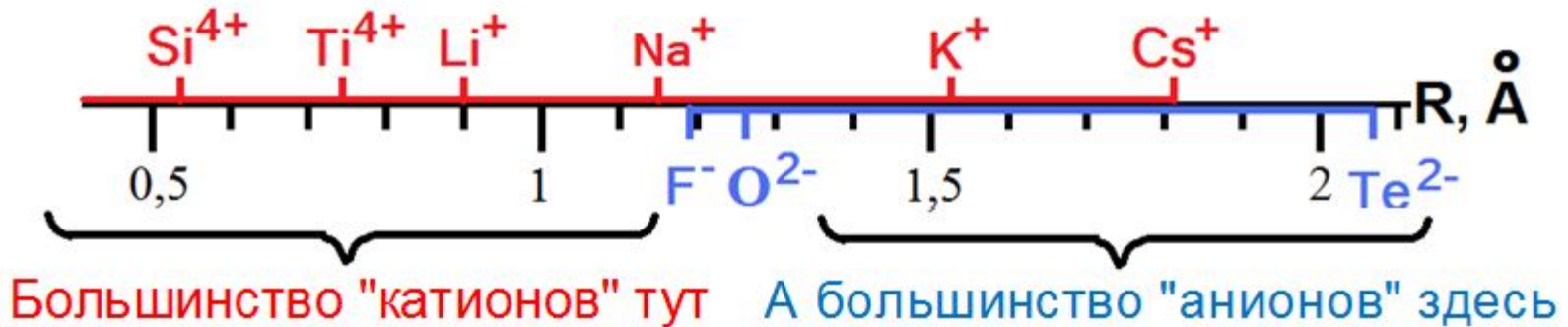


Плотнейшие упаковки одинаковых сфер

Такие мотивы типичны для структур, основанных на любых ненаправленных связях: металлических, ионных и на дисперсионном взаимодействии. По одним и тем же мотивам располагаются атомы простых металлов, сферические молекулы (благородные газы в твёрдом состоянии, фуллерен C_{60}) и более крупные (или более высокозарядные) ионы в ионных веществах.

Октаэдрические радиусы по Шеннону (CR)



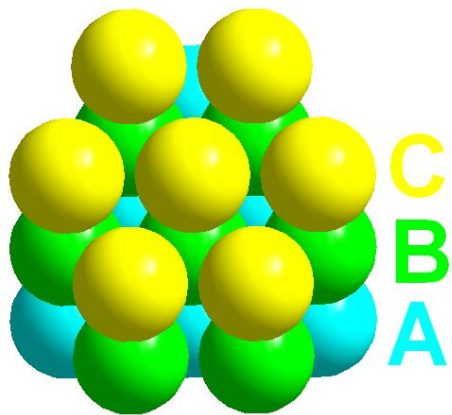
Самый маленький анион F^{-} крупнее большинства простых катионов (кроме K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Tl^{+} и Pb^{2+}), а Br^{-} , I^{-} , Se^{2-} и т.п. крупнее их всех! Поэтому чаще рассматривается *плотнейшая упаковка анионов с катионами в её пустотах*.

Разумеется, одноименные ионы не стремятся упаковаться плотно, они отталкиваются. Но два разных условия:

- разместить в данном объёме максимальное число жёстких шаров;
- разместить в данном объёме данное число одноимённых зарядов на максимальных расстояниях, – ведут *к одинаковому мотиву* расположения. Чтобы не делать упор на касании одноименных ионов, такой мотив предложено называть *эвтаксическим*, а само явление – *эвтаксией*.

Эвтаксическими являются не все ионные структуры, но очень многие.

Общие свойства и символика плотнейших упаковок



Число вариантов плотнейших упаковок одинаковых шаров бесконечно, в таблице перечислены простейшие и важнейшие. В любом случае везде:

- 1) КЧ 12 (3-6-3): кубооктаэдр или скрученный кубооктаэдр;
- 2) Жёсткие шары заполняют 74,05% объёма;
- 3) Между шарами есть октаэдрические пустоты, их число равно числу шаров, и тетраэдрические, которых вдвое больше;

4) Все упаковки имеют ось 3, $\bar{3}$, 6 или $\bar{6}$ и потому являются тригональными или гексагональными, и лишь трёхслойная упаковка имеет четыре оси $\bar{3}$ и является кубической. Это кубическая гранецентрированная решётка.

5) Координаты x и y в гексагональных осях: A (0, 0); B (1/3, 2/3); C (2/3, 1/3).

6) Рассуждения о слоях – это способ описания. Структуры реально не слоистые; в идеальных упаковках межъядерные расстояния внутри слоя и между слоями одинаковые. Отсюда следует:

7) Межслоевое расстояние в идеале равно $\sqrt{2/3}=0,8165$ диаметра шара.

2H **ABABABABAB**... h (скрученный кубооктаэдр) Mg, Ti, Zn, Cd...

3C **ABCABCABCABC**... c (кубооктаэдр) γ -Fe, Al, Ni, Cu...

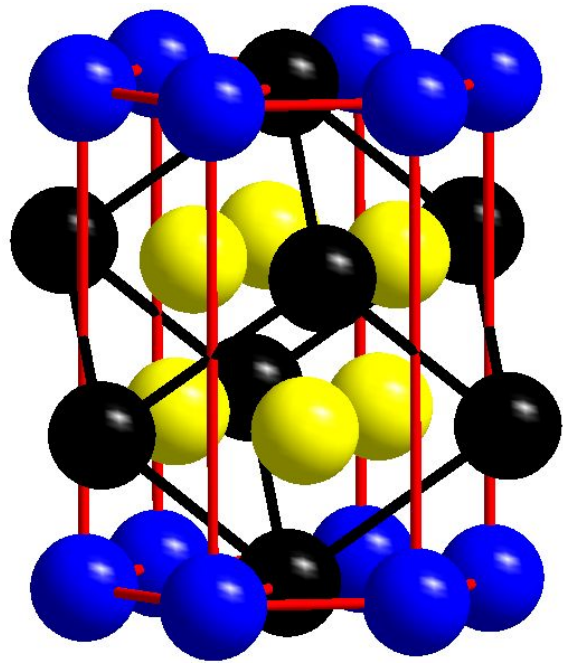
4H **ABCBCBCBCBCB**... ch La

5H **ABCABABCABAB**... chhch

6H **ABCBCBABCBCB**... chh

6H **ABCACBABCACB**... cch

Трёхслойная ПУ имеет ГЦК ячейку Её кубооктаэдр в двух аспектах:



