

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

О. М. Строк

КРИСТАЛОХІМІЯ

Конспект лекцій

Луцьк – 2020

УДК 548.3(042.4)
К 82

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 2 від 21 жовтня 2020 р.)

Рецензенти:

Гулай Л. Д., завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки, д.х.н., професор;

Шемет В. Я., доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету, к. х. н., доцент.

О. М. Строк

К 82 Кристалохімія: Конспект лекцій для студ. спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія». Видання перше / Укладач: Оксана Мар'янівна Строк. – Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2020. – 95 с.

Навчальнометодичне видання містить план лекційних занять згідно силабусу дисципліни, детальний текст лекцій, список рекомендованої літератури, додатки, в яких наводяться таблиця видів симетрії кристалічних многогранників, елементарних комірок кристалів усіх сингоній, рисунки простих форм кристалічних многогранників. Призначений для засвоєння основних понять та законів кристалографії та кристалохімії, кристалохімічних закономірностей будови речовин, основних структурних типів, категорій кристалохімії та їх взаємозв'язку. Видання перше.

Для студентів II курсу підготовки бакалавра, галузей знань – 10 «Природничі науки» та 01 «Освіта», спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія», за освітньою програмою «Хімія», викладачів та лаборантів, які проводять лабораторні заняття.

УДК 548.3(042.4)
К 82
© Строк О. М., 2020

ЗМІСТ

<i>Пояснювальна записка</i>	4
<i>Лекція 1. Теорія симетрії кристалічних многогранників</i>	5
<i>Лекція 2. Види симетрії кристалічних многогранників</i>	8
<i>Лекція 3. Кристалографічні проєкції</i>	13
<i>Лекція 4. Форми кристалічних многогранників</i>	17
<i>Лекція 5. Поняття про кристалічну ґратку</i>	21
<i>Лекція 6. Елементи симетрії кристалічного простору. Просторові групи симетрії</i>	24
<i>Лекція 7. Поняття про найщільніші упаковки</i>	31
<i>Лекція 8. Фактори, які визначають структуру кристалів</i>	34
<i>Лекції 9-10. Класифікація структурних типів. Основні структурні типи</i>	41
<i>Лекція 11. Ізоморфізм. Види ізоморфізму. Тверді розчини</i>	59
<i>Лекція 12. Поліморфізм. Види поліморфізму. Морфотропія. Структурна гомологія</i>	67
<i>Лекція 13. Хімічний зв'язок та кристалічна структура</i>	75
<i>Список використаної літератури</i>	88
<i>Додаток А. Види симетрії кристалічних многогранників</i>	89
<i>Додаток Б. Прості форми кристалічних многогранників</i>	
<i>Додаток В. Розподіл 14 комірок Браве за сингоніями</i>	

Пояснювальна записка

За своїм змістом навчальна дисципліна „Кристалохімія”, що читається студентам II-го курсу факультету хімії, екології та фармації, підготовки бакалавра, галузей знань – 10 «Природничі науки» та 01 «Освіта», спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія», за освітньою програмою «Хімія», передбачає вивчення симетрії зовнішніх форм та внутрішньої будови речовин, основних відомостей про кристалічну будову простих і складних речовин. Сприяє поглибленню теоретичних знань з хімії шляхом більш детального вивчення закономірностей будови кристалічних тіл і є ключем до вивчення основ методів дослідження таких речовин.

Згідно з навчальним планом, на її вивчення відводиться 54 аудиторні години: 26 год. лекційних, 28 год. лабораторних. Форма контролю – залік. Конспект укладено відповідно до сучасного розвитку хімічної науки і державних вимог до підготовки бакалаврів-хіміків.

Організація лабораторної роботи повинна сприяти розвитку хімічного мислення, просторової уяви, формувати розуміння атомної будови кристалічних тіл, її взаємозв'язок із зовнішньою огранкою кристалів тощо. У методичному виданні наведено конспект лекцій відповідно до кожної теми, що розглядаються на лекційних заняттях. Даний конспект лекцій допоможе студентові у підготовці до лабораторних занять, написанні модульних контрольних робіт та здачі заліку з дисципліни. У кінці методичного видання наведено таблиці видів симетрії кристалічних многогранників, прості форми кристалічних многогранників, рисунки типів комірок Браве, зображення моделей ґраток основних структурних типів кристалічних речовин, список використаної літератури.

Конспект лекцій відповідає програмі навчальної дисципліни «Кристалохімія» і є необхідним навчально-методичним забезпеченням вивчення дисципліни у зв'язку з відсутністю відповідної літератури.

ЛЕКЦІЯ № 1

Теорія симетрії кристалічних многогранників

План

1. Кристалічний многогранник, елементи огранки кристалічного многогранника.
2. Симетрія кристалів, операції симетрії, елементи симетрії.
3. Теореми додавання елементів симетрії.

Кристал може бути представлений у вигляді *кристалічного многогранника* – тіла, що обмежене з усіх сторін плоскими гранями. Кристалічний многогранник завжди є опуклим. Площини, що обмежують многогранник, називають *гранями*. Лінії перетину граней називаються *ребрами*. Точки перетину ребер є *вершинами* многогранника. Якщо елементи огранення (грані, ребра та вершини) періодично і закономірно повторюються, то такий многогранник називається *симетричним*. Фігура може суміститись сама з собою в результаті симетричних перетворень.

Симетричними називаються такі перетворення, при яких рівні частини фігури суміщаються одна з одною, або з початковим положенням.

Кожному симетричному перетворенню (операції симетрії) відповідає геометричний образ – елемент симетрії:

- площина симетрії;
- центр симетрії;
- вісь симетрії.

Площиною симетрії називається уявна площина, яка ділить фігуру на дві дзеркально-рівні половини, при чому кожен перпендикуляр до площини симетрії містить на однакових відстанях по обидва боки від неї еквівалентні точки. Число площин симетрії у кристалічному многограннику – від однієї до дев'яти (крім восьми).

Центр симетрії або інверсії – це уявна точка всередині фігури, яка характеризується тим, що кожна пряма, проведена через неї, містить по обидва боки на рівних віддальх еквівалентні точки.

Існує таке *правило: при наявності центра інверсії кожній грані відповідає друга грань, рівна і паралельна (обернено-паралельна) першій.*

Поворотною віссю симетрії називають уявну пряму лінію, при обертанні навколо якої фігура суміщається сама з собою.

Щоб охарактеризувати ту чи іншу вісь, необхідно встановити величину *найменшого кута повороту*, при якому відбувається самосуміщення фігури. Такий кут називається *елементарним кутом повороту α* .

Елементарний кут повороту будь-якої осі симетрії міститься в 360° (в куті 2π) ціле число разів.

$$\alpha = \frac{360^\circ}{n}$$

Порядок осі симетрії – число суміщень n , що відбуваються при повороті фігури на 360° навколо даної осі. Отже, порядок осі показує, скільки разів елементарний кут міститься в 360° .

У кристалічних многогранниках існують поворотні осі першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків, які позначаються відповідно L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 . Осей п'ятого, сьомого і вищих порядків у кристалічних многогранниках не існує, бо правильними п'яти- і семикутниками заповнити простір без проміжків неможливо. Осі першого порядку ($\alpha=360^\circ$) є у всіх фігурах у необмеженій кількості і у кристалографії до уваги не приймаються. Елементарні кути повороту осей мають такі значення:

$n = 2$	$\alpha = 180^\circ$
$n = 3$	$\alpha = 120^\circ$
$n = 4$	$\alpha = 90^\circ$
$n = 6$	$\alpha = 60^\circ$

Осі третього, четвертого і шостого порядків називають осями вищих порядків. Якщо така вісь у многограннику одна, то вона називається головною віссю.

Крім поворотних осей існують інверсійні та дзеркально-поворотні осі симетрії.

Інверсійна вісь симетрії – це результат сумісної дії двох операцій симетрії: повороту навколо відповідної осі та відбиття в центрі симетрії або в уявному центрі симетрії.

Дзеркально-поворотна вісь – сукупність повороту на елементарний кут з наступним відбиттям у перпендикулярній до осі симетрії площині.

Інверсійні та дзеркально-поворотні осі симетрії можна звести до простих елементів симетрії:

<i>Інверсійна вісь</i>	<i>Дзеркально-поворотна</i>
$L_{\bar{1}} \equiv C$	Λ_2
$L_{\bar{2}} \equiv P$	Λ_1
$L_{\bar{3}} \equiv L_3 C$	Λ_6
$L_{\bar{4}} \equiv L_2$	Λ_4
$L_{\bar{6}} \equiv L_3 P$	Λ_3

Повна сукупність елементів симетрії кристалічного многогранника називається **формулою симетрії**.

Існують певні правила запису формули симетрії:

- 1) осі найвищого порядку, вказуючи їх кількість;
- 2) осі нижчих порядків з вказанням кількості цих осей;
- 3) кількість площин симетрії;
- 4) центр інверсії.

Наприклад, формула симетрії гексаедра (куба): $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

Способи позначення елементів симетрії

Елементи симетрії	Символіка		
	Браве	Шенфліса	міжнародна
Площина	P	σ	m
Центр	C	i	$\bar{1}$
Вісь	L_n , $n = 2, 3, 4, 6$	C_n , $n = 2, 3, 4, 6$	3, 4, 6
Інверсійна вісь	$L_{\bar{n}}$, $n = 3, 4, 6$	$C_{\bar{n}}$, $n = 3, 4, 6$	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Дзеркально-поворотна вісь	$\Lambda_{\bar{n}}$, $n = 3, 4, 6$	S_n , $n = 3, 4, 6$	–

Існує ряд теорем, які дозволяють строго математично вивести всі можливі сукупності елементів симетрії. Доведено, що взаємодія двох елементів симетрії зумовлює появу принаймні ще одного елемента.

Теорема 1. Взаємодія двох площин, що перетинаються під кутом λ , зумовлює появу по лінії перетину осі n -го порядку з елементарним кутом повороту $\alpha=2\lambda$:

$$P_1 + P_2 (\angle \lambda) \rightarrow L_n, n = \frac{360^\circ}{2\lambda}$$

Обернена теорема 1. Якщо вздовж осі n -го порядку проходить площина симетрії, то всього є n таких площин:

$$L_n + P (\Pi) \rightarrow nP$$

Теорема Ейлера. Дві осі, що перетинаються в одній точці, дають рівнодіючу третю вісь, що проходить через цю точку.

Теорема 2. Взаємодія двох осей 2-го порядку, які перетинаються під кутом λ , зумовлює появу у точці перетину перпендикулярної до них осі з елементарним кутом $\alpha = 2\lambda$:

$$L_2 + L_2 (\angle \lambda) \rightarrow L_n, n = \frac{360^\circ}{2\lambda}$$

Обернена теорема 2. Якщо вісь n -го порядку перетинається з віссю 2-го порядку, то всього буде n осей 2-го порядку:

$$L_n + L_2 \rightarrow nL_2$$

Теорема 3. Взаємодія осі 2-го порядку L_2 і площини P (тобто Λ_1), що перетинаються під кутом λ , зумовлює появу дзеркально-поворотної осі з елементарним кутом $\alpha = 2\lambda$ або відповідної їй інверсійної осі:

$$L_2 + P (\angle \lambda) \rightarrow \Lambda_n, n = \frac{360^\circ}{2\lambda}$$

Обернена теорема 3. Якщо вздовж дзеркально-поворотної осі з елементарним кутом α проходить площина симетрії, то під кутом $\lambda=\alpha/2$ до неї проходить вісь 2-го порядку:

$$\Lambda_n + P (\Pi) \rightarrow L_2, \quad L_2 + P (2\lambda)$$

Окремий випадок теореми 3. Взаємодія осі парного порядку і перпендикулярної до неї площини P ($\lambda=90^\circ$) зумовлює появу центра інверсії:

$$L_2 + P (\perp) \rightarrow C \quad (C \equiv \Lambda_2)$$

Наслідок теореми 3. При наявності центра інверсії число площин дорівнює числу осей парного порядку.

Наприклад, формула симетрії куба: $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. За наслідком теореми 3, $9P=3L_4 + 6L_2$.

ЛЕКЦІЯ № 2

Види симетрії кристалічних многогранників

План

1. Одиничний напрям.
2. Вивід видів симетрії з одиничними напрямками.
3. Вивід видів симетрії без одиничних напрямів.
4. Розподіл видів симетрії по категоріям та сингоніям.

Сформульовані раніше теореми складання елементів симетрії кристалічних многогранників обмежують кількість можливих сукупностей елементів симетрії, приводячи лише до строго визначених комбінацій. Застосування теоретичних положень дозволяє математично точно вивести усі такі сукупності (види симетрії).

Щоб дати уявлення про принципи такого виводу, спочатку доцільно ввести поняття **одиничного напрямку**.

Єдиний напрям у кристалі, що не повторюється, називається **одиничним**. Переважно ними є поворотні чи інверсійні осі симетрії.

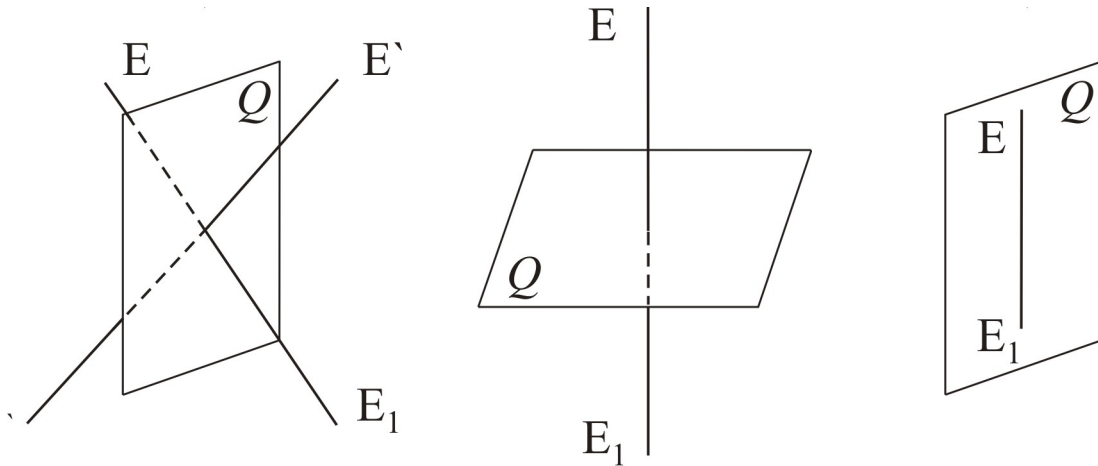
Як повинен орієнтуватись одиничний напрям відносно елементів симетрії для того, щоб він залишався одиничним?

1) Почнемо з центра симетрії. Для одиничного напрямку EE_1 центр інверсії може розміщуватись по середині відрізка. Тоді, відбившись у центрі симетрії, відрізок EE_1 суміститься сам з собою.



Отже, присутності одиничних напрямів не перешкоджає центр симетрії, розміщений в середині фігури.

2) Площина симетрії може розміщуватись відносно даного напрямку або косо, або перпендикулярно, або вздовж нього.

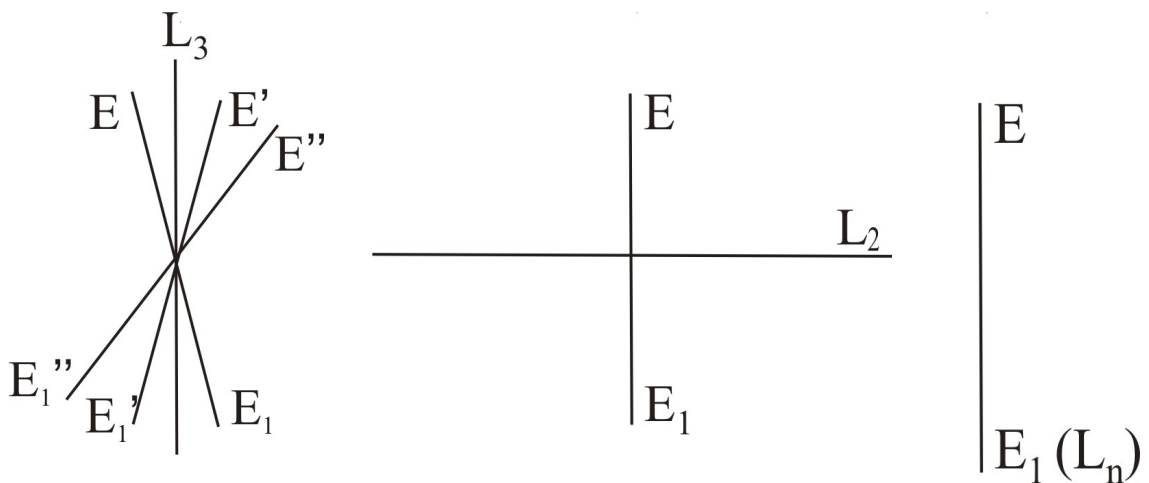


Відбившись у косо розміщеній площині, даний напрям дає симетрично-рівний собі. У випадку площини, нормальної до відрізка EE_1 , один кінець його, відбившись у площині, збігається з другим кінцем, тобто напрямок повністю суміститься сам з собою. Коли площина збігається з напрямом, він збігається зі своїм відбитком.

Отже, наявності одиничних напрямів не перешкоджають площини симетрії, розміщені перпендикулярно до них чи паралельно їм.

3) Вісь симетрії може розміщуватись відносно даного напрямку або косо, або перпендикулярно, або вздовж нього.

Навколо осі n -го порядку все розмножується n разів, тому косо взятий одиничний напрям повториться навколо L_n n разів.



Якщо вісь орієнтована перпендикулярно до одиничного напрямку, то така ж ситуація, як і у попередньому випадку. Виняток становить вісь 2-го порядку, адже при повороті на 180° одиничний напрям суміститься сам з собою.

Коли ж одиничний напрям збігається з віссю L_n , то він не утворює симетрично-рівних.

Отже, наявності одиничних напрямів не перешкоджають перпендикулярні до них подвійні осі симетрії або осі симетрії будь-яких порядків, що суміщаються з ними.

У 1830 р. Гассель, а в 1867 р. російський академік А.В. Гадолін виводять математичним шляхом 32 види симетрії.

Видом симетрії (точкова група симетрії) називається повна сукупність елементів симетрії кристалічного многогранника.

Відповідно до наявності чи відсутності у кристалах одиничних напрямів вивід видів симетрії поділяється на дві частини.

А. Види симетрії, що містять одиничні напрями.

Приймемо одиничний напрям EE_1 за вихідний і будемо додавати до нього елементи симетрії з дозволеною орієнтацією.

1) Суміщаємо одиничний напрям з віссю симетрії будь-якого порядку.

Одержані види – **примітивний** ступінь (додаток А).

2) Додаємо **центр симетрії** C .

Одержимо: L_1C, L_2C, L_3C, L_4C і L_6C .

Згідно **окремого випадку теореми 3**, наявність осі парного порядку і центра симетрії призводить до появи площини симетрії, перпендикулярної до площини. Тому,

$$\begin{aligned}L_1C &\rightarrow C \\L_2C &\rightarrow L_2PC \\L_4C &\rightarrow L_4PC \\L_6C &\rightarrow L_6PC.\end{aligned}$$

Одержані види називаються **центральними**.

(Деякий сумнів викликає вид симетрії L_3C , який складається з двох елементів симетрії, що суперечить сказаному раніше. Але тут у прихованому вигляді присутня інверсійна вісь 3-го порядку, яка збігається з L_3 , а тому, зазвичай, не пишеться.)

3) До вихідного напрямку додаємо площину симетрії, паралельну йому.

За оберненою теоремою 1, якщо вздовж осі симетрії n -го порядку проходить площина, то всього є n таких площин.

У результаті одержуємо нову серію видів симетрії – **планальних**:

$$\begin{aligned}L_1 + P &\rightarrow P \\L_2 + P &\rightarrow L_22P \\L_3 + P &\rightarrow L_33P \\L_4 + P &\rightarrow L_44P \\L_6 + P &\rightarrow L_66P.\end{aligned}$$

4) Перпендикулярно до вихідного напрямку додаємо вісь 2-го порядку.

За оберненою теоремою 2, взаємодія L_n і нормальної до неї L_2 призводить до утворення n осей 2-го порядку.

$$\begin{aligned}L_1 + L_2 &\rightarrow L_2 \\L_2 + L_2 &\rightarrow L_22L_2 \rightarrow 3L_2 \\L_3 + L_2 &\rightarrow L_33L_2\end{aligned}$$

$$L_4 + L_2 \rightarrow L_4 4L_2$$

$$L_6 + L_2 \rightarrow L_6 6L_2.$$

П'ять нових видів симетрії називаються *аксіальними*.

5) До вихідного одиничного напрямку приєднуємо можливі комбінації елементів симетрії, а саме $- + L_2 (\perp) + P (\Pi)$.

Тоді, *згідно обернених теорем 1, 2, окремого випадку та наслідку теореми 3,*

$$L_1 + L_2 + P \rightarrow L_2 PC$$

$$L_2 + L_2 + P \rightarrow 3L_2 3PC$$

$$L_3 + L_2 + P \rightarrow L_3 3L_2 3PC$$

$$L_4 + L_2 + P \rightarrow L_4 4L_2 5PC$$

$$L_6 + L_2 + P \rightarrow L_6 6L_2 7PC.$$

$(L_n n L_2 n PC, \text{ якщо } n=1, 3; \text{ якщо } n=2, 4, 6, \text{ то } (n+1)P)$

Ці нові види симетрії називаються *планаксіальними*.

6) Одиничний напрям суміщаємо з єдиною інверсійною віссю симетрії.

Одержані види називають *інверсійно-примітивними*.

7) До вихідного одиничного напрямку, який суміщений з інверсійною вздовж нього, та перпендикулярну L_2 . *Згідно обернених теорем 1, 2:*

$$L^{\bar{4}}(L_2) + L_2(\perp) + P(\Pi) \rightarrow L^{\bar{4}} 2L_2 2P$$

$$L^{\bar{6}}(\equiv L_3 P) + L_2(\perp) + P(\Pi) \rightarrow L^{\bar{6}} 3L_2 4P$$

$$L^{\bar{3}}(\equiv L_3 C) + L_2(\perp) + P(\Pi) \rightarrow L^{\bar{3}} 3L_2 3PC$$

Одержимо види симетрії, які називаються *інверсійно-планальними*.

У результаті ми одержали 27 видів симетрії.

Б. Види симетрії без одиничних напрямів.

Якщо у кристалі немає одиничних напрямів, то для кожного виводяться симетрично-рівні. Тому будь-яка вісь симетрії повторюється декілька разів. Математично доведено, що сукупність осей симетрії відповідає таким комбінаціям, які зустрічаються у правильних многогранниках, так званих платонових тілах. До них належать: *правильний тетраедр, гексаедр (куб), октаедр, додекаедр та ікосаедр*. Останні два відкидаємо, оскільки у них присутні осі 5-го порядку.

Тетраедр: $4L_3 3L_2$;

Куб і октаедр: $3L_4 4L_3 6L_2$.

1) Сукупність осей тетраедра приймають за *примітивний* ступінь видів симетрії.

2) Щоб одержати центральний ступінь, додаємо центр симетрії. За *наслідком теореми 3*, з'явиться $3P$.

$$4L_3 3L_2 3PC.$$

3) Щоб одержати *планальний* ступінь, вздовж 4-х осей 3-го порядку проводимо площину симетрії. *За оберненою теоремою 1*, для кожної L_3 існує 3 площини. Разом з тим, кожна з них одночасно проходить через дві L_3 . Тому буде не 12, а лише 6 площин:

4L₃3L₂6P

4) *Аксіальний* вид симетрії виводиться за допомогою додавання до 4-х осей L₃ перпендикулярних до них осей 2-го порядку. Навколо L₃ подвійні осі повторюються тричі, причому кожна одночасно перпендикулярна до двох L₃. (3L₂ примітивного ступеня переходить в 3L₄). Таким чином ми отримуємо комплекс осей симетрії куба.

3L₄4L₃6L₂

5) Приєднуючи до останнього виду симетрії центр С, одержимо (за наслідком теореми 3) *планаксіальний* ступінь видів симетрії:

3L₄4L₃6L₂9PC

Переглядаючи таблицю видів симетрії (*Додаток А*), можна звернути увагу на те, що кожен горизонтальний рядок містить ті чи інші однакові елементи симетрії. Так, усі 5 видів симетрії останнього рядку мають 4L₃, попереднього –L₆, наступного – L₄, далі – L₃, у третьому завжди є кілька L₂ чи P, у другому зустрічається по одній L₂ чи P, і, нарешті, у першому осі та площини відсутні.

Як бачимо, кожен горизонтальний рядок є групою видів симетрії, які містять один або кілька одноіменних елементів симетрії. Така сукупність видів симетрії називається *сингонією* (“подібнокутність”).

32 види симетрії поділяють на *сім сингоній*, або кристалографічних систем та *три категорії*:

- нижчу, що мають три або більше одиничних напрямів. Немає осей порядку вище двох.

- середню, що мають одиничну вісь вищого порядку (3, 4, 6 -го).

- вищу, без одиничних напрямів; мають декілька осей вищого порядку.

До *нижчої* категорії належать три сингонії:

– *триклинна* – всі напрями одиничні, елементи симетрії відсутні або є лише центр С;

– *моноклінна* – багато одиничних напрямів; з елементів симетрії присутні або одна площина P, або одна вісь другого порядку L₂, або ще і центр симетрії C → L₂PC;

– *ромбічна* – є три одиничні напрями; належать види симетрії, у яких елементи симетрії подвоєні чи потроєні.

Середня категорія включає три сингонії:

– *тригональну (або ромбоедричну)* – з одиничним напрямом збігається єдина L₃ або L₃[–];

– *тетрагональну* – з одиничним напрямом збігається єдина L₄ або L₄[–].

– *гексагональну* – з одиничним напрямом збігається єдина L₆ або L₆[–].

Вища категорія об'єднує види симетрії, які належать до *кубічної* сингонії; не містять одиничних напрямів, серед елементів симетрії обов'язково є 4L₃.

Кристалічні многогранники однієї сингонії мають визначену форму елементарного паралелепіпеда, що задається шістьма величинами: кутами між гранями α , β , γ та параметрами a , b , c по осях x , y , z відповідно (таблиця 2).

Таблиця 2

**Параметри елементарних паралелепіпедів
кристалів різних сингоній**

Сингонія	Кути	Параметри a, b, c
Триклінна	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Моноклінна	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Ромбічна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Тетрагональна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Тригональна (Ромбоедрична)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Гексагональна (Тригональна)	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Кубічна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$

ЛЕКЦІЯ № 3

Кристалографічні проєкції

План

1. Стереографічні проєкції елементів симетрії
2. Гномостереографічна проєкція граней кристалічного многогранника
3. Установка кристалів

У XVIII столітті під час систематичних досліджень добре огранених кристалів виявили, що одна і та ж речовина існує в природі у вигляді кристалів різної форми. Грані цих кристалів розвинуті неоднаково, але кути між відповідними гранями (ребрами) стали в усіх кристалах незалежно від їхньої форми. Цей факт Роме де Ліль відобразив у 1783 році у законі сталості двогранних кутів – найважливішому законі геометричної кристалографії. Є.С. Федоров запропонував графічні методи зображення та розрахунку кутових співвідношень між елементами кристалу. Ці методи базувались на проєкціях кристалу. Їх розвинув та закінчив російський кристалограф Ю.В. Вульф.

Дослідження структури та внутрішньої симетрії кристалів рентгенівськими методами показали, що проєкційні зображення кристалів корисні не лише під час розв'язання задач геометричної кристалографії, але й у рентгеноструктурному аналізі, наприклад, визначення орієнтації монокристалів або визначення текстури в полікристалах.

Для побудови кристалографічних проєкцій використовують не сам кристал, а його комплекси, зокрема, **полярний комплекс**, тобто сукупністю

ліній, перпендикулярних до граней кристалу, які проходять через одну точку в центрі комплексу. Якщо грань розміщена так, що нормаль до неї не проходить через центр комплексу, то нормаль (чи грань) слід перенести паралельно самій собі, що не порушує кутові співвідношення.

Широке застосування мають графічні методи обробки, які дають можливість перейти від просторового, тривимірного зображення кристалів до проекції їх на площину. Залежно від способу проектування, одержують:

- сферичну та гномосферичну проекції – при проектуванні на поверхню сфери;
- гномонічну – при проектуванні на площину, дотичну до північного полюсу сфери;
- стереографічну та гностереографічну проекції – при проектуванні на екваторіальну площину.

Для зображення на плоскому рисунку просторового розташування елементів симетрії кристалічного многогранника зручно користуватися **стереографічною проекцією** (від грецького “σθερεος” – просторовий).

Одержання стереографічної проекції деякого напрямку OA показано на рис. 1.

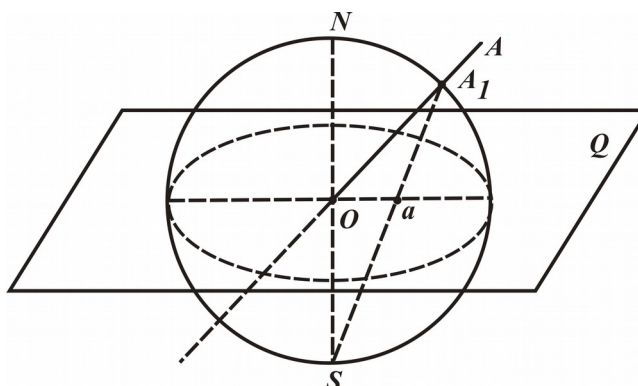


Рис. 1. Побудова стереографічної проекції напрямку OA.

Таким чином, *стереографічні проекції напрямів зображаються точками*.

Як відомо, усі елементи симетрії проходять через центр ваги. Вихід осей симетрії в північну півкулю проектується як напрямки.

Для осей різних порядків використовують такі позначення (рис. 2):

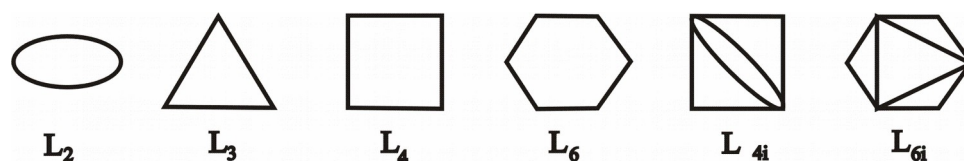


Рис. 2. Позначення осей симетрії.

Проекція вертикальної осі лежатиме в центрі кола проекції. Горизонтальні осі, які збігаються з площиною рисунка, зображаються

двома виходами на колі проєкцій, з'єднаними діаметром (рис. 3а). Похилі осі проєктуються в середину кола, але не в центр (рис. 3б).

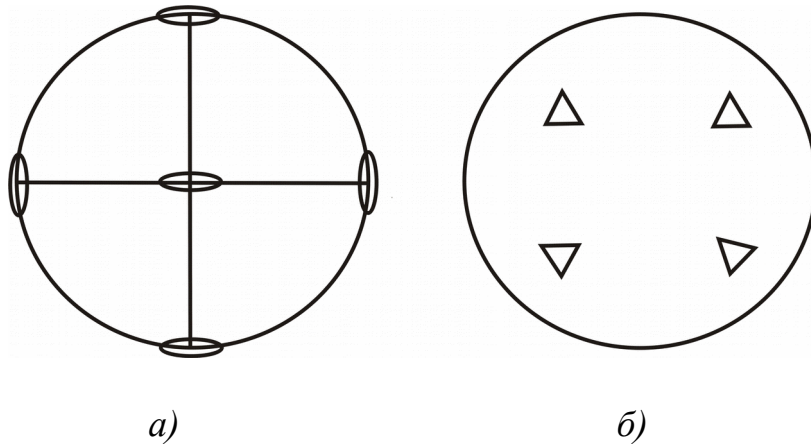


Рис. 3. Проекції осей симетрії: а) дві взаємно перпендикулярні горизонтальні осі L_2 і одна вертикальна вісь L_2 ; б) чотири похилі осі L_3 .

Центр інверсії зображують літерою C в центрі кола проєкції.

Площини симетрії зображуються як стереографічні проєкції сліду їх перетину з сферою проєкцій. Проекція горизонтальної площини співпадає з "екватором" і зображається колом. Проекція вертикальної – діаметром; проєкція похилої – дугою (рис. 4).

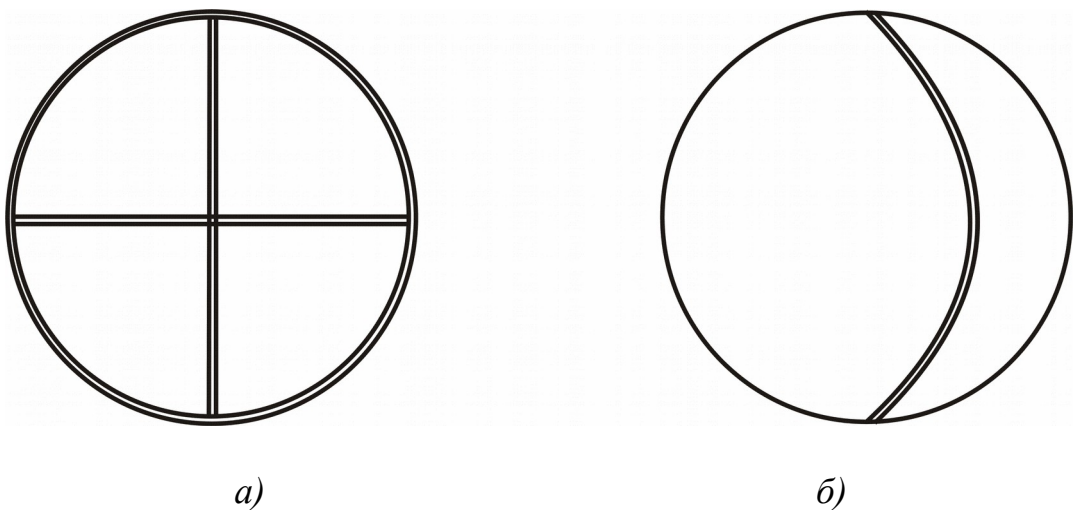


Рис. 4. Стереографічні проєкції площин симетрії: а) проєкція горизонтальної площини симетрії та двох вертикальних; б) проєкція похилої площини симетрії.

Для зображення граней кристала користуються гномостереографічними проєкціями (гномостереографія – від грецького "γνώμων" – перпендикуляр).

Гномостереографічна проекція грані кристалічного многогранника – це стереографічна проекція перпендикуляра до грані, опущеного з центра проекцій, тобто це точка.

Знаходження проекції грані аналогічне до знаходження проекції напрямків:

- проекції вертикальних граней зображуватимуться на колі;
- горизонтальних – в центрі кола;
- похилих – в середині кола.

Зауваження. Чим крутіший нахил грані (тобто чим менший кут між гранню і віссю проекцій), тим ближче до кола проекцій розміститься точка, що проектується. Навпаки, чим більш полого грань (тобто чим більший вказаний кут), тим ближче до центра круга проекцій розміститься відповідна точка.

Гномостереографічні проекції верхніх граней зображують кружечками, а нижніх – хрестиками.

На рисунку 5 зображено стереографічну проекцію елементів симетрії та гномостереографічну проекцію граней октаедра, формула симетрії якого $3L_44L_36L_29PC$.

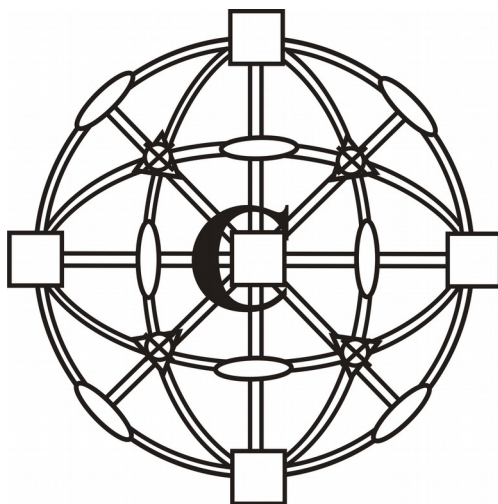


Рис. 5. Стереографічна проекція елементів симетрії та гномостереографічна проекція граней октаедра.

Під терміном “**установка кристалів**” слід розуміти правила вибору координатних осей і одиничної грані в кристалах різних сингоній (таблиця 3).

Установка кристалів проводиться відповідно до їх симетрії.

За координатні осі завжди вибираються реальні або гіпотетичні (можливі) ребра кристалу; нормалі до площини симетрії (у випадку відсутності або недостатньої кількості осей) і, зокрема, при наявності – осі симетрії.

Таблиця 3

Установка кристалів різних сингоній

<i>Сингонія</i>	<i>Вибір координатних осей</i>	<i>Координатні кути і одиничні параметри</i>	<i>Одинична грань</i>
<i>Кубічна</i>	$3L_4$ чи $3L_2$ (взаємноперпендикулярні)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$	грань октаедра чи тетраедра
<i>Тетрагональна</i>	L_4 чи L_4^- – за вісь Z; за X, Y – перпендикулярні $2L_2$ чи нормалі до P, чи ребра	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	грань піраміди, дипіраміди чи тетраедра
<i>Гексагональна і тригональна</i>	За вісь Z – L_6 , L_6^- , L_3 чи L_3^- ; за X, Y, U – $3L_2$ чи нормалі до P, чи ребра, розміщені під 60° одна до одної	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	грань піраміди, дипіраміди чи ромбоедра
<i>Ромбоедрична</i>	Три ребра ромбоедра чи піраміди, що перетинаються на осі L_3	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	грань пінакоїда чи моноедра
<i>Ромбічна</i>	$3L_2$, або L_2 – за Z, нормалі до P – за X, Y	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	грань піраміди, дипіраміди чи тетраедра
<i>Моноклінна</i>	Єдина L_2 чи нормаль до P – за Y; X, Z – ребра кристалу (або L_2 чи нормаль до P – Z)	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	грань ромбічної призми або дієдра
<i>Триклінна</i>	Три ребра	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	довільна грань

ЛЕКЦІЯ № 4

Форми кристалічних многогранників

План

1. Проста форма та комбінація простих форм кристалічних многогранників.
2. Прості форми нижчої категорії.
3. Прості форми середньої категорії.
4. Прості форми вищої категорії.
5. Правильні системи точок у точкових групах симетрії.

Визначаючи елементи симетрії кристалічних многогранників, можна помітити, що нерідко зовсім відмінні на вигляд фігури належать до одного і того ж виду симетрії. Наприклад, куб і октаедр. $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. Можна

навести безліч таких прикладів, тому що видів симетрії – 32, а різних кристалічних многогранників – дуже багато. Тому при описі кристалів не досить обмежуватись лише елементами симетрії, а потрібно брати до уваги і їх зовнішній вигляд.

Габітус – зовнішня огранка кристалу. За зовнішньою огранкою кристали поділяють на дві групи.

Простою формою називається сукупність однакових граней, зв'язаних між собою елементами симетрії. Цю сукупність можна одержати шляхом розмноження однієї грані в елементах симетрії.

Комбінацією називається сукупність двох або більше простих форм. Не всі грані комбінації зв'язуються одними і тими ж елементами симетрії, вони різні за формою, величиною та іншими ознаками. При підрахунку простих форм у комбінації треба знайти кількість видів граней, які складають даний многогранник. Грані одного виду, зв'язані елементами симетрії належать до однієї простої форми. Звичайно кількість простих форм у комбінації рівна кількості видів граней.

Прості форми поділяють на *закриті* і *відкриті*. У випадку *закритих* простих форм грані останньої обмежують частину простору з усіх боків, тобто одна проста форма утворює замкнений многогранник. Наприклад, куб, октаедр, тетраедр, біпіраміда. Якщо проста форма не замикає простір, то це *відкрита* проста форма. Відкриті прості форми зустрічаються лише в комбінаціях. Наприклад, призма, піраміда, моноедр, пінакоїд.

Прості форми можуть бути *загальними* і *окремими* в залежності до розміщення вихідної грані відносно елементів симетрії. Проста форма, грані якої розміщені *косо* відносно всіх осей і площин симетрії, називається *загальною* простою формою. Проста форма називається *окремою* в тому випадку, коли її грані розміщені *паралельно* чи *перпендикулярно* до елементів симетрії.

У кристалах *нижчої* категорії – триклінній, моноклінній і ромбічній сингоніях – зустрічається 7 типів простих форм: *моноедр, пінакоїд, діедр, ромбічна призма, ромбічна піраміда, ромбічна дипіраміда і ромбічний тетраедр* (додаток Б).

У кристалах *середньої* категорії – тригональній, тетрагональній, гексагональній сингоніях – зустрічається 25 власних простих форм. Серед них можна виділити серії

– *призм:* тригональна, дитригональна, тетрагональна, дитетрагональна, гексагональна, дигексагональна;

– *пірамід:* тригональна, дитригональна, тетрагональна, дитетрагональна, гексагональна, дигексагональна;

– *дипірамід:* тригональна, дитригональна, тетрагональна, дитетрагональна, гексагональна, дигексагональна;

– *трапезоєдрів:* тригональний, тетрагональний, гексагональний;

– *скаленоедрів:* тригональний і тетрагональний.

Крім цих простих форм у кристалах тригональної сингонії зустрічається така проста форма як *ромбоєдр*, а в тетрагональних кристалах – *тетрагональний тетраєдр*.

У кубічній сингонії нараховується 15 власних простих форм (закритих). Жодна з раніше відомих форм сюди не переходить.

В основу номенклатури простих форм кубічної сингонії покладені, з одного боку, кількість граней, а з другого – декілька форм, з яких, шляхом їх ускладнення, одержують інші.

До таких вихідних (найпростіших) форм належать:

1.) *тетраєдр* (кубічний) – чотири грані у вигляді рівносторонніх (правильних) трикутників;

2.) *гексаєдр* (куб) – шість граней у формі квадратів;

3.) *октаєдр* – вісім граней у формі правильних трикутників.

Кожну грань розмножуємо. Потроївши грані тетраєдра, одержуємо 12-тигранник – тритетраєдр. Тритетраєдрів може бути кілька, а саме з трикутними, чотирикутними і п'ятикутними гранями. Відповідно перед назвою тритетраєдра необхідно вказати форму кожної з отриманих граней. Тому:

4.) *тригонтритетраєдр*;

5.) *тетрагонтритетраєдр*;

6.) *пентагонтритетраєдр*.

Якщо замість однієї грані, з'являється шість, то така фігура називається

7.) *гексатетраєдр* (24 грані у вигляді трикутників).

Ті ж самі по формі грані можуть бути і у октаєдрів (24 грані):

8.) *тригонтриоктаєдр*;

9.) *тетрагонтриоктаєдр*;

10.) *пентагонтриоктаєдр*;

11.) *гексоктаєдр* (проста форма з найбільшою кількістю граней – 48).

З гексаєдра (куба) одержується лише одна похідна форма, що являє собою почетверений куб:

12.) *тетрагексаєдр*.

Тут на кожній грані куба з'являється чотиригранна піраміда, тому інколи називають “пірамідальним кубом”.

Остання серія простих форм кубічної сингонії – 3 додекаєдра (додека – по-грецьки 12, додекаєдр – 12-гранник):

13.) *ромбододекаєдр* – форма грані ромб.

14.) *пентагондодекаєдр* – 12 граней у формі п'ятикутників.

15.) *дидододекаєдр* – 24 грані у вигляді неправильних чотирикутників – утворюється подвоєнням граней пентагондодекаєдра.

Знаючи симетрію кристалу і задане положення одного атома, можна вивести симетрично рівні йому атоми, що матимуть аналогічні хімічні, або зумовлюватимуть певні фізичні властивості кристалу.

Геометрично рівні фігури можуть бути фізично різними. При переході від ідеальних до реальних кристалів з'являється цілий ряд морфологічних особливостей (штриховка граней, контури ямок розчинення і бугорків росту і т. д.). Зокрема, в кристалографії розрізняють 5 різних кубів з неоднаковою симетрією граней (з'являється різна штриховка), хоча з геометричної точки зору це є один єдиний куб. І хоча геометрично вони однакові, проте у фізично різних граней може бути різна атомна будова, фізичні властивості і т. д. Такі ж відмінності встановлено і для інших геометрично однакових фігур. Тому загальне число фізично різних простих форм становить 146 (Бокій), а з врахуванням енантіоморфних форм – 193.

Всі вище згадані прості форми можуть бути виведені строго математичним шляхом для 32 видів симетрії.

Розглянемо вивід можливих простих форм на прикладі планаксіального виду ромбічної сингонії. Елементи симетрії $3L_23PC$ зобразимо за допомогою стереографічної проекції (рис. 6).

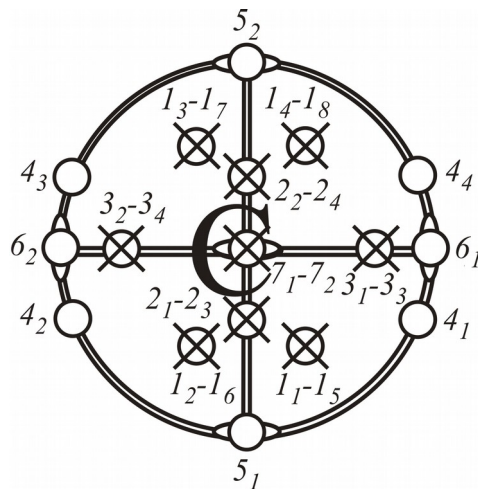


Рис. 6. Стереографічна проекція планаксіального виду симетрії ромбічної сингонії та можливі прості форми

У більшості випадків стереографічна проекція точкової групи ділиться елементами симетрії на трикутники, якщо ж точкова група містить лише один елемент симетрії, то вона ділиться на півкола. Можливі позиції точки, що відповідає нормалі до грані, у трикутнику: всередині (точка 1), на ребрах, тобто площинах симетрії (точки 2, 3, 4), та у вершинах, тобто на виходах осей L_2 (точки 5, 6, 7). У випадку 1_1 , задана грань, відбившись у вертикальних площинах, дасть грані $1_2, 1_3, 1_4$. Нарешті, чотири верхні грані, відбившись у горизонтальній площині, дадуть чотири нижні грані ($1_5 - 1_8$). Одержана таким чином проста форма – ромбічна дипіраміда.

У випадках 2, 3, 4 – з кожної грані одержується чотири грані ромбічної призми.

У випадках 5, 6, 7, задана грань, відбившись у паралельній їй площині чи центрі симетрії, дасть паралельну другу грань. Цьому відповідає проста форма – пінакоїд.

Таким чином, для даного виду симетрії виведено три прості форми:

-ромбічна дипіраміда,

-ромбічна призма,

-пінакоїд.

При виведенні простих форм грані кристалу ми замінили точками.

Система точок, що виводиться за допомогою елементів симетрії з однієї вихідної, називається **правильною системою точок**.

Кількість точок, що виводяться елементами симетрії з однієї заданої, називається **кратністю точки** і позначається буквою **n**.

Точка, яка не лежить на жодному з елементів симетрії, називається **точкою загального положення**. Кратність точки загального положення максимальна.

Точка, що лежить на перетині кількох елементів симетрії, займає **спеціальне положення** (вона має найменшу кратність).

ЛЕКЦІЯ № 5

Поняття про кристалічну ґратку

План

1. Атомний ряд, плоска сітка, просторова ґратка.
2. Правила вибору елементарної комірки Браве.
3. 14 типів елементарної комірки Браве.
4. Формульна одиниця.
5. Базис елементарної комірки.

Як відомо, кристалічний стан речовини характеризується трьохмірною періодичністю розташування структурних одиниць. **Кристалічна структура** – це реальне конкретне розташування частинок даної кристалічної речовини в просторі.

З уявлень про однорідність кристалу, трьохмірну періодичність у розташуванні матеріальних частинок, що його складають, виник абстрактний геометричний образ – нескінчена **просторова ґратка**. Отже, **просторова ґратка** – це геометричний образ, спосіб зображення трьохмірної періодичності повторення в просторі структурних одиниць. Для її побудови достатньо задати в просторі чотири точки так, щоб на одній прямій не було більше двох з них, а на площині – не більше трьох. Решта точок, які називаються **вузлами ґратки**, отримують шляхом паралельних переносів (трансляцій) в трьох некопланарних напрямках. Інакше кажучи, просторова ґратка є сукупність всіх трансляцій – **трансляційна група** або **група переносів**.

Сукупність вузлів, розташованих на прямій, що з'єднують два будь-яких вузла ґратки, називають **вузловим рядом** (рис. 7а); а відстань між двома найближчими вузлами ряду – **параметром ряду, параметром трансляції** чи **періодом ідентичності**. Площина, утворена трьома довільними вузлами, які не лежать на одній прямій, – **вузлова сітка**; елементарний паралелограм, побудований вузлами сітки, називається **петлею** (рис. 7б). Паралелепіеди, утворені вузлами ґратки, називаються **комірками ґратки** (рис. 7в). Якщо вузли розміщуються лише в вершинах комірки, то вона є **примітивною**.

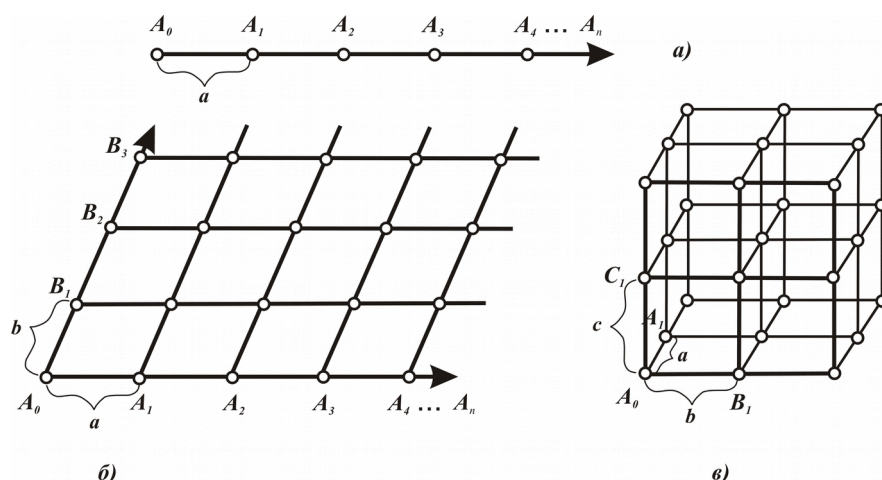


Рис. 7. Просторова ґратка: а) вузловий ряд; б) плоска сітка; в) просторова ґратка.

Французький вчений Огюст Браве у 1848 –1855 р.р. показав, що для трьохвимірного простору існує 14 елементарних комірок. Пізніше їх назвали комірками Браве.

Щоб вибрати комірку Браве, яка б найбільш повно відображала всі особливості даної ґратки, потрібно дотримуватись наступних правил:

- 1.) симетрія комірки повинна відповідати симетрії ґратки в цілому;
- 2.) кількість прямих кутів і рівних ребер повинна бути максимальною;
- 3.) об'єм комірки повинен бути мінімальним.

Існує 4 основних типи комірок Браве (рис. 8):

- примітивна (**P**), у якій вузли елементарної комірки розміщуються у вершинах паралелепіеда;
- об'ємноцентрована (**I**), у якій вузли комірки розміщуються як у вершинах паралелепіеда, так і в середині комірки;
- базоцентрована (**C**), у якій вузли комірки розміщуються як у вершинах паралелепіеда, так і в центрі двох паралельних граней;
- гранецентрована (**F**), у якій вузли комірки розміщуються як у вершинах паралелепіеда, так і в центрі всіх граней.

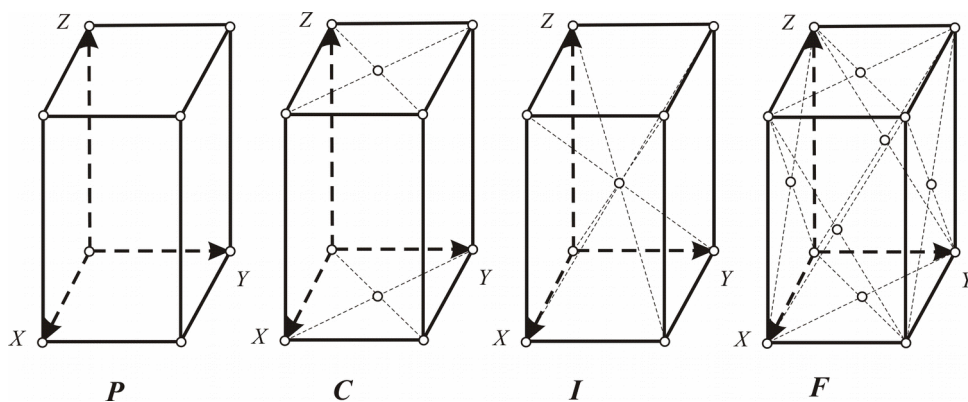


Рис. 8. Елементарні паралелепіеди Браве.

Як відомо, кожній з семи сингоній відповідає своя форма елементарного паралелепіеда, який характеризується шістьма параметрами: кутами α , β , γ та параметрами рядів a , b , c . Виходячи з можливих трансляцій та правил вибору комірки Браве, для семи сингоній існує 14 типів комірок Браве (таблиця 4, додаток В).

Таблиця 4

Розподіл 14 комірок Браве за сингоніями

<i>Сингонія</i>	<i>Тип комірки</i>			
Триклінна	<i>P</i>	–	–	–
Моноклінна	<i>P</i>	<i>C(A)</i>	–	–
Ромбічна	<i>P</i>	<i>C(A,B)</i>	<i>I</i>	<i>F</i>
Тригональна	<i>P (R)</i>	–	–	–
Тетрагональна	<i>P</i>	–	<i>I</i>	–
Гексагональна	<i>P (H)</i>	–	–	–
Кубічна	<i>P</i>	–	<i>I</i>	<i>F</i>

Формульна одиниця – це умовна чи реальна формула речовини, яка відображає якісне та кількісне співвідношення структурних одиниць кристалу і відповідає її емпіричній формулі. Структурними одиницями можуть бути молекули, атоми, йони, радикали і т.д.

Для підрахунку числа формульних одиниць (Z), що припадають на елементарну комірку, потрібно встановити, яка частка вузла належить даній комірці. Вона є різною і залежить від розміщення вузла у ній.

Частка вузла, що припадає на елементарну комірку, розміщеного у вершині становить $1/8$, на ребрі – $1/4$, на грані – $1/2$, всередині – 1.

Прийнявши один з вузлів просторової ґратки за початок координат (переважно у вершині елементарної комірки), тобто за вузол з координатами $[000]$, можна знайти всі інші вузли ґратки за допомогою **трансляційної групи**, тобто сукупності основних трансляцій.

Сукупність координат вузлів елементарної комірки називається **базисом комірки**. Всю кристалічну структуру можна одержати, якщо повторювати вузли базису сукупністю трансляцій комірки Браве. При цьому початок координат вибирається у вершині комірки і координати вузлів виражаються в частках елементарних трансляцій a , b , c (табл. 5).

Щоб виділити у структурі елементарну комірку Браве, потрібно:

- знайти 3 основні не компланарні трансляції a , b , c , причому кожна повинна починатись та закінчуватись однаковим вузлом;
- перевірити, чи можна на цих трансляціях побудувати комірку, яка відповідатиме правилам вибору комірки Браве;
- переконатись, чи всі частинки структури можна отримати за допомогою такого вибору трансляцій.

Таблиця 5

Характеристика комірок Браве

<i>Тип комірки</i>	<i>Основні трансляції</i>	<i>Базис</i>	<i>Кількість вузлів</i>
<i>P</i>	a, b, c	000	1
<i>I</i>	$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
<i>F</i>	$a, b, c, \frac{a+b}{2}, \frac{a+c}{2}, \frac{b+c}{2}$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
<i>A</i>	$a, b, c, \frac{b+c}{2}$	$000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
<i>B</i>	$a, b, c, \frac{a+c}{2}$	$000, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
<i>C</i>	$a, b, c, \frac{a+b}{2}$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

ЛЕКЦІЯ № 6

Елементи симетрії кристалічного простору. Просторові групи симетрії

План

1. Площини ковзного відбиття.
2. Гвинтові осі симетрії.
3. Просторові групи симетрії.
4. Правильні системи точок.

Закони симетрії, якими ми описували кристалічні многогранники, поширюється не лише на зовнішню форму кристалів, але й на внутрішню будову.

У 1890 р. ще до перших визначень структури кристалів прямими методами, Євграфом Степановичем Федоровим були виведені строго математичним шляхом всі можливі комбінації елементів симетрії в просторовій ґратці. Є.С. Федоров і А. Шенфліс довели, що таких просторових груп симетрії може бути 230. Цей вивід став основою сучасної кристалохімії – теорією атомної структури кристалів.

Вивчення внутрішньої симетрії кристалів значно складніше, ніж вивчення зовнішньої симетрії. Це зумовлено, перш за все тим, що зростає різноманітність елементів симетрії, а також слід врахувати нескінченну кількість тотожних елементів симетрії: паралельно кожній площині чи осі симетрії є нескінченна кількість таких самих площин і осей, а відповідно, і центрів симетрії.

Крім вже нам відомих елементів симетрії, які характеризують зовнішню форму кристалічних многогранників, у кристалічному просторі з'являються ще нові.

Найважливішими з них є *трансляція*, тобто паралельний перенос. Поєднання трансляції з площинами і осями симетрії дає ще два нових елементи симетрії – *площини ковзного відбиття і гвинтові осі симетрії*. Елементи симетрії що включають в себе перенос, називаються *елементами симетричності*.

1. Площини ковзного відбиття

Площина ковзного відбиття являє собою сукупність площини симетрії і паралельно їй переносу, які діють не окремо, а разом. На рис. 8 зображено площини дзеркального відбиття *m* та площину ковзного відбиття *a*.

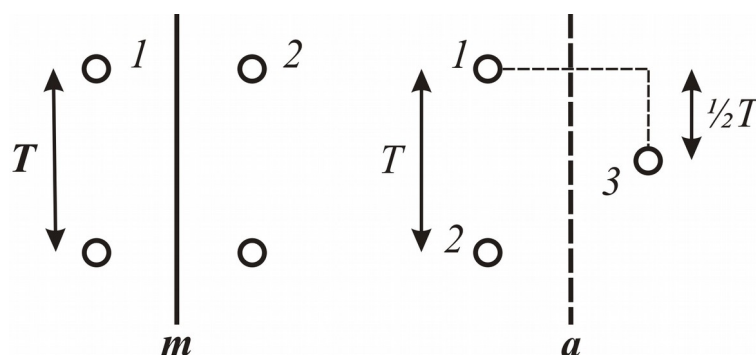


Рис. 8. Площина дзеркального відбиття *m* та площина ковзного відбиття *a*.

Щоб сумістити атом 1 з атомом 2 достатньо атом 1 відбити в площині *m*. Для того, щоб сумістити його з атомом 3 за допомогою площини ковзного відбиття *a*, необхідно не лише відбити його в цій площині, але й перенести паралельно їй на половину трансляції.

Позначення площин ковзного відбиття *a*, *b* або *c* відповідає переносу вздовж осі OX, OY чи OZ.

Крім площини ковзного відбиття *a*, *b*, *c*, існують ще так звані *клиноплощини (n)*. Напрямок ковзання цієї площини – діагональ паралелограма, побудованого на трансляціях, що лежать в цій площині і дорівнює 1/2 довжини діагоналі. Цю площину можна спостерігати в об'ємноцентрованій комірці Браве (α -Fe). Атоми у вершинах комірки знаходяться в площині рисунка; а атом у центрі – знаходиться над площиною рисунка на відстані $c/2$, тобто на 1/2 трансляції вздовж осі Z.

Атом у вершині комірки можна сумістити з атомом в центрі, якщо здійснити одночасно відбиття в площині n , нормальній до площини рисунка, і ковзання в цій площині на величину трансляції $\frac{a+c}{2}$ або $\frac{c+a}{2}$ (рис. 9).

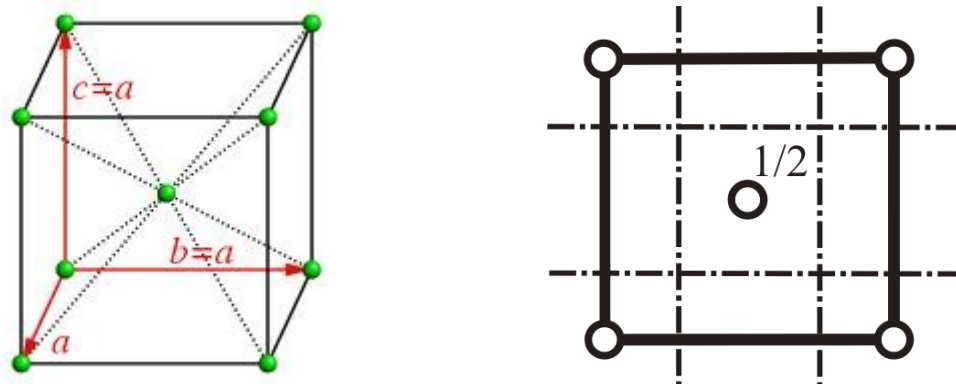


Рис. 9. Елементарна комірка α -Fe та проекція її на площину.

Площини ковзного відбиття типу d або, як їх ще називають "алмазні", властиві лише для гранецентрованих ґраток Браве, наприклад, для структури алмазу. Компоненти ковзання площини d спрямовані вздовж площин діагоналі елементарного паралелограма, а величина переносу складає $1/4$ довжини діагоналі:

$$\frac{a+c}{2}; \frac{c+a}{2}; \frac{a+c}{2} \text{ (рис. 10).}$$

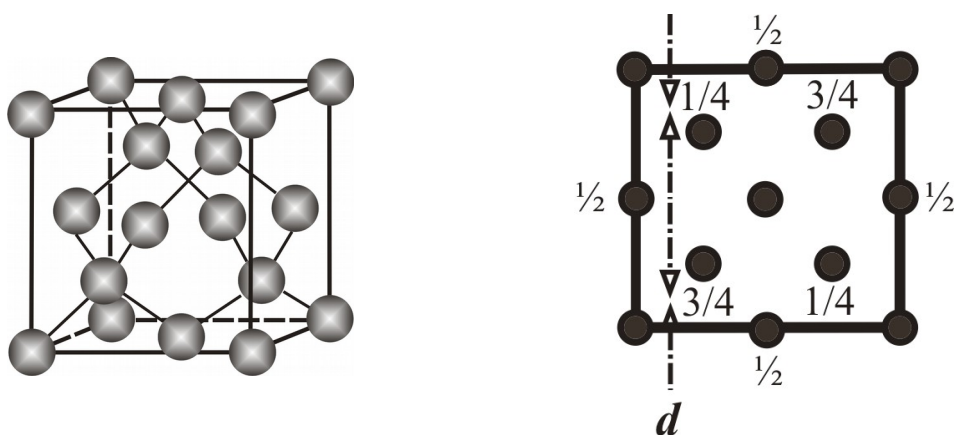


Рис. 10. Елементарна комірка алмазу та її проекція на площину XOY .

Елементарна комірка алмазу – це гранецентрована кубічна комірка, всередині якої є ще чотири атоми, – два на висоті $1/4$ і два на висоті $3/4$, причому висота вимірюється в частках параметра комірки по осі c . Атоми розміщуються в центрах октантів, на які можна умовно розбити комірку, провівши площини через середини граней паралельно координатним осям.

- m - дзеркальна площина
- a, b - площини ковзного відбиття з переносом на $1/2t$ вздовж осі OX, OY
- c - площина ковзного відбиття з переносом на $1/2t$ вздовж осі OZ
- - - - - n - клиноплощина з переносом на $1/2$ діагоналі
- - - - - d - площина алмазного типу з переносом на $1/4$ діагоналі

2. Гвинтові осі симетрії

Поворотні осі симетрії в структурі можуть такими залишатися або ж ставати гвинтовими, що включають в себе перенос.

Отже, **гвинтовою віссю симетрії** називається сукупність поворотної осі симетрії і паралельного їй переносу, що діють одночасно.

Гвинтові осі у кристалах аналогічно простим поворотним можуть бути тільки 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків. Вони можуть бути правими і лівими. Праві гвинтові осі зв'язані з поворотом за годинниковою стрілкою, ліві – проти годинникової стрілки.

Гвинтова вісь позначається двома цифрами, наприклад, 4_1 . Велика цифра означає порядок осі. Частка від ділення цифри, що стоїть в індексі (1), на велику (4), тобто $1/4$, дає величину переносу вздовж напрямку осі, виражену через елементарну трансляцію.

Гвинтову вісь симетрії також можна зустріти в структурі алмазу. Наприклад, атом в центрі грані може бути суміщений сам з собою, якщо його повертати навколо осі 4-го порядку і одночасно пересувати вздовж осі, як по гвинту, на $1/4$ періоду трансляції. Відповідно одержимо його на висотах $0, 1/4, 2/4, 3/4$ періоду трансляції. Це гвинтова вісь 4_1 .

Дія гвинтової осі 2_1 полягає у повороті на 180° і одночасному переносі на $0,5$ трансляції вздовж напрямку осі. Для гвинтової осі 2-го порядку праві і ліві повороти приводять до одного результату, тобто не має різниці у лівому і правому обертанні, інакше кажучи, вісь 2_1 нейтральна (рис. 11).

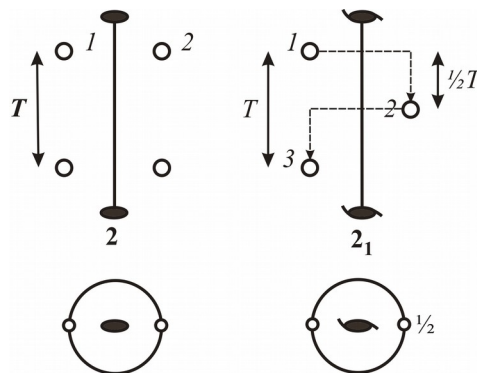


Рис. 11. Поворотна вісь 2-го порядку та гвинтова вісь 2_1 .

Зверніть увагу, що вісь 2_1 легко прийняти за площину ковзного відбиття, але у випадку осі предмет повертається іншою стороною.

Дія гвинтових осей третього порядку полягає у повороті на 120° і переносі $t/3$ для осі 3_1 або на $2t/3$ для осі 3_2 . Вони можуть бути ліво- і правоповоротні. Ліва вісь 3_2 еквівалентна правій 3_1 і навпаки (рис. 12).

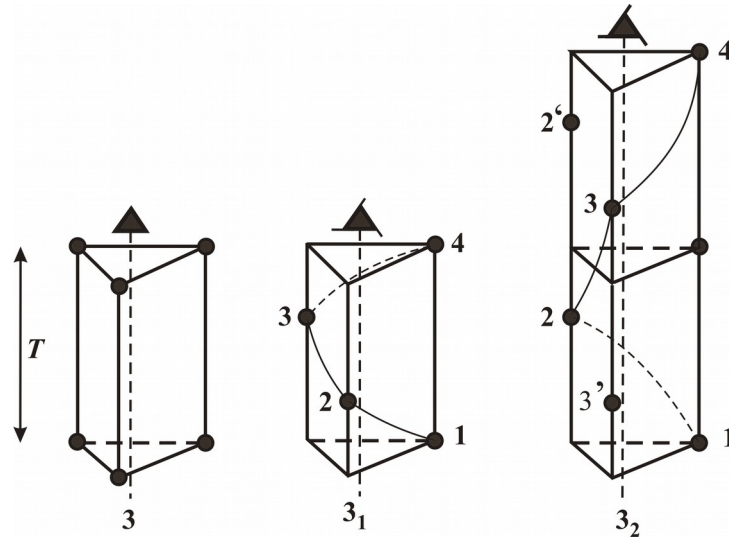


Рис. 12. Поворотна вісь 3-го порядку та гвинтові осі 3_1 та 3_2 .

Дія четвертої гвинтової осі, очевидно, можливі трансляції $t/4$, $2t/4$, $3t/4$. Права вісь 4_1 еквівалентна лівій 4_3 , так само як ліва 4_1 – правій 4_3 , а вісь 4_2 є нейтральна. Вона відповідає простій поворотній осі 2 (але не навпаки, рис. 13).

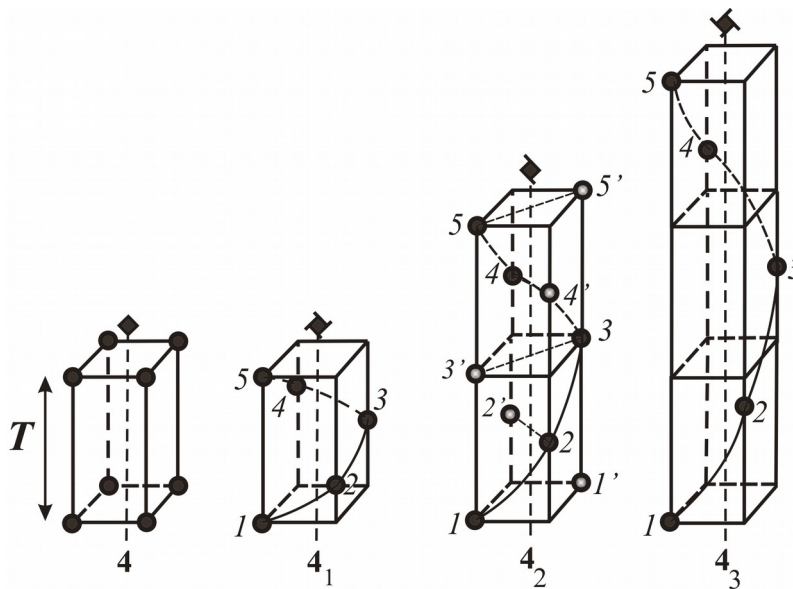


Рис. 13. Поворотна вісь 4-го порядку та гвинтові осі 4_1 , 4_2 , 4_3 .

Для гвинтових осей 6-го порядку маємо наступні трансляції: $t/6$, $2t/6$, $3t/6$, $4t/6$, $5t/6$, відповідно праві та ліві.

Ліва вісь b_1 рівнозначна правій b_5 і навпаки, так само як ліва b_2 правій b_4 і навпаки. Гвинтова вісь b_3 є нейтральною, а також одночасно відповідає поворотній 3-го порядку (але не навпаки). Осі ж b_2 і b_4 є одночасно і поворотними осями 2-го порядку.

Еквівалентність правих і лівих гвинтових осей дає можливість при розгляді структури користуватись лише одними з них, правими чи лівими.

Гвинтова вісь 1 еквівалентна трансляції.

Підсумовуючи, бачимо, що в кристалічних структурах можливі такі елементи симетрії:

1, $\bar{1}$ (C), 2, $\bar{2}$ (m), 3, $\bar{3}$, 4, $\bar{4}$, 6, $\bar{6}$ = 10 – (переходять з кристалічних многогранників) + 14 комірок Браве + 5 площин ковзного відбиття (a, b, c, n, d) + 11 гвинтових осей + 1 трансляція = 41 елемент симетрії кристалічного простору.

Раніше ми говорили, що складання двох елементів симетрії скінченних фігур завжди породжує третій елемент симетрії. Повний набір елементів симетрії скінченної фігури складає точкову групу симетрії чи клас симетрії.

При складанні елементів симетрії нескінченних фігур, так само як і у кристалічних многогранниках, два елементи симетрії (породжуючі) призводять до появи третього елементу симетрії, так званого “породженого” або “вставленого”. Повний набір елементів симетрії структури складає просторову чи Федорівську групу симетрії. Всього існує 230 пр. гр. симетрії. Вони виводяться на основі теорем про додавання елементів симетрії структур.

3. Просторові групи симетрії

Просторовою групою симетрії називається сукупність всіх можливих елементів симетрії кристалічної структури.

Для позначення просторових груп використовують міжнародну символіку або символіку Шенфліса.

Міжнародні (інтернаціональні) символи пр. гр. складені так, що по символу за допомогою теорем складання елементів симетрії можна наочно уявити всю сукупність елементів симетрії цієї групи. В символі просторової групи пишуться лише “**породжуючі**” елементи симетрії.

В міжнародному символі пр. гр. на I-му місці завжди стоїть буква, яка означає тип ґратки Браве; далі – породжуючі елементи симетрії, кожен на певному місці. Порушення порядку запису змінює зміст символу.

Якщо в одному напрямку є і площини дзеркального відбиття, і площини ковзного відбиття, то в символ записується площина ковзного відбиття. Якщо в одному напрямку є і площини, і осі, то в символі вказується площина. Якщо на якійсь із позицій немає елемента симетрії, то пишуть цифру 1.

Правила запису міжнародних символів просторових груп зведені в таблиці 6.

ПСТ характеризуються *варіантністю* ступінь свободи точки. Якщо її координати фіксовані (положення в центрі симетрії, чи на площині m , чи на поворотній осі симетрії, чи їх перетині), вузол не може мігрувати по комірці при переході від структури до структури. Наприклад, 000 чи $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ тощо. Така позиція називається *нонваріантною* чи *безпараметричною* (і структура також). Зазвичай це окрема ПСТ.

Позиція з однією нефіксованою координатою моноваріантна, з двома біваріантна *параметрична*. Це стосується загальної ПСТ.

Кратністю правильної системи точок називається число точок в елементарній комірці, симетрично еквівалентних одна одній, тобто воно вказує на кількість атомів, що можна розмістити в елементарній комірці. Кратність точок аналогічна числу граней простої форми. Кратність загальної системи завжди вища, ніж кратність окремої системи точок. ПСТ позначаються двома символами (так звані символи Вікофа) цифрою, що вказує на її кратність, та маленькою буквою латинського алфавіту.

У Міжнародному довіднику "Міжнародні таблиці з структурної кристалографії" ("International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1-3, Birmingham, 1952, 1959, 1962, 1969") для кожної просторової групи зображені елементи симетрії і правильні системи точок, а також дані координати еквівалентних точок (*Додаток В*).

ЛЕКЦІЯ № 7

Поняття про найщільніші упаковки

План

1. Типи найщільніших упаковок куль однакового розміру.
2. Тетраедричні та октаедричні пустоти.
3. Коефіцієнт заповнення простору.
4. Позначення щільних упаковок символами АВС та Вікофа-Ягодзінського.
5. Політипія.

Для стійкості кристалічної структури необхідне виконання умови мінімуму потенціальної енергії. При даній температурі у речовини в твердій фазі рівень вільності енергії є найнижчий в порівнянні з рідкою та газоподібною фазами. Одним з факторів, які зменшують потенціальну енергію, є максимальне зближення структурних одиниць, тобто їх щільна упаковка.

Тенденція до утворення найщільнішої упаковки властива всім типам кристалічних структур, але найсильніше вона проявляється у металічних та іонних структурах, де зв'язки є ненаправлені, атоми чи іони можна вважати жорсткими кулями.

Існує два типи найщільніших упаковок куль однакового розміру: двошарова та тришарова упаковки (рис. 14).

У *двошаровій ... АВАВ АВ ...*, яка відповідає гексагональній найщільнішій упаковці (*ГНУ*), кулі парного шару знаходяться над кулями парного шару, а кулі непарного — над кулями непарного.

У *тришаровій найщільнішій упаковці ... АВСАВСАВС ...* кулі розміщуються по вузлам гранецентрованої кубічної ґратки (*ГЦК*).

Кожна куля оточена 12-ма кулями: 6-ма в тій же площині, 3-ма зверху і 3-ма знизу, тобто координаційне число становить 12. Координаційними многогранниками є: для ГЦК — кубооктаедр, для ГНУ — гексагональний аналог кубооктаедру.

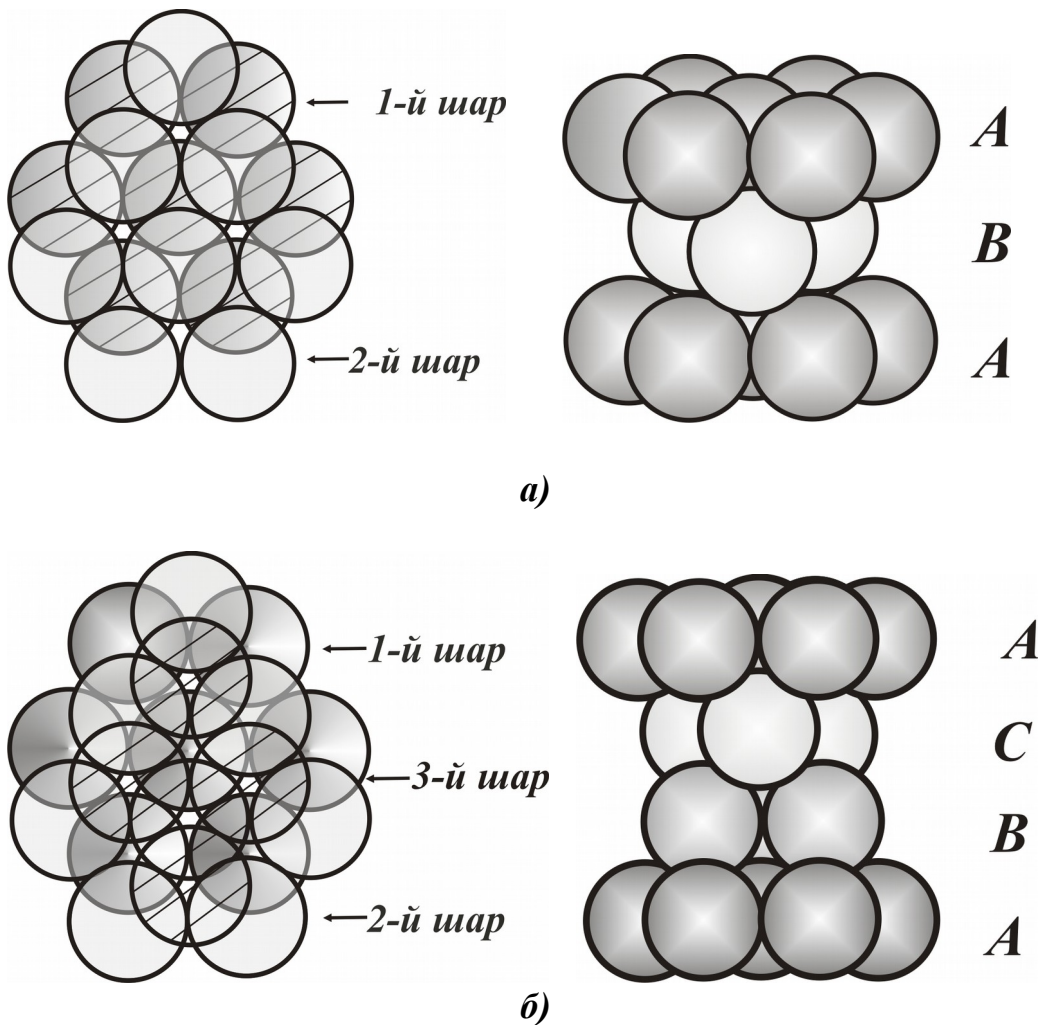


Рис. 14. Найщільніші упаковки: двошарова (а) і тришарова (б).

У найщільніших упаковках утворюються пустоти двох типів, які відрізняються координаційним оточенням (рис. 15):

1) над пустотою I-го шару знаходиться куля II-го шару (або пустота другого шару над кулю I-го). В обох випадках пустота оточена 4-ма кульками, центри яких утворюють правильний тетраедр. Такі пустоти називаються *тетраедричними Т*.

2) пустота II-го шару знаходиться над пустотою першого шару: пустота оточена 6-ма кулями, які розміщені у вершинах октаедра. Такі пустоти називаються **октаедричними O**.

Правило: На n куль найщільнішої упаковки припадає всього n **октаедричних** і $2n$ **тетраедричних** пустот.

Розміри пустот між кулями характеризуються радіусом кулі, яку можна в них розмістити. Якщо прийняти радіус основної кулі за 1, то радіус куль, які можна розмістити в пустотах **O** – 0,41; в пустотах **T** – 0,22.

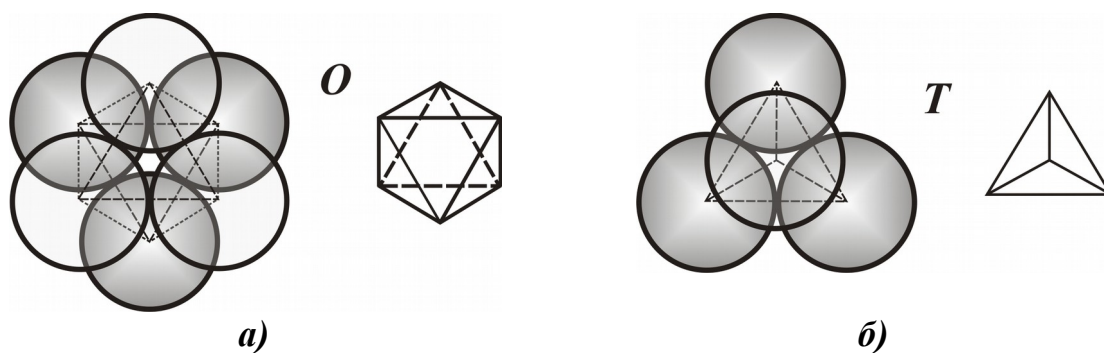


Рис. 15. Типи пустот у найщільніших упаковках: октаедрична (а) і тетраедрична (б).

Найщільніші упаковки характеризуються коефіцієнтом щільності (компактності), тобто це співвідношення:

$$K = \frac{V_{\text{куль}}}{V_{(\text{куль}+\text{пустот})}} * 100\%$$

У обох упаковках коефіцієнт щільності (тобто зайнятість простору) $K = 74,05\%$, тобто кулі займають $\frac{3}{4}$ об'єму.

Крім вищерозглянутих НУ є ще кілька ЩУ, коефіцієнт щільності яких трошки менший.

1) *Проста кубічна (ПКУ)*, має просторову симетрію $Pm\bar{3}m$. Вважаючи об'єм кулі $V=(4/3)\pi r^3$ і знаючи, що комірка з періодом a містить один атом, і що $a=2r$, коефіцієнт зайнятості простору в такій структурі: $K=(4/3\pi r^3)/8r^3=0,52$ чи 52%. Координація атомів у структурі октаедрична, пустоти мають кубічне оточення ($KЧ=8$), радіус пустоти становить $0,73r$ атома. Всі пустоти ізометричні. *Число атомів у комірці = числу пустот.*

2) *Об'ємноцентрована кубічна (ОЦК)* немає ізометричних пустот. $a=4r/\sqrt{3}$. $K=68,1\%$. $KЧ$ (ат.)=8, $KЧ$ (пуст.)=4 і 6.

3) *Проста гексагональна (ПГУ)*, як і кубічна, має тільки ізометричні пустоти. Радіус пустоти рівний $0,53r$ атома. Координація атомів: 8 – гексагональна біпіраміда, координація атомів по пустотам – 12 – гексагональна призма. Кількість пустот вдвічі більша кількості атомів. $K=60,5\%$.

Чотирьохшарова: ... ABCBABCBA ...
П'ятишарова: ... ABCABABCBA ...

З ростом числа шарів збільшується і кількість варіантів кожної n -шарової упаковки. Наприклад, 4-х, 5-ти шарових є по одній; 6-ти шарових — 2; 7-ми — 3; і т.д.

Для позначення щільних упаковок користуються символами АВС або Вікофа-Ягодзінського.

Шар, що розміщується між двома шарами, що повторюються, як в гексагональній упаковці, позначають буквою “ z ”.

Шар, що розміщується між двома шарами, що не повторюють один одного (різні), як у кубічній, — “ k ”.

$$\begin{aligned}
 n = 2 & \dots ABABAB \dots \\
 & \dots zzzzzz \dots \\
 n = 3 & \dots ABCABCABC \dots \\
 & \dots kkkkkkkkkk \dots \\
 n = 4 & \dots ABCBACBACB \dots \\
 & \dots kzkkzkkzkkz \dots \\
 & \text{або} \dots ABACABACABAC \dots \\
 & \dots zkzkzkzkzk \dots
 \end{aligned}$$

Політинія (чи **політинізм**) — явище, характерне для деяких щільно упакованих і шаруватих структур.

Політини — це структури, побудовані з одних і тих же шарів з різною послідовністю їх чергування.

Параметри комірки у політипів у площині шару є незмінними, а в напрямі, перпендикулярному до шарів, — відрізняються, але завжди є кратними відстані між найближчими шарами.

Відмінність політипів проявляється в деяких їх властивостях, особливо оптичних. Найбільше політипів знайдено для карборунду SiC (> 50 політипних модифікацій), для ZnS > 10; зустрічаються для графіту, кристалів CdJ₂, PbJ₂, SnS₂, а також для інших речовин з шаруватою структурою.

Для позначення політипів зазвичай використовують символи Л. С. Рамделла, в яких цифрою вказується число шарів в елементарній комірці, а наступною за цифрою буквою — тип комірки (**C** — кубічна, **Q** — тетрагональна, **H** — гексагональна, **O** — ромбічна, **M** — моноклінна, **TC** — триклінна, **R** — ромбоєдрична, **T** — тригональна).

Наприклад, відомі політипні модифікації 2H і 3R молибденіту (MoS₂); 2H, 4H, 3R вюрциту (ZnS) та 6H, 8H, 10H, 9R, 12R, 15R для його штучних модифікацій.

ЛЕКЦІЯ № 8

Фактори, які визначають структуру кристалів

План

1. Визначення іонних і атомних радіусів.
2. Поляризація іонів.
3. Координаційне число та координаційний многогранник.

4. Межі стійкості структур з різними к.ч.
5. Фактори, що визначають структуру кристалів (правила).

Після того, як були визначені структури деяких простих речовин і бінарних сполук, виникло питання про визначення розмірів атомів. Метод РСА дозволяє досить точно визначити міжатомні відстані, але не дає даних про розміри окремих атомів чи іонів. Вимірюючи міжплощинні відстані (з рівняння Вульфа–Брегга $n\lambda=2d\sin\theta$), можна одержати суму радіусів катіона r_a і r_x . Так, наприклад, відстань $\text{Na–Cl} = 2,81\text{Å}$. Яка частина припадає на частку r_{Na} , а яка на r_{Cl} — сказати неможливо. Можна лише передбачити, що розмір аніона, в загальному, більший за розмір катіона. Крім того, очевидно, що при переході від одного елемента до другого в середині однієї підгрупи Періодичної системи елементів буде лише мати місце збільшення розмірів іонів із збільшенням атомного номера.

Визначити розміри радіусів аніонів можна таким чином. Якщо взяти речовини з малими катіонами і великими аніонами, то можна вважати, що міжплощинні відстані кристалів будуть зумовлені лише розмірами аніонів. Маленькі ж катіони будуть розміщуватись в пустотах між аніонами. Це буде мати місце тоді, коли аніони торкаються один одного.

Порівнюючи міжатомні відстані оксидів, сульфідів та селенідів магнію та мангану (усі – стр. тип NaCl , таблиця 7), Ланде (1920 р.) зробив висновок про поступове послаблення у цих рядах впливу розмірів катіонів на величину періоду комірки.

Таблиця 7

	d, Å		d, Å
Mg–O	2,10	Mn–O	2,24
Mg–S	2,60	Mn–S	2,59
MgSe	2,73	Mn–Se	2,73

Очевидно, у структурах селенідів упаковка іонів аніонна, а катіони знаходяться у пустотах. Тобто, у цих структурах міжатомні віддалі будуть визначатись лише розмірами іонів Se^{2-} . Звідси, радіус іона Se^{2-} :

$$r_x = 2,73 \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,92$$

Знаючи розміри хоч одного аніона, можна визначити радіуси інших. Для цього потрібно вибрати структури, в які входить відомий аніон і у яких міжатомні віддалі обумовлені сумою радіусів $r_a + r_x$.

Така робота була здійснена для більшості хімічних елементів В.М. Гольдшмідтом у 1926 р. Він використав не радіус Se , а радіуси іонів F^{-1} і O^{2-} .

Атомні радіуси металів можуть бути визначені безпосередньо, виходячи із даних рентгеноструктурного аналізу. Для цього достатньо поділити на двоє знайдену експериментальну міжатомну віддаль. Так, для Cu — 2,55, звідси радіус атома $\text{Cu} = 1,27$.

В наш час в літературі зустрічається декілька таблиць іонних радіусів. Пояснюється це головним чином тим, що в основу таблиці автори кладуть різні величини вихідних іонних радіусів.

Точні цифри кристалохімічних радіусів не мають фізичного змісту, тому що, як писав Л. Полінг, “функція розподілу електронів у іону не має певної межі. Тому не можна приписувати іону якийсь характерний для нього розмір. Уявний радіус залежить від того, про яку фізичну властивість йдеться мова...” Тому, **атомні радіуси у сполуках найкраще корелюють з відстанями від ядра до максимуму перекриття електронних густин сусідів-партнерів, а йонні – від ядра до мінімуму електронної густини вздовж лінії їх зв'язку.** Такі ефективні радіуси завжди залежать від координації у структурах. Як правило, у таблицях наводяться радіуси катіонів у стані октаедричної координації. При переході до к.ч. 8 чи 12 їхні радіуси відповідно зростають на 3 і 12%, а при зменшенні к.ч. до 4 – скорочуються на 6%.

У 1926-1934 р.р. Хаггінсом, Гольдшмідтом та Полінгом були запропоновані системи ковалентних тетраедричних радіусів для ковалентних сполук з тетраедричною координацією атомів типу алмазоподібних.

Радіуси йонів залежать від порядкового номера елемента і підкоряються наступним закономірностям:

1) **зростають** із ростом головного квантового числа **у групах** завдяки зростанню атомного об'єму (Li^+ 0.68; Na^+ 0.98; K^+ 1.33; Rb^+ 1.49; Cs^+ 1.65 Å);

2) **зменшуються по рядах** внаслідок збільшення заряду ядра і зменшення атомного об'єму (K^+ 1.33; Ca^{2+} 1.04; Sc^{3+} 0.83; Ti^{4+} 0.64; V^{5+} 0.40; Cr^{6+} 0.35 Å);

3) **із збільшенням заряду радіус катіона зменшується, а аніона – зростає** (Cr^{2+} 0.83; Cr^{3+} 0.64; Cr^{6+} 0.35 Å);

4) **перехідні елементи мають менші йонні радіуси, ніж відповідні елементи головних підгруп**, оскільки зовнішні d-електрони не можуть компенсувати ріст заряду ядра (K^+ 1.33; Rb^+ 1.49; Ca^{2+} 1.04; Sr^{2+} 1.20; Cu^+ 0.98; Ag^+ 1.13; Zn^{2+} 0.83; Cd^{2+} 0.99 Å)

Якщо іон знаходиться в електричному полі, то центри ваги протилежних електричних зарядів розійдуться, утворивши диполь, тобто іони поляризуються.

Взаємний вплив іонів з деформацією їх сферичної форми називається **поляризацією**, а здатність іонів деформувати сусідів називається **поляризуючою дією**.

Встановлені такі закономірності поляризації іонів (**правила Фаянса**):

1. При однакових зарядах **поляризованість аніонів зростає із ростом йонного радіусу.** (У великих аніонів зовнішні орбіти екрановані від позитивно зарядженого атомного ядра кількома повністю заселеними оболонками, тому вони досить легко поляризуються.)

2. **Поляризує дія катіона зростає з ростом його заряду та зменшенням його радіусу.** (Катіони, що мають малі розміри і великі заряди, характеризуються більшою поляризуючою здатністю, ніж аніони, але самі при цьому майже не поляризуються.)

3. **Чим більше наближується електронна оболонка атома до оболонки благородного газу, тим меншими є поляризаційні ефекти.** (При цьому катіони з оболонкою інертного газу (Cu^+ , Ag^+) є більш сильними поляризаторами, ніж їхні аналоги у головній підгрупі).

Атоми одного і того ж хімічного елемента в різних сполуках проявляють різну поляризованість в залежності від типу зв'язку.

В ізолюваній іонній молекулі поляризаційна дія носить односторонній характер і викликає утворення диполя і вкорочення відстані між центрами іонів.

У кристалічній ґратці необхідно враховувати одночасну дію на один іон кількох симетрично розташованих іонів. Тому утворення диполя в кристалі є необов'язковим, але обов'язковим є зменшення відстані між іонами, а також і зміна координаційного числа і типу структури. Прикладом може бути зміна типу структури в ряді галоїдних сполук Аргентуму.

Іон Ag^+ , який має $18e^-$ на зовнішньому енергетичному рівні, проявляє сильну поляризує дію, а іони галогенів поляризуються тим легше, чим більший їх радіус: в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ поляризованість зростає від F до I .

Таблиця 8

Сполука	$d(\text{Ag-X}), \text{Å}$	$\Sigma(r_{\text{Ag}}+r_{\text{X}}), \text{Å}$	Зменшення відстані, %	Тип структури
AgF	2.46	2.46	0	NaCl
AgCl	2.77	2.94	5.8	NaCl
AgBr	2.88	3.09	6.8	NaCl
AgI	2.99	3.33	10.3	ZnS (сфалерит)

У результаті сильної поляризації йоду структура типу NaCl , характерна для AgF , AgCl , AgBr , замінюється для AgI структурою типу сфалериту (ZnS) з одночасною зміною координаційного числа з 6 до 4 (таблиця 8).

Внаслідок поляризації змінюється не лише відстань між іонами, але й енергія ґратки. Вплив поляризації виявляється і на фізичних константах кристалу, які залежать від відносних зміщень частинок в структурі: константа пружності, діелектрична і парамагнітна проникність, п'єзоелектричні модулі.

Координаційним числом (КЧ) даного атома називається число найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) у кристалічній структурі.

Якщо центри цих найближчих атомів чи іонів уявно з'єднати між собою прямими лініями, то в загальному випадку одержиться

многогранник, який називається *координаційним многогранником*. Атом чи іон, для якого проводиться підрахунок координаційного числа, розміщується в центрі координаційного многогранника, по вершинах якого розміщені координовані атоми чи іони.

Йонний зв'язок по своїй природі є електростатичним. Він ненаправлений: протилежно заряджені йони притягуються між собою незалежно від їх відносних положень. Тому структури кристалів з чисто йонним зв'язком визначаються геометричними факторами, тобто відносним числом різних йонів і радіусами йонів.

Йонні структури є стійкими, коли кожен йон торкається лише до йонів протилежного знаку. Якщо розмір центрального атому зменшувати, то в момент, коли оточуючі його аніони будуть торкатись один одного, структура стане менш стійкою. Якщо змінити катіон на інший, ще меншого розміру, то останній буде здатним вільно переміщуватись в проміжку між аніонами. Таке положення створює нестійкість структури і може викликати зміну координаційного числа, тобто повне перегрупування йонів. Відбудеться це за рахунок того, що йон, розмір якого менший за розмір міжйонної порожнини, в якийсь момент часу наблизиться до двох аніонів і віддаляться від двох інших. В наступний момент один з найбільш віддалених аніонів наблизиться до катіону, відштовхнувши другий аніон. А це, в свою чергу, приведе до зміни координаційного числа (3 замість 4) і повного перегрупування йонів у структурі (рис. 16).

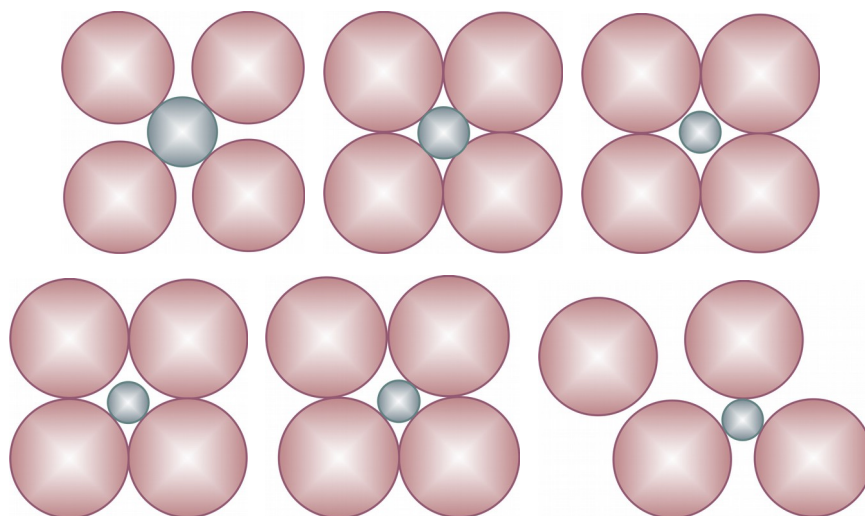


Рис. 16. Межі стійкості структури з різними КЧ.

Згідно з *правилом Магнуса – Гольдшмідта* геометричних меж стійкості структур з відповідними співвідношеннями ефективних йонних радіусів: *кожному способу взаємного розміщення сфер певного розміру відповідають межі співвідношень їхніх радіусів*.

Межі стійкості різних координаційних чисел легко обрахувати. Наприклад, для к.ч. = 6. Шість йонів, що оточують катіон, розміщуються у вершинах октаедра. Переріз октаедра через центри 4-х аніонів зображено на рис .17).

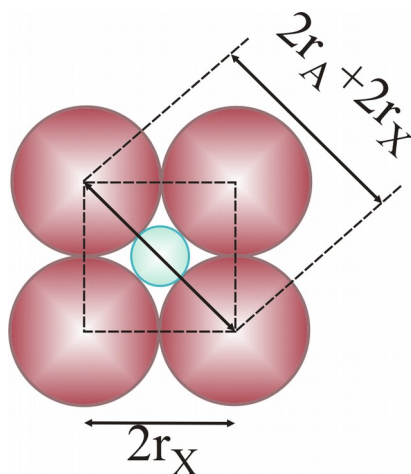


Рис. 17. Переріз октаедра через центри аніонів.

Діагональ квадрата дорівнює сумі $2r_x + 2r_a$

$$2(r_x + r_a) = 2r_x\sqrt{2},$$

$$r_a/r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

Це співвідношення є *нижньою межею стійкості* структур з к.ч. = 6.

Якщо радіус аніону буде меншим за радіус катіону, то межа r_a/r_x буде оберненою величиною до цього значення, тобто $1/0,41 = 2,41$.

Одночасно це відношення є *верхньою межею стійкості* структур з КЧ = 6. Проте в інтервалі співвідношень $r_a/r_x = 0,41 \div 2,41$ будуть знаходитись межі стійкості структур з КЧ = 8. Нижня межа визначається з рівняння:

$$2r_a + 2r_x = 2r_x\sqrt{3}$$

$$r_a/r_x = 0,73.$$

Верхня межа стійкості структур з КЧ = 8 визначається оберненою величиною $1/0,73 = 1,37$.

Такі розрахунки були здійснені для всіх можливих координаційних чисел і було виявлено, що вони лежать в таких межах:

КЧ = 3	0,15 – 6,45
КЧ. = 4	0,22 – 4,45
КЧ = 6	0,41 – 2,41
КЧ = 8	0,73 – 1,37

Таким чином, для реалізації структур в тому чи іншому структурному типі повинні задовільнятись певні співвідношення радіусів структурних одиниць.

Правило Гольдшмідта: структура кристалу визначається числом його структурних одиниць, співвідношенням їх розмірів, а також їх поляризаційними властивостями.

I-е правило Полінга доповнює правило Гольдшмідта: кожен катіон оточує себе аніонами по вершинах поліедрів, число яких, тобто КЧ, визначається співвідношенням їх радіусів, а міжатомні відстані – їх сумою.

II-е правило Полінга — **правило електростатичної валентності**: у стійкій йонній структурі валентність кожного аніона точно або наближено (до 1/6) дорівнює сумі валентних зусиль цього аніона з сусідніми з ними катіонами.

Валентним зусиллям називається відношення заряду катіона до його координаційного числа.

III-є правило Полінга: наявність у координаційній структурі спільних ребер і особливо граней для двох сусідніх координаційних катіонних поліедрів зменшує стійкість структури.

Якщо відстань r між центрами катіонних поліедрів, з'єднаних через вершини, прийняти за 1, то з'єднання через ребра або грані значно зменшує цю відстань. Їх частка при з'єднанні через ребра становить відповідно 0,71 та 0,58 для октаедрів; а у випадку тетраедрів — 0,58 та 0,31 (рис. 18).

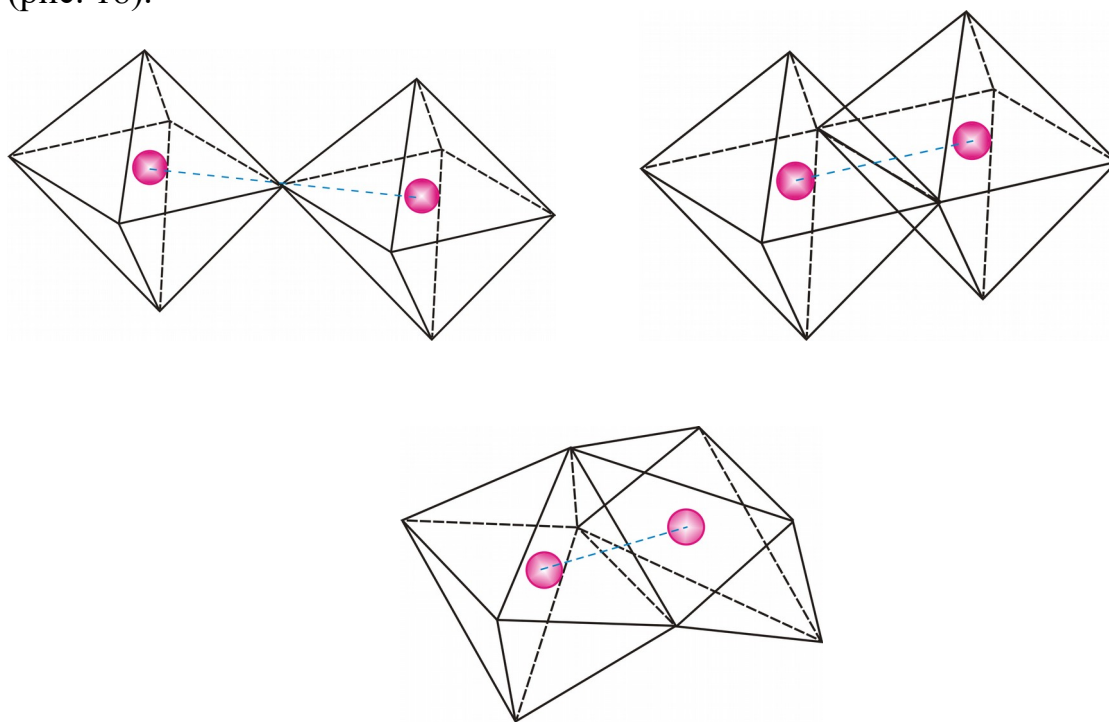


Рис. 18. До III-го правила Полінга.

Правило Юм-Розері стосується визначення координаційного числа атомів в кристалічних структурах неметалічних елементів

$$КЧ = 8 - N,$$

де N – номер групи Періодичної системи.

ЛЕКЦІЯ № 9-10

Класифікація структурних типів. Основні структурні типи

План

1. Структурний тип, ізотипність, ізоструктурність. Структурний клас.

2. Класифікація структурних типів.
3. Основні структурні типи речовин.

1. Структурний тип, ізоструктурність

Визначення **структурного типу** лише на перший погляд є тривіальним, насправді ж воно викликає немалі труднощі. Тому краще почати з поняття **ізоструктурності**, яке характеризує групу кристалічних речовин, які мають однакову просторову групу, в якій атомами зайняті одні і ті ж ПСТ з однаковими координатами. Н-д, NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe є ізоструктурні між собою і належать до структурного типу NaCl, $Fm\bar{3}m$ (B1). Таким чином, єдиною різницею кристалічних структур ізоструктурних речовин є різні значення параметрів елементарної комірки. З цієї точки зору **антиізоструктурними** є речовини, в кристалічних структурах яких одні і ті ж ПСТ зайняті протилежними за хімічними функціями сортами атомів. Так, ThO₂ і Li₂O мають структуру типу CaF₂, але в Li₂O атоми O займають ті ж позиції, що атоми Th (позиції Ca) і навпаки (Li→O). Тому структуру типу Li₂O називають антифлюоритом. Обидва приклади (NaCl і CaF₂) належать до кубічних структур, у яких атоми займають лише окремі позиції, які не мають ступенів вільності (тобто безпараметричні ПСТ). В таких випадках **ізоструктурність** співпадає з **ізотипністю**, тобто всі ізоструктурні речовини належать до одного структурного типу.

Складності при віднесенні кристалічних структур до одного структурного типу виникають при розгляді структур з однією чи кількома ступенями вільності, якими можуть бути координати атомних положень x , y , z , відношення осей елементарної комірки чи міжосьові кути. У таких структурах атомна координація може змінюватися або не змінюватися залежно від конкретних величин цих параметрів. Так, в структурі типу шпінелі MgAl₂O₄ ($Fd\bar{3}m$) атоми O займають положення з координатами uuu . В реальних структурах u змінюється від 0,36 до 0,40, що не призводить до зміни КЧ. Вони не змінюються і при таких структурних деформаціях, які приводять до пониження симетрії структури шпінелі (CuCr₂O₄, NiCr₂O₄ – тетрагональна). Тобто багаточисленні сполуки різних класів (оксиди, халькогеніди, фториди) із шпінелеподібною структурою ізотипні, хоча не ізоструктурні.

У випадках, коли параметри структури відрізняються суттєво, ізотипність може зникнути. Наприклад, FeS₂ (пірит) і CO₂ (рис. 19). Обидві структури мають одну просторову групу: $Pa\bar{3}$. Атоми займають одні ПСТ з координатами (000; $0\ 1/2\ 1/2$) і (uuu ; $1/2+u$; $1/2-u$; u), але значення u досить різні: 0,39 і 0,11. У структурі FeS₂ атоми Fe і центри тяжіння S₂ займають різні позиції ГЦК з координатами вихідних точок (0,0,0) і (1/2,1/2,1/2), тобто структура FeS₂ подібна до NaCl і КЧ(Fe) = 6. У структурі CO₂ центри тяжіння молекул CO₂ займають одне положення з координатами вихідної точки (000). Атоми O утворюють гантель, в середині якої розміщений C. Тому КЧ(C) = 2, КЧ(O) = 1 і кристали CO₂ мають типову молекулярну

структуру. Тому FeS_2 і CO_2 не можна віднести до одного структурного типу, але вони належать до одного **структурного класу**, якщо цим терміном позначити сукупність структур з однаковою просторовою групою і однаковим розміщенням атомів (чи молекул) по еквівалентним системам точок (Зоркій). Однак структуру піриту можна вважати похідною від NaCl , а структуру CO_2 від структури міді.

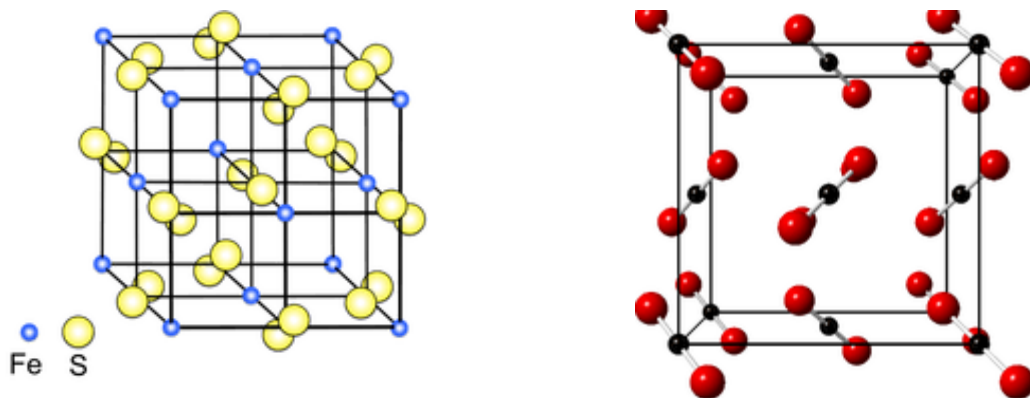


Рис. 19. Елементарні комірки FeS_2 і CO_2

З іншого боку, такі кристали різних структурних класів як NaCl ($Fm\bar{3}m$), CaC_2 ($I4/m\bar{3}m$), FeS_2 ($Pa\bar{3}$), CaCO_3 ($P3c$) можна описати як побудовані на основі одного структурного типу – NaCl , якщо за одну частинку вважати S_2 , C_2 , CO_3^{2-} . Такі структури називають **гомеотипними**, розуміючи під цим геометричну подібність.

Отже, згідно визначення Е. Парте, **дві структури називаються (конфігураційно) ізотипними, якщо вони мають однакову просторову групу, однакове число атомів в елементарній комірці в однакових ПСТ з однаковими або подібними координатами (хуz) і однаковими або близькими значеннями осьових співвідношень елементарної комірки (с/а, а/б, б/с) і їх кутів (α , β , γ).**

Конфігураційний ізотипізм не обов'язково вказує на подібність в типі зв'язку або можливість утворення твердих розчинів.

2. Класифікація структурних типів

Класифікацій СТ існує багато, найпростіша з яких, прийнята в міжнародних довідниках (Strukturbericht, 1913–1938, 1941; Structure Reports, 1940 – до теп. ч.), називається **стехіометричною**. В основі цієї систематики лежить хімічний склад речовини. Кількість лише неорганічних сполук, за винятком оксидів і галогенідів, перевищує 30000. Вони кристалізуються у 3000 СТ. При цьому прості речовини представлені 53 СТ; сполуки типу AB – 127, AB_2 – 137 СТ і т.д. Ця систематика використовує такі позначення СТ:

A – структури елементів (A1 – Cu , A2 – W , A3 – Mg , A4 – алмаз, A9 – графіт);

B – структури типу AB (B1 – NaCl , B2 – CsCl , B3 – ZnS – сфалерит; B4 – ZnS – вюрцит, B5 – NiAs);

- С – типу AB_2 (C1 – CaF_2 , C14 – $MgZn_2$, C15 – $MgCu_2$, C36 – $MgNi_2$);
 D – типу A_nB_m (Al_2O_3);
 E – структури сполук з більш, ніж двома сортами атомів без радикалів чи комплексних іонів ($PbFCl$, $CuFeS_2$);
 F – структури з 2- чи 3-атомними угрупованнями ($KCNs$, $NaHF_2$);
 G – структури з 4-хатомними іонами ($CaCO_3$, $NaClO_3$);
 H – з 5-тиатомними ($CaSO_4$);
 L – структури сплавів;
 M – тверді розчини; S – силікати.

2.1. Класифікація СТ, заснована на символах Пірсона або пр. гр. і рядах Вікофа

Символ Пірсона містить малу літеру, яка вказує на сингонію (a = триклінна, m = моноклінна, o = ромбічна, t = тетрагональна, h = гексагональна і тригональна; c = кубічна), велику літеру, яка вказує на тип комірки Браве (P, S (для A, B, C) R, F, I) і число, яке відповідає кількості атомів у елементарній комірці.

Наприклад, Cu: $cF4$; Mg: $hP2$; C(ал.): $cF8$; W: $cI2$; Sm: $hR9$; NaCl: $cF8$; ZnS(сф.): $cF8$; ZnS(в): $hP4$; FeS_2 (пірит): $cP12$, $CuGaS_2$: $tI16$. Декілька різних СТ можуть мати однаковий символ Пірсона.

Більш детальною є класифікація СТ, що базується на пр. гр. (номер) і буквах зайнятих ПСТ; кожна буква супроводжується цифрою в показнику, що вказує (якщо > 1), скільки разів ця ПСТ вживається. Наприклад,

C(ал.)	$cF8(227)Fd-3m-a$
ZnS(сф.)	$cF8(216)F43m-ca$
NaCl	$cF8(225)Fm3m-ba$
NiSbS	$cP12(198)P2_13-a^3$
FeS_2	$cP12(205)Pa3-ca$
CO_2	$cP12(205)Pa3-ca$

Структури з однаковою пр. гр. і рядами Вікофа називаються **ізоточковими**.

3. Основні структурні типи

3.1.

Структурний тип міді (A1)

Однією з перших структур, визначених методом рентгенівського аналізу, була **структура Си** (рис. 20).

Проведенні дослідження показали, що в структурі **Си** ґратка Браве є **гранецентрованою кубічною (ГЦК)**. Довжина ребра куба $a = 3,61 \text{ \AA}$. Атоми розміщуються у вершинах і в центрах граней F комірки. Атоми **Си** займають ПСТ ($4a$) 000

На елементарну комірку припадає 4 атоми, $Z = 4$. Кожен атом оточений 12 найближчими атомами, тобто КЧ = 12. Координаційний многогранник- кубооктаедр. Пр. гр. $Fm3m$ (№ 225).

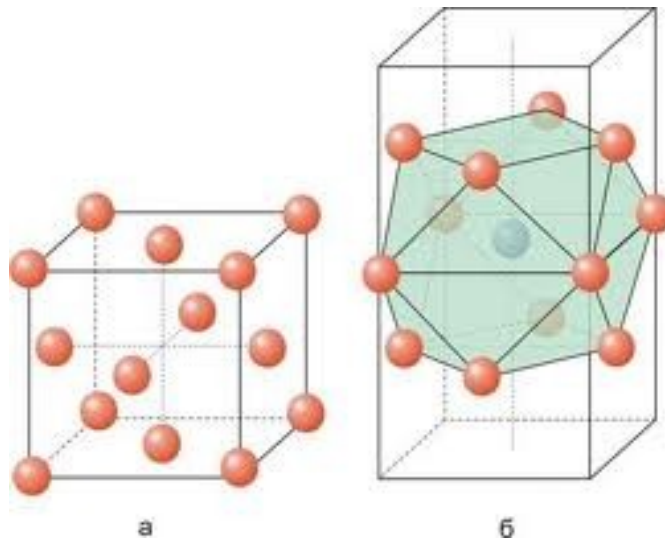


Рис. 20. Елементарна комірка та координаційний многогранник міді.

Структура характеризується найщільнішою упаковкою. Щільні шари перпендикулярні осі 3-го порядку; кожен атом в шарі оточений 6-ма атомами. Ці шари вкладаються таким чином: атом одного шару укладається в ямку між трьома атомами попереднього. Найщільніша упаковка кубічна, **тришарова**, ...*ABCABC*.... Усі пустоти є незаповненими.

У структурному типі **Cu** кристалізуються такі метали: Au, Ag, Al, Pt, Ni, Ca, Th, Pb, α -Co і т. д., а також інтерметалічні сполуки: AuSb, Au₂Bi, Au₂Pb і т. д.

3.2. Структурний тип *W* чи α -Fe (*A2*)

Нижче 900° і вище 1400°C залізо кристалізується в об'ємноцентрованій кубічній комірці (**ОЦК**, рис. 21). Атоми розміщуються у вершинах і в центрах комірки, тобто на елементарну комірку припадає 2 атоми, $Z = 2$. Період елементарної комірки a (α -Fe) = 2,86 Å; a (*W*) = 3,158 Å. Атоми *W* (α -Fe) займають ПСТ (*2a*) 000.Пр. гр. *Im3m* (№ 229).

Структура, що кристалізується в ОЦК не належить до найщільніших упаковок, так як коефіцієнт компактності $K=68\%$.

Координаційне число 8, координаційний многогранник куб.

До структурного типу α -Fe (або *W*) належать тугоплавкі метали: Cr, V, Mo, Nb, Ta, β Co, Ti, Zr, Hf; лужні метали – Li, Na, K, Rb, Cs; лужноземельні – Ca, Sr, Ba; актиноїди: U, Np, Pu.

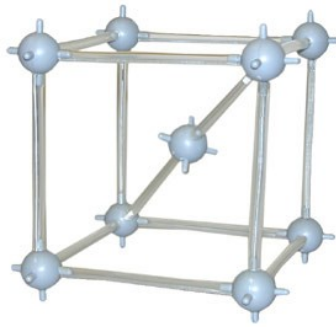


Рис. 21. Елементарна комірка $\alpha\text{-Fe}$ (або W)

3.3. Структурний тип Mg ($A3$)

Елементарна комірка Mg гексагональна примітивна (рис. 22). На кожен комірку припадає: $Z = 2$ (якщо рахувати на P -комірку) або $Z = 6$ у розрахунку на гексагональну комірку ($H = 3P$). Періоди елементарного паралелепіпеда: $a = 3,20 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$, $c/a = 1,633$. Атоми Mg займають ПСТ ($2c$) $1/3$ $2/3$ $1/4$. Пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194).

Атоми Mg розміщені як у вершинах P -комірки, так і в центрі однієї з тригональних призм, на які можна розбити P -комірку, при чому в H -комірці такі “заселені” і “пусті” призми чергуються між собою. Кожен атом Mg оточений 12-ма найближчими атомами: 6-ма в тому ж шарі, 3-ма зверху і знизу, отже, КЧ = 12, що є ознакою найщільнішої упаковки. Координаційний многогранник гексагональний аналог кубооктаедру (рис. 22).

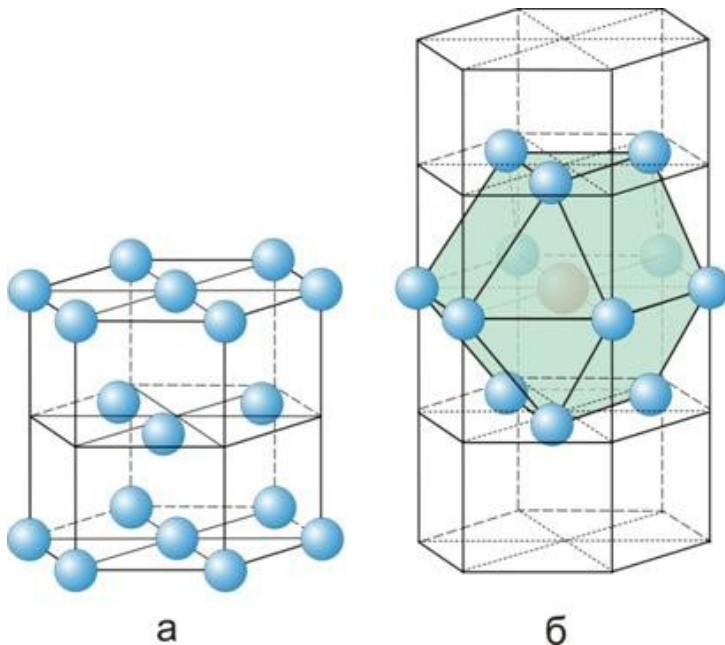


Рис. 22. Комірка магнію (потроєна гексагональна, а) та координаційний многогранник (б)

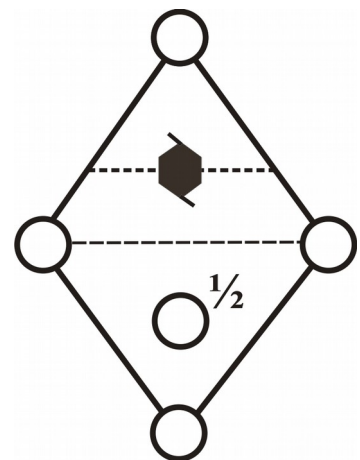


Рис. 23. Проекція елементарної комірки магнію на площину xy

Через центри правильних шестикутників перпендикулярно шарам проходить гвинтова вісь 6_3 . Паралельно короткій діагоналі ромба проходить площина ковзного відбиття c (рис. 23). В ідеально щільно укладених гексагональних кристалах відношення висоти елементарної комірки c до відстані a між сусідніми атомами, тобто C/a є величина стала і $C/a = 1,633$.

До структурного типу Mg належать Be, Zn, Cd, Tl, Y, La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Ti, Zr, Hf, Cr, Re, Tc, Ni, Ru, Os.

3.4. Структурний тип алмазу (A4)

Алмаз одна із алотропних модифікацій Карбону. Кристал алмазу відрізняється тим, що кожен атом Карбону сполучений з чотирма іншими атомами сильними ковалентними зв'язками. Звідси і особливі якості алмазу висока твердість і теплопровідність.

Тип ґратки Браве – кубічна гранецентрована (ГЦК). Атоми Карбону займають усі вузли ГЦК-комірки, а також центри половини октантів, на які можна розбити куб, причому заповнені і незаповнені октанти чергуються в шаховому порядку (рис. 24). Це виглядає таким чином: якби в елементарну ГЦК-комірку вставили ще одну таку ж, так що атом $[000]$ однієї співпадає з атомом $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ другої (рис. 25). Кількість атомів у елементарній комірці алмазу $Z = 8$. Період комірки $a = 3,56 \text{ \AA}$. Атоми C займають ПСТ ($8a$) 000 . Пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227).

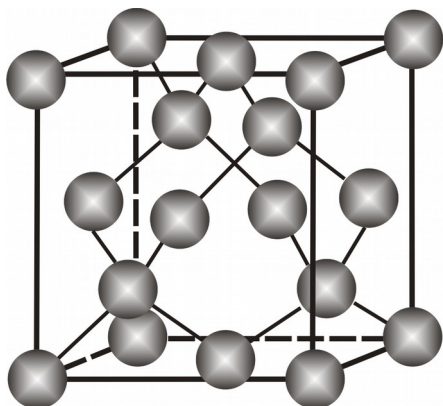


Рис. 24. Елементарна комірка алмазу

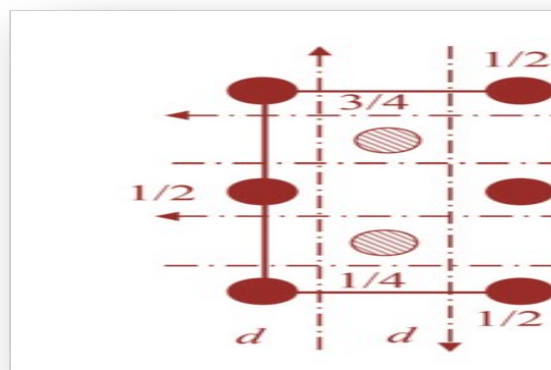


Рис. 25. Проекція елементарної комірки алмазу на площину

КЧ = 4, координаційний многогранник – тетраедр.

Структура алмазу характерна для речовин, в яких відбувається sp^3 -гібридація атомних орбіталей. У структурному типі **алмазу** кристалізуються найважливіші елементарні напівпровідники, елементи IVa підгрупи періодичної системи елементів: Ge, Si, α -Sn (сіре олово).

3.5. Структурний тип графіту (A9)

Графіт – гексагональна модифікація Карбону, термодинамічно стійка при температурах нижче 1000°C.

Має шарувату гексагональну структуру, атоми Карбону у межах одного шару утворюють три ковалентні σ -зв'язки за рахунок перекривання sp^2 -орбіталей атомів. Четвертий зв'язок атомів делокалізований у межах усього кристала. Карбонові шари об'єднуються в кристалічну ґратку за рахунок міжмолекулярних сил. Міцність зв'язків у площині значно більша, ніж між шарами, де діють слабкі ван-дер-ваальсівські сили. Тому ґратку графіту можна розглядати і як атомну, і як металічну, що пояснює електропровідність графіту, його м'якість і металічний блиск.

Структура **двошарова ...ABABAB...**. Під центром (незаповненим) гексагону одного шару лежить вершина гексагону наступного і т. д. Таким чином, повна вертикальна трансляція дорівнює подвоєній відстані між шарами.

Елементарна комірка графіту гексагональна примітивна (рис. 26). На елементарну комірку припадає 4 атоми, $Z = 4$ (на більшу за розміром комірку гексагональну $Z=4 \cdot 3=12$). Періоди елементарної комірки: $a = 1,42 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$. Атоми С займають дві ПСТ: **C1 (2b) 001/4 та C2 (2d) 1/3 2/3 3/**. Пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194).

Для підрахунку КЧ слід враховувати атоми, які знаходяться в даному шарі на найближчій відстані від даного атома, а потім, в другу чергу, найближчі атоми в сусідніх шарах. При такому підрахунку одержуємо: для одних атомів: КЧ1 = 3 і 2, для інших: КЧ2 = 3 і 12, координаційні многогранники (для атомів з КЧ1 трикутник і гантель, для атомів з КЧ2 трикутник і гексагональна призма).

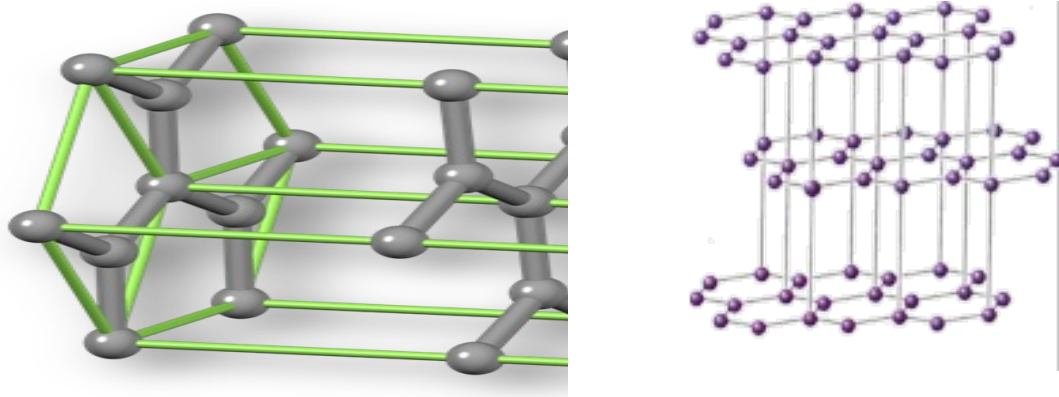


Рис. 26. Структура графіту

3.6. Структурний тип галіту NaCl (B1)

У структурі **NaCl** ґратка Браве є **гранецентрованою кубічною (ГЦК)**. Довжина ребра куба $a = 5,629 \text{ \AA}$. Йони Cl^- і Na^+ розміщуються у вершинах і в центрах граней F комірки відповідно (рис. 27). Положення Cl^- і Na^+

еквівалентні. Атоми *Cl* займають ПСТ (*4a*) *000*, *Na* (*4b*) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Число формульних одиниць *NaCl* $Z = 4$. Пр. гр. *Fm-3m* (№ 225).

Йони Cl^- утворюють найщільнішу упаковку – кубічну (ГЦК), *тришарову*, ...*ABCABC...*, Na^+ займають усі октаедричні пустоти. Тетраедричні порожні.

КЧ йонів Cl^- і Na^+ становить 6, координаційний многогранник октаедр. У II-й координаційній сфері КЧ = 12.

У структурному типі *NaCl* кристалізуються *LiHal*, *NaHal*, *KHal*, *RbHal*, *AgF*, *AgCl*, *AgBr*, *PbS*, *MgO*, *ZnO*, *BaS*, *UC*, *TiO*, *MnO*, *FeO*, *NiO*, *NH₄Cl* та інші.

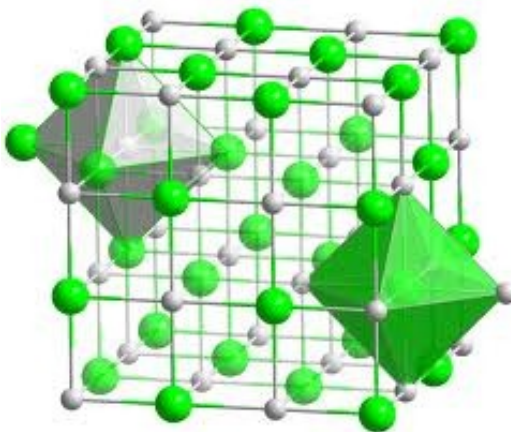


Рис. 27. Кристалічна гратка *NaCl* та координаційні многогранники йонів Cl^- і Na^+ .

3.7. Структурний тип *CsCl* (B2)

На перший погляд елементарна комірка *CsCl* здається об'ємноцентрованою, як у αFe є атоми і у вершинах, і в центрі куба. Але ці атоми різного сорту: якщо вибрати комірку так, щоб атоми Cl^- розміщувались в вершинах куба, то в центрі комірки знаходиться атом Cs^+ . Трансляції трансляції в центр куба немає. Отже, комірка Браве – *примітивна кубічна* (рис. 28). Структура складається з двох примітивних комірок Браве, зміщених одна відносно одної на трансляцію: $\frac{a+b+c}{2}$.

Положення Cl^- і Cs^+ еквівалентні. Атоми *Cs* займають ПСТ (*1a*) *000*, *Cl* (*1b*) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Період елементарної комірки $a = 4,110 \text{ \AA}$. Пр. гр. *Pm3m* (№ 221).

КЧ = 8, координаційний многогранник куб.

До структурного типу *CsCl* належать: *CsBr*, *CsI*, *TlBr*, *TlI*, *RbCl*, *NH₄Br*, *NH₄I*; *CuZn*, *AgZn*, *AuZn*, *AlCo*, *BeCu*, *RuAl* тощо.

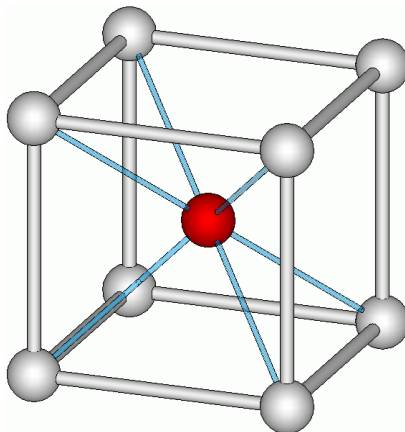


Рис. 28. Елементарна комірка CsCl.

3.8. Структурний тип сфалериту ZnS (B3)

ZnS кристалізується у двох поліморфних модифікаціях кубічному сфалериті (цинкова обманка) та гексагональному вюрциті. Загалом у бінарних сполуках $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$ зв'язки не лише ковалентні, але й частково йонні. Сполуки такого складу належать до родини алмазоподібних напівпровідників.

Структура **сфалериту** дуже подібна до структури алмазу. Атоми одного елементу (Zn чи S) займають вузли **кубічної гранецентрованої комірки**, атоми іншого центри чотирьох (з вісьми) малих кубів (рис. 29). Порожні октанти чергуються з заселеними, як в алмазі. Положення Zn та S еквівалентні. Атоми S утворюють найщільнішу упаковку – **кубічну (ГЦК), тришарова, ...ABCABC...**. Атоми Zn займають половину тетраедричних пустот. Октаедричні пустоти не зайняті. Число формульних одиниць ZnS в елементарній комірці $Z = 4$. Період елементарної комірки $a = 5,412 \text{ \AA}$. Атоми S займають ПСТ $(4a) 000$, Zn $(4c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. Пр. гр. $F-43m$, (№ 216)

КЧ = 4, координаційний многогранник тетраedr.

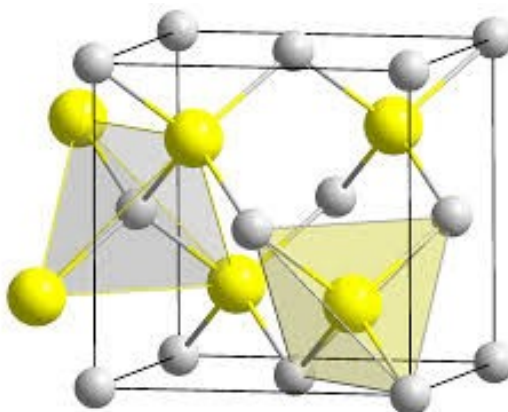


Рис. 29. Елементарна комірка сфалериту та координаційні многогранники Zn та S.

До структурного типу **сфалериту** належать: AgI, AlP, BAs, CdS, CdSe, CdTe, GaAs, InSb, AnP, CuF, SiC тощо.

3.9. Структурний тип вюрцити ZnS (B4)

Структура вюрцити *гексагональна примітивна*. Атоми одного елементу розміщені так само, як атоми магнію у структурі металічного магнію, тобто по вершинах гексагональної призми, в центрах базисних граней і центрах трьох (з шести) тригональних призм, на які уявно можна розбити елементарну гексагональну комірку. Атоми іншого елементу розміщуються у тих же тригональних призмах, що й атоми першого елементу, і на всіх вертикальних ребрах примітивних паралелепіпедів (рис. 30).

Усі положення, зайняті атомами кожного елементу, складають одну ПСТ. Положення Zn та S є еквівалентні між собою. Структура відповідає двошаровій найщільнішій упаковці (ГНУ), ...ABABAB.... Періоди елементарної комірки: $a = 3,811 \text{ \AA}$, $c = 6,234 \text{ \AA}$. Число формульних одиниць $Z = 2$. Атоми Zn займають ПСТ (2b) $1/3 \ 2/3 \ z$ ($z = 0$), S (2b) $1/3 \ 2/3 \ z$ ($z = 0,375$). Пр. гр. $R\bar{6}_3mc$ (№ 186).

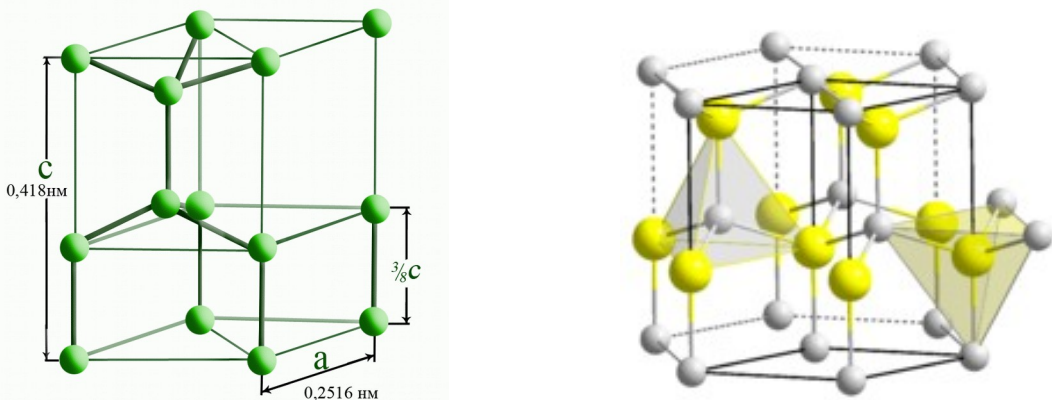


Рис. 30. Елементарна та гексагональна комірка вюрцити та координаційні многогранники.

У вюрциті, як і в сфалериті, наявна тетраедрична координація атомів: кожен атом Zn тетраедрично оточений атомами S і навпаки, тобто КЧ = 4, координаційний многогранник тетраedr.

3.10. Структурний тип нікеліну $NiAs$ (B5)

Нікелін кристалізується в *гексагональній найщільнішій упаковці (ГНУ)*. Атоми As утворюють НУ, усі октаедричні пустоти якої зайняті атомами Ніколу (рис. 31). Її ще можна трактувати як двошарову просту упаковку з атомів Ni, половину тригональнопризматичних пустот якої займають атоми Арсену. Періоди елементарної комірки: $a = 3,619 \text{ \AA}$, $c = 5,034 \text{ \AA}$, $c/a = 1,39$. Число формульних одиниць $Z = 2$. Атоми Ni займають ПСТ (2a) $00z$, As (2b) $1/3 \ 2/3 \ z$. Пр. гр. $R\bar{6}_3mc$ (№ 186).

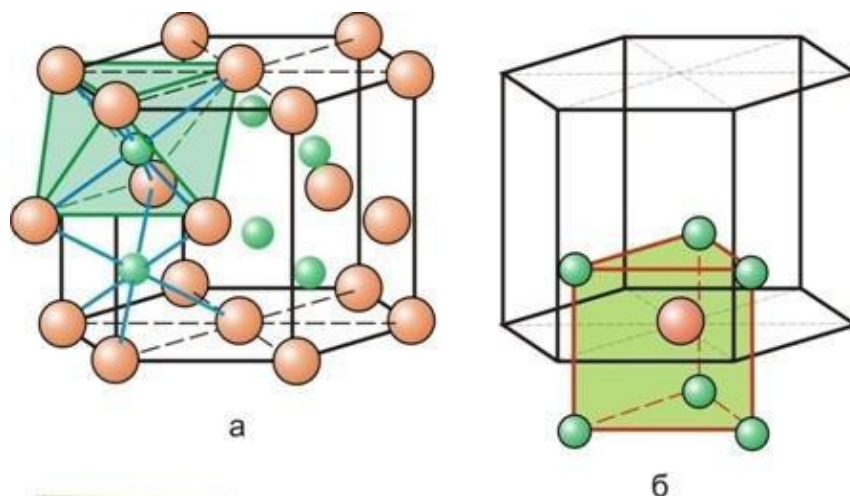


Рис. 31. Гексагональна комірка нікеліну та координаційні многогранники As (а) і Ni (б).

Координаційні числа обох атомів становлять 6, однак координаційні многогранники ізні октаедр для *As*, тригональна призма для *Ni*.

Даний структурний тип є дуже важливим в кристалохімії, оскільки є основою для численних дефектних і заповнених похідних структур. Якщо з шарів атомів металу видалено впорядкованим шляхом половину атомів, утворюються дефектні структури, наприклад, структура CdI_2 . З іншого боку, якщо в шари атоміваніонів вставляти додаткові атоми одержуються заповнені похідні структури, наприклад, Ni_2In .

3.11.

Структурний тип флюориту CaF_2 (C1)

Флюорит CaF_2 кристалізується у **кубічній гранецентрованій** комірці (ГЦК). Вузли ГЦК займають катіони Ca^{2+} , а аніони F^- розміщуються у всіх тетраедричних пустотах; октаедричні ж пустоти лишаються вільними (рис. 32). Тип НУ **тришарова, ...ABCABC....** Період елементарної комірки $a = 5,463 \text{ \AA}$. Число формульних одиниць $Z = 4$. Атоми *Ca* займають ПСТ ($4a$) $000, F$ ($8c$) $1/4 1/4 1/4$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (№ 225).

КЧ (Ca) = 8, КЧ (F) = 4, координаційні могогранники куб та тетраедр відповідно.

У структурному типі флюориту кристалізується багато оксидів та галогенідів металів, наприклад, CeO_2 , ThO_2 , PrO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , TbO_2 , SrF_2 , BaF_2 , CuF_2 , CdF_2 , HgF_2 , PbF_2 , $SrCl_2$, $BaCl_2$.

Якщо положення атомів у катіонній підкомірці зайняті аніонами неметалів, а положення флуоридйонів атомами металу, утворюється структурний тип, який називається **антифлюоритом**. Він характерний для оксидів та халькогенідів лужних металів, міді та деяких інших сполук,

наприклад, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Li_2S , Na_2S , K_2S , Li_2Se , Cu_2S , Cu_2Se , Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb тощо.

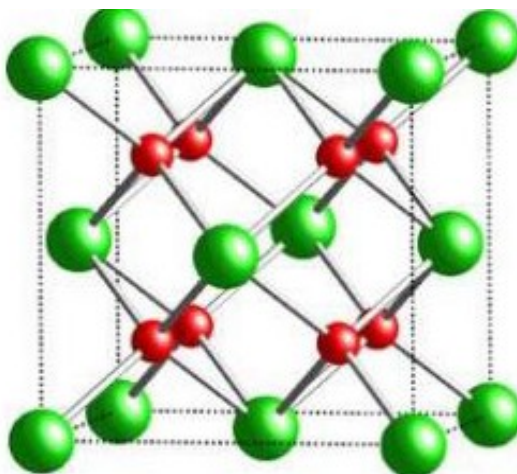


Рис. 32. Елементарна комірка флюориту.

3.12.

Структурний тип рутилу TiO_2

Рутил одна з модифікацій TiO_2 . Кристалізується в **тетрагональній** сингонії, одна з перших розшифрованих параметричних структур. Періоди елементарної комірки $a = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$, $c/a = 0,64$. Число формульних одиниць $Z = 2$. Атоми **Ti** займають ПСТ ($2a$) 000 , атоми **O** ($4f$) $xx0$, $x = 0,305$. Пр. гр. $P4_2/mnm$ (№ 136).

Атоми **Ti** розміщені у вершинах і в центрі комірки, атоми Оксигену на одній з діагоналей базисних граней комірки і на перпендикулярній до неї діагоналі в площині, паралельній базису, яка проходить через центр комірки (рис. 33).

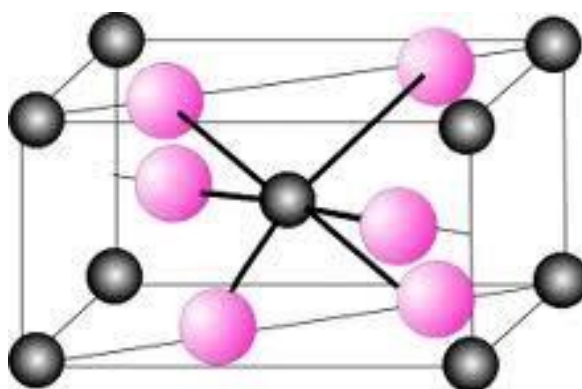


Рис. 33. Елементарна комірка рутилу.

$\text{KЧ}(\text{Ti}) = 6$, $\text{KЧ}(\text{O}) = 3$, координаційні многогранники октаедр для **Ti** та трикутник для **O**.

У цьому структурному типі кристалізуються деякі оксиди чотирьохвалентних і флуориди двохвалентних металів, наприклад, CrO_2 , GeO_2 , IrO_2 , OsO_2 , PbO_2 , RuO_2 , SnO_2 , CoF_2 , FeF_2 , MgF_2 , MnF_2 .

3.13.

Структурний тип куприту Cu_2O

У структурі *куприту* атоми Оксигену розміщені за законом ОЦК, а атоми Купруму центрують половину з восьми октантів (як S в ZnS). Період елементарної комірки $a = 4,252 \text{ \AA}$. Число формульних одиниць $Z = 2$. Атоми O займають ПСТ (2a) 000, атоми Cu (4b) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. Пр. гр. $Pn\bar{3}m$ (№ 224). КЧ (O) = 4, КЧ (Cu) = 2, координаційні многогранники тетраedr та гантель відповідно (рис. 34).

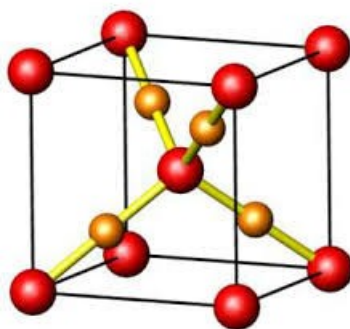


Рис. 34. Елементарна комірка куприту

3.14. *Структури піриту FeS_2 та CO_2*

Структури піриту та CO_2 були розглянуті раніше (рис. 19).

3.15. *Структура марказиту FeS_2*

Марказит низькотемпературна модифікація FeS_2 . При температурі $520 - 535^\circ\text{C}$ марказит переходить у пірит. Структура *марказиту ромбічна об'ємноцентрована* комірка. Атоми Fe розміщуються по вузлам комірки, а атоми S оточують атоми Феруму, утворюючи октаедри (рис. 35). Число формульних одиниць $Z = 2$. Періоди елементарної комірки $a = 4,594 \text{ \AA}$, $b = 5,414 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$. Атоми Fe займають ПСТ (2a) 000, атоми S (4g) $xy0$, $x = 0,2$ $y = 0,37$. Пр. гр. $Pn\bar{3}m$ (№ 58). КЧ (Fe) = 6, КЧ (S) = 3, координаційні многогранники октаedr та трикутник відповідно.

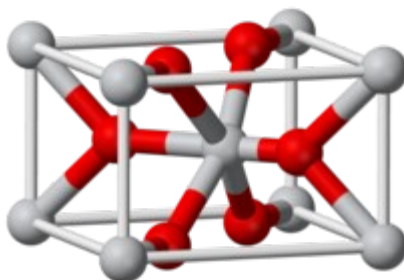


Рис. 35. Елементарна комірка марказиту

Марказитна та піритна модифікації FeS_2 відрізняються упаковкою атомів у площинах, паралельних $хоу$ (рис. 36).

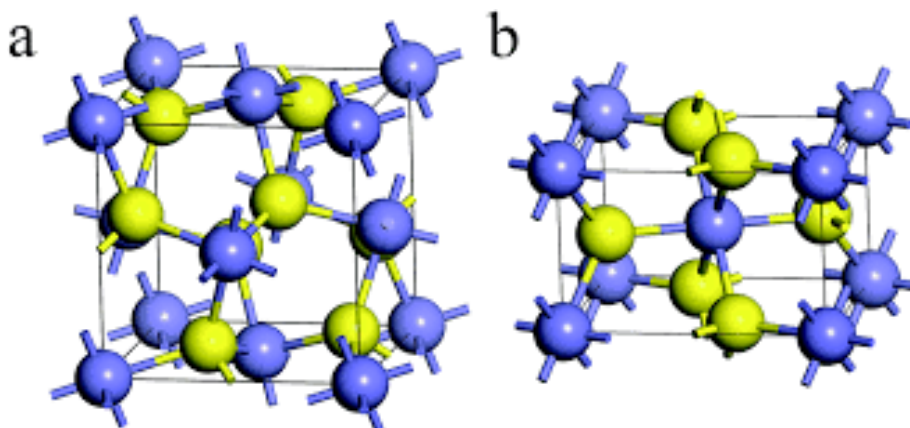
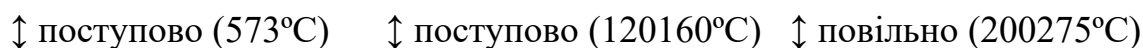
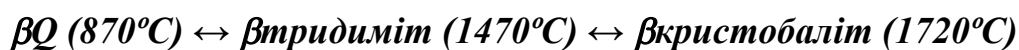


Рис. 36. Порівняння структур марказиту та піриту

3.16. Структурний тип кварцу SiO_2

Кварц (Q) стійкий до 870°C , але залежно від термодинамічних умов має кілька фазових перетворень:



αQ

α тридиміт

α кристобаліт

Структура усіх модифікацій кварцу побудована з тетраедрів $[\text{SiO}_4]$, з'єднаних вершинами. У **акварцу** це спіралеподібні ланцюги, які формують каркас. КЧ(Si) = 4, координаційний многогранник тетраедр, КЧ(O) = 2, кут Si O Si становить $143,6^\circ$. У комірці **βкристобаліту** атоми Si займають положення С в алмазі (8a) 000, O (16c) $1/8 \ 1/8 \ 1/8$ (рис. 37). Період комірки $a = 7,3 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227).

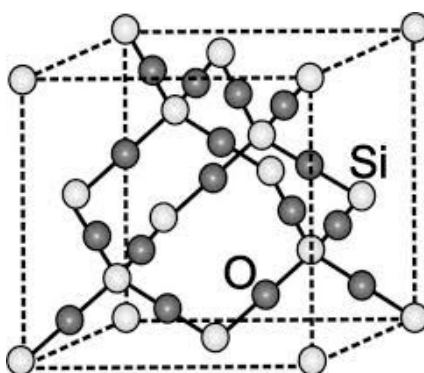


Рис. 37. Елементарна комірка βкристобаліту

3.17. Структурний тип перовскіту CaTiO_3

Сполуки з структурою *перовскіту* цікаві завдяки своїм діелектричним властивостям. В елементарній комірці атоми *Ti* займають вершини, атоми *O* розміщуються в середині усіх ребер, а йон *Ca* в центрі комірки (рис. 38). Однак комірka є *примітивною кубічною*, а не об'ємноцентрованою, оскільки трансляції всередину комірки немає атоми у вершинах та в центрі є різними. Число формульних одиниць $Z = 1$. Період елементарної комірки $a = 3,853 \text{ \AA}$. Атоми *Ti* займають ПСТ (*1a*) 000 , атоми *Ca* (*1b*) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, атоми *O* (*3d*) $001/2$. Пр. гр. *Pm3m* (№ 221).

КЧ (Ti) = 6, КЧ (Ca) = 12, КЧ (O) = 6, координаційні многогранники октаедр для Ti ($[\text{TiO}_6]$), кубооктаедр для Ca ($[\text{CaO}_{12}]$) та тетрагональна дипіраміда для O ($[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$).

У структурному типі *перовскіту* кристалізується багато солей, наприклад, SrTiO_3 , PbLiO_3 , BaZrO_3 , SrHfO_3 , NaNbO_3 , KMgF_3 , PbMgF_3 тощо. Дані сполуки не бажано називати титанатами, цирконатами тощо, оскільки група MeO_3 не є кислотним залишком, тобто це є подвійний оксид.

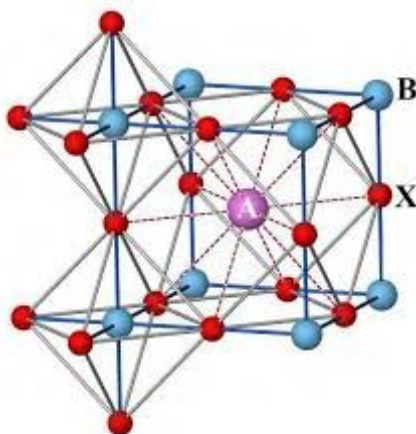


Рис. 38. Елементарна комірka перовскіту та координаційні многогранники Ti (октаедр) і Ca (кубооктаедр).

3.18.

Структурний тип шпінелі MgAl_2O_4

Структурний тип *шпінелі MgAl_2O_4* характерний для сполук складу $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4$, де X та Y катіони, з яких принаймні один належить групі перехідних елементів, O Оксиген, хоча відомі шпінелі, у яких аніонами є F, Cl, CN, S_2^{2-} , Se_2^{2-} , Te_2^{2-} . У так званих нормальних шпінелях катіон X є двохвалентним металом (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), катіон Y трьохвалентним (Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}).

Комірka шпінелі *кубічна гранецентрована (ГЦК)*. Аніони утворюють *тришарову найщільнішу упаковку, ...ABCABC...*, катіони Al займають половину октаедричних пустот, катіони Mg 1/8 тетраедричних. Число формульних одиниць $Z = 8$. Період елементарної комірки $a =$

$8,080 \text{ \AA}$. Атоми *Mg* займають ПСТ ($8a$) 000 , атоми *Al* ($16d$) $5/8 \ 5/8 \ 5/8$, атоми *O* ($32e$) xxx , $x = 0,387$. Пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227).

Як видно з рис. 39, атоми *Mg* розміщені аналогічно С у структурі алмазу, тобто у по вузлах ГЦК та в центрі чотирьох з 8-ми октантів. Атоми *Al* знаходяться у вузлах чотирьох взаємопроникаючих ГЦК з ребром a , зміщених одна відносно одної на $a/2\sqrt{2}$ у напрямку діагоналей граней куба. $KЧ(Mg) = 4$, $KЧ(Al) = 6$, $KЧ(O) = 4$ (тетраедри $[MgAl_3]$).

Структура $MgAl_2O_4$ називається **нормальною** шпінеллю, в якій тетраедричні пустоти зайняті двовалентним, а октаедричні тривалентним металом. Якщо заповнення пустот відповідає закону, коли тетраедричні пустоти зайняти тривалентним металом, а октаедричні наполовину дво і тривалентним, наприклад, $MgFe_2O_4$ (Fe)_t(Mg,Fe)_o O_4 , така шпінель називається **оберненою**.

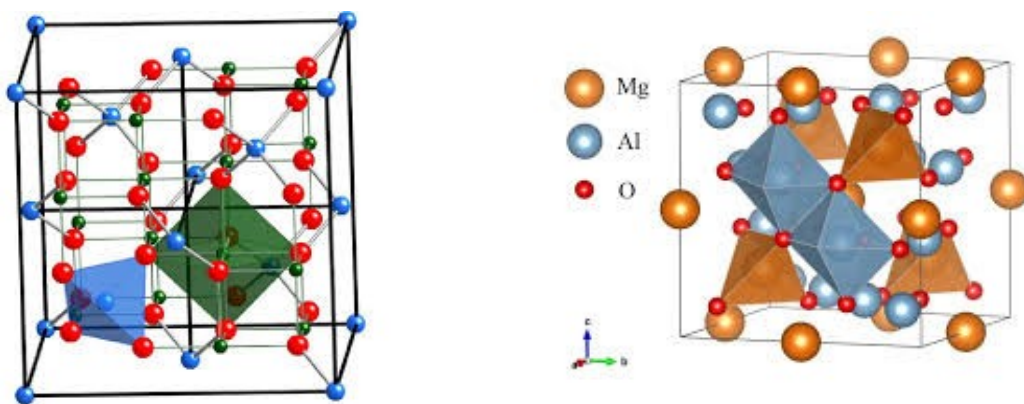


Рис. 39. Елементарна комірка шпінелі

3.19. Структурні типи алмазоподібних сполук

Алмазоподібними називають сполуки з тетраедричною структурою і валентною електронною концентрацією (ВЕК), що рівна 4. Зазвичай їх поділяють на три групи: **нормальновалентні**, у яких ВЕК = 4, а кристалографічні позиції Zn і S у сфалериті зайняті атомами повністю; **дефектні чи дефіцитні**, коли ВЕК > 4, позиції аніонів зайняті повністю, а частина положень катіонів вакантна; надлишкові, коли ВЕК < 4 і катіонів у складі більше, ніж аніонів. Серед численних структурних типів, похідних від сфалериту та вюртциту, розглянемо **халькопїрит** ($CuFeS_2$), **станін** (Cu_2FeSnS_4), **кадмій тіогалат** ($CdGa_2S_4$) та **індій тіофосфат** ($InPS_4$).

Розглянемо ряд структур кристалохімічної родини алмазу:



У цьому напрямку кожна наступна структура називається *похідною* від попередньої чи *надструктурою*, а в протилежному напрямі *виродженою*. На рис. 40 зображені комірки усіх структур, звідки видно, що комірки халькопіриту та станіну побудовані з двох комірок сфалериту, поставлених одна на іншу, завдяки чому їх структури стають тетрагональними, що зумовлено різницею у взаємодії компонентів Cu S і Fe S Cu S , Fe S і Sn S .

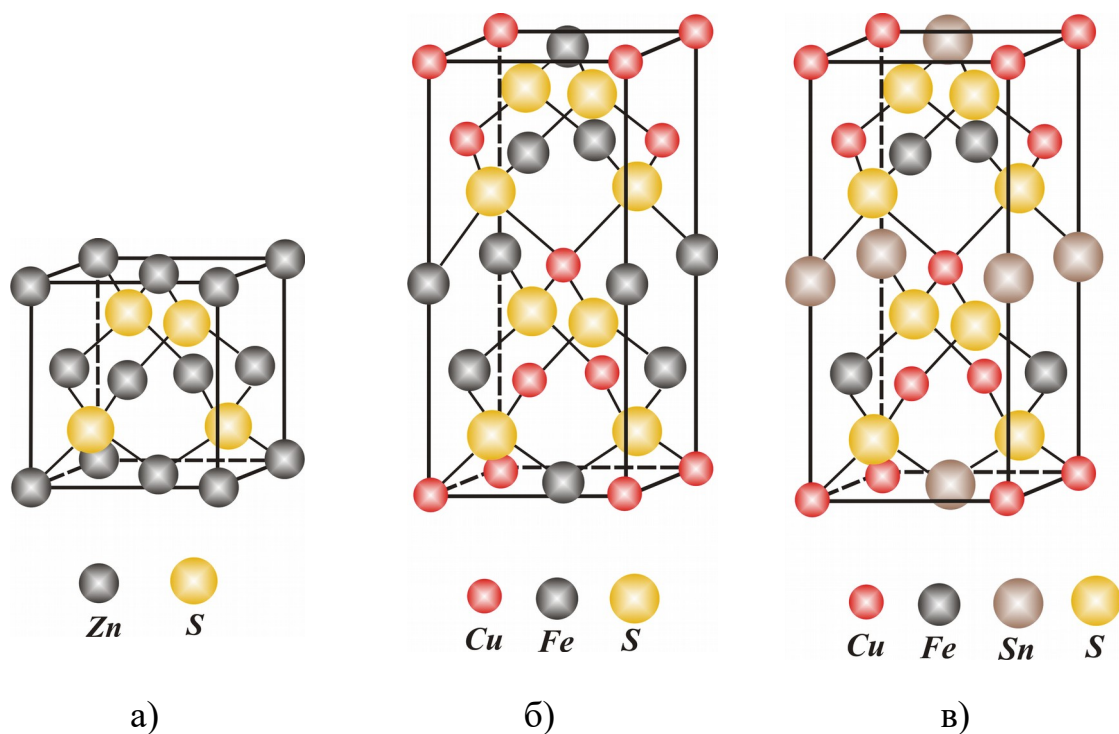


Рис. 40. Елементарні комірки сфалериту (а), халькопіриту (б), станіну (в)

3.19.1. Структурний тип халькопіриту $CuFeS_2$

Структура *халькопіриту* є похідною від сфалериту, у якій два катіони впорядковано розподілені в катіонній підкомірці. Це впорядкування призводить до незначного зміщення аніонів з позицій найщільнішої упаковки. Елементарна комірка відповідає 2 коміркам сфалериту, поставленим одна на одну вздовж осі c . КЧ = 4, координаційні многогранники тетраедри. Періоди елементарної комірки $a = 5,24 \text{ \AA}$, $c = 10,30 \text{ \AA}$, $c/a = 1,97$. Кількість формульних одиниць $Z = 4$. Атоми Cu займають ПСТ ($4a$) 000 , Fe ($4b$) $001/2$, атоми S ($8d$) $x 1/4 1/8$, $x = 0,25$. Пр. гр. $I-42d$ (№ 122). У структурному типі халькопіриту кристалізується багато тернарних сполук загальної формули $A^1B^3C_2^6$, $A_2B_4C_2^5$.

3.19.2. Структурний тип станіну Cu_2FeSnS_4

Структурний тип *станіну* Cu_2FeSnS_4 є похідним від халькопіриту, в якому половина атомів Феруму заміщена атомами Стануму. Періоди елементарної комірки $a = 5,45 \text{ \AA}$, $c = 10,76 \text{ \AA}$, $c/a = 1,97$. Кількість

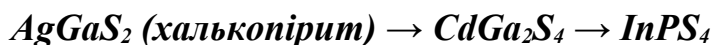
формульних одиниць $Z = 2$. Атоми Cu займають ПСТ $(4d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$, Fe $(2a) 000$, Sn $(2b) 0 0 \frac{1}{2}$, атоми S $(8i) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}$. Пр. гр. $I-42m$ (№ 121).

3.19.3. Структурні типи кадмій тіогалату $CdGa_2S_4$ та індій тіофосфату $InPS_4$

$CdGa_2S_4$: періоди елементарної комірки $a = 5,577 \text{ \AA}$, $c = 10,88 \text{ \AA}$, $c/a = 1,95$. Кількість формульних одиниць $Z = 2$. Атоми Cd займають ПСТ $(2a) 000$, $Ga1$ $(2b) 001/2$, $Ga2$ $(2c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, атоми S $(8g) xyz$, $x = 0,27$; $y = 0,26$; $z = 0,14$. Пр. гр. $I-4$ (№ 82).

$InPS_4$: періоди елементарної комірки $a = 5,623 \text{ \AA}$, $c = 9,058 \text{ \AA}$, $c/a = 1,61$. Кількість формульних одиниць $Z = 2$. Атоми In займають ПСТ $(2a) 000$, P $(2d) 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, атоми S $(8g) xyz$, $x = 0,323$; $y = 0,231$; $z = 0,131$. Пр. гр. $I-4$ (№ 82).

Розглянемо ще один ряд послідовних структур, похідних одна від іншої, але з усе зростаючим дефіцитом орбіталей для наявної кількості валентних електронів:



У цьому ряді зростає ВЕК: $4 \rightarrow 4,57 \rightarrow 5,33$, тобто зростає дефіцитність сполук. У *кадмій тіогалаті* $\frac{1}{4}$ катіонних позицій є вакантною, вакансії розподілені у структурі впорядковано. У *індій тіофосфаті* ступінь катіонної дефектності зростає до 0,5. З рис. 41 видно, що структура $InPS_4$ виводиться з $AgGaS_2$ видаленням половини катіонних тетраедрів, Індій заміщує Аргентум, а Фосфор Галій. У результаті КЧ(S) в $AgGaS_2 = 4$ (тетраедр), а в $InPS_4 = 2$. Проміжне положення займає структура $CdGa_2S_4$, де атоми Ga першого сорту займають половину положень Ga в $AgGaS_2$, атоми Ga другого сорту половину положень Ag. Другу половину положень Ag займають атоми Cd, а друга половина положень Ga в $AgGaS_2$ при переході до $CdGa_2S_4$ є вакантною.

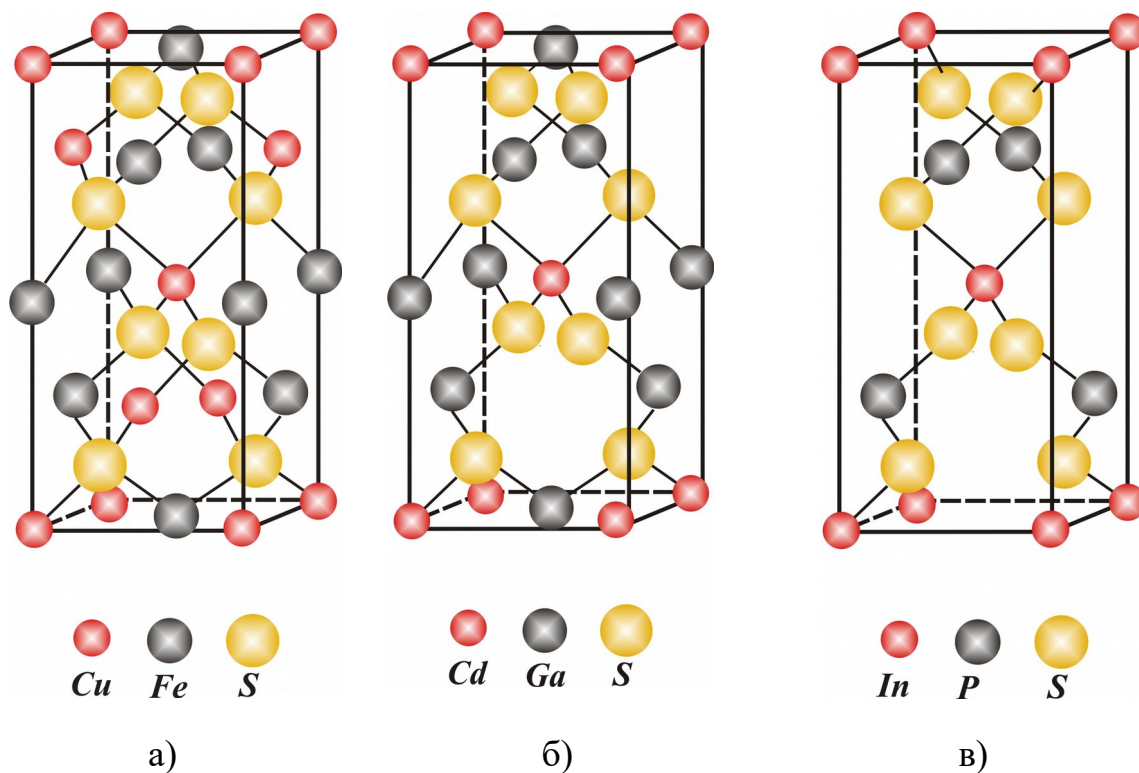


Рис. 41. Елементарні комірки халькопіриту (а), CdGa_2S_4 (б), InPS_4 (в)

ЛЕКЦІЯ № 11

Ізоморфізм. Види ізоморфізму. Тверді розчини

План

1. Ізоморфізм, відкриття, означення.
2. Класифікація ізоморфізму.
3. Емпіричні правила ізоморфізму.
4. Тверді розчини.
5. Ізоморфізм із заповненням простору

1. Ізоморфізм, відкриття

Явище *ізоморфізму* було відкрито в 1819 р. Е. Мітчерліхом. Матеріалом для цього послужили кристали KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ним було виявлено, що ці близькі за складом речовини кристалізуються в однакових формах. Мітчерліх назвав їх *ізоморфними*. В буквальному розумінні цей термін означає "рівноформенність".

Ізоморфізм – це властивість хімічно і геометрично близьких атомів, йонів та їх груп заміщати один одного в кристалічній ґратці, утворюючи кристали змінного складу.

Хімічно близькими вважаються атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією; *геометрично близькими* – атоми з рівними радіусами чи об'ємами (з відхиленням не більше 5-7%). Близькі, але не

тотожні за складом, ізоморфні речовини кристалізуються в однакових формах.

Ізоморфізм призводить до утворення *змішаних кристалів*, склад яких в певних межах змінюється неперервно і поступово.

У терміна «*змішаний кристал*» є ще два синоніми.

Один з них – *ізоморфна суміш* – зустрічається в основному в мінералогічній і геохімічній літературі.

Другий – *твердий розчин* – широко застосовується в фізичній хімії, кристалохімії та фізиці твердого тіла.

Як приклад явища ізоморфізму можна привести ряд карбонатів двохвалентних металів. Більшість з них кристалізуються в одному класі симетрії і мають кристали, характерною формою яких є ромбоєдр. Ромбоєдр з геометричної точки зору характеризується одним кутом α . Для різних речовин ізоморфної групи α становить:

ZnCO ₃	103°28'	MnCO ₃	102°50'
MgCO ₃	103°21'	CdCO ₃	102°30'
FeCO ₃	103°04'	CaCO ₃	101°55'

Було виявлено, що багато ізоморфних речовин можуть утворювати одна з одною однорідні кристалічні фази змінного складу. За аналогією з рідкими системами вони були названі Якобом Хендриком *Вант-Гоффом* (1864–1911) *твердими розчинами* (1890 р.). А Хендрик Віллем Бакхьойс Розебом (1854–1907), Вальтер Нернст (1864–1941) та інші дослідники створюють вчення про фазові рівноваги.

2. Класифікація ізоморфізму

Не завжди дві ізоморфні речовини можуть змішуватися між собою в будь-яких пропорціях – розчинність може бути обмеженою. Якщо це відбувається в широкому інтервалі концентрацій (від майже 100% компонента А до майже 100% компонента В), то йдеться мова про *досконалий ізоморфізм*. Чим вужчі межі змішуваності, тим менший ступінь досконалості ізоморфізму.

На рис. 42 показані діаграми стану для пар речовин:

- а) які не утворюють твердих розчинів;
- б) які дають неперервні тверді розчини (НРТР, досконалий ізоморфізм);
- в) з обмеженою розчинністю в твердому стані (недосконалий ізоморфізм чи ізодиморфізм).

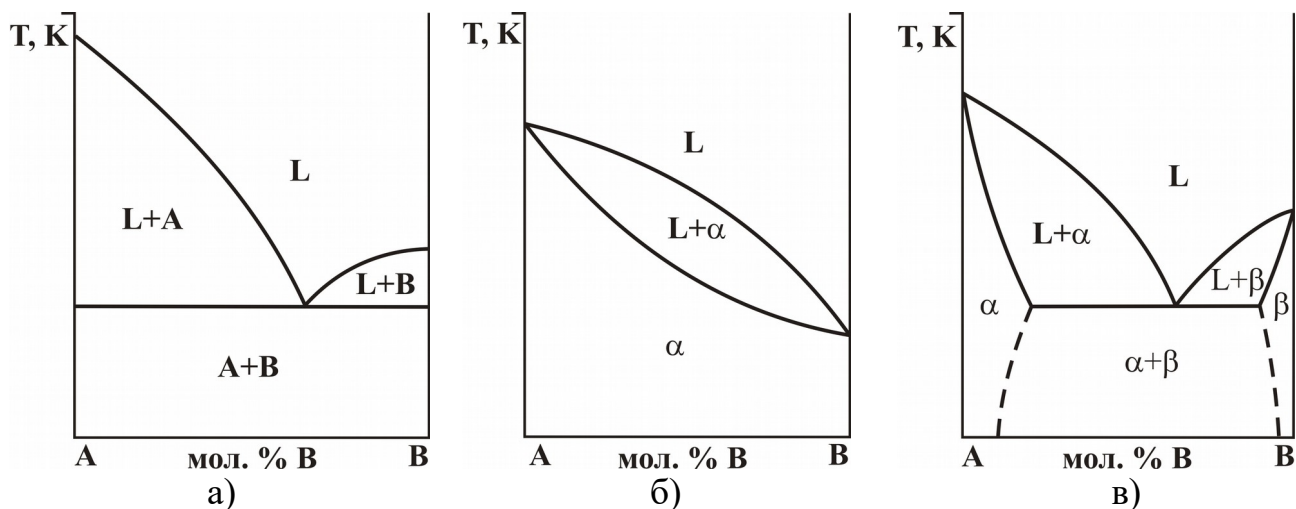


Рис. 42. Діаграми стану бінарних систем

Ізоморфізм поділяється на два типи: **ізовалентний та гетеровалентний**.

Ізовалентний ізоморфізм поділяється на два підтипи:

- 1) **власне ізоморфізм**, якщо компоненти суміші ізоструктурні;
- 2) **ізодиморфізм**, якщо компоненти володіють різними структурами.

Усю сукупність гетеровалентних заміщень можна поділити на два основних підтипи:

- 1) без зміни загального числа атомів у елементарній комірці (власне гетеровалентний ізоморфізм);
- 2) із зміною числа атомів (гетеровалентний ізодиморфізм).

Обидва цих підтипи об'єднуються обов'язковою умовою балансу (чи компенсації) валентностей при ізоморфних заміщеннях гетеровалентного типу. Однак, способи компенсації можуть бути різними, і це дозволяє провести виділення **видів гетеровалентного ізоморфізму**.

Ізовалентний	Гетеровалентний
KH_2PO_4 і KH_2AsO_4	$\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$ і $\text{Sc}^{3+}\text{BO}_3$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ і K^+BF_4^-

3. Емпіричні правила ізоморфізму

Фізичні властивості змішаних кристалів залежать від властивостей чистих компонентів і від відносного вмісту їх в ізоморфній суміші.

1) Так, **Редгерс** (1889) встановив залежність між питомою вагою змішаного кристалу і його складом (закон Ретгерса): **дві речовини лише тоді дійсно ізоморфні, коли фізичні властивості їх змішаних кристалів є неперервними (зазвичай лінійними) функціями їх хімічного складу:**

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100}(d_2 - d_1) = d_1 + \left(1 - \frac{V_1}{100}\right)(d_2 - d_1),$$

де d_1, d_2 питома вага компонентів;

V_1, V_2 їх молекулярні об'єми.

2) Застосування рентгенівського проміння для визначення внутрішньої (атомної) структури кристалів дозволило встановити

шведському вченому *Ларсу Вегарду* в 1921 р. правило адитивності розмірів елементарної комірки твердого розчину (*правило Вегарда*): *зміна параметрів елементарної комірки ізоморфних речовин зі складом відбувається у першому наближенні лінійно*:

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2,$$

де x_1, x_2 – мольні частки, a_1, a_2 – параметри комірки чистих компонентів.

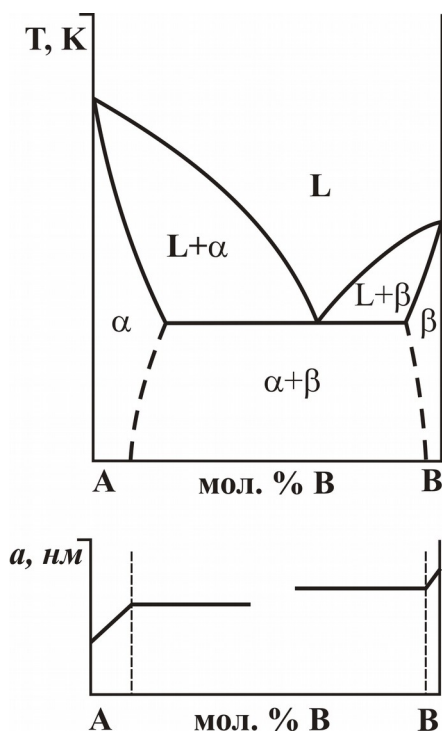


Рис. 43. Зміна параметрів елементарної комірки від складу.

Відповідність вимірів правила Вегарда є дуже зручна для встановлення самого існування твердого розчину (рис. 43). Проте строго прямолінійна залежність параметрів комірки від складу спостерігається не завжди. Дуже часто зустрічаються відхилення від нього, котрі можна виразити за допомогою параболічної поправки:

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_1 x_2 \delta,$$

де δ – деякий параметр, який може набувати як додатних (для додатних відхилень), так і від'ємних (для від'ємних відхилень) значень.

В. М. Гольдшмідт сформулював основні правила ізоморфізму.

3) Ізоморфні суміші іонних кристалів утворюються в широких межах при температурах, які знаходяться далеко від точки плавлення, якщо іонні радіуси структурних одиниць, які взаємозаміщуються, відрізняються не більше, ніж на 15%.

4) **Правило 15 %-ної різниці атомних діаметрів Юм-Розері (1934)** (аналог правила Гольдшмідта для металічних та ковалентних кристалів).

Досвід показує, що, якщо різниця атомних радіусів перевищує граничне значення 15%, існування широких областей твердих розчинів

стає малоймовірним, коли ж вона менша 15%, важливого значення часто набувають інші фактори, які можуть заважати очікуваній високій розчинності.

Так, *Даркен і Гуррі* (1953) встановили, що область, найбільш сприятлива для утворення твердих розчинів, обмежується різницею *електронегативностей* $\Delta\chi \pm 0.4$ і 15 %-ою *різницею атомних радіусів*.

Саме відмінністю у електронній будові атомів та різним характером хімічних зв'язків, що вони утворюють, можна пояснити відсутність або надзвичайну обмеженість ізоморфізму таких досить близьких за розмірами, але різних за електронегативністю пар, як K^+ і Ag^+ (18%; 1,1); Ca^{2+} і Cd^{2+} (5%; 0,6); Ca^{2+} і Hg^{2+} (8%; 0,9); Mg^{2+} і Zn^{2+} (12%; 0,4).

Наявність широких чи, навіть, неперервних рядів твердих розчинів сполук з великою різницею у розмірах, але з малою різницею електронегативностей: Na^+ і K^+ (36%; 0,1); K^+ і Rb^+ (12%; 0,0); Ca^{2+} і Sr^{2+} (16%; 0,1); Sr^{2+} і Ba^{2+} (15%; 0,1).

Ще одним важливим узагальненням є уявлення про направленість, "полярність" ізоморфізму, які визначаються *правилами полярності Гольдшмідта*:

5) *Для ізовалентних заміщень*: Йон з меншим радіусом буде входити в загальну кристалічну структуру легше, ніж йон з більшим радіусом, який займає ту ж позицію. (Наприклад, $Na^+(r=0.98\text{Å})$ повинен легше заміщати $K^+(r=1.33\text{Å})$ в KCl , ніж навпаки).

6) *У випадку гетеровалентних заміщень*: йон з більшим зарядом входить в кристал легше, ніж йон з меншим зарядом, який займає ту ж кристалографічну позицію. (Наприклад, Mg^{2+} може заміщуватись на Sc^{3+} , але не навпаки).

7) *Умова збереження типу хімічного зв'язку*.

Для утворення протяжних твердих розчинів необхідно, щоб тип хімічного зв'язку у сполуках був однаковим.

Наприклад, йони Cu^+ і Na^+ мають однакові розміри (0,98 Å), але, за рахунок різниці між типами хімічних зв'язків у сполук Cu і Na , ізоморфні суміші натрієвих і мідних солей не зустрічаються. Солі Na^+ – йонні сполуки, солі Cu^+ – ковалентні. Структура $NaCl$ – іонна з $KЧ=6$, а $CuCl$ – ковалентна з $KЧ=4$ (структурний тип ZnS).

8) Для утворення змішаних кристалів серед йонних сполук необхідно, щоб *знаки зарядів компонентів, які заміщують один одного, співпадали*.

Наприклад, структурний тип CaF_2 . В цьому ж структурному типі кристалізується і Na_2O . Положення, зайняті катіонами Ca^{2+} в структурі CaF_2 , в структурі Na_2O займають аніони O^{2-} , і навпаки, місця аніонів F^- займають катіони Na^+ .

Явище, при якому знаки зарядів компонентів, які заміщують один одного, є протилежними, називається *антиізоморфізмом*.

4. Тверді розчини

Тверді розчини поділяються на:

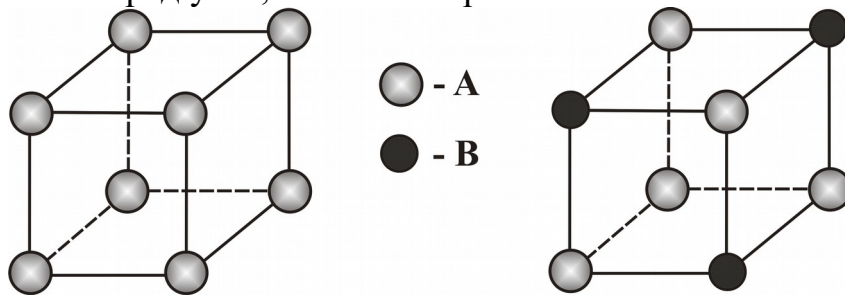
- 1) тверді розчини заміщення або I-го роду
- 2) тверді розчини включення або II-го роду
- 3) тверді розчини III-го роду.

Тверді розчини I-го роду (структури заміщення) утворюються при заміні атомів одного компонента в його кристалічній ґратці атомами іншого. Вони характерні лише для елементів з близькими властивостями і розмірами структурних одиниць.

Для них є характерним сталє число атомів різного сорту в елементарній комірці. При переході від елемента А до елемента В або навпаки атоми одного поступово заміщують інший у вузлах кристалічної ґратки.

При утворенні твердого розчину заміщення атоми компонента, який розчиняється, заміщують частину атомів розчинника в його кристалічній ґратці. Сторонні атоми можуть заміщувати атоми розчинника у будь-яких місцях, тому такі розчини називають *невпорядкованими твердими розчинами*.

Тверді розчини заміщення можуть бути обмеженими і необмеженими. Однією з умов необмеженої розчинності – розмірний фактор: чим більша різниця в атомних радіусах, тим менша розчинність.



З пониженням температури в твердих розчинах заміщення може відбутись процес перерозподілу атомів, а результаті якого атоми розчиненого елемента займуть строго визначені місця в комірці розчинника. Такі тверді розчини називають *впорядкованими*, а їх структуру – *надструктурою* (рис. 44).

Температуру переходу неспорядкованого стану у впорядкований називають *точкою Курнакова*. Впорядковані тверді розчини можна розглядати як проміжні фази між твердими розчинами та хімічними сполуками.

Нехай АХ і ВХ утворюють тверді розчини заміщення. Атоми А і В, які заміщують один одного, розміщуються в структурі твердих розчинів (А, В)Х статистично. Це означає, що в даному об'ємі на n частинок А припадає m частинок В, причому частинки обох сортів займають однакові місця в структурі.

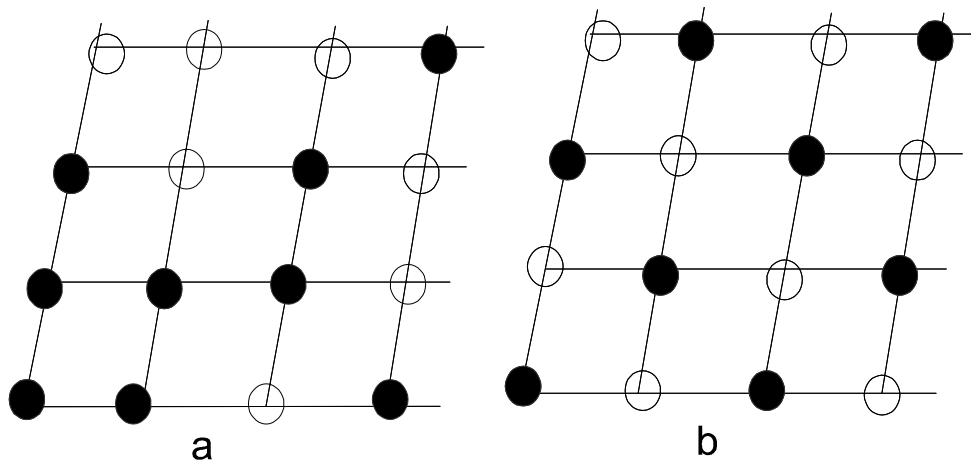


Рис. 44. Впорядкування твердого розчину з утворенням надструктури

Будь-яка кількість частинок А може бути замінена на частинки В. Тверді розчини складу 50%АХ+50%ВХ відрізняються від хімічної сполуки АВХ₂. В сполуці АВХ₂ атоми А і В закономірно чергуються між собою у всій структурі, створюючи впорядковану структуру (рис. б), тоді як в твердому розчині (А,В)Х кожне з положень (А,В) може бути заміщене як А, так і В за законом ймовірності, тобто в цьому випадку ймовірність того, що положення (А, В) буде заміщене йоном А чи В, дорівнює 0,5, при 30% АХ і 70% ВХ – 0,3 і 0,7 відповідно.

Тверді розчини II-го роду або розчини включення зустрічаються в тих випадках, коли розміри атомів обох компонентів різко відрізняються між собою. Цей тип особливо характерний для систем, в яких один компонент є металом, а інший – неметалом значно меншого розміру. Це Н (0,46), N (0,71) і С (0,77). Типовим твердим розчином включення є сталь – розчин вуглецю в залізі (рис. 45).

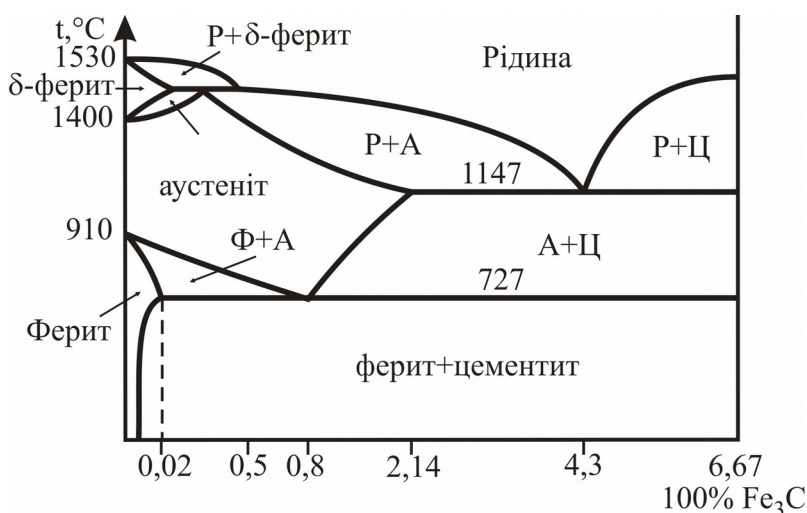


Рис. 45. Діаграма стану системи Fe – С.

Твердий розчин вуглецю в γ -модифікації заліза, має структуру найщільнішої упаковки (ГЦК), називаються аустенітом.

Максимальна розчинність С в залізі $\sim 2\%$ С. $T_{пл.}(\text{Fe}) = 1530^\circ\text{C}$. При поступовому охолодженні виділяється аустеніт твердий розчин С в γ -

модифікації Fe (структура ГЦК; 0–1,7%). При швидкому охолодженні до 700°C аустеніт перетворюється у ферит, який є твердим розчином C (0,01–0,02%) в α , β -Fe. Якщо загартовування аустеніту провести відразу від 900°C до 200-150°C, утворюється мартенсит – пересичений твердий розчин C (до 1,6%) в α -Fe (тетрагональна комірка з $c/a=1,07$). При вмісті C 6,67% утворюється хімічна сполука – цементит Fe₃C.

Є багато прикладів, коли розчинені атоми займають всі пустоти будь-якого типу в упаковці металічних атомів. Зрозуміло, що в цьому випадку співвідношення компонентів є простим стехіометричним, і такі фази по своїй структурі не відрізняються від нормальних хімічних сполук. Вони часто називаються *структурами включення*. Прикладом таких структур є ScN. У цієї речовини атоми металу займають положення найщільнішої кубічної упаковки, а атоми неметалу – всі октаедричні пустоти. В результаті утворюється структурний тип NaCl.

Тверді розчини віднімання (розчини з дефектною коміркою) утворюються на основі хімічних сполук. Відомі численні приклади речовин, у яких вміст одного з компонентів відхиляється від стехіометричного складу. Наприклад, піротин містить у собі надлишкову кількість Сульфуру по відношенню до стехіометричного складу FeS (структурний тип NiAs, рис.46). Атоми Сульфуру розміщуються у вузлах гексагональної найщільнішої упаковки. Всі позиції атомів Сульфуру зайняті, а частина позицій, які повинні бути зайняті йонами Феруму, – вакантні. Отже, якщо в сполуці збільшується вміст Сульфуру, то в структурі такої сполуки відбувається збільшення числа незайнятих октаедричних пустот. Таким чином, формулу піротину варто писати Fe_{n-1}S або Fe_{1-x}S. Остання значно краще передає зміст аномалії складу.

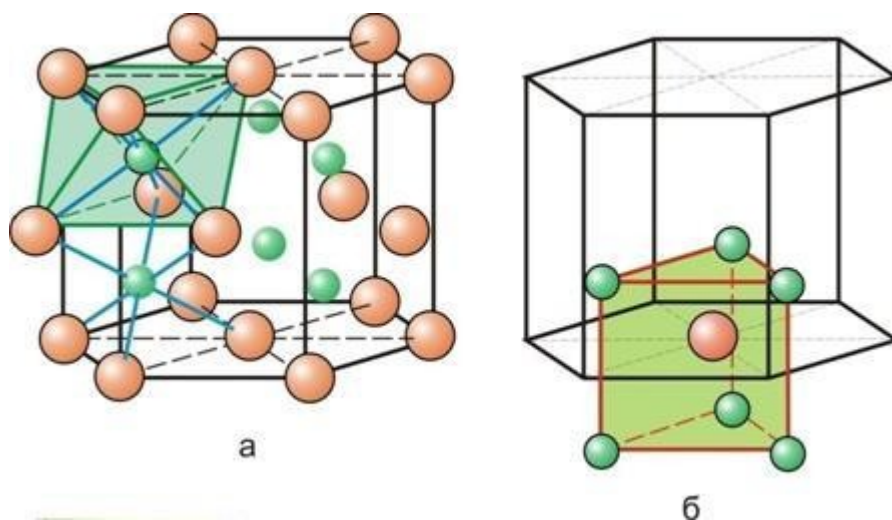


Рис. 46. Структура піротину (стр. тип NiAs): а) розташування Fe в октаедричній пустоті S; б) тригонально-призматичне оточення S.

Фази змінного складу такого типу часто називають твердими розчинами віднімання, а їх структури – дефектними або дефіцитними.

Характерною особливістю розчинів віднімання є наявність у металічних йонів різної валентності. Так, у піротині при надлишковому

вмісті Сульфуру проти співвідношення 1:1 частина атомів заліза з 2-х валентного стану переходить в 3-х валентний.

Тверді розчини III-го роду – це такі розчини, коли компоненти при рості кристалу утворюють шари, що чергуються. Таке явище спостерігається при кристалізації суміші BaSO_4 та KMnO_4 .

5. **Ізоморфізм із заповненням простору**

Раніше ми говорили про те, що аніони в йонних кристалах займають місця у вузлах найщільнішої упаковки. Але для таких структур, як NaCl , формально можна вважати, що ці місця в рівній мірі зайняті чи йонами Na^+ , чи йонами Cl^- . У більшості випадків, коли аніони є більшими за катіони, вони утворюють упаковку аніонів з заповненням пустот в ній катіонами. Але для таких сполук як KF ($K^+=1,33$; $F^-=1,33$), структурний тип NaCl , це питання є несуттєве. Дуже рідко, коли катіон перевищує за розміром аніон, наприклад, CsF ($\text{Cs}^+=1,65$), можна говорити про катіонну упаковку. Аналогічно і у структурі CaF_2 . Місця у вузлах ГЦК займають катіони Ca^{2+} , а аніони F^- розміщуються у всіх тетраедричних пустотах; октаедричні ж пустоти лишаються вільними. Цим пояснюється і факт утворення ізоморфних сумішей між CaF_2 і YF_3 . Йони Y^{3+} досить близькі до йонів Ca^{2+} ($\text{Y}^{3+}=0,98$, $\text{Ca}^{2+}=1,04$), тому в змішаних кристалах йони обох елементів можуть заміщувати один одного. При розподілі йонів YF_3 в структурі CaF_2 Y заміщує положення йонів Ca^{2+} ; $2/3$ йонів F^- розміщуються у всіх тетраедричних пустотах, а $1/3$ їх розміщуються у пустих октаедричних. Цей випадок ізоморфізму називається **ізоморфізмом із заповненням простору**.

ЛЕКЦІЯ № 12

Поліморфізм. Види поліморфізму. Морфотропія. Структурна гомологія

План

1. Відкриття поліморфізму, означення.
2. Поліморфізм Стануму.
3. Фазові переходи.
4. Структурна класифікація поліморфізму.
5. Межа ізоморфної змішаності. Морфотропія та поліморфізм.
6. Структурна гомологія.
7. Похідні і вроджені структури

1. Відкриття поліморфізму, означення

Хоча окремі приклади поліморфізму були відомі мінералогам ще наприкінці XVIII століття, зокрема, дві модифікації кальцій карбонату – кальцит та арагоніт; ферум дисульфід – пірит та марказит; титан

диоксиду – рутил та анатаз, однак жодних висновків з цього не було зроблено – це пояснюється глибоким впливом закону Гаюї: *кожній речовині відповідає лише одна властива їй кристалічна форма.*

Честь відкриття явища *поліморфізму* належить *Е. Мітчерліху* (1822 р.) який експериментальним шляхом виявив диморфізм кристалів натрій гідрофосфату (1821), а пізніше фосфору та сірки (1823).

Однак сам Мітчерліх вважав поліморфізм випадковим та рідкісним явищем. Станом на 1890 рік В. І. Вернадський нараховував 300–400 випадків поліморфізму.

Визнання поліморфізму належить Моріцу Людвігу Франкенгейму, який в 30-х роках XIX ст. дав закону Гаюї сучасне формулювання: *кожній хімічній речовині відповідає одна кристалічна форма за даних температури та тиску.*

Поліморфізм — це здатність деяких речовин (як простих, так і складних) існувати в кількох кристалічних фазах, які відрізняються між собою симетрією структури і властивостями.

Явище зміни структури речовини під впливом зміни термодинамічних умов (температури, тиску) називають **поліморфізмом**.

Поліморфізм простих речовин прийнято називати **алотропією**.

Кожна з цих фаз, стабільна лише в певній області температур і тиску, називається **поліморфною модифікацією**. Відносна стійкість різних фаз визначається величиною їх вільної енергії та зовнішніми умовами.

Рівноважно, виходячи з правила фаз Гіббса, можуть співіснувати не більше трьох фаз, при чому одна з них стабільна при даних термодинамічних умовах, інші – метастабільні.

Більшість простих речовин існують в кількох алотропних видозмінах. Перехід ОЦК-комірок в α -Fe і β -Fe (вони відрізняються лише магнітними властивостями) до ГЦК γ -Fe і знову до ОЦК у δ -Fe відбувається із зміною КЧ (8→12→8, рис. 47)).

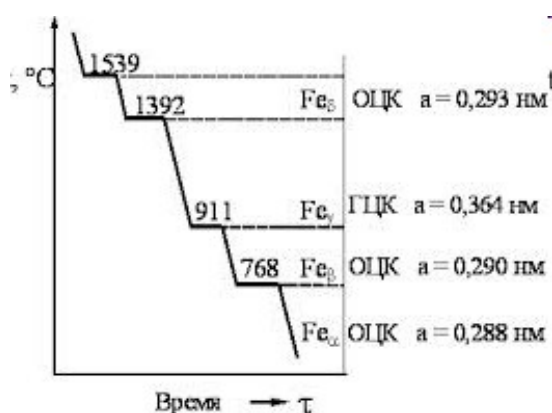
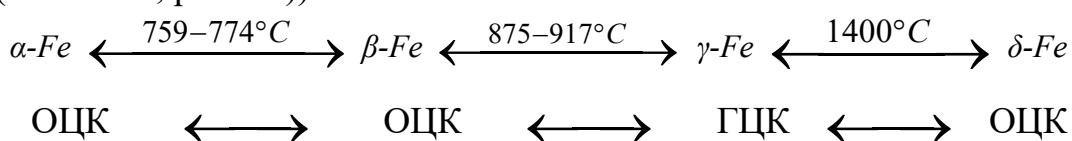


Рис. 47. Поліморфні перетворення заліза.

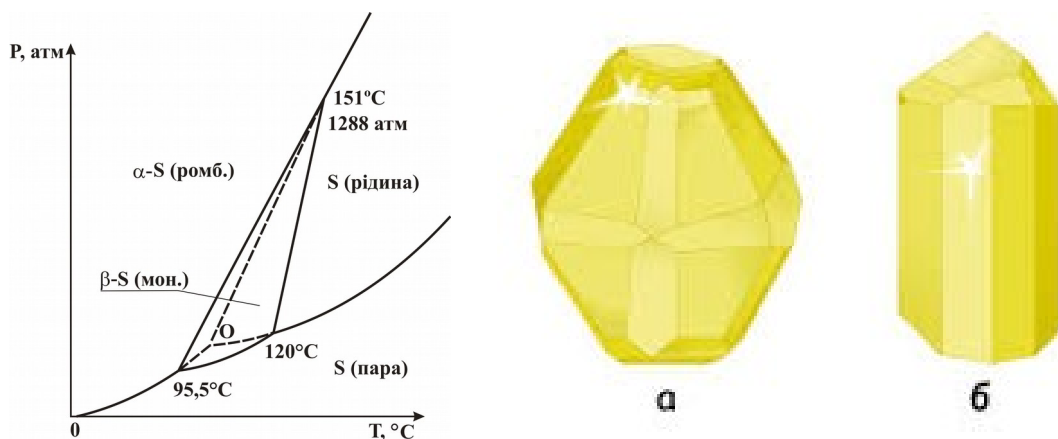
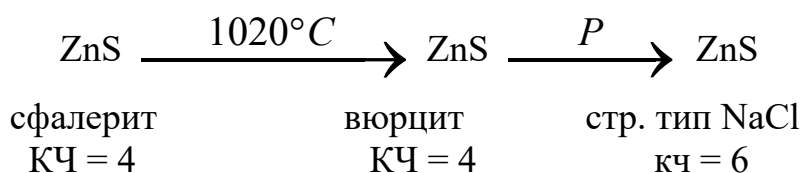


Рис. 48. Діаграма стану сірки та її алотропні видозміни: а) ромбічна, б) моноклінна

Для складних сполук теж можливий поліморфізм як без, так і зі зміною КЧ.

Наприклад,



Зазвичай низькотемпературну модифікацію позначають буквою α . Збільшення температури і зменшення тиску сприяють утворенню структур з нижчими КЧ.

Кожна поліморфна модифікація має свою область існування на фазовій діаграмі в P–T координатах, де вона є стабільною, але в метастабільному стані – в “чужій” області вона може існувати досить довго. Поліморфізм олова є тут хорошим прикладом.

2. Поліморфізм Стануму

Станум існує в трьох алотропних модифікаціях. Сіре олово (α -Sn, рис. 49а) дрібнокристалічний порошок, напівпровідник, що має алмазоподібну кристалічну комірку, існує при температурі нижче 13,2°C.

Біле олово (β -Sn, рис. 49б) – пластичний сріблястий метал, стійкий в інтервалі температур 13,2-161°C.

Високотемпературне γ -олово (γ -Sn), що має ромбічну структуру, відрізняється високою щільністю і крихкістю, стійке між 161 і 232°C (температура плавлення чистого олова).

За звичайних умов воно існує у вигляді β -модифікації (біле олово), яка є стійкою вище 13,2°C до 161°C і має тетрагональну комірку. Біле олово — це сріблясто-білий, м'який, пластичний метал. Густина β -Sn – 7,228 г/см³.

При охолодженні біле олово переходить в α -модифікацію (сіре олово). Густина α -Sn становить 5,75 г/см³, що призводить до розсипання олова в порошок.

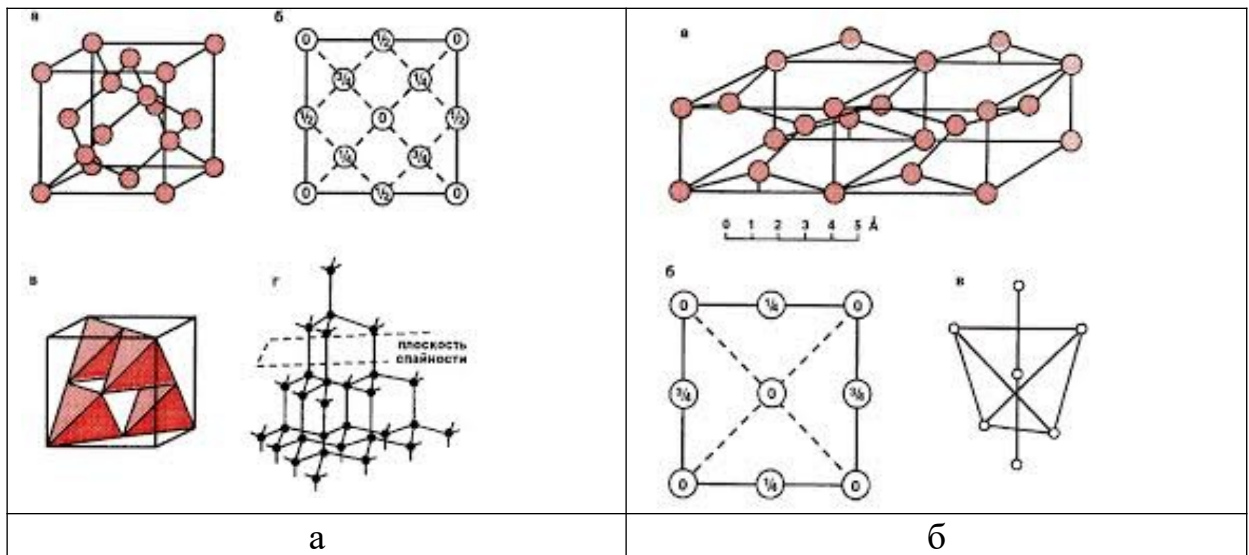


Рис. 49. Комірки α -Sn та β -Sn.

У середні віки домашній олов'яний посуд і начиння, олов'яні органні труби часто вражала дивна «хвороба»: без видимих на те причин ці предмети розсипалися в сірий порошок. Більше того, предмети «заражались» один від одного – від зіткнення «здорових» з «хворими». Під час втечі французів з Москви взимку 1812 року штани буквально падали з завойовників. Олов'яні органні труби в одну з зим несподівано зруйнувалися. На складах багатьох армій, бувало, не дораховувалися то гудзиків на шинелях, то казанків. У військових інтендантів замість олов'яних чайників на складах був виявлений сірий порошок.

У 1912 році загинула експедиція Роберта Скотта, яка відправилася на штурм Південного полюса. Серед сніжної пустелі люди залишилися без пального, оскільки гас витік з жерстяних каністр, які зруйнувалися з невідомої причини.

Біле олово може переохолоджуватися нижче температури переходу, що становить $13,2^{\circ}\text{C}$, та існувати у вигляді білого металу досить довго. Однак його стан при температурі нижче $13,2^{\circ}\text{C}$ є метастабільним, тому струс, механічне пошкодження, внесення стабільної затравки викликає різкий стрибкоподібний перехід, що отримав назву «олов'яної чуми».

Перехід з β - в α модифікацію відбувається зі зміною типу зв'язку від металічного до ковалентного і супроводжується різкою зміною об'єму. Коефіцієнт лінійного розширення у сірого олова в чотири рази більше, ніж у білого, тому біле олово, переходячи в сіре, розсипається в порошок.

3. Фазові переходи

Поліморфний перехід – структурне перетворення, яке відбувається при зміні інтенсивних параметрів стану (температури, тиску, електричних чи інших силових полів). До поліморфних перетворень можуть приводити фазові переходи I-го і II-го родів.

Фазові переходи I-го роду супроводжуються тепловими ефектами (поглинання чи виділення тепла), а також стрибкоподібною зміною

фізичних властивостей, які залежать від розміщення атомів у структурі: густина, питома теплоємність, теплопровідність, електропровідність і т. д.

Серед поліморфних перетворень розрізняють **монотропні** і **енантіотропні перетворення** (Отто Леманн, 1877 р.). Для перших характерним є перехід, який неможливо здійснити в протилежному напрямку; для інших – взаємні перетворення легко здійснюються із зміною умов (температура, тиск). Цей поділ існує, якщо розглядати переходи при зміні лише температури, але при постійному тиску.

Як приклад монотропного перетворення наводять поліморфізм Карбону. Алмаз може легко бути перетворений в графіт (при температурі $>1000^{\circ}\text{C}$), зворотній перехід був здійснений лише в середині ХХ ст. (при температурі $>3000^{\circ}\text{C}$ і $p \sim 10^8 \text{ Па}$) (Джейсі Холл, 1955 рік, $>1600^{\circ}\text{C}$, 7000 атм). Прикладом енантіоморфних перетворень може бути перехід сірки від ромбічної в моноклінну і навпаки.

Не завжди такий перехід здійснюється легко, часто спостерігається затримка перетворення, в результаті чого фаза стає термодинамічно нестабільною. Проте на практиці метастабільні фази можуть бути досить стійкими (Наприклад, метастабільне скло; перетворення метастабільної форми металу в стабільну можна затримати за допомогою загартування).

Фазові переходи II-го роду – такі, при яких не відбувається стрибкоподібної зміни внутрішньої енергії, відповідно немає поглинання чи виділення енергії. Стрибкоподібно змінюються лише похідні термодинамічних функцій (питома теплоємність, термічне розширення і т.д.). Прикладами фазових переходів II-го роду можуть бути **ферромагнітні** і **сегнетоелектричні переходи**, а також перетворення типу “лад – безлад”. Під цим розуміються різні процеси впорядкування. Найбільш відомими є поліморфні переходи з утворенням **надструктури** завдяки впорядкуванню атомів, які заміщують один одного в кристалічній структурі.

(Сегнетоелектрика – фізичне явище, що спостерігається в деяких кристалах, названих сегнетоелектриками, в певному інтервалі температур і яке полягає у виникненні спонтанної поляризації кристалу навіть у відсутності зовнішнього електричного поля. Сегнетоелектрики відрізняються від піроелектриків тим, що при певній температурі (так званій **діелектричній точці Кюрі**) їх кристалічна модифікація змінюється і спонтанна поляризація пропадає. **Кристалічна модифікація**, в якій спостерігається спонтанна поляризація, називається **полярною фазою**, а в якій не спостерігається - **неполярною фазою**. Явище сегнетоелектрики аналогічне явищу ферромагнетизму і в англійській літературі носить назву ферроелектрики (англ. ferroelectricity). Для феноменологічного опису фазових переходів в сегнетоелектриків використовується теорія Ландау.)

До перетворень типу “лад – безлад” логічно віднести й ті, котрі виникають в результаті **коливального чи обертального розвпорядкування окремих молекул чи радикалів**. Це характерне, в основному, для органічних кристалів.

До цього ж типу відносять і дещо своєрідний *спосіб зміни структури кристалу, який виникає внаслідок впорядкованого розподілу валентних електронів в сполуках атомів із змішаною валентністю.*

4. Структурна класифікація поліморфізму

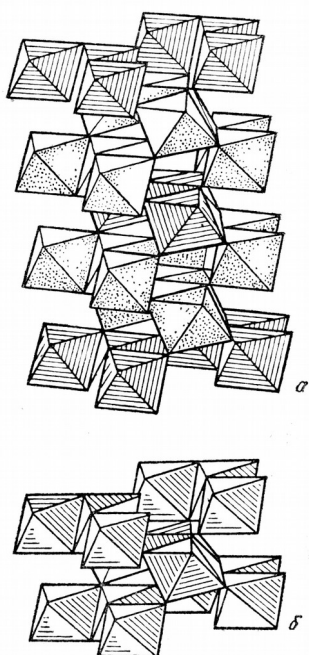
1. Структури поліморфних модифікацій відрізняються між собою **координаційними числами** (наприклад, поліморфізм С; α - і γ -Fe; NH_4Cl : CsCl (КЧ=8), NaCl (КЧ=6)).

2. Структури відрізняються типом **найщільнішої упаковки**, але координаційне число лишається тим самим. Наприклад, 5 модифікацій для ZnS ; 8 – для SiC ; 3 – для CdI_2 ; всі модифікації SiO_2 ($[\text{SiO}_4]$). *Цей випадок поліморфізму часто називають політипією.*

3. Перетворення типу “**лад – безлад**”. Тип упаковки і координаційні числа в структурах зберігаються, але **змінюється мотив розміщення катіонів**, з **утворенням надструктури** (колумбіт (Fe , Mn) (Nb , Ta) $_2\text{O}_6$).

Група мінеральних видів, практично не розрізнимих за зовнішніми ознаками. До цієї групи належить колумбіт (Mn , Fe)(Ta , Nb) $_2\text{O}_6$, як мінеральний вид змінного складу, що змінюється від ніобієвого крайнього члену власне колумбіту – (Mn , Fe) Nb_2O_6 до танталового крайнього члену танталіту – (Fe , Mn) Ta_2O_6 . Крім того, склад змінюється від чисто залізних членів до виключно марганцевих.

Сингонія ромбічна, пр. гр. *Pbcn*. Кристалічна структура похідна від структури рутилу. У впорядкованих структурах іони Nb і Ta займають октаедричні позиції Ti у двох шарах пустот щільної упаковки Оксигену, далі йде шар Mn , Fe (також в октаедрах). Період такої катіонної укладки в три шари приводить до повного повторення структури лише на шостому шарі.



У мінералах групи колумбіту (Fe , Mn)(Nb , Ta) $_2\text{O}_6$ із структурою так званого трирутилового типу параметр c збільшується втричі у порівнянні з рутиловим із-за впорядкованого розміщення аніонів (рис. 50).

Рис. 50. Порівняння структур рутилу та колумбіту

4. Менш помітною є різниця в структурах поліморфних речовин, коли одна з модифікацій відрізняється від іншої **невеликим поворотом деяких структурних груп в процесі поліморфного перетворення** (α - β -кварц).

5. Особливий тип поліморфізму пов'язаний з **обертанням молекул чи радикалів в кристалічній ґратці**. Дуже поширений для органічних кристалів. У неорганічних кристалів з йонним зв'язком також зустрічається обертання йонів, наприклад, у NH_4NO_3 в інтервалі температур $84\text{--}125^\circ\text{C}$ йон $[\text{NO}_3]$ обертається навколо L_3 . Високотемпературна (куб.) модифікація NH_4NO_3 зумовлена невпорядкованим обертанням NH_4^+ і NO_3^- .

6. Поліморфізм, **не пов'язаний зі зміною структури**. Цей тип перетворення характеризується тепловим ефектом і стрибкоподібною зміною інших властивостей. Відомим **прикладом є втрата магнітних властивостей у Fe при $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворенні при температурі 770°C (перехід Вервея)**. Структури обох модифікацій (ОЦК) однакові.

5. Межа ізоморфної змішуваності. Морфотропія та поліморфізм

Ізоморфне заміщення в хімічно аналогічних речовинах можливе лише при умовах, що типи хімічного зв'язку частинок, що заміщуються, близькі, а розміри не виходять за певні межі.

Наприклад, розглянемо *ізоморфну групу* солей, які кристалізуються у структурному типі перовскіту CaTiO_3 .

До цієї групи належить BaZrO_3 . Йон Ba^{2+} ($r = 1,38 \text{ \AA}$) можна замінити на Sr^{2+} ($r = 1,20 \text{ \AA}$) чи Ca^{2+} ($r = 1,04 \text{ \AA}$); Ti^{4+} ($r = 0,64 \text{ \AA}$) на Zr ($r = 0,82 \text{ \AA}$) чи Sn^{4+} ($r = 0,67 \text{ \AA}$) без зміни структурного типу. Якщо ж замінити Ca^{2+} на Mg^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$), то зміна радіусів є настільки великою, що **досягається межа можливості ізоморфного заміщення**, і одержуються речовину з новою структурою (*морфотропія*).

Морфотропія — це різка, але закономірна зміна кристалічної структури в залежності від закономірної зміни хімічного складу.

Гольдшмідт підкреслив зв'язок між морфотропією, поліморфізмом та ізоморфізмом.

Якщо **морфотропія** — це різка, але закономірна зміна кристалічної структури при зміні хімічного складу в закономірних рядах сполук, а **ізоморфізм**, навпаки, пов'язаний із збереженням структури при зміні (в певних межах) хімічного складу, то **поліморфізм**, за Гольдшмідтом, можна назвати **автоморфотропією**.

Справді, якщо порівнювати дві структури однієї речовини в двох станах, що відповідають різним термодинамічним умовам, то до тих пір,

поки зміни умов невеликі і не переходять певних меж, речовина є ізоморфна сама собі. Але як тільки межа дозволених деформацій перейдена, відбувається поліморфне перетворення (*автоморфотропія*).

Все вище сказане показує, що явища поліморфізму, ізоморфізму і морфотропії тісно пов'язані між собою і є наслідками одних причин.

6. Структурна гомологія

Морфотропія описує різку зміну кристалічної структури при закономірній зміні хімічного складу. З іншого боку, є багато прикладів спорідненості кристалічних структур з однаковою стехіометрією, але різною хімічною природою.

Ще більше випадків описує *структурна гомологія* – спорідненість кристалічної будови певного гомологічного ряду сполук, окремі члени якого зв'язані проміжними фазами.

Поняття “гомології” притаманне багатьом наукам – біології, хімії, математиці. У кристалографію його ввів італійський вчений Віола (1904) і розвинув Федоров (1907).

Прикладом гомологічного ряду може служити $\text{CdI}_2 - \text{NiAs} - \text{Ni}_2\text{In}$. Характер розміщення і число атомів в елементарній комірці, які стоять на другому місці у формулах цих сполук, однакові: вони утворюють ГНУ. В структурі CdI_2 атоми Cd займають *половину* *O* *пустот*; в структурі NiAs зайняті *усі* *O* *пустоти*; а в структурі Ni_2In друга половина атомів Ni2 займає центри тригональних призм з атомів Ni1, які, в свою чергу, знаходяться в октаедричних пустотах ГНУ атомів In.

Ці особливості структурних співвідношень приводять до того, що можливим є плавний перехід від структури типу CdI_2 до Ni_2In для інших систем Ni при змінному співвідношенні кількостей компонентів. Це пояснюється тим, що, якщо розглядати структуру NiAs як основну (вихідну), то структуру типу CdI_2 можна вважати “дефектною” по відношенню до NiAs або структурою віднімання, то структура Ni_2In буде “заповненою” чи структурою включення.

Наприклад: у ряді сполук $\text{ZnS} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{BiF}_3$ атоми неметалу формують найщільнішу тришарову упаковку; атоми Цинку у цій упаковці займають половину тетраедричних пустот, атоми Кальцію – всі тетраедричні пустоти, а атоми Бісмуту займають всі тетраедричні та всі октаедричні пустоти, тобто відносно CaF_2 сфалерит є “дефектною” структурою, а BiF_3 “заповненою”.

“Дефектні” і “заповнені” структури часто можуть проявлятися і в середині бінарної системи. Наприклад, із вихідної структури троїлиту FeS (структура типу NiAs) отримується ряд дефектних структур піротинів Fe_{1-x}S , у яких симетрія міняється від гексагональної до моноклінної. Аналогічна ситуація у ряду UO_{2+x} (ураніти), натрій-вольфрамових бронз.

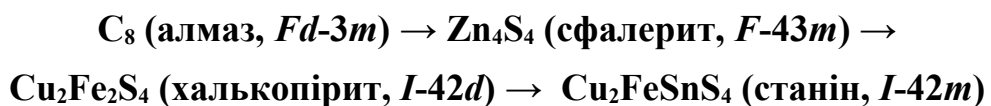
7. *Похідні і вироджені структури*

У загальному випадку систему еквівалентних точок (ПСТ) можна розділити на дві чи більше підгруп з меншими кратностями або, навпаки, дві чи більше ПСТ, що описують структуру, можна об'єднати в одну.

У першому випадку утворюються *похідні структури*, при цьому симетрія як правило понижується, а розміри комірки збільшуються.

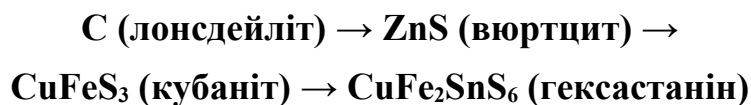
У другому випадку утворюються *“вироджені” структури*, симетрія підвищується. Якщо склад фази з похідною структурою такий же, як і у основної (вихідної), то такий процес називається утворенням *надструктури*. Так буває при впорядкуванні твердого розчину. Гомологами є і фази, отримані уявним впорядкованим заміщенням атомів у вихідній структурі.

Такий ряд утворюють мінерали з тетраедричною конфігурацією атомів:



У цьому ряді кожна *наступна* структура називається *похідною* від попередньої, а в *протилежному* – *виродженою*. Усі структури мають *нормальну алмазоподібну структуру*: для усіх характерне значення VEC на атом = 4, між атомами скрізь існує sp^3 гібридний зв'язок, який регламентує однакову для усіх катіонів та аніонів тетраедричну координацію (рис. 40).

Аналогічний ряд дають і гексагональні сульфідні аналоги:



Таких гомологічних рядів, похідних від FeS_2 (пірит), PbS (галеніт), структурний тип $NaCl$ є дуже багато.

Особливо придатною для побудови на її основі різних похідних є структура типу CaF_2 як у флуоридному, так і у оксидному варіантах (ZrO_2 , CeO_2). Тому структури β - YF_3 (ромб.) та LaF_3 (тригон.) є дуже схожими до неї, лише з більшою кількістю аніонів у пустотах – структури заповнення (по Гольдшмідту) відносно CaF_2 .

Для цілої серії флюоритоподібних структур Белов запропонував формулу: A_4X_{8-x} (A – катіон, X – аніон). Для флюориту $X=0$; для пірохлорів ($A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$) $X=1$; для інших оксидів $X=2$. Тобто, члени такого ряду є дефектними структурами (віднімання) по відношенню до флюориту, причому з кубічної упаковки випадає частина аніонів: $1/8$ ($X=1$) чи $1/4$ ($X=2$). Вихідним КП є куб, всі інші похідні утворюються за рахунок “зрізування” куба.

Такі ланцюги спорідненості, проведені серед флюоритоподібних структур, на перший погляд можуть здатися чисто геометричними.

Насправді вони мають і хімічну спорідненість. Підтвердженням цьому служить існування твердих розчинів $\text{Ca}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_{2+x}$. Їх Гольдшмідт назвав “ізоморфізмом з заповненням простору” із-за появи в пустих кубах структури CaF_2 додаткових йонів F^- .

ЛЕКЦІЯ № 13

Хімічний зв’язок та кристалічна структура

План

1. Гомо та гетеродесмічні структури.
2. Йонні кристали.
3. Енергія ґратки йонних кристалів.
4. Ковалентні кристали.
5. Правила для ковалентних кристалів.
6. Металічний зв’язок

1. Гомо та гетеродесмічні структури

Якщо в кристалі всі атоми пов’язані між собою однаковими чи близькими по типу хімічними зв’язками і їх КЧ є однакові або близькі, то його структура називається *гомодесмічною* (або *ізодесмічною*). Прикладами ізодесмічних структур є структури металів, йонних (NaCl) або ковалентних (алмаз) речовин. Структурними одиницями таких кристалів являються самі атоми, які утворюють трьохмірну сітку приблизно рівноцінних зв’язків. Гомодесмічні структури можна розділити на два основні типи: *координаційні* (точніше координаційно – рівні) і *каркасні*. У перших координаціях атомів однакова (NaCl) або майже однакова в усіх напрямках. У другому випадку однакові структурні угруповання (наприклад, тетраедри $[\text{SiO}_4]$ у кварці) утворюють просторову ажурну конструкцію, в якій є досить великі пустоти.

Стійкі відособлені (відокремлені) угруповання атомів з’являються в кристалі тоді, коли зв’язки в ньому різного типу. Такі структури називаються *гетеродесмічними* (або *анізодесмічними*). Типовим прикладом гетеродесмічних структур є молекулярні органічні кристали, в яких атоми всередині молекули зв’язані міцним ковалентним зв’язком, а молекули об’єднуються між собою слабкими ван-дер-ваальсівськими зв’язками. Крім того, гетеродесмічні структури характеризуються низькими КЧ і різкою різницею в міжатомних відстанях – найкоротша відстань до одного-трьох найближчих атомів різко відрізняється від наступної по величині відстані між аналогічними атомами. Наприклад, в кристалічній структурі CO_2 відстань від атома С до найближчих О становить 1,06 Å, а відстань від цього ж атома С до атомів О з інших молекул 3,14 Å. Іншим прикладом гетеродесмічної структури може бути

структура графіту. Відстань між двома найближчими атомами С в шарі становить 1,42 Å, а найкоротша відстань між атомами з різних шарів – 3,39 Å.

Будь-яка речовина є продуктом взаємодії атомів, з яких вона складається. В залежності від хімічної природи, кількісних співвідношень і умов характер взаємодії між атомами може бути різним, тобто між атомами у сполуці можуть виникати різні типи хімічного зв'язку. У кристалах ми зустрічаємо усі типи хімічного зв'язку, як правило не в чистому, а у змішаному вигляді.

2. *Йонні кристали*

Йонними називають кристали, що характеризуються типом хімічного зв'язку, тобто у вузлах кристалічної ґратки знаходяться різнойменно заряджені йони. Між йонами існує йонний тип хімічного зв'язку, який описується як електростатична, кулонівська взаємодія, що виникає між різнойменно зарядженими частинками (йонами), які утворюються в процесі виникнення зв'язку.

Процес утворення з атомів різних хімічних елементів сполук з таким типом зв'язку можна розбити на два етапи:

- 1.) утворення з нейтральних атомів позитивно і негативно заряджених йонів;
- 2.) притягання різнойменних йонів з утворенням хімічної сполуки.

Міжатомні відстані в йонних кристалах визначаються урівноважуванням сил притягання між катіонами та аніонами і сил відштовхування між їхніми електронними оболонками.

Вивчення структур йонних кристалів вказує на *ненаправленість* та *ненасичуваність* йонних зв'язків – кожен йон намагається оточити себе максимальною кількістю йонів протилежного заряду. Це число визначається співвідношенням розмірів іонів, а не їхніми хімічними властивостями.

3. *Енергія ґратки йонних кристалів*

В йонних кристалах йони взаємодіють між собою за законом Кулона з силою:

$$F = \frac{e^2 \cdot Z_k \cdot Z_a}{r^2},$$

де $Z_k \cdot e$, $Z_a \cdot e$ – заряди взаємодіючих йонів, r – міжатомна відстань.

Утворенню стійкої структури відповідає *від'ємне значення повної енергії системи*. Така умова виконується при утворенні йонного кристалу.

Енергія ґратки рівна за величиною і протилежна за знаком енергії, яку необхідно затратити, щоб повністю зруйнувати кристалічну структуру, тобто розвести йони на нескінченно великі відстані. Звідси випливає, що енергія ґратки відповідає роботі, яку потрібно виконати, щоб звести йони з нескінченності у кристалічну структуру.

Робота, що виконується при зближенні двох йонів до відстані R , виражається рівнянням:

$$A = -\int_{\infty}^R F(r) dr.$$

Підставивши F із закону Кулона, матимемо

$$A = -\int_{\infty}^R \frac{e^2 \cdot Z_k \cdot Z_a}{r^2} dr = \frac{Z_k \cdot Z_a \cdot e^2}{R}.$$

Таким чином, **робота дорівнює енергії системи з двох йонів на відстані R** . Так само можна визначити і енергію всієї кристалічної структури, найважливішим є лише визначення відстані R між йонами.

Розрахунок енергії йонної кристалічної ґратки можна проілюструвати на прикладі структури йонного кристалу NaCl (рис. 51).

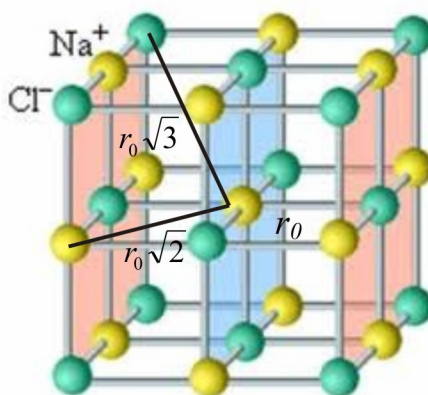


Рис. 51. Структура NaCl.

Розглянемо будь-який йон Na (заряд $+e$). Він оточений 6-ма йонами Cl^- (заряд $-e$) на відстані r_0 , що приводить до появи енергії притягання, яка дорівнює $-6 \frac{e^2}{r_0}$. Далі на відстані $r_0 \sqrt{2}$ від вибраного йону у 2-й координаційній сфері розміщені 12 йонів Na^+ , енергія відштовхування з якими дорівнює $+12 \frac{e^2}{r_0 \sqrt{2}}$. Ще далі на відстані $r_0 \sqrt{3}$ міститься 8 йонів Cl^- , що створюють потенціал притягання $-8 \frac{e^2}{r_0 \sqrt{3}}$. На відстані $r_0 \sqrt{4}$ міститься 6 Na^+ , що створюють потенціал відштовхування $+6 \frac{e^2}{r_0 \sqrt{4}}$, на відстані $r_0 \sqrt{5}$ знаходиться 24 йони Cl^- і т.д. Оточення йонів хлору повторює оточення натрію.

Це можна зобразити координаційними сферами:



Енергія взаємодії йону Cl^- з усіма іншими йонами буде дорівнювати відповідній енергії для йонів Na^+ .

Звідси, *повна енергія ґратки* дорівнює енергії взаємодії будь-якого одного йону з усіма іншими, помноженій на число йонів у комірниці і поділеній на 2.

Енергія одного йону у випадку NaCl:

$$-\frac{e^2}{r_0} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = -\frac{e^2}{r_0} (B - C),$$

B, C – доданки, що характеризують сили відштовхування і притягання між йонами.

Вираз у дужках є числовою константою Маделунга A , яка залежить від структурного типу речовини, але не залежить від міжатомних відстаней (таблиця 9).

Таблиця 9

Константи Маделунга для деяких структурних типів

Кристал	КЧ	Стала Маделунга
NaCl	6, октаедр	1,748
CsCl	8, куб	1,763
ZnS (сф.)	4, тетраедр	1,638
NiAs	6, октаедр, тригональна призма	1,665
PtS	4, квадрат	1,605

Якщо два протилежно заряджені йони з одиничним зарядом e розміщені на відстані r , то їх потенціальна енергія зумовлена кулонівською взаємодією:

$$E_{\text{пр}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ де } \epsilon_0 \text{ – електрична стала.}$$

Енергія відштовхування, що зумовлене заповненими електронними рівнями йонів, у першому наближенні можна прийняти обернено пропорційною відстані між йонами в ступені n

$$E_{\text{відш}} = \frac{B}{r^n},$$

де B і n – емпіричні числа, що визначають енергію відштовхування.

Величина n набула назву борнівського коефіцієнта відштовхування йонів і лежить в межах $5 \leq n \leq 12$, а також залежить від положення атома у Періодичній системі: для йонів з конфігурацією He, Ne, Ar, Kr, Xe цей коефіцієнт дорівнює відповідно 5, 7, 9, 10, 12.

Повна потенціальна енергія взаємодії двох однозарядних йонів

$$E = E_{\text{пр}} + E_{\text{відш}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (1)$$

Величину B можна оцінити, якщо припустити, що на рівноважній відстані ($r=r_0$) потенціальна енергія мінімальна. Оскільки вона є першою похідною від енергії за відстанню, то, враховуючи умови мінімуму

$$\left(\frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} = 0, \text{ одержимо} \quad \left(\frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{e^2 r_0^{n+1}}{4\pi\epsilon_0 r_0^2 n} = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} \quad (2)$$

Підставивши значення B з (2) у рівняння (1) одержимо вираз, що виражає енергію взаємодії між двома іонами в стані рівноваги:

$$E_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Це рівняння Борна (1918р.) або Борна-Ланде.

Для структур, що складаються з двох багатозарядних іонів, рівняння Борна набуває вигляду

$$E_0 = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3)$$

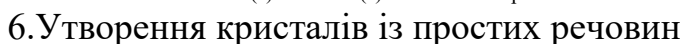
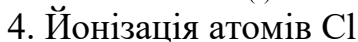
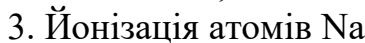
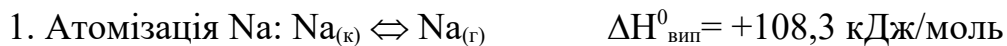
Для 1 моль кристалічної речовини рівняння буде мати вигляд

$$E_0 = -\frac{A \cdot N_A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (4)$$

де N_A – число Авогадро та A – константа Маделунга.

Енергію кристалічної ґратки для молекулярних, атомно-металічних кристалів можна визначити експериментально. Для йонних кристалів це здійснити неможливо, оскільки під час їхньої сублімації утворюються не йони, а молекули або атоми. Проте енергію йонної ґратки можна обчислити за допомогою термодинамічного циклу Борна-Габера (1919). Для NaCl цей цикл зображено у вигляді ентальпійної діаграми.

Утворення 1 моль кристалічного натрій хлориду можна здійснити двома шляхами: безпосереднім синтезом із простих речовин та послідовним перетворенням Na і Cl в стан йонів і утворенням з них твердого NaCl. Ці процеси можна представити у вигляді термохімічних рівнянь.

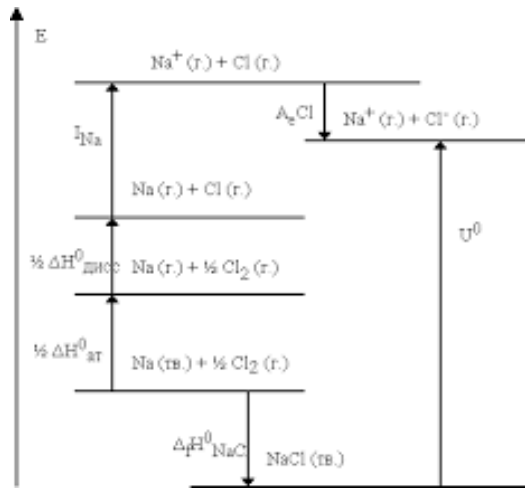


Згідно із законом Гесса можна записати:

$$\Delta H_{\text{утв}}^0 = \Delta H_{\text{вип}}^0 + 0,5\Delta H_{\text{дис}}^0 + I_0 + F + E_0, \text{ звідси}$$

$$E_0 = \Delta H_{\text{утв}}^0 - \Delta H_{\text{вип}}^0 - 0,5\Delta H_{\text{дис}}^0 - I_0 - F;$$

$$E_{0(\text{NaCl})} = -785,3 \text{ кДж/моль}$$



Велике від'ємне значення енергії кристалічної ґратки NaCl вказує на екзотермічність процесу утворення і стабільність кристалів.

Обидва методи знаходження енергії кристалічної ґратки (теоретичний та експериментальний) потребують даних, які важко визначити. Тому часто використовують наближене рівняння А.Ф. Капустинського (1933), яке вимагає знань лише іонних радіусів:

$$E_0 = -107 \frac{\sum_n \cdot Z_k \cdot Z_a}{r_k + r_a}, \quad (5)$$

де \sum_n – сума йонів у формульній одиниці; Z_k і Z_a – заряди йонів; r_k і r_a – їх радіуси.

Енергія кристалічної ґратки може служити характеристикою деяких особливостей кристалів. Наприклад, Борн і Майєр встановили, що енергія кристалічної ґратки обернено пропорційна до віддалі між йонами в структурі кристалу. При однакових або майже однакових міжйонних віддальях енергія кристалічної ґратки прямо пропорційна до заряду йонів. Наприклад, у MgO енергія кристалічної ґратки становить 3929 кДж/моль, а для LiF – 1004 кДж/моль, хоч структури обох сполук відносяться до структурного типу NaCl і міжйонні віддалі для них майже однакові (2,10 – 2,01 Å).

Енергія кристалічної ґратки впливає на ряд фізичних констант кристалів. Для кристалів з однотипними структурами і з однаковими зарядами йонів із збільшенням йонних радіусів (а значить зменшенням енергії кристалічної ґратки) збільшується коефіцієнт теплового розширення і пружності, понижуються точки плавлення і кипіння, твердість (табл. 10). І, навпаки, при однакових йонних відстанях в кристалах з однотипними структурами збільшення зарядів йонів приводить до підвищення міцності зв'язків, що проявляється у підвищенні температур плавлення і кипіння, твердості і зменшення коефіцієнтів теплового розширення і пружності. Присутність високочарядних йонів у кристалах з однотипними структурами забезпечує підвищення твердості і пониження розчинності.

Таблиця 10

Деякі фізичні константи речовин структурного типу NaCl

Сполука	Енергія гратки, кДж/моль	Міжіонна віддаль, нм	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Коефіцієнт теплового розширення, $\alpha \cdot 10^6$	Твердість по шкалі Мооса
CaO	3480	0,240	2585	2850	63	4,5
NaF	890	0,231	992	1695	108	3,25
NaCl	760	0,280	800	1441	120	2,5
NaBr	730	0,298	747	1393	129	2,25
NaI	687	0,323	662	1300	145	2,0

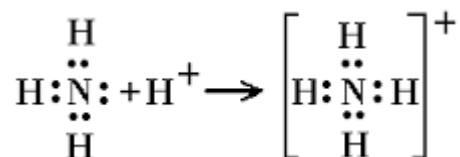
Відсутність (дуже малі значення) електропровідності в йонних кристалах узгоджується з нейтральним характером системи в цілому і фіксованими положеннями заряджених частинок. Розчини або розплави йонних кристалів добре проводять електричний струм, бо при цьому іони набувають рухливості (ніби виникають вільні йони).

Оптичні властивості йонних кристалів, в загальному, визначаються властивостями окремих йонів. Так, величина променезаломлення для йонного кристалу є сумарною рефракцією відповідних йонів, а рефракція кожного йона визначається деформацією (поляризацією) його електронної оболонки під дією електричного вектора світлової хвилі. Як показав К.Фаянс, рефракція йонів зростає із збільшенням розмірів електронних оболонок і зниженням їх стабільності, це значить, що рефракція аніонів повинна бути сильнішою, ніж рефракція катіонів.

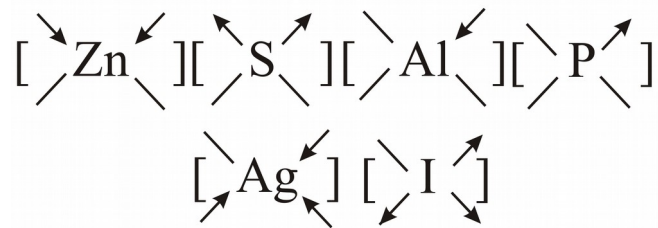
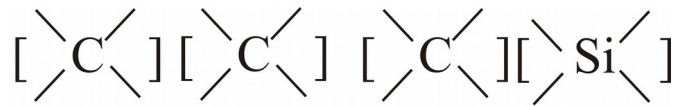
4. Ковалентні кристали

Характерною особливістю ковалентного зв'язку є утворення однієї або кількох (двох, трьох) спільних електронних пар, які перебувають у спільному користуванні атомів, що утворили зв'язок. При цьому електронна оболонка кожного з атомів доповнюється до стійкої 2-, 8- або 18-електронної. Спільну електронну пару можна позначити валентним штрихом: H—H, Cl—Cl, O=O тощо.

Коли обидва електрони для утворення зв'язку віддає один атом (донор), а другий (акцептор) приймає їх, то такий ковалентний зв'язок називають донорно-акцепторним, або координаційним, і позначають стрілкою. Наприклад,



В алмазі та алмазоподібних структурах типу сфалериту утворення такого зв'язку можна зобразити схемою



В алмазі та силіцій карбіді для утворення чотирьох ковалентних зв'язків обидва атоми віддають по чотири електрони. У структурі сфалериту атом Цинку віддає лише два електрони, а Сульфур – шість, причому чотири з них – як донор. В аналогічних структурах Фосфор є донором двох електронів, Йод – шести.

5. *Правила для ковалентних кристалів*

Згідно з правилом *Грімма – Зоммерфельда* сума валентних електронів у сполуках з алмазоподібною структурою дорівнює восьми (2 + 6 для ZnS, 3 + 5 для AlP та 1 + 7 для AgI).

Правило Грімма – Зоммерфельда – існує особлива стійкість структури типу сфалериту (вюртциту), якщо сума номерів групи $N_C + N_A = 8$.

Іншими словами, атоми M і X так розташовані в Періодичній системі, що атом M на стільки клітинок передре атомам IV групи Si, Ge, Sn, на скільки клітинок позаду них розташований атом X.

Відзначимо, що правило Грімма-Зоммерфельда не виконується для сполук перехідних металів. Так, TiC і ScN мають структуру типу NaCl, а не ZnS.

У більш загальній формі правило Грімма – Зоммерфельда можна виразити як:

$$(e_c + e_A) / (m + n) = 4$$

де $(e_c + e_A)$ – число валентних електронів,

$(m + n)$ – число атомів на формулу сполуки.

Відношення $(e_c + e_A) / (m + n)$ можна назвати також «*концентрацією валентних електронів*» (VEC).

Це правило легко зрозуміти з точки зору теорії напрямлених валентностей, якщо допустити sp^3 -гібридизацію валентних оболонок обох партнерів, що призводить до тетраедричної конфігурації оточення. Чотири зв'язки між атомом і його найближчими сусідами виявляються простими σ -зв'язками, і на кожен з них припадає два валентних електрони.

Подальшим узагальненням правила октету для істотно ковалентних сполук типу $C_m A_n$ які зазвичай володіють напівпровідниковими властивостями, є *правило Музера – Пірсона*

$$(e_c + e_A) / n = 8 - b$$

де n – число аніонів, b – число зв'язків, що утворюються між однойменними атомами.

Наприклад, у тетрагональній фазі ZnP_2 є спіральні ланцюжки з атомів Р. Отже, кожен атом Р зв'язаний з двома іншими і $b = 2$ (кожен зв'язок належить даному атому наполовину).

Правило виконується при $n_e = 12, l = 2$.

Узагальненому правилу Пірсона для складних сполук можна надати такий вигляд:

$$((e_c + e_A) + n_{AA} - n_{CC}) / n = 8$$

де $(e_c + e_A)$ – сума валентних електронів всіх атомів в хімічній формулі сполуки,

n_{AA} – число електронів, що беруть участь у зв'язках аніон – аніон,

n_{CC} – число електронів, що утворюють зв'язки катіон – катіон або залишаються неподіленою парою електронів.

Наприклад, в галеніті PbS з чотирьох валентних електронів Рb два залишаються як неподілена пара. Отже, $n_e = 6 + 4 = 10, n_{XX} = 0, n_{MM} = 2, l = 1$, і правило виконується.

Для кристалу In_2Te_3 $n_e = 24, n_{XX} = n_{MM} = 0, l = 3$, і правило Пірсона також виконується.

Інші варіанти **правила октету для тетраедричних структур халькогенідів** сформулював І. Парте (1972).

Його **I–e правило** виражається:

$$VEC = (e_c + e_A) / (m + n) = 4 + b_L / (m + n),$$

де $(m + n)$ – число атомів у формулі, b_L – число неподілених електронних пар.

При $b_L = 0$ $VEC = 4$ перше правило Парте переходить в правило Грімма – Зоммерфельда для «нормальних» тетраедричних структур.

При $4 < VEC \leq 6$ з'являються дефектні тетраедричні структури.

Наприклад, $ZnIn_2S_4$ ($VEC = 4,57$) має дефектну тетрагональну структуру типу халькопириту $CuFeS_2$ ($Cu_2Fe_2S_4$), у якій залишається вакантною одна з чотирьох тетраедричних катіонних позицій.

При $VEC > 6$, утворюються молекулярні структури.

II–e правило Парте записується:

$$(e_c + e_A) / n = VECa = 8 + (m/n)b_{CC} - b_{AA},$$

де $VECa = (e_c + e_A) / n$ – валентна електронна концентрація аніонів, m – число катіонів, n – число аніонів, b_{CC} – число зв'язків катіон – катіон і (або) неподілених електронних пар катіонів, b_{AA} – число зв'язків аніон – аніон.

При $VECa = 8$ утворюються **нормальновалентні сполуки**, взаємодії аніон – аніон і катіон – катіон відсутні ($b_{CC} = b_{AA} = 0$).

Сполука M_kX_l називається нормальновалентною, якщо число валентних електронів катіона дорівнює числу електронів, необхідних для завершення зовнішньої 8-електронної оболонки аніона. При цьому у атомів спільних електронів немає.

Рівняння для розрахунку числа електронів в нормальновалентних сполуках має вигляд:

$$m \cdot e_C = n (8 - e_A),$$

де $e_C(e_A)$ – число валентних електронів катіонів (аніонів) в неіонізованому стані.

Склади. Склади нормальновалентних сполук (НВС) можуть бути отримані з вищенаведеного рівняння підстановкою значень для e_C і e_A . Для спрощення будемо розглядати лише головні підгрупи елементів Періодичної системи. В цьому випадку число валентних електронів елементів відповідає номеру групи. Для позначення в загальному вигляді складів НВС елементи помічені цифрами, що відповідають номеру групи, тобто числу валентних електронів. Оскільки елементи 1-ої, 2-ої, 3-ої груп не проявляють себе як аніони, то існує 18 можливих загальних розв'язків наведеного рівняння для складів бінарних НВС (таблиця 11).

Таблиця 11
Склади бінарних нормально валентних сполук
Аніони

Катіони	6				67₆	будь- бінарній
	5			526₅	57₅	
	4		435₄	46₂	47₄	
	3	344₃	35	326₃	37₃	
	2	224	235₂	26	27₂	
	1	144	135	126	17	
		4	5	6	7	

компонентів бінарна НВС має склад, наведений у таблиці. Н-д, Zn_3P_2 (2_35_2), $NaCl$ (17), Cu_2S (1_26), Ga_2S_3 (3_26_3).

Своє друге правило Парте застосував до так званих поліаніонних і полікатіонних сполук, в яких крім частково іонних зв'язків катіон – аніон виникають і гранично ковалентні зв'язки аніон – аніон і катіон – катіон.

Якщо $n/L < 8$, тобто електронів недостатньо, то з'являється можливість аніон – аніонних взаємодій.

Наприклад, ауростібіт $AuSb_2$ ($n/L = 5,5$) має структуру типу піриту з «молекулярною» гантеллю Sb_2 .

Коли $n/L > 8$, виникає загальний «надлишок» електронів для завершення за донорно – акцепторним механізмом аніонної оболонки і можливе утворення катіон – катіонних зв'язків.

У міллериті NiS $n/L = 16$ (якщо вважати валентною всю незакінчену d -оболонку ніколу).

КЧ (Ni) = 5, а КП – напівоктаедр. Такі напівоктаедри об'єднуються по три своїми квадратними основами в нескінченні «порожні всередині» канали тригональної форми. Атоми Ni «визирають» з основ напівоктаедрів і здійснюють взаємодію Ni-Ni (рис. 52).

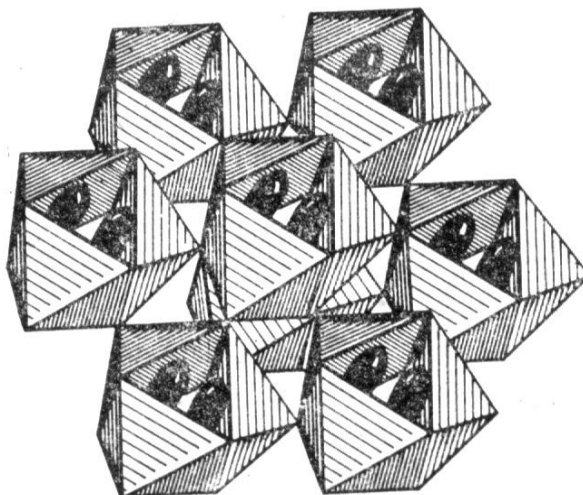


Рис. 52. Структура NiS.

Через обмежену кількість електронних пар в оболонці атома ковалентний зв'язок є **насиченим**. Це означає, що атом Хлору не може приєднати більше, ніж один атом Хлору, Сульфур – більше, ніж два атоми Сульфуру у кільцевій молекулі S_8 або ланцюжку S_∞ пластичної сірки. Ланцюжки Селену мають будову, подібну до будови пластичної сірки.

Насичуваність ковалентного зв'язку зумовлює таку закономірність у кристалічних структурах простих речовин елементів головних підгруп IV – VIII груп Періодичної системи, що координаційне число дорівнює $(8 - N)$, де N – номер групи Періодичної системи (**правило Юм-Розері**).

Фактично координаційне число дорівнює числу електронів, які може приєднати атом, наприклад, для Йоду $8 - 7 = 1$ (рис. 53а), для Сульфуру $8 - 6 = 2$ (рис. 53б), для Фосфору $8 - 5 = 3$ (шарувата структура з тригональних пірамід, де атом Фосфору у вершин зв'язаний з трьома атомами в основі, рис. 53в). для алмазу $8 - 4 = 4$ (тетраедричні зв'язки).

При утворенні ковалентного зв'язку координаційні числа невеликі (від 1 до 6). *Це друга особливість ковалентного зв'язку.*

Третя особливість — це напрямленість ковалентного зв'язку, яка визначає форму координаційного многогранника.

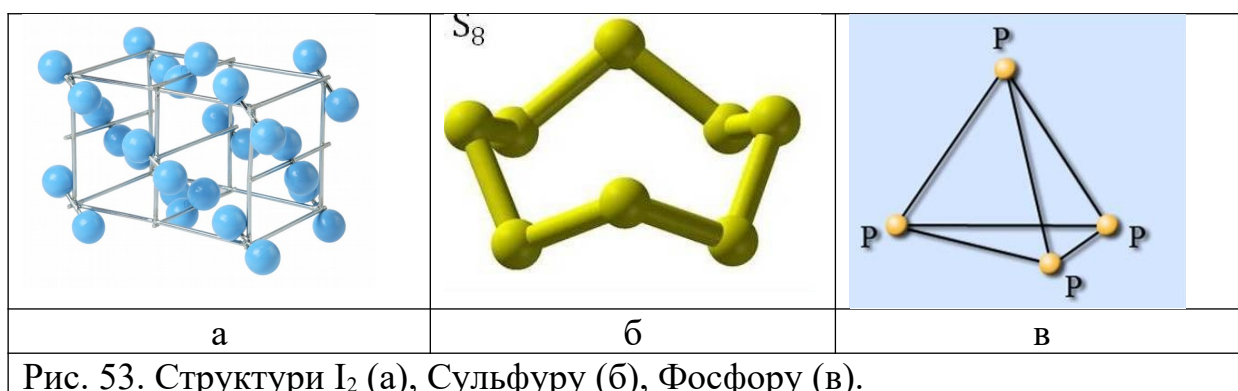


Рис. 53. Структури I_2 (а), Сульфуру (б), Фосфору (в).

6. Металічний зв'язок

Металічний зв'язок характеризується **ненасиченістю, ненапрямленістю, великими координаційними числами** (6–12), щільною упаковкою. Склад формульних одиниць інтерметалічних сполук не підпорядковується правилам валентності (наприклад, Cu_3Ag , TlAl_3 , Fe_3Al , CuAl_2 , MgCu_2).

Особливістю металічного зв'язку є наявність так званого електронного газу, який зумовлює електронну провідність, теплопровідність, непрозорість та металічний блиск у металів. За цими властивостями можна емпірично виділити сполуки з металічним зв'язком. Електронний газ — це електрони, що слабо зв'язані з атомним скелетом. Їх властивості пояснюються зонною теорією металів. Атомний скелет — це ядро з внутрішніми, міцно зв'язаними з ним електронними оболонками.

Відомо, що валентні електрони у вільних атомах мають фіксовані значення енергії (енергетичні рівні). У кристалі внаслідок зближення атомів вони розширюються у зони (смуги) (рис. 54). У випадку перекривання зон (1–2) або неповного заповнення зони матимемо провідник, при наявності між ними широкої забороненої зони (випадок 2–3) — ізолятор, при вузькій забороненій зоні (3–4) — напівпровідник.

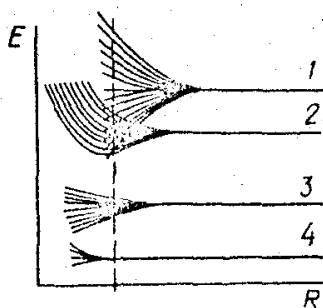


Рис. 54. Різний ступінь перекривання енергетичних зон валентних атомів 1, 2, 3, 4

Зони провідності — це частково заповнені зони в енергетичному просторі кристала. Зони із певним стаціонарним станом в енергетичному просторі описуються певними об'ємними фігурами — зонами Бріллюена (рис. 55), поверхня яких є поверхнею Фермі, де відбувається перехід з однієї енергетичної зони до другої, з іншою енергією Фермі. Для теорії твердого тіла важливим є те, що зони Бріллюена пов'язані з оберненою ґраткою кристалу.

Енергія Фермі — це енергія електронів провідності при абсолютному нулі.

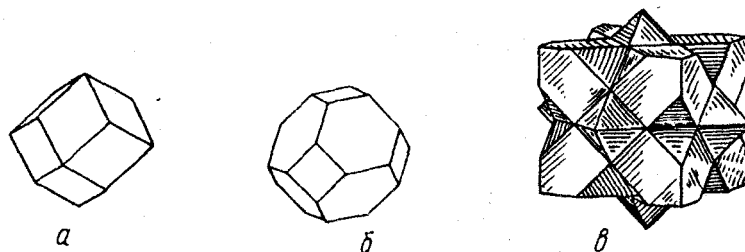


Рис. 55. Зони Бріллюена: а, б — I та II зони для об'ємноцентрованої кубічної комірки; в — I та II зони для гранецентрованої

Крім розглянутих типів хімічного зв'язку в кристалах мають місце і інші типи взаємодії: водневий і ще так звані “залишкові взаємодії” або сили Ван-дер-Ваальса (орієнтаційна, дисперсійна, диполь-дипольна взаємодія). У результаті всю сукупність міжатомних і міжчастинкових взаємодій можна зобразити у вигляді тетраедра: у вершинах іонний, ковалентний, металічний, залишковий зв'язки; по ребрах тетраедра – проміжні зв'язки між двома; на гранях – вплив трьох різних типів зв'язків; всередині тетраедра – всіх 4-ох.

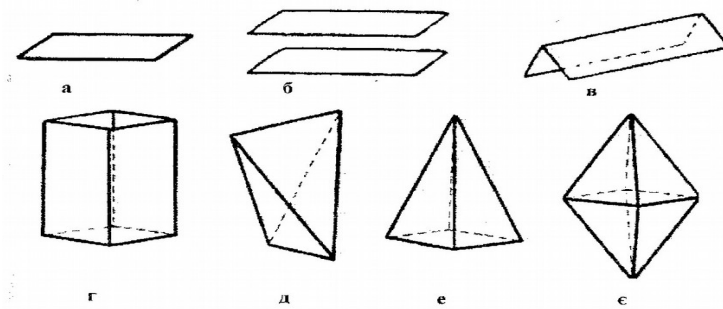
Список використаної літератури

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400с.
2. Попов Г.М. Кристаллографія / Г.М. Попов, І.І. Шафрановський. – Вид. Львів. ун-ту, 1959. – 338с.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391с.
4. Шевченко Л.Л. Кристаллохімія / Л.Л. Шевченко. – К.: Вища шк., 1993. – 174с.
5. Ворошилов Ю.В. Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов: Учебник / Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлишин. – К.: КНТ, 2011. – 568с.
6. Зиман З.З. Основы структурної кристаллографії: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / З.З. Зиман. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212с.
7. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур / П.М. Зоркий. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 232с.
8. Костов И. Кристаллография / И. Костов. – М.: Мир, 1965. – 516с.
9. Кребс Г. Основы кристаллографии неорганических соединений / Г. Кребс. – М.: Мир, 1971. – 304с.
10. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высш. шк., 1982. – 528с.
11. Парте Е. Елементи неорганічної структурної хімії / Е. Парте. – Львів: Світ, 1993. – 104с.
12. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. I., Ч. II. / У. Пирсон. – М.: Мир, 1971. – 471с.
13. Сколоздра О.Є. Кристаллографія, кристаллохімія і мінералогія. – Луцьк: ЛДТУ, 1999. – 76с.
14. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275с.

Додаток А
Види симетрії кристалічних многогранників

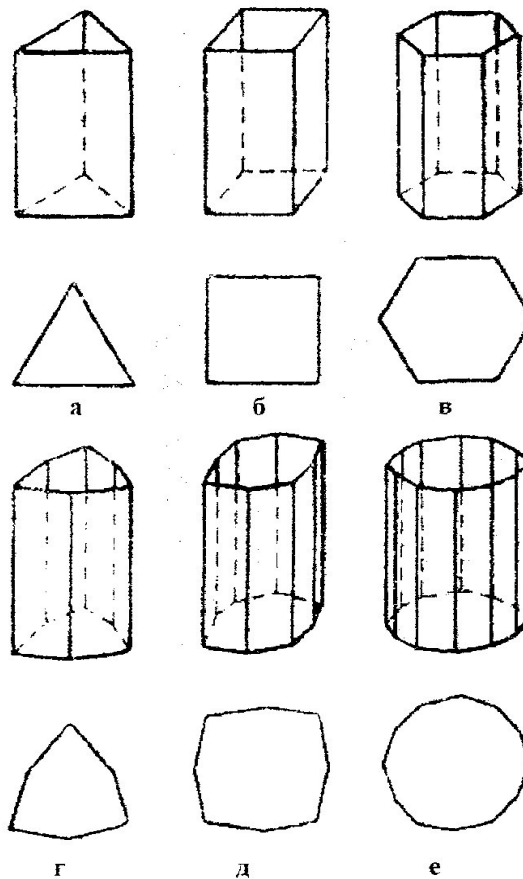
Категорії	Сингонії	Ступені видів симетрії						
		примітивний	центральний	аксіальний	планальний	план-аксіальний	інверсійно-примітивний	інверсійно-планальний
Нижча	<i>Триклінна</i>	L_1	C	(L_2)	(P)	(L_2PC)		
	<i>Моноклінна</i>	L_2	L_2PC		P			
	<i>Ромбічна</i>			$3L_2$	L_22P	$3L_23PC$		
Середня	<i>Тригональна</i>	L_3	$(L\bar{3}C)$	L_33L_2	L_33P	$(L\bar{3}3L_23PC)$	$L\bar{3}C$	$L\bar{3}3L_23PC$
	<i>Тетрагональна</i>	L_4	L_4PC	L_44L_2	L_44P	L_44L_25PC	$L\bar{4} \rightarrow L_2$	$L\bar{4} (\rightarrow L_2)2L_22P$
	<i>Гексагональна</i>	L_6	L_6PC	L_66L_2	L_66P	L_66L_27PC	$L\bar{6} \equiv L_3P(\perp)$	$L\bar{6} 3L_23P \equiv L_33L_24P$
Вища	<i>Кубічна</i>	$4L_33L_2$	$4L_33L_23PC$	$3L_44L_36L_2$	$4L_33L_26P$	$3L_44L_36L_29PC$		

Прості форми кристалічних многогранників
Прості форми нижчої категорії:



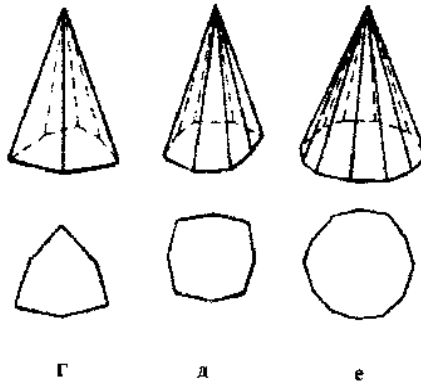
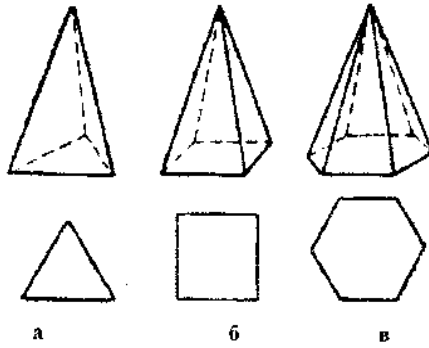
*а) моноедр; б) пінакоїд; в) діедр; г) ромбічна призма;
 д) ромбічний тетраедр; е) ромбічна піраміда; е) ромбічна дипіраміда.*

Прості форми середньої категорії.
Серія призм:

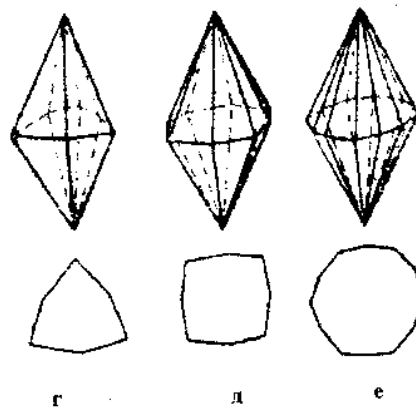
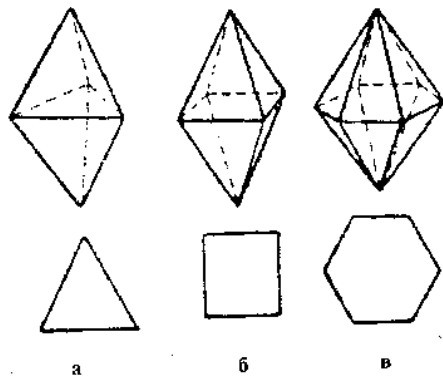


*а) тригональна;
 б) тетрагональна;
 в) гексагональна;
 г) дитригональна;
 д) дитетрагональна;
 е) дигексагональна.*

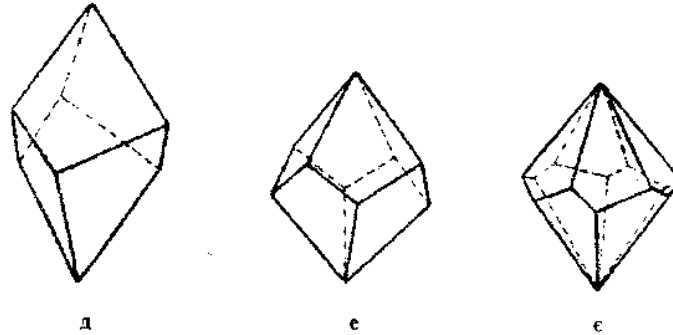
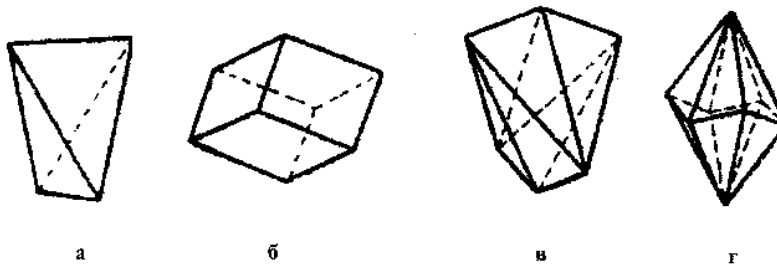
Серія пірамід:



Серія дипірамід:

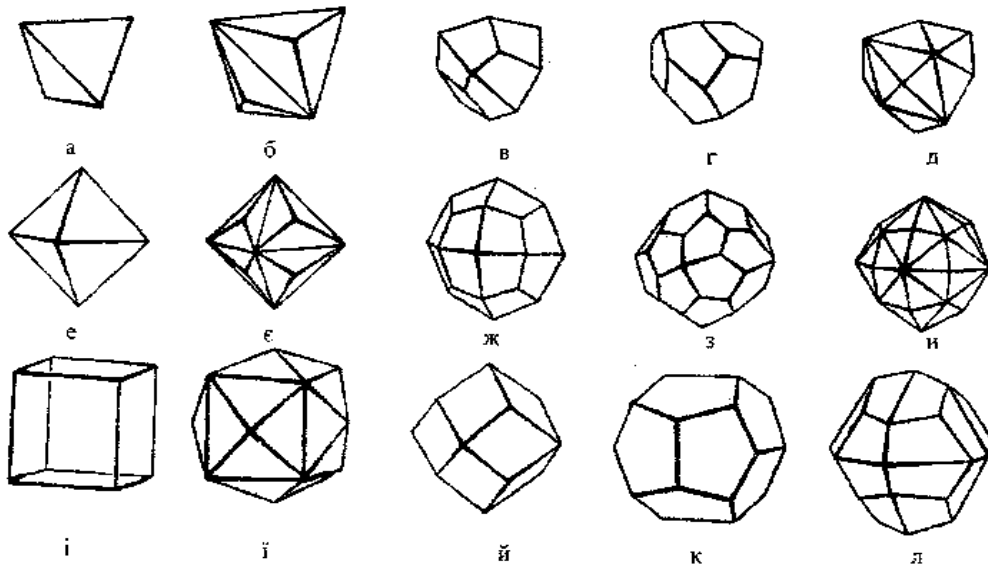


*а) тригональна; б) тетрагональна; в) гексагональна;
г) дитригональна; д) дитетрагональна; е) дигексагональна.*



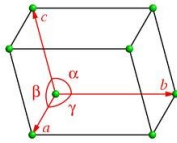
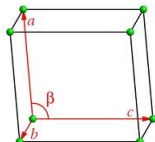
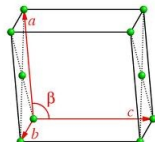
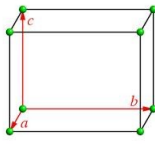
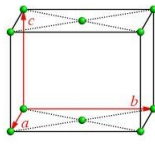
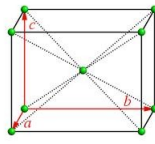
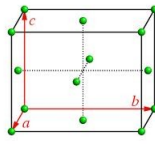
- а) тетрагональний тетраедр; б) ромбоедр;
 в) тетрагональний скаленоедр; г) тригональний скаленоедр;
 д) тригональний трапецоєдр; е) тетрагональний трапецоєдр;
 є) гексагональний трапецоєдр.

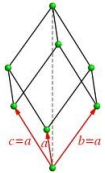
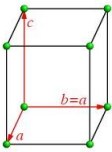
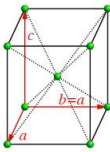
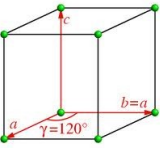
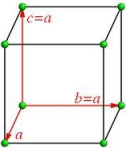
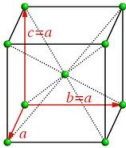
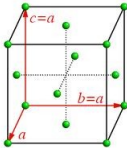
Прості форми вищої категорії:



- а) кубічний тетраедр; б) тригонтритетраєдр;
 в) тетрагонтритетраєдр; г) пентагонтритетраєдр;
 д) гексатетраєдр; е) октаєдр; є) тригонтриоктаєдр;
 ж) тетрагонтриоктаєдр; з) пентагонтриоктаєдр;
 и) гексоктаєдр; і) гексаєдр; ї) тетрагексаєдр;
 й) ромбододоєдр; к) пентагондодоєдр; л) дидодоєдр.

Додаток В
Розподіл 14 комірок Браве за сингоніями

<i>Сингонія</i>	<i>Тип комірки</i>			
	<i>Примітивна (P)</i>	<i>Базоцентрована (C, A, B)</i>	<i>Об'ємноцентрована (I)</i>	<i>Гранецентрована (F)</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>Триклінна</i>		—	—	—
<i>Моноклінна</i>			—	—
<i>Ромбічна</i>				

1	2	3	4	5
<p><i>Тригональна (Ромбоєдрична)</i></p>	 <p>(R)</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
<p><i>Тетрагональна</i></p>		<p>—</p>		<p>—</p>
<p><i>Гексагональна (Тригональна)</i></p>	 <p>$\gamma = 120^\circ$</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
<p><i>Кубічна</i></p>		<p>—</p>		

Навчально-методичне видання

Оксана Мар'янівна Строк

Кристалохімія

Конспект лекцій

Друкується в авторській редакції