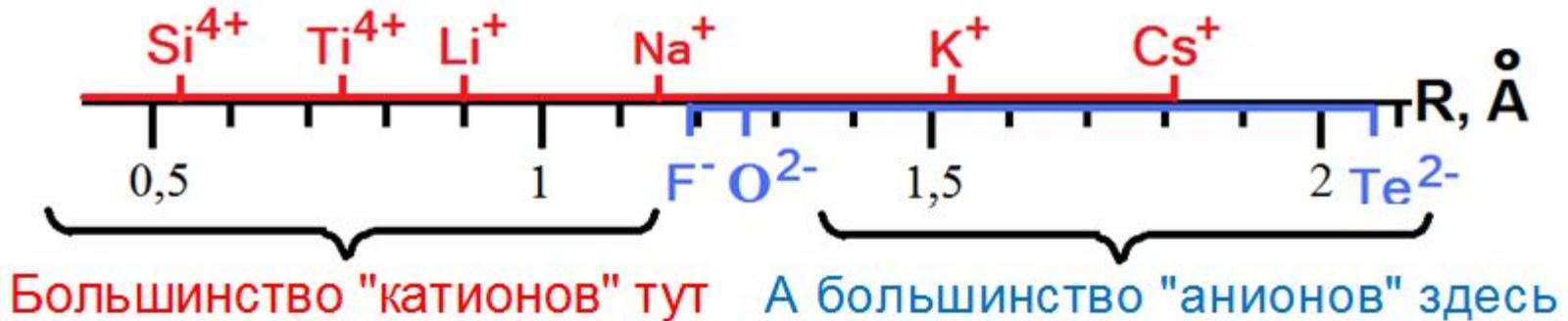


# Плотнейшие упаковки одинаковых сфер

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)



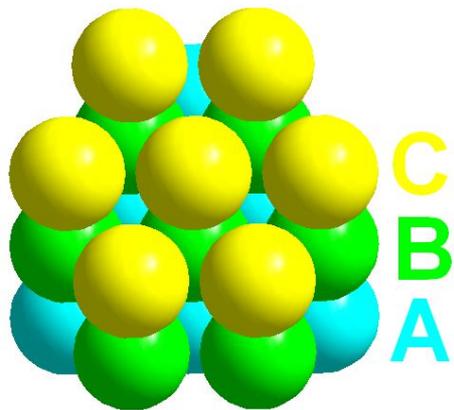
Самый маленький анион  $F^{-}$  крупнее большинства простых катионов (кроме  $K^{+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $Cs^{+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Tl^{+}$  и  $Pb^{2+}$ ), а  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $Se^{2-}$  и т.п. крупнее их всех! Поэтому чаще рассматривается *плотнейшая упаковка анионов с катионами в её пустотах*.

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)  $\gamma$ -Fe, Al, Ni, Cu...

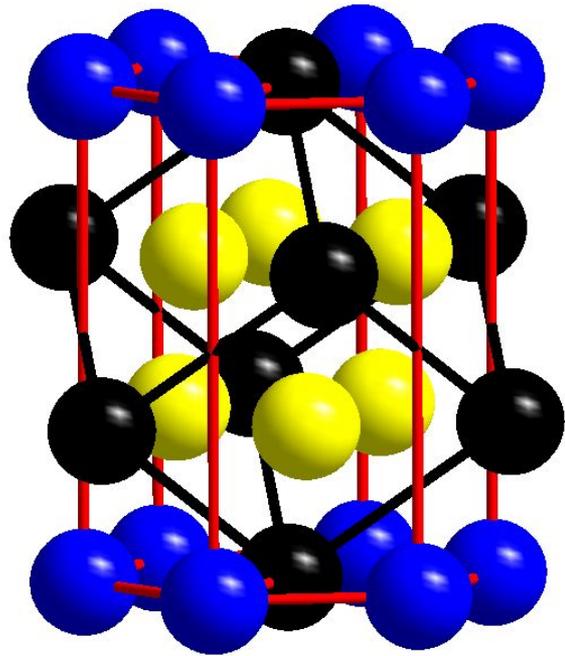
4H **ABCBCBCBCBCB**... ch La

5H **ABCABABCABAB**... chhch

6H **ABCBCBABCBCB**... chh

6H **ABCACBABCACB**... cch

Трёхслойная ПУ имеет ГЦК ячейку Её кубооктаэдр в двух аспектах:



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

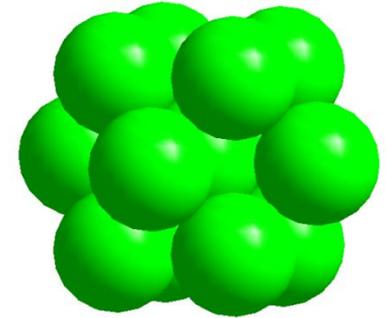
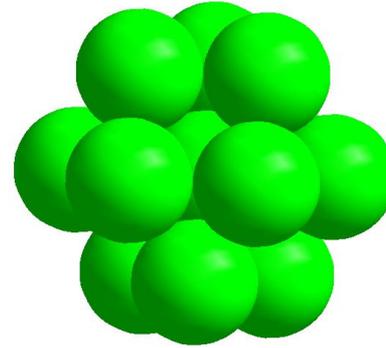
$$c_h = a_c \sqrt{3}$$

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

3-6-3

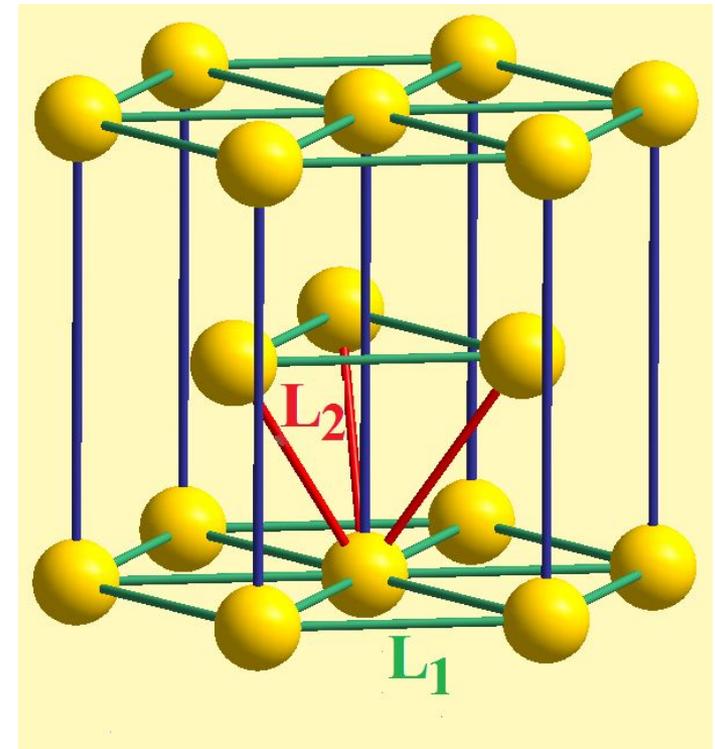
и

4-4-4



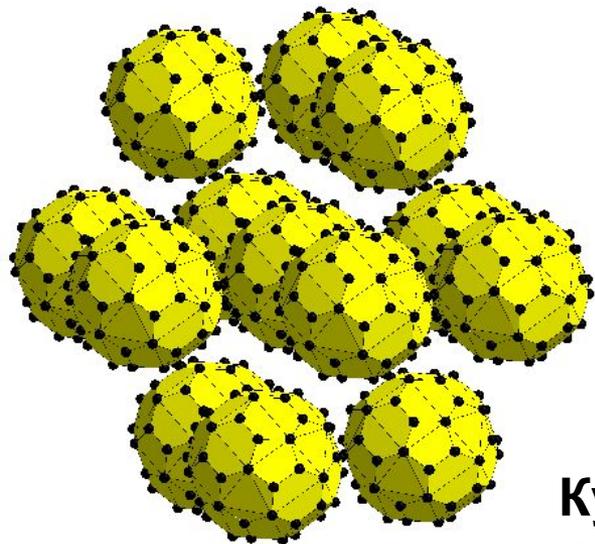
Отклонения от идеальной двуслойной ПУ, где  $c/a = \sqrt{(8/3)} = 1,633$ .  
 Везде  $P6_3/mmc$ , атомы в  $2(c)$ :  
 $1/3$   $2/3$   $1/4$ , но *разное отношение c/a*.

	$c/a$	$L_1 \times 6$	$L_2 \times 6$	$L_2/L_1$
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

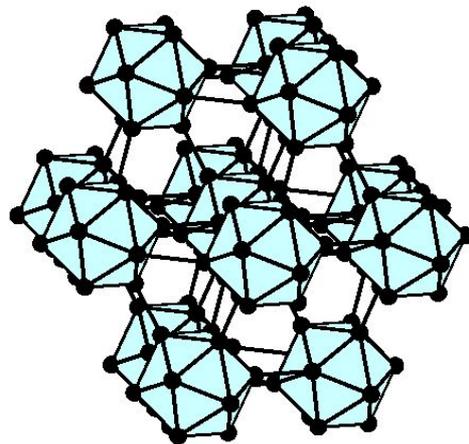


Атомы магния круглые, а у цинка и кадмия имеют форму дыни?

# Мотивы плотнейших упаковок – не только у металлов

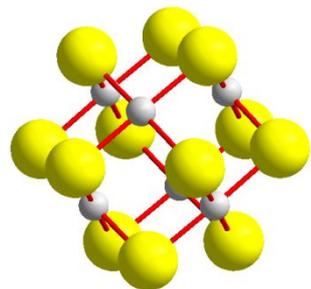
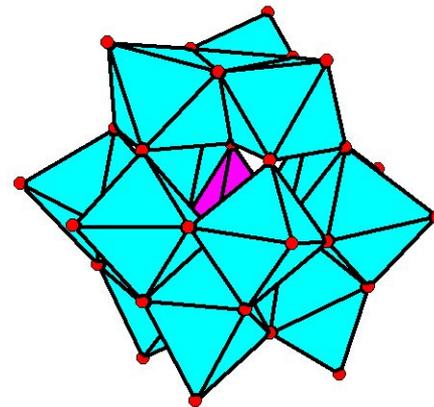
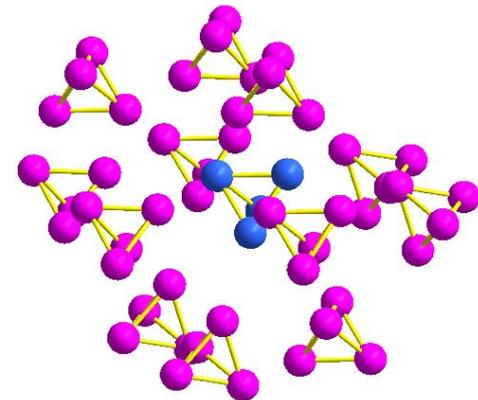


Кубооктаэдр из молекул  $C_{60}$  КПУ, но есть и ГПУ, и ОЦК!



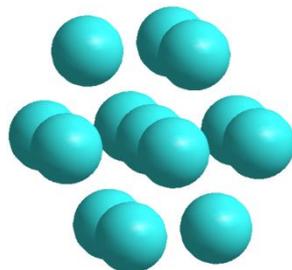
Кубооктаэдр из икосаэдров  $B_{12}$ . Внимание! Это не молекулы, между ними прочные ковалентные связи, короче рёбер икосаэдра.

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



Пустой кубооктаэдр – молекула  $Pd_6Cl_{12}$

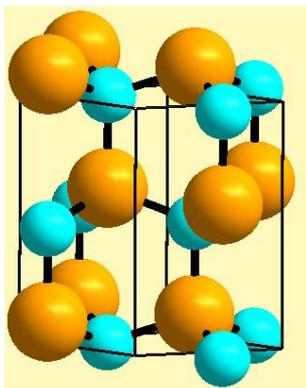
Аргон при 4 К



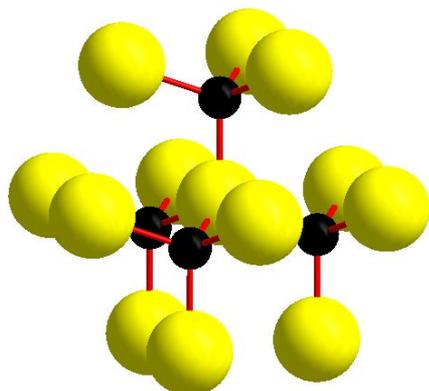
"Кеггиновский" анион  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  – кубооктаэдр из октаэдров  $WO_6$  вокруг тетраэдра  $PO_4$

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

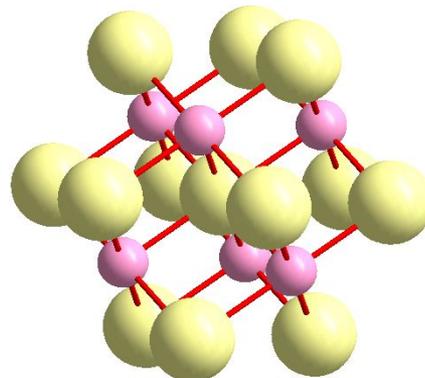
В упаковке h октаэдры соединяются гранями вдоль [0001], и тетраэдры тоже попарно соединены гранями, а в упаковке с (КПУ) у октаэдров все грани - общие только с тетраэдрами, у тетраэдров – только с октаэдрами. А на стыке h и с?



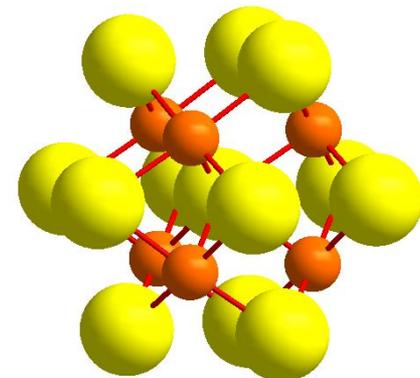
**BeO, ZnO, ZnS**  
**P6<sub>3</sub>mc**



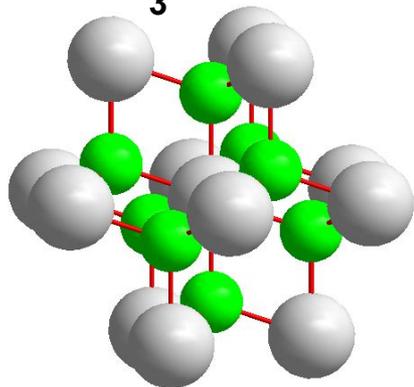
**CuCl, ZnS, GaAs...**  
**F-43m**



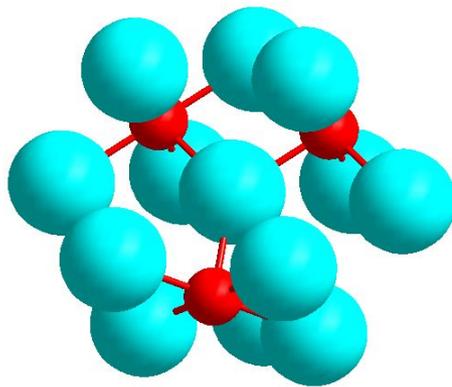
**NaCl, MgO, LaN...**  
**Fm3m**



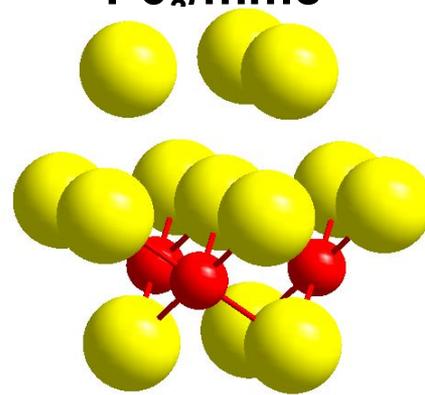
**NiS, NiAs, MnSb**  
**P6<sub>3</sub>/mmc**



**CaF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ONa<sub>2</sub>...**  
**Fm3m**

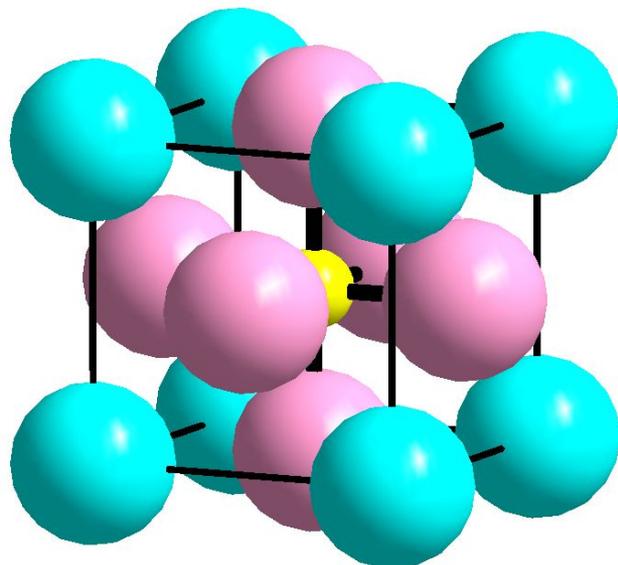


**MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>...**  
**P4<sub>2</sub>/mnm**



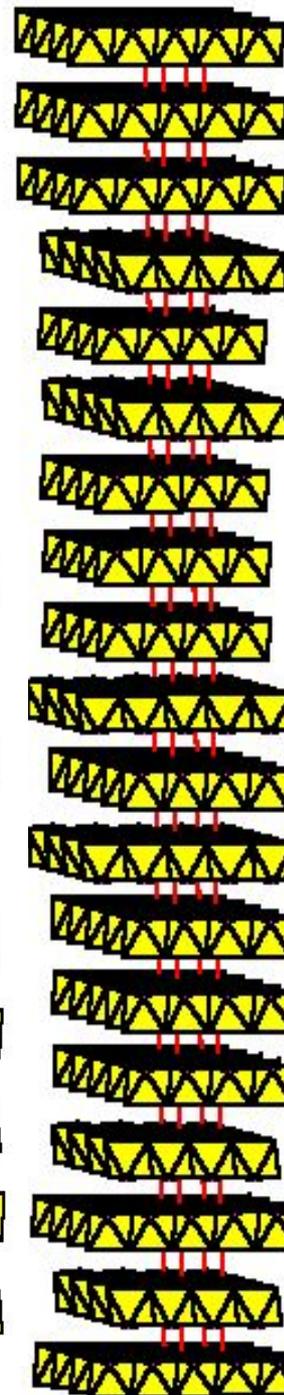
**Mg(OH)<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>...**  
**P-3m1**

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

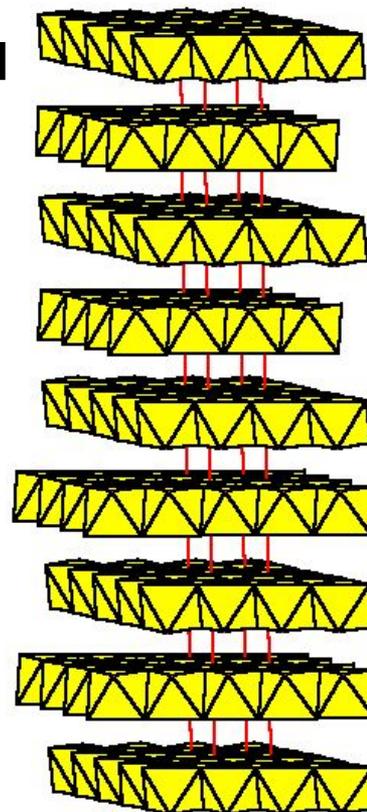


**Некоторые** из политипов  $\text{CdI}_2$   
(всего их описано порядка 100)

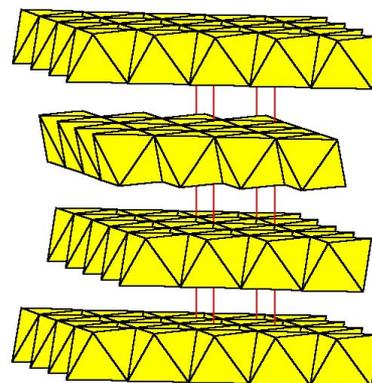
36R



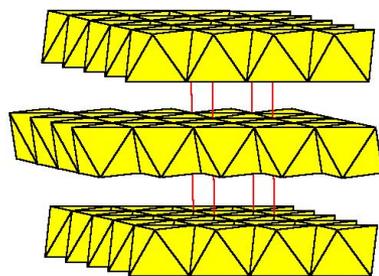
16H



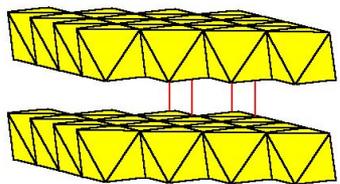
6H



4H

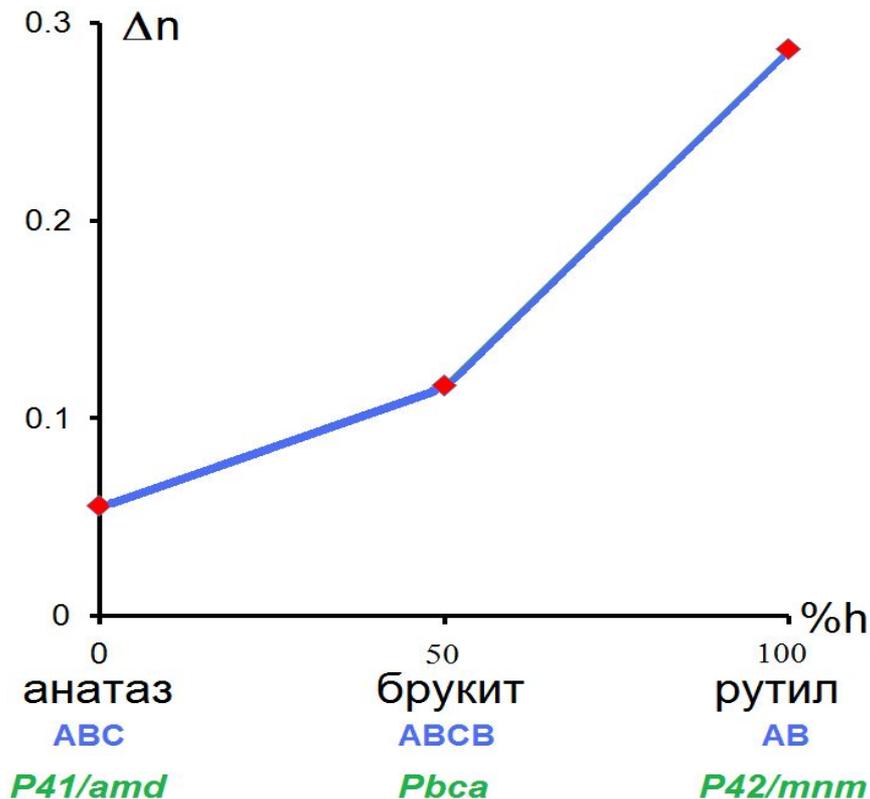
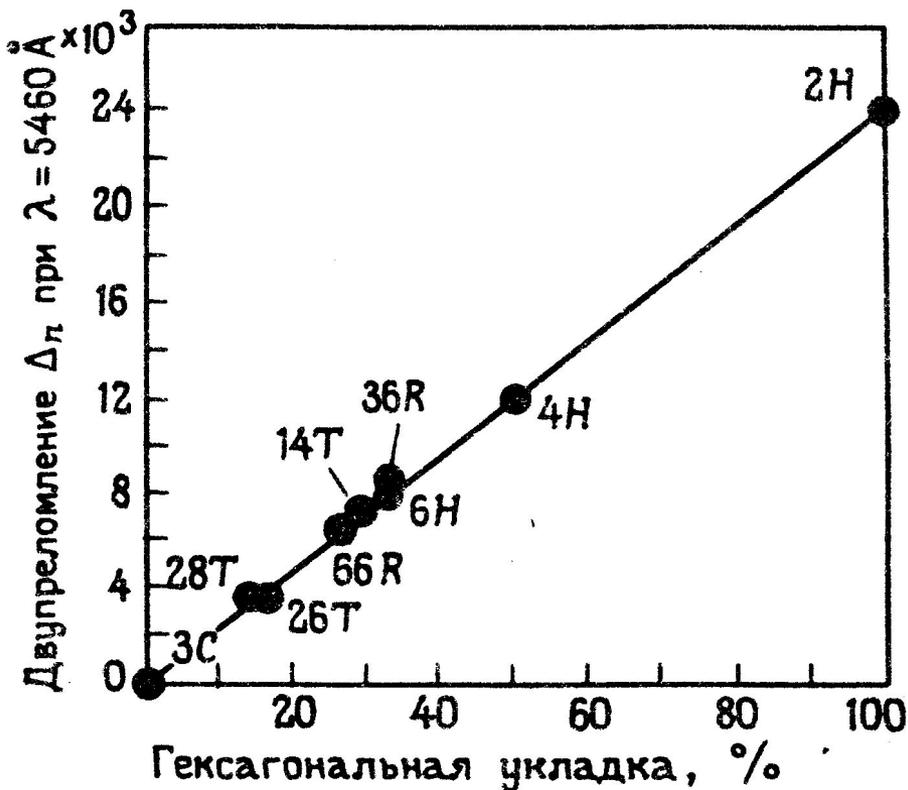


2H



# Влияние типа ПУ на физические свойства материалов

## Двойное лучепреломление



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

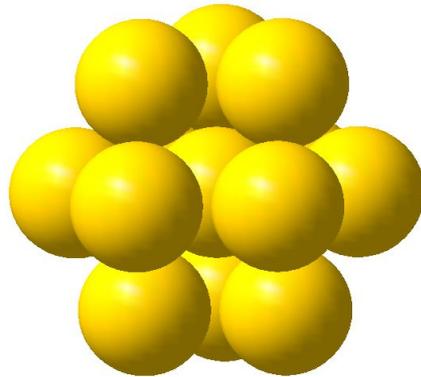
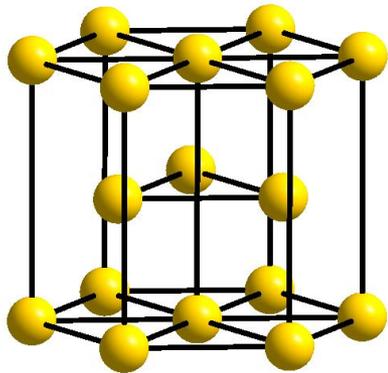
Удивительно, но почти такой же график получается у трёх форм TiO<sub>2</sub>, хотя все они некубические и не гексагональные: анатаз *I4<sub>1</sub>/amd* на основе трёхслойной упаковки анионов, брукит *Pbca* на основе четырёхслойной и рутил *P4<sub>2</sub>/mnm* на основе двуслойной

# Пластичность металлов

ГПУ структура металлов

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

лишь одна система скольжения



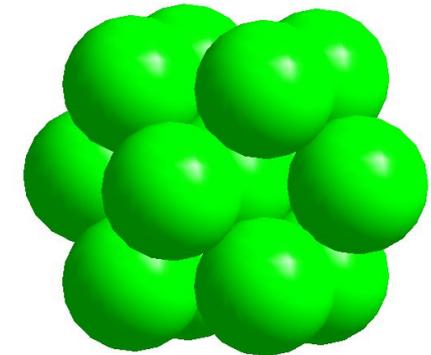
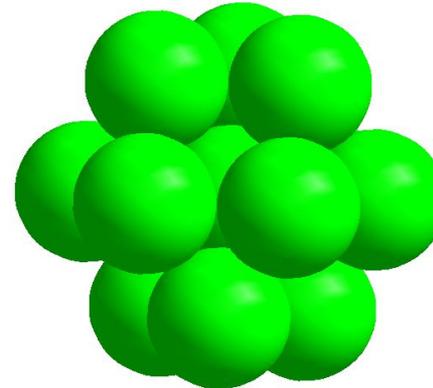
КПУ структура металлов

Кубооктаэдр в двух аспектах:

3-6-3

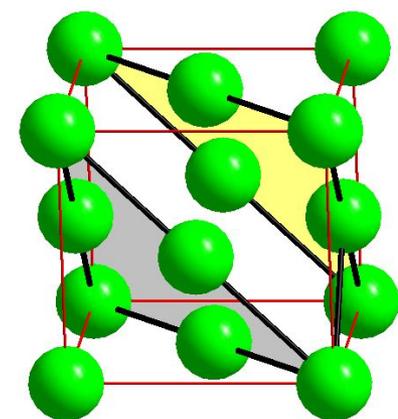
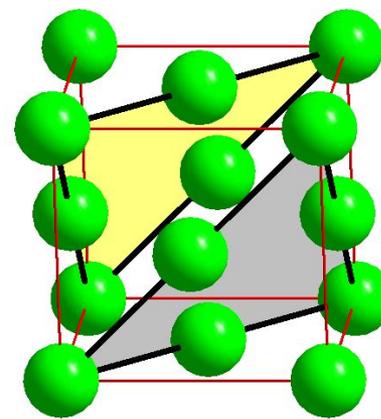
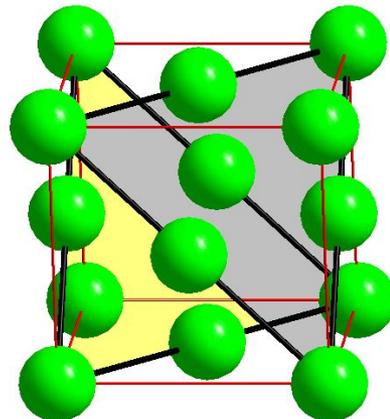
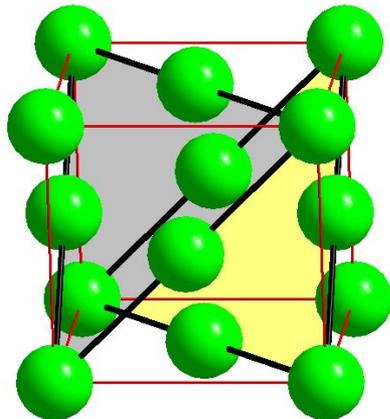
и

4-4-4



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

(Al, Ni, Cu,  $\gamma$ -Fe, Ag, Au, Pt, Pb...)



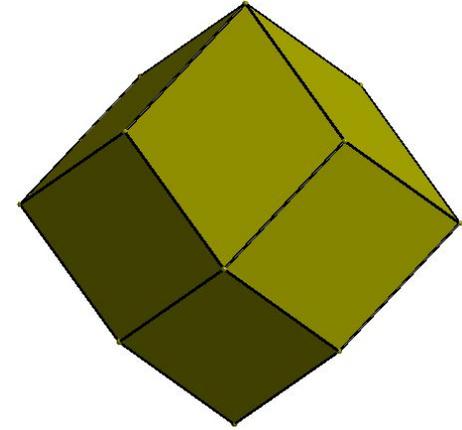
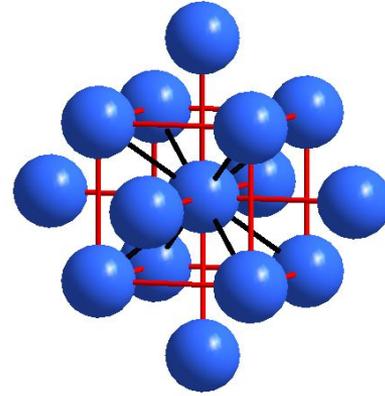
# ОЦК металлы

(щелочные,  $\beta$ -Ti, V, Cr,  $\alpha$ -Fe, Nb, Ta, Mo, W...)

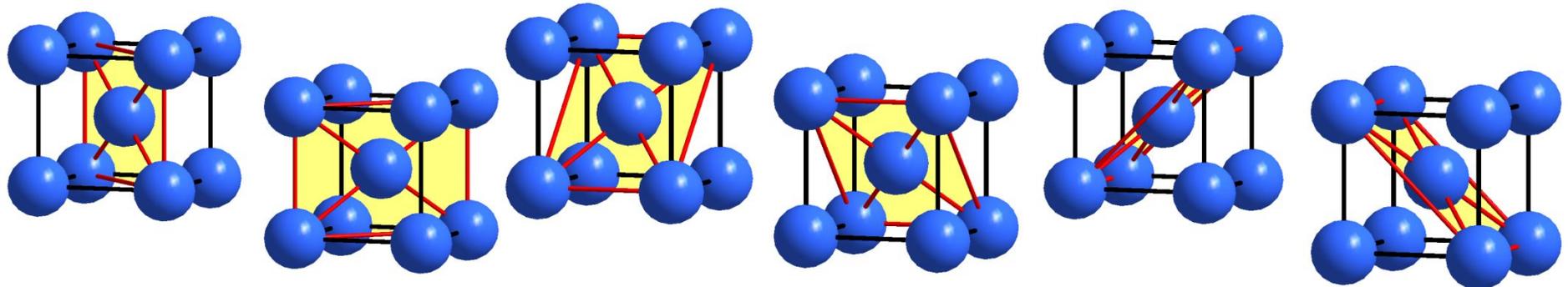
Формально структуры не плотноупакованные, но плотность лишь ненамного ниже, чем у ГПУ и КПУ: КЧ 8+6. При фазовом переходе железа из ОЦК в ГЦК (910°C) объём уменьшается, но лишь на 1-2%

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  $\alpha$ -Fe  $d_{110}=2,03 \text{ \AA}$ , а в  $\gamma$ -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 сплюснута ( $8,54 < 9$ ), и одному узлу соответствует три слоя. В упаковке должны быть и  $c$ , и  $h$ . Пусть первая тройка АВА.

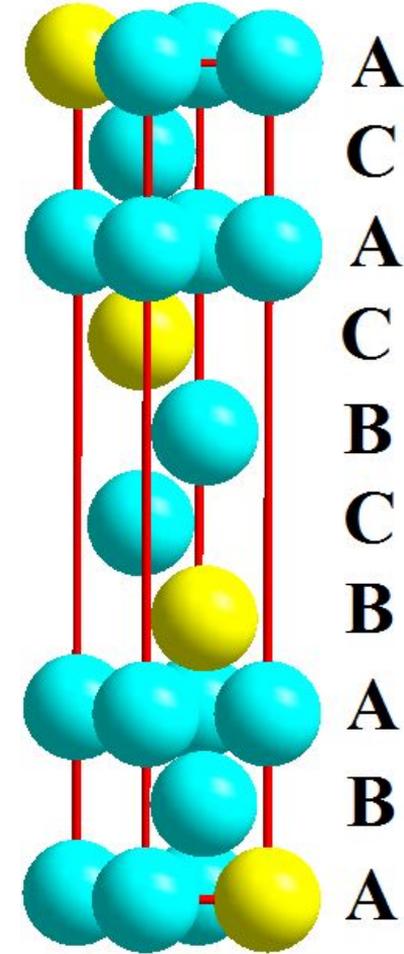
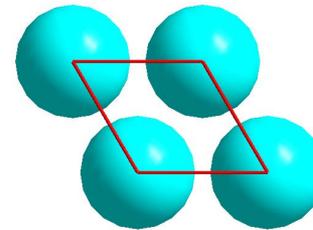
Ромбоэдрическая трансляция:  $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ .

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.

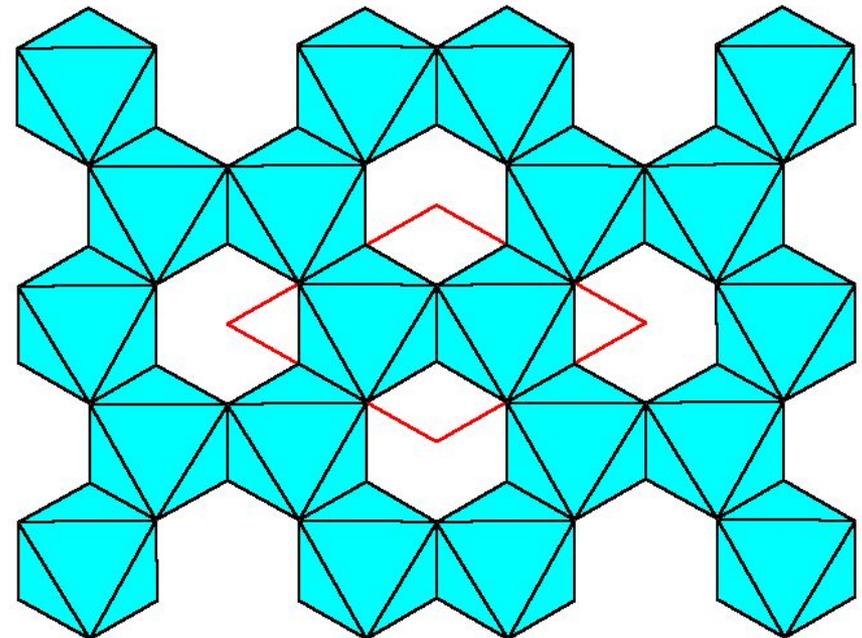
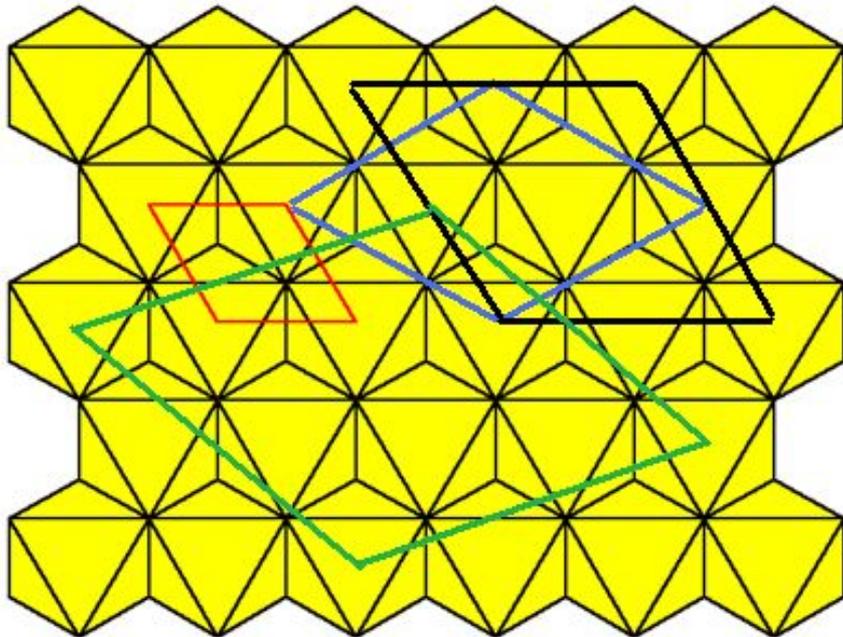
$chhchhchh$ , т.е.  $(chh)_3 - 2/3$ , или 67%  $h$



## Задача 25 б) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (корунд): R-3c, $a=4,76$ , $c=12,99$ Å

Вариант	$R(\text{Al}^{3+})$ , Å	$R(\text{O}^{2-})$ , Å	$L_{\text{Al-O}}$ , Å	$\varphi$ (OAlO), °	$L_{\text{O-O}}$ , 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  $a/\sqrt{3} = 2,75$  Å. Больше похоже на октаэдры. Утроение площади естественно, т.к. заселены  $2/3$  октаэдрических пустот. Тогда толщина слоя  $2,71 * 0,817 = 2,21$  Å, а число слоёв  $c/2,21$  Å =  $5,87 \approx 6$ . В плоскости  $a_0b$  октаэдры слегка расширены, а вдоль оси  $c$  сжаты.

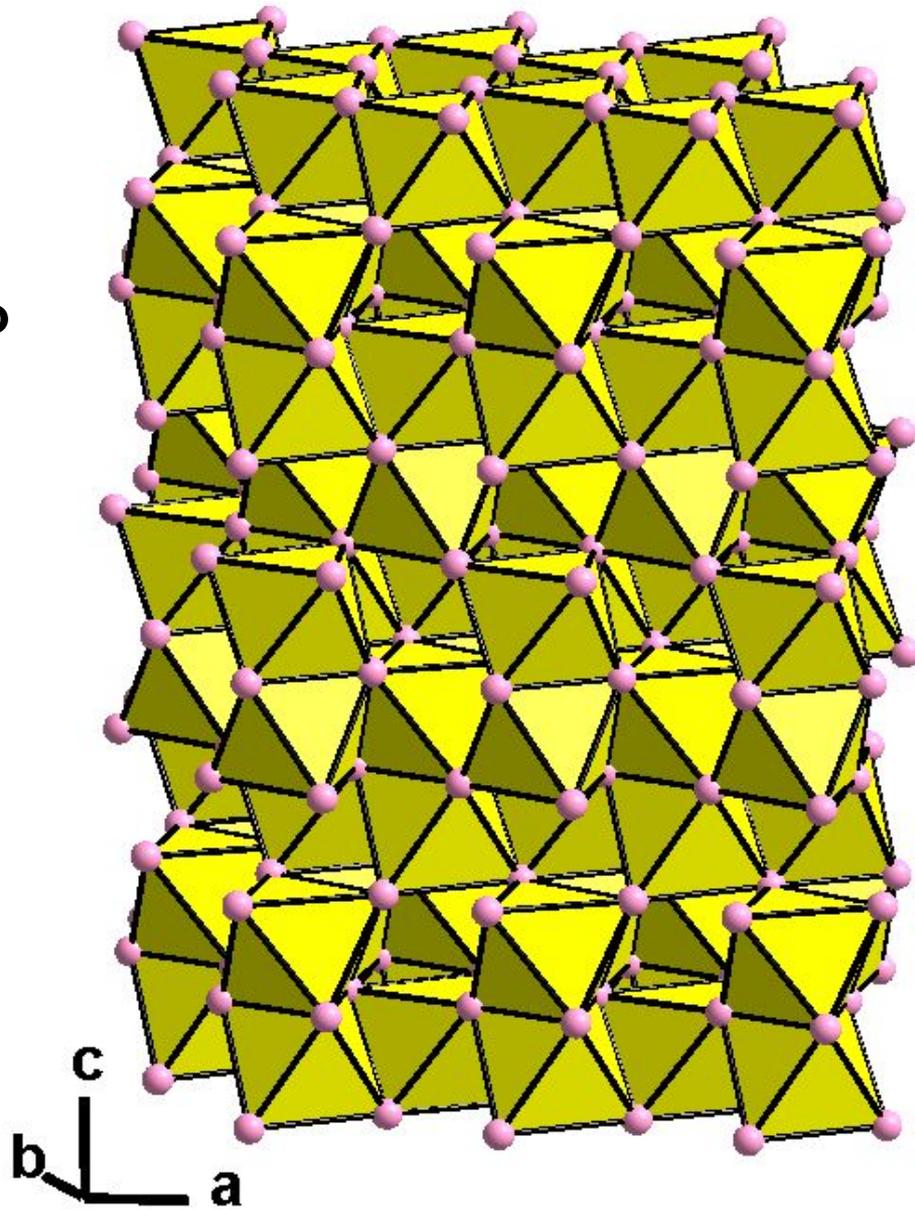


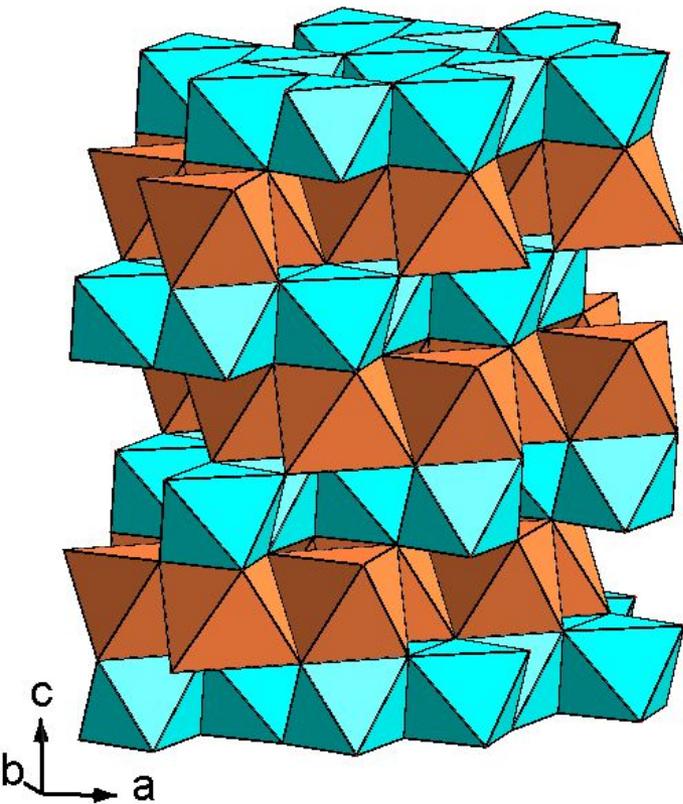
В ячейке 6 слоев кислорода.  
Ромбоэдрическая трансляция означает смещение на  $1/3$  длинной объёмной диагонали, и тогда октаэдр оказывается точно над октаэдром предыдущего слоя, а это означает, что октаэдры соединяются *гранями*, то есть упаковка кислорода *двуслойная*: АВАВАВАВАВ, а структура в целом 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:  $LiNb_LiNb_$

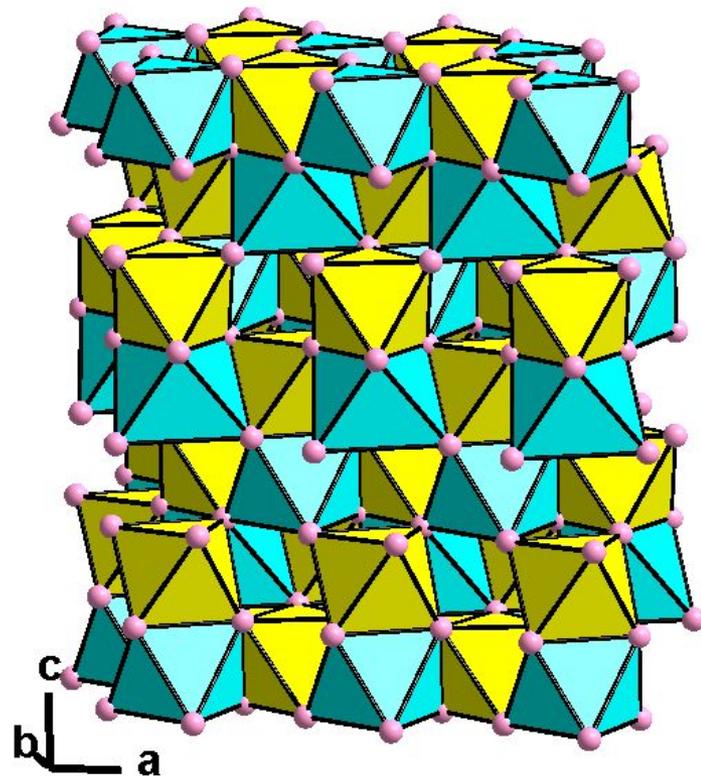




Ti Ti  
 Fe Fe  
 Ti Ti  
 Fe Fe  
 Ti Ti  
 Fe Fe  
 Ti Ti

**$\text{NaSbO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  R-3**  
**слоистые неполярные**

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



**$\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  R3c**  
**каркасные сегнетоэлектрики**