$$a_h = a_c / \sqrt{2}$$

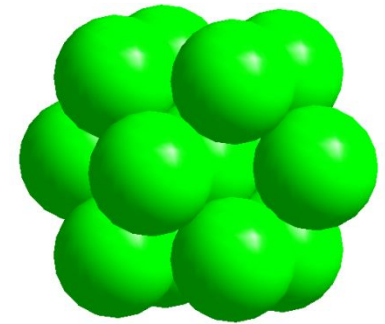
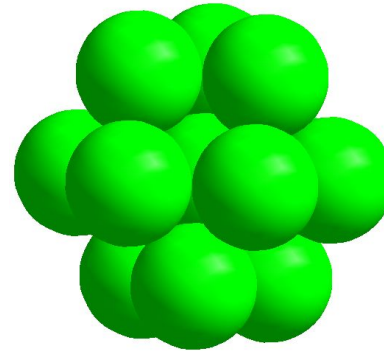
$$c_h = a_c \sqrt{3}$$

$$c/a = \sqrt{6}$$

3-6-3

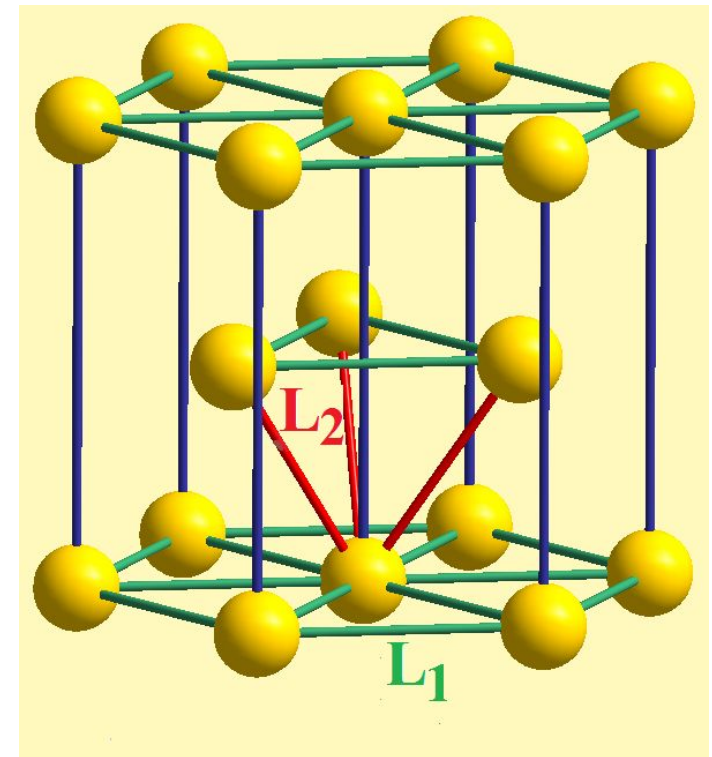
и

4-4-4



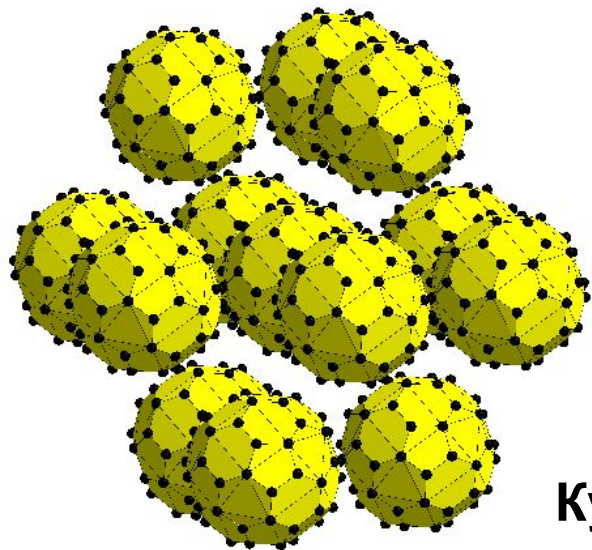
Отклонения от идеальной
двуслойной ПУ, где $c/a = \sqrt{(8/3)} = 1,633$.
Везде $P6_3/mmc$, атомы в $2(c)$:
 $1/3$ $2/3$ $1/4$, но *разное отношение c/a*.

	c/a	$L_1 \times 6$	$L_2 \times 6$	L_2/L_1
Be	1.568	2.285	2.225	0.974
Mg	1.624	3.209	3.197	0.996
Zn	1.856	2.665	2.913	1.093
Cd	1.886	2.979	3.294	1.106

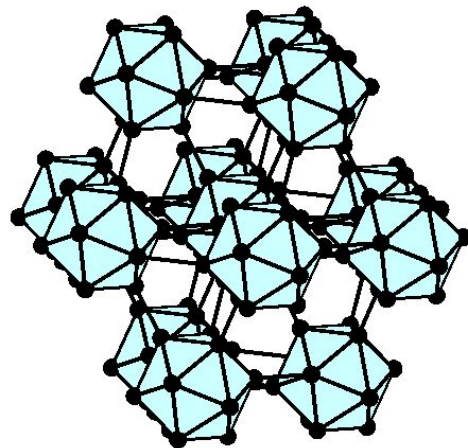


Атомы магния круглые, а у цинка и кадмия имеют форму дыни?

Мотивы плотнейших упаковок – не только у металлов

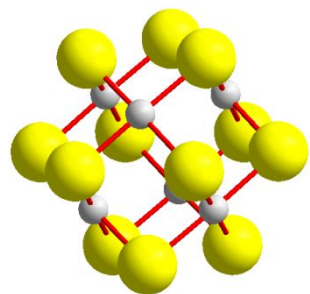
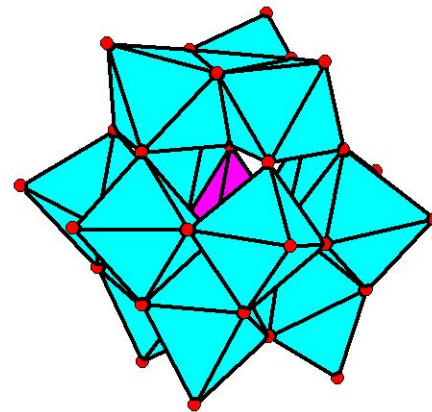
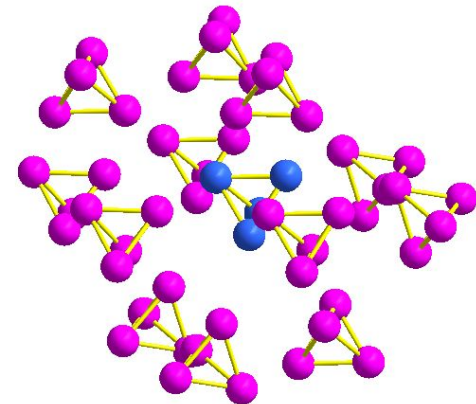


Кубооктаэдр из молекул C_{60} КПУ, но есть и ГПУ, и ОЦК!



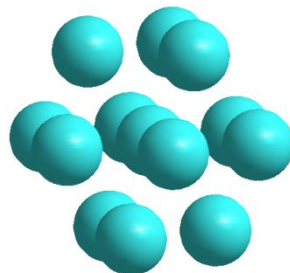
Кубооктаэдр из икосаэдров B_{12} . Внимание! Это не молекулы, между ними прочные ковалентные связи, короче рёбер икосаэдра.

Искажённый кубооктаэдр из тетраэдров P_4 . Для наглядности центральная молекула выделена цветом



Пустой кубооктаэдр – молекула Pd_6Cl_{12}

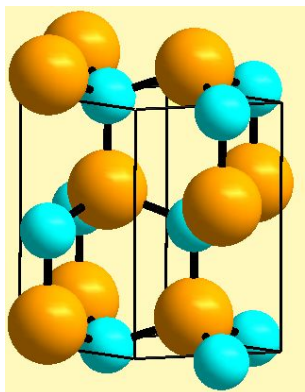
Аргон при 4 К



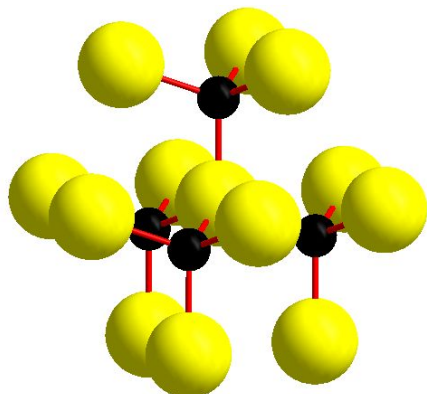
"Кеггиновский" анион $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ – кубооктаэдр из октаэдров WO_6 вокруг тетраэдра PO_4

Примеры ионных структур на основе эвтаксии более крупных (или более высокозарядных) ионов с противоионами в октаэдрических или тетраэдрических пустотах

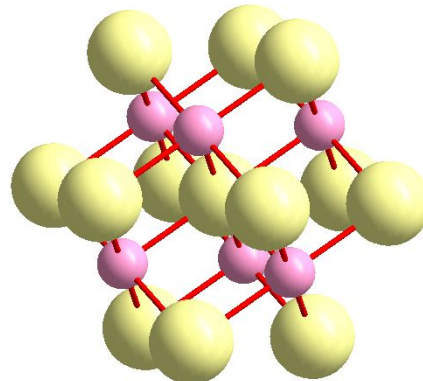
В упаковке h октаэдры соединяются гранями вдоль [0001], и тетраэдры тоже попарно соединены гранями, а в упаковке с (КПУ) у октаэдров все грани - общие только с тетраэдрами, у тетраэдров – только с октаэдрами. А на стыке h и с?



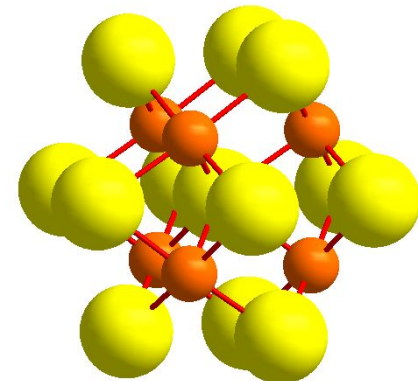
BeO, ZnO, ZnS
P6₃mc



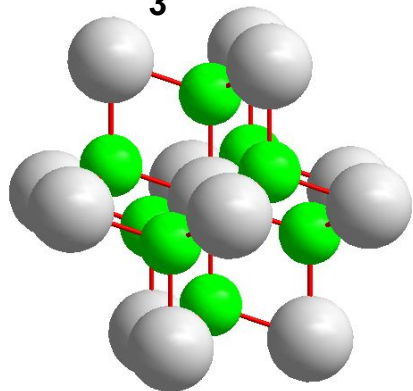
CuCl, ZnS, GaAs...
F-43m



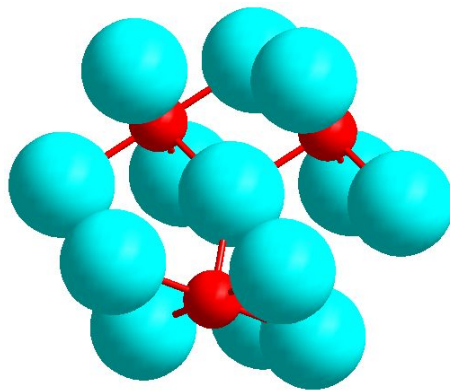
NaCl, MgO, LaN...
Fm3m



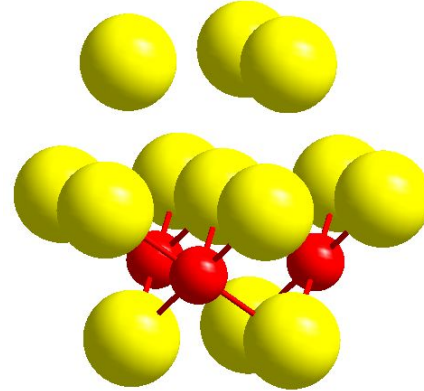
NiS, NiAs, MnSb
P6₃/mmc



CaF₂, CeO₂, ONa₂...
Fm3m

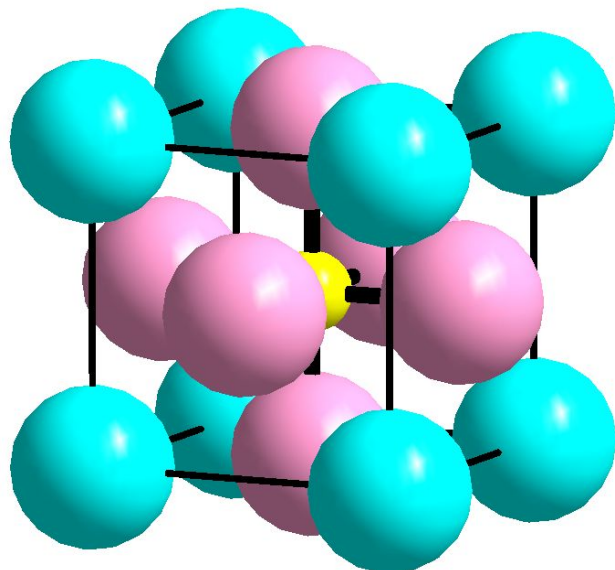


MgF₂, TiO₂...
P4₂/mnm



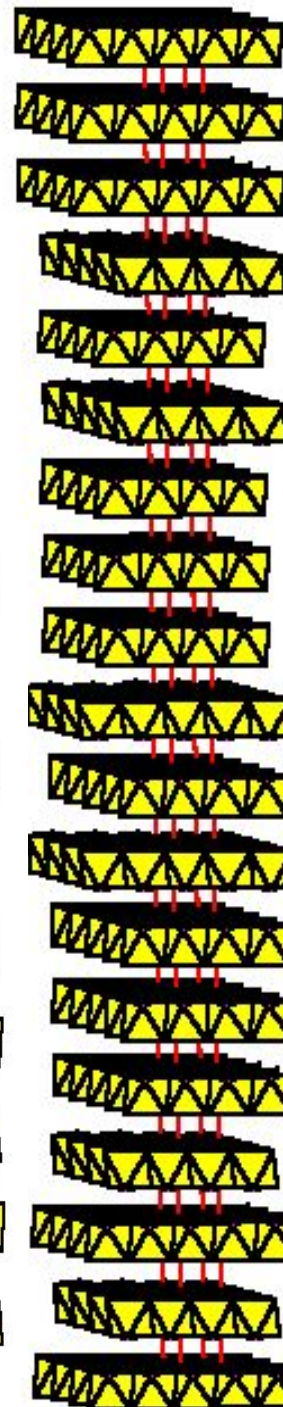
Mg(OH)₂, CdI₂, TiS₂...
P-3m1

Крупные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+}) близки по размеру к анионам кислорода и могут вместе с ними участвовать в эвтаксии, как в перовските:

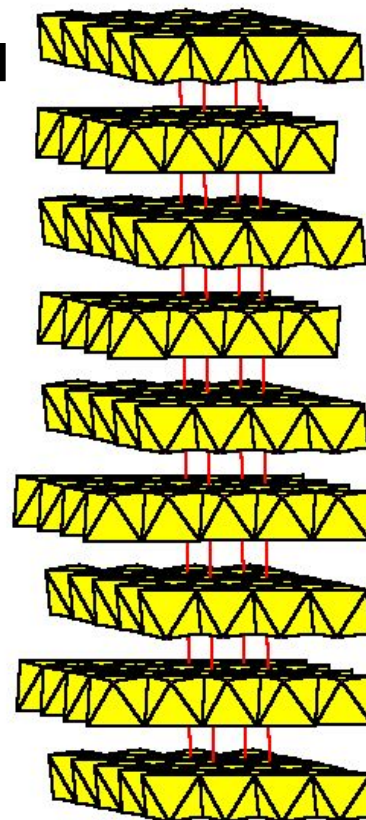


Некоторые из политипов CdI_2
(всего их описано порядка 100)

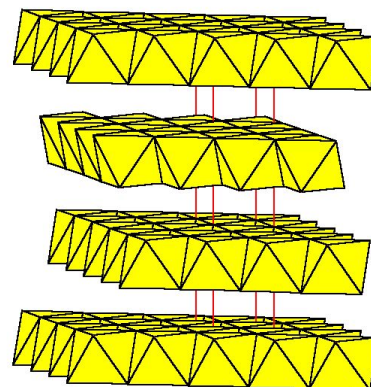
36R



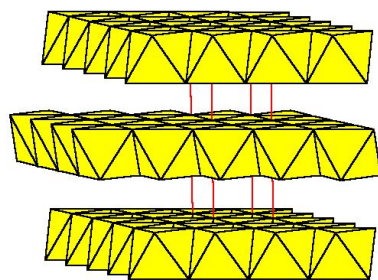
16H



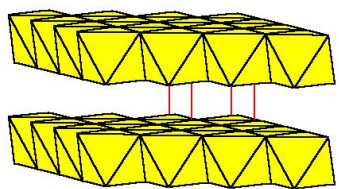
6H



4H

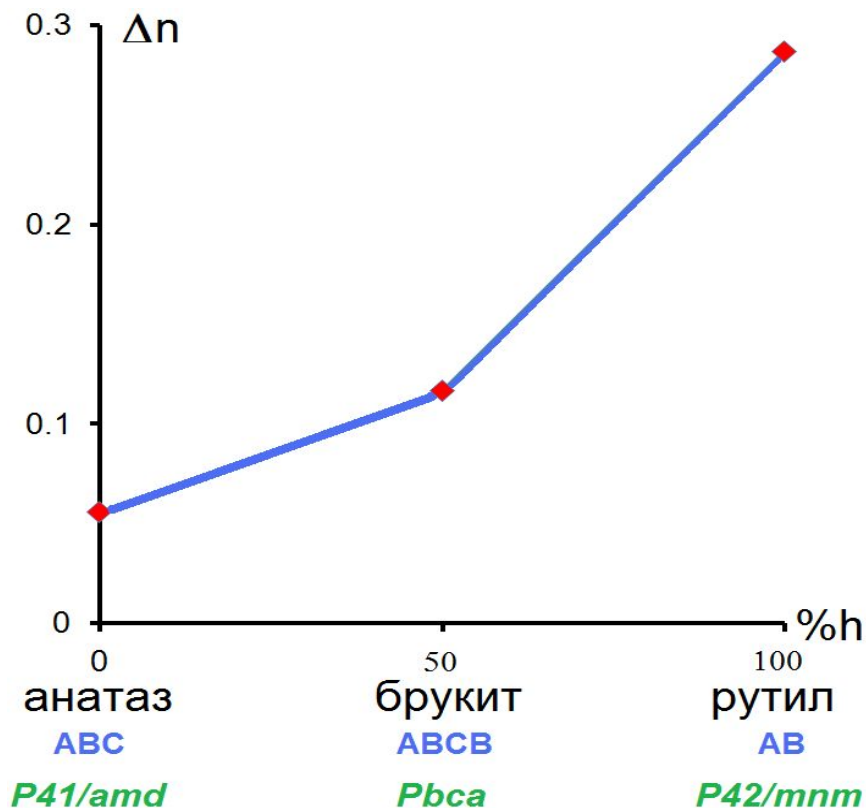
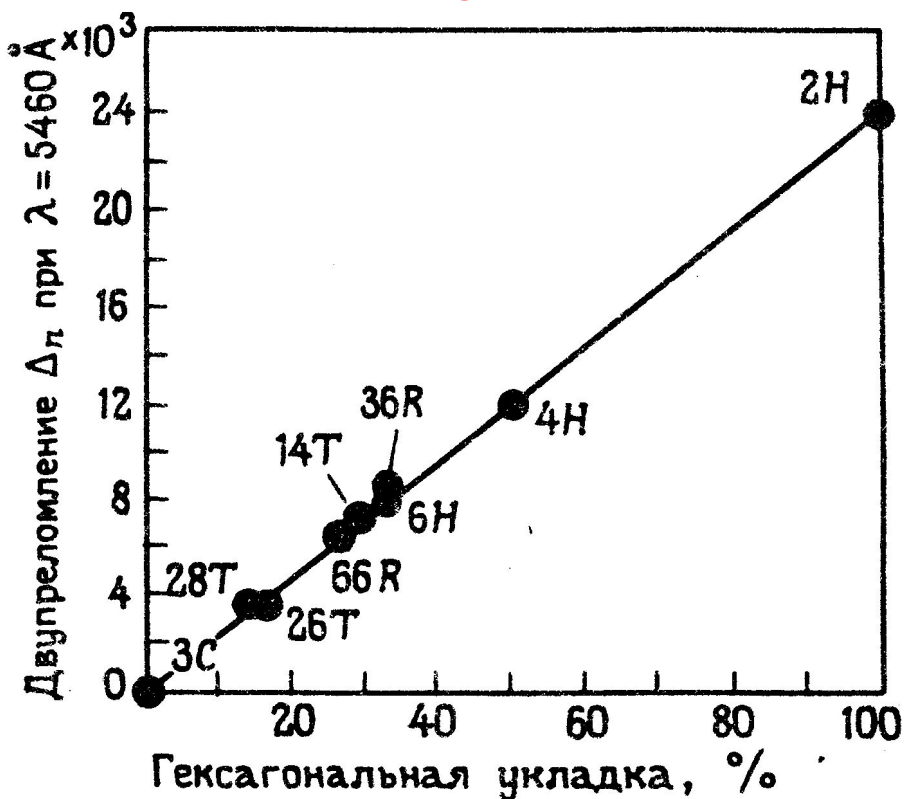


2H



Влияние типа ПУ на физические свойства материалов

Двойное лучепреломление



Зависимость оптической анизотропии от степени гексагональности полиморфных ZnS (Э. Парте. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир. 1993. С. 16).

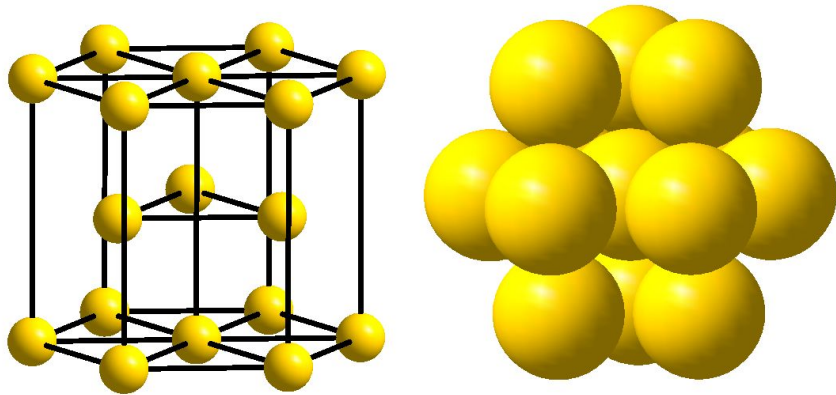
Удивительно, но почти такой же график получается у трёх форм TiO₂, хотя все они некубические и не гексагональные: анатаз *I4₁/amd* на основе трёхслойной упаковки анионов, брукит *Pbca* на основе четырёхслойной и рутил *P4₂/mnm* на основе двуслойной

Пластичность металлов

ГПУ структура металлов

(Be, Mg, Ti, Co, Zn...)

лишь одна система скольжения



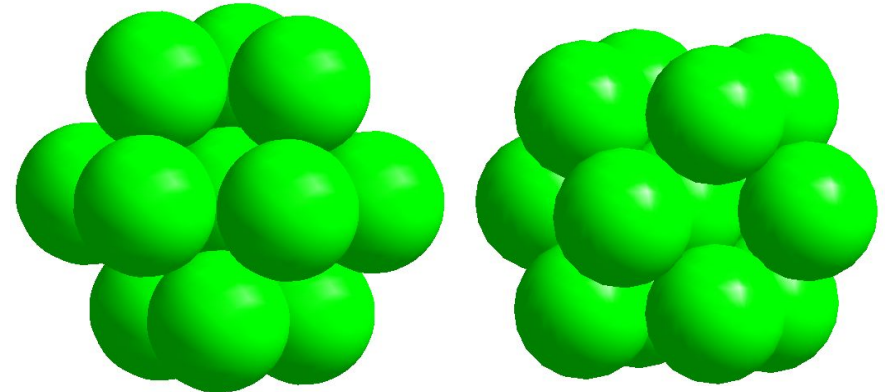
КПУ структура металлов

Кубооктаэдр в двух аспектах:

3-6-3

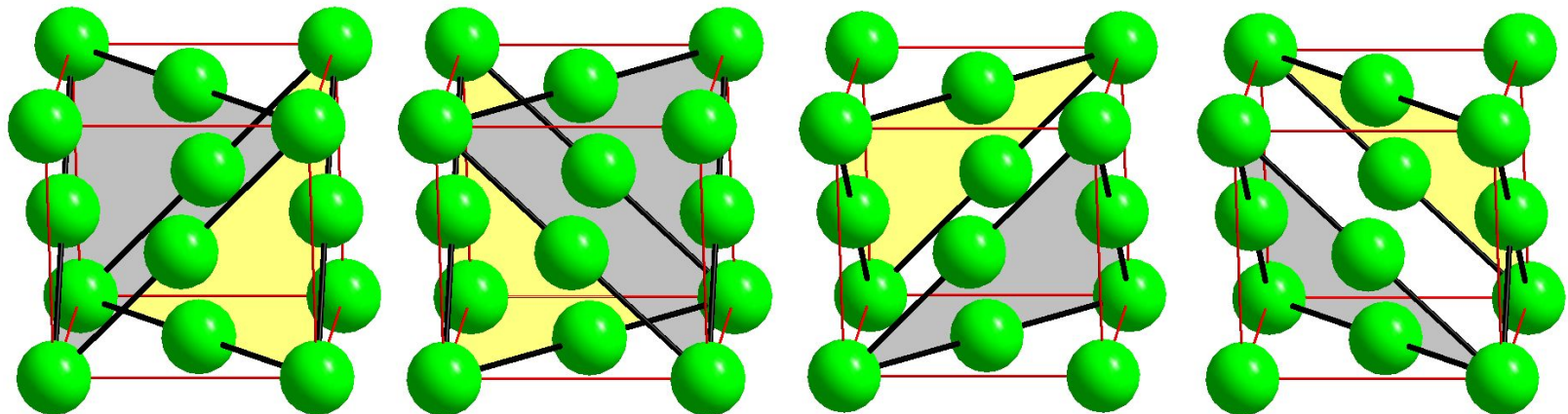
и

4-4-4



4 системы скольжения (семейства плотноупакованных плоскостей) в **КПУ** (ГЦК) структурах металлов

(Al, Ni, Cu, γ -Fe, Ag, Au, Pt, Pb...)



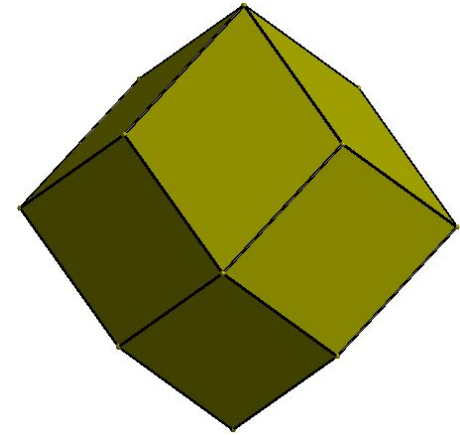
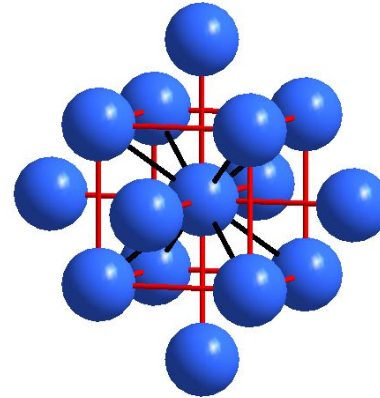
ОЦК металлы

(щелочные, β -Ti, V, Cr, α -Fe, Nb, Ta, Mo, W...)

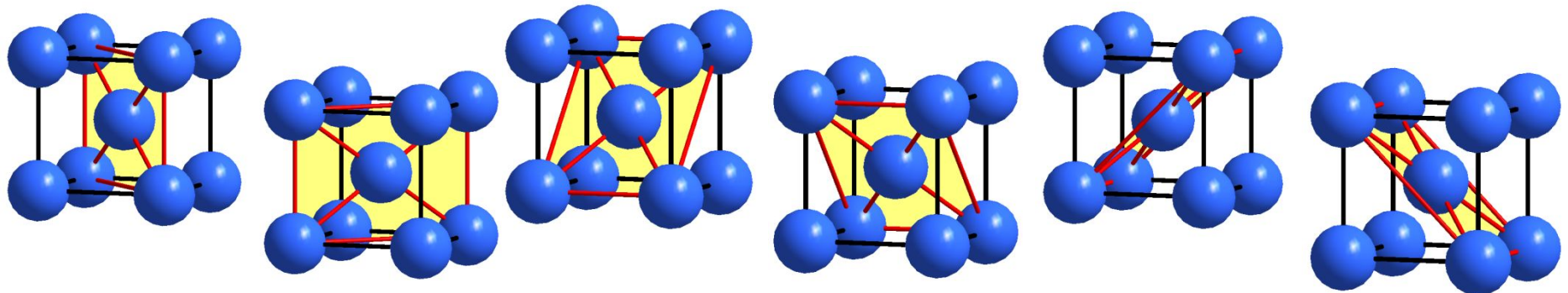
Формально структуры не плотноупакованные, но плотность лишь ненамного ниже, чем у ГПУ и КПУ: КЧ 8+6. При фазовом переходе железа из ОЦК в ГЦК (910°C) объём уменьшается, но лишь на 1-2%

На рисунке красные расстояния длиннее чёрных лишь на 15%.

Ромбододекаэдр:



В ОЦК межплоскостное расстояние систем скольжения $\{110\}$ несколько меньше, чем в КПУ и ГПУ при том же размере атомов (например, в α -Fe $d_{110}=2,03 \text{ \AA}$, а в γ -Fe $d_{111}=2,08 \text{ \AA}$), но зато этих систем скольжения 6, а не 4



Задача 25. Даны тип ячейки Бравэ, её параметры и простейшая формула вещества. Используя представления об эвтаксии и таблицы радиусов, определите число формульных единиц в ячейке, координацию компонентов, способ соединения координационных групп (вершинами, рёбрами или гранями?), а для катиона 3d-элемента – также спиновое состояние (2 балла).

а) Металлический Sm: ромбоэдрический, $a=3,621$; $c=25,25$ Å.

Находим в Приложении к «Задачнику» металлический радиус самария 1,81 Å. Диаметр 3,62 Å.

Ясно, что вдоль a помещается ровно 1 атом. 4 атома в вершинах ромба – это 1 атом на ячейку в первом слое.

Число слоёв в гексагональной ячейке:

$25,25 / (3,621 * 0,817) = 8,54$. Поскольку решётка ромбоэдрическая, Z должен быть кратен трём. Очевидно, $Z = 9$, упаковка слегка сплющена ($8,54 < 9$), и одному узлу соответствует три слоя. В упаковке должны быть и c , и h . Пусть первая тройка АВА.

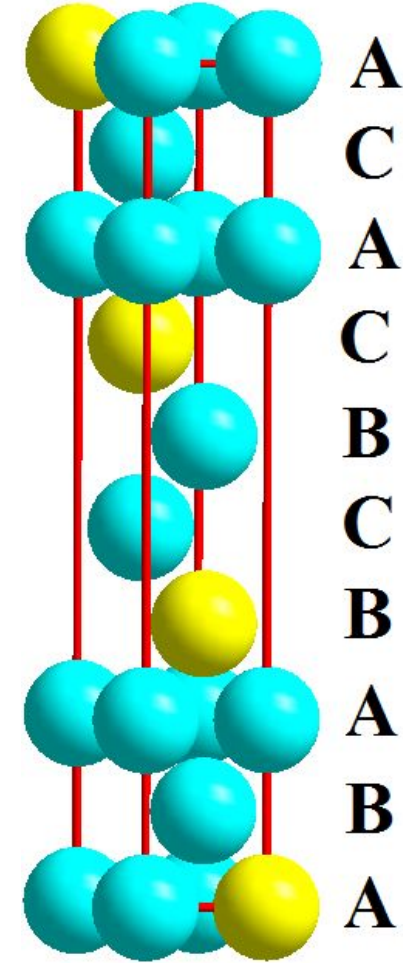
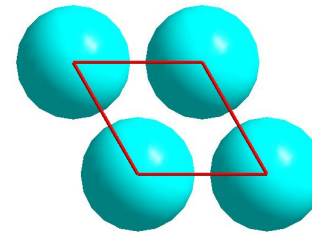
Ромбоэдрическая трансляция: $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$.

Тогда (АВА)(ВСВ)(САС)

Задача 26. Опишите ту же структуру, модель которой рассмотрена в задачах 16 и 17, на основе эвтаксии или докажете, что она к ней не сводится.

Задача 27. Определите долю гексагональной упаковки.

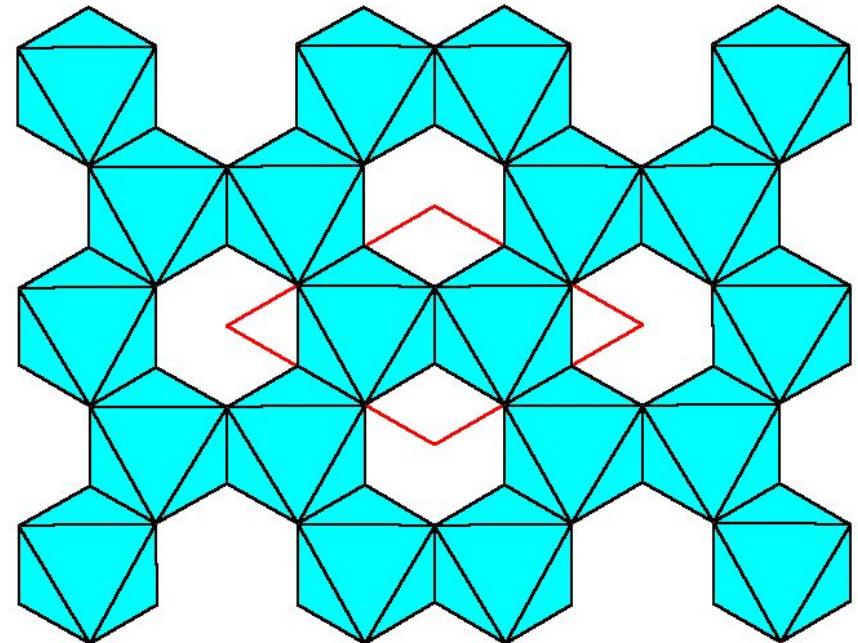
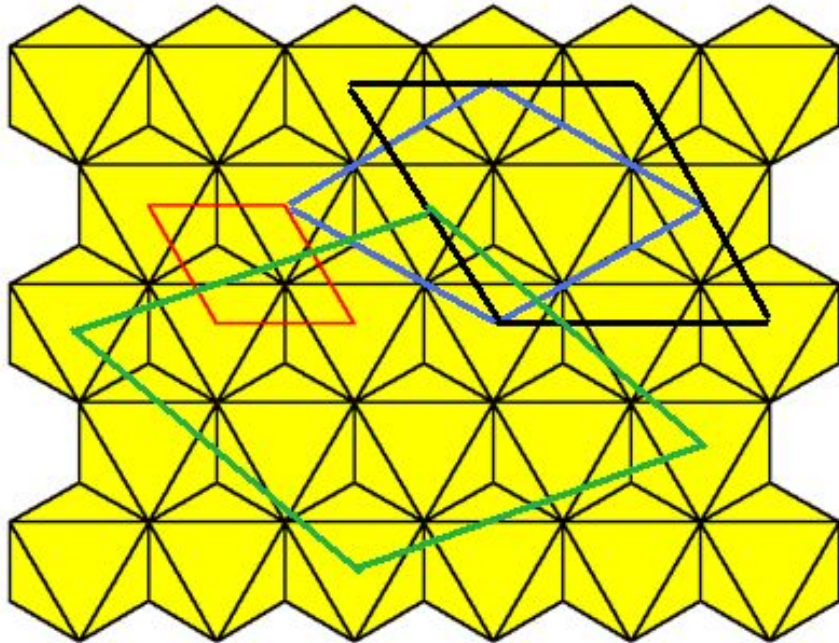
$chhchhchh$, т.е. $(chh)_3 - 2/3$, или 67% h



Задача 25 б) Al_2O_3 (корунд): R-3c, a=4,76, c=12,99 Å

Вариант	$R(\text{Al}^{3+}), \text{Å}$	$R(\text{O}^{2-}), \text{Å}$	$L_{\text{Al-O}}, \text{Å}$	$\varphi (\text{OAlO}), ^\circ$	$L_{\text{O-O}}, \text{Å}$
Al в тетраэдрах	0,53	1,22	1,75	109,5	2,86
Al в октаэдрах	0,675	1,24	1,915	90	2,71

$L_{\text{O-O}} = 2 L_{\text{Al-O}} * \sin(\varphi/2)$. В слое ГПУ возможны гексагональные ячейки с параметром a больше кратчайшего (D): $a/D = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, \sqrt{12}...$ Здесь $a/\sqrt{3} = 2,75 \text{ Å}$. Больше похоже на октаэдры. Утроение площади естественно, т.к. заселены $2/3$ октаэдрических пустот. Тогда толщина слоя $2,71 * 0,817 = 2,21 \text{ Å}$, а число слоёв $c/2,21 \text{ Å} = 5,87 \approx 6$. В плоскости a_0b октаэдры слегка расширены, а вдоль оси c сжаты.

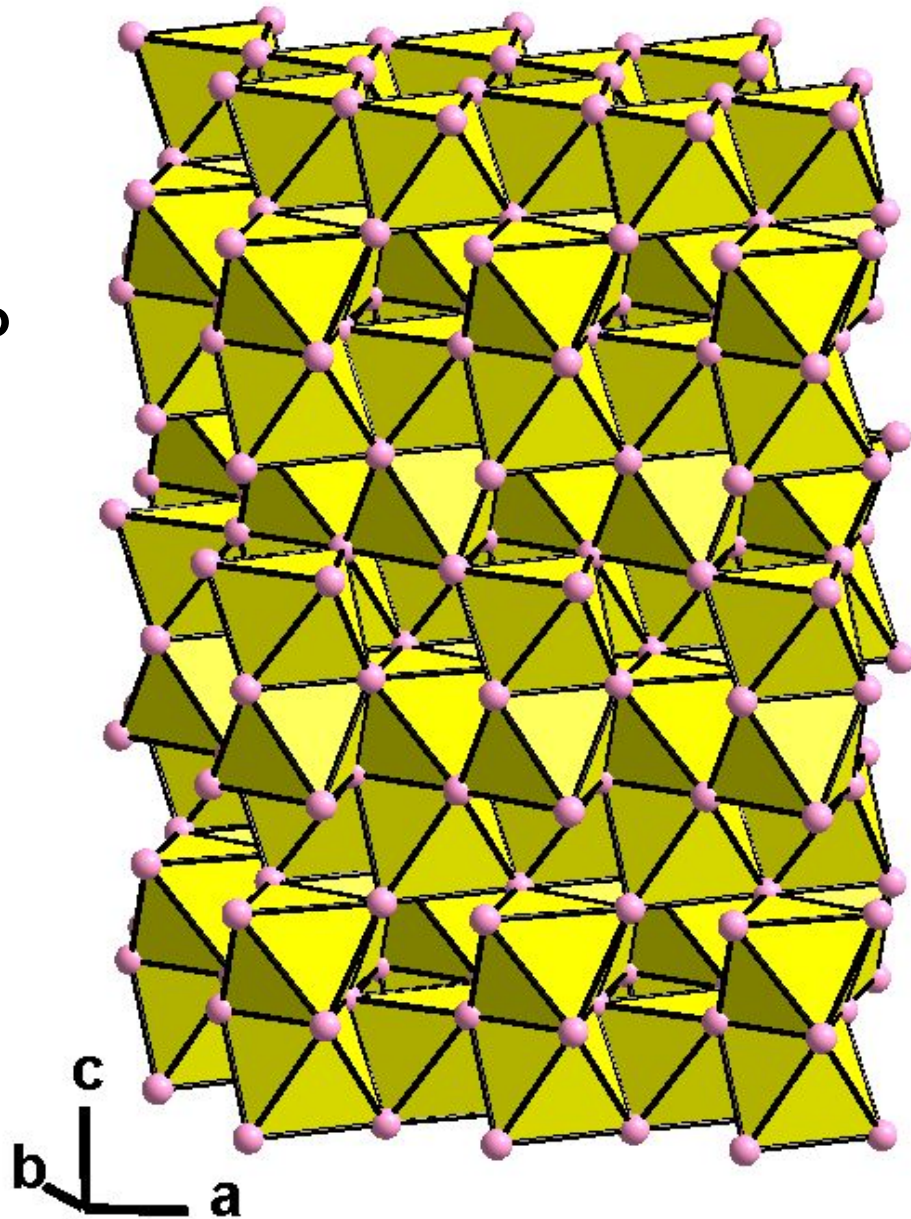


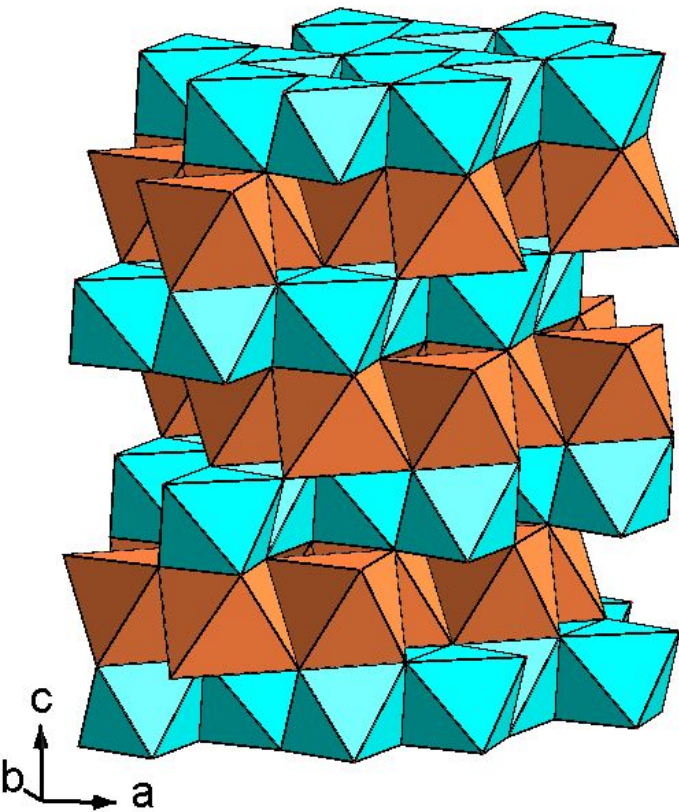
В ячейке 6 слоев кислорода.
Ромбоэдрическая трансляция означает смещение на $1/3$ длинной объёмной диагонали, и тогда октаэдр оказывается точно над октаэдром предыдущего слоя, а это означает, что октаэдры соединяются *гранями*, то есть упаковка кислорода *двуслойная*: АВАВАВАВАВ, а структура в целом шестислойная, т.к. катионы занимают не все октаэдрические пустоты, а $2/3$, помеченные крестиками:

A+B+A_B+A+B_A+B+A_B+A+B_.

Тут уместно упомянуть две важных сверхструктуры корунда AlO_3 с упорядочением катионов двух сортов:

ильменит R-3: $FeTi_TiFe_$
и $LiNbO_3$ R3c: $LiNb_LiNb_$

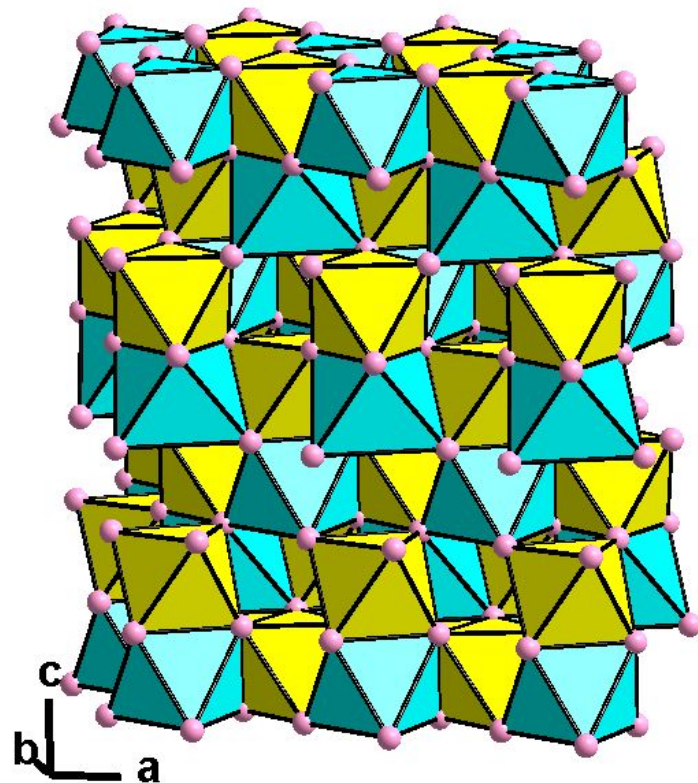




Ti Ti
 Fe Fe
 Ti Ti
 Fe Fe
 Ti Ti
 Fe Fe
 Ti Ti

NaSbO_3 , FeTiO_3 R-3
слоистые неполярные

Li Nb
 Li Nb
 Nb Li
 Li Nb
 Li Nb
 Nb Li
 Li Nb



LiNbO_3 , LiTaO_3 R3c
каркасные сегнетоэлектрики