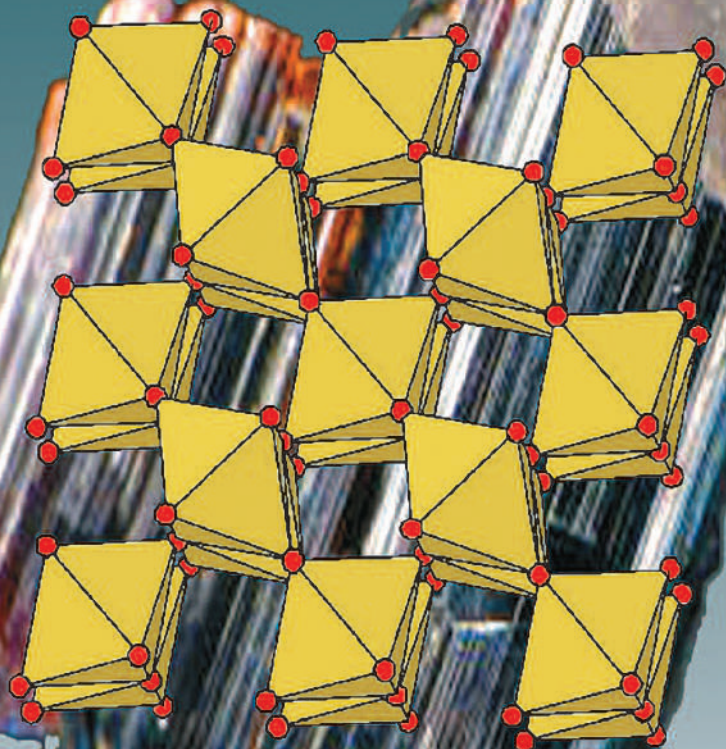


В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Краткий курс



Издательство
Московского университета

В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Краткий курс

Рекомендовано УМО

*по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 020303 «Геохимия»*



Издательство
Московского университета
2010

УДК 548
ББК 24.5
У73

*Публикуется по решению редакционно-издательского совета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *Л.А. Асланов*,
доктор геолого-минералогических наук *Н.И. Органова*

Урусов В.С., Ерёмин Н.Н.

У73 **Кристаллохимия. Краткий курс: Учебник. М.: Издательство Московского университета, 2010. — 256 с.: ил.
ISBN 978-5-211-05497-4**

Учебник (256 страниц, 109 иллюстраций, 5 приложений) охватывает тематику курса «Кристаллохимия», читаемого авторами во 2-м и 3-м семестрах для студентов геохимических специальностей геологического факультета МГУ.

В учебнике излагаются основные кристаллохимические способы описания атомного строения кристалла. Рассматриваются важные для кристаллохимии свойства свободных атомов и изменение этих свойств в процессе образования кристаллических веществ. Описываются силы, действующие на атомы в кристалле, и дается представление о различных типах химического связывания. Анализируются основные категории кристаллохимии: морфотропия, полиморфизм, структурная гомология и изоморфизм. Продемонстрирована тесная взаимосвязь основных категорий, указаны современные методические приемы их изучения, описаны количественные модели представлений об устойчивости структурного типа.

Для студентов, обучающихся по специальности «Геохимия», а также для слушателей магистерской программы «Кристаллография и кристаллохимия».

**УДК 548
ББК 24.5**

ISBN 978-5-211-05497-4 © В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин, 2010
© Издательство Московского университета, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Глава 1. Основные способы описания и изображения атомного строения кристалла	9
1.1. Пространственная решетка. 14 типов ячеек Браве	9
1.2. Пространственные группы симметрии Федорова	12
1.3. Плотнейшие шаровые упаковки	14
1.4. Координационный полиэдр и координационное число	19
1.5. Структурные единицы кристалла. Мотив структуры	22
1.6. Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга—Белова)	25
1.7. Структурный тип. Изоструктурность, антиизоструктурность, изотипность, гомеотипность. Структурный класс	28
1.8. Кристаллохимические формулы	31
1.9. Параллеледры Федорова. Области и многогранники Вороного—Дирихле	32
Глава 2. Периодический закон и свойства атомов	35
2.1. Некоторые вводные замечания	35
2.2. Форма и протяженность электронных оболочек	35
2.3. Электронные конфигурации элементов и Периодическая система элементов Менделеева	37
2.4. Орбитальные радиусы атомов и ионов	40
2.5. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	44
2.6. Валентное состояние и гибридизация орбиталей	47
2.7. Орбитальные электроотрицательности	50
2.8. Поляризуемость атомов и ионов	51
2.9. Магнитные свойства атомов и ионов	53
2.10. Кислотно-основные свойства атомов и ионов	54
Глава 3. Силы и энергия сцепления атомов в кристалле	57
3.1. Предварительные замечания	57
3.2. Ионная модель, энергия решетки и структуры типичных ионных кристаллов	57
Экспериментальные значения энергии решетки: цикл Борна—Габеры ...	61
3.3. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	62
3.4. Ковалентная связь и типичные ковалентные структуры	66
3.5. Связи, промежуточные между ионными и ковалентными. Степень ионности связи и ее структурное влияние	72

3.6. Зонная энергетическая структура кристалла: диэлектрики, полупроводники и металлы	74
3.7. Металлическая связь и ее структурные свойства	75
3.8. Переход от металлической к ковалентной связи и «переходные» структуры	77
3.9. Остаточная (вандерваальсова) связь	79
3.10. Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия. Слоистые структуры	81
3.11. Водородная связь	84
3.12. Общий взгляд на природу химической связи в кристаллах	90
Глава 4. Атомы в кристалле	92
4.1. Предварительные замечания	92
4.2. Эффективные радиусы атомов и ионов	92
4.2.1. Атомные радиусы	92
4.2.2. Ионные радиусы. Вывод основных систем ионных радиусов	93
4.2.3. Вандерваальсовы радиусы	98
4.3. Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов	100
4.4. Эффективные заряды атомов в кристалле	103
4.5. Поляризуемость ионов в кристалле	104
Глава 5. Морфотропия как категория кристаллохимии	107
5.1. Основные категории теоретической кристаллохимии и соотношения между ними	107
5.2. История изучения морфотропии	109
5.3. Критерии устойчивости структурного типа для ионных кристаллов	110
5.4. Фактор толерантности и модельные структуры Гольдшмидта	119
5.5. Критерии устойчивости структурного типа для существенно ковалентных кристаллов	124
5.6. Обобщение понятия морфотропии на примере кристаллохимии силикатов	133
Глава 6. Структурная гомология	137
6.1. Предварительные замечания	137
6.2. Фазы вычитания и внедрения	138
6.3. Псевдосимметрия. Производные и вырожденные структуры	139
6.4. Структурная гомология силикатов	140
6.5. Примеры структурной гомологии халькогенидов	145
6.6. Гомологические серии некоторых оксидов и фторидов	147
Глава 7. Полиморфизм и политипия	152
7.1. Определения и исторический обзор	152
7.2. Систематика полиморфных переходов	154
7.3. Изменение симметрии при изменении температуры и давления. Координационные правила полиморфизма	163
7.4. Термодинамические основы теории полиморфизма	170
7.5. Политипизм	171
Глава 8. Изоморфизм	177
8.1. Определения и общие замечания	177
8.2. Исторические сведения	177

8.3. Классификация изоморфизма.....	180
8.4. Эмпирические правила изоморфизма и их современная трактовка	184
8.5. Физико-химические основы изоморфизма.....	189
8.6. Кристаллохимическая трактовка правил изоморфизма.....	193
Глава 9. Современные методы кристаллохимического прогнозирования	199
9.1. Предварительные замечания	199
9.2. Симметричные и геометрические ограничения.....	200
9.3. Принципы плотнейшей упаковки. Конструирование пробных кристаллических структур заданного состава.....	202
9.4. Принципы полного и локального валентного и координационного баланса. Современный метод валентности связи (МВС).....	204
9.5. Возможные методы уточнения пробной структуры кристалла.....	209
9.6. Компьютерное моделирование с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия.....	211
9.7. Расчеты <i>ab initio</i> (из первых принципов).....	216
Приложения	
1. Таблицы	219
1.1. Электронные конфигурации нейтральных атомов в Периодической системе	219
1.2. Свойства атомов химических элементов	220
1.3. Орбитальные радиусы (Å) внешних оболочек катионов и анионов ..	221
1.4. Основные типы гибридизации и их геометрические конфигурации ..	221
1.5. Поляризуемость некоторых свободных ионов (Å ³).....	222
1.6. Магнитные моменты ионов 3 <i>d</i> -переходных металлов (в магнетонах Бора).....	222
1.7. Электроотрицательность элементов (по шкале Л. Полинга).....	222
1.8. Эффективные ионные радиусы (Å ³).....	223
2. План описания структурного типа	227
3. Рекомендуемый набор кристаллических структур для самостоятельной работы	228
4. Вопросы и задачи по материалу	229
5. Примерный список экзаменационных вопросов	238
Литература	243
Основная	243
Дополнительная.....	243
Предметный указатель	245
Указатель структурных типов и структур.....	249

С о времени последнего издания учебника по кристаллохимии (*Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987) прошло более 20 лет — срок достаточный, чтобы понять, в чем состояли недостатки этого текста и в чем необходимы изменения. Прежде всего стало ясно, что нужны разные учебники — для первого ознакомления с основами науки и для более глубокого и основательного изучения всего объема понятий и методов в этой области знаний. Настоящий учебник является попыткой выполнить первую задачу — создать краткий курс основ кристаллохимии. В дальнейшем предполагается завершить и второй этап этой работы — издать полный курс основ современной теоретической кристаллохимии.

По сравнению с предыдущим учебником в новом издании сделаны следующие изменения. В нем отсутствует специальный раздел по истории кристаллохимии, но основные исторические сведения даны в отдельных главах, посвященных всем важнейшим категориям этой науки. Теперь учебник начинается с рассмотрения способов и методов кристаллохимического описания атомного строения кристалла (гл. 1). Лишь после этого читатель знакомится со свойствами свободного (гл. 2) и связанного (гл. 4) атома, а также с силами и энергией химического взаимодействия в кристалле (гл. 3). В той части учебника, где описываются традиционные категории кристаллохимии (морфотропия, полиморфизм и политипизм, изоморфизм; гл. 5–8), выделена специальная глава (6), излагающая достаточно подробно структурную гомологию. Таким образом, в этом учебнике «тетраэдр кристаллохимии» получает законченный вид.

Еще одно новшество заключается в том, что учебник заканчивается главой, посвященной методам кристаллохимического прогнозирования, без которой сейчас едва ли может обойтись современный курс этой дисциплины. Наконец, имеются приложения, содержащие подборку вопросов и задач, а также список вероятных экзаменационных вопросов. Авторы надеются, что в таком виде учебник может оказаться более приспособленным для усвоения первичных задач по кристаллохимии.

Кристаллохимия — одна из тех пограничных наук, которые возникли в начале XX в. на пересечениях больших областей классического естествознания. Она связала между собой кристаллографию, науку, по существу, физическую, и химию. Как и другие пограничные науки (биохимия, геохимия, биофизика и т.п.), она обязана своим рождением той научной революции, которая последовала за великими открытиями М. Лауэ и Н. Бора. На простом опыте, в постановке которого принципиальную роль сыграли идеи кристаллографов о пространственных решетках кристаллов, М. Лауэ в 1912 г. показал, что кристаллы действительно построены как трехмерные атомные «решетки», на которых происходит дифракция рентгеновских лучей. В том же году Н. Бор сформулировал квантовые постулаты и свою «планетарную» теорию строения атома. Рождение основных положений кристаллохимии произошло сразу после создания волновой механики атома в 20-х гг. XX в. Кристаллохимию поэтому можно с полным правом назвать *теорией атомной структуры кристаллов*.

После этих открытий началось лавинообразное накопление кристаллохимической информации: к 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

В том же 1920 г. А. Ланде удалось найти геометрический способ определения радиусов некоторых ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом. Несколько позже (в 1926 г.) В. Гольдшmidt определил эмпирическим путем радиусы большинства ионов, а через год независимо от него Л. Полинг вывел систему радиусов ионов теоретически, на основе квантовой механики атома и рентгеноструктурных данных. Обе системы хорошо совпали между собой и с определениями ионных радиусов Ланде. Это согласование независимых подходов было сильным аргументом в пользу объективного характера эффективных ионных радиусов, которые надолго вошли в качестве основного элемента в аппарат теоретической кристаллохимии.

Благодаря применению рентгеноструктурного анализа кристаллохимия достигла замечательных результатов в выяснении строения отдельных классов соединений. Примером может служить расшифровка структур и классификация силикатов — большого класса минералов и искусственных соединений.

Если до 1940-х гг. рентгеноструктурные исследования лишь подтверждали строение, которое приписывала молекулам органическая химия, то затем они стали ведущим способом определения структуры сложнейших молекул. Так, в 1955 г. первой среди белковых кристаллов была расшифрована структура миоглобина, молекула которого состоит из 2500 атомов.

Кристаллохимия завершает исторический ряд естественно-научных дисциплин: *минералогия* → *кристаллография* → *химическая кристаллография* → *кристаллохимия*. Отметим, что она оформилась в самостоятельную ветвь знаний очень быстро после своего возникновения, за одно-два десятилетия. Тогда же определились и ее задачи, которые не утратили свою актуальность и в наши дни, дополнившись рядом современных направлений. Важной задачей остается рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, несмотря на то что атомные структуры громадного большинства минералов уже определены, созданы их структурно-кристаллохимические систематики, а то сравнительно небольшое число новых минералов, которые открываются в мире ежегодно (около 50), довольно быстро поступает в лаборатории, где их структуры расшифровываются с высокой точностью. Кроме того, совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов привело к возможности перейти к решению гораздо более сложной задачи, чем определение координат атомов: к установлению характера ***распределения электронной плотности в кристаллах***. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в сотнях кристаллов разной степени сложности и разной природы. Эти сведения чрезвычайно углубили понимание механизма связывания атомов в кристаллах. Современное знание законов внутреннего строения кристаллов позволяет осуществить направленный синтез веществ, в том числе в форме монокристаллов, с заранее заданными полезными свойствами. Особое значение приобретает в последнее время кристаллохимическое изучение поведения твердых веществ в экстремальных условиях — при высоких или, наоборот, низких температуре и давлении. Бурное проникновение компьютерной технологии во все сферы научной деятельности привело к возникновению методов кристаллохимического моделирования и предсказания структуры и свойств кристаллов. Очевидно, создание таких количественных теорий и моделей является конечной целью кристаллохимии, призванной познать природу связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ И ИЗОБРАЖЕНИЯ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА

Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий, определений и методов. В настоящей главе мы рассмотрим те способы изображения и приемы описания кристаллического строения вещества, которые создают базу для последующего кристаллохимического анализа.

Предполагается, что эти понятия и методы в основном уже были изучены читателями во вводном курсе «Кристаллография», однако в нашем учебнике мы сознательно пошли на некоторое повторение, так как без знания этого материала невозможно ни дальнейшее изложение курса, ни практическая работа с моделями кристаллических структур.

1.1. Пространственная решетка. 14 типов ячеек Браве

Из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ — бесконечная **пространственная решетка**.

Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости — не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются **узлами решетки**, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некомпланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций — трансляционную группу, или группу переносов.

Совокупность узлов, расположенных на прямой, соединяющей любые два узла решетки, называется **узловым рядом** (рис. 1.1, а), а в плоскости, определяемой тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, — **узловой сеткой** (рис. 1.1, б). Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются **ячейками решетки** (рис. 1.1, в). Ячейка считается примитивной,

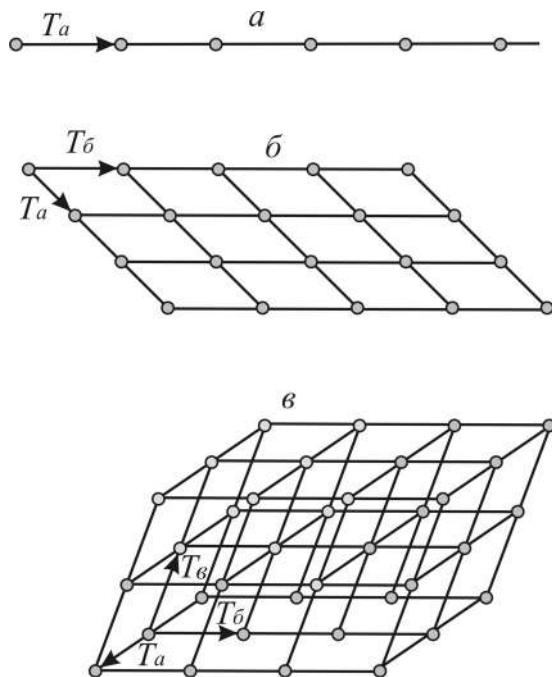


Рис. 1.1. Узловой ряд (а), узловая сетка (б), пространственная решетка (в). T — трансляция

если узлы располагаются только в вершинах ячейки (как на рис. 1.1, в). В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углов между ними. Объем примитивной ячейки не будет зависеть от ее формы и останется постоянным — это объем, приходящийся на один узел решетки.

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую

все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем непримитивной ячейки должен быть минимальным.

При этих условиях возможных типов кристаллических решеток оказывается всего 14 (рис. 1.2). Они называются **решетками Браве** по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел в 1850 г. Обозначать различные ячейки Браве принято латинскими буквами: P — примитивную, A , B , C — базоцентрированные, F — гранецентрированную и I — объемноцентрированную. P -Ячейки могут принадлежать всем системам симметрии. Для решетки **триклинной** симметрии обычно выбирают P -ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90° (рис. 1.2, а). В **моноклинной** системе, кроме P -ячейки, существует еще C -ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней (рис. 1.2, б, в). Симметрия **ромбической** решетки и ее узлов (mmm) допускает существование всех четырех ячеек Браве P , I ,

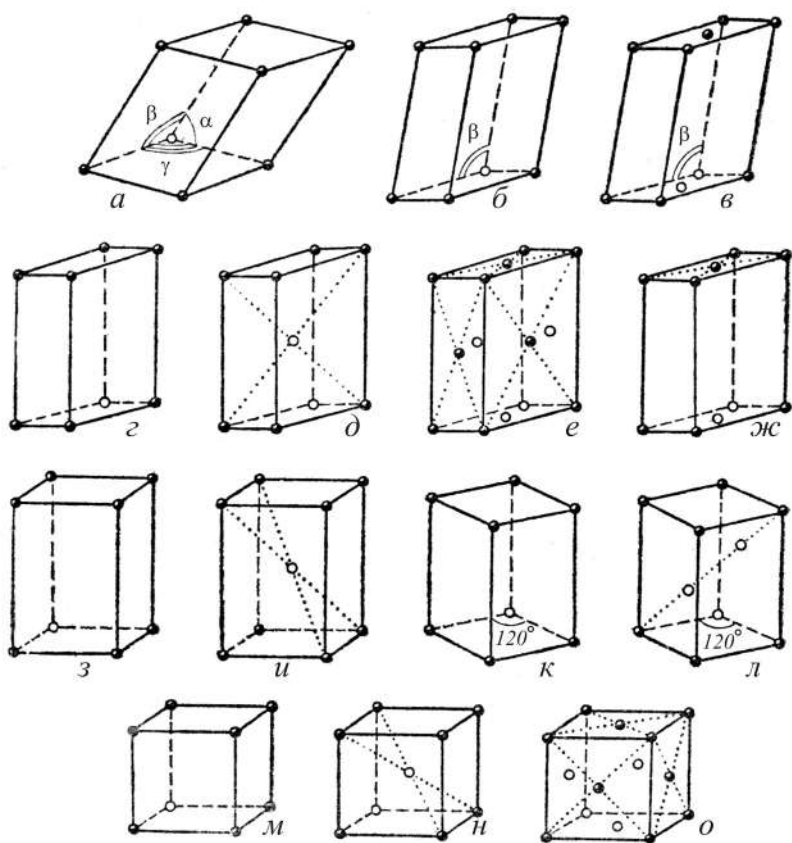


Рис. 1.2. 14 ячеек Браве — 14 решеток Браве

F , C (рис. 1.2, г-ж). Решеток Браве в **тетрагональной** системе две: $P(=C)$ и $I(=F)$ (рис. 1.2, з, и).

В отличие от других в **гексагональной** системе имеется две разные по симметрии решетки: $\frac{6}{m}mt$ и $\bar{3}m$. Первая из них может быть представлена примитивной P -ячейкой Браве, в основании которой лежит ромб с углом 120° (рис. 1.2, к). Другая гексагональная решетка, **тригональная**, с симметрией $\bar{3}m$ может иметь, наоборот, только непримитивную ячейку Браве, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Дополнительные узлы могут занимать только позиции с симметрией $\bar{3}m$, т.е. располагаются на осях 3-го порядка. Примитивная ячейка такой

решетки — ромбоэдр, поэтому соответствующую решетку Браве обычно называют **ромбоэдрической** и обозначают символом *R*. Ее можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной диагонали *P*-ячейки на высотах $1/3$ и $2/3$ (рис. 1.2, л).

В **кубической** системе имеется три типа ячеек Браве — *P*, *I* и *F* (рис. 1.2, м-о). Ими завершается полный набор из 14 ячеек.

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Браве). Определить тип решетки Браве структуры означает указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Отметим, что нельзя смешивать понятия «**кристаллическая структура**» и «**кристаллическая решетка**». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй — к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствуют всего лишь 14 решеток Браве. Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Браве может описывать различные, на первый взгляд, кристаллические структуры.

1.2. Пространственные группы симметрии Федорова

Для завершения геометрической картины строения кристалла оставалось сделать еще один очень важный шаг, и он был сделан в конце XIX столетия в работах Е.С. Федорова, который в 1890 г. открыл геометрическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой алгебраический вывод **пространственных групп** А. Шенфлис. Предшественником этих ученых был Л. Зонке, который в 1879 г. ввел понятие о **правильных системах точек**, которое прочно вошло в теоретическую кристаллографию. Под правильной системой точек понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Он нашел 65 пространственных групп симметрии для таких систем.

Решение Зонке оказалось неполным, так как он рассмотрел только параллельные переносы в пространстве, но не учел отражения в плоскостях симметрии, что и отметили Федоров и

Шенфлис. Их выводы привели к получению знаменитых 230 пространственных групп симметрии, которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов — кристаллохимии. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из так называемых «точечных групп» симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т.е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. И наоборот, наиболее простой способ вывода пространственных групп заключается в добавлении всех таких операций к одной из точечных групп, которая называется сходственной.

Интересен тот факт, что распространенность пространственных групп среди исследованных кристаллических структур очень неодинакова. Половина всех структур описывается всего 12 группами, и среди них наиболее часто встречается $P2_1/c$ (26% кристаллов). С другой стороны, около двух десятков пространственных групп еще не встречались в изученных до сих пор многих тысячах кристаллических структур.

Для описания кристаллической структуры как конкретного представителя пространственной группы используют ряд дополнительных понятий.

Кратность группы — число точек правильной системы, приходящихся на одну ячейку Браве, — максимальна для точек *общего*¹ положения и равна общему числу операций пространственной группы, т.е. ее *порядку*. Кратность *частной* системы точек всегда ниже по сравнению с общей в целое число раз, равное величине симметрии частной позиции. Последняя определяется числом точек, на которые разделится одна точка, если ее перевести из частной позиции в общую. Например, правильная система точек с величиной симметрии 2, которые находятся на зеркальной плоскости или на оси 2-го порядка, имеет кратность в два раза меньшую, чем общая система; позиция с величиной симметрии 4 (например, с точечными группами симметрии 4, $mm2$ или $2/m$) характеризуется кратностью в четыре раза меньшей, чем общая. Таким образом, произведение кратности и величины симметрии точек постоянно и равно кратности точек общего положения, т.е. порядку пространственной группы.

¹ Точки общего положения занимают произвольное положение в пространстве в отличие от точек частного положения, которые либо находятся на элементах симметрии, либо фиксируются элементами симметрии точечной группы.

Если атомы сохраняют в кристалле высокую (сферическую) симметрию, то они стремятся занять высокосимметричные позиции. Поэтому простые (одноатомные, бинарные и т.д.) металлические и ионные кристаллы обладают обычно высокой симметрией.

Для описания пространственной группы пользуются чертежом, координатами системы точек общего положения или символом. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные плоскости.

Симметрию пространственной группы можно передать с помощью **символов Германа—Могена**. Для этого элементы симметрии соответствующего класса точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Браве). Например, пространственную группу $I2_12_12_1$ можно получить из точечного класса ромбической сингонии 222 путем введения дополнительной I -трансляции и винтовых осей по всем особым направлениям.

Символ Германа—Могена может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Например, группе $P2_1/c$ можно придать другую установку, когда компонента трансляции плоскости скольжения будет проходить не в направлении $[001]$, а в направлении $[100]$ или $[010]$. Тогда вместо символа $P2_1/c$ та же пространственная группа получает символ $P2_1/a$ или $P2_1/b$. Поэтому в литературе, в том числе в справочнике «Интернациональные таблицы рентгеновской кристаллографии», рядом с символом Германа—Могена приводится **символ Шенфлиса**, который не зависит от выбора координатной системы. Например, $P2_1/c = P2_1/a = C_{2h}^5$ или $C2mm = Amm2 = C_{2v}^{14}$. Верхний индекс символа Шенфлиса обозначает лишь номер данной группы в пределах сходственного класса симметрии конечной фигуры (точечной группы), который определяется буквой и подстрочным индексом.

1.3. Плотнейшие шаровые упаковки

Если представить атомы одного сорта в виде шаров одинакового размера, то легко допустить, что в кристалле они стремятся быть упакованными максимально плотно. Существует две основные **плотнейшие шаровые упаковки** — кубическая и гексагональная. В первой из них по оси 4-го порядка друг на друга накладываются квадратные слои тетрагональной симметрии. Соотношение числа шаров и лунок в слое 1:1 (рис. 1.3, а). Если укладывать каждый следующий слой на предыдущий так,

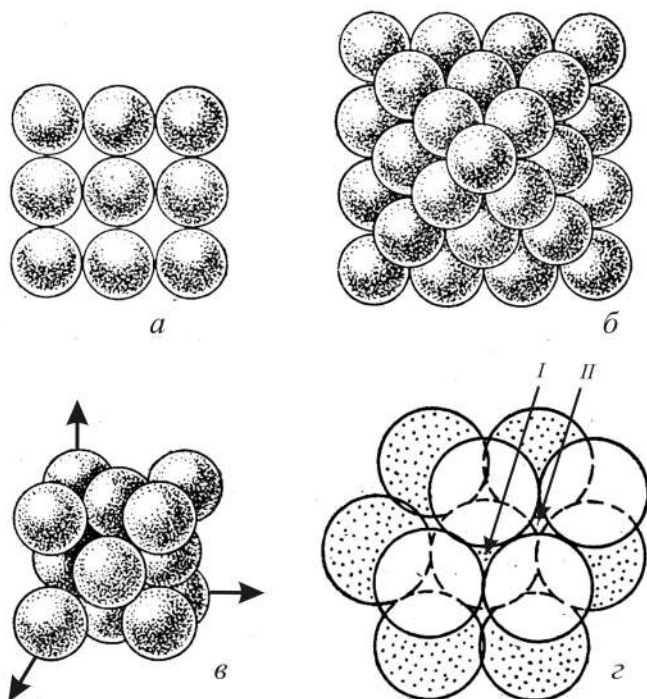


Рис. 1.3. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев: *a* — изолированный квадратный шаровой слой, соотношение числа шаров и лунок 1:1; *б* — квадратные слои образуют плотнейшую упаковку; *в* — шары полученной плотнейшей упаковки служат узлами *F*-кубической решетки Браве; *г* — несквозные (*I*) и сквозные (*II*) лунки плотнейшей кубической упаковки

чтобы шары опускались в лунки между шарами предыдущего слоя, то получим плотнейшую упаковку (рис. 1.3, б): каждый шар в ней будет иметь 12 соседей (4 шара в том же слое, 4 сверху и 4 снизу), а коэффициент заполнения пространства достигнет максимальной величины (74,05%). Симметрия этой укладки кубическая, а шары расположены в узлах *F*-гранецентрированной кубической решетки Браве (рис. 1.3, в).

Перпендикулярно осям 3-го порядка в кубической упаковке можно заметить слои гексагональной симметрии, в которых каждый шар окружают 6 ближайших шаров (рис. 1.3, г). Соотношение числа шаров и лунок в нем не 1:1, а 1:2 (каждую лунку окружают 3 шара, а каждый шар — 6 лунок). Если начинать укладку шаров с такого слоя, то возникают две альтернативные возможности. Дело в том, что при наложении на исходный второго слоя лунки оказываются различными: половина лунок сквозные, под ними

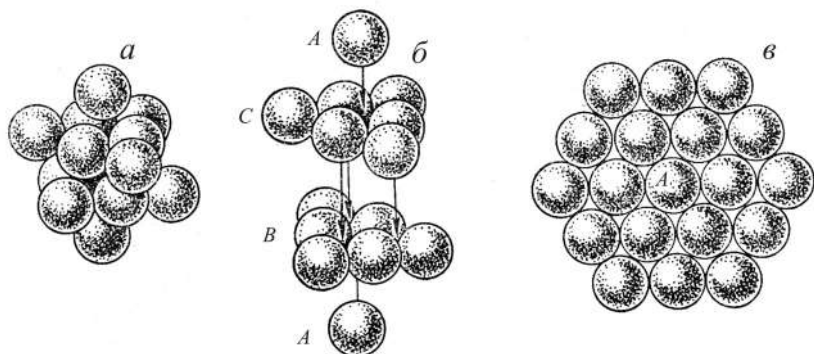


Рис. 1.4. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на слои, перпендикулярные оси 3, т.е. на гексагональные (плотнейшие) слои (б); изолированный плотнейший слой (в); соотношение числа шаров и лунок в слое равно 1:2

нет шаров первого слоя, другая половина — несквозные, под ними находятся шары первого слоя (см. рис. 1.3, з). Если шары третьего и всех последующих слоев укладывать только в сквозные лунки, то результат будет идентичным предыдущему: повторение мотива наступит в четвертом слое.

Обозначив слои буквами А, В, С, закономерность кубической плотнейшей упаковки можно выразить последовательностью букв ... ABCABCABC ... (см. рис. 1.4, б). Таким образом, кубическая упаковка — трехслойная. Однако результат будет принципиально иным, если заполнять шарами лишь несквозные лунки. Тогда повторение мотива наступит уже в третьем слое, который расположится точно над исходным. Буквенный символ такой двухслойной упаковки ... ABABAB ... В ней имеется только одна ось 3-го порядка, т.е. симметрия ее гексагональная. Число ближайших соседей каждого шара в такой упаковке опять равно 12 (6 в том же слое и по 3 снизу и сверху). Очевидно, коэффициент заполнения пространства остается тем же, что и для кубической упаковки, а именно 74,05%, т.е. это второй тип плотнейшей упаковки.

Каждый слой гексагональной упаковки лежит между двумя одинаково расположенными слоями, т.е. через него проходит плоскость симметрии. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой «з». В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя слоями, ориентированными неодинаково (слой А между С и В, слой В между А и С и т.д.). Такие слои обозначают буквой «к». Подобные обозначения очень удобны для многослойных плотнейших упаковок, которые возникают, если использовать в некотором определенном порядке оба принципа укладки шаров — как в «сквозные», так и в «несквозные» лунки. Закономерно чередуя

различным образом слои «*г*» и «*к*», можно получить, как впервые указал Л. Полинг в 1928 г., бесконечное множество упаковок.

Описание кристаллических структур с помощью концепции плотнейших упаковок шаров одинакового размера более всего адекватно для кристаллов типичных металлов или благородных газов, в которых химические связи (металлическая и вандерваальсова) ненаправленны и ненасыщаемы. Действительно, большинство типичных металлов кристаллизуются либо в кубической (например, Cu), либо в гексагональной (например, Mg), либо в обеих этих упаковках (например, Co) или образуют более многослойные упаковки (например, структура La описывается четырехслойной плотнейшей упаковкой). В твердом Не гексагональная плотнейшая упаковка атомов, а в кристаллах остальных инертных газов — кубическая.

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применять только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения, какое имеет на самом деле. Однако свойством ненаправленности в пространстве обладает также типично ионная связь, хотя в этом случае речь идет о «шарах» разных зарядов и размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которыми обычно описываются отрицательно за-

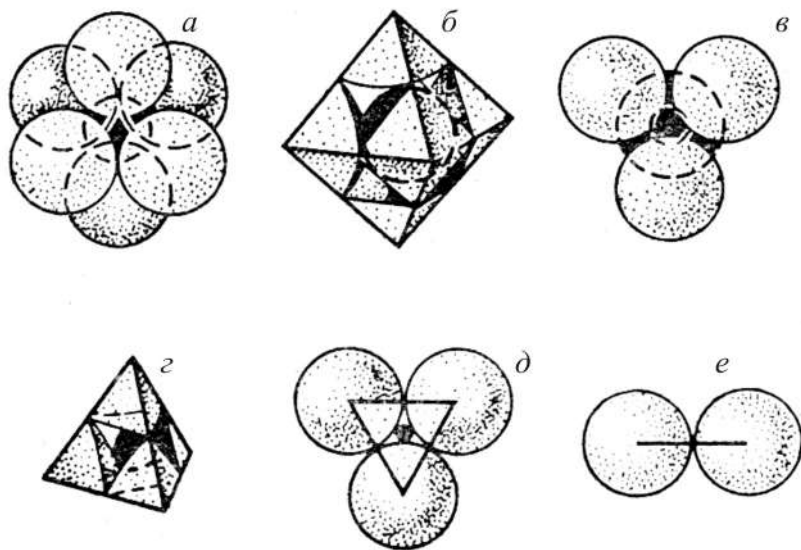


Рис. 1.5. Генезис пустот в плотнейших упаковках: *а, б* — октаэдрическая; *в, г* — тетраэдрическая; *д* — тригональная; *е* — двукоординатная

ряженные частицы (анионы), образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие «шары» (обычно катионы) окажутся в пустотах этой упаковки. При наложении плотнейших слоев друг на друга образуются два главных типа пустот — тетраэдрические и октаэдрические (рис. 1.5). На каждый «шар» приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота.

Рамки применения теории плотнейших упаковок сильно расширяются благодаря тому, что наиболее распространенные ближайшие окружения катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в кристаллах комплексных соединений, октаэдрическое и тетраэдрическое. Таким образом, можно считать, что чаще всего катионы попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов.

Часто в качестве матрицы, составляющей плотную упаковку, удобнее выбирать не анионы, а катионы. Известным примером является структура флюорита CaF_2 (рис. 1.6), в которой ионы F^- можно рассматривать как занимающие все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки катионов Ca^{2+} .

Даже типичные «тетраэдрические» кристаллы типа ZnS с существенно ковалентной связью между атомами могут быть

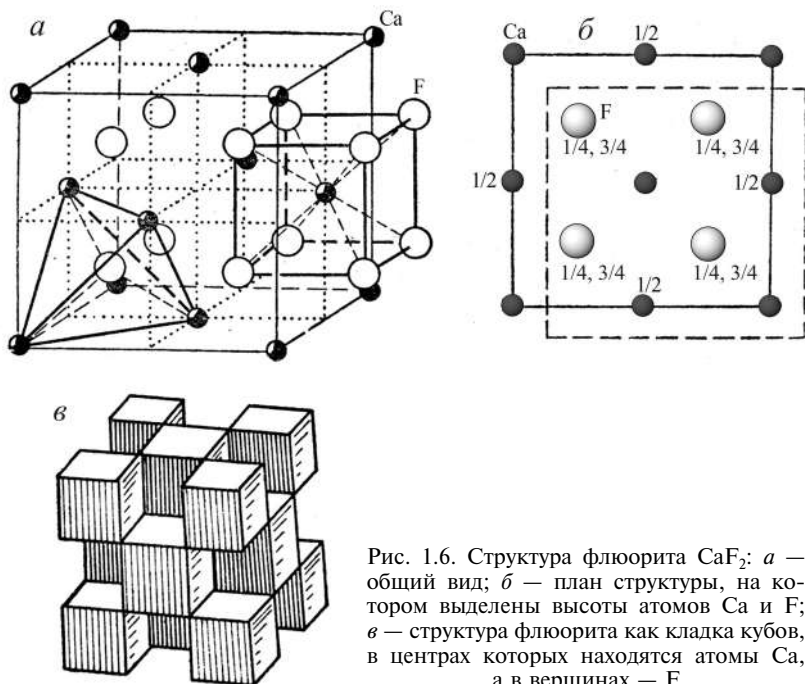


Рис. 1.6. Структура флюорита CaF_2 : *a* — общий вид; *б* — план структуры, на котором выделены высоты атомов Ca и F; *в* — структура флюорита как кладка кубов, в центрах которых находятся атомы Ca, а в вершинах — F

формально рассмотрены как плотно упакованные структуры. В этом случае безразлично, какие из атомов (Zn или S) выбрать в качестве «шаров» плотнейшей упаковки, а какими заселить половину тетраэдрических пустот. С равным успехом эти кристаллы можно описать как две плотнейшие упаковки атомов Zn и S соответственно, сдвинутые относительно друг друга на $1/4$ телесной диагонали ячейки Браве.

Из сказанного должно быть ясно, что принципы теории плотнейших упаковок в большинстве случаев скорее представляют собой полезную основу для формального описания кристаллической структуры, чем отражают реальную картину строения кристалла.

1.4. Координационный полиэдр и координационное число

Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшее значение при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия — *координационный полиэдр* и *координационное число*.

Координационный полиэдр (КП) получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Координационным числом (КЧ) называется число ближайших соседей данного атома. Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

В плотнейших шаровых упаковках встречаются КЧ, равные 12 (КП — кубооктаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, известны и другие: 12 — икосаэдр, 8 — куб, 6 — тригональная призма, 4 — квадрат и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структурах СаО и кальцита СаСО₃ октаэдрическое (КЧ = 6), во флюорите СаF₂ кубическое (КЧ = 8), в перовските СаTiO₃ кубооктаэдрическое (КЧ = 12). Са в гелените СаAl₂SiO₇ имеет КЧ = 8 и ближайшее окружение, представляющее собой тетрагональную Архимедову антипризму, или скрученный куб, а в гранатеgrossуляре СаAl₂Si₃O₁₂ также КЧ = 8, но КП — додекаэдр. Ряд часто встречающихся КП приведен на рис. 1.7.

Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но

пятивершинников может быть два, шестивершинников — 7, семивершинников — 34 и т.д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными гранями. Правильные КП бывают обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле.

Между КЧ разных атомов в гетероатомных кристаллах существуют простые связи. Для бинарного кристалла типа M_kX_l справедливо следующее соотношение:

$$k \text{ КЧ (M)} = l \text{ КЧ (X)}. \quad (1.1)$$

Например, во флюорите CaF_2 КЧ (Ca) = 8 (куб), а КЧ (F) = 4 (тетраэдр), в рутиле TiO_2 КЧ (Ti) = 6 (искаженный октаэдр), а КЧ (O) = 3 (искаженный треугольник), в корунде Al_2O_3 КЧ (Al) = 6 (октаэдр), а КЧ (O) = 4 (тетраэдр) и т.д. Если в структуре имеется две или более позиции одного и того же атома, то можно говорить о среднем $\overline{\text{КЧ}}$, которое может принимать и дробное значение. Например, в котунните PbCl_2 КЧ (Pb) = 9, откуда следует, что $\overline{\text{КЧ}} (\text{Cl}) = 4,5$. Действительно, Cl в котунните занимает две различные позиции в отношении 1:1, одна из них имеет КЧ = 4 (тетраэдр), другая — КЧ = 5.

В более общем виде для кристалла с формулой ${}^pM_k^qN_m\ldots{}^rX_l$, где верхние индексы обозначают КЧ, а нижние — стехиометрические коэффициенты, выполняется соотношение

$$pk + qm + \ldots = rl. \quad (1.2)$$

Обычно при описании некоторой структуры сообщают только значения КЧ катионов. Однако, используя соотношение (1.2), нетрудно определить КЧ анионов. Например, в перовските CaTiO_3 атомы Ca имеют КЧ, равное 12, а атомы Ti — 6. Из уравнения (1.2) получим, что КЧ (O) = 6 (4 атома Ca и 2 атома Ti).

Задача выбора КЧ и КП далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Так, в объемноцентрированной кубической структуре типа $\alpha\text{-Fe}$, кроме 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба, атом Fe имеет еще 6 соседей на расстоянии, которое лишь на 15% больше кратчайшего. Поэтому КЧ в такой

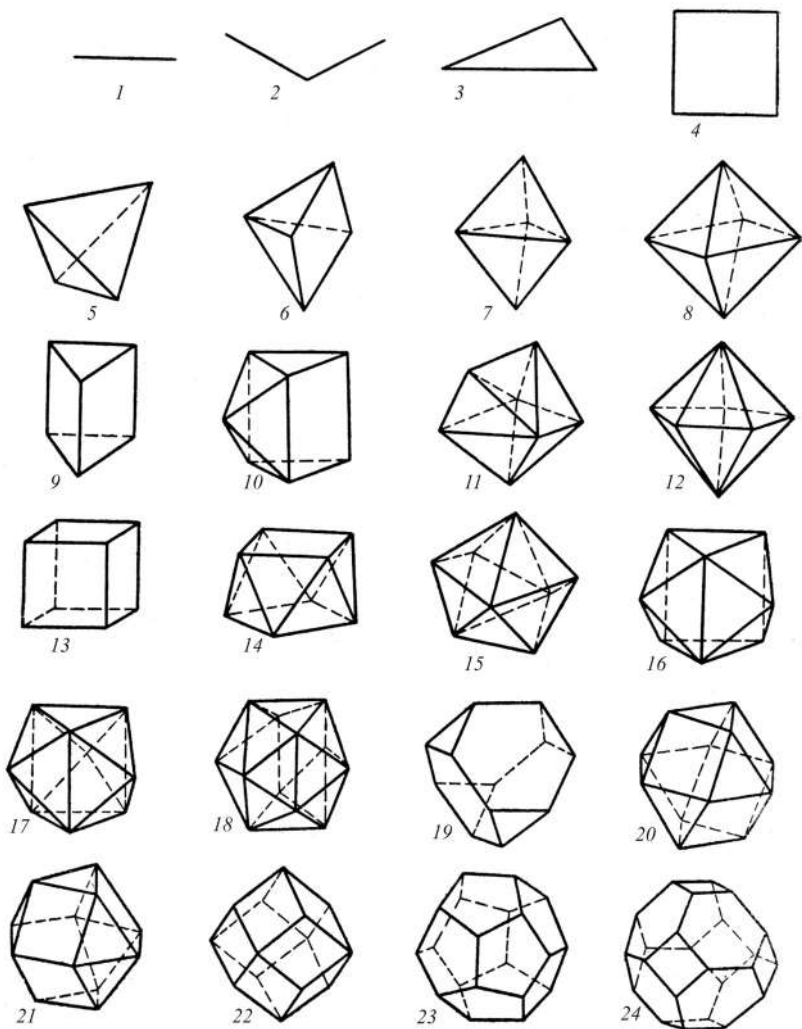


Рис. 1.7. Различные типы координационных полиэдров: 1 — гантель ($KЧ = 1$); 2 — уголок ($KЧ = 2$); 3 — треугольник ($KЧ = 3$); 4 — квадрат ($KЧ = 4$); 5 — тетраэдр ($KЧ = 4$); 6 — тетрагональная пирамида ($KЧ = 5$); 7 — тригональная бипирамида ($KЧ = 5$); 8 — октаэдр ($KЧ = 6$); 9 — тригональная призма ($KЧ = 6$); 10 — одношапочная тригональная призма ($KЧ = 7$); 11 — семивершинник ($KЧ = 7$); 12 — пентагональная бипирамида ($KЧ = 7$); 13 — куб ($KЧ = 8$); 14 — квадратная антипризма (свернутый куб) ($KЧ = 8$); 15 — тригональный додекаэдр ($KЧ = 8$); 16 — двухшапочная призма ($KЧ = 8$); 17 — трехшапочная тригональная призма ($KЧ = 9$); 18 — икосаэдр ($KЧ = 12$); 19 — притупленный (лавесовский) тетраэдр ($KЧ = 12$); 20 — кубооктаэдр ($KЧ = 12$); 21 — гексагональный кубооктаэдр ($KЧ = 12$); 22 — ромбододекаэдр ($KЧ = 14$); 23 — пентагондодекаэдр ($KЧ = 20$); 24 — притупленный октаэдр ($KЧ = 24$)

структуре можно обозначить условно суммой $8 + 6$, а КП для него — ромбододекаэдр (рис. 1.7).

Особенно сложные ситуации возникают при выборе КЧ и КП крупных катионов, которые сильно «расталкивают» и деформируют плотную упаковку анионов. Рассмотрим в качестве одного из примеров структуру барита BaSO_4 (рис. 1.8). Если координация

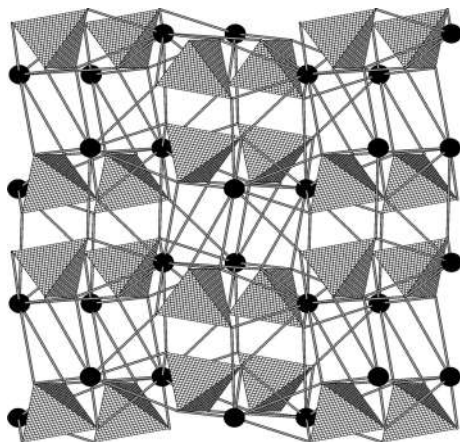


Рис. 1.8. Кристаллическая структура барита BaSO_4 . Атомы Ba показаны темными шариками

серы представляет собой лишь слегка искаженный кислородный тетраэдр со средним расстоянием S—O, равным $1,50 \text{ \AA}$, то вокруг атома Ba образуется сложный КП с низкой симметрией и следующим набором межатомных расстояний Ba—O: $2,76 \text{ \AA}$ ($\times 1$); $2,78 \text{ \AA}$ ($\times 1$); $2,82 \text{ \AA}$ ($\times 2$); $2,84 \text{ \AA}$ ($\times 2$); $2,91 \text{ \AA}$ ($\times 2$); $3,08 \text{ \AA}$ ($\times 2$); $3,30 \text{ \AA}$ ($\times 2$), после чего следующий атом кислорода удаляется сразу на $4,08 \text{ \AA}$. Таким образом, 12 соседей Ba^{2+} находятся от него на расстояниях, за-

ключенных в интервале $2,76\text{--}3,30 \text{ \AA}$ с «разбросом» в пределах 20%. Среднее межатомное расстояние Ba—O составляет около $3,0 \text{ \AA}$ и близко к сумме ионных ($3,01 \text{ \AA}$) и атомных ($2,75 \text{ \AA}$) радиусов. Если отложить межатомные расстояния на гистограмме (число связей — расстояние), то большой «зазор» между значениями $3,30$ и $4,08 \text{ \AA}$ может служить критерием выбора КЧ = 12.

1.5. Структурные единицы кристалла. Мотив структуры

Во многих кристаллических структурах атомы благодаря особо прочному химическому связыванию объединяются в некоторые устойчивые и относительно изолированные группировки, которые удобно рассматривать как **структурные единицы** кристаллов. Они могут переходить почти без изменений из одной кристаллической структуры в другую. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяет определить характерные черты строения кристалла — **мотив структуры**.

Если в кристалле все атомы связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их КЧ одинаковы или близки, то его структура называется **изодесмической** (или **гомодесмической**). Примерами изодесмических структур являются структуры металлов, ионных (NaCl , шпинель) или ковалентных (алмаз) веществ. Структурными единицами таких кристаллов служат собственно сами атомы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей. Изодесмические структуры можно разделить на два основных вида: **координационные** и **каркасные**. В первых координация атомов одинакова (NaCl) или приблизительно одинакова (шпинель) во всех направлениях. Во втором случае КЧ атомов различны и одинаковые структурные группировки (например, SiO_4 -тетраэдры в кварце) образуют пространственную ажурную конструкцию, в которой имеются сравнительно большие пустоты (рис. 1.9).

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют **анизодесмическими** (или **гетеродесмическими**). Типичный пример — молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми вандерваальсовыми связями. В неорганических кристаллах проч-

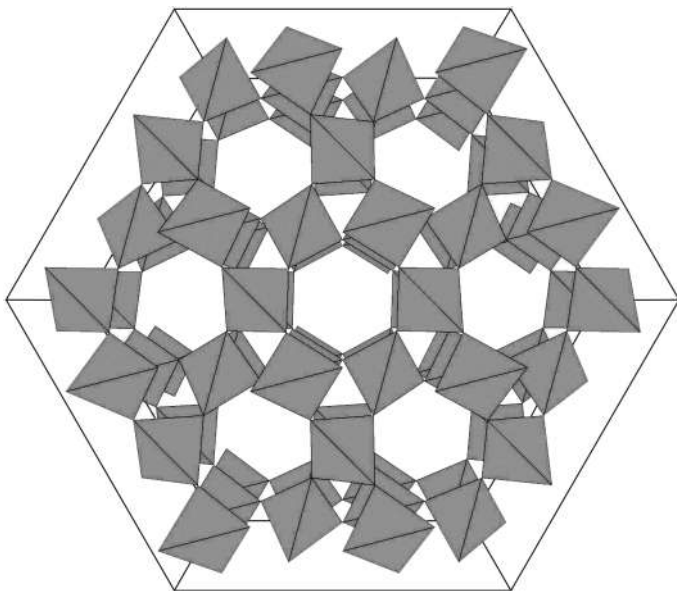


Рис. 1.9. Каркас из кремнекислородных тетраэдров в структуре кварца

ные структурные группировки составляют комплексные анионы типа SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} или молекулы CO_2 , I_2 и т.п.

Эти группировки пространственно ограничены во всех трех измерениях; структуры, в которых они отчетливо выделяются, называют **островными** (например, ангидрит CaSO_4 или кальцит CaCO_3). Островные группировки иногда обнаруживают более сложное строение: так, в **кольцевом** силикате берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ тетраэдры SiO_4 образуют шестерные кольца, которые объединяются (тетраэдрами BeO_4 и октаэдрами AlO_6) в гексагональные трубки.

Если в кристалле островные группировки нейтральны, то мы имеем дело с молекулярным кристаллом. Молекулярные структуры типичны для органических кристаллов и некоторых простых неорганических веществ (I_2 , HCl и т.п.). Сложные неорганические вещества редко кристаллизуются в молекулярных структурах.

Один из немногих примеров таких структур приведен на рис. 1.10.

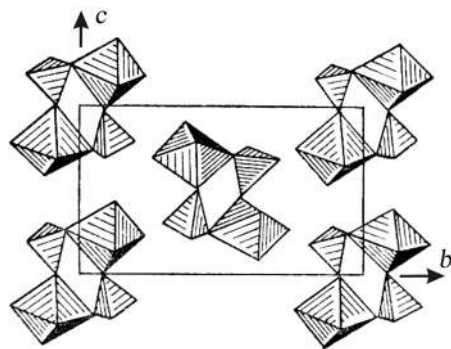


Рис. 1.10. Кристаллическая структура леонгардита $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из дискретных центросимметричных молекул с двумя Mg-октаэдрами и двумя S-тетраэдрами в каждой

Протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства k , в которых они ограничены. Следовательно, число $m = 3 - k$ указывает на число измерений пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны.

Изодесмическим структурам соответствует $k = 0$, $m = 3$. Такой кристалл можно рассматривать как единую гигантскую структурную группировку. По мере увеличения k и уменьшения m образуются последовательно **слоистые** ($k = 1$, $m = 2$), **цепочечные** или **ленточные** ($k = 2$, $m = 1$) и островные ($k = 3$, $m = 0$) структуры. Представителей кристаллических структур со всеми этими мотивами можно найти в структурной минералогии силикатов.

Наряду со структурами, которые можно отнести вполне однозначно к одному из указанных типов, существуют и промежуточные структуры с не очень четко выраженными группировками, а также с группировками разного типа — **гибридные мотивы**.

1.6. Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга—Белова)

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно этому подходу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами). Вместе с тем число сортов анионов в кристалле чаще всего меньше, чем катионов, и это обеспечивает анионам возможность создать более однородную укладку.

Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых. Всю структуру можно представить как состоящую из бесконечного числа слоев тетраэдров и октаэдров. В сплошном слое из таких многогранников половина тетраэдров смотрит вершиной вверх, а половина — вниз.

Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Не заселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают (рис. 1.11), либо делают прозрачными. Таким образом, от шара плотнейшей упаковки (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры (см. рис. 1.5).

Этим простым методом может быть изображено большое число важнейших структурных типов. Так, структура Li_2O , в которой

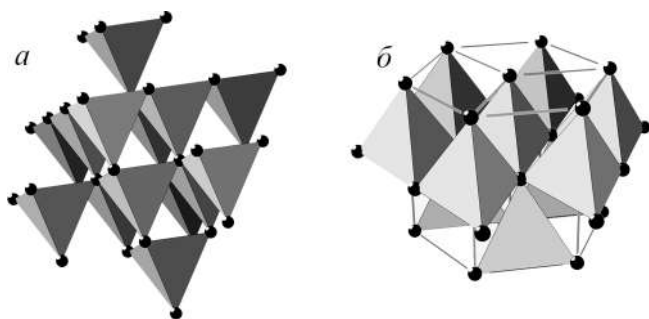


Рис. 1.11. Тетраэдрические каркасы в структурах типа сфалерита (а) и вюртцита (б)

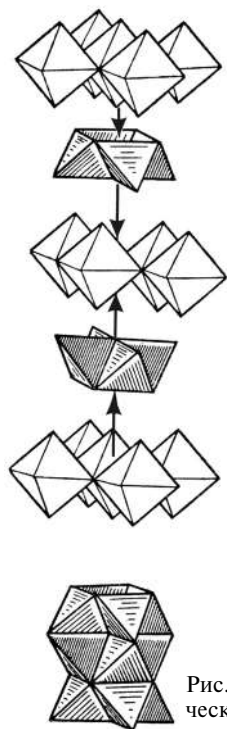


Рис. 1.12. Полиэдрическая модель структурного типа Li_2O

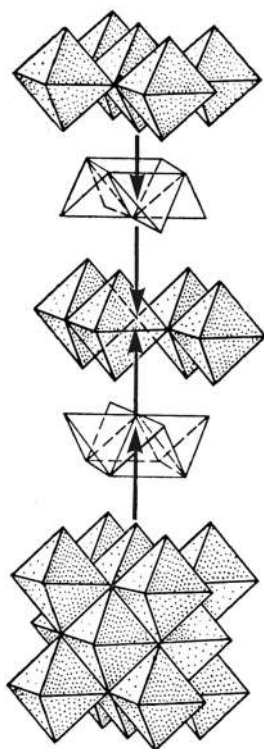


Рис. 1.13. Полиэдрическая модель структурного типа каменной соли (галита)

мелкие ионы Li^+ заполняют все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, представляется укладкой непрозрачных (цветных) тетраэдров, переложенных прозрачными (пустыми) октаэдрами (рис. 1.12).

В противоположность этому в полиэдрической модели структурного типа галита NaCl при том же взаимном расположении полиэдров прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 1.13).

В структуре типа пирротина FeS — никелина NiAs , основанной на гексагональной плотнейшей упаковке атомов S (или As), октаэдры сочленяются друг с другом гранями и оставляют свободными тетраэдрические пустоты, также имеющие общую грань (рис. 1.14). Октаэдры, разделяющие общие грани, образуют бесконечные колонки (стержни), которые проходят через всю структуру (рис. 1.14, б) и обеспечивают образование металл—металл-связей, обуславливающих магнитные и электрические свойства таких кристаллов.

Послойное чередование пустых и занятых полиэдров в гексагональных плотнейших упаковках приводит к возникновению слоистых структур, некоторые из полиэдрических моделей которых представлены на рис. 1.15. Это различные полиморфы CdI_2 и MoS_2 (более подробно о полиморфах см. в гл. 7).

Значительный прогресс в трактовке кристаллических структур полиэдрическим методом Полинга связан с работами Н.В. Белова. В его знаменитой «синей книге» (Структура ионных кристаллов и металлических фаз.

М., 1947) этот метод применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку. Поэтому кроме тетраэдров и октаэдров в моделях Белова в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (кубы, тригональные призмы, различные восьми- и

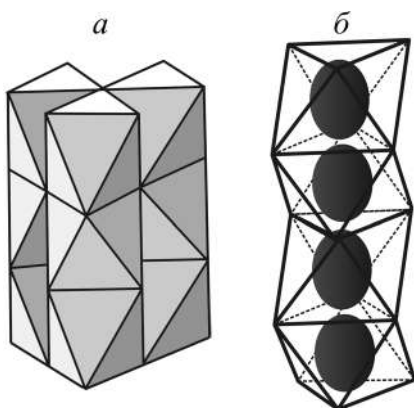
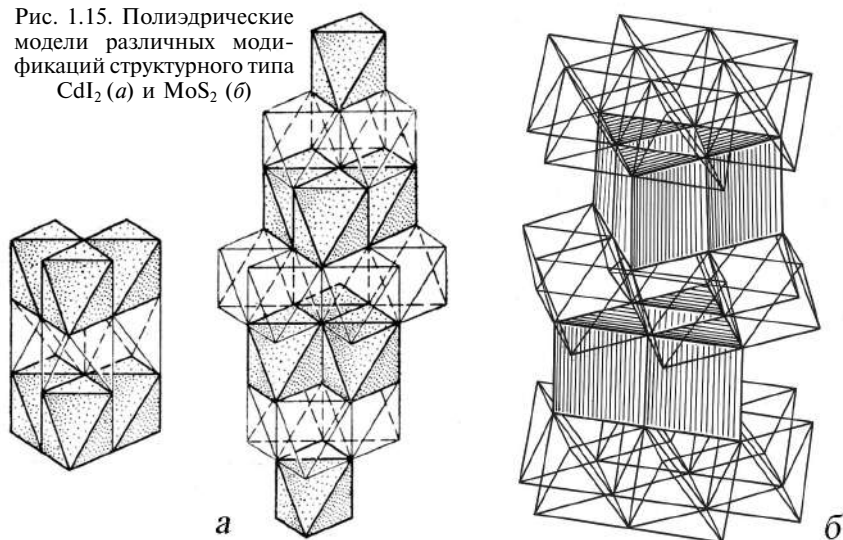


Рис. 1.14. Полиэдрическая модель структуры типа пирротина FeS — никелина NiAs (а) и колонка октаэдров, скрепленная связями металл-металл через общие грани (б). Связи символизируются вытянутой вдоль главной оси формой металлических атомов

Рис. 1.15. Полиэдрические модели различных модификаций структурного типа CdI_2 (а) и MoS_2 (б)



двенадцатигранники), причем с различной степенью искажения соответствующего правильного многогранника. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др.

В частности, широко распространенный структурный тип флюорита CaF_2 представляется в методе Белова укладкой из заполненных и пустых кубов вокруг катионов, чередующихся по принципу трехмерной шахматной доски (см. рис. 1.6, в). При сравнении рис. 1.6, в с рис. 1.12 бросается в глаза несхожесть катионных мотивов структур CaF_2 и Li_2O , хотя их шариковые модели совершенно идентичны, так как в Li_2O с антифлюоритовой структурой (см. следующий раздел) по сравнению со структурой флюорита катионы просто меняются местами с анионами.

В полиэдрических моделях кристаллических структур основное внимание обращается на катионный мотив, поэтому их преимущества перед моделями из шариков особенно ярко проявляются при сравнительном кристаллохимическом анализе групп и семейств кристаллов с общим или аналогичным анионом — простым или комплексным (оксидов, силикатов, сульфидов и т.п.).

1.7. Структурный тип.

Изоструктурность, антиизоструктурность, изотипность, гомеотипность. Структурный класс

Определение *структурного типа* только на первый взгляд кажется тривиальным, на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия *изоструктурности*, относящегося к двум или более кристаллическим веществам, имеющим одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl , KF , CaO , PbS , EuTe и др., изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения *антиизоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по хи-

мическим функциям сортами атомов. Так, ThO_2 и Li_2O имеют структуру типа флюорита CaF_2 , но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (см. рис. 1.6), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба (см. рис. 1.12). Другими словами, атомы кислорода в Li_2O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO_2 , а атомы лития — те же позиции, что атомы кислорода в ThO_2 . Поэтому структуру типа Li_2O принято называть антифлюоритовой.

Оба рассмотренных выше примера (структуры типа NaCl и CaF_2) относятся к кубическим структурам, в которых атомы занимают только частные положения, не имеющие степеней свободы. В таких случаях изоструктурность совпадает с **изотипностью**, т.е. все изоструктурные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений x , y и z , отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться либо не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели MgAl_2O_4 (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) атомы кислорода занимают положение с координатами uuu (см. рис. 3.6). Значение u меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление d -уровней переходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (см. разд. 3.3) и тетрагонализации структуры шпинелей с Cu^{2+} и Ni^{2+} (например, тетраэдрическое окружение меди в CuCr_2O_4 сплюснутое, а никеля в NiCr_2O_4 — вытянутое).

Таким образом, многочисленные соединения разных классов (оксиды, включая дефектные типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, халькогениды, фториды) со шпинелеподобной структурой изотипны, т.е. принадлежат к структурному типу шпинели, хотя в строгом смысле они не изоструктурны.

В тех случаях, когда параметры структуры различаются более существенно, изотипность может исчезнуть. Часто встречающийся пример такого рода дают структуры пирита FeS_2 и твердой углекислоты CO_2 (рис. 1.16). Обе эти структуры относятся к

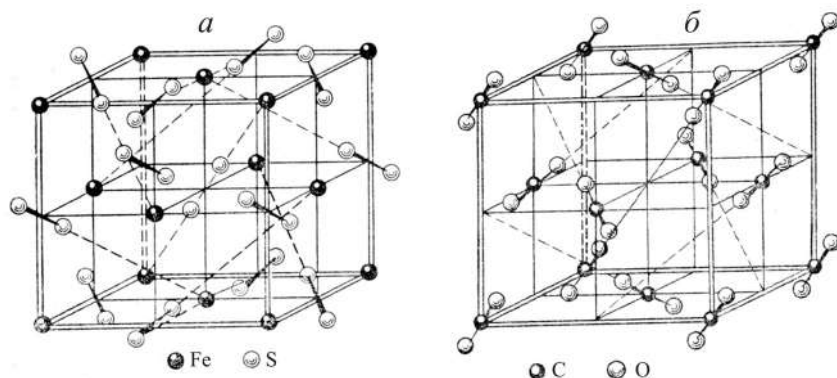


Рис. 1.16. Структурные типы пирита FeS_2 (а) и CO_2 (б)

пространственной группе $Pa\bar{3}$. Атомы в них занимают одинаковые правильные системы точек с координатами $(000; 0\ 1/2\ 1/2)$ и $\pm (uuu; 1/2+u\ 1/2-u\ u)$, но значения u весьма различны: 0,39 и 0,11 соответственно. В структуре FeS_2 атомы железа и центры тяжести молекулярных групп S_2 занимают разные позиции кубической гранецентрированной решетки с координатами исходных точек (000) и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ соответственно. Отсюда ясно, что структура FeS_2 сходна со структурой NaCl и КЧ атомов Fe по отношению к S равно 6, как в структуре NaCl . В структуре CO_2 центры тяжести молекул CO_2 занимают одно положение с координатами исходной точки (000) . Атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Поэтому КЧ (C) = 2, КЧ (O) = 1 и кристаллическая двуокись углерода имеет типичную молекулярную структуру. Общими между обеими структурами остаются лишь симметрия и мотив расположения молекулярных группировок S_2 и CO_2 — по тройным непересекающимся осям (рис. 1.16). По рассмотренным причинам пирит и CO_2 нельзя отнести к одному структурному типу, но можно отнести к одному **структурному классу**, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек.

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит NaCl ($Fm\bar{3}m$), CaC_2 ($I4/mmm$), пирит FeS_2 ($Pa\bar{3}$), кальцит CaCO_3 ($P\bar{3}c$), можно описать как построенные на основе одного структурного типа — NaCl , если считать за одну частицу группировки C_2 , S_2 , CO_3 . Такие структуры называют иногда **гомеотипными**, подразумевая их близкое геометрическое

сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей 3-го порядка (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита) и заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора — треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм и физических свойств этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

1.8. Кристаллохимические формулы

Помимо сведений о химическом составе, в формуле вещества желательно также дать некоторую кристаллохимическую информацию. Для этого справа сверху от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках КЧ. Слева от формулы ставят подстрочные знаки 1, 2, 3, указывающие соответственно на цепочечный, слоистый или координационный (каркасный) мотив структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид $3 \text{Ba}^{[12]} \text{S}^{[4]} \text{O}_4^{[18+2\text{Ba}]}$. Иногда распространенные группировки атомов (анионные или катионные радикалы) заключают в квадратные скобки. Тогда можно опустить указания на КЧ, считая их известными заранее. В сокращенном виде кристаллохимическая формула барита выглядит как $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4]$, а структурного типа барита — как $\text{A}^{[12]}[\text{TX}_4]$, где $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{T} = \text{S}, \text{Cl}, \text{V}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{O}, \text{P}$.

Если в кристаллической структуре несколько различных позиций (различных систем эквивалентных точек) занято одними и теми же химическими элементами, есть несколько способов отразить это обстоятельство в кристаллохимической формуле. Так, формула силикоборатов группы турмалина должна иметь следующий вид: $\text{X}^{[6+3]} \text{Y}_3^{[6]} \text{Z}_6^{[6]} [\text{T}_6 \text{O}_{18}] [\text{BO}_3]_3 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$. Здесь $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$; $\text{Y} = \text{Mg}, \text{Li}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}$; $\text{Z} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$; $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$. Радикал $[\text{T}_6 \text{O}_{18}]$ обозначает шестичленные кольца из тетраэдров, а $[\text{BO}_3]$ — треугольник из атомов кислорода во-круг бора.

Предлагались и несколько иные варианты кристаллохимических формул (П. Ниггли, А.К. Болдырев и др.). К сожалению, единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам пока не существует. Иногда используются краткие обозначения структурных типов по классификации международного справочника «Structure Reports»: А — элементы, В — соединения типа АВ, С — соединения АВ₂, D — соединения А_nВ_m, Е — со-

единения с более чем двумя сортами атомов, но без радикалов, F — структуры с двух- или трехатомными радикалами, G — с четырехатомными радикалами, H — с пятиатомными радикалами, L — сплавы, S — силикаты.

Например, структурный тип Cu обозначается A1, сфалерита ZnS — B3, барита BaSO_4 — HO₂, корунда Al_2O_3 — D5₁ и т.п. В одних структурных типах насчитываются десятки и сотни представителей (B1, B3, B8), а в A9 — только один графит.

1.9. Параллелоэдры Федорова. Области и многогранники Вороного—Дирихле

В начале XX в. (1904 г.) Е.С. Федоров создал теорию **параллелоэдров** — одинаковых выпуклых многогранников, заполняющих пространство в параллельном положении и имеющих попарно равные и параллельные грани. Последние могут быть как четырех-, так и шестиугольными. По числу граней выделяются четыре основных типа параллелоэдров, представленных на рис. 1.17: с тремя (куб), четырьмя (гексагональная призма), шестью (ромбододекаэдр) и семью (кубооктаэдр) парами параллельных граней. Пятый параллелоэдр — вытянутый додекаэдр — имеет меньшее значение и не показан на этом рисунке.

Параллелоэдры можно получить, если мысленно увеличивать в объеме узлы решетки, пока они не соприкоснутся. Тогда между ними появится плоская грань, а при дальнейшем расширении узлов эти грани пересекутся в вершинах. Если проделать такую процедуру с простой кубической решеткой (*P*-ячейка Браве, см. рис. 1.2), то пространство без промежутков заполнится кубами. Если то же сделать для кубической *F*-ячейки, то возникнет плотная укладка ромбододекаэдров. Кубической *I*-ячейке соответствует заполнение пространства кубооктаэдрами. Гексагональная

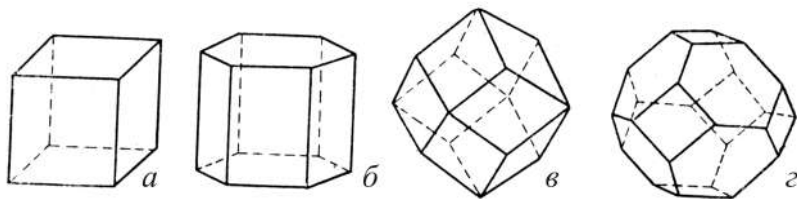


Рис. 1.17. Основные параллелоэдры Федорова: а — куб; б — гексагональная призма; в — ромбододекаэдр; г — кубооктаэдр

P-ячейка дает заполнение пространства гексагональными призмами, которые образуют укладку типа «пчелиных сот».

Другим решеткам Браве будут отвечать менее симметричные параллелоэдры, производные от только что рассмотренных четырех основных типов. Так, тетрагональной *P*-решетке будет соответствовать параллелоэдр в форме тетрагональной призмы, который может быть получен из куба путем растяжения или сжатия вдоль оси 4-го порядка, а ромбоэдр (тригональная *P*-ячейка) получается в результате деформации того же куба по тройной оси и т.п.

На этом основании Е.С. Федоров сформулировал свой **закон «кристаллографических пределов»**, согласно которому все «царство кристаллов» делится на два «подцарства»: с кубическим и гексагональным прародителями соответственно. К первому относятся все те кристаллические тела, пространство которых выполняется без остатка параллелоэдрами, производными от куба, кубооктаэдра и ромбододекаэдра, а ко второму — те, пространство которых заполняется параллелоэдрами, производными от гексагональной призмы.

Е.С. Федоров указывал, что описанный выше способ равномерного деления пространства на многогранники не единственный. Действительно, если в кубе провести четыре его телесные диагонали, то он разделится на 6 квадратных пирамид одинакового объема и с общей вершиной в центре куба. Таким образом, все пространство равномерно делится на пирамиды. Нетрудно убедиться, что можно разделить пространство без промежутков и на многогранники разного типа, например октаэдры, кубооктаэдры и т.д.

Один из наиболее распространенных способов разбиения пространства состоит в следующем. Исходным является некоторый решетчатый комплекс пространственной (в частном случае плоской) группы. Внутри него соединяют прямыми какую-либо точку (узел решетки) со всеми соседними точками. Затем строят плоскости, нормальные к каждой из таких прямых и разрезающие их посередине (рис. 1.18). Эти плоскости ограничивают некоторую выпуклую часть пространства, которая носит название **области Дирихле** для данной точки комплекса по имени немецкого математика П. Дирихле (1848). Для пространства такие области были впервые построены русским математиком Г.Ф. Вороным, и поэтому они обычно называются **областями Вороного—Дирихле**.

Другой способ разбиения пространства был предложен известным советским геометром Б.Н. Делоне. Разбиение Делоне



Рис. 1.18. Построение многогранников Делоне (б) и Дирихле (в) вокруг системы узлов (а)

производится так, что при соединении отрезками ближайших точек системы образуется совокупность смежных друг с другом выпуклых многогранников (рис. 1.18, б). Легко доказать, что грани **многогранников Дирихле** перпендикулярны ребрам **многогранников Делоне** и наоборот. Таким образом, каждой вершине разбиения Делоне соответствует грань многогранника Дирихле. В свою очередь, каждой грани области Дирихле соответствует вершина координационного полиэдра.

В физике твердого тела области Вороного—Дирихле принято называть **ячейками Вигнера—Зейтца** или «сферами действия».

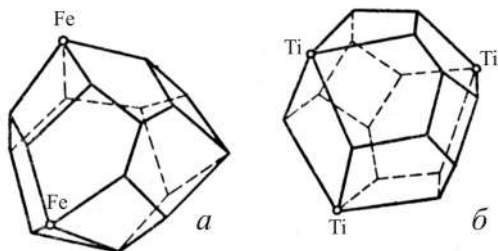


Рис. 1.19. Многогранники Дирихле вокруг атомов серы в пирите (а) и кислорода в рутиле (б)

Можно показать, что вершины многогранника Дирихле являются точками пространства, наиболее удаленными от точек системы. Если эти точки составляют некоторую правильную систему в кристаллической решетке, занятую в кристалле атомами определенного сорта,

то можно ожидать, что наиболее устойчивыми положениями атомов другого сорта будут вершины многогранника Дирихле. Действительно, на рис. 1.19 показано, что в некоторых вершинах многогранников Дирихле вокруг атомов S в структуре пирита FeS_2 и O в структуре рутила TiO_2 располагаются соответственно катионы Fe и Ti (Галиулин, 1985).

Глава 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА АТОМОВ

2.1. Некоторые вводные замечания

Если в физике или квантовой химии твердого тела кристалл представляется как «коллектив» ядер и электронов, то для кристаллохимии он прежде всего «коллектив» атомов. На всех этапах изучения структуры кристалла и его свойств кристаллохимия старается сохранить за атомами химических элементов их индивидуальность, связывает все особенности кристаллической структуры с характером заселяющих ее атомов и их взаимодействий друг с другом.

Поэтому логично приступить к изложению теоретических основ кристаллохимии с анализа тех свойств элементарных «строительных единиц» кристалла — атомов, которые наиболее важны для понимания принципов образования его атомной структуры. Начать при этом следует с рассмотрения свойств свободных атомов и ионов.

2.2. Форма и протяженность электронных оболочек

Как известно из курса физики, электроны в атоме находятся в сферически симметричном кулоновском поле положительно заряженного ядра и отталкиваются друг от друга за счет электростатических сил. Решение задачи об устойчивости такой системы дается волновой механикой, согласно которой стационарные состояния электронов в атоме описываются волновыми функциями ψ (решениями уравнения Шредингера). Каждое из таких решений характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел: главного квантового числа n , орбитального квантового числа l и магнитного квантового числа m . При данном квантовом числе n возможно n^2 комбинаций в соответствии со следующей схемой:

$$n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, \dots, (n - 1); m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Состояния с $l = 0, 1, 2, 3$ обозначаются соответственно буквами s, p, d, f . Кроме того, состояние электрона описывается одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Согласно **принципу запрета Паули**, в одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одним и тем же набором квантовых чисел n, l и m , или, иначе говоря, *находящихся на одной атомной орбитали и обладающих противоположными спинами*.

Волновая функция ψ состоит из радиальной (R) и угловой (Y) частей. В зависимости от набора квантовых чисел ψ может иметь различную симметрию. Последняя определяется видом угловой составляющей Y_{lm} и описывается одной из групп симметрии или антисимметрии. На рис. 2.1 в декартовых координатах показано пространственное строение угловых функций с разными l и m . Можно видеть, что s -состояния сферически симметричны. При $l \geq 1$ атомные орбитали уже не являются сферически симметричными. При $l = 1$ возможны три орбитали, электронные облака которых имеют цилиндрическую симметрию и вытянуты либо вдоль оси x (p_x), либо вдоль оси y (p_y), либо вдоль оси z (p_z), которые одновременно служат поворотными осями бесконечного порядка. На рис. 2.1 эти орбитали напоминают гантели, расположенные вдоль осей координат, т.е. под прямыми углами друг к другу. Как видно из рисунка, каждая из p -орбиталей антисимметрична, т.е. меняет знак при отражении в одной из плоскостей симметрии (например, p_x -орбиталь относительно плоскости yz).

Угловые части волновых функций пяти d -состояний ($l = 2$) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат

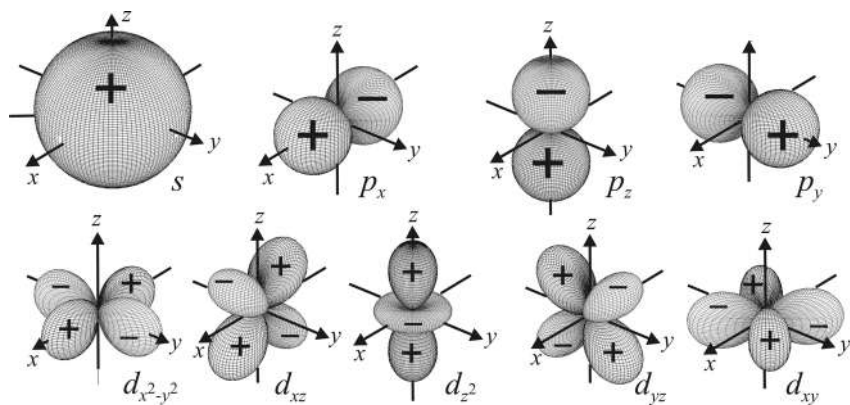


Рис. 2.1. Угловая конфигурация s -, p - и d -орбиталей

в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), либо вдоль осей координат в плоскости xy ($d_{x^2-y^2}$) и в плоскости xz (d_{z^2}). Еще более сложные угловые конфигурации и соотношения симметрии и антисимметрии имеют семь f -орбиталей ($l = 3$).

2.3. Электронные конфигурации элементов и Периодическая система элементов Менделеева

Описанные выше характеристики атомных орбиталей (угловая конфигурация и пространственная протяженность) строго находятся из решения уравнения Шредингера только для атома водорода. Задача атома со многими и даже с двумя электронами аналитически точно не решается. Однако к настоящему времени с помощью современных суперкомпьютеров разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи для всех элементов Периодической системы.

Современное объяснение заполнения электронных оболочек элементов Периодической системы основывается на двух правилах: требовании *минимума энергии* и *принципе Паули*. Согласно этим правилам, в стационарном состоянии атома с N -электронами оказываются занятыми N одноэлектронных наиболее глубоких энергетических состояний.

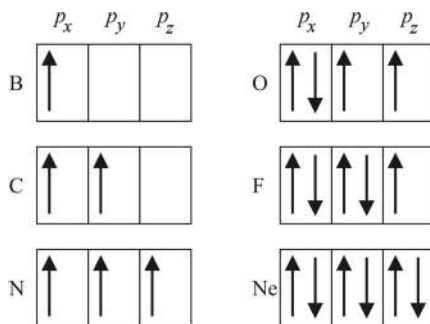
При переходе от водорода к гелию заряд ядра и число электронов увеличиваются на единицу. Второй электрон гелия также должен находиться в состоянии $1s$, отличаясь от первого только ориентацией спина, т.е. спиновым квантовым числом m_s . Электронная конфигурация основного состояния атома гелия обозначается $1s^2$, где цифра 2 показывает, что в состоянии $1s$ находится два электрона. Два электрона атома Не заполняют так называемый K -слой электронной оболочки атома. Замкнутость K -слоя у гелия обуславливает его химическую инертность. По этой причине гелий попадает в Периодической системе в нулевую группу, заканчивающую периоды и содержащую инертные газы.

Добавляя еще один электрон и увеличивая на единицу заряд ядра, т.е. переходя к атому лития, следует поместить третий электрон в состояние, соответствующее значению главного квантового числа $n = 2$. Совокупность всех состояний, обладающих этим квантовым числом, образует второй, L -слой атома. При $n = 2$ возможны два значения l , а именно $l = 0$ и $l = 1$, и так как уровень с меньшим l обычно лежит глубже уровней с большим l при заданном n , то третий электрон лития попадает в состояние $2s$. Различие энергий между электронами с разными главными

квантовыми числами ($1s$ и $2s$) весьма велико, и $2s$ -электрон лития удерживается в атоме намного слабее, чем электроны K -слоя.

В состояние $2s$ можно поместить, по принципу Паули, еще один электрон, и поэтому конфигурация следующего за литием четырехэлектронного атома бериллия будет $1s^2 2s^2$. Это электронное строение можно также обозначить как $(K)2s^2$ или $(\text{He})2s^2$, где (K) или (He) символизирует заполненный внутренний K -слой (гелиеподобный остов атома). При добавлении пятого электрона и переходе от бериллия к борю начинается заполнение состояний $2p$. Так как теперь возможны три различных значения магнитного квантового числа $m = 1, 0, -1$, то с учетом двух возможных ориентаций спина получается всего шесть различных $2p$ -состояний, которые и заполняются последовательно у бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона. Таким образом, В, С, N, О и F начинают соответственно III, IV, V, VI и VII группы Периодической системы, тогда как Ne является вторым (после He) атомом нулевой группы.

Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения. Она описывается **правилом Гунда**, согласно которому для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания электроны стремятся занимать разные орбитали, сохраняя одинаковые (паралельные) спины, так что наиболее низкие энергетические уровни возникают при максимально возможном числе нескомпенсированных спиновых моментов. Так, последовательность заполнения $2p$ -оболочки представлена на схеме:



Таким образом, $2p$ -подоболочка атомов бора, углерода и азота обладает неспаренными электронами, занимающими по очереди все три $2p$ -орбитали. С кислорода начинается спаривание электронов на одних и тех же орбиталях, которое заканчивается у неона. Здесь завершается построение L -слоя, включающего восемь электронов: электронная конфигурация неона запишется как $1s^2 2s^2 2p^6$ или $(K)(L)$. Неон представляет собой, подобно гелию,

химически инертный элемент: все его электроны прочно связаны с ядром и остовом атома, и он замыкает 2-й период.

Добавлением одиннадцатого электрона у атома натрия начинается построение M -слоя. Одиннадцатый электрон обладает новым значением главного квантового числа $n = 3$ и попадает в $3s$ -состояние. Поэтому он сравнительно слабо связан, подобно третьему электрону лития, чем объясняется химическое сходство данных элементов, занимающих место в I группе Периодической системы. От натрия до аргона, заканчивающего 3-й период, происходит заполнение восьми состояний $3s$ и $3p$.

Однако этими состояниями не исчерпывается слой M , так как при $n = 3$ наряду со значениями $l = 0$ и $l = 1$ возможно еще значение $l = 2$. Учитывая две ориентации спина и пять возможных значений магнитного квантового числа $m = -2, -1, 0, +1, +2$, получаем десять различных d -состояний. Итак, в M -слое должно быть $2+6+10 = 18$ электронов. Но у следующих за аргоном элементов калия и кальция происходит заполнение $4s$ -состояний (с этих элементов начинается 4-й период), и только у двадцать первого элемента, скандия, появляется первый $3d$ -электрон. Здесь сказывается особенность распределения электронной плотности d - и f -состояний, связанная с тем, что в d - и f -состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. В многоэлектронном атоме это приводит к дестабилизации: d - и особенно f -состояния слишком сильно проникают в те близкие к ядру области атома, которые уже плотно заняты внутренними оболочками. Поэтому d - и f -электроны испытывают усиленное межэлектронное отталкивание. Как следствие этого $4s$ -состояния калия и кальция оказываются энергетически более выгодными, чем $3d$ -состояния, и заселяются раньше.

На рис. 2.2 схематически показана последовательность уровней энергии в многоэлектронных атомах, которая отражает указанную особенность — отставание $3d$ -электронов, пропускающих вперед себя «вне очереди» более низкие по энергии (более прочно связанные) $4s$ -электроны.

Подобным образом на один период происходит запаздывание с заселением электронами $4d$ -состояний: они появляются впервые у иттрия Y после заполнения $5s$ -уровня (Rb , Sr), т.е. только в 5-м периоде. А f -электроны по той же причине, но более отчетливо выраженной, запаздывают уже на целых два периода: $4f$ -подоболочка заполняется у семейства лантаноидов, помещающихся в 6-м периоде, а $5f$ -подоболочка — у актиноидов, т.е. только в 7-м периоде, где возникает их конкуренция за место во внешней оболочке с близко расположенными по энергии $6d$ -электронами.

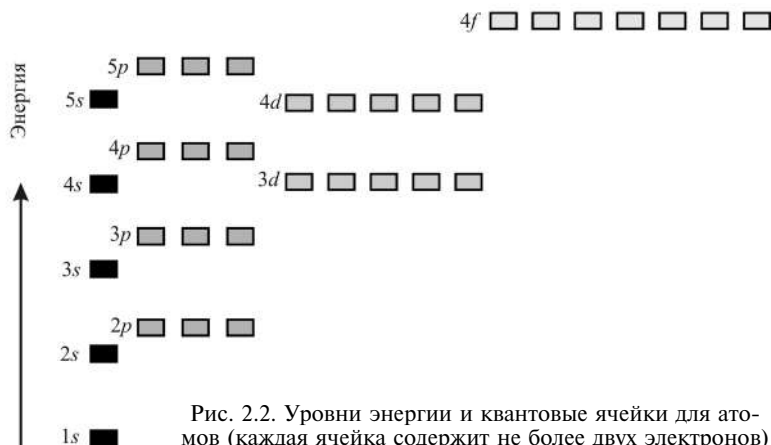


Рис. 2.2. Уровни энергии и квантовые ячейки для атомов (каждая ячейка содержит не более двух электронов)

В Приложении 1.1 приведены электронные конфигурации нейтральных атомов. Выделены в скобках остовы атомов, построенные по типу инертных газов или ионов типа «купро» с 18-электронными внешними оболочками (Cu^+ , Ag^+ , Au^+). По тому признаку, какой из внешних уровней заполняется, элементы делятся на s -, p -, d - ($3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементы в 4, 5 и 6-м периодах соответственно) и f -элементы (лантаноиды и актиноиды в 6-м и 7-м периодах соответственно). Среди s -, p -элементов обычно различают те, которые содержат остовы, построенные по типу благородных газов, и те, остовы которых имеют строение типа «купро». Первые относятся к « a »-, вторые — к « b »-подгруппам Периодической системы.

По рассмотренным выше причинам число химических элементов в периодах не отвечает строго закономерности, следующей из правила $2n^2$: 2, 8, 18, 32, 50... (множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами n , l , m). В действительности последовательность другая: 2, 8, 8, 18, 18, 32...

2.4. Орбитальные радиусы атомов и ионов

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются **орбитальными радиусами** r_0 . Как видно из рис. 2.3, орбитальный радиус не является границей распространения электронной плот-

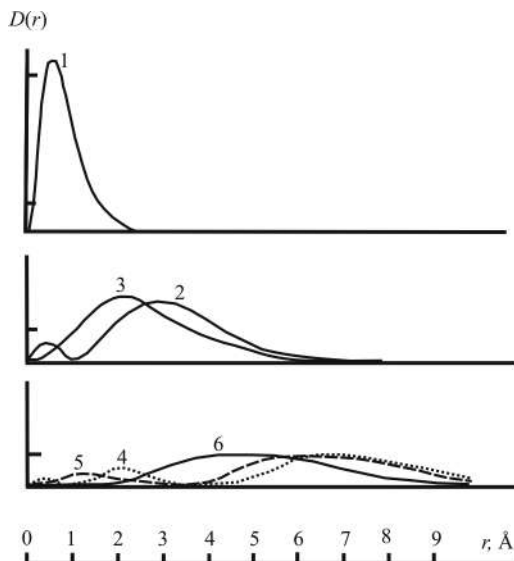


Рис. 2.3. Распределение электронной плотности $D(r)$ для разных электронных уровней атомов водорода: 1 — $1s$, 2 — $2s$, 3 — $2p$, 4 — $3s$, 5 — $3p$, 6 — $3d$

ности в данном состоянии, а указывает только на наибольшую вероятность встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра. Тем не менее вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра. Так, в случае $1s$ -состояния атома H вне сферы радиуса $r_0 = a_0 = 0,53\text{Å}$ находится более половины (60%) электронной плотности.

Расстояния от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали атома или иона определяют **атомные** или **ионные орбитальные радиусы**, которые указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т.е. до образования ими химической связи. Эти размеры приведены в Приложении 1.2 и на рис. 2.4.

Как и следовало ожидать, орбитальные радиусы находятся в отчетливой периодической зависимости от положения элемента в системе Менделеева. Наиболее характерной чертой этой зависимости является резкое уменьшение орбитального радиуса нейтральных атомов от начала к концу каждого периода: в начале периода находится щелочной элемент с максимальным радиусом, в конце периода — инертный газ с минимальным радиусом. Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду.

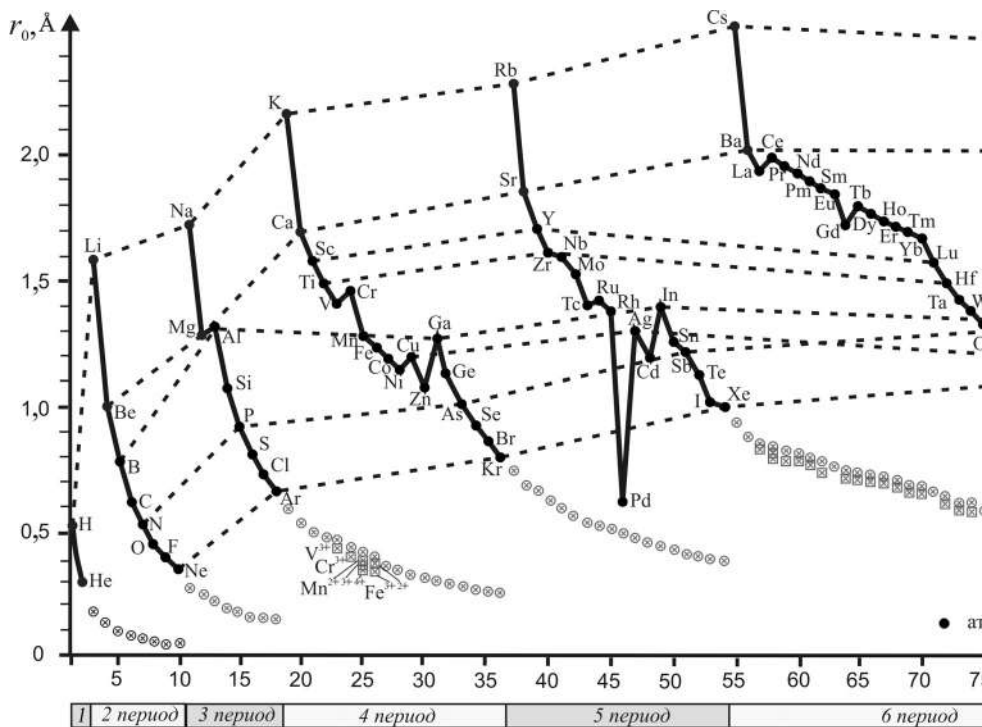


Рис. 2.4. Орбитальные радиусы атомов и ионов

На графиках зависимости r_0 от Z можно заметить и некоторые особенности изменения радиусов внутри периода, которые обычно связывают со вторичной периодичностью. К ним относятся небольшие скачки в величинах r_0 после заселения наполовину электронной оболочки с одним значением квантового числа l . Так, в семействе лантаноидов Ce–Lu замечен минимум орбитальных радиусов у гадолиния Gd, имеющего семь $4f$ -электронов с параллельной ориентацией спинов в соответствии с правилом Гунда. Появление восьмого f -электрона (у тербия) с противоположной ориентацией спина вызывает в результате усиления межэлектронного отталкивания некоторый рост орбитального радиуса. Это оказывается главной причиной обычного деления семейства редкоземельных элементов на две подгруппы (легкие и тяжелые лантаноиды).

Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической системы характерно быстрое увеличение при переходе от 2-го периода к 3-му (Li \rightarrow Na, Be \rightarrow Mg и т.д.), от 3-го к 4-му (Na \rightarrow K, Mg \rightarrow Ca и т.д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения радиусов наиболее тяжелых элементов (Cs \rightarrow Fr, Ba \rightarrow Ra и т.д.). Это явление связано со значительным (на 0,35 Å) уменьшением орбитальных радиусов при длительном заполнении $4f$ -оболочек в группе редкоземельных элементов (так называемое *лантаноидное сжатие*). Из-за лантаноидного сжатия орбитальные радиусы $5d$ -элементов (Lu–Pt) не больше, а несколько меньше радиусов $4d$ -элементов (Y–Pd).

Что касается катионов (рис. 2.4, Приложение 1.3), то для тех из них, которые обладают благородногазовыми оболочками, орбитальные радиусы лежат на плавных кривых, продолжающих ход зависимости r_0 от Z в периодах после инертного газа с той же электронной конфигурацией. Немного отстоят от этих кривых радиусы катионов переходных металлов (V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и т.п.) и несколько больше — орбитальные радиусы неполновалентных катионов p -элементов (As^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и т.п.).

На первый взгляд неожиданным кажется то, что орбитальные радиусы анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- очень близки к орбитальным радиусам атомов, причем радиус F^- даже чуть меньше радиуса F^0 . В этой связи следует обратить также внимание и на тот факт, что ионизация катионов в пределах одной электронной оболочки вообще мало меняет значение радиусов. Так, орбитальные радиусы V^{2+} и V^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} , Eu^{2+} и Eu^{3+} очень близки друг к другу. Уменьшение орбитального радиуса ионов U и Np при изменении заряда от +3 до +6 составляет всего около 0,05 Å. Это отражает тот факт, что размер одной и той же электронной

подоболочки свободного атома слабо зависит от числа электронов, заселяющих ее.

С другой стороны, различие орбитальных радиусов катионов велико, если оно связано с изменением симметрии электронных орбиталей в валентной оболочке, т.е. для элементов, проявляющих так называемую неполную валентность (ср. Tl^+ и Tl^{3+} , Hg^+ и Hg^{2+} , Pb^{2+} и Pb^{4+} , Sb^{3+} и Sb^{5+} и др.).

2.5. Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Потенциал ионизации атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен, очевидно, потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом.

При отрыве от атома первого, второго,..., i -го электрона говорят о первом (I_1), втором (I_2),..., i -м (I_i) потенциале ионизации. Неравенства $I_1 < I_2 < \dots < I_i$ очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом $+i$, чем с зарядом $+(i-1)$. Особенно характерными являются первые потенциалы ионизации, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят его химические и кристаллохимические свойства.

На рис. 2.5 показана зависимость величин первых потенциалов ионизации от порядкового номера (заряда ядра) Z в Периодической системе. Отмечается отчетливая периодичность: в каждом периоде I_1 изменяется от некоторого минимального значения, свойственного элементам первой группы (щелочным металлам), до некоторого максимального значения, которое присуще атомам инертных газов. На этом же рисунке можно наблюдать и вторичную периодичность, связанную с заполнением внешних электронных оболочек в соответствии с правилом Гунда: наиболее устойчива электронная конфигурация с максимально возможным значением суммарного спинового числа S , которое достигается при параллельности спинов всех одиночных (не-спаренных) электронов, размещенных на различных орбиталях. Более сложный характер носит вторичная периодичность внутри серий переходных d - и f -элементов.

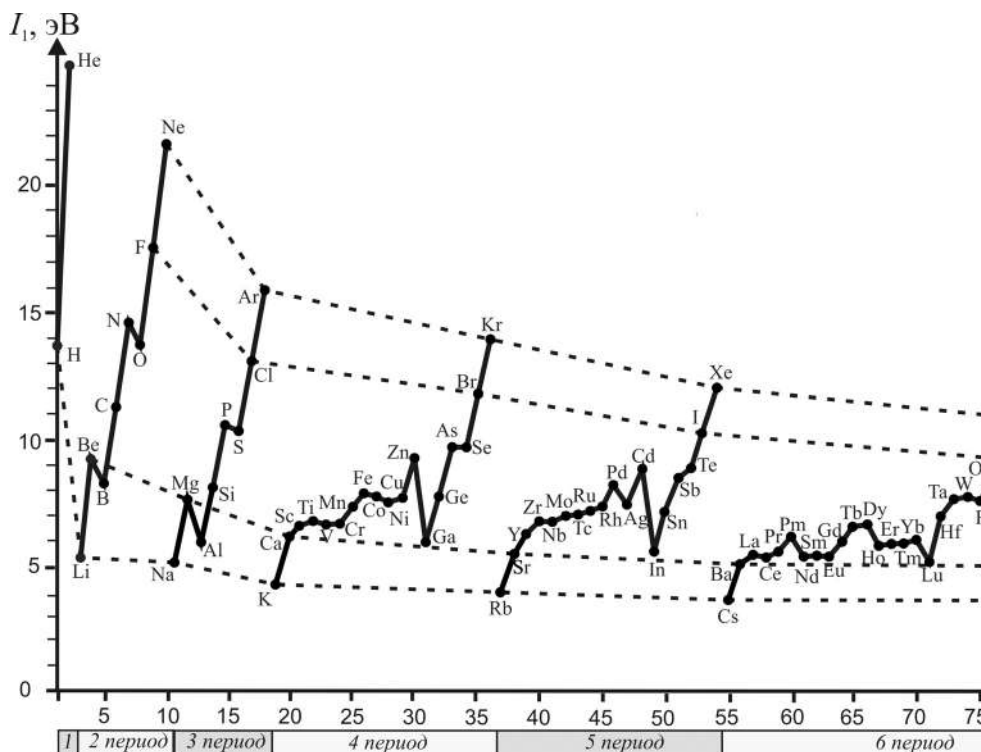


Рис. 2.5. Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от порядко

Во всех периодах относительно высокую устойчивость проявляют конфигурации с заполненными ns^2 -оболочками (He, Be, Mg, Zn, Cd, Hg). Если для инертного газа He такая устойчивость легко объясняется завершением электронного K -уровня, то для элементов второй группы она является относительной и связана с эффективным экранированием s -электронами следующих за ними p -электронов. По этой причине первые потенциалы ионизации В и Al меньше, чем первые потенциалы ионизации предшествующих им Be и Mg, а первые потенциалы ионизации Zn, Cd и Hg существенно выше, чем I_1 следующих за ними атомов Ga, In и Tl соответственно.

В рядах переходных элементов (Sc—Cu, Y—Ag, лантаноиды, актиноиды) потенциалы ионизации увеличиваются относительно слабо ($I_1 \approx 6\text{--}9$ эВ) в результате конкуренции двух факторов: в то время как размер атома остается относительно постоянным, притяжение внешнего s -электрона со стороны увеличивающегося заряда ядра компенсируется экранирующим действием электронов, добавляемых в d - или f -подоболочки.

Обратим также внимание на особое положение водорода: его потенциал ионизации не попадает на кривые зависимости I_1 от Z ни для I, ни для VII группы Периодической системы. Это оправдывает те варианты системы, в которых H помещается условно и в I, и в VII группу в соответствии с тем, что он проявляет в химическом отношении сходство и со щелочными металлами, и особенно с галогенами.

Сравнение рис. 2.4 и 2.5 показывает, что первые потенциалы ионизации и орбитальные радиусы внешних оболочек обнаруживают прямо противоположную зависимость от Z : максимальным значениям I_1 соответствуют минимальные значения r_0 , и наоборот. Вообще первые потенциалы ионизации приблизительно обратно пропорциональны орбитальным радиусам нейтральных атомов. Произведение $I_1 \cdot r_0$ в среднем составляет $10 \pm 1,5$ эВ·Å и мало зависит от положения элемента в Периодической системе. Это объясняет тот факт, что зависимости r_0 и I_1 от Z на рис. 2.4 и 2.5 выглядят как отражение в слегка неровной, перпендикулярной рисунку зеркальной плоскости симметрии (псевдосимметрии), проходящей через ось Z .

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы. Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *сродством к электрону* (F). Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

По величине F существенно меньше I_1 (см. Приложение 1.2). Даже самые большие значения сродства к электрону (у галогенов) сравнимы с первыми потенциалами ионизации щелочных металлов, но все же меньше их. Для ряда элементов, среди которых все инертные газы и s -элементы II группы, значения F отрицательны по теоретическим оценкам, поскольку измерить их экспериментально невозможно. Отсюда следует сделать вывод, что все законченные электронные оболочки, а также «закрытая» внешняя конфигурация ns^2 и ряд заполненных наполовину подоболочек (N ($2p^3$), Mn ($3d^5s^2$) и др.) нейтральных атомов не только не способны присоединить дополнительный электрон, но скорее даже отталкивают его от себя.

Наоборот, все недостроенные электронные оболочки, особенно те, у которых до завершенности не хватает всего одного электрона, обладают значительным положительным сродством к электрону. Так, галогены, которым нужен один электрон для создания замкнутой электронной оболочки s^2p^6 , подобной оболочке инертного газа, имеют большие значения энергии сродства к электрону F : от 3,0 до 3,5 эВ. Относительно велики также F тех элементов, у которых одним электроном достраивается s -подоболочка (Cu, Ag, Au, $F \approx 1-2$ эВ; Cr, Mo, $F \approx 1$ эВ) или d -подоболочка (Ni, Pd, Pt, $F \approx 1-2$ эВ).

Следует также обратить внимание на то, что многозарядные одноатомные анионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , P^{3-} и т.д.) в свободном состоянии не существуют, ибо ионы O^- , S^- , N^- ,... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения F для них отрицательны. Этот экспериментальный факт нужно иметь в виду, встречая (и довольно часто) в учебной и научной литературе символы многозарядных отрицательных ионов, которые могут использоваться скорее как обозначение валентности, чем заряда иона.

2.6. Валентное состояние и гибридизация орбиталей

До сих пор мы ограничивались рассмотрением свойств атомов только в *основном состоянии*, обладающем наименьшей энергией. Однако в целом ряде случаев основное состояние атома не обеспечивает для него той валентности, с которой он вступает в химическое соединение. В таких случаях необходимо обратиться к анализу некоторых виртуальных возбужденных состояний атомов, называемых их *валентными состояниями*. Хотя такие состояния проявляются только в процессе

образования химической связи, их свойства можно представить, используя характеристики свободных атомов.

Действительно, все атомы с электронными конфигурациями, в которых нет неспаренных электронов (например, элементы II и нулевой групп Периодической системы), в основном состоянии химически инертны. Так, элементы II группы не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке ns^2 на одной орбитали спарены два s -электрона. Чтобы эти атомы стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних s -электронов должен с затратой значительной энергии перейти в p -состояние. Например: $\text{Be } 1s^2 2s^2 + 2,7 \text{ эВ} \rightarrow \text{Be}^* 1s^2 2s 2p$. Звездочкой здесь обозначено валентное состояние атома.

Переход формально одновалентных (один неспаренный электрон в основном состоянии) В или Al в типичное для этих элементов III группы трехвалентное состояние также происходит путем перевода одного s -электрона в p -подоболочку. Например: $\text{B } 1s^2 2s^2 2p + 3,6 \text{ эВ} \rightarrow \text{B}^* 1s^2 2s 2p_x 2p_y$.

Наиболее подробно изучено образование валентного состояния в случае атома углерода. В низшем энергетическом состоянии атом С может быть лишь двухвалентным, так как во внешней оболочке имеются только два неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Единственный способ объяснить валентность, равную четырем, с которой атом С вступает в большинство своих соединений, состоит в возбуждении его путем перемещения одного из $2s$ -электронов в незанятое $2p_z$ -состояние и создании тем самым конфигурации $\text{C}^* 1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ с четырьмя неспаренными электронами. Этот переход требует затраты энергии около 4 эВ. Однако валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны: один из них описывается орбиталью типа s со сферической симметрией, а три других — орбиталями типа p с отчетливой угловой направленностью. Поэтому три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, согласно которым в таких соединениях, как метан CH_4 или алмаз, углерод образует четыре эквивалентные тетраэдрические связи. Получить такие эквивалентные связи можно, лишь отказавшись от разделения на s - и p -орбитали и смешав их между собой со случайным направлением спинов. Так возникло понятие **смешанных, или гибридных, орбиталей** (Полинг, 1931). В случае углерода и других элементов IV группы смешивание одной s - и трех p -орбиталей называется sp^3 -гибридизацией; она приводит к образованию четырех орбиталей, направленных к вершинам тетраэдра (те) под углом $109,5^\circ$ друг к другу (рис. 2.6, а).

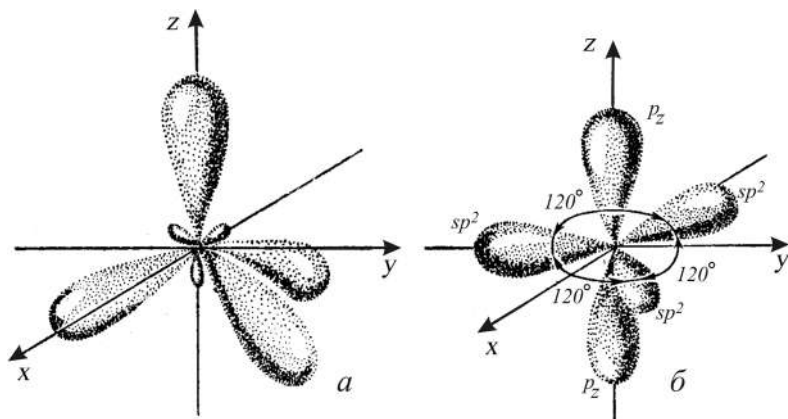


Рис. 2.6. Гибридные атомные орбитали: а — sp^3 , б — sp^2

Один и тот же атом может проявлять несколько различных типов гибридизации. Так, кроме тетраэдрической углерод образует тригональную, или sp^2 -гибридизацию, путем смешивания трех орбиталей: s , p_x и p_y . При этом p_z -орбиталь остается неизменной. Гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 2.6, б), т.е. образуют треугольник. Этот тип гибридизации можно обозначить как $(sp^2)_{\text{tr}}p_\pi$, где p_π указывает на p -орбиталь π -типа, направленную перпендикулярно к плоскости треугольника (tr). Он помогает понять геометрию связей углерода в графите или этилене C_2H_4 .

Гибридизация типа sp^3 характерна и для других элементов IV группы, особенно для кремния и германия. Переходные металлы образуют валентные состояния более сложным путем — смешиванием s -, p - и d -орбиталей. Например, комбинация sp^3d^2 дает шесть октаэдрических орбиталей. В Приложении 1.4 приведены важнейшие типы гибридизации s -, p -, d -орбиталей и их геометрия. Число гибридных атомных орбиталей (АО) часто (но далеко не всегда) соответствует возможному координационному числу, т.е. числу ближайших соседей данного атома в соединении (молекуле или кристалле).

Хотя энергии ионизации и сродства к электрону в валентном состоянии не имеют строгого физического смысла, они могут быть полезны для сравнительных целей. Так, валентное состояние элементов II группы (Be, Mg) ионизировать легче, чем их основное состояние. В результате они имеют меньшие потенциалы ионизации, чем элементы III группы (B, Al). Тем самым устраняется «неверный» с химической точки зрения порядок изменения вдоль

периода первых потенциалов ионизации атомов в основном состоянии. Это же относится к эффекту относительного повышения устойчивости наполовину заселенных подоболочек, связанному с правилом Гунда. В валентных состояниях потенциал ионизации постепенно, без скачков, увеличивается в каждом периоде от I до 0-й или VIII группы. Кроме того, атомы в валентном состоянии имеют положительные и, как правило, более высокие значения сродства к электрону, чем атомы в основных состояниях. Это значит, что в этом состоянии они более активны в химическом отношении.

2.7. Орбитальные электроотрицательности

Если нанести на график (рис. 2.7) логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома натрия, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n . Ход этой кривой свидетельствует о том, что электроны в атоме распределяются по отдельным дискретным энергетическим группам, или слоям, характеризующимся различной прочностью связи

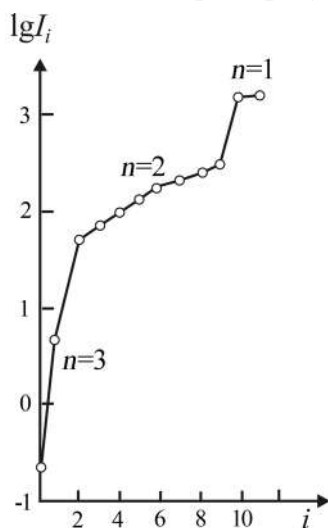


Рис. 2.7. Логарифмы последовательных потенциалов ионизации атома натрия в зависимости от степени ионизации i

электронов. Однако при данном n зависимость $\lg I_i$ от i почти линейна. Это означает, что в пределах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots \quad (2.1)$$

(a, b, c, \dots — эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами: $\Delta E(i) = ai + bi^2$. Число удаленных электронов i есть не что иное, как заряд иона. Тогда производная энергии атома по его заряду $\frac{d\Delta E}{di}$ может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали:

$$\frac{d\Delta E}{di} = a + 2bi = \chi. \quad (2.2)$$

Эта функция получила название **орбитальной электроотрицательности (ЭО)**.

Величина χ определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше χ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион. Если положить, что при $i = 0$ (свободная АО) $E = 0$, при $i = 1$ (один электрон на АО) $E = I$, а при $i = 2$ (заполненная АО) $E = I + F$, то из (2.2) легко найти, что для случая нейтрального атома

$$\chi = (1/2)(I + F), \quad (2.3)$$

где I — первый потенциал ионизации, F — сродство к электрону. Такое определение ЭО было впервые дано Р. Малликеном еще в 1934 г.

Вообще говоря, чтобы орбитальная ЭО была полезной для кристаллохимии величиной, значения I и F должны относиться к валентному состоянию атома: $\chi^v = 1/2(I^v + F^v)$. Действительно, если использовать I и F для основных состояний атомов из Приложения 1.2, тогда получается, например, что $\chi(\text{Be}) > \chi(\text{B})$, $\chi(\text{Mg}) > \chi(\text{Al})$, хотя элементы второй группы (Be и Mg) явно более электроположительны, чем соседние элементы третьей группы (B и Al), т.е. должны иметь меньшие значения χ . Кроме того, для таких элементов, как Be, B, C, при использовании I и F нельзя увидеть разницы в значениях χ для разных состояний гибридизации. Однако, поскольку I^v и F^v не могут быть измерены, значения χ^v становятся чисто теоретическими.

2.8. Поляризуемость атомов и ионов

Под действием электромагнитных полей (в частном случае электростатического потенциала кристалла) происходит смещение электронных оболочек атомов и ионов (рис. 2.8) так, что внешняя и более слабо связанная электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля. Такое смещение может быть охарактеризовано **электронной поляризуемостью** атома. Поляризация, приводящая к появлению индуцированного дипольного момента μ , пропорциональна напряженности P электрического поля

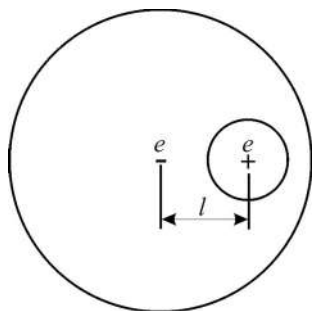


Рис. 2.8. Поляризация иона в модели «жесткой сферы» (смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова под действием электростатического поля). l — длина образующегося диполя, e — заряд

$$el = \mu = \alpha P, \quad (2.4)$$

где α — коэффициент поляризации (поляризуемость) атомной частицы или их ансамбля, e — заряд, l — длина диполя (рис. 2.8).

Путем измерения отклонений атомного пучка в электрическом поле определена поляризуемость атомов щелочных и щелочноземельных металлов с ошибкой 2–8%. Для них возможно также определение α из анализа сил осциллятора в атомных спектрах. Для остальных элементов экспериментальный путь остается затруднительным, и более точные значения дают современные теоретические расчеты α .

Вместе с наиболее надежными экспериментальными оценками они приводятся в Приложении 1.2.

Давно было замечено, что α близки по величине к атомным объемам $V_{\text{ат}}$ (Лоренц, 1879). Точное теоретическое значение поляризуемости атома Н в основном состоянии $1s$ равно $\alpha_{\text{Н}} = 4,5a_0^3 = 0,667\text{\AA}^3$. Если определить атомный объем как $(4\pi/3)r_0^3$, где r_0 — орбитальный радиус внешней электронной оболочки (см. Приложение 1.2), то для водорода $\alpha_{\text{Н}} = (4\pi/3)a_0^3 = 4,19a_0^3 = 0,620\text{\AA}^3$, что только на 7% меньше точного значения. Это позволяет использовать «водородоподобную» модель на этот раз для оценки поляризуемости многоэлектронных атомов по их теоретическим объемам $V_{\text{ат}} = (4\pi/3)r_0^3$. Тогда измеренные значения α (Приложение 1.5) для атомов 1–6-го периодов оказываются близки к $V_{\text{ат}}$. Для тяжелых нейтральных атомов 7-го периода такое определение величины атомного объема $V_{\text{ат}}$ является нижней оценкой поляризуемости. В этом можно убедиться с помощью рис. 2.9, где атомные объемы сравниваются с соответствующими значениями поляризуемости атомов. Можно видеть, что поляризуемость обладает очень четкой периодической зависимостью.

Если α катионов близки к их объемам, то для анионов рассчитанные таким образом значения $V_{\text{ан}}$ гораздо меньше α , полученных с помощью наиболее совершенных квантово-механических методов. Это объясняется прежде всего гораздо большей диффузностью их оболочек.

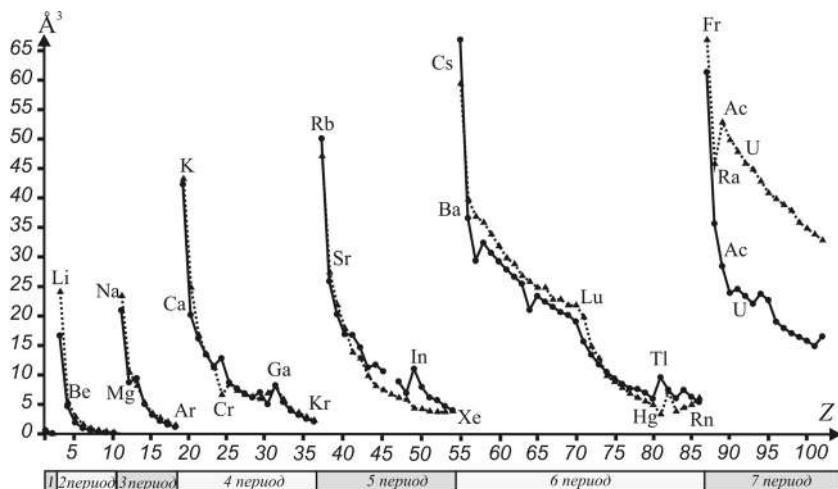


Рис. 2.9. Зависимость объема (●) и поляризуемости (▲) атомов от порядкового номера Z

В целом поляризуемость анионов гораздо больше, чем катионов. Только наиболее крупные катионы (Cs^+ , Ba^{2+}) приближаются по поляризуемостям к самым мелким анионам (F^- , O^-). Диапазон различий в значениях α очень велик и составляет 10^4 . В этой связи следует подчеркнуть особенно низкую поляризуемость мелких и высокозаряженных катионов (Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+}) и огромную поляризуемость такого аниона, как H^- , которая втрое больше, чем поляризуемость одного из наиболее крупных анионов I^- .

2.9. Магнитные свойства атомов и ионов

Все атомы делятся по их магнитным свойствам на **диамагнитные**, в которых в отсутствие поля магнитные моменты равны нулю, и **парамагнитные**, в которых существуют постоянные магнитные моменты. К диамагнитным атомам и ионам относятся все те, которые имеют завершённые электронные оболочки, т.е. все инертные газы и ионы с электронной конфигурацией инертных газов, все ионы с завершёнными d - или f -оболочками (Ag^+ , Cd^{2+} , W^{6+} и др.) и все атомы или ионы, содержащие выше заполненных оболочек еще ns^2 -электроны (например, Be , Zn , Pb^{2+} , P^{3+} , Se^{4+}). Парамагнитными являются все атомы и ионы с незавершёнными электронными оболочками, т.е. все переходные d - и f -элементы.

В магнитном поле любые атомы (ионы, молекулы) независимо от того, парамагнитны они или нет, обнаруживают диамагнитный эффект, направленный против поля и не зависящий от температуры. Отметим, что внутренние оболочки дают только незначительный вклад в общую диамагнитную восприимчивость атома. Это означает также, что ионизация (удаление внешних электронов) сильно уменьшает магнитную восприимчивость.

Считается, что парамагнетизм $3d$ -ионов должен быть в основном обусловлен спинами электронов. В Приложении 1.6 приведены магнитные моменты ионов $3d$ -переходных металлов, рассчитанные как чисто спиновые по происхождению, т.е. по формуле

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}, \quad (2.5)$$

где S — суммарный спиновый момент.

Как видно из Приложения 1.6, магнитный момент вначале растет и максимален для конфигурации d^5 ($S = 2,5$), а затем уменьшается в результате спаривания электронов с противоположными спинами и уменьшения суммарного числа S . Он становится равным нулю для заполненных электронных оболочек (V^{5+} , Zn^{2+} и др.).

2.10. Кислотно-основные свойства атомов и ионов

С точки зрения *обобщенной теории кислот и оснований* Льюиса—Бренстеда—Усановича кислотой является всякое вещество, способное отдавать катионы и присоединять электроны или анионы, а основанием — любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы. Следовательно, понятием «обобщенных» кислот и оснований охватываются не только химические соединения, но и нейтральные атомы и ионы. Например, реакция $Na + Br \rightarrow Na^+ + Br^-$ является взаимодействием основания Na , которое отдает электрон и превращается в катион, и кислоты Br , которая присоединяет электрон и превращается в анион. В окислительно-восстановительном процессе $Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$ более кислая частица Fe^{3+} взаимодействует с менее кислой Cu^+ , что дает два иона с промежуточной кислотностью. Таким образом, понятия кислотности или основности относительны. Поэтому необходимо иметь способ характеризовать сравнительную силу обобщенных кислот и оснований — атомов и ионов.

Существуют различные способы для установления шкалы кислотности—основности. Наиболее естественный из них — использование для этих целей системы электроотрицательностей (ЭО). Напомним, что ЭО характеризует способность атома удерживать электрон в своей валентной оболочке и поэтому сила атома(иона)-основания должна быть обратно пропорциональна его ЭО, так как основание — донