости от характера химической связи. Оно позволяет:

1) локализовать положение протонов в структуре; 2) указать в случае сильного отклонения рассчитанных валентностей от реальных на неточность в структурной расшифровке; 3) определить позиции, в которых произошло замещение O^{2-} на одновалентные ионы F^- и OH^- . Последний случай представляет определенные трудности для рентгеноструктурного анализа из-за близости атомных факторов рассеяния O , OH и F .

Основой метода является модифицированное второе правило строения ионных кристаллов Л.Полинга. Валентное усилие (валентность связи) s_{ij} является функцией расстояния обратно-степенной (экспоненциальной) формы. Для счета необходимо знать: топологию структуры, число и тип катионов и анионов, кратность позиций, координационные числа.

Топология кристаллической структуры

Ряд методов описания наиболее характерных и важных черт распределения химических связей в кристаллической структуре пришел в кристаллохимию из структурной химии (стереохимии) и является общим для этих родственных наук.

Топология кристаллической структуры – основные геометрические черты ее строения без учета метрики (параметров ячейки, длин и углов связей), может быть представлена как бесконечный трехмерный граф межатомных связей, в котором вершины соответствуют атомам, а линии – межатомным взаимодействиям. Для того чтобы свести задачу к меньшей размерности и изобразить основные топологические характеристики структуры на плоскости, удобно использовать метод сведения бесконечного трехмерного графа связей к приведенному, или свернутому графу.

Так, например, можно простым способом с использованием такого приведенного графа связей изобразить ближайшую координацию атомов в структуре с кристаллохимической формулой $A^{[8]}B^{[6]}X_1{}_2^{[5]}X_2^{[4]}$.

Для целей кристаллохимического анализа бывает удобным использовать другие формы таких матриц, в которых содержалась бы существенная часть кристаллохимической информации. Например, если указываются числа связей атомов между собой, то такая матрица будет называться матрицей связаннысти.

Лекция 4. Структурная гомология

Гомология занимает важное место в биологии, химии, математике и других науках. В кристаллографию это понятие ввел итальянский ученый К. М. Виола (1904) и развил Е. С. Федоров в 1907 г. при рассмотрении генеалогии различных кристаллических структур в результате деформации исходных кубической или гексагональной структур.

В кристаллохимии к представлениям о гомологии также обращались неоднократно (Е. С. Макаров, 1947; А. Магнели, 1953; В. Пирсон, 1957; П. И. Крипякевич, 1963; И. Лима-де-Фариа, 1969; и многие другие).

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

Гомологические ряды структур вычитания и внедрения

Понятие структурной гомологии подразумевает родственность кристаллического строения некоторого ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными переходными формами. Одним из механизмов образования такого постепенного гомологического ряда является внедрение атомов в вакантные позиции кристаллической структуры с образованием структур внедрения (и вычитания).

Существует родственность структур в ряду CdI₂ – NiAs – Ni₂In (рис. 4.1). Характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку. В структуре CdI₂ атомы Cd занимают половину октаэдрических пустот через слой, в структуре NiAs заняты все октаэдрические пустоты, а в структуре Ni₂In вторая половина атомов никеля Ni₂ занимает центры тригональных призм из атомов NiI, находящихся в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов In.

Если рассматривать структуру NiAs как основную (исходную), то структуру типа Ni₂In можно считать «заполненной», или фазой внедрения, по отношению к ней, а структуру типа CdI₂ «дефектной» структурой, или фазой вычитания.

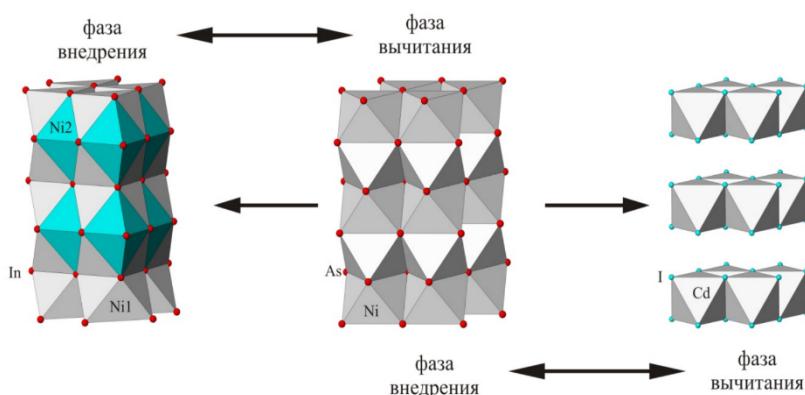


Рис. 4.1. Гомологические связи вычитания-внедрения в ряду структурных типов
 $CdI_2 \leftrightarrow NiAs \leftrightarrow Ni_2In$

Эти особенности структурных соотношений приводят к тому, что оказывается возможным непрерывный переход от структуры типа CdI₂ к структуре типа Ni₂In через

структуре типа NiAs в системах Ni-Te, Ni-Sb, Ni-Sn и Ni-In при переменном соотношении количеств компонентов.

Дефектные и заполненные структуры часто образуют гомологические серии на основе некоторой исходной структуры. Так, пирротины с общей формулой $Fe_{1-x}S$ являются дефектными производными структуры NiAs – троилит FeS . Необходимо заметить, что троилит – бездефектный сульфид железа FeS обнаружен исключительно в метеоритном веществе и нестабилен в окислительно-восстановительных условиях Земной поверхности. Поэтому земной пирротин $Fe_{1-x}S$ всегда содержит железо в частично окисленном состоянии, его средняя валентность становится больше 2, что и приводит к образованию катионных вакансий для соблюдения баланса зарядов. Очевидно, что чем выше окислительный потенциал среды, в которой происходит рост кристаллов пирротина, тем больше отклонение формулы пирротина от стехиометрического троилита.

В этом гомологическом ряду можно выделить целый ряд промежуточных относительно устойчивых фаз с постепенным понижением симметрии относительно исходного прототипа. Фазы $Fe_{10}S_{11}$ (91 % октаэдров заполнено), Fe_9S_{10} (90% октаэдров заполнено) – гексагональные, а клинопирротин Fe_7S_8 (88 % октаэдров заполнено) является моноклиннымискажением структуры троилита.

Ряд заполненных структур приводит от структуры типа ReO_3 к структуре типа перовскита в случае натрий (калий, цезий)-вольфрамовых бронз (рис. 4.2). Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре $CaTiO_3$ (связанные вершинами октаэдры), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе $NaWO_3$ структура становится перовскитоподобной ($W^{VI} \rightarrow W^V$, вольфрам переходит в пятивалентную форму).

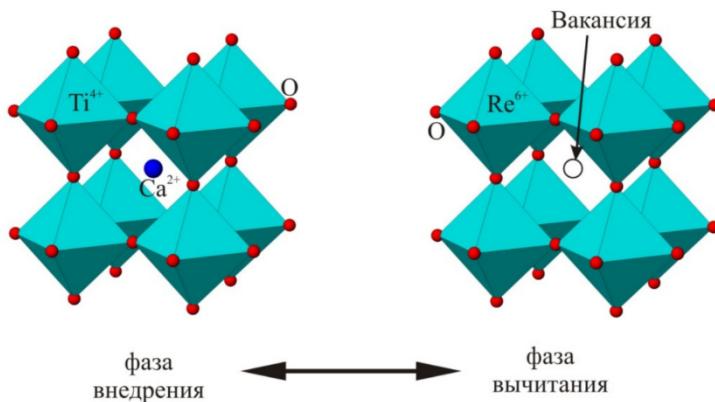


Рис. 4.2. Структурный тип ReO_3

Структурный прототип и его производные

Структурный прототип можно изменить с помощью структурно-гомологических соотношений, есть несколько механизмов: усложнение состава, упорядочение состава, усложнение структуры.

Усложнение прототипа может происходить за счет замены части атомов одной правильной системы на атомы другого химического элемента (усложнение состава).

Рассмотрим исходную систему эквивалентных точек в пространственной группе, описывающей структуру прототипа – алмаз С.

Система делится в структурном гомологе на две или большее число точек или, наоборот, две или несколько правильных систем точек, описывающих структуру некоторого гомолога, можно соединить в одну в исходной структуре прототипа. Первый случай – «производные структуры», симметрия обычно понижается, а размеры ячеек увеличиваются, во втором случае, которому соответствует понятие «вырожденных структур», симметрия становится более высокой. Структурные гомологи возникают как производные структуры при мысленно упорядоченном замещении атомов в исходной структуре. Такой ряд (рис. 4.3) образуют минералы с тетраэдрической координацией атомов: С (алмаз) – ZnS (сфалерит) – CuFeS₂ (халькопирит) – Cu₂FeSnS₄ (станнин). Симметрия в этом ряду понижается от кубической (алмаз, сфалерит) до тетрагональной.

То есть структура сфалерита ZnS по отношению к структуре алмаза будет называться «производной», а структура алмаза по отношению к структуре сфалерита ZnS будет называться «вырожденной».

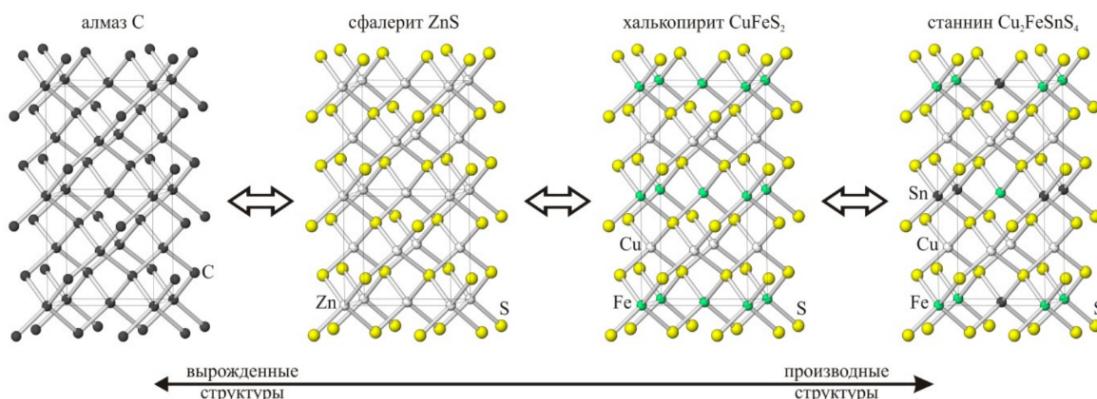


Рис. 4.3. Ряд производных структур, имеющих в качестве прототипа структуру алмаза

Структура типа лонсдейлита - ZnS (вюрцит) - CuFe₂S₃ (кубанит) Симметрия понижается от гексагональной у лонсдейлита до ромбической у кубанита. 1 правильная система точек, занятая углеродом в исходных структурах алмаза и лонсдейлита, расщепляется сначала на 2 (в сфалерите и вюрците), затем на 3 (в халькопирите и кубаните).

Если состав фазы с производной структурой тот же, что и у исходной, то такой переход от прототипа к производной структуре принято называть образованием сверхструктур.

Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора. Классическим примером является полиморфный переход ниже критической точки в 408°C сплава (Cu,Au) со случайным размещением Cu и Au по узлам гранецентрированной кубической ячейки с соотношением атомов 1:1 в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов (рис. 4.4).

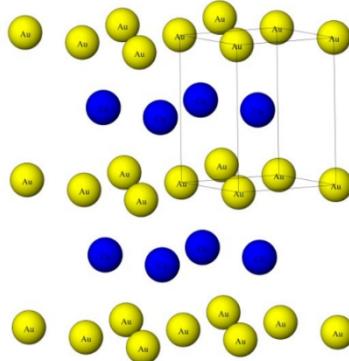


Рис. 4.4. Послойное упорядочение атомов в твердом растворе (Cu,Au) как пример образования сверхструктуры CuAu

Другой, хорошо известный в минералогии пример - упорядочение атомов Al и Si в структуре калиевого полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклиническому микроклину через структуру ортоклаза с промежуточной степенью упорядочения.

Усложнение прототипа может происходить путем изменений метрических характеристик структуры (смещением атомов из частных позиций, искажением параметров ячейки). Так, моноклинная структура CrS , ромбические структуры MnP и NiP являются результатом той или иной деформации прототипной гексагональной структуры никелина NiAs . Структура SnS является ромбически, а SnSe - ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т. д. Такие «почти симметричные» относительно некоторой исходной группы симметрии структуры называют псевдосимметричными.

Более точное количественное определение псевдосимметрии кристаллических структур можно дать, если рассматривать кристалл не как набор точек, а как непрерывную функцию распределения электронной плотности в кристалле.

Если рассмотреть с этих позиций ряд производных структур (рис. 4.3), то можно сказать, что значительная часть структуры халькопирита инвариантна (неизменна) относительно переноса на вектор, равный половине ребра элементарной ячейки. Кроме того, значительная часть функции $\rho(\vec{r})$ инвариантна относительно переноса и на вектор $0\ 0\ 0 \rightarrow \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, который для структуры сфалерита был бы «чистой» F-трансляцией. Качественное определение параметров псевдосимметричности возможно как на основании анализа функции $\rho(\vec{r})$, так и на простейших точечных моделях атомной структуры. В этом случае мерой псевдосимметричности служит величина, определяемая отклонением отдельных точек-атомов от некоторых симметричных позиций. Алгоритм, основанный на таком анализе атомных смещений реализован в программе PSEUDO, которая является частью кристаллографического сервера Бильбао. Строятся двумерные диаграммы степени инвариантности функции при отражениях в центрах инверсии для различных псевдосимметричных кристаллов структурного типа сфалерита.

Другой пример – анализ псевдосимметричных соотношений для структурного типа вюрцита (рис. 4.5), который описывается пространственной группой $P6_3mc$ и

описывается как гексагональная плотнейшая упаковка анионов с заполнением половины тетраэдрических пустот одной ориентации катионами. Элементарная ячейка этого структурного типа содержит два аниона X (атомы серы) и два катиона A (атомы цинка), которые располагаются по частным правильным системам точек $2b$ с разными значениями свободного параметра z : $1/3$ $2/3$ z и $2/3$ $1/3$ $z+1/2$. Для одного из атомов величина z полагается равной нулю, а для другого – приближающейся к высоте тетраэдрической пустоты в двухслойной ПУ = $3/8$ (0,375).

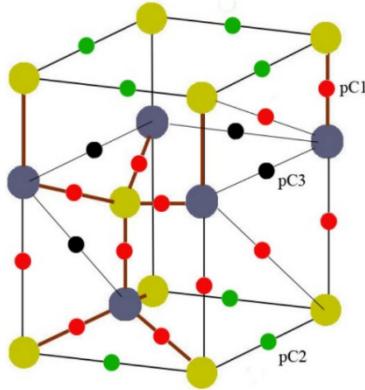


Рис. 4.5. Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов

Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии. Первый тип – pC1 (8 центров на ячейку) соответствует случаю, когда центры атомов A при действии операции инверсии накладываются на центры атомов X и наоборот. Эти центры лежат на серединах связей и на серединах отрезков, соединяющих центры валентно несвязанных атомов A и X. Второй тип центров инверсии pC2 (2 центра на ячейку) соответствует центрам инверсии подрешетки атомов A, и лежит на серединах отрезков, соединяющих эти атомы. Третий тип центров псевдоинверсии pC3 (2 центра на ячейку) соответствует центрам инверсии подрешетки атомов X, и лежит на серединах отрезков, соединяющих атомы X.

Также строится η -диаграмма структурного типа вюрцита для степени инвариантности относительно 2 центров псевдоинверсии 41 атомных структур (рис. 4.6).

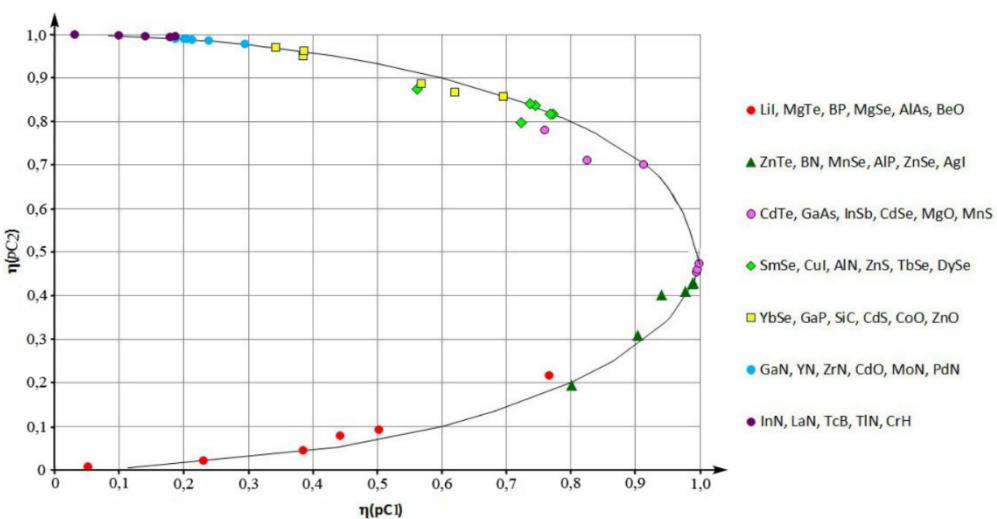


Рис. 4.6. η -диаграмма структурного типа вюрцита для степени инвариантности относительно 2 центров псевдоинверсии 41 атомных структур (Чупрунов, 2015).

Сплошная линия – расчет в приближении точечных атомов

Производные (вторичные) мотивы

Особенно благоприятной для построения различных производных (вторичных) мотивов является структурный тип флюорита, причем как во фторидном (CaF_2), так и оксидном (ZrO_2 , CeO_2) варианте химических составов. Так, близкородственными структуре флюорита являются тригональный тисонит LaF_3 и ромбический $\beta\text{-YF}_3$. Если в этих структурах в роли ведущих ионов, выстраивающих достаточно плотную упаковку, рассмотреть не анионы, как обычно, а достаточно крупные катионы Y^{3+} и La^{3+} , то обнаружится, что они образуют гексагональную (двухслойную) упаковку с заполнением 3/8 тригональных пустот анионами F^- . Во флюорите катионы Ca в таком представлении образуют кубическую трехслойную плотнейшую упаковку, при этом ионы F^- смешаются из тригональных в тетраэдрические пустоты, занимая их полностью. Родственность этих структур (LaF_3 и $\beta\text{-YF}_3$ можно считать «заполненными» по отношению к флюориту, поскольку общее число анионов в «пустотах» в 1,5 раза больше) обеспечивает возможность изоморфизма по следующей схеме: $2\text{CaF}_2 + \text{F}_2 \leftrightarrow 2\text{LaF}_3$ с образованием многочисленных промежуточных составов (рис. 4.7).

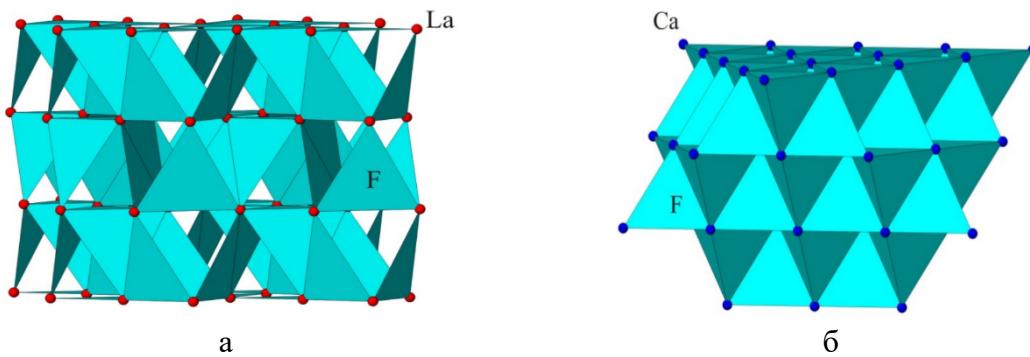


Рис. 4.7. а – структура тисонита в анион-центрированном аспекте, б – структура флюорита в анион-центрированном аспекте

Родство структур CaF_2 и LaF_3 , YF_3 сказывается в образовании между ними твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ (Ln – лантаноид). Этот случай был назван В. М. Гольдшмидтом изоморфизмом с заполнением пространства (ср. - заполненные структуры) из-за появления в пустых кубах структуры флюорита добавочных ионов F^- .

Подобным образом становятся объяснимыми и обычные твердые растворы $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{UO}_2)$ - Ln_2O_3 , которые, однако, приводят к образованию дефектных структур (вакансии в кислородных позициях).

Анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур

Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур дал Н. В. Белов. Он включил в рассмотрение флюорит, пирохлоры с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, сенармонтит Sb_2O_3 и арсенолит As_2O_3 , биксбийт $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$.

Исходным координационным полиздром является куб, за счет «усечения» вершин которого можно получить различные другие координационные полиздры (рис. 4.8). Такое «усечение» вершин и происходит фактически при вычитании анионов из флюоритоподобной структуры, она строится из кубов.

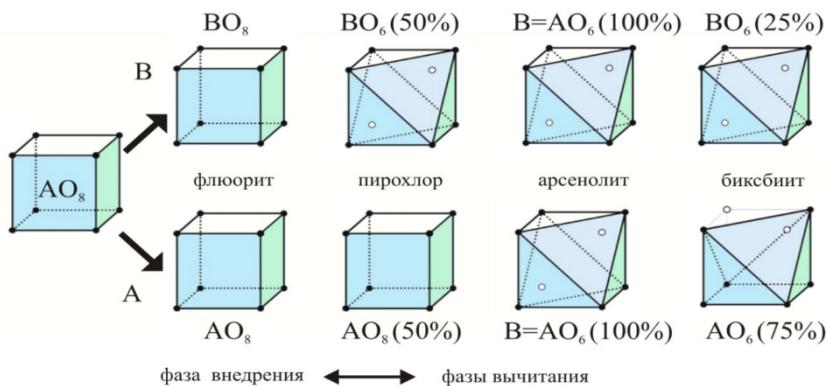


Рис. 4.8. Общая схема гомологического ряда дефектных структур на основе флюорита $\text{A}_4\text{X}_{8-0} \leftrightarrow \text{A}_4\text{X}_{8-1} \leftrightarrow \text{A}_4\text{X}_{8-2}$

В структуре пирохлоров в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдры. В сохранившихся кубах располагаются атомы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах - Nb, Ta, Ti.

В структуре сенармонтита Sb_2O_3 – арсенолита As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров. Внутри каждого из четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр. Атомы Sb(As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра.

В структуре биксбийита $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива CaF_2 усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней. При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью. Эти координационные полиздры располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани, в следующем – половина по телесной диагонали и половина

по диагонали грани. Близкое родство к структуре биксбита обнаруживает сложный марганцевый оксид браунит и один из лунных минералов – транквиллитит (сложный оксид титана, железа и кремния). Таким образом, можно сказать, что флюоритоподобные структуры оказались чрезвычайно разнообразными и гибкими в выборе вариантов химического наполнения.

Гомологическое родство вышеперечисленных структурных типов проявляется не только в геометрическом сходстве полиэдров, но сказывается и на возможности образования между ними протяженных твердых растворов при закономерном изменении химического состава.

Также физически реализуется семивершинник в кристаллической структуре одной из многочисленных модификаций ZrO_2 – бадделеите. В этой структуре укладка ZrO_7 -полиэдров, связанных между собой вершинами и ребрами, осуществляется колонками в шахматном порядке, что позволяет рассматривать этот структурный тип как переходный от флюорита к рутилу TiO_2 , в котором сходным образом происходит сочленение октаэдров TiO_6 . Соотношение катионов и анионов равно 1:2, что не позволяет рассматривать бадделеит в $A_4X_{8-0} \leftrightarrow A_4X_{8-1} \leftrightarrow A_4X_{8-2}$ гомологическом ряду. Поскольку координационное число Zr в бадделеите равно 7, то такой ZrO_7 -многогранник имеет два разных сорта кислородных вершин и два набора Zr-O межатомных расстояний.

Антифлюоритовые морфотропные ряды характерны и для интерметаллических соединений. Интересную систематику фаз Цинтля со структурными типами антифлюорита и его производных представили Ворошилов и Павлишин в 2011 г. (рис. 4.9). Взаимосвязь многих соединений этого ряда становится понятной, если рассмотреть их как фазы вычитания от базовой кубической F-ячейки (с сопоставимыми параметрами от 4,6 до 6,7 Å), в которой заполнены все 4 высокосимметричные позиции Уайкоффа: A (0,0,0 +F), B (0,5, 0,5, 0,5 +F), C ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ +F) и D ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ +F).

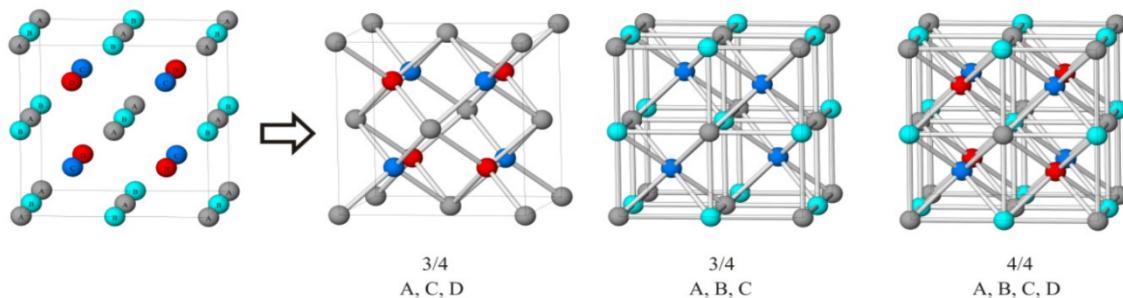


Рис. 4.9. Структурно-позиционная взаимосвязь «антифлюоритового» морфотропного ряда фаз Цинтля по Ворошилову и Павлишину

В топологии A, C, D, Vac[B] существуют как типичные диэлектрики (Li_2O -антифлюорит), так и полупроводники (например, Mg_2Sn), характер проводимости конкретного соединения определяется разницей электроотрицательностей атомов в каждом случае.

В топологии A, B, C, Vac[D], где средние координационные числа больше, чем в предыдущем случае, существуют только полупроводниковые соединения типа $MgMX$, где M – Cu или Ni, а X – Sn, Sb, Bi.

При заполнении всех возможных позиций возрастает степень упаковки, средние координационные числа еще повышаются, что приводит к увеличению степени металличности соединения. Поэтому в топологии A, B, C, D полупроводники сменяются на интерметаллиды с металлической проводимостью.

Завершает этот морфотропный ряд структурный тип α -Fe. Этот ряд может быть представлен как гомологическое семейство с возможностью образования между соседями по таблице твердых растворов при закономерном изменении химического состава.

Лекция 5. Гомологические серии гибридных кристаллических структур

Блочные и модулярные структуры

Тема спорная относительно терминологии, так как существует большое количество очень похожих друг на друга явлений, связанных между собой, пересекающихся (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Общая схема взаимоотношений явлений

История вопроса

Еще Брэгг обратил также внимание на определенной сходство между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов (табл. 5.1). Он рассматривал слюды как следующий этап после превращения пироксена в амфибол в результате соединения пироксеновых кремнекислородных цепочек сначала в ленты (амфибол), а затем в слои (слиды). Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы.

Табл. 5.1. Соответствие между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов

Диопсид		Тремолит		Мусковит	
$a(\text{\AA})$	9,71	a	9,78	c	10,06
$b(\text{\AA})$	8,89	$b/2$	8,90	b	9,02
$c(\text{\AA})$	5,24	c	5,26	a	5,19

Именно это структурное родство и объясняет существование гибридных построек – биопириболов (от «биотит + пироксен + амфибол»), обнаруженных более 50 лет назад электронной микроскопии высокого разрешения.

Гомологические серии гибридных кристаллических структур

Термин «гибридные структуры» был введен Эвансом в 1968 году в работе по расшифровке структуры валлерита. Первоначально ими называли только смешаннослойные структуры, построенные из двух строительных слоев, одним из которых является слой октаэдров $Mg(F,OH)_6$ (так называемый «брюсовый слой» состава $Mg(F,OH)_2$). Впоследствии этот термин стали использовать и при описании

других гомологических серий кристаллических структур, состоящих из нескольких структурных блоков (structural blocks), построенных по общему структурному принципу.

Такие серии структур содержат одни и те же химические элементы в своем составе (но в разных количественных соотношениях) и различаются по размерным характеристикам блоков. Таким образом, гомологическая серия кристаллических структур - это серия, которая может быть выведена из одного базисного структурного блока (basic structural block) на основе определенного принципа его повторяемости. Гомологические серии могут быть разделены на две категории — accretional, или полисоматические (серии структур с наращиванием) и серии изменчиво-соподразмерных структур (variable-fit).

Также могут встречаться комбинации этих двух категорий. В полисоматических сериях тип строительного блока различной размерности (нанокластер (0-мерный), стержень, балка (1-мерные), слой (2-мерный) и т. д.) и принципы, которые определяют их взаимные соотношения, сохраняются неизменными, но размеры этих блоков меняются с их наращиванием от одного члена серии к другому. Члены такой гомологической серии при определенных условиях могут рассматриваться в качестве отдельных минеральных видов.

Гомологическая серия изменчиво-соподразмерных структур может также рассматриваться как серия вставленных друг в друга подструктур, образующих общую составную структуру. В такой серии структура состоит из двух типов, повторяющихся несоподразмерных строительных блоков, имеющих свой внутренний период повторяемости. Подробнее явление несоподразмерности и связанные с ним либо сходные по своей сути явления (например, спинодальный распад, эпитаксичные страстания и т.д.) будут рассмотрены позднее.

Блоки различной размерности

Среди оксидных гомологических серий кристаллических структур рассмотрим гомологический ряд пирохлор-муратайт, как пример 0-мерных блочных структур. Синтетические структуры этого гомологического ряда вызвали особый интерес в связи с возможным их использованием в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Одним из крайних членов этой серии является сложный природный оксид титана, железа, кальция и редкоземельных элементов – муратайт *Mi-3* с обобщенной формулой $A_6B_{12}C_4O_{44-x}$, который имеет кубическую структуру с уточненными по отношению к флюориту параметрами ячейки.

В последние годы были синтезированы другие производные этой структуры с кратным увеличением параметров ячейки *Mi-5*, *Mi-7*, *Mi-8* и соответствующим усложнением состава. Задача определения структуры этих производных оказалась нетривиальной и потребовала применения комплекса методов – высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Такой комплексный анализ показал, что все эти структуры представляют собой члены единого гомологического ряда, построенного из наноразмерных модулей *Mi-3* и пирохлора *Pyr*.

Пирохлор состоит только из пирохлоровых модулей. Собственно муратайт 3С (Ми-3) состоит только лишь из муратайтовых модулей.

В структуре муратаита 5С (Pyr + Mi-3) пирохлоровые модули равномерно распределены в рекомбинированной муратайтовой матрице (рис. 5.2). С увеличением «муратайтовой» компоненты в муратаите 8С (Pyr + 2Mi-3) появляются муратайтовые модули, которые комбинируются с пирохлоровыми модулями посредством переходной структуры, содержащей как муратайтовые, так и пирохлоровые элементы. Структура редкой и менее изученной модификации муратайт *Mi-7*, предположительно рассматривается как комбинация 2Pyr + Mi-3.

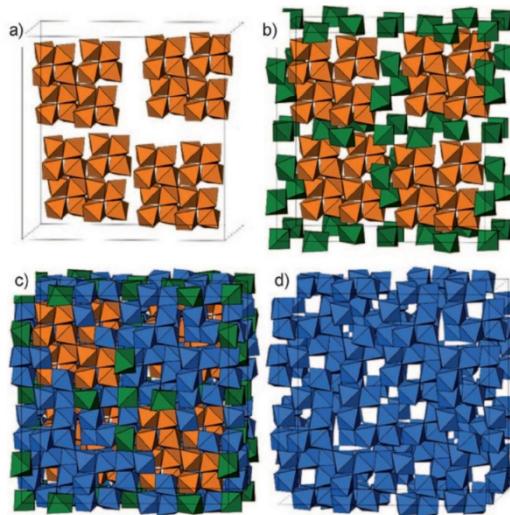


Рис. 5.2. Схема формирования гибридного октаэдрического каркаса в Mi-5: а) расположение пирохлоровых модулей в элементарной ячейке муратаита 5С, б) – связь прирохлоровых модулей через дополнительные октаэдры структуры пирохлора, в) – дополнительное связывание прирохлоровых модулей в гибридную структуру через муратайтоподобный субкаркас (д)

Это наноструктуры. Когда размерность фрагментов достигает 100 Å, то количество атомов на поверхности относительно атомов, находящихся внутри, значимое, а поверхностные свойства сильно отличаются. Употребление приставки «нано» означает, что доля поверхностных атомов становится значимой относительно бесконечного кристалла. При рентгеновском анализе, когда слоев становится мало, то явление дифракции же такое не особо хорошее, и существует понятие критической величины объекта для исправной работы рентгена.

Мотивация

Развитие ядерной энергетики порождает ряд проблем, которые касаются утилизации долгоживущих радиоактивных отходов (РАО) и плутония.

Одной из главных проблем в этом смысле является выбор радиационно-устойчивых матриц, которые при контакте с долго существующими высокоактивными радиоактивными отходами (ВАО) на протяжении длительного времени не будут изменять свои физико-химические свойства.

На данное время в качестве матрицы для отработанного топлива используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Однако ВАО могут храниться в таких матрицах не более 30-40 лет. Это является причиной того, что активно продолжается поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками. Было установлено, что для утилизации ВАО кристаллическая керамика подходит значительно лучше. К настоящему времени разработан ряд керамических материалов для утилизации ВАО и плутония.

Наиболее перспективные матрицы

Наиболее перспективные матрицы, которые подсказывает природа (циркон занимает первое место не по качеству, а по истории изучения):

- Zircon $ZrSiO_4$ (циркон)
- Monazite $LnPO_4$ (монацит);
- Synroc- Hollandite $Ba(Al,Ti)_8O_{16}$ - Cs, Rb, Ba , Zirconolite $CaZrTi_2O_7$ - U, Zr, Np, Pu (цирконолиты), Perovskite $CaTiO_3$ - Sr, Np и Pu (перовскит);
- Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (флюороапатит);
- Pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$ (пирохлор);
- Perovskite $CaZrO_3$ (перовскит);
- Lakargiite $CaZrO_3$ – $CaTiO_3$ – $CaSnO_3$ (лакаргит);
- NZP $NaZr_2(PO_4)_3$.

Потенциальным материалам для изготовления консервирующих матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов характерны: высокая химическая и радиационная устойчивость, редкое нахождение природных аналогов соединений в метамиктном состоянии, кристаллохимический анализ – хорошие консервирующие характеристики.

Методы исследования

Сложность экспериментальных исследований объектов, содержащих радиоактивные элементы, предполагает активное использование для этих объектов методов теоретического прогноза. Для изучения различных свойств смешения твердых растворов монацитов логично обратиться к полуэмпирическому структурному моделированию, которое для решения задач настоящей работы более предпочтительно, чем квантовохимические расчеты.

Главное естественно задать модель взаимодействия атомов между собой, иначе результаты будут абсолютно недостоверными, к модели есть ряд требований.

Для решения задач настоящей работы: (моделирование структур и свойств смешения монацитов сложного переменного состава) необходимо использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов. Это накладывает на модель дополнительные ограничения, а именно:

- 1) форма потенциала для всех изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная;
- 2) параметры общих потенциалов взаимодействия, например, O-O должны быть одинаковы;

3) атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться;

4) при этом все кристаллические структуры должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью.

В α -Delay моделирование (рис. 5.3) вылетает ядро отдачи, которое очень опасно для кристаллической структуры, поскольку пролетает порядка 200 Å, пока не остановится, но при этом успевает поранить около 1000 атомов. Ядро отдачи не остановится, пока его энергия не кончится. Альфа-частица улетает на микронное расстояние, именно поэтому меньше атомов подвергаются воздействию альфа-частицы из-за затрат энергии на ионизацию электронных оболочек.

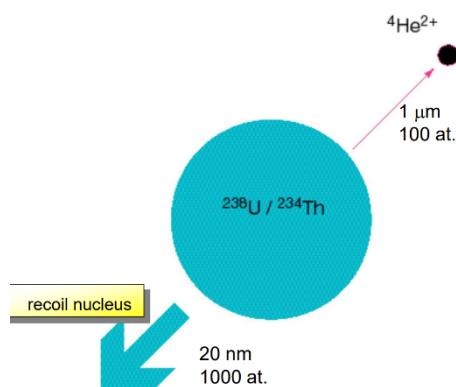


Рис. 5.3. α -Delay моделирование

Количественно материал можно оценить в рамках одной расчетной модели. Можно оценить количество оставшихся дефектов после определенного интервала времени, энергию ядроотдачи, произведение атомов. Можно вычислить коэффициент, который имеет физический смысл той доли энергии первичного атома, которую эффективно использовали на разрушение кристаллической структуры на определенной стадии. Чем эта величина меньше, тем соединение более устойчиво к радиационному воздействию.

$$\delta = \frac{1}{E_{PKA}} \sum_i E_{FP}(X_i) * N_{FP}(X_i)$$

Для циркона параметр равен 0,68, для редкоземельных монацитов – 0,2-0,4, для лакаргита – 0,05-0,12, $Gd_2Zr_2O_7$ – 0,05.

Структурная гомология силикатов

Среди смешаннослойных минералов первое место по распространенности принадлежит именно силикатам. «Полисоматические серии» (блочные структуры) построены из чередующихся элементарных слоев определенных структур.

Один из наиболее ранних и ярких примеров был найден при структурном изучении в 1928-1929 гг. минералов группы хондродита-гумита, которые еще в конце XIX и начале XX века рассматривались как образующие морфотропный ряд.

Минералы этой гомологической серии от норбергита до форстерита (табл. 5.2) могут быть получены из переменных количеств брусита $Mg(F,OH)_2$ и форстерита Mg_2SiO_4 , параметры a и b ромбических или моноклинных ячеек практически одинаковы,

тогда как параметры с кратны величине около $1,5 \text{ \AA}$, и может служить для оценки числа слоев кислородной упаковки между противоположными гранями (001) элементарной ячейки.

Табл. 5.2. Гомологическая серия гумита

Минерал	Формула	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ град.}$
Норбергит	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,71	10,27	8,73	-
Хондродит	$\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{F},\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,75	10,27	7,80	109,2
Гумит	$\text{Mg}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{F},\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,74	10,24	20,72	-
Клиногумит	$\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{F},\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,74	10,23	13,58	100,9
Форстерит	Mg_2SiO_4	$Pbnm$	4,76	10,20	5,98	

Таким образом, число слоев плотнейшей гексагональной упаковки составляет 4 для оливина, 6 для норбергита, 5 для хондродита, 14 для гумита и 9 для клиногумита.

При использовании полиэдрического изображения кристаллических структур этой гомологической серии они могут быть представлены в виде слоев из зигзагообразных цепочек соединенных ребрами октаэдров (связанных между собой одиночными тетраэдрами SiO_4). В элементарной ячейке оливина (форстерита) вдоль оси с помещается один целый октаэдр и две его половины, в структуре брусила – только две половинки, в структуре норбергита – два целых октаэдра и две половинки. Следовательно, структура этой гомологической серии может быть понята и как упорядоченное взаимное прорастание слоев толщиной из трех и двух октаэдров. Тогда структуру оливина можно изобразить как октаэдрическую последовательность 22, клиногумит как 3222, гумит как 322(322), хондродит как 32 и норбергит как 33.

Существуют и Mn-аналоги этих минералов, и они образуют так называемую лейкофёницитовую гомологическую серию (табл. 5.3).

Табл. 5.3. Гомологическая серия лейкофёницита

Минерал	Формула	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ град.}$
Лейкофёницит	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,83	10,84	11,32	103,7
Джерригаббсит	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$	$Pbn2_1$	4,85	10,70	28,17	-
Риббеит	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,80	10,73	15,67	-
Аллеганит	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,72	8,28	108,6
Мангандумит	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,82	10,58	21,45	-
Соналит	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_3(\text{OH}, \text{F})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,54	14,02	100,3

Однако, в отличие от гумитовой серии, в ней присутствуют октаэдрические слои толщиной в один октаэдр. Родоночальниками и конечными членами этой серии можно считать тефроит Mn_2SiO_4 со структурой оливина (последовательность 22) и граутит MnOOH (11). Тогда джерригаббсит $\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$ имеет октаэдрическую последовательность 22221, лейкофёницит $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$ – 2221, риббеит $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ – 221. Вместе с тем имеются и такие члены этой серии, которые содержат слои толщиной в три октаэдра: аллеганит $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ – 32, мангандумит

$Mn_7[SiO_4]_3(OH)_2$ – 322 (в отличие от близкого по составу лейкофёницита он является, как и гумит, ромбическим), соналит $Mn_9[SiO_4]_3(OH, F)_2$ (Mn-аналог моноклинного клиногумита) – 3222.

Следующий пример гибридных структур слоистых силикатов – сейдозеритовая (бафертиловая) гомологическая серия титано-силикатных слюд и их синтетические аналоги. Общую гомологическую серию сейдозерита (или бафертиита) дают титано-силикатные слюды и их синтетические аналоги. Это около 30 кристаллических соединений разного состава, в которых основными строительными единицами служат модули из структур сейдозерита $Na(Mn,Ti)_2(Ti,Zr)[Si_2O_7](O,F)$ и накафита $Na_2Ca[PO_4]F$, которые переслаиваются друг с другом в различных соотношениях. Так толщина смешанного блока увеличивается в три раза по мере роста количества накафитового компонента в промежутке между сейдозеритовыми модулями.

В качестве примера одномерных гомологических гибридных построек – многочисленные группы сульфосолей, в частности, группы буланжерита $Pb_5Sb_4S_{11}$ – козалита $Pb_2Bi_2S_5$. В этих структурах присутствуют бесконечные стержни из структур прототипов PbS или SnS . Такие стержни формируют в структуре зигзагообразные слои с расширениями и сужениями.

Среди новых синтетических оксидов меди, обладающих сверхпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным (такие вещества называются ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники), существует целый ряд гомологических серий (рис. 5.4). К ним относятся, например, Tl-купраты с общей формулой $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$. Два главных модуля: 1) слои состава CuO_2 с квадратной координацией атомов меди 2) вырезки из искаженной структуры первовскита -координационные полиэдры полуоктаэдры (квадратные пирамиды).

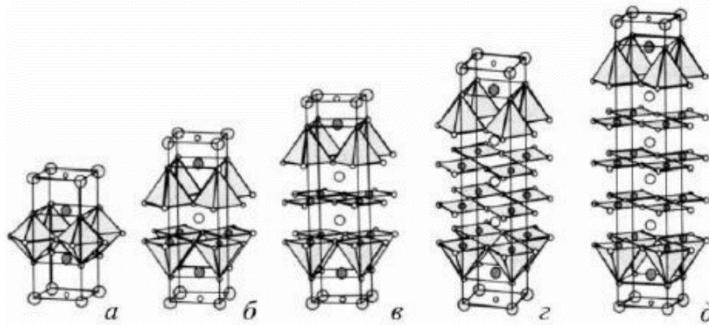


Рис. 5.4. Фрагменты кристаллических структур талиевых купратов: а) n=1; б) n=2; в) n=3; г) n=4; д) n=5.

Лекция 6. Полиморфизм

Полиморфизм – явление существования различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях.

Полиморфный переход – структурное превращение, происходящее при изменении интенсивных параметров состояния (температуры, давления, электрических или других силовых полей).

Полиморфные модификации – различные кристаллические фазы одного вещества. Равновесно могут сосуществовать согласно правилу фаз не более трех полиморфных модификаций. Обычно одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные – метастабильные. Полиморфная модификация имеет поле стабильности на фазовой диаграмме в Р-Т координатах, и ее линии равновесия с другими модификациями или с расплавом и паром могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, если известны термодинамические свойства фаз, находящихся в равновесии.

В настоящее время размерность пространства термодинамических координат может быть увеличено за счет введения дополнительных осей: напряженности электрического поля, магнитных полей, pH среды и т.д.

Эти предварительные замечания необходимы для ограничения круга явлений, относящихся к собственно полиморфизму, и выделения в самостоятельные объекты исследования политипов, магнитоупорядоченных фаз и нестабильных (промежуточных) кристаллических модификаций. Политипы отличаются чередованием слоев, все политипы близки друг к другу по энергии, так как имеют абсолютно одинаковый мольный объем, следовательно, нет своих полей устойчивости на фазовой диаграмме, также в одном кристалле может быть смесь из нескольких политипов.

Особняком стоят абсолютно равные по энергии энантиоморфные модификации (например, левого и правого кварца), которые в этой связи не могут быть отнесены к полиморфам. Никаких внутренних причин для различия их энергии нет: тригональные кристаллические структуры правого и левого кварцев отличаются лишь направлением вращения винтовой оси третьего порядка, соответственно, влево (3_1) или вправо (3_2) на угол 120° . Во всем остальном химические и физические свойства обеих модификаций совершенно тождественны. Различные обнаруженные эффекты статистической неоднородности встречаемости этих модификаций следует искать только в процессах его кристаллизации под влиянием некоторых специфических черт симметрии маточной среды.

Исторические сведения

Отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минералогам еще в конце XVIII века, представления о полиморфизме проникали в науку с большим трудом. Из обнаружения фактов существования в природе двух кристаллических разновидностей карбоната кальция – кальцита и арагонита, двух разновидностей дисульфида железа – пирита и марказита, двух разновидностей двуокиси титана – рутила и анатаза – не было сделано никаких выводов общего характера.

Это объясняется глубоким влиянием закона Р.Ж. Гаюи, согласно которому каждому веществу должна быть свойственна определенная кристаллографическая форма. Гаюи ссыпался на наличие стронция в арагоните, чтобы доказать «принудительный» характер изменения формы карбоната кальция под влиянием примеси. Подобные аргументы в 1811 г. выдвинул Гаюи в споре с К-Л. Бертолле, который в своих работах приводил отдельные известные к началу XIV века случаи различия форм одного вещества.

Возник знаменитый спор между Ж. Прустом и К-Л. Бертолле, длившийся семь лет (1801-1808 гг.), в котором Гаюи решительно стоял на стороне Пруста. Для большинства современников прав был Гаюи, который в ответ на возражения Бертолле приводил следующие аргументы: сидерит приобретает чужую форму (форму кальцита), образуя псевдоморфозы, то есть замещая последний, а арагонит кристаллизуется в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция. Время показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Окончательно спор был решен (в пользу Бертолле) через несколько лет, когда в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794-1863).

Эйльгард Митчерлих в 1821 г. открыл и доказал экспериментальным путем (на примере фосфорнокислого натрия) существование различных кристаллических форм одного и того же вещества. В 1823 г. он получил моноклинную серу кристаллизацией из расплава, а затем и ромбическую серу путем её перекристаллизации в органических растворителях. Связав эти наблюдения с известными минералогам фактами существования в природе двух форм серного колчедана (пирита и марказита), углекислой извести (кальцита и арагонита), Митчерлих пришел к твердому убеждению, что перед ним новое явление, которое было вначале названо диморфизмом. После того как были обнаружены примеры «триморфизма», «тетраморфизма» и т. д., Я. Берцелиус ввел термин «полиморфизм».

Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением, располагая еще очень незначительным материалом. К 1844 г. было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через четыре года Л. Пастер сообщает о тридцати подобных случаях.

Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М. Франкенгейму, который в 30-х годах XIX века дал закону Гаюи современную формулировку: каждому химическому соединению соответствует одна кристаллическая форма при данных температуре и давлении.

Забытые надолго заслуги Франкенгейма получили высокую оценку в трудах В. И. Вернадского по истории кристаллографии. Вернадский в 1890 г. насчитывал несколько сотен полиморфных модификаций разных веществ. Вернадский высказывал мнение, что всякий раз, когда исследователь поставит перед собой задачу найти полиморфную разновидность некоторого кристаллического вещества, он найдет её или верные признаки её существования.

В XX веке рентгеноструктурный анализ отчетливо выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов. Достижения первых десятилетий этого нового этапа развития учения о полиморфизме суммировал В. М. Гольдшмидт, который особенно подчеркнул связи между полиморфизмом, морфотропией и изоморфизмом.

Морфотропия – резкое изменение кристаллической структуры при изменении химического состава в закономерных рядах соединений, а изоморфизм связан, наоборот, с сохранением структуры при изменении (в определенных пределах) химического состава, то полиморфизм, по Гольдшмидту, можно назвать автоморфотропией. Постепенное изменение термодинамических условий влечет за собой изменение объемных, линейных и, возможно, угловых констант элементарных ячеек. До определенного момента эти деформации не нарушают устойчивости кристаллической структуры. При наступлении предела устойчивости структуры, она перестраивается в процессе автоморфоропии.

При полиморфных переходах легко возникают метастабильные состояния. Впервые подобные наблюдения сделал еще в начале XIX века Ж. Л. Гей-Люссак, а в конце XIX века В. Оствальд обобщил их и сформулировал следующее правило, которое получило название правила «ступенчатых переходов» Оствальда: при любом процессе сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию.

Так, например, при кристаллизации из низкотемпературного водного раствора вначале появляется неустойчивая модификация карбоната кальция – арагонит, которая постепенно переходит в устойчивую форму – кальцит. Подобным образом из гидротермальных растворов часто осаждается сульфид цинка в метастабильной форме вюрцитита, которая способна длительное время сохраняться без превращения в устойчивую модификацию – сфалерит.

Кристаллизацией из раствора йодида ртути всегда в первый момент получают метастабильную желтую модификацию, а не стабильную красную. Третью, еще более неустойчивую бесцветную модификацию HgI_2 наблюдал Тамман в 1910 г. Она образуется при быстрой конденсации паров и менее, чем через минуту, превращается в красную модификацию.

Такие переходы из метастабильного состояния в стабильные почти всегда являются необратимыми (монотропными). Этот термин был впервые введен в 1877 г. О. Леманн. Деление на энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые) переходы, как понимал и сам Леманн, имеет смысл, когда переходы рассматриваются при изменении только температуры, но при постоянном давлении, обычно атмосферном. К группе энантиотропных (обратимых) переходов можно отнести переходы $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-кварц} \leftrightarrow \beta\text{-кварц}$ и т.д.

Огромный экспериментальный материал, накопленный к концу XX века, потребовал безусловной систематизации и классификации. В настоящее время

существуют 2 классификационных подхода к выделению различных видов полиморфных переходов: структурный и термодинамический.

Классификация полиморфизма

Структурная систематика

Существует несколько схем классификации типов полиморфизма, из которых наиболее известна структурная классификация М. Бюргера (1951). В ней, как и в более поздних классификациях (Г. Б. Бокий, 1954; Р. Эванс, 1964; А. С. Поваренных, 1966; и др.), основой для выделения различных видов полиморфизма служат степень и характер изменения структуры в процессе перехода: меняются или не меняются первое координационное число, структурный тип, структурный мотив и т. п. (табл. 6.1).

Табл. 6.1. Структурная систематика

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого координационного числа	а) реконструктивный переход	графит \leftrightarrow алмаз кварц \leftrightarrow стишовит кальцит \leftrightarrow арагонит
	б) дисторсионный переход	$\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$
II. С изменением взаимного расположения координационных полизэдротов	а) изменение типа укладки координационных полизэдротов (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит \leftrightarrow вюрцит TiO ₂ : рутил \leftrightarrow брукит \leftrightarrow анатаз SiO ₂ : кварц \leftrightarrow кристобалит \leftrightarrow тримидит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации \leftrightarrow β -модификации
III. Превращения типа порядок-беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктур	(Cu, Au) \leftrightarrow CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин \leftrightarrow ортоклаз \leftrightarrow санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe

V. Изоструктурные переходы	б) смена спинового состояния	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnS}_2, (\text{Mg},\text{Fe})\text{O},$ $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$
	в) изометричные полиморфные превращения	$\alpha \leftrightarrow \text{RbB}_3\text{O}_5$ $\alpha \leftrightarrow \text{KB}_5\text{O}_8$

Тип I. С изменением первого координационного числа.

Это достаточно серьёзное структурное изменение, когда меняется первая атомная координация. Различаются два вида переходов:

Вид I – реконструктивный переход – превращения, в которых для перехода от структуры одной модификации к другой необходимы разрыв связей и полная перестройка структуры. Примером таких переходов является переход углерода из графитовых структур в алмазные (первое координационное число алмаза 4, а у графита 3), это серьезный энергетический переход, поэтому структура алмаза становится стабильной только при повышенных давлениях.

Вид II – дисторсионный переход – превращения, не требующие разрыв связей и полной перестройки структуры. Переход из одной структуры в другую достигается путем различных метрических искажений, деформации элементарных ячеек или деформации исходных коронационных полиэдров. Пример: $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$, где у $\alpha\text{-Fe}$ объёмно-центрированная кубическая модификация ($\text{КЧ}=12$), а $\gamma\text{-Fe}$ – гранецентрированная кубическая ($\text{КЧ}=8$). Механизм превращения – растягивается элементарная ячейка вдоль одного направления, сжимается по другому направлению (рис. 6.1).

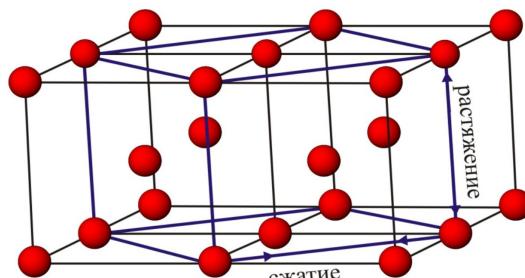


Рис. 6.1. Механизм превращения $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ (при 920°C)

Также примером является переход $\text{B}1 \leftrightarrow \text{B}2$. Превращение при 460°C CsCl из структуры $\text{B}2$ с $\text{КЧ}=8:8$ в структуру типа NaCl ($\text{B}1$) с $\text{КЧ}=6:6$ можно представить, как растяжение $\text{B}2$ вдоль тройной оси и сжатие в перпендикулярном направлении (рис. 6.2).

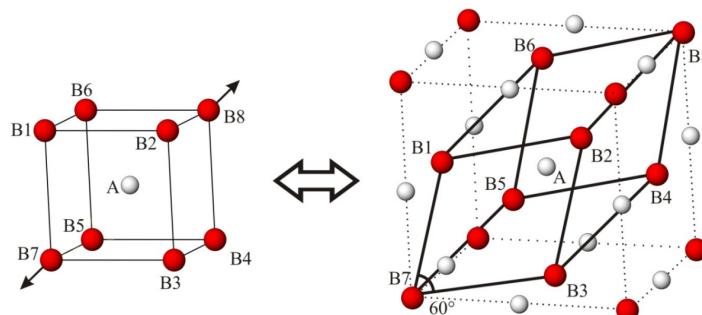


Рис. 6.2. Механизм превращения $B1 \leftrightarrow B2$

Тип II. С изменением взаимного расположения координационных полиздротов

Вид I – реконструктивный переход – изменение типа укладки координационных полиздротов. Пример: сфалерит \leftrightarrow вюрцит, рутил \leftrightarrow брукит \leftrightarrow анатаз, кварц \leftrightarrow кристобалит \leftrightarrow тримидит. Вид II – дисторсионный переход – поворот отдельных атомных групп друг относительно друга. Пример: α -модификации \leftrightarrow β -модификации.

Тип III. Превращения типа порядок-беспорядок (O-D)

Различается несколько видов переходов:

Вид I – замещение атомов с образованием сверхструктур. Примером является послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu (рис. 6.3). При высоких температурах беспорядочное расположение атомов, поэтому формула пишется через запятую, то есть в гранецентрированной кубической ячейке в позиции атома с вероятностью 50 % будет атом золота или атом меди. При понижении температуры до определенного значения происходит эффект упорядочения, для данного соединения – послойное упорядочение атомов. Симметрия понизится до тетрагональной, так как все эффекты упорядочения приводят только к понижению в симметрии.

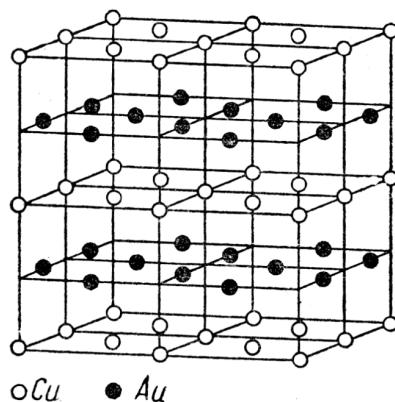


Рис. 6.3. Послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu

Другой пример – кристаллическая структура колумбита и α -PbO₂. В минералах группы колумбита (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆ со структурой так называемого три рутилового типа параметр с увеличен в 3 раза по сравнению с рутиловым из-за упорядоченного размещения анионов. При повышенных температурах возникает неупорядоченная структура иксиолита (Ta, Nb, Fe, Mn)O₂ типа α -PbO₂.

Вид II – вращение молекул или радикалов. В неорганических кристаллах вращение отдельных групп и радикалов (NH_4^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O и др.) – довольно обычное явление. Хорошо изучен полиморфизм NH_4NO_3 благодаря вращению отдельных групп. При температуре от комнатной до 84°C это соединение кристаллизуется в ромбической структуре. В интервале 84-125°C оно приобретает тригональную Симметрию в результате вращения NO_3^- вокруг тройной оси. При T=125° оно становится кубическим из-за беспорядочного вращения NH_4^+ и NO_3^- вокруг своих центров, что делает их форму псевдосферической.

Вид III – электронное или магнитное упорядочение. Характерный пример – магнетит $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ с кубической структурой обращенной шпинели. При повышенных температурах в октаэдрических позициях, занятых равными количествами двух- и трехвалентного железа, невозможно разделить валентные состояния Fe^{II} и Fe^{III} из-за быстрого электронного обмена между ними. Ниже 120 К октаэдрические позиции расщепляются на несколько сортов, по которым атомы Fe^{II} и Fe^{III} распределяются порознь друг от друга: возникает полиморфное превращение, называемое переходом Вервея, в сверхструктуру низкой симметрии.

Тип IV. Переходы типа смятия или сдвига

Особенности переходов: не изменяется структурный тип, не изменяется число атомов в ячейке, в результате незначительных подвижек атомов изменяется симметрия ячейки при малом изменении ее объема. Характерными примерами являются многочисленные вариации структурного типа первовскита, в частности соединения BaTiO_3 , который обладает характеристиками, связанные со спонтанной электронной поляризацией, обусловленной немногочисленными метрическими деформациями – отклонениями базовой кубической ячейки от кубичности. Форма элементарных ячеек четырех фаз титаната бария BaTiO_3 , при разных температурах (рис. 6.4) подвергается превращениям из-за небольшого смещения атомов Ti в разных направлениях. При переходе от кубической к тетрагональной ячейке (120°C) атомы Ti смещаются всего на 0,6 Å вдоль оси 4-го порядка.

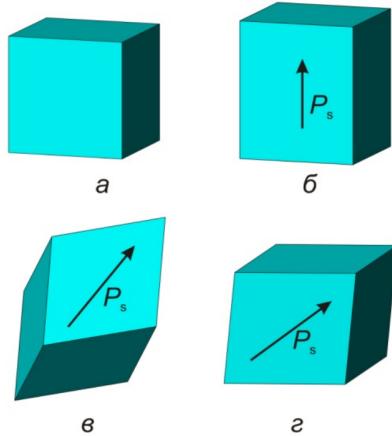


Рис. 6.4. Смятие кубической ячейки первовскита (a) в направлениях, указанных стрелками (б, в, г)

В результате таких атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация, поэтому многие соединения с некубической структурой первовскитового типа являются сегнетоэлектриками. Явление сегнетоэлектричества аналогично явлению ферромагнетизма и в англоязычной литературе носит название ферроэлектричества.

Тип V. Изоструктурные переходы

Данный тип не связан с изменением структуры двух модификаций, но сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки, объема и других

свойств кристалла в точке перехода. Механизм – электронные переходы, смена спинового состояния и др.

Первым примером является изоструктурное превращение Се под действием давления около 7 кбар со значительным (16%) скачкообразным уменьшением объема. Выше и ниже точки превращения структура одна и та же – гранецентрированная кубическая (ГЦК). Это превращение обусловлено электронным переходом $4f \rightarrow 5d$ (0,04 эВ по спектроскопическим данным) в валентной оболочке Се, который стимулируется внешним давлением. Этот же переход наблюдается в Се при низких температурах (-180° С) и атмосферном давлении.

Вторым примером является изоструктурное превращение двух ГЦК-форм металлического цезия $Cs^{II} \rightarrow Cs^{III}$ в районе 40 кбар. Переход сопровождается резким уменьшением параметра ячейки от 5,98 Å (Cs^{II}), до 5,80 Å (Cs^{III}). Это превращение связывается с электронным переходом $6s \rightarrow 5d$ и уменьшением радиуса Cs.

Третий пример – разными методами обнаружен скачок объема приблизительно на 10% при давлении около 500 кбар в гематите Fe_2O_3 , структура типа корунда при этом сохраняется. Такое изоструктурное фазовое превращение можно объяснить с позиций теории кристаллического поля переходом Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Низкоспиновое состояние становится более стабильным, когда расщепление d -уровней в кристаллическом поле становится больше, чем энергия спаривания электронов π .

Единицы измерения давления

В литературе применительно к давлению часто встречаются разнообразные внесистемные единицы. Официальной единицей измерения давления в системе СИ является 1 Паскаль (Па), который равен давлению, вызываемому силой 1 Ньютон, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 квадратный метр, расположенной перпендикулярно силе. Применительно к давлениям глубинных геосфер удобно пользоваться приставкой «гига» (1 ГПа= 1×10^9 Па).

Внесистемными, но часто используемыми единицами измерения давления являются бары, миллиметры ртутного столба, атмосферы. Реже можно встретить технические атмосферы (kg/cm^2) и PSI (фунты на квадратный дюйм – единица давления, достаточно распространенная в Великобритании и США). Бар (bar, от греческого baros — тяжесть) – внесистемная единица давления. 1 бар равен силе в 1 000 000 дин, действующей на площадь в 1 кв. см, что эквивалентно давлению ртутного столба высотой в 750,08 мм или 100000 Паскалей.

Для образования десятичных кратных и дольных единиц используются приставки (табл. 6.2).

Табл. 6.2. Приставки

Кратные			Дольные		
Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель
экса	Э	10^{18}	атто	а	10^{-18}
пета	П	10^{15}	фемто	ф	10^{-15}

тера	Т	10^{12}	пико	п	10^{-12}
гига	Г	10^9	нано	н	10^{-9}
мега	М	10^6	микро	мк	10^{-6}
кило	к	10^3	милли	м	10^{-3}
гекто	г	10^2	санти	с	10^{-2}
дека	да	10^1	деци	д	10^{-1}

1 бар = 100000 Па = 0,1 МПа. 1 кбар = 100000 кПа = 0,1 ГПа. 100 кбар = 10000000 кПа = 10 ГПа. Переходная таблица между системными и внесистемными единицами измерения давления (табл. 6.3).

Табл. 6.3. Соотношение между основными единицами измерения давления

	ГПа	кбар	атм.	кгс/см ²	PSI	мм. рт. ст.
1 ГПа =	1	10	$9,869 \times 10^3$	$1,0197 \times 10^4$	$1,4504 \times 10^5$	$7,5007 \times 10^6$
1 кбар =	0,1	1	$9,869 \times 10^2$	$1,0197 \times 10^3$	$1,4504 \times 10^4$	$7,5007 \times 10^5$
1 атм. =	$1,0133 \times 10^{-4}$	$1,0133 \times 10^{-3}$	1	1,0333	14,696	760
1 кгс/см ² =	$9,8068 \times 10^{-5}$	$9,8068 \times 10^{-4}$	0,9678	1	14,223	735,6
1 PSI =	$6,8946 \times 10^{-5}$	$6,8946 \times 10^{-4}$	0,0680	0,0703	1	51,715
1 мм. рт. ст. =	$1,3332 \times 10^{-7}$	$1,3332 \times 10^{-6}$	$1,316 \times 10^{-3}$	$1,359 \times 10^{-3}$	0,01934	1

С точки зрения Земли (табл. 6.4): центр Земли – 360 ГПа, ядро Земли – 300 ГПа, граница ядро-мантия – 136 ГПа, граница земной коры-нижней мантии – первые ГПа.

Табл. 6.4. Соотношение глубины и давления

Глубины, км	Давление, ГПа
10-50	1,5-2,5
400	15
660	25
2900	130
5200	300

Если рассмотреть диапазон во Вселенной, то там существуют достаточно большие коэффициенты. Черные дыры – 10^{26} - 10^{27} ГПа, а давление в центре Солнца 10^6 - 10^7 ГПа, в центре Земли всего 360 ГПа.

Масштаб 100 ГПа = 1 Мбар = 200 слонов поставлены на квадратный сантиметр, который условно можно зафиксировать шпилькой дамской туфли.

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле

Следствием относительной стабилизации ионов переходных металлов в кристаллическом поле является явно выраженное для некоторых из них предпочтение октаэдрической координации. Шпинель – дополнительный фактор к распределению

катионов по позициям. Для многих других d-элементов, если существуют энергии предпочтения октаэдрической координации, то он выберет октаэдр, а элемент, который формирует эту кристаллическую структуру может жить в тетраэдре (например, благородная шпинель – прародитель данного структурного типа – с нормальным распределением катионов).

Аналогичный изоструктурный переход обнаружен и в одной из основных фаз нижней мантии Земли – ферропериклазе (вторая по значимости мантийная фаза: около 10% объема нижней мантии). Для состава $(\text{Mg}_{0,83}\text{Fe}_{0,17})\text{O}$ переход атомов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние осуществляется при давлениях ~60-70 ГПа, что соответствует глубинам ~1600-1850 км.

В последние годы появились данные и об изменении электронной структуры атомов железа в основной фазе мантии Земли – бриджманите. Для состава $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{SiO}_3$ содержание железа в низкоспиновом состоянии увеличивается начиная с давлений ~70 ГПа (~1850 км), достигая максимума при 120 ГПа (~2700 км), то есть вблизи слоя D''. Такой двухступенчатый изоструктурный переход был объяснен возможным заполнением железа обеих катионных позиций в MgSiO_3 : так как симметрия и сила кристаллического поля (и расстояния катион-кислород) в обеих позициях разные, то давления спиновых переходов в заполняемых позициях будут также различны.

Координационные правила полиморфизма

Влияние температуры

Правилом, из которого имеется довольно много исключений, можно считать повышение симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций (табл. 6.5). Причины весьма различны со структурной точки зрения, хотя почти всегда оно сопровождается возрастанием объема при нагревании кристалла, его термическим расширением. Наиболее эффективный способ увеличения объема состоит в уменьшении координационного числа. Примеры полиморфных переходов с уменьшением координационного числа многочисленны: $\alpha\text{-CsCl}$ (8:8) $\rightarrow \beta\text{-CsCl}$ (6:6), $\alpha\text{-GeO}_2$ (6:3) $\rightarrow \beta\text{-GeO}_2$ (4:2), арагонит (9:3) \rightarrow кальцит CaCO_3 (6:2), многие металлы при повышении температуры испытывают переход от гранецентрированных структур (12) к объемно-центрированным структурам (8).

Табл. 6.5. Примеры повышения симметрии с повышением температуры

Вещество	Симметрия модификации		
	α	β	γ
Cu_2S	ромб. (халькозин)	гекс. (выс. халькозин)	куб. (выс. дигенит)
Ag_2S	ромб. (акантит)	куб. (аргентит)	куб.
Fe_2S	ромб. (марказит)	куб. (пирит)	
HgS	триг. (киноварь)	куб. (метациннабарит)	
AgBiS_2	ромб. (матильдит)	куб.	
AgI	гекс. (йодаргирит)	куб.	куб.

PbF ₂	ромб.	куб.	
BaCl ₂	ромб.	куб.	
LnF ₃ (Ln=Eu, Ho)	ромб.	гекс.	
TiO ₂	ромб. (брекит)	тетр. (анатаз)	тетр. (рутил)
ZrO ₂	мон. (бадделеит)	тетр.	куб.
Fe ₂ O ₃	гекс. (гематит)	куб.	
SiO ₂	ромб. (α -тридимит)	гекс. (β -тридимит)	
SiO ₂	тетр. (α -кристобалит)	куб. (β -кристобалит)	
GeO ₂	тетр.	гекс.	
Bi ₂ O ₃	мон. (бисмит)	куб. (силленит)	
K ₂ SO ₄	ромб.	гекс.	
CaCO ₃	ромб. (арагонит)	триг. (кальцит)	
NH ₄ NO ₃	ромб.	тетр.	куб.
KNO ₃	ромб.	триг.	

Тенденция к уменьшению координационного числа имеет довольно много исключений. Например, высокотемпературная (>2700°C) кубическая модификация ZrO₂ имеет флюоритовую структуру (8:4), а низкотемпературная (бадделеит) – моноклинную (7:3;4). Таким образом, повышение симметрии с ростом температуры – более общее явление, чем уменьшение координационного числа. Это можно понять, как стремление кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, по возможности более равномерно между отдельными связями.

С другой стороны, смена симметрии скачком на более низкую при понижении температуры часто вызывает противодействие кристалла, которое проявляется в двойниковании. Таково происхождение дофинейских двойников, образующихся при α - β -превращении кварца, таковы альбитовые или периклиновые полисинтетические двойники, образующиеся при переходе моноклинного (неупорядоченного) в триклинический (упорядоченный) полевой шпат, и многие другие. Плоскость двойникования как бы частично восполняет исчезновение ряда элементов симметрии в низкотемпературной модификации.

Среди других структурных изменений при повышении температуры, сопровождающихся повышением симметрии: поворот групп атомов (тридимит, кристобалит), вращение радикалов (NH₄NO₃), неупорядоченное распределение атомов в общих позициях структуры (матильдит (Ag,Bi)S₂) в высокотемпературных модификациях. Различные процессы упорядочения обычно ведут к потере некоторых элементов симметрии в структуре и, следовательно, ее понижению даже тогда, когда сингония не меняется (Cu,Zn).

Лекция 7. Полиморфизм (продолжение)

Координационные правила полиморфизма

Влияние давления

В противоположность случаю повышения температуры, увеличение давления сопровождается уменьшением объема кристалла.

При достаточно высоком давлении сжатие кристалла приводит, как правило, к более высокой координации в первой и последующих координационных сферах. Это очевидно с катион-центрированных позиций, учитывая значительно меньшую поляризуемость катионов и их меньшую сжимаемость, чем анионов, можно предположить, что кристаллическая структура в большей степени сжимается именно они анионной подрешеткой. При достижении определенного критического давления катион того или иного химического элемента перестает помещаться в ту или иную координационную полость, которая для него была достаточно комфортна при стандартных термодинамических условиях земной поверхности.

Таким образом наиболее эффективный способ уменьшения объема состоит в увеличении координационного числа. Некоторые примеры таких превращений приведены в таблице (табл. 7.1), где в столбце «Структура Р-» приведена структура низкого давления, в столбце «Структура Р+» – структура высокого давления. Так структура углерода при давлении 1 атм. естественно стабилен графит, но переход в кристаллическую структуру алмаза происходит при давлении 75 кБар, что соответствует 7,5 ГПа.

Табл. 7.1. Увеличение первого координационного числа при повышении давления

Вещество	Давление tr, кБар	Структура Р-	Структура Р+
C	75	графит (3)	алмаз (4)
P	100	мышьяк (3)	простая кубич. (6)
Sn	120	бел. олово (6)	ОЦК (8)
Ge	120	алмаз (4)	бел. олово (6)
ZnO	100	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
CdS	20	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
ZnS	245	сфалерит (4:4)	NaCl (6:6)
KCl	20	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
NaCl	300	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
SiO ₂	90	кварц (4:2)	рутил (6:3)
TiO ₂	≈300	рутил (6:3)	иск. флюорит (8:4)

Фазовые трансформации в недрах земли особо ярко проявляются на глубинах от 400 до 600 км, так как там существует масса аномалий в скоростях прохождения акустических колебаний, видны существенные изменения плотности.

Давление 10 ГПа – аналог 20 слонов, поставленных на квадратный сантиметр поверхности, что может быть равносильно шпильке дамской туфли. Это глубины

порядка 300-600 км – переходная зона мантии, где осуществляется большинство структурных трансформаций.

Далее изменения достаточно плавные, никаких серьезных минеральных изменений не наблюдается, большие сейсмические скачки связаны с глубинами, соответствующими границе мантия-ядра и границе перехода жидкого внешнего ядра в твердое внутреннее ядро.

Кажущееся противоречие фактам, приведенным в таблице 7.1, представляет увеличение под действием давления поля стабильности киновари HgS (2:2) относительно метациннабарита (4:4). Аналогичный переход при 7 кбар $HgSe$ из структуры типа сфалерита в структуру киновари.

В структуре киновари (рис. 7.1), которую можно рассматривать как построенную из параллельных оси с спиральными атомных цепочек, два расстояния $Hg-S$ в спиралях по 2,39 Å, однако имеются еще две пары довольно близких соседей: 2x3,10 и 2x3,30 Å. Координационное окружение в киновари можно описать как искаженный октаэдр, и поэтому структура киновари на 6% более плотная, чем метациннабарита с тетраэдрической координацией (4x2,53 Å).

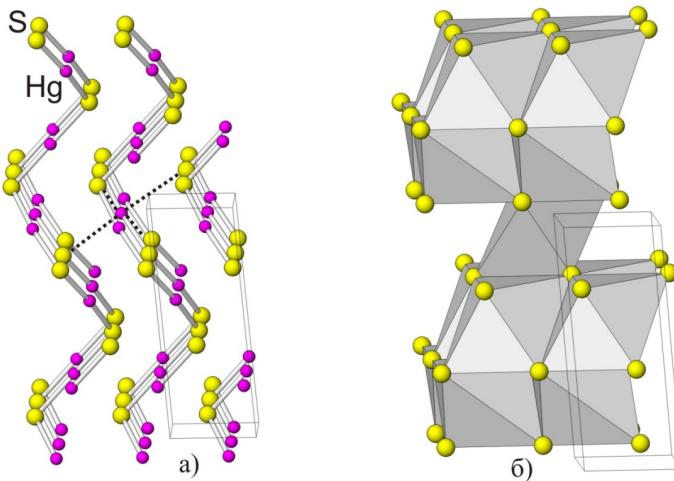


Рис. 7.1. Структура киновари HgS : а) спиральные атомные цепочки $Hg-S-Hg$, параллельные оси с элементарной ячейки (более длинные расстояния $Hg-S$ показаны пунктиром); б) представление структуры в виде кладки искаженных октаэдров HgS_6

Таким образом, формально выбранное первое координационное число оказывается не вполне адекватной характеристикой структуры. Более правильной характеристикой относительной плотности структуры являются упаковочные коэффициенты, которые определяют долю занятого атомами кристаллического пространства. Эту долю легко найти, когда атомы одинакового размера и формы (металлы, ковалентные кристаллы простых веществ и т. п.).

Тогда отношение объема сферических атомов к полному объему ячейки есть коэффициент компактности структуры γ . Коэффициент компактности структуры γ равен: 0,74 для плотнейших шаровых упаковок ($KЧ=12$); 0,68 для ОЦК-структур (8); 0,52 для простой кубической (6); 0,34 для структуры типа алмаза (4).

Задача. Рассчитайте коэффициент компактности структуры γ для гранецентрированной кубической структуры. Рисуем задачу в плане на единичной высоте (рис. 7.2), параметр элементарной ячейки выделен буквой a , шары касаются друг друга, поэтому легко вычислить радиуса – $\frac{a\sqrt{2}}{4}$.

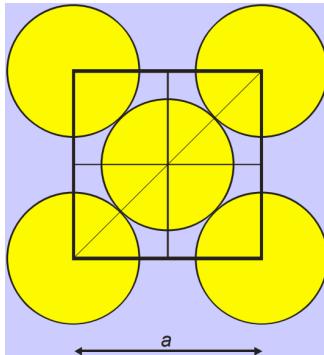


Рис. 7.2. Задача

Решение:

- 1) Считаем число атомов в ячейке $8*1/8 + 6*1/2 = 4$.
- 2) Считаем объем атома $= 4/3 * 3,1415956 * (\frac{a\sqrt{2}}{4})^3 = 0,18512 a^3$.
- 3) Считаем объем всех атомов $= 0,18512 a^3 * 4 = 0,7405 a^3$.
- 4) Так как объем ячейки – a^3 , таким образом, $\gamma = 0,7405$.

Для кристаллов, состоящих из атомов разных сортов (в простейшем случае бинарного соединения AX) ситуация несколько осложняется, так как γ зависит уже от соотношения размеров атомов. Таким образом, при различных соотношениях r_A/r_X тестируемые структурные типы могут конкурировать между собой.

Так, например, для структуры типа CsCl (8:8) $\gamma = 0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и 0,73 – при максимально допустимом их различии. Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых размерах атомов разного сорта $\gamma = 0,52$, то для максимально возможного из геометрических соображений различия размеров $\gamma = 0,79$.

На графике (рис. 7.3) представлено 3 структурных типа: черным – структурный тип NaCl, красным – CsCl, зеленым – ZnS. По оси ординат располагается коэффициент γ , по оси абсцисс – отношение радиуса катиона к радиусу аниона ($r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}}$). Для каждого вещества разное пограничное отношение радиуса катиона, находящегося в тетраэдрической пустоте к радиусу аниона, при котором происходит соприкосновение, далее начинается расталкивание ближайших анионов, что приводит к уменьшению плотности упаковки. При равенстве катиона и аниона попадаем в структурный тип алмаза с коэффициентом заполнения пространства исключительно низким.

Коэффициент заполнения γ не является однозначной характеристикой предпочтения одного структурного типа другому, здесь включаются еще и дополнительные факторы.

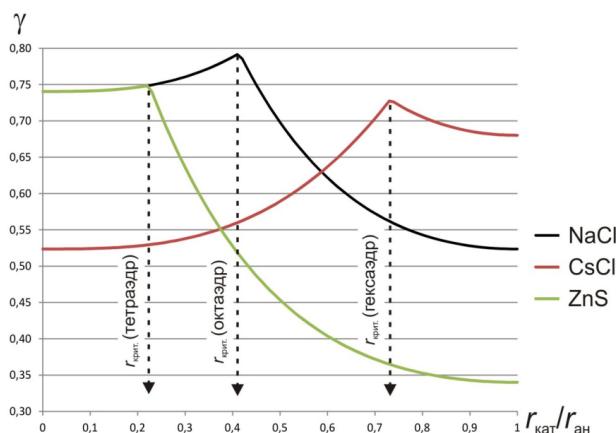


Рис. 7.3. График отношения γ и $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}}$ для структурных типов NaCl, CsCl и ZnS

Задача. Сравнить коэффициент заполнения пространства для структурных типов NaCl и CsCl если радиус катиона в 2 раза меньше радиуса аниона.

Решение:

- 1) Анализируем структурный тип и определяем в каждом случае критические границы для расталкивания NaCl = 0,41 CsCl = 0,73.
- 2) Считаем объем анионов (учитывая, что для CsCl они соприкасаются, а для NaCl – нет) NaCl = 0,62 и CsCl = 0,52.
- 3) Считаем объем катионов NaCl = 0,078 и CsCl = 0,065.
- 4) Суммируем и делаем вывод, кто плотнее.

Из-за сложностей и неоднозначностей с γ был введен более объективный критерий компактности гетероатомной структуры, называемый индекс упаковки a .

$$V = \alpha R^3,$$

где V – мольный объем (в $\text{см}^3/\text{моль}$), R – ближайшее расстояние катион - анион (в \AA).

Индекс упаковки является функцией не только координационных чисел, но в общем случае также функцией отношения периодов вдоль кристаллографических осей, угла между осями и координат атомов в структуре (например, кислородного позиционного параметра для таких кубических структур, как структура шпинели или граната).

Индекс упаковки изменяется от ~0,43 для наиболее плотно упакованных металлов с кубической гранецентрированной или гексагональной плотной упаковкой до 17,16 для гораздо более рыхлой молекулярной структуры «сухого льда» CO_2 .

Проблема: для алмаза индекс составляет 0,926, а для близкородственной ему структуры сфалерита – 1,854. По этой причине более удобно использовать средний атомный индекс упаковки.

$$V/m = \bar{\alpha} R^3,$$

где m – число атомов в формуле соединения.

Тогда 0,93 для алмаза и сфалерита. Подобным образом устраняется слишком большое различие в индексах упаковки между структурами типа NaCl и флюорита CaF_2 .

Индексы равны 1,204 и 1,654 соответственно, А средние индексы составляют 0,602 и 0,618, что указывает на их близость в отношении эффективности укладки атомов, в соответствии с близостью средних значений координационных чисел (6 и 5,3).

На диаграмме (рис. 7.4) показан ход $\bar{\alpha}$ (угол наклона прямых) для некоторых обычных структурных типов. Чем ближе линия структурного типа к оси ординат, тем более рыхлой будет структура, чем ближе к оси абсцисс – тем более плотно упакована кристаллическая структура.

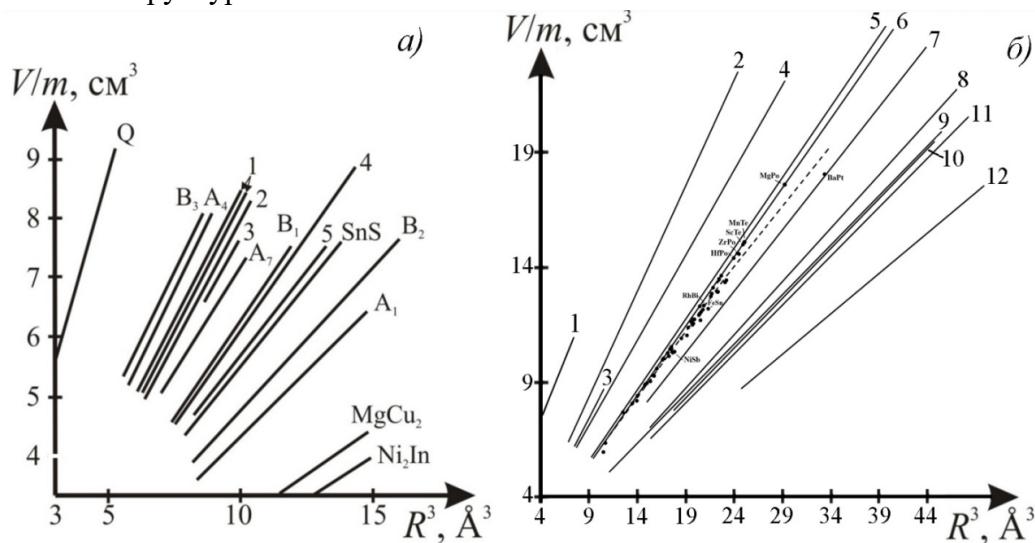


Рис. 7.4. Средний атомный индекс упаковки $\bar{\alpha}$ (угол наклона прямых) в координатах $V/m - R^3$: а) A1 - бес параметрические структуры с гранецентрированной кубической ячейкой; A4 - алмаз; A7 - мышьяк; B1 - NaCl; B2 - CsCl; B3 - сфалерит; 1 - рутилоподобные структуры; 2 - α -PbO₂; 3 - бадделиит; 4 - флюорит; 5 - коттунит; Q – кварц; б) 1 – кварц, 2 – сфалерит/вюрцит/алмаз, 3 – рутилоподобные структуры, 4 – мышьяк, 5 – флюорит, 6 – NaCl, 7 - α -PbO₂, 8 – CsCl/α-вольфрам, 9 – магний, 10 – Ni₂In, 11 – медь, 12 – MgCu₂, пунктирная линия – NiAs

У структурного типа NiAs в отличие от других структурных типов средний индекс упаковки может меняться значительно: $\bar{\alpha}$ (NiAs) охватывает весь диапазон значений от структурного типа NaCl (0,602) до структурного типа α -PbO₂ (0,536). Изменение индекса упаковки в данном случае отражает усиление или ослабление металл-металл взаимодействий в октаэдрической колонке.

Задача (рис. 7.5). Рассчитать средний атомный индекс упаковки $\bar{\alpha}$ для структуры NaCl ($a = 5,64\text{ \AA}$).

Решение:

1) Вспоминаем, что V - мольный объем (в $\text{см}^3/\text{моль!}$), R - ближайшее расстояние катион – анион в ангстремах! $m=2$ для данной формулы (NaCl).

2) Считаем мольный объем. Объем 1 моля NaCl = 27,00959 $\text{см}^{**3}/\text{моль}$.

3) Определяем $R=a/2=2,82\text{ \AA}$

4) Подставляем в уравнение и получаем, $\bar{\alpha} = 1,2044$.

Таким образом, $\bar{\alpha} = 0,6022$.

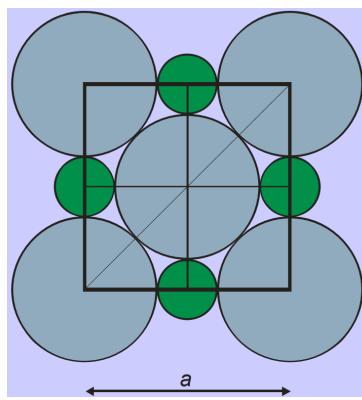


Рис. 7.5. Задача

Знание индекса упаковки позволяет правильно расположить структуры в некотором морфотропном ряду соединений и использовать его для анализа «автоморфотропии» – полиморфизма. Например, для MX_2 можно построить следующий морфотропный ряд (рис. 7.6).

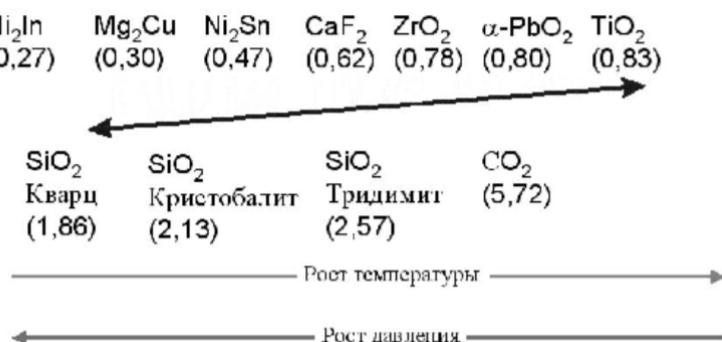


Рис. 7.6. Морфотропный ряд

Для каждого конкретно выбранного MX_2 соединения не реализуются (и не могут реализоваться) все представленные на диаграмме модификации одна за другой. Более того, многие MX_2 фазы дополнительно кристаллизуются в достаточно специфических структурных типах, не приведенных на диаграмме. Одни химические соединения бедны на фазовые переходы в доступном для исследования P - T диапазоне, другие, наоборот, необычайно богаты. Богатый пример – диоксид циркония ZrO_2 , который обладает большим количеством изученных полиморфных модификаций.

Связь термодинамических функций с полиморфизмом

Наиболее устойчивой при данных термодинамических условиях является та полиморфная модификация вещества, которая обладает минимальной свободной энергией Гиббса. В точке равновесия у двух полиморфных модификаций свободные энергии равны:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P)$$

Для области давлений, близких к атмосферному, можно пренебречь изменением энергии за счет изменения объема, и условием равновесия становится равенство свободных энергий Гельмгольца:

$$F_1(T) = F_2(T)$$

$$E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2$$
$$\Delta E - T\Delta S = 0$$

При абсолютном нуле устойчива полиморфная форма с наименьшей внутренней энергией. При повышении температуры может сделаться более стабильной модификация с более высокой энтропией. Это произойдет при температуре перехода T_{tr} , когда

$$\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr}(S_2 - S_1) = T_{tr}\Delta S.$$

Отсюда следует, что для всех превращений, которые совершаются при росте Т, ΔE и ΔS имеют положительные значения. Другими словами, в соответствии с принципом Ле Шателье фазовые превращения при повышении температуры должны сопровождаться поглощением тепла. Это означает, что структурная перестройка проходит таким образом, чтобы новообразованная структура допускала тепловые колебания атомов с большей энергией при меньшем напряжении связей.

Это осуществляется при увеличении объема кристалла и часто сопровождается уменьшением КЧ. Типичный пример дает CsCl (8:8), который при нагревании до 450°C переходит в структуру типа NaCl (6:6) с увеличением объема на 8,85 см³/моль (~17%), возрастанием энтропии на 1,06±0,04 э.е. (э.е. – энтропийная единица - кал/моль-град.) и поглощением тепла около 700 кал/моль.

При высоком давлении равенство свободных энергий полиморфных модификаций представляется в виде:

$$\Delta E_{tr} - T_{tr}\Delta S_{tr} + P_{tr}\Delta V_{tr} = 0.$$

Эти превращения всегда связаны с уменьшением объема фазы высокого давления $\Delta V_{tr} < 0$.

Оно должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) снижением энтропии. Сжатие приводит к более высокой координации в первой или более далеких координационных сферах. Понижение энтропии связано с уменьшением объема (сокращением свободы колебаний атомов) и частично с повышением степени упорядоченности структуры.

Теоретическое предсказание полиморфных переходов

Предсказание изменений термодинамических свойств при полиморфном переходе представляет трудную задачу, поскольку эти изменения оказываются малой разностью двух больших чисел. Например, энергия решетки α -CsCl 155,4 ккал/моль, а β -CsCl - 154,7 ккал/моль. Поэтому обычные методы расчета энергий сцепления атомов, не обеспечивают, необходимой точности оценок полиморфного перехода.

Однако в последние десятилетия разработаны специальные методы теоретического предсказания кристаллических структур и свойств, которые позволяют успешно решить эту задачу – ab-initio (квантово-химическое моделирование) и атомистическое моделирование. Квантово-химическое моделирование основано на расчетах полной энергии исходя из приближений волновых функций. Более эффективное – атомистическое моделирование, где межатомные взаимодействия имитируются функциями, потенциалами достаточно простого аналитического вида.

Существует ряд компьютерных программ, которые позволяют это делать на высокопроизводительных вычислительных комплексах, на суперкомпьютерах, некоторые простые вещи на локальных станциях. Прежде всего необходимо четко осознавать задачу, которую надо решить, не ошибаться в базовых входных данных.

Уже сейчас можно достаточно точно предсказывать полиморфные переходы для HfO_2 и ZrO_2 .

Лекция 8. Полиморфизм. Правдивое путешествие к центру Земли

Со школьных времен мы привыкли слышать о том, что Земля состоит из коры, мантии и ядра – это представление разработано геофизиками Джейффрисом и Гутенбергом еще в 1926 г. (рис. 8.1). Однако максимальная глубина, на которую человек смог проникнуть внутрь Земли – всего 12 километров.

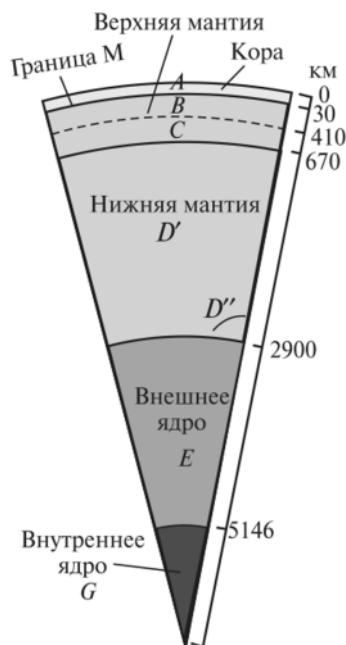


Рис. 8.1. Современная модель (разрез) Земли

Источники информации

К прямым источникам информации о вещественном и минеральном составе глубинных геосфер относится Кольская сверхглубокая скважина, которая в 1990 г. достигла глубины 12262 м. На самом деле это длина металлических труб, которые опускались в изначально перпендикулярную вниз буровую скважину. Различная плотность пород на больших глубинах неизбежно приводила к искривлению этой прямой, поэтому конструкция не совсем прямолинейная и это не абсолютная глубина.

Также источниками информации являются СОХ (срединно-океанические хребты), где глубинное вещество поднимается наверх и может быть добыто специально обученными кораблями. Есть возможность получить измененные породы, так как может быть ретроградный полиморфизм, вещество под давлением выходит на другие термодинамические условия и не факт, что сохранит структуру, которая была на глубине, а также порода подвергается агрессивному воздействию морского дна. Но тем не менее некоторую информацию о вещественном и минеральном составе самых верхних частей глубинных геосфер в результате этих дорогостоящих морских эксперимент можно получить. Законы геохимии элементов, перераспределения элементов в земных оболочках имеют под собой строгую химическую основу.

Еще один важный метод – геофизические исследования, они дают сейсмические колебания, скорости прохождения сейсмических волн через глубинные сферы Земли и

т.д. Такие важные основополагающие положения строения Земли (внешнее ядро является жидким) были определены с помощью сейсмических волн, потому что волны одного типа не проходят через жидкую фазу, волны другого типа проходят.

С помощью высоко барических экспериментов можно воспроизвести весь мантийный диапазон. Есть камера в алмазной наковальни, внутри камеры маленького объема создаются сверхвысокие давления. Алмаз – это рентген-прозрачное вещество, потому что углерод имеет порядковый номер 6, то есть чем легче элемент, тем легче через него проходят рентгеновские лучи. Следовательно, камеру можно подвергать воздействию рентгеновского пучка под давлением, температурой может быть лазерный нагрев, таким образом геотерму мантии Земли можно пройти с помощью таких экспериментальных методов в очень маленьком объеме. Это очень дорогой эксперимент.

Сейчас же квантово-химический и иные методы кристаллохимического прогноза достигли такого уровня что в ряде случаев физический эксперимент можем заменить на эксперимент математический, получить сопоставимые по качеству и по точности результаты на суперкомпьютерах.

Термодинамический режим Земли

Максимальная температура, которая оценивается в центре Земли, порядка 6000 К и максимальное давление около 360 ГПа (табл. 8.1). Больше не может быть, потому что Земля имеет конечный размер не очень большой относительно других планет-гигантов Солнечной системы. В земной коре температура и давление небольшие, зависит от мощности литосферы.

Табл. 8.1. Давление в Земле

Глубина, км	Температура, К	Давление, ГПа
0	298	10^{-4}
200	1770	6,5
400	1900	14
670	2170	25
1000	2260	40
1200	2360	49
1400	2450	59
1600	2540	69
1800	2640	79
2200	2820	100
2600	3010	122
2900	3040	140
5200	5300	330
6400	6000	365

Очень важной границей является граница порядка 2900 км – граница ядро-мантия, где заканчивается силикатная оболочка и начинается металлическое жидкое ядро, принципиальным образом меняется химический состав. Давление на границе

оценивается около 136 ГПа и температура оценивается примерно в 3000 К, этот диапазон интересен с точки зрения анализа силикатных пород, которые являются основой для земной мантии.

99,9% вещества вселенной находится под давлением более 1 ГПа.

Термодинамический режим Земли отличается от Урана и Нептуна, Сатурна и Юпитера, так как они имеют другой химический состав и другое строение агрегатных оболочек. Если оценить термодинамический режим Земли в координатах температуры и давления, можно увидеть следующий график (рис. 8.2) согласно современным представлениям, давление изображено черной линией, плотность зеленой линией. Зеленая линия испытывает определенные скачки, связанные с переходом внешнего во внутреннее ядро, большой скачок плотности происходит при давлении 136 ГПа, когда заканчивается силикатная оболочка и начинается значительно более плотное металлическое ядро.

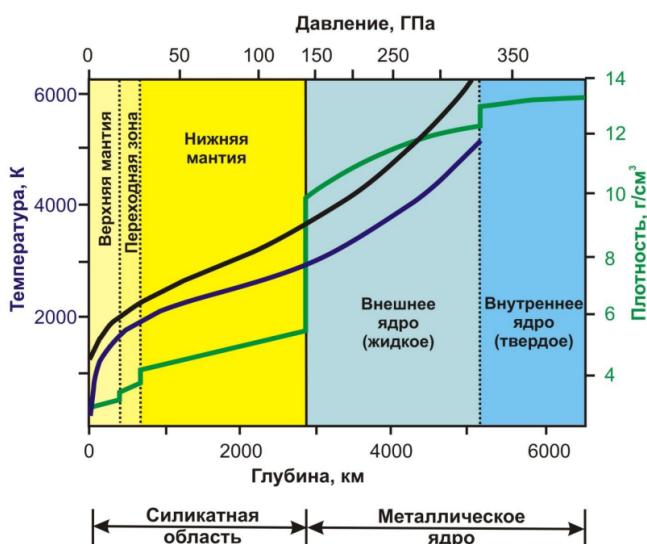


Рис. 8.2. Давление, плотность и температура в глубинных оболочках Земли согласно современным представлениям

Химический состав Земли

Химические элементы, представленные в таблице Менделеева, во Вселенной распространены совершенно не одинаково. Чем проще строение атома, чем меньше протонов и нейтронов задействованы в образовании ядра, тем вероятность появления такой конструкции во Вселенной значительно. Так, уран встречается сильно реже, чем атом водорода.

В 1937 г. В.М. Гольдшмидт составил первую таблицу распространенности элементов в космосе (рис. 8.3). Шкала ординат нелинейная, степенная, очень большой диапазон встречаемости элементов (12 порядков). В качестве условных единиц нормированы миллион атомов Si, так как кремний является самым распространенным катионом земной коры. Вероятность встретить тяжелые элементы на 7 порядков меньше, чем атом кремния, а водорода на 5 порядков больше. В целом происходит экспоненциальное убывание элементов в зависимости от порядкового номера.

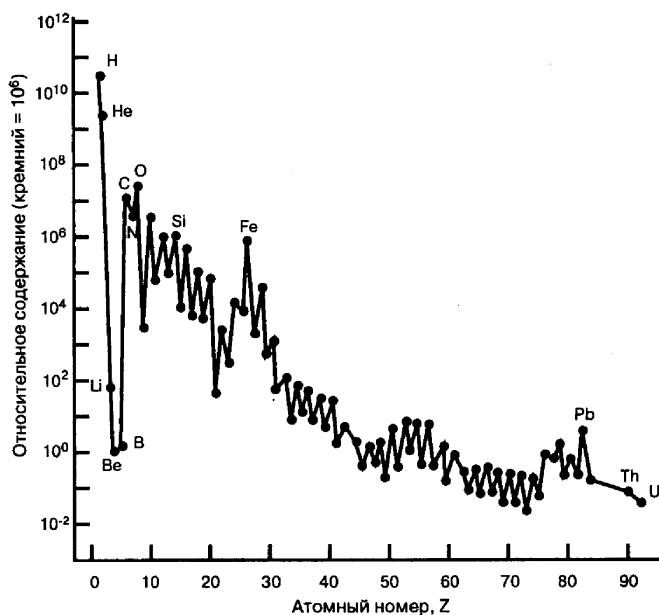


Рис. 8.3. Таблица распространенности элементов в космосе

Правило Оддо-Гаркинса – среднегалактическая распространенность химических элементов с четными порядковыми номерами всегда более высокая, чем распространенность соседних химических элементов с нечетными порядковыми номерами.

Элементы Li, Be, B должны были иметь распространение в пределах 10^8 - 10^9 относительных единиц, но находятся на 8-9 порядков ниже, так как эти элементы являются промежуточными продуктами ядерных реакций с образованием более тяжелых изотопов.

Земля – это космический объект, химический состав которого в целом соответствует составу космоса (за исключением потери некоторых «летучих» элементов). Сравнивая распространенности элементов в Солнечной системе и на Земле, можно заметить резкие провалы в районе He, Ne, Ar, Kr, Xe (инертные газы) на Земле по сравнению с Солнечной системой. Это можно объяснить так: большинство элементов содержатся на Земле в химических соединениях, поэтому удерживаются на планете. Инертные газы в реакции практически не вступают, поэтому легко улетучиваются с Земли вместе с наиболее легкими газами – H и He (диссипация).

Земля в процессе многомиллиардной жизни испытала сложную дифференциацию, состав земной коры отличается от валового состава Земли.

На химической таблице элементов все элементы покрашены в разный цвет, в зависимости от того, как они ведут себя на Земле. Химические элементы относятся к 4 различным группам: атмофильные, сидерофильные, халькофильные и литофильные элементы.

Атмофильные элементы – инертные газы и азот (N_2 – прочнейшая молекула).

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли.

Халькофильные элементы – тяготеют к соединениям с серой.

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне Земли – литосфере).

Содержание элементов в Земной коре отличается от содержания элементов в Земле в целом, поскольку химические составы коры, мантии и ядра Земли различны (рис. 8.4).

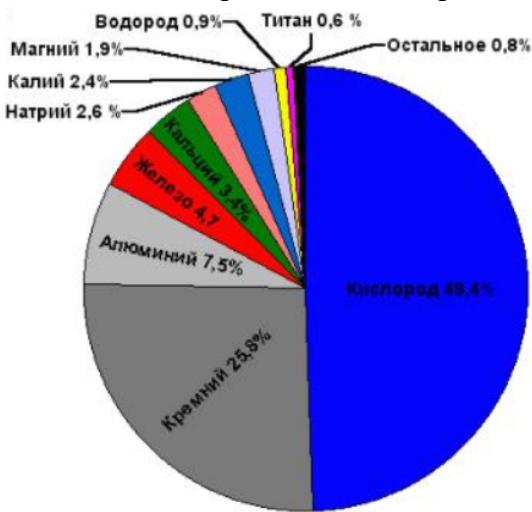


Рис. 8.4. Состав Земной коры

Среди наиболее распространенных элементов земной коры выделяется 8 элементов (табл. 8.2): кислород, кремний, алюминий, железо, магний, кальций, натрий и калий. Среднее содержание элементов в породах земной коры, вес. % (часто называется термином «кларк»).

Табл. 8.2. Наиболее распространенные элементы земной коры

Элемент	Вес. %	Ионный радиус, Å	Объемный %
O ₂ -	46,60	1,40	93,8
Si ₄₊	27,72	0,42	0,86
Al ₃₊	8,13	0,51	0,47
Fe ₂₊	5,00	0,74	0,43
Mg ₂₊	2,09	0,66	0,29
Ca ₂₊	3,63	0,99	1,03
Na ₊	2,83	0,97	1,32
K ₊	2,59	1,33	1,83

Химический состав мантии по пиролитовой (примитивной) модели отличается от состава земной коры большим количеством кислорода, магния, алюминия и кальция, и меньшим количеством железа.

Согласно современным представлениям сейсмические данные четко показывают границы раздела фаз. В переходных зонах наблюдаются скачки в плотности, которые могут быть интерпретированы только как полиморфные переходы.

Если совокупность элементов земной коры условно представить, как наличие 3 важнейших минералов (рис. 8.5), представленных оливином, гранатом и пироксенами (ромбическими и моноклинными). Оливиновый минерал очень важен для земной коры,

относительно него можно рисовать разные реакции. В переходных зонах наблюдается несколько важнейших переходов. Пироксены «заканчиваются» на глубинах 500 км, глубже возникает меджорит $Mg_3(Fe,Al,Si)_2/(SiO_4)_3$, так называемый меджоритовый гранат, где Si будет жить в октаэдрической координации. Далее на глубинной фазе возникает кальциевый перовскит, который будет являться одним из важнейших в нижней и средней мантии.

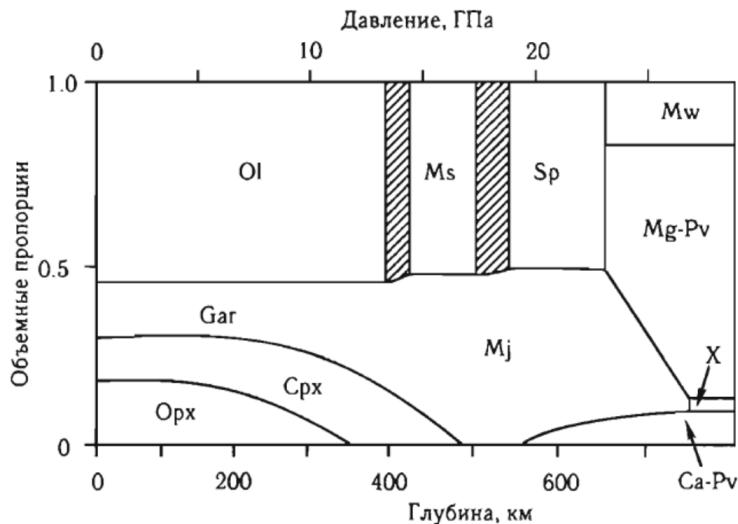


Рис. 8.5. Минеральный состав Земных оболочек (Ol – оливин; Gar – гранат; Cpx – моноклинные пироксены; Opx – ромбические пироксены; Ms – вадслеит; Sp – шпинель; Mj – меджорит $Mg_3(Fe,Al,Si)_2/(SiO_4)_3$; Mw – магнезиовюстит $(Mg,Fe)O$; Mg-Pv – магнезиальный перовскит; Ca-Pv - кальциевый перовскит; X – предполагаемые Al-содержание фазы со структурами типа ильменита, кальций-феррита и/или голландинта

Фазовые трансформации некоторых минералов в переходной зоне $(Mg,Fe)_2SiO_4$

Весьма сложная оболочка, ограниченная глубинами 410 и 670 км и называемая «переходной мантийной зоной», преимущественно содержит фазы со структурами типа граната, вадслеита и шпинели, а также, вероятно, твердые растворы $(Mg,Al)(Si,Al)O_3$ со структурой типа ильменита (акимотоит, $MgSiO_3$).

Оливин $(Mg,Fe)SiO_3$ на глубинах 400 км переходит в вадслеит $(Mg,Fe)_2SiO_4$, далее переходит в силикатную шпинель – рингвудит. Вадслеит и рингвудит рассматриваются как главные аккумуляторы воды в переходной зоне (410-670 км), запасы которой превышают объем Мирового океана. Даже 0.1 мас.% H₂O в переходной зоне эквивалентно покрывающей поверхность Земли водной оболочке мощностью в 1 км.

С кристаллохимической точки зрения эта особенность состава формально безводных вадслеита и рингвудита определяется заменой в их структурах части анионов O²⁻ на гидроксильные группы OH⁻. Предпосылкой для этого в структуре вадслеита служит присутствие атома O, который не участвует в SiO₄-тетраэдрах, а координирован лишь пятью атомами Mg. Таким образом, сумма валентных усилий на этом анионе - 1.67, что можно объяснить лишь вхождением до 33% группами OH и в сочетании с искажением катионных полигидратов.

Фазовые трансформации некоторых известных минералов – SiO₂

Кварц – важнейший породообразующий минерал земной коры. При повышении температуры полиморфными модификациями являются тридимит (870°C) и кристобалит (1470°C).

С ростом давления приблизительно до 2 ГПа (60 км), кварц превращается в моонклинный коэсит. Данный минерал синтезирован в 1953 американским химиком Коэсом. В 1960 году обнаружен в кварцсодержащих породах ударного метеоритного кратера в Аризоне. Коэсит устойчив в диапазоне давлений 2-8 ГПа. При меньших давлениях переходит в кварц, при больших — в стишовит.

С ростом давления приблизительно до 8 ГПа, существующим на глубине ~230 км, коэсит превращается в стишовит. Выпускник геологического факультета С. Стишов в 1961 году, будучи аспирантом, получил новую модификацию кремнезёма, которая вскоре была обнаружена в Аризонском метеоритном кратере и названа в его честь. Поле устойчивости стишовита ограничено диапазоном давлений 8- 50 ГПа.

При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа CaCl₂. Еще глубже ≈2300 км (90 ГПа): SiO₂ (структура типа CaCl₂) → зейферит. Это структурный тип типа a-PbO₂.

Расчеты показывают, что при 210 ГПа появляется фаза со структурой «пирита», которую нельзя описать с позиций плотнейших упаковок анионов. Тем не менее, она очень плотная (на 3,2% плотнее зейферита при давлении перехода). Структура «пирита», безусловно относительная — мостиевые расстояния O-O слишком длинные, чтобы считаться полноправной связью — 2.385 Å при 0 ГПа и 2.043 Å при 260 ГПа. Все полиморфы SiO₂ высоко-ионные: Si +3.23 в стишовите, +3.20 в зейферите, +3.17 в «пирите». Аналогичные переходы в «пиритовую структуру» экспериментально зафиксированы при высоких давлениях в соединениях SnO₂, RuO₂, PbO₂ и GeO₂.

Фазовые трансформации некоторых известных минералов – Al₂O₃

Корунд Al₂O₃ при 85 ГПа испытывает фазовый переход из структурного типа корунда в структуру типа Rh₂O₃ (II). Есть основания предполагать, что Rh₂O₃ (II) при 130 ГПа переходит в пост-перовскитовую структуру «CaIrO₃».

Чем глубже, тем меньше вероятность встретить химические формулы SiO₂ и Al₂O₃, тем все становится значительно проще и существование данных химических соединений можно ожидать в нижней мантии только в качестве подчиненных акцессорных форм.

Фазовые трансформации минералов нижней мантии

Периклаз MgO существует в структурном типе NaCl (B1) до 300-500 ГПа и температур плавления. При сверхвысоких давлениях происходит переход в CsCl-тип (B2).

В нижней мантии MgO содержит 10-20 мольных % Fe. Экспериментально установлено, что при 60-70 ГПа магнезиовюстит (Mg_{0.83},Fe_{0.17})O (иногда его называют феррiperиклаз) испытывает фазовый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Это соответствует глубинам около 2000 км. Распад твердого раствора (Mg,Fe)O на чистые оксиды в условиях мантии Земли большинством исследователей

ставится под сомнение. От 1500 км в виостите FeO прогнозируется металлизация межатомных связей.

Бриджманит – ромбический «перовскит» $MgSiO_3$ – главный минерал мантии Земли (75% объема нижней мантии, или почти 40% объема всей Земли). Образуется в результате реакций распада оливина, гранатов и пироксенов на глубинах 650 км. Устойчив до слоя D''.

В самой нижней части мантии Земли, на границе с ядром, есть слой D'' – тот самый слой, через который тепло ядра переходит в мантию. Свойства слоя D'', изученные сейсмологами еще в 1950-е годы, оказались очень необычными и никак не находили разумного объяснения.

В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в «слоистый» постперовскит, которую он синтезировал в лаборатории. Практически одновременно он был также синтезирован в Токийском университете.

Кальциевый перовскит – кубический (тетрагональный) перовскит ($Ca\text{-Pv}$) до 7-8 объемных % нижней мантии). Смесимость с $MgSiO_3$ – крайне ограничена из-за больших энталпийных эффектов (увеличивающихся с ростом давления). В условиях мантии более вероятна кубическая фаза, тетрагональная стабильна при более низких температурах. Потенциальный резервуар Al (дискуссионно).

Не все количество Ca и Al в мантии может быть сосредоточено в перовскитовых фазах, есть собственные фазы Ca и Al. Вероятность встретить эти фазы намного больше, чем вероятность встретить CaO и Al_2O_3 . Если сложить – получится $CaAl_2O_4$ со структурным типом марокита, он более стабилен, чем отдельно существующие простые оксиды.

Ядро Земли

На глубине ~2,9 тыс. км под мантией Ядро Земли располагается железоникелевое ядро. Оно имеет радиус около 3,5 тыс. км и состоит из двух слоев. Внешнее ядро – жидкое, его плотность 11 г/см³. Толщина внешнего жидкого слоя (внешнего ядра) достигает ~2,2 тыс. км. Внутренний слой твердый (1.3 тыс. км) и обладает большой плотностью - 12.5 г/см³. По мнению большинства исследователей, железо во внутреннем ядре Земли при соответствующих РТ условиях представлено $\epsilon\text{-Fe}$, структура которой описывается как ГПУ. В последние годы обосновано его разделение на две оболочки, различающихся ориентацией осей в гексагональных кристаллах $\epsilon\text{-Fe}$.

Плотность внешнего жидкого ядра приблизительно на 10% ниже по сравнению с плотностью расплава железа. На основании этого был сделан вывод, что в состав внешнего ядра входят некоторые легкие элементы (Si, S, O, C и H).

Считается, что внутреннее ядро представляет собой сплав железа и никеля и содержит значительно меньше легких элементов. Содержание Ni оценивается от 5 до 15 мас. %. Как показали эксперименты, сжатие сплава $Fe_{0.8}Ni_{0.2}$ с I-ячейкой при комнатной температуре сопровождается его трансформацией в структуру с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов металла, которая формируется при давлении 10-14 ГПа и

сохраняется вплоть до 260 ГПа. Плотность этой фазы составляет 14.35 г/см^3 и близка к ожидаемой плотности фазы e-Fe (14.08 г/см^3).

Планеты-гиганты

Для планет-гигантов и экзопланет также огромен простор исследований.

В центре Юпитера может находиться твёрдое ядро диаметром около 20 тыс. км. На данный момент считается, что масса этого ядра ~ 10 масс Земли, а размер $\sim 1,5$ диаметра нашей планеты.

Уран и Нептун содержат в своих недрах «экстремальные» модификации льда, устойчивые при высоких давлениях и температурах. В Уране может существовать кубический лед VII и тетрагональный лед VIII.

Лекция 9. Изоморфизм

Изоморфизмом называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Изоморфизм приводит к образованию смешанных кристаллов, состав которых в определенных пределах изменяется непрерывно и постепенно.

У термина «смешанный кристалл» имеются еще два синонима, используемых чаще. Один из них – изоморфная смесь – встречается в основном в минералогической и геохимической литературе. Второй – твердый раствор замещения – широко употребляется в физической химии и физике твердого тела.

От изоморфизма следует отличать изоструктурность, если ей отвечает отсутствие изоморфных замещений, несмотря на одинаковые кристаллические структуры. Известный пример изоструктурности дают три минерала со структурой хлористого натрия галит NaCl , периклаз MgO , галенит PbS .

Понятие изоструктурности, которое относится к двум, нескольким или целой группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек (кристаллографические орбиты) с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl , KF , CaO , PbS , EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl , пр. (структурный тип B1). Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек, зависящих от размеров атомов и длин химических связей.

С этой точки зрения антиизоструктурными оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, торианит ThO_2 и Li_2O имеют структуру типа флюорита CaF_2 , но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в Li_2O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO_2 , а атомы лития – те же позиции, что атомы кислорода в ThO_2 . Поэтому структуру типа Li_2O принято называть антифлюоритовой. В отличие от структурного типа флюорита, характерного для ионных веществ, антифлюоритовой структурой могут обладать и неионные вещества, например, Mg_2Sn . Другие примеры антиизоструктурных пар: LaF_3 - Cu_3P , Mn_2O_3 - Ca_3N_2 , CaCl_2 - Co_2C .

Пара кристаллов FeS_2 и CO_2 принадлежат к разным структурным типам, но к одному и тому же структурному классу, или являются изоточечными, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек (кристаллографическим орбитам), координаты которых могут быть весьма различны.

С другой стороны, такие вещества со структурами различной симметрии и принадлежащими к различным структурным классам, как кубический галит NaCl ,

тетрагональный CaC_2 , кубический пирит FeS_2 , тригональный кальцит CaCO_3 , можно описать как построенные на основе одного структурного типа – NaCl , если центры тяжести группировок C_2 , S_2 , CO_3 считать за одну частицу. Такие структуры называют иногда гомеотипными, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения. В целом число гомеотипных структур галита других структурных типов не менее 30, и в них кристаллизуются сотни и тысячи различных химических соединений.

На самом деле в природе строгих красивых идеальных кристаллов не существует, есть что-то похожее, статистически усредненное, так как нет трансляционной симметрии.

История изучения изоморфизма

Молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794 - 1863) открыл изоморфизм в 1819 г., а в 1821 г. – полиморфизм.

Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), он обнаружил, что различные по составу вещества, построенные, правда, из одинакового числа атомов, дают кристаллы почти одинаковой формы. Он назвал это свойство «изоморфизмом» (равноформенностью).

Однако еще более важным оказалось открытие им вслед за Ф. С. Беданом (1818) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами. Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежуточного (между чистыми компонентами) состава.

Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгарди, Гаусман) думали, что осаждение из смешанного солевого раствора не двух, а одной кристаллической формы связано с большей силой кристаллизации одного из компонентов, который «навязывает» свою форму другому.

Только Э. Митчерлих сумел правильно оценить значение этих фактов. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем изоморфных рядов. Э. Митчерлих в 1819 г. пришел к следующему выводу – тела изоморфны, которые: 1) при аналогичном химическом составе имеют подобную кристаллическую форму; 2) способны образовать смешанные кристаллы в произвольных, непостоянных отношениях. Согласно закону, сформулированному им, образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) двумя соединениями возможно лишь тогда, когда они имеют аналогичный состав, и, наоборот, из существования изоморфизма можно заключить, что сокристаллизовавшиеся вещества аналогичны по составу.

Экспериментальная основа для открытия изоморфизма – опыты Митчерлиха над сокристаллизацией мышьяковокислых и фосфорокислых солей калия и аммония. Одновременно он проверил свои заключения, экспериментируя с солями Ba , Sr , Pb , Cu , Mn , Re , Co , Zn и Ni . Т.Е. он имел дело с изовалентным изоморфизмом типа: K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и т. д.

Но в 1826 г. немецкий кристаллограф Иоганн Гессель обнаруживает гетеровалентный изоморфизм в группе плагиоклазов (альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – аортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Догадка И. Гесселя о том, что единственный известный тогда полевой шпат (лабрадор) представляет собой изоморфную смесь двух полевых шпатов состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит) и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (аортит), могла бы привести к обнаружению гетеровалентного изоморфизма: NaSi-CaAl . Однако эта работа, как и многие другие исследования этого ученого, оставалась неизвестной вплоть до конца XIX в.

Верные соображения о возможности гетеровалентных замещений содержались и в магистерской диссертации Д. И. Менделеева (1855-1856).

Окончательное становление этих представлений связано с именем австрийского минералога Г. Чермака. Чермак в 1871 г. объяснил сложный и переменный состав плагиоклазов, пироксенов и амфиболов, взаимными замещениями не отдельных атомов, а атомных пар (NaSi-CaAl , MgSi-AlAl и т. п.).

Классификация изоморфизма

Изоморфизм играет важную роль в мире природных кристаллов - минералов, ограничивая число возможных минеральных видов. Это происходит из-за того, что многие элементы в природе не образуют самостоятельных минеральных фаз в виде чистых соединений, а рассеиваются в виде изоморфных примесей в структурах других минеральных фаз. Многие породообразующие минералы представляют собой твердые растворы (полевые шпаты, оливины, шпинели, пироксины, амфиболы).

Изоморфизм делится на два типа: изовалентный и гетеровалентный.

В изовалентном изоморфизме можно найти только два подтипа: 1) собственно изоморфизм, если компоненты смеси изоструктурны; 2) изодиморфизм, если компоненты обладают различными структурами.

Всю совокупность гетеровалентных замещений можно разбить на два основных подтипа: 1) без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке (собственно гетеровалентный изоморфизм); 2) с изменением числа атомов (гетеровалентный изодиморфизм). Оба этих подтипа объединяются обязательным условием баланса (или компенсации) валентностей при изоморфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет провести выделение видов гетеровалентного изоморфизма.

• Гетеровалентный 1а) сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (например, ZnS-GaAs , $\text{K}_2\text{BeF}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{KNbO}_3-\text{KMgF}_3$).

• Гетеровалентный 1б) замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (например, $2\text{SnO}_2-\text{FeNbO}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$, 2PbS-AgBiS_2 , 2ZnS-CuFeS_2).

• Гетеровалентный 1в) замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных положениях с одинаковой суммарной валентностью (например, ряд плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксины $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$).

• Гетеровалентный 2а) с вычитанием (образованием вакансий). Пример – $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$.

• Гетеровалентный 2б) с внедрением (заселением интерстиций) – «с заполнением пространства», по В. М. Гольдшмидту. Пример – $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$, классический представитель – флюорит CaF_2 с редкими землями (и иттрием).

Нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее, это две стороны одного и того же процесса.

Эмпирические правила изоморфизма

1. И.В. Ретгерс в 1889 г. установил пропорциональность между удельным весом (удельным объемом) и составом (закон Ретгерса). Он пришел к следующему общему положению: два вещества только тогда действительно изоморфны, когда физические свойства их смешанных кристаллов являются непрерывными (обычно линейными) функциями их химического состава (рис. 9.1).

Случай, когда вместо непрерывной зависимости объема от состава наблюдаются два отрезка, смещенных друг – относительно друга, Ретгерс назвал изодиморфизмом. Здесь образуется 2 ряда смешанных кристаллов, каждый со своей кристаллической формой. Изодиморфизм возникает, когда чистые компоненты обладают разной кристаллической структурой.

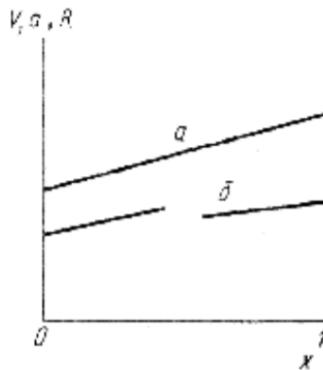


Рис. 9.1. Иллюстрация к правилам Ретгерса и Вегарда: а – изоморфизм; б – изодиморфизм

П. Грот в 90-х годах XIX века настойчиво указывал на то, что объем, занимаемый атомами, есть главное свойство, допускающее или запрещающее взаимное замещение. Он проводил такое сравнение: при постройке здания можно заменить кирпичи камнями совсем других физических и химических свойств, но только при условии, что по форме и по величине эти камни будут сравнимы с основными кирпичами. В те же годы Ф. Ринне ввел понятие изотипии – совпадения объема и формы кристалла при отсутствии изоморфных замещений (например, гексагональные кристаллы CdS и AgI , кубические KCl и PbS).

2. Систематические исследования изоморфизма привели шведского ученого Л. Вегарда в 1921 г. к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Вегарда). На первый взгляд правило Вегарда совершенно идентично правилу Ретгерса.

Соответствие правилу Вегарда является удобным приемом, чтобы установить существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается редко. Весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической поправки. В более сложных случаях отклонения от правила Вегарда могут иметь знакопеременный характер. Такое поведение параметров ячейки обычно указывает на изменение положения изоморфной примеси в структуре.

3. Заслугой В. М. Гольдшмидта является формулировка основных эмпирических правил изоморфизма. Среди них наиболее известно следующее эмпирическое правило: изоморфные смеси ионных кристаллов образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если (ионные) радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15% (от меньшего значения).

4. Аналогом его для металлических и ковалентных кристаллов можно считать правило 15%-ной разницы атомных диаметров Юм-Розери. Опыт показывает, что, если разница атомных радиусов превышает предельное значение 15%, существование широких областей твердых растворов становится очень маловероятным, когда же она меньше 15%, важное значение могут приобрести другие факторы, которые могут помешать ожидаемой высокой растворимости. Область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается разностью электроотрицательностей 0,4 и 15%-ной разницей атомных радиусов.

Именно различием электронного строения атомов и разным характером образуемых ими химических связей нужно объяснить отсутствие или чрезвычайную ограниченность изоморфизма таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности пар, как: K^+ и Ag^+ (18%, 1,1), Ca^{2+} и Cd^{2+} (5%, 0,6), Ca^{2+} и Hg^{2+} (8%, 0,9), Mg^{2+} и Zn^{2+} (12%, 0,4).

Несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений с той же или большей разностью в размерах, но с меньшей разностью электроотрицательностей: Na^+ и K^+ (=36%, =0,1), K^+ и Rb^+ (=12%, =0,0), Ca^{2+} и Sr^{2+} (=16%, =0,1), Sr^{2+} и Ba^{2+} (=15%, =0,1).

5 (а). Другим важным эмпирическим обобщением явились представления о направленности, «полярности» изоморфизма. Так, в случае изовалентных замещений правило полярности Гольдшмидта гласит: ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r = 0,98\text{\AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r = 1,33\text{\AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в $NaCl$.

5 (б). В случае гетеровалентных замещений действует другое правило полярности Гольдшмидта: ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно.

6. В.В. Щербина обратил внимание на то, что пределы замещений очень ограничиваются в случае изодиморфизма. Например, изоморфизм Ca^{2+} и Sr^{2+} ($dr/r_1 = 15\%$) обычен для изоструктурных силикатов (полевые шпаты), фосфатов (апатиты), карбонатов (арагонит) и т.п., но отсутствует в природных сульфатах, поскольку гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – моноклинный кристаллогидрат, а безводный целестин SrSO_4 имеет ромбическую структуру типа барита BaSO_4 . В последнем примесь стронция в том или ином количестве присутствует всегда при той же разнице размеров ионов ($dr/r_1 = 15\%$).

7. А. Е. Ферсман он обратил внимание на то, что именно в Диагональных направлениях Периодической системы увеличение радиуса иона на 6-10% сопровождается одновременным увеличением заряда (рис. 9.2).

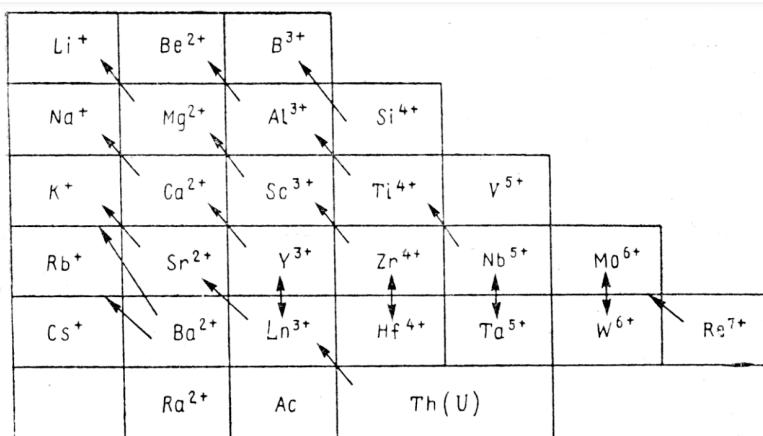


Рис. 9.2. Диагональные ряды Ферсмана

Рост радиуса иона на 6-10% сопровождается одновременным увеличением заряда. Преимущественно диагональное направление стрелок (справа налево и вверх в соответствии с правилом полярности) заменяется на вертикальное особенно для таких пар, как Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W. Это следствие «лантаноидного сжатия» - уменьшения радиусов Ln-элементов с ростом Z приблизительно на 0,2 Å, в результате которого размеры указанных выше пар атомов оказываются чрезвычайно близки.

По этой причине Hf, например, вообще не образует в природе собственных минералов и был обнаружен в рудах циркония (гафнон).

8. Звезды изоморфизма (рис. 9.3). Ферсман построил так называемые «звезды изоморфизма», которые показывают в обобщенной форме изоморфные связи между элементами.

Особенности: 1) наиболее тесные изоморфные отношения K обнаруживает со своими ближайшими соседями (Na, Rb, Ba) и менее прочные – с более далекими (Sr, Cs, Ln); 2) правило кристаллохимической компенсации: если Ba^{2+} замещается на Ln^{3+} , то лучшей компенсацией избыточной валентности является одновременное замещение другого иона Ba^{2+} на K^+ .

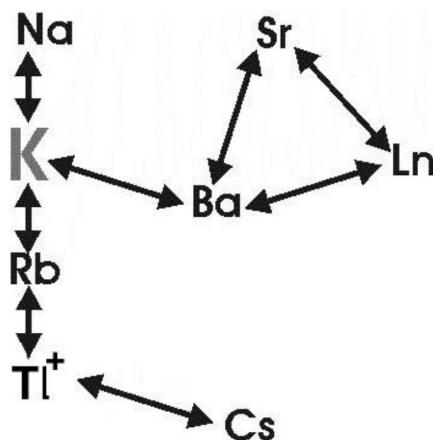


Рис. 9.3. Звезда изоморфизма для иона Ba^{2+}

И Гольдшмидт, и Ферсман неоднократно подчеркивали энергетическое обоснование правил изоморфизма: на фоне стремления смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет решетку», то есть является «энергетически выгодным». Обосновывая свой закон диагональных рядов, Ферсман писал: «...энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же по размеру ион и того же знака, но более высокого заряда». Так, А. Е. Ферсман писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов...».

Физико-химические основы изоморфизма

Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S.$$

Более точно поведение изоморфной смеси (состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента) управляет термодинамическими функциями смешения - разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\begin{aligned} G_{cm}(x_1, x_2) &= \Delta G_{tv,p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2 = \Delta H - T\Delta S_{cm}, \\ \Delta H_{cm}(x_1, x_2) &= \Delta H_{tv,p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta H_1 - x_2 \Delta H_2, \\ \Delta S_{cm}(x_1, x_2) &= \Delta S_{tv,p-p}(x_1, x_2) - x_1 \Delta S_1 - x_2 \Delta S_2. \end{aligned}$$

Наиболее простой представляется трактовка физического смысла конфигурационной части энтропии смешений:

$$\Delta S_{konf} = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана; W – число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической структуры. W рассчитывается с помощью правил математической комбинаторики.

Если распределение атомов чисто случайное, то она равна энтропии идеальной смеси, например, для двухкомпонентной системы (любого агрегатного состояния)

$$\Delta S_{\text{конф}}^{\text{Ид.}} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

Здесь kN – универсальная газовая постоянная (N – число Авогадро).

Энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора (рис. 9.4) имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума при равенстве концентраций компонентов.

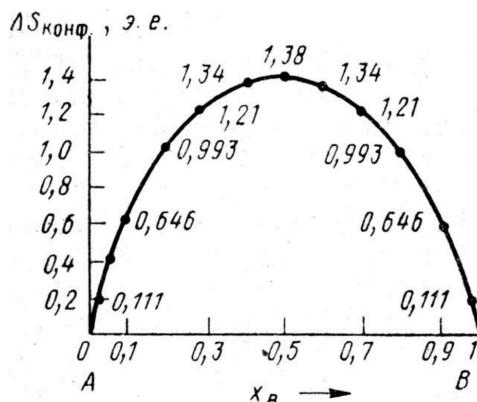


Рис. 9.4. Конфигурационная энтропия идеального раствора

Существенно, отметить, что при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты».

Впервые еще в 1910 г. В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса». В настоящее время этот эффект носит название «эффекта улавливания микропримеси». Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет и несовершенство реального кристалла: «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

Из уравнений следует, что энтропийный член вносит в свободную энергию смешения отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, то есть увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в большинстве случаев. Чем больше различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов.

Соотношение отдельных функций смешения и зависимости от состава двухкомпонентной системы в субсолидусной области (то есть при повышенных температурах) и соответствующие им типы диаграмм состояния (рис. 9.5).

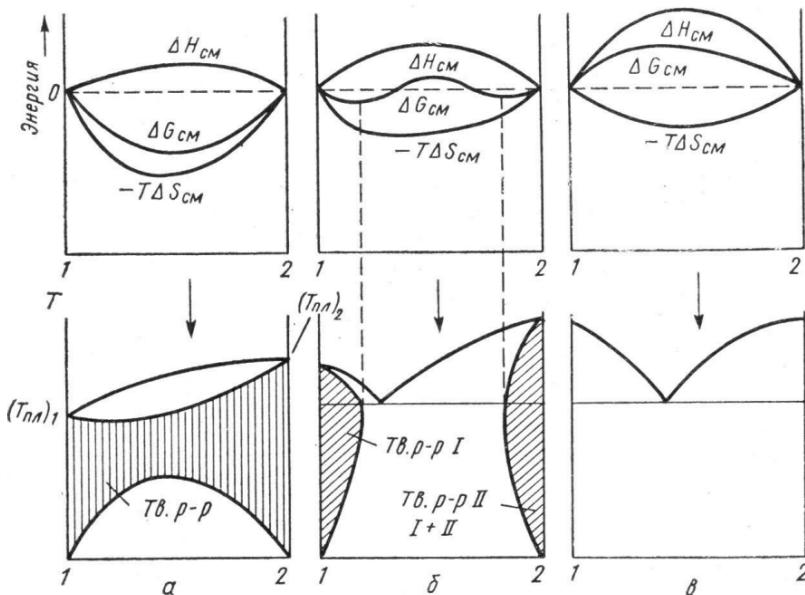


Рис. 9.5. Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния

Вариант a ($\Delta G_{CM} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмесимости (куполообразная незаштрихованная площадь на нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант b (ΔG_{CM} имеет ω -образную форму с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой ΔG_{CM} . Вариант c ($\Delta G_{CM} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояния с простой эвтектикой без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. $\Delta H_{CM} > 0$ во всех вариантах и возрастает от a к c . Следовательно, можно утверждать: чем больше ΔH_{CM} , тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, то есть тем уже пределы изоморфизма при одной и той же температуре T .

Поскольку при уменьшении величины ΔH_{CM} пределы смесимости расширяются, то при $\Delta H_{CM} < 0$ переходим к ситуации, когда на диаграмме состояния 1 типа (рис. 9.5, а) твердые растворы устойчивы до очень низких температур, то есть купол распада практически исчезает.

Лекция 10. Изоморфизм (продолжение)

Энергетические правила изоморфизма

Оба основных условия изоморфизма – близость размеров, составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характеров химической связи) – выражены в энергетическом уравнении:

$$Q = a(\Delta\epsilon)^2 + b(\Delta r)^2,$$

где Q – параметр взаимодействия (или энергия смешения), a и b некоторые положительные параметры (причем, как мы понимаем, $a \gg b$).

Действительно, чем больше Δr , или $\Delta\epsilon$, или оба этих различия вместе, тем больше величина Q , а значит, выше критическая температура $T_{\text{кр}}$ и тем меньше возможность широких или заметных пределов изоморфных замещений.

Главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов.

Параметр взаимодействия Q и его связь с энталпийей смешения

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q.$$

Таким образом для эквимолярного состава ($x_1 = x_2 = 0,5$)

$$\Delta H_{\text{см}} = Q/4.$$

В простейшем случае $Q(x_1=0) = Q(x_1=1)$ зависимость $\Delta H_{\text{см}}$ от состава будет описываться симметричной параболой. Но так не бывает (правило полярности).

Нарушение правил 15% – правило ассистирования

Уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма. Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В. М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе $MgO-CaO$ взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO – только 3,1 мол.% при 2900 К. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600°C становится совершенно незначительной.

Однако в 1946 г. Д. П. Григорьев заметил, что в системе форстерит Mg_2SiO_4 – монтичеллит $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол. % форстерита). Несколько позже в 1949 г. В. С. Соболев еще раз отметил, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью. Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма $Al-Fe^{III}$ в окислах $Al_2O_3-Fe_2O_3$ и непрерывного – в кальциевых гранатах $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_2$.

Г. Б. Бокий в 1954 г. указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе $LiMnPO_4-NaMnPO_4$ по сравнению с $LiCl-NaCl$, поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояний существенно больше из-за меньшего эффективного размера Cl^- по сравнению с $MnPO_4^-$.

Современная энергетическая теория дает естественное и разумное объяснение этим наблюдениям. В общем виде это правило формулируется следующим образом: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать правилом содействия (ассистирования).

Влияние давления

Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм. Рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. Если координационные числа компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими координационными числами за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими координационными числами. Изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее координационное число повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее координационное число уменьшается.

Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. В общем, давление оказывает на изоморфную смесимость противоположное температуре влияние, то есть ограничивает ее и приводит к распаду смесей. Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру. Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое можно назвать правилом депрессии (подавления) изоморфизма с ростом давления.

Однако подобные рассуждения остаются справедливыми только до тех пор, пока не принимаются во внимание возможные осложняющие эффекты, например, правильные (когерентные) срастания фаз распада, которые могут привести к противоречию с только что сформулированным правилом.

Изоморфизм – одна из причин естественного отбора минеральных видов

Сейчас установлено более 5000 минеральных видов – природных химических соединений и гораздо меньшее количество различных структурных типов несмотря на применение в последние десятилетия мощной лабораторной техники, которая позволяет находить и определять химический состав частиц, имеющих микронные размеры. Благодаря этим методам в настоящее время ежегодно открывают лишь около 50-60 новых минералов, преимущественно очень редких и представленных единичными находками.

Эти цифры особенно поражают, если сопоставить их с числом возможных сочетаний почти из 90 химических элементов, стабильно существующих в природе: цифра с несколькими десятками нулей. Число синтетических веществ ежегодно возрастает почти на 0,5 млн, а возможности такого синтеза далеко не исчерпаны. Следовательно, при появлении устойчивых минеральных видов в природе действует своего рода естественный отбор. Механизм, которому подчиняется такой отбор, имеет кристаллохимическую природу.

Следует учесть, что большая часть земных минералов образуется на поверхности Земли в условиях взаимодействия внешней части ее твердой оболочки с гидросферой, атмосферой и биосферой. Это взаимодействие протекает особенно интенсивно тогда, когда на поверхности обнажаются глубинные породы, которые не равновесны с новой для них средой – природными водами, газами, живыми организмами. В связи с этим почти 2,5 тыс. минеральных видов содержат воду или гидроксил-ион, что отражает огромную роль воды в земной минералогии.

В глубинных оболочках Земли, где благодаря высоким температурам и давлениям равновесное состояние достигается значительно легче, число минеральных видов сильно уменьшается. В магматическом процессе образуется около 200 минералов, в гидротермальном – около 500 (не считая очень редких). В строении мантии Земли принимают участие лишь единицы или первые десятки видов, а ядро, вероятно, сложено лишь одной минеральной фазой – металлической.

В космической минералогии число минеральных видов измеряется десятками либо несколькими сотнями (табл. 10.1). Например, в веществе, доставленном с поверхности Луны, лишенной воды и атмосферы, достоверно установлено около 90 минералов, из них только два новых. В метеоритах всех известных сейчас типов найдено 175 минералов, из них около одной трети специфичны для этих космических тел, а 17 минеральных видов обнаружено впервые именно в метеоритах. К таковым относятся, например, ольдгамит CaS, карсбергит CrN, нинигерит MgS, космохлор NaCrSi₂O₆, брезианит Cr₃S₄.

Табл. 10.1. Распределение минералов по классам в различных космических объектах

Классы минералов	Земная кора	Луна	Метеориты
Всего минералов	3413	85	175
Силикаты	883	37	73
Фосфаты	352	5	13
Сульфаты	293	3	
Сульфосоли	256		
Сульфиды, селениды, теллуриды	245	9	21
Оксиды	212	20	26
Арсенаты	198		
Гидрооксиды	180	1	2
Карбонаты	165	1	7
Бораты	128		
Простые вещества и интерметаллиды	82	7	13
Хлориды, оксихлориды	82	2	
Ванадаты	64		
Арсениды, антимониды, висмутиды	62		
Теллуриты, селениты, теллураты и селенаты	57		

Фториды	42		
Органические соединения	30	1	1
Молибдаты, вольфраматы	25	2	
Карбиды, фосфиды, нитриды	17	3	11
Нитраты	15		
Иодаты	8		
Хроматы	6		
Бромиды, иодиды	6		
Силициды	5	1	

Все атомы распространены не одинаково (рис. 8.3). Количество минеральных видов зависит от распространенности элемента. Распространенность (в космосе) экспоненциально падает с ростом порядкового номера. В 1914 ученые Оддо и Гаркинс обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером. Также есть аномальный провал на 3-4-5 номерах (Li-Be-B). Их низкое содержание объясняется тем, что эти нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции.

Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Важнейшим фактором, ограничивающим число минеральных видов, является изоморфизм, то есть способность атомов разных химических элементов замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры, что приводит к образованию твердых растворов.

Есть несколько химических элементов, которые вообще не образуют собственных минеральных фаз, а входят в кристаллические постройки более распространенных идеальных изоморфных партнеров. Таковы рубидий, постоянно замещающий калий в распространенных полевых шпатах и слюдах, гафний, полностью маскирующийся в минералах циркония, в которых он и был обнаружен, и рений, целиком находящийся в минералах молибдена, прежде всего в молибдените.

Несколько других элементов образуют только очень редкие собственные минералы – это германий и галлий, спрятанные почти полностью в минералах кремния и алюминия соответственно, скандий, постоянный спутник магния, tantal и ниобий, замещающие титан во многих минералах. К этому перечню надо добавить еще группу платиноидов (шесть элементов), а также редкие земли и иттрий (пятнадцать элементов), образующие благодаря тесным изоморфным связям между собой почти исключительно общие кристаллические постройки. Наконец, сюда же относятся кадмий, индий и таллий, которые, как правило, входят в виде примесей в сульфидные минералы полиметаллических руд (сфалерит, галенит, халькопирит). Таким образом, почти треть всех стабильных элементов либо не дает собственных минералов, либо образует очень редкие минералы, встречающиеся в специфических условиях.

Очевидна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента. Но это не закон, а правило с большим числом исключений. К примеру, цезий,

гораздо менее распространенный, чем его аналог рубидий, тем не менее дает собственные минералы, из которых наиболее известен поллукит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Подобна судьба и слишком мелкого Be^{2+} ($r = 0,31 \text{ \AA}$), который не находит себе изоморфных партнеров среди более распространенных элементов и образует собственные минералы (берилл, фенакит).

Еще один показательный пример касается минералогии теллура. В отличие от более легкого аналога по группе – селена теллур слишком сильно отличается по размеру от своего потенциального изоморфного хозяина серы (S–Se , $\Delta r/r = 7\%$; S–Te , $\Delta r/r = 19\%$). Это не позволяет ему так же широко пользоваться гостеприимством сульфидных минералов, как селену, и в результате число минералов Te, примерно в 35 раз менее распространенного, чем Se, оказывается сравнимым или даже большим, чем минералов Se.

Наиболее характерные изоморфные «тройки» элементов указаны в табл. 10.2, в скобках даны числа минералов.

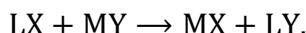
Табл. 10.2. Наиболее характерные изоморфные «тройки» элементов

Исходный элемент	Промежуточный «сосед»	Дальний «сосед»
Ca (867)	Sr (74)	Ba (142)
S (761)	Se (82)	Te (117)
Cl (220)	Br (12)	I (16)
Al (714)	In (7)	Tl (34)
Si (906)	Ge (16)	Sn (78)
Zn (193)	Cd (15)	Hg (68)

Существуют исключения, подтверждающие правило. Богат на экзотику мир вулканов. Так, с вулканом Кудрявым (Итуруп) связано открытие единственного минерала Re – ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества и практически полное отделение его от молибденита требует исключительных условий – увеличения концентрации Re на восемь порядков и очень узкого интервала температур и давлений. Таким образом, можно утверждать, что новые открытия минеральных видов, которые, несомненно, еще предстоит сделать пытливым испытателям природы, не смогут в корне изменить основы наших представлений о природе того естественного отбора, который столь резко отличает химию Земли и известного нам Космоса от препартивной и технологической химии.

Принцип минимума энергии – всегда можно написать обменную реакцию.

В химии давно известно следующее эмпирическое правило: сильная кислота стремится образовать соединение с наиболее сильным основанием (или, другими словами, сильная кислота вытесняет более слабую кислоту из ее соединений). То есть, при обменном взаимодействии двух кислот X и Y и двух оснований M и L в устойчивых продуктах реакции находятся соединение более сильной кислоты X и более сильного основания M и соединение более слабой кислоты Y и более слабого основания L:



Изучение констант равновесия и скоростей обменных реакций позволило Пирсону (1963) разделить все основания и кислоты на три группы (табл. 10.3): жесткие (сильные), промежуточные и мягкие (слабые).

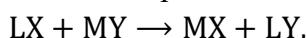
Табл. 10.3. Классификация кислот и оснований по жесткости-мягкости (R – одновалентный радикал)

	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^+ , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} , Ce^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ge^{4+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+} , BF_3 , BCl_3 , CO_2 , NC^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , SO_2 , NO^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Tl^{3+} , RS^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , $H3O^+$, I_2 , Br_2
Основания	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3	N_3^- , Cl^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , I^- , SCN^- , RS^- , $S_2O_3^{2-}$, Br^- , R_3P , R_3As , CN^- , CO , H^- , R^-

Для классификации нейтральных атомов по их жесткости (мягкости) как кислот и оснований могут быть даны следующие качественные определения:

- 1) мягкое основание представлено донорным атомом с высокой поляризуемостью (большого размера), и низкой с, например, Rb , Cs , Ba .
- 2) Жесткое основание донорный атом относительно низкой поляризуемости, высокой с, например, Ag , Au , Pb .
- 3) Мягкая кислота — акцепторный атом высокой поляризуемости и большого размера (примеры: Te , Bi).
- 4) Жесткая кислота — акцепторный атом малого размера и низкой поляризуемости (примеры: O , F).

Пирсон предложил следующий эмпирический принцип: жесткие кислоты предпочитают соединяться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Это означает, что в обменной реакции



если она сдвинута вправо, M — более жесткое основание, чем L , а X — более жесткая кислота, чем Y . Этот принцип был назван Пирсоном принципом жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО).

С точки зрения термодинамики, смещение обменной реакции типа описывается ее константой равновесия K_p , которая определяется свободной энергией реакции

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p}{RT}.$$

Если реакция экзотермическая (теплота реакции отрицательна), то она смещается слева направо и будет протекать самопроизвольно. Однако, если в уравнении числитель невелик по своей величине (небольшая теплота реакции), либо большой знаменатель

(высокие температуры), то можно ожидать смещение обменного равновесия в другую сторону.

В 1948 г. Соболев исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

Правило №1 гласит, что в случае обменной реакции с участием разнозаряженных ионов в стабильной паре соединений оказывается соединение катиона и аниона с более высокими зарядами, например: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$; $\Delta H = -18$ ккал/моль.

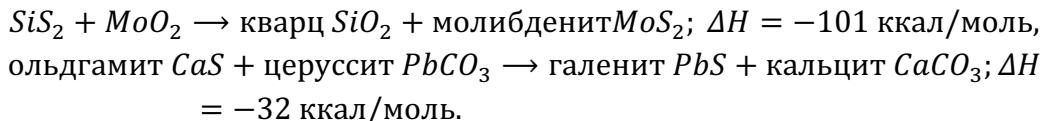
Правило №2 гласит, что в случае обменной реакции с участием разнозаряженных ионов в стабильной паре соединений оказывается соединение иона с более высоким зарядом и иона с меньшим радиусом, например: $\text{CaCl}_2 + \text{NaF} = \text{CaF}_2 + \text{NaCl}$; $\Delta H = -65$ ккал/моль.

Если в реакции участвуют высокополяризуемые ионы, то правило №2 может быть нарушено и определяющим будет уже правило №3 – при сильной поляризации устойчивой будет та пара, в которой более поляризуемый анион сочетается с более поляризующим катионом: $\text{CdF}_2 + \text{MgS} = \text{CdS} + \text{MgF}_2$; $\Delta H = -70$ ккал/моль.

Урусов в 1975 г. добавил 4-ое правило: при равных или приблизительно равных размерах катионов M и L в реакции $\text{LX} + \text{MY} \rightarrow \text{MX} + \text{LY}$, наиболее ионное соединение, как правило, образуемое меньшим по размерам анионом (например, F^- по сравнению с Br^- ; O^{2-} по сравнению с S^{2-}) обладает одновременно и наименьшим межатомным расстоянием, что обуславливает действие обоих эффектов в одном направлении, например: $\text{MgS} + \text{ZnO} = \text{ZnS} + \text{MgO}$; $\Delta H = -25$ ккал/моль.

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)

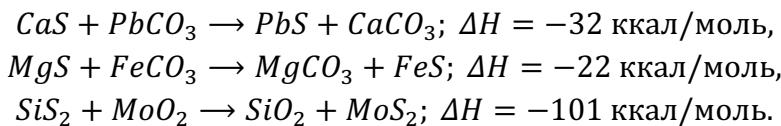
Смещение обменных равновесий, подчиняющихся кристаллохимическим и термодинамическим законам является тем механизмом, который оставляет в живых лишь самые устойчивые минеральные комплексы



В устойчивых парах здесь оказываются минералы весьма распространенных ассоциаций (кварц и молибденит, галенит и кальцит), тогда как противоположные им пары либо не встречаются в природе совсем, либо никогда не встречаются вместе (ольдгамит – минерал некоторых метеоритов, церуссит – минерал гидротермальных жил), так как их реакция между собой привела бы к появлению более устойчивой пары.

Индекс самородности

Наиболее характерным проявлением принципа ЖМКО в химии Земли является чрезвычайно определенное разделение элементов на две группы по отношению к кислороду, с одной стороны, и к сере, с другой стороны. Объяснение, данное многими исследователями этому процессу разделения элементов по кислородным и сульфидным соединениям заключается в существенном смещении равновесия обменных реакций типа:



Эти реакции смещаются по правилу максимальной полярности, то есть образуется наиболее ионное соединение – кислородное соединение литофильного элемента и наиболее ковалентное соединение – сульфид халькофильного элемента. Как видно, исходные реагенты практически отсутствуют в учебниках по Земной минералогии, тогда как продукты обменных реакций – широко распространенные минералы.

Работы Маракушева, Безмена, Щербины, Урусова позволили построить сводный ряд понижения сродства к сере и увеличению сродства к кислороду: Pt^{II} → Ag^I → Pt^{IV} → Ir^{IV} → Hg^{II} → Ir^{III} → T^{II} → Cu^I → Mo^{IV} → Cu^{II} → Cd → Pb^{II} → Ir^{II} → Bi^{III} → Zn → Re^{IV} → Ni^{II} → Co^{II} → In^{III} → Sb^{III} → Sn^{II} → Ba → Sr → Ca → Mg → Li → Ti^{II} → Na → Ti^{IV} → Al^{III} → B^{III} → Si^{IV} → K → Be.

В этом ряду сульфид каждого металла устойчив в ассоциации с оксидами всех последующих металлов (например, CuS + PbO, SnS + MgO). Металлы начала ряда (до двухвалентного олова включительно) встречаются в природе обычно в виде халькогенидов, а начиная с бария – исключительно в кислородных соединениях (кажущееся исключение – ольдгамит CaS не встречается в земных условиях и найден только в метеоритах).

Чем больше поля термодинамической устойчивости сульфидов и оксидов металлов, тем, очевидно, труднее получить или встретить их в природе в самородном состоянии. Как показали Маракушев и Безмен в 1972 г., размеры полей устойчивости металлов находятся в обратной зависимости от величин произведений химических потенциалов серы и кислорода, отвечающих их равновесиям при данной температуре с оксидами и сульфидами, например, для платины, при 298°К $(\mu O_2 \cdot \mu S_2)_{Pt} = 739$. Эта величина для самородной платины принимается в качестве эталона за некоторую условную единицу «самородности».

Тогда показатель самородности N некоторого металла M будет определяться следующим соотношением:

$$N_M = \frac{(\mu O_2 * \mu S_2)_{Pt}}{(\mu O_2 * \mu S_2)_M} = \frac{789}{(\mu O_2 * \mu S_2)_M}.$$

По данной формуле можно построить так называемые ряды самородности. Например, для четырехвалентных металлов он выглядит следующим образом: Pt (1,00) → Ir (0,47) → Os (0,35) → Ru (0,32) → Re (0,16) → Sn (0,10) → W (0,09) → Mo (0,06) → Si (0,05) → Ti (0,05).

Давно подмечено, что для нахождения металлов в самородном состоянии их N должен быть не ниже, чем 0,1. И действительно самородные Ag^I ($N=3,79$), Pt^{IV} ($N=1,00$), Hg^{II} ($N=0,61$), Ir^{IV} ($N=0,47$), Os^{IV} ($N=0,35$), Cu^{II} ($N=0,28$), Bi^{III} ($N=0,23$) достаточно обычны, а W, Mo, Ti или Si ($N < 0,1$) в самородном состоянии неизвестны.

Необходимо сделать еще одно важное замечание, связанное с тем, что в природных условиях отсутствуют многие полученные в лаборатории валентности элементов:

например, V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{5+} и др. Иногда в ходе природных реакций подобные соединения все-таки могут образоваться. Тем не менее, в силу своей неустойчивости на Земной поверхности они будут недолговечны. Такие минералы Ферсман предложил назвать хроноксенами (враждебными времени). Современные хроноксены – это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, сидеразот Fe_5N_2 .

Лекция 11. Локальная структура твердых растворов замещения

Локальная структура твердых растворов

С помощью дифракционных методов исследователь получает экспериментальные данные о так называемой средней (или усредненной) структуре кристалла твердого раствора, в общих позициях которого размещаются атомы элементов разного размера, заряда, электронного строения и т.п. В средней структуре в роли результатов структурного анализа выступают усредненные позиции атомов, средние межатомные расстояния, средние периоды решетки и т.д.

Реальные расстояния, углы связей, объемы и др. находятся между двумя крайними идеализированными представлениями о структуре кристалла: так называемым виртуальным кристаллом (Virtual Crystal Approximation = VCA), в котором все структурные параметры усреднены в соответствии с составом, и так называемой моделью «чередования связей», в которой все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои «стандартные» (неизменные) размеры, объемы и др. (рис. 11.1). Модель виртуального кристалла VCA (штрих-пунктир), модель чередования связей (горизонтальные пунктирные линии) и реальные зависимости длин Ca-O и Sr-O связей в одной смешанной по составу позиции (на примере изоморфного замещения в апатите).

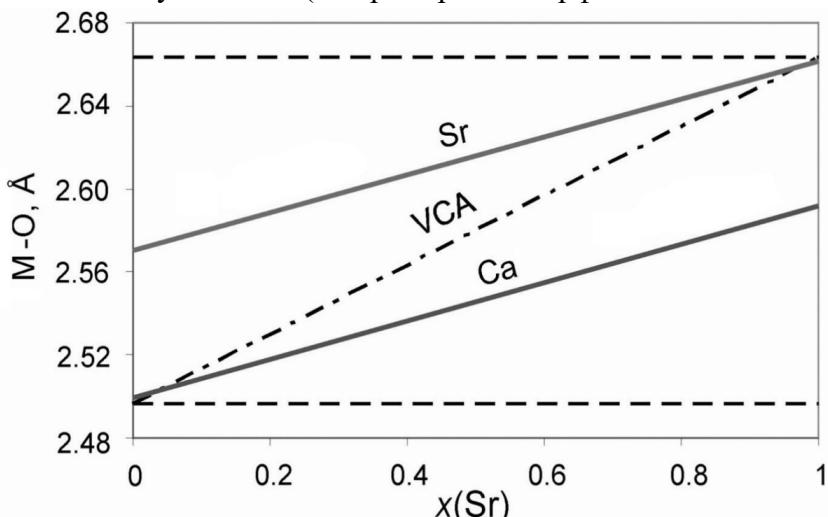


Рис. 11.1. Модель виртуального кристалла

Различие всех трех представлений, которые в «средней» (экспериментальной) структуре неотличимы друг от друга и с одинаковым успехом могут использоваться для описания эксперимента, отражается степенью релаксации реальной структуры λ

$$\lambda^Q = 1 - \frac{Q_{\text{тв.р-р}} - Q}{Q_{\text{аддит}} - Q},$$

где λ^Q – параметр релаксации некоторого структурного параметра Q (позиции атома, межатомного расстояния, атомного объема и др.) ... $\lambda^Q = 0$ при отсутствии релаксации (модель виртуального кристалла), $\lambda^Q = 1$ при полной релаксации (модель чередования связей), $0 \leq \lambda^Q \leq 1$ для реального кристалла.

Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре твердого раствора могут быть получены с помощью современных электронно-микроскопических и

спектроскопических методов, например, с помощью оптической спектроскопии, эффекта Мессбауэра или методов EXAFS, XANES и др. Между тем число экспериментальных работ по изучению локальной структуры твердых растворов минералов остается весьма ограниченным. В связи с этим теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов и неорганических материалов представляет несомненный интерес как сам по себе, так и как инструмент для построения реалистичных моделей и последующей расшифровки данных микроскопических и спектроскопических методов. Теоретические анализы локальной структуры твердых растворов могут основываться на феноменологических моделях, атомистических расчетах, либо расчетах *ab-initio*.

Доллас в 1980 г. ввел понятие «податливости» катионной позиции (*site compliance*) C_s , под которой подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (очень малое количество примесных атомов) относительно разности длин связи чистых компонентов. Например, связь Fe-O длиннее Mg-O на 0,058 Å, но релаксация структуры приводит к тому, что действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазовом твердом растворе MgO:Fe составляет только 0,03 Å, или 52% от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, то есть $c_s = 52\%$. Подобным образом вблизи чистого вюрстита, то есть в разбавленном растворе FeO:Mg, среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0,03 Å, то есть значение C_s для структуры FeO также 52%.

Нетрудно понять, сравнивая определение податливости позиции c_s с параметром релаксации что между ними существует простое соотношение

$$c_s = 1 - \lambda.$$

Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, то есть тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента. Доллас сделал вывод, что параметр податливости позиции c_s находится в обратной зависимости от координационного числа ближайших к примеси соседей, поскольку именно они испытывают наибольшее смещение.

Частотное распределение связей типа M-O (M=Al,Cr) в твердом растворе (Al_{1.0},Cr_{1.0})O₃ (рис. 11.2), средние положения пиков Al-O и Cr-O в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах – сплошными линиями. В данном случае корунда наблюдается 2 пика, так как в октаэдре две тройки межатомных расстояний. В твердом растворе дальняя тройка испытывает значительно большую дисперсию, насколько увеличивается алюминиевое расстояние в твердом растворе относительно чистого корунда. Короткие расстояния испытывают меньшую дисперсию, искажаются на меньшую величину, то есть удлинение идет в основном за счет длинных расстояний (как более слабых). Параметр релаксации в данном случае будет равен примерно 40-50%.

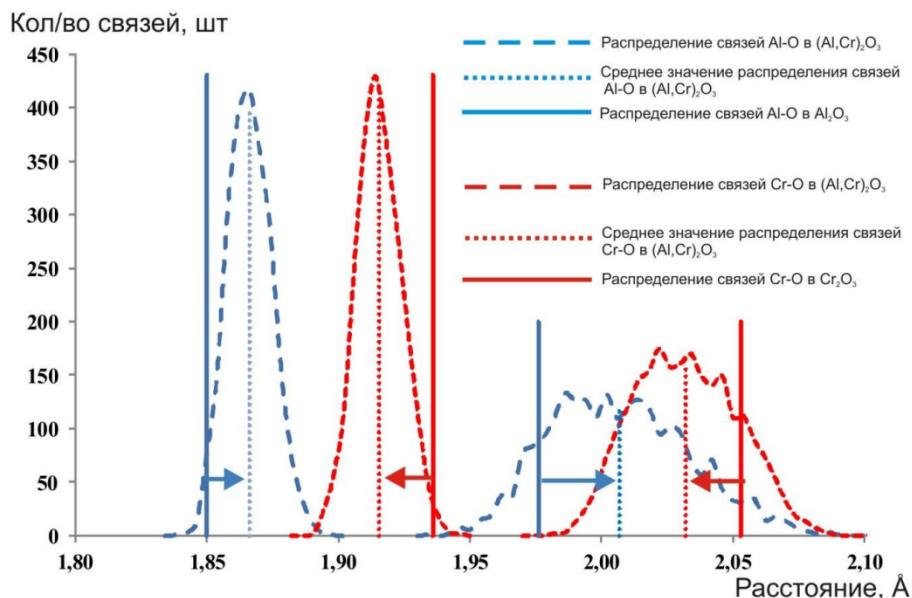


Рис. 11.2. Частотное распределение связей типа M-O (M=Al,Cr) в твердом растворе $(\text{Al}_{1.0}, \text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$

Другой метрический пример – частотное распределение объемов октаэдров MO_6 ($\text{M}=\text{Al,Cr}$) в твердом растворе гроссуляр–уваровит (рис. 11.3). Средние положения объемов AlO_6 и CrO_6 в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие значения в беспримесных гранатах – сплошными линиями. Гораздо меньше податливость позиций, начинает работать правило ассистирования, поскольку в гранатах возможность релаксировать значительно больше – порядка 10-15%.

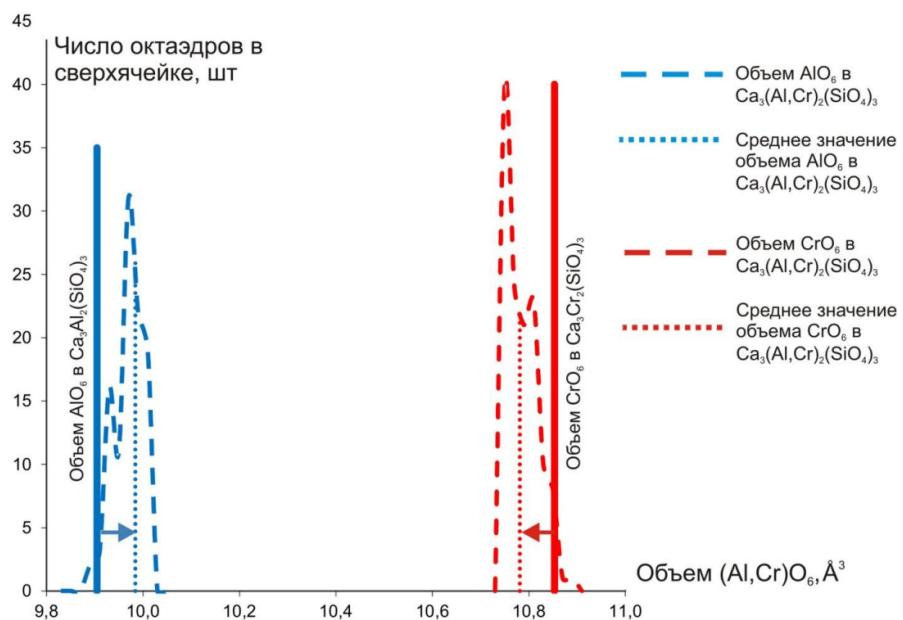


Рис. 11.3. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 ($\text{M}=\text{Al,Cr}$) в твердом растворе гроссуляр–уваровит

Данные, полученные из теоретических моделей, и спектроскопические данные в рамках одной изоморфной системы хорошо коррелируют друг с другом (табл. 11.1).

Табл. 11.1. Рассчитанные значения параметра релаксации λ в изученных системах твердых растворов

Система	λ^R
$\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (атомистическое моделирование)	0,86
$\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,82
$\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ пироп-кноррингит (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (атомистическое моделирование)	0,67
$\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (спектроскопические данные)	0,69
$\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ ганит-цинкохромит (спектроскопические данные)	0,60
$\text{Be}(\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.33})^{M1}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})^{M2}\text{O}_4$ хризоберилл-мариинскит (атомистическое моделирование)	0,67
$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (атомистическое моделирование)	0,45
$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,46
$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,60
$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,47

Таким образом, определяющим фактором для значения $\lambda(\text{CrO}_6)$ является отношение объема изоморфной позиции ко всей элементарной ячейке – чем она меньше (больше неизменяемая общая структурная единица), тем больше параметр релаксации. Между тем, содержание Cr в твердом растворе слабо влияет на параметр релаксации и в первом приближении можно считать, что расстояния Cr-O меняются линейно с составом. Для $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$, $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ и $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ результаты определения λ различными методами превосходно согласуются между собой.

Оценка абсолютных смещений атомов из стартовых позиций, происходящих в процессе поиска энергетического минимума кристаллической структуры, является достаточно сложной и неопределенной задачей. Это связано с тем, что при таком расчете, в общем случае, меняются не только атомные координаты, но и сами параметры элементарной сверхячейки, и формально выбранная точка начала координат не дает полной информации о величине смещений атомов из их начальных положений.

Сдвигаемость i -атома ω_i определяется как усредненная по всем парам $i-j$ среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1,n} (R_{ij} - R'_{ij})^2 / n.$$

Здесь n – число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине, чем расстояние от центра сверхячейки до ее границы), внутри которой анализируются атомные смещения, R_{ij} и R'_{ij} начальное и конечное расстояние от атома i

до атома j , соответственно. Требование, чтобы сфера, помещенная в центр сверхячейки, не выходила за ее границы, вводится для того, чтобы некоторые расстояния не считались дважды и не искажали величину ω_i .

В зависимости от величины расчетной сферы меняются параметры для кислорода, хрома, алюминия (рис. 11.4). Параметры хрома и алюминия почти равны друг другу, а кислородный параметр в 2 раза больше, это значит, что релаксация изменения межатомных расстояний происходит в основном за счет анионной подрешетки, то есть двигаются кислороды, подстраиваясь под реально наблюдаемые катионы наполнения в октаэдрах.

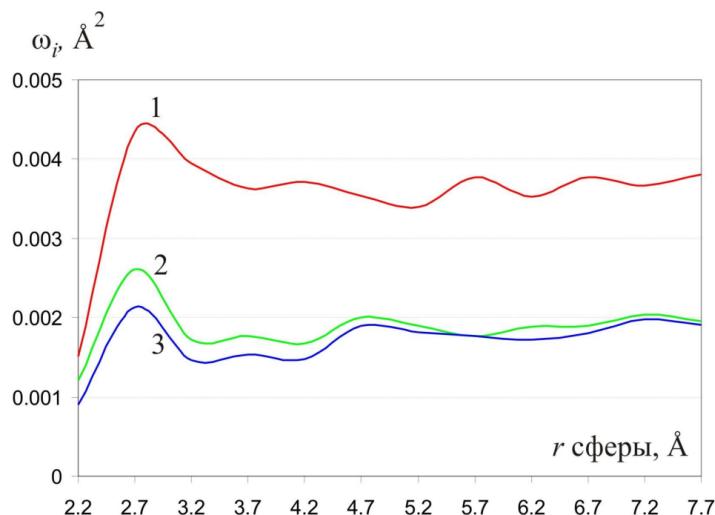


Рис. 11.4. Зависимость сдвигаемостей атомов в системе корунд – эсколаит от радиуса выбираемой для анализа сферы. Изменение значений w для атомов кислорода показано линией «1», хрома – «2», алюминия – «3»

Терминология

Геохимия твердого тела имеет в качестве главного объекта исследования именно структурно-несовершенные (дефектные) кристаллы и содержащие их минеральные системы. В этом смысле геохимия твердого тела является ближайшим аналогом химии твердого тела – науки об образовании и поведении несовершенных (реальных) кристаллов и твердых аморфных тел в лабораторных и технологических условиях.

Идеальный и реальный кристаллы – важнейшие понятия геохимии твердого тела.

Идеальный кристалл характеризуется регулярным строго периодическим расположением атомов или ионов в кристаллической структуре. Любое отклонение от идеальности можно рассматривать как дефект кристалла.

Идеальный кристалл в строгом смысле – это структурно-совершенный кристалл, термодинамические свойства которого могут быть выведены из свойств слагающих его частиц. Это понятие представляет собой полезную абстракцию, так как состояние идеального кристалла правомерно принять за начало отсчета свойств вещества при термодинамическом анализе кристаллов с дефектами.

Понятие о реальном (структурно-несовершенном) кристалле является принципиальным для геохимии твердого тела, поскольку идеальных кристаллов в природе не существует. Совокупность дефектов и несовершенств, свойственная данному кристаллическому индивиду, определяет его реальную структуру. Это статические искажения структуры из-за их сравнительно малой подвижности и большого времени жизни (в отличие, например, от тепловых колебаний, нарушающих идеальную периодичность мгновенных положений атомов).

Термодинамические состояния реальных минеральных систем

Исследования различных минеральных ассоциаций указывают на существование ограничений на применение равновесной термодинамики к анализу природных систем. Понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, по-видимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла.

Энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума при равенстве концентраций компонентов. При $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты».

Впервые еще В. И. Вернадский в 1910 г. в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса».

Структурные несовершенства реальных кристаллов

Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет и несовершенства реального кристалла (рис. 11.5): «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

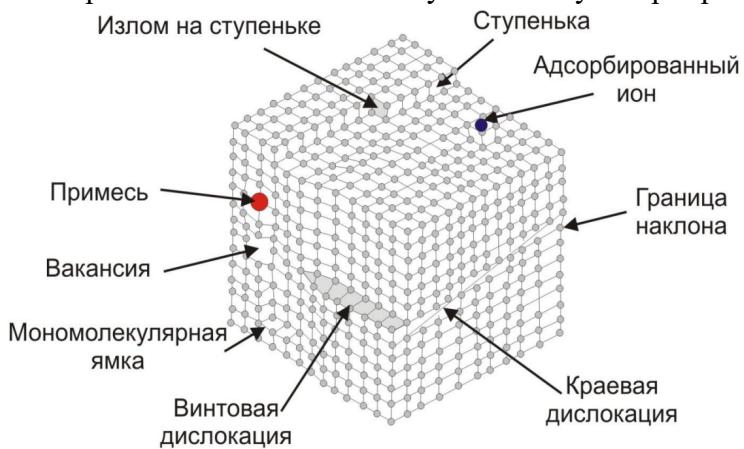


Рис. 11.5. Структурные несовершенства реальных кристаллов

Дефекты удобнее всего классифицировать по числу измерений, в которых они имеют макроскопические размеры.

Точечным (нульмерным) дефектом называется искажение структуры, малое во всех трех измерениях, локализованное в области кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов.

Точечные дефекты подразделяются на собственные и примесные. К собственным относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междуузельные атомы, френкелевские пары (вакансия+междуузельный атом), антиструктурные дефекты (атомы, «перепутавшие» подрешетки), а также небольшие комплексы упомянутых дефектов (дивакансия).

Дефект Шоттки – совокупность электронейтральных вакансий (рис. 11.6). Немецкий физик Вальтер Шоттки в 1935 г. разработал новые представления о механизме образования вакансий атомов в кристаллах. Энергия дефекта Шоттки – есть сумма энергий всех вакансий + энергия удаляемой формулы.

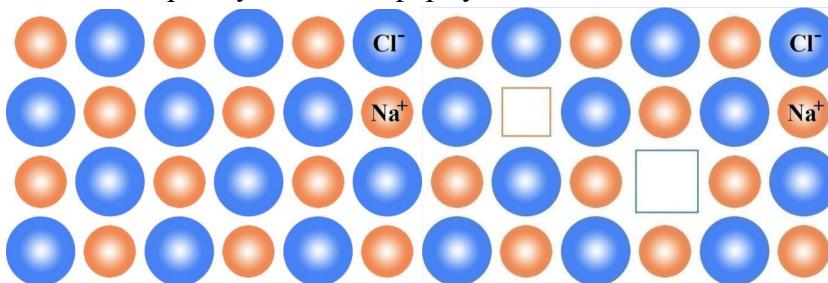


Рис. 11.6. Дефект Шоттки

Дефект Френкеля – совокупность вакансии и интерстиции одного иона (рис. 11.7). В 1926 году вышла работа Я. И. Френкеля, в которой им была развита теория движения атомов и ионов в кристаллах и введено представление о новом типе дефектов кристаллической решётки, за которыми в литературе закрепилось наименование «дефектов по Френкелю». Энергия пары Френкеля – есть сумма энергий вакансии и интерстиции, нормированная на 1 дефект.

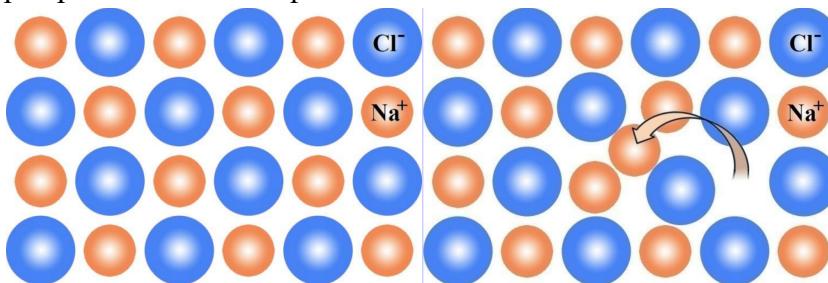


Рис. 11.7. Дефект Френкеля

Примесные дефекты - это атомы (ионы) примесного элемента в позиции замещения или внедрения по отношению к атомам основного элемента.

Собственные дефекты могут образовывать комплексы с примесными, например, вакансия + примесь. Более сложные группы точечных дефектов, объединенных в большие кластеры, меняют свое качество, переходя (по мере увеличения их размера) в разряд плоских или объемных дефектов (поры, включения).

Точечные дефекты (особенно примесные) - единственный тип несовершенств реального кристалла, широко учитываемый в геохимии твердого тела, причем (и это важно) - на достаточно строгих основаниях.

Линейные (одномерные) дефекты (дислокации, цепочки вакансий, межузельных атомов и т.д.) - это нарушения структуры, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем. Главную роль среди дефектов этого вида играют дислокации, основными типами которых являются краевая и винтовая дислокации.

Краевая дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости, обрывающейся внутри кристалла. Краевую дислокацию можно представить, как результат внедрения в решетку кристалла лишней атомной полуплоскости; край такой полуплоскости соответствует линии дислокации. Эта линия не обязательно должна быть прямой, направление ее в пространстве характеризуется единичным вектором g .

Сдвиг кристаллической решетки - следствие внедрения лишней полуплоскости – описывается вектором сдвига, вектором Бюргерса, являющимся важнейшей ее характеристикой.

Плоские (двумерные) дефекты - это границы кристаллических зерен и двойников, субграницы зерен и блоков мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла. Поверхность представляет собой двумерный структурный дефект, что объясняется свойствами атомов в поверхностном слое, существенно отличными от свойств атомов, расположенных в объеме кристалла.

Объемные (трехмерные) нарушения структуры – четвертый тип дефектов кристаллической решетки – включает в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, кристаллические и жидкие включения, ламели распада в двухфазных кристаллах и т.д.).

Реальные кристаллы как геоспидометры

Определение скоростей геологических процессов (геоспидо – или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений кристаллического вещества, как порядок – беспорядок, полиморфные переходы, распад твердых растворов и т.п. Пироксеновые геоспидометры: $Fe(M2) + Mg(M1) = Fe(M1) + Mg(M2)$, являются значительно более числительными, чем оливиновые.

Итогом геоспидометров является TTT – диаграмма (диаграмма время – температура - превращение, time – temperature – transition) для ортопироксена промежуточного состава.

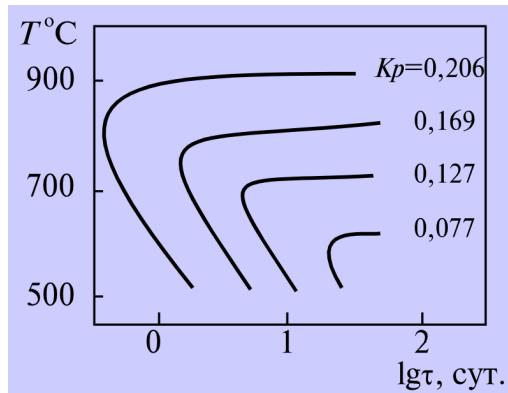


Рис. 11.8. ТТТ диаграмма внутрикристаллического упорядочения Mg и Fe в структуре ортопироксена состава Fs50

Отдельные кривые на этой диаграмме представляют положение одинаковых степеней превращения в координатах время – температура

$$K_D = \frac{Fe(M1)Mg(M2)}{Fe(M2)Mg(M1)}.$$

Для геологической спидометрии может представлять интерес и изучение масштаба микроструктур распада твердого раствора в полевых шпатах, поскольку укрупнение ширины ламелей является функцией температуры.

Реальные кристаллы как геобарометры

В качестве одного из наиболее интенсивно изученных минералогических барометров удобно рассмотреть сфалерит ZnS в равновесии с пирротином $Fe_{1-x}S$ и пиритом FeS_2 (геобарометр) и с троилитом FeS и металлическим Fe (космобарометр). Эти системы исследованы и применены для барометрии (рис. 11.9).

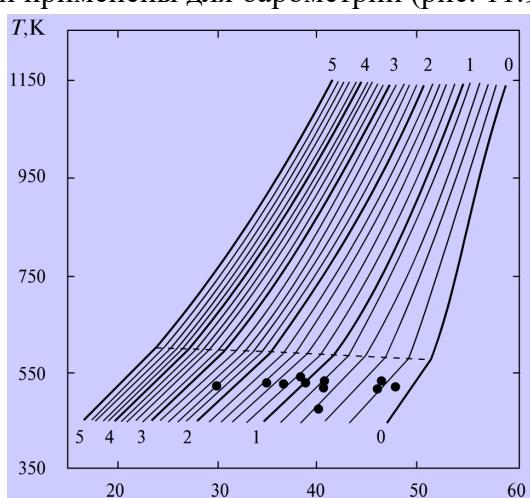


Рис. 11.9. Номограмма для использования сфалеритового геобарометра

Реальные кристаллы как геотермометры

Может быть найдено очень большое, практически неограниченное, число таких индикаторов Т-Р условий, которые построены на изменении коэффициентов распределения примесных компонентов между равновесными парами минералов.

Для существующих оксидных минералов хорошо изучено распределение Zr между ильменитом FeTiO_3 и ульвошпинелью Fe_2TiO_4 . В интервале температур 850–1100°C оно выражается уравнением:

$$\log K_{\text{Zr}}^{\text{Il-Usp}} = 1,3787 - 0,1380/T(K * 10^{-4}).$$

Сильную температурную зависимость обнаруживает и с одержание Ti в металлическом Fe и троилите FeS, существующих с ильменитом и ульвошпинелью. Содержание титана около 0,8 вес.%, установленное в одной из лунных пород, отвечает $T = 950^\circ\text{C}$. Однако обычно измеренные содержания Ti существенно ниже и отвечают температурам от 900 до 700°C . Это объясняется перераспределением Ti из троилита в ильменит в процессе остывания. Таким путем удается установить, что одни из образцов лунных базальтов остывали быстрее, чем другие.

Лекция 12. Кристаллохимия неорганических соединений с анионоцентризованными комплексами

Способов представления структур существует много, в основном это изображения в виде шариков, которые называются «брэгговскими». Также существуют полиэдрический метод Полинга (присутствуют только октаэдры и тетраэдры) и расширенный Беловым полиэдрический метод, который распространяется на все структуры (появляются различные полиэдры). Для визуализации сложных структур, анионоцентрированного подхода необходимо пользоваться полиэдрическим методом.

Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии

В 1968 г. вышла статья Г.БергерхоФфа и Ж. Пэслака «Кислород как координационный центр в структурах», считающаяся «отправной», в которой рассматривались слои тетраэдров CuO_4 в долерафаните $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, цепочки тетраэдров OAl_4 в кианите $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$, был предложен альтернативный способ описания кристаллических структур оксосолей.

Далее появляются в печати статьи, которые рассматривают анионоцентрированные комплексы. В 1968 г. серия статей П. Каро, в которых тетраэдрическая координация кислорода объясняется sp^3 -гибридацией его атомных орбиталей. Отмечается способность оксоцентрированных тетраэдров объединяться по ребрам. Серия статей А. Слейта, который выделил купритоподобные каркасы из тетраэдров (OHg_4) . В 1985 г. Г. Эффенбергер в процессе уточнения структуры долерафанита Cu_2OSO_4 обратилась к анионоцентрированным представлениям и дала основные геометрические характеристики тетраэдров CuO_4 в долерафаните и в целой серии соединений.

Важнейшей вехой в развитии кристаллохимии с анионоцентрированными комплексами является серия статей Т. Шлейда, который выделил и систематизировал полный список комплексов анионоцентрированных тетраэдров в структурах оксогалогенидов и оксохалькогенидов редких земель. Французские кристаллохимики Луле и Корбе подчеркивали связь структур с тетраэдрическими кластерами из атомов металла и структурами с анионоцентрированными тетраэдрами (анионоцентрированные кластеры как промежуточные между солями и кластерными соединениями).

В 1975 г. С.К. Филатов, С.В. Кривовичев и др. занялись структурами с анионоцентрированными комплексами, были рассмотрены и систематизированы все соединения. Ртуть – лидер в анионоцентрированной кристаллохимии среди катионов.

Рассмотрение соединений в анионцентрированном аспекте

Минерал георгбоксит $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ демонстрирует общую кристаллохимическую ценность, это наиболее удачная иллюстрация к описанию кристаллического строения и свойств оксосолей и оксидов с использованием представлений классической кристаллохимии с одной стороны, и кристаллохимии оксоцентрированных комплексов – с другой.

Катионные комплексы объединяются в трехмерный каркас (состоящий из тригональных бипирамид $(\text{Cu1})\text{O}_3\text{Cl}_2$ и октаэдров $(\text{Cu2})\text{O}_4\text{Cl}_2$ и $(\text{Cu3})\text{O}_5\text{Cl}$), наиболее

плотно построенный в направлении оси *c*. Однако, направлением наименьшего термического расширения является ось *a*, что необъяснимо с позиций катионоцентрированных полиздроров.

Использование идей кристаллохимии соединений с анионоцентрированными полиздрами позволило предложить более эффективное объяснение анизотропии теплового расширения для георгбокита (рис. 12.1). Цепочка, построенная из тетраэдров $[\text{OCu}_4]$ вытянута вдоль оси *a*, что совпадает с направлением наименьшего теплового расширения, так как вдоль нее идут наиболее прочные связи.

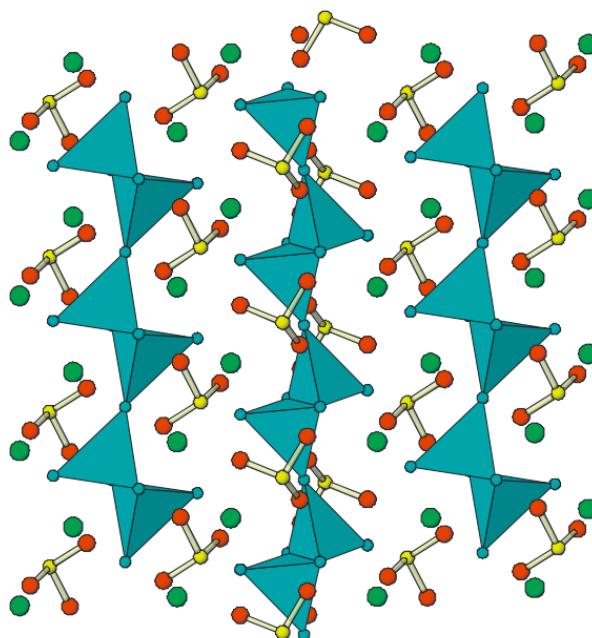


Рис. 12.1. Георгбокит $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$

Сравнительные характеристики анионо- и катионоцентрированных полиздроров

Для сопоставления прочности различных химических связей в структуре используются интегральные параметры: коэффициент объемного теплового расширения полиздра α_V и сжимаемость полиздра β_V (табл. 12.1).

Табл. 12.1. Сравнительные характеристики анионо- и катионоцентрированных полиздроров

	BiMg ₂ O ₂ VO ₄	Браунит Mg ₇ O ₈ SiO ₄	Кианит Al ₂ OSiO ₄
α_V (1/C°)	MgO ₅ 67x10 ⁻⁶ VO ₄ 28x10 ⁻⁶ OBi ₂ Mg ₂ 19x10 ⁻⁶		SiO ₄ 10x10 ⁻⁶ OAl ₄ 27, 28x10 ⁻⁶ AlO ₆ 25, 32x10 ⁻⁶
β_V (бар ⁻¹)		SiO ₄ ~0 OMn ₄ 4.3, 4,5x10 ⁻⁶ MnO ₈ 6.5 x10 ⁻⁶	

	Оксоцентрированные тетраэдры $[OBi_2Mg_2]$ – наиболее прочные фрагменты структуры	Тетраэдры $[OMn_4]$ – средние по прочности	Примерное равенство тетраэдров $[OAl_4]$ и октаэдров $[AlO_6]$
Анионо-центрированный подход	Кристаллохимически оправдан	Кристаллохимически оправдан	Геометрически-формальный

Минералогическая специфика. Хроноксены

Большой толчок развитию этого направления дали результаты исследований продуктов БТТИ – Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. (п-ов Камчатка).

В природных условиях отсутствуют многие элементы в валентном состоянии, редко встречающимся в природе: V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{5+} и др. Иногда в ходе природных реакций подобные соединения все-таки могут образоваться. Тем не менее, в силу своей неустойчивости на Земной поверхности они будут недолговечны. Такие минералы Ферсман предложил назвать хроноксенами (враждебными временем). Современные хроноксены – это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, сидеразот Fe_5N_2 . Само появление этих необычных минералов обязано уникальным условиям (химическому составу, температуре и давлению среды).

С вулканом Кудрявым на острове Итуруп (Курилы) связано открытие чуть ли не единственного минерала рения – рениита ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества с отделением его от молибденита MoS_2 требуют очень узкого интервала температур и давлений.

Практически все анионоцентрированные минералы, открытые на фумаролах БТТИ, не стойкие:

- Меланоталлит (1982) Cu_2OCl_2
- Пийпит (1984) $R_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot MX$
- Камчатkit (1988) $KCu_3OCl(SO_4)_2$
- Федотовит (1988) $K_2Cu_3O(SO_4)_3$
- Пономаревит (1988) $K_4Cu_4OCl_{10}$
- Ключевскит (1989) $K_3Cu_3Fe_3+O_2(SO_4)_4$
- Алюмоключевскит (1995) $K_3Cu_3Al_3+O_2(SO_4)_4$
- Ильинскит (1997) $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$
- Аверьевит (1998) $Cu_5(VO_4)_2O_2 \cdot MX$
- Георгбокиит (1999) $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$
- Хлороменит (1999) $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$
- Копарсит (1999) $Cu_4O_2((As,V)O_4)_2Cl$
- Бернсит (2001) $KCdCu_7O_2(SeO_3)_2Cl_9$

- Атласовит (1987) $\text{Cu}_6\text{Fe}_3+\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5*\text{KCl}$
- Набокоит (1987) $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5*\text{KCl}$
- Вергасовит (1998) $\text{Cu}_3\text{O}((\text{Mo},\text{S})\text{O}_4)_2\text{Cl}$
- Толбачит (1983) CuCl_2
- Софиит (1989) $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$
- Ленинградит (1990) $\text{PbCu}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$
- Аларсит (1994) AlAsO_4
- Влодавецит (1995) $\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}^*4\text{H}_2\text{O}$
- Лесюкит (1997) $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl}^*2\text{H}_2\text{O}$
- Хлорартини (1998) $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_2\text{ClOH}^*3\text{H}_2\text{O}$
- Урусовит (2000) CuAlAsO_5
- Брадачекит (2001) $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$

Первые 17 минералов отличаются тем, что содержат анионоцентрированные комплексы.

Кристаллохимически значимые постройки могут образовывать такие анионы, сила связи которых с катионами составляет значимую величину, способную конкурировать по величине с силой связи в классическом катионном полиэдре. Только в этом случае анионоцентрированные тетраэдры могут определять характер направленных свойств (таких как твердость, электропроводность, термическое расширение и т. д.), которые характеризуются силами связей в кристалле и, конечно, зависят от направления.

Характеристики связи зависят от характеристик образующих ее атомов (ионов) – электроотрицательность (ЭО), жесткость, размерные характеристики атомов (табл. 12.2).

Электроотрицательность Л. Полинга и Р. Малликена (полусумма сродства к электрону и первого потенциала ионизации)

$$x_M(1) = (1/2)(I + F).$$

Шкала электроотрицательности Полинга – эмпирическая и безразмерная (ЭО F=4; ЭО Li=1).

Табл. 12.2. Характеристики связи зависят от характеристик образующих ее атомов (ионов)

Атом (ион)	Электроотрицательность (по Полингу)	Электроотрицательность (по Алену)	Жесткость (по Пирсону)
O	3,5	3,50	6,08
N	3,0	3,07	7,23
F	4,0	4,10	6,08
Cl	3,0	2,83	4,68
Br	2,8	2,74	4,22
I	2,4	2,21	3,69
S	2,5	2,44	4,14
Na ⁺	0,9	1,01	21,08
K ⁺	0,8	0,91	13,64

Cu^+	-	1,75	6,28
Ag^+	-	1,42	6,96
Tl^+	-	1,44	7,16
Be^{2+}	1,5	1,47	67,84
Mg^{2+}	1,2	1,23	32,55
Ca^{2+}	1,0	1,04	19,52
Sr^{2+}	1,0	0,99	16,3
Mn^{2+}	-	1,6	9,02
Fe^{2+}	-	1,64	7,24
Ni^{2+}	-	1,75	8,50
Cu^{2+}	-	1,75	8,27
Zn^{2+}	-	1,66	10,88
Sn^{2+}	1,7	1,72	7,94
Hg^{2+}	-	1,44	7,7
Pb^{2+}	-	1,55	8,46
B^{3+}	2,0	2,01	110,72
Al^{3+}	1,5	1,47	45,77
Sc^{3+}	1,3	1,20	24,36
Y^{3+}	1,3	1,11	20,6
La^{3+}	-	1,08	15,39
Lu^{3+}	-	1,14	12,12

Таким образом, наиболее электроотрицательными являются F, O, N, Cl, наиболее жесткими являются F, O, N, наиболее заряженными анионами являются O, N, наиболее мелкие – F⁻ и O²⁻. По совокупности признаков «лидирует» кислород. Кристаллохимия анионцентрированных комплексов – это в основном кристаллохимия оксицентрированных комплексов (с редкими исключениями).

Катионы должны обладать некоторыми свойствами для образования анионцентрированных полизэдров. Существование тетраэдра (XA₄) определяется возможностью катиона образовывать связь A-X с валентным усилием V_x/4. Для симметричных полизэдров – это формальная валентность, нормированная на его координационное число. Для низкосимметричных полизэдров необходимо отдельно рассчитывать валентное усилие для каждой связи в полизэдре (модифицированное 2-ое правило Полинга).

Эмпирическая формула зависимости валентного усилия связи от ее длины

$$s_{ij} = \exp \left[\frac{(R_1 - R_{ij})}{b} \right],$$

R₁ – длина связи, при которой s_{ij}=1; R_{ij} – длина конкретной связи; b – эмпирический коэффициент 0,37 валентного усилия связи от ее длины. Расчет по стандартной формуле показывает какой ион кислорода является центром анионцентрированной группировки, а какой – лигандом классического катионного полизэдра.

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров (табл. 12.3).

Табл. 12.3. Обзор катионов по группам

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация харкт. ион	Типичная координация	Валентное усилие связи	Особенности	Примеры
I группа	Li	1s ¹ Li ⁺	4, тетраэдр	1/4=0.25	Не встречены	
	Na	2s ¹ Na ⁺	6 и более	1/6=0,33	Может дополнять координацию O ²⁻ до тетраэдрической	NaBi ₃ O ₂ [VO ₄] ₂
	K, Rb, Cs	ns ¹ K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	>6	< 0,33		Маловероятны
IV группа	Cu	Cu ⁺ (3d ¹⁰) Cu ²⁺ (3d ⁹)	2 4, 6(3+3) 6(4+2) 5(4+1)	1/2=0.5 4/2=0.5	Очень гибкая координация Cu ²⁺ дает большое разнообразие комплексов на основе OCu ₄	Куприт Cu ₂ O
	Ag	Ag ⁺ (4d ¹⁰)	2	2/4=0.5	Отсутствие соединений с тетраэдрами OAg ₄ (понижение средней валентности связи)	Ag ₂ O
	Au	Au ³⁺	4	3/4=0.75		
IIA группа	Be	Be ²⁺	4, тетраэдр	2/4=0.5	Широко распространены	Be ₄ O(CH ₃ COOH) ₆ , сведенборгит Na(Be ₄ O)(SbO ₆) Be ₄ O(NO ₃) ₆
	Mg, Ca, Sr, Ba	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	6, октаэдр (4) 6 и более. >6		Искажение полиэдров из-за нежесткости иона особенно в присутствии мягких ионов	Хильгенстокит Ca ₄ O(PO ₄) ₂ , Me ₄ OCl ₆ , MeBiO ₂ Cl (Me=Ca, Sr, Ba)

					галогенов (вплоть до образования коротких связей ~0.5 eВ). Дополнение координации O ²⁻ в смешанных висмутсодержащих тетраэдрах	
IIIB группа	Zn	Zn ²⁺	4, тетраэдр р 6, октаэдр	2/4=0.5	Возможны каркасы из оксоцентрированных тетраэдов	Цинкит ZnO ₂
	Cd	Cd ²⁺	6, октаэдр	2/6=0.33	Возможно формирование OCd ₄ из-за перераспределения валентности в смешанных координационных полиэдрах Cd Тетраэдры CdF ₄ (экзотика)	Cd ₃ O ₂ Cl ₂ Cd ₂ PO ₄ F (Y ₂ OSiO ₄)
	Hg	Hg ⁺ , Hg ²⁺			Широко распространены искаженные тетраэдры OHg ₄ ртути (0.68 eВ)	Кислородные соединения ртути
IIIА группа	Al Ga	Al ³⁺ Ga ³⁺	4, тетраэдр р 5 6, октаэдр	3/6=0,5	Треугольная координация для O ²⁻ характерна также как и тетрагональная	Треугольники OAl ₃ в андалузите Корунд Al ₂ O ₃ Цепочка OAl ₄ в кианите AlOSiO ₄
	In	In ³⁺	6, октаэдр	3/6=0,5		In ₂ O ₃ (корунд, биксбийт) InOX (X=F, Br, Cl) In ₂ O[MeO ₅] (Me=Ti,V) In ₆ O ₆ (WO ₆)

T1					Возможность формирования асимметричных полиэдров	
III В группе	ns ² (n-1)d ¹ Y, La, Sc, Lu	Y ³⁺ , La ³⁺ , Sc ³⁺ , Lu ³⁺	6, октаэдр и более	3/6=0,5	Перераспределение валентностей связей из-за легкости искажения нежестких координационных полиэдров приводит к образованию связей ~0,5 еВ даже при КЧ >6	Sc ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₂ S, Sc ₂ O(GeO ₄)
	ns ² (n-1)d ¹ Eu, Ce, Tb, Yb, Sm	Eu ²⁺ , Eu ³⁺ , Ce ²⁺ , Ce ³⁺ , Tb ²⁺ , Tb ³⁺ , Yb ²⁺ , Yb ³⁺ , Sm ²⁺ , Sm ³⁺	6, октаэдр и более	2	В 2-ух валентном состоянии сходны с щелочноземельным и металлами	Eu ₄ OCl ₆ , Yb ₄ OCl ₆ , Sm ₄ OCl ₆
	Ce, Pr, Tb	Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Tb ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Pr ⁴⁺ , Tb ⁴⁺		>6	В 4-ех валентном состоянии образуют ряд смешанных оксидов «Пустой» тетраэдр	Me ₂ [Pr ₄ O ₂]Cl ₉ , Me=Na,K (Na ₂ [Pr ³⁺ ₂ O ²⁻ ₂]Cl ⁻ ₉ (e ⁻)) Me ₂ [Pr ₄ NO]Br ₉ , Me=Na,K (Na ₂ [Pr ³⁺ N ³⁺ O ²⁻ ₂]Cl ⁻ ₉ (e ⁻)) Церианит CeO ₂ PrI ^{2-V}
	Th, U	Th ⁴⁺ , U ⁴⁺	8, куб, томпсон овский куб	4/8=0,5	Азотоцентрированные тетраэдры	Уранинит UO ₂ , торианит ThO ₂ . [UO] ₄ Te ₃ , [UO ₄]S ₄ LuS, UOUCu ₂ As ₃ ,

					$\text{U}_4\text{O}_4\text{Te}_3$, UOCuP ThOX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) $[\text{UN}]X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{U}_2\text{N}_2]X$ ($X = \text{P}, \text{S}$, $\text{As}, \text{Se}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Bi}$) $[\text{Th}_2\text{N}_2]X$ ($X = \text{Sb}$, Te, Bi) $[\text{Th}_2(\text{N}, \text{O})_2\text{X}$ ($X = \text{P}$, $\text{S}, \text{As}, \text{Se}$)	
	Ac, Pa, Np, Pu, Am, Cf, Bk	Ac^{3+} , Pa^{4+} , Np^{3+} , Np^{4+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Am^{3+} , Cf^{3+} , Bk^{3+}		Образование оксоцентрированных тетраэдров – обычное дело, но экспериментальные данные малочисленны ввиду труднодоступность юэтих элементов для глубоких исследоаний. Соединения мало изучены	$[\text{MeO}]F$ ($\text{Me}=\text{Ac}, \text{Cf}$) $[\text{NpO}]X$ ($X=\text{S}, \text{I}$) $[\text{Me}_2\text{O}_2]\text{S}$ ($\text{Me}=\text{Pu}, \text{Cf}$) PuO_2 PaOCl_2 Bk_2O_3	
		U^{5+} , U^{6+} , Np^{5+} , Pu^{5+} , Am^{5+}	2, линейная	>1.8 eВ	Невозможны	
IVA группа	Ge, Sn, Pb					
IVB группа	Zr, Hf		6, 7, 8, 9	4/8=0.5	Тетраэдры OZr_4 и HfO_4 только в оксидах. Образуют совместные	Полиморфные модификации ZrO_2 , HfO_2 $\text{Zr}_5\text{Cs}_2\text{O}_{13}$,

					оксоцентрированные тетраэдры со скандием и REE. Оксоцентрированные тетраэдры не характерны для оксосолей.	$\text{Me}_4\text{Zr}_3\text{O}_{13}$, $\text{Me}_4\text{Hf}_3\text{O}_{13}$ (Me=REE) $\text{Ca}_2\text{Hf}_7\text{O}_{16}$, $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$
	Ti	Ti^{4+}	6, октаэдр	4/6=0,67	Экзотические соединения с сильной металлической связью между лигандами тетраэдра, в котором – «закапсулированный» кислород	$(\text{Ti}_4\text{O})(\text{Te}_2)_4\text{TeI}_4$ $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{X}_6$ (X=Cl,Br)
VB группа	Nb, Ta	Nb^{5+} Ta^{5+}	6, октаэдр	5/6=0.83		$(\text{Ta}_4\text{O})(\text{Te}_2)_4\text{TeI}_4$ $(\text{Nb}_4\text{O})(\text{Te}_2)_4\text{TeI}_4$
	V	$\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+}$	8, тетраэдр +тетр. скалено эдр	1.43- 1.78 0.56- 0.79 0.25- 0.34	Образование тетраэдров OV_4 невозможно, так как связи с дополнительными атомами O образуют ванадильные связи	
VA группа	Bi				Чрезвычайно склонен к образованию анионоцентрированных комплексов	Смирнит
	Mo, W	Mo^{5+} Mo^{6+} $\text{W}^{5+} \text{W}^{6+}$	4, тетраэдр 6, октаэдр	1.5-0.8	Сильно искаженные октаэдры допускают связи 0,5 эВ, но они не характерны и тетраэдры MoO_4 , WO_4 не найдены	
VI группа	Cr	Cr^{3+} , Cr^{6+} (Cr^{2+})	6, октаэдр	3/6=0.5 2/4=0.5	Гетерометаллические оксотетраэдры Возможны	Эсколаит Cr_2O_3 CrOCl

					тетраэдры OCr^{2+}_4 , хотя и редко	OCrMe_3 ($\text{Me}=\text{Ce}$, La , Nd) MeCrOS_2
	Tc, Re	$4^+ - 7^+$	6, октаэдр	0.67- 1.17		
VIB группа	Mn	Mn^{2+} Mn^{3+} Mn^{4+}	6, октаэдр ($<>$)	2/4=0.5 3/6=0.5 Cр. – 0,67	Характерны треугольники OMn^{4+}_3	Акатореит $\text{Mn}^{2+}_9\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH})_8$ Браунит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{O}_8(\text{SiO}_4)_2$ Биксбийт $\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$ Рамсдейлит пиролюзит MnO_2
VIII группа	Fe	Fe^{3+}	6, октаэдр	3/6=0.5	Треугольная конфигурация для ионов кислорода характерна так же как и тетраэдрическая	Гематит Fe_2O_3 $\text{FeO}(\text{OH})$, FeOCl , $\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO})_4$ Соли Mayса $\text{Me}_5[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6](\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Me}=\text{Na}$, K , Rb)
	Co, Ni	Co^{2+} Ni^{2+}	6, октаэдр	2/6=0.33	Тетраэдры OCo_4 и ONi_4 не встречены, возможно только участие в гетерометаллическ их тетраэдрах.	
	Ru, Ro, Os, Ir	$4^+ - 7^+$	6, октаэдр	0.67- 1.17		

Чаще всего представление структуры в анионноцентрированном аспекте является кристаллохимически оправданным и именно анионноцентрированный мотив буде играть ведущую роль в определении свойств. Существование в структуре «особого» аниона, сила связи с которым у катиона наиболее высока. Это происходит в том случае, если в составе соединения участвуют анионы, резко отличающиеся по своей химической природе. Такой вариант реализуется, например, в оксогалогенидах. Катион допускает искажение своего полиздра, то есть способен образовывать связи различной длины с одинаковыми анионами, либо с анионами близкой химической природы. В этом случае среди всех участвующих в соединении анионов выделяется один, сила связи с которым существенно превышает таковую со всеми остальными. В качестве примеров таких катионов можно привести ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , а также лантаноиды, актиноиды.

Правила объединения анионоцентрированных тетраэдров

1. Тетраэдры могут объединяться по вершинам, ребрам и (в редких случаях) по граням.
2. Одна вершина может быть поделена между 2, 3., но не более чем между 8 тетраэдрами.
3. Одно ребро может быть поделено между двумя или тремя тетраэдрами.

Увеличение связи анион-катион происходит при появлении общих вершин или ребер (рис. 12.2).

Степень обобществления вершин и граней	Количество тетраэдров, сходящихся в вершине	Средняя длина связи анион-катион в тетраэдре	Пределы вариаций
	1	2,26	2,18-2,32
	2	2,25	2,20-2,34
	2	2,27	2,23-2,32
	3	2,27	2,19-2,34
	3	2,35	2,34-2,37
	4	2,40	2,39-2,41

Рис. 12.2. Значения длин связей O-Cu для вершин различной степени обобществления

Конформация Ti-октэдра в рутиле – укорочение общего ребра, возможности для подобной конформации для анионоцентрированных комплексов еще более широки.

Для анионоцентрированных структур были подсчитаны несвязывающие радиусы (радиусы, не связывающие контакты), которые отвечают длине ребра тетраэдра. Использовать их можно только в анионоцентрированном аспекте (табл. 12.4).

Табл. 12.4. Несвязывающие, атомные и металлические радиусы в оксоцентрированных тетраэдрах радиусылические радиусы

Элемент	Несвязывающий металлический радиус, Å	Атомный радиус, Å (Слейтер)	Металлический радиус, Å (Бокий)
Cu	1,57	1,35	1,28
Pb	1,87	1,80	1,75
Bi	1,92	1,60	1,82
Y	1,81	1,80	1,80

La	1,95	1,95	1,87
Ce	1,92	1,85	1,82
Pr	1,91	1,85	1,82
Nd	1,91	1,85	1,82
Sm	1,89	1,85	1,80
Eu	1,88	1,85	2,04
Gb	1,86	1,80	1,79
Tb	1,85	1,75	1,78
Yb	1,84	1,75	1,93

Система классификации анионоцентрированных комплексов и классификационные параметры

Система классификации анионоцентрированных комплексов использует следующие классификационные параметры:

1. Размерность комплекса D.
2. Тип объединения тетраэдров в комплексе ML.
3. Число сочленений s.
4. Кратность комплекса M.
5. Периодичность P.
6. Тип объединения тетраэдров L.
7. Отношение X:A.
8. Число классов топологической эквивалентности e^t ,
9. Число классов конфигурационной эквивалентности e^c .
10. Соотношение мощностей классов конфигурационной эквивалентности A:B:C.

Размерность комплекса D

По аналогии с классификацией силикатов, этот параметр характеризует число измерений, в направлении которых комплекс имеет бесконечное протяжение.

D=0 – изолированные комплексы, I (islands). D=1 – комплексы, имеющие бесконечную протяженность в одном направлении (цепи, ленты), C (chains). D=2 – слоистые комплексы, имеющие бесконечную протяженность в двух направлениях, L (layers). D=3 – каркасные комплексы, имеющие максимально возможное количество направлений бесконечной протяженности, F (frameworks).

Формула связности – s: $L_1 - s_1; L_2 - s_2; L_3 - s_3$, где L – тип объединения тетраэдров, s – число сочленений тетраэдров.

Тип объединения тетраэдров в комплексе ML

Данный параметр характеризует наиболее оптимальный способ построения данного комплекса из одиночных тетраэдров. Например, структура набокоита ($\text{Cu}[\text{Cu}_6\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}]$) $ML = 1,2$, $s=4$; Структура георгбокита $ML=1,2$; Структура мендипита $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ $ML=2$, $s=5$.

Число сочленений s

Параметр отражает количество тетраэдров-соседей вне зависимости от типа соединения и количества общих элементов. Так, структура литаргита PbO, $s=8$; структура францисита $\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, $s=3$.

Кратность комплекса М

Отражает количество повторяющихся одинаковых составных элементов той же размерности, что и весь комплекс. Анионноцентрированные цепочки в структурах: синтетической фазы $[\text{Cu}_2\text{ZnO}]_2\text{B}_2\text{O}_5$, людвигита $(\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{O}_2]_2\text{BO}_3$, варвикита $[\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}]\text{BO}_3$, синтетической фазы $[\text{La}_5\text{O}_3]_2\text{In}_6\text{S}_{17}$, стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

Периодичность Р

Она равна количеству тетраэдров в периоде идентичности цепочки, а периодичность колец – количеству тетраэдров, его слагающих (используется только для цепочек и колец). Островные анионноцентрированные комплексы в структурах: федотовита $\text{K}_2[\text{Cu}_3\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3$, синтетической фазы $\text{Li}[\text{Th}_{12}\text{N}_6]\text{Br}_{29}$, синтетической фазы $[\text{Eu}_6\text{Ca}_3\text{O}_3](\text{BO}_3)_6$, синтетической фазы $[\text{Gd}_6\text{ON}_5]\text{Se}_{14}\text{Cl}_{13}$.

Типы и распространенности изолированных анионноцентрированных комплексов

Различаются островные, ленточные, цепочечные, слоистые и каркасные. По типам комплексов лидируют каркасные, так как с увеличением степени полимеризации комплексов тетраэдров, увеличивается количество типов различных по комбинации комплексов. Островных – очень мало, так как не характерно для анионноцентрированных комплексов находиться не в полимеризованном состоянии, они наоборот стремятся к ней (нормальное состояние).

«Первую главу» кристаллохимии силикатов составляют соединения с относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами, ребра октаэдров которых длиной 2,7-2,9 \AA хорошо приспособливаются к ребрам соседних (Si, Al) – тетраэдров длиной 2,55-2,75 \AA .

«Вторая глава» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем Н. В. Белова, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$). В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 \AA и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ – два связанных «мостиком» тетраэдра. Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 \AA – соизмерима с ребром (Ca, Na, TR) O_6 -октаэдра.

Конформация катионных цепочек

Характеристикой деформации может служить коэффициент растяжения цепочки f :

$$f = I / h_{\text{cp}} P,$$

где I – период идентичности цепочки (\AA), h_{cp} – средняя высота тетраэдра (расстояние между серединами скрещивающихся ребер), P – периодичность цепочки (число тетраэдров в периоде повторяемости).

Наличие и степень конформации можно связать с геометрическим соответствием размеров анионноцентрированного тетраэдра и радиуса галогена. Помимо коэффициента

растяжения, степень конформации можно также характеризовать углом конформации ϕ , который для рассмотренных примеров меняется примерно между 160° и 148° . Искажение цепочки $[Hg_5O_2]$ георгбокиитового типа также можно рассматривать как конформацию.

Каркасные анионоцентрированные структуры

На сегодняшний день известно около полусотни видов каркасов. Условно можно разделить на 2 группы: 1) общие каркасы и 2) флюоритоподобные каркасы (на основе супермодулей, на основе сочленения флюоритовых модулей по четверти грани).

Канг и Эйринг предложили элегантный метод описания оксидов лантаноидов с переменной валентностью, основанный на использовании флюоритоподобных модулей с разным количеством вакансий. Сочленение флюоритоподобных модулей возможно только по четвертям граней или по целым граням. Иные способы несовместимы с каркасом. Всего найдено 22 оригинальных модуля. С учетом вариаций их ориентации – 280.

Изучение анионоцентрированных комплексов позволяет эффективно продвигать исследования объяснение анизотропии физических свойств; синтез соединений методом газотранспортных реакций, перенос металлов в которых осуществляется в виде анионоцентрированных комплексов; изучение форм переноса токсичных элементов (особенно Pb^{2+}) водными растворами в условиях земной поверхности в виде полиядерных оксо- и гидрокомплексов; моделирование экскальационных процессов в ракурсе реконструкции древних процессов; моделирование процессов разогрева терриконов (отвалов) угольной добывающей промышленности, сходных с экскальационными и фумарольными; объяснение некоторых аспектов конвертерных процессов, происходящих при продувке чистым кислородом чугуна.

Лекция 13. Методы кристаллохимического прогноза

Основные задачи кристаллографии и кристаллохимии в 21-ом веке

- 1) Расшифровка кристаллических структур, дальнейшие шаги по совершенствованию теории и практики X-ray исследований;
- 2) Синтез перспективных материалов;
- 3) Лабораторное исследование вещества в экстремальных Р-Т условиях;
- 4) Предсказание структур и свойств еще не синтезированных соединений.

Иерархия методов предсказания вероятной структуры соединения заданного химического состава

- Топологический отбор пробной структуры. Принцип парсимонии Л. Полинга.
- Учет симметрийных и геометрических ограничений.
- Критерии вероятности топологической схемы. Валентный и координационный балансы. Сравнение моделей на основе принципа минимальной диссимметризации (минимума дисторсии и максимума информационной энтропии).
 - Уточнение топологической конструкции (методы DLS, VLS, DVLS).
 - Поиск атомной конфигурации, отвечающей минимуму энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием полуэмпирических (атомистических) потенциалов межатомного взаимодействия.
 - Квантово-механические расчеты «из первых принципов» (*ab initio*) атомной структуры, и всех основных свойств кристалла.

Первая группа методов Симметрийные и геометрические ограничения

Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является непременное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии. Однако не все пространственные группы имеют одинаковую распространенность. С одной стороны, при прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще. С другой стороны, среди минералов значительно больше половины видов встречается только в самой поверхностной оболочке Земли - земной коре при обычных температурах и давлениях, что ведет к перераспределению статистике по группам симметрии.

Другой важный принцип, который ограничивает возможное многообразие кристаллических структур, заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и наиболее плотно.

Все многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок. Эти пустоты с различным числом ближайших соседей (шестью – октаэдрические, четырьмя – тетраэдрические, тремя – треугольные и др.) характеризуются разным размером (радиусом и объемом), причем

увеличение числа ближайших соседей сопровождается ростом размера пустоты. Поэтому во многих, хотя и далеко не всех случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться тем или иным атомом, зная соотношение радиусов ионов разного сорта.

Второе правило Полинга позволяет наиболее рационально распределить в структуре атомы разной валентности. Оно требует, чтобы в стабильной структуре соблюдался локальный баланс валентностей, то есть сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома была бы равна или приблизительно равна его собственной валентности. Это правило делает маловероятным заполнение позиций с большим отклонением от локального баланса (больше 10-20 %).

Оба правила Полинга приводят в качестве одного из основных следствий к представлениям о том, что в кристаллических структурах существуют некоторые устойчиво повторяющиеся группировки атомов с повышенной стабильностью - координационный полиэдр. Наиболее распространенные - кубы, октаэдры, тетраэдры, гексагональные и тригональные призмы, плоские квадраты и треугольники. Более сложные координационные полиэдры встречаются реже, но иногда играют важную роль, как, например, кубооктаэдры в теории плотнейших упаковок.

Третье и четвертое правила Полинга относятся к характеру сочленения между собой одинаковых или разных полизедров. В частности, они указывают на то, что координационные полизедры стремятся иметь минимальное количество общих элементов, то есть вершин, ребер и граней, принадлежащих одновременно двум или более соседним полизедрам. Например, в структурах силикатов основными строительными кирпичиками являются тетраэдры SiO_4 , которые либо отделены друг от друга, либо соединяются с помощью общих вершин (мостиковых атомов кислорода), но никогда не имеют общих ребер и тем более граней. Это жесткое условие значительно ограничивает возможное число форм кремнекислородных радикалов, хотя и так их насчитывается более ста.

Пятое правило Полинга позволяет пойти дальше и сконструировать устойчивые группировки координационных полизедров, называемые вторичными структурными элементами, из которых можно построить большое семейство кристаллических структур.

Конструирование пробной структуры

Стремление атомов заполнить пространство не только симметрично, но и плотно, следовательно, значительную роль в описании и топологическом конструировании кристаллических структур играет теория плотнейших упаковок. Многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок. Во многих случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться тем или иным атомом, зная соотношение радиусов ионов разного сорта.

Эмпирическое уточнение пробной структуры

DLS – программа, которая на основании геометрического критерия пытается оптимизировать пробную структуру.

Для уточнения пробной структуры можно использовать метод постройки или подгонки длин отдельных связей друг к другу.

$$\rho_w = \sum_{j(m,n)} w_j^2 [D_j^0 - D_j^{(m,n)}]^2,$$

где D_j^0 – стандартные значения межатомных расстояний, $D_j^{(m,n)}$ – рассчитанные расстояния связи j между атомами m и n . W_j – вес функционала, для каждой j связи.

В качестве исходных данных необходимо иметь лишь очень приблизительную топологическую модель.

Применяется для определения гипотетических и предварительное уточнение пробных структур, изучения геометрических конструкций в сложных кристаллических каркасах, анализа и уточнения псевдосимметричных кристаллических структур.

Существенную помощь при построении пробной кристаллической структуры играют принципы полного и локального валентного баланса, основанные на современной трактовке 2-ого правила Полинга. Современная трактовка этого правила позволяет довести решение до предсказания длин связей в отдельных координационных полиэдрах и ввести критерии отбора наиболее вероятных структур из большого числа принципиально разрешенных.

Таким образом, топологический отбор и симметрийный анализ позволяют уменьшить число анализируемых вариантов и требуют создания пробной структуры, конструирование пробных структур на основе кристаллохимических критериев позволяет сконструировать пробную кристаллохимически непротиворечивую кристаллическую структуру, а эмпирическое уточнение пробных структур позволяет уточнить расположение атомов в пробной структуре на основании геометрических критериев и условий валентного баланса. Но данными методами нельзя получить абсолютно выгодную структуру при заданных РТ-условиях.

Вторая группа методов

Критерием является условие минимума структурной энергии кристаллического ансамбля.

Задача решается «точно» квантовохимически и приближенно – с помощью кристаллохимических атомистических полуэмпирических методов моделирования. Использование кристаллохимических подходов на сегодняшний день, способно принести успех там, где квантовохимические методы пока не в состоянии решить задачу поиска устойчивой атомной конфигурации. Для решения подобных задач потребуется использовать высокопроизводительные вычислительные комплексы, так как квантовохимические подходы требуют серьезных компьютерных ресурсов.

Атомистические полуэмпирические методы моделирования – молекулярная механика и молекулярная динамика. Молекулярная механика – статистическое

моделирование, атомы находятся в стартовых позициях пробных структур и начинают двигаться в зависимости от сил притяжения и отталкивания между собой по заданному закону взаимодействия частиц. Молекулярная динамика – динамическое моделирование, более сложные расчеты, включающие процесс во времени.

Потенциалы межионного и межатомного взаимодействия

В моделях молекулярно-механических расчетов используются простые аналитические функции – потенциалы межионного и межатомного взаимодействия.

$$E_{\text{стат}}^{\text{кул}} = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}.$$

Атомы имеют реальный размер, их электронные оболочки начинают отталкивать друг от друга, в определенный момент достигается энергетический минимум, который символизирует равенство сил притяжения и сил отталкивания. На коротких расстояниях силы отталкивания превышают силы притяжения. Чем точнее заданы потенциалы, тем точнее симитированы реальные процессы, которые проходят в кристаллическом веществе.

Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования парные потенциалы (задаются для двух ионов, r – расстояние между ними) (табл. 13.1).

Знак минус в расчетах – хорошо, так как система стремится к минимуму энергии, это значит, что процесс идет самопроизвольно, если знак положительный – необходимо затратить энергию.

Табл. 13.1. Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования типы короткодействующих потенциалов

Название потенциала / английский перевод	Аналитический вид потенциала
Букингем/Buckingham	$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$
Леннард-Джонс/ Lennard-Jones	$A/r^m - C/r^6$
Морзе / Morse	$D[(1 - \exp(-\sigma(r - r_0)))^2 - 1]$
Гармонический (с возможностью включения ангармонических вкладов) / Harmonic	$\frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r - r_0)^4$
Полиномиальный/ Polynomial	$c_0 + c_1r + c_2r^2 + c_3r^3 + c_4r^4 + c_5r^5$
«Общий»/ General	$\frac{A \exp(-r/\rho)}{r^m} - \frac{C}{r^n}$

Методика расчета точечных, одно- и двухмерных дефектов в кристаллах, включая поверхности

Метод «вложенных сфер» (метод Мотта-Литтлтона) – процедура расчета точечных дефектов ионного кристалла, разработанная в 40-ых годах XX века. В рамках модели (рис. 13.1) точечный дефект кристаллической структуры D и область вокруг дефекта I участвуют в нормальной процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия

в результате смещений всех ионов в пределах данной области. Никаких требований на электронейтральность области I не накладывается, что позволяет рассчитывать локально-заряженные области. Внешняя область II, где влияние смещений вокруг дефекта ничтожно, рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум с поляризацией. Промежуточная область II а играет роль экранирующего слоя эффективного заряда области дефекта в том случае, если он не равен нулю. Таким образом, сама кристаллическая матрица остается электронейтральной.

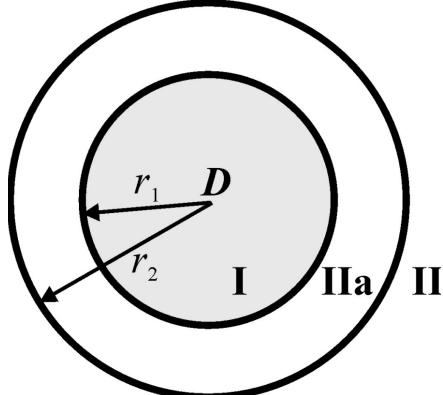


Рис. 13.1. Метод «вложенных сфер»

Подобный расчет позволяет получать энергетику искаженных кристаллических структур достаточно просто и быстро.

Для статической энергетической оценки поверхностей кристалла Таскером разработан методический прием (рис. 13.2), аналогичный модели Мотта-Литтлтона.

Объем кристалла разделяется поверхностью грани на два блока, каждый содержащий две области – область 1 и область 2, периодические в направлениях, параллельных исследуемой грани. В области 1, непосредственно примыкающей к поверхности, находится несколько повторяющихся слоев в глубину (около 200 атомов в ячейке повторяемости). Атомам в этой области разрешено смещаться из своих стартовых позиций в процессе оптимизации. В области 2, имитирующей глубинные слои кристалла, содержится на порядок больше повторяющихся слоев, в которых атомы фиксированы в своих позициях. Энергии областей определяются как сумма энергий взаимодействий между всеми атомами в них.

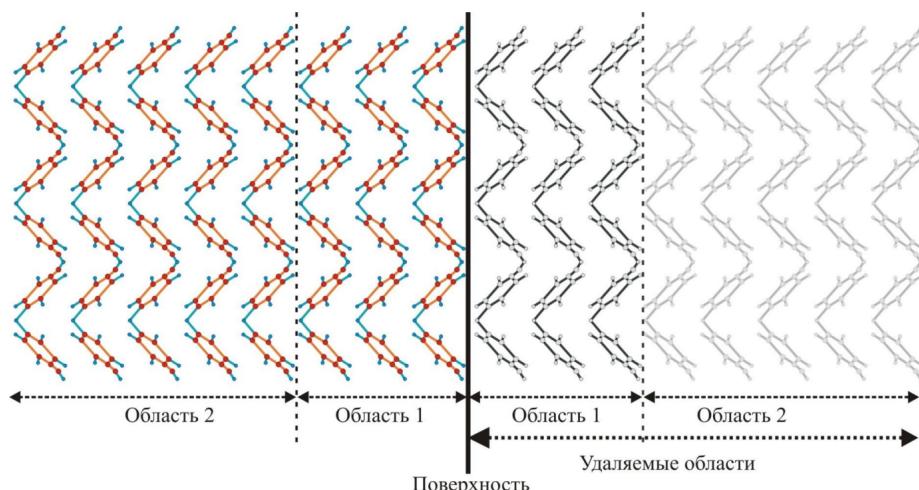


Рис. 13.2. Модель двух слоев

Область 2 вводится для того, чтобы полная энергия взаимодействия атомов в области 1 (особенно в ее удаленных от поверхности частях) определялась правильно. При этом объем кристалла моделируется двумя блоками одновременно, в то время как поверхность представлена единственным блоком с границей область 1 – область 1 (удаляемая).

Такие методы позволяют быстро решить задачи, например, по расчету изоморфной емкости в растворе. Расчеты требуют затрат компьютерного времени. «Чистое» время расчета 1 конфигурации сверхячейки приблизительно 56 часов, в природе при низких температурах временные порядки совсем другие.

Статическое моделирование с использованием межатомных потенциалов

В исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, (WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и т. д.).

EMIN программа была написана Л.С. Дубровинским в середине 80-х годов и явилась пионерской отечественной программой в структурном моделировании. К сожалению, программа была написана для компьютеров устаревших несовместимых моделей и в настоящее время не может быть использована.

Программа METAPOCS (С. Паркер) позволяет проводить минимизацию конфигурационной энергии как с фиксированными параметрами элементарной ячейки, так и с возможностью их варьирования по определенным критериям. В отличие от программы METAPOCS в программе WMIN существует возможность фиксации некоторой части структурных параметров, что дает возможность проводить частичную оптимизацию с выбранными переменными величинами.

Программа METADISE позволяет проводить энергетическую минимизацию поверхности кристалла – выход на реальную морфологию.

GULP – статическое и динамическое моделирование, программа Дж. Гэйла, является наиболее мощной программой для подобного рода вычислений. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области кристаллохимии. Основные возможности программы следующие: 1)

выбор алгоритма минимизации; 2) использование подавляющего большинства различных потенциалов межатомного взаимодействия; 3) оптимизация параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов; 4) проведение моделирования при заданных Р-Т условиях; 5) использование молекулярно-динамических расчетов; 6) расчет фононных спектров кристаллов; ИК- и рамановских спектров, расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей; 7) расчет дефектных областей кристалла; расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу выравнивания орбитальных электроотрицательностей; 8) расчет конечных непериодических молекул; расчет путей миграции атомов в кристалле.

DL POLY – динамическое моделирование, программа позволяет проводить MD-моделирование при различных Р-Т условиях.

Расчеты ab initio (из первых принципов)

Квантовая химия твердого тела пытается решить задачу нахождения стабильной атомной конфигурации заданного состава поиском минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера. Хотя его и не трудно записать даже для молекулы из нескольких сотен атомов, однако, численное решение – крайне сложная задача. Поэтому, для решения таких задач в настоящее время используются различные приближения уравнения Шредингера, для твердых тел – метод Хартри – Фока и Теория Функционала Плотности. На практике задача компьютерного моделирования в квантовой химии сводится к построению поверхностей потенциальной энергии (графическое представление потенциала сил, действующих между ядрами (атомы, молекулы)).

Из программных продуктов наиболее известны программы CRYSTAL, (XF, RXF), а также SIESTA, WIEN и CASTEP (DFT). Все они ориентированы на наиболее производительные и быстродействующие вычислительные комплексы.

USPEX

Одним из программных продуктов, построенным на эволюционных алгоритмах, является USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography), созданный Артемом Огановым.

Для расчетов необходим суперкомпьютер с операционной системой Linux, пакеты математического анализа по типу Матлаб, полуэмпирический пакет GULP и квантовохимический пакет VASP и специальный «тулл».

В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в новую кристаллическую фазу, получившую название постперовскит, которую позже Шигеаки Оно экспериментально синтезировал в лаборатории. Практически одновременно постперовскит был также синтезирован в Токийском университете. Перовскит и постперовскит слагают почти 75% всей мантии глубже 650 км.

Итого по эволюционным механизмам:

- 1) не делается никаких предварительных допущений о структуре изучаемого соединения;
- 2) поиск энергетического минимума включает в себя элемент «обучения»: расчет фокусируется на тех областях пространства поиска, в которых уже обнаружены энергетически интересные структуры;
- 3) новые поколения структур генерируются из лучших структур прежнего поколения при помощи особых операций («мутации», «наследники» и др.), что позволяет сохранять значительную часть структурной информации от «энергетически удачных особей».

Таким образом, алгоритм напоминает естественную эволюцию живого мира: выживание и право на произведение потомства даются самым выгодным структурам. За счет этого время перебора и поиска уменьшается на много порядков.

Нельзя утверждать, что появление эволюционных механизмов позволяет уже сейчас решить все без исключения задачи, входящие в круг кристаллохимических интересов: затруднительно этим методом отдать предпочтение «левой» или «правой» модификации одного и того же соединения, обладающими одинаковыми структурными энергиями.

Машина может предсказывать, запоминать, воспроизводить, выбирать лучшее, но не может создавать новое и выйти за рамки задачи. Поиск новых материалов может быть разным: это может быть хорошо забытое старое (поиск по базам данным) и моделирование функциональных характеристик, моделирование новых структур, используя известные структурные типы, эволюционное моделирование, методы машинного обучения для предсказания корреляций состав-структура-свойство.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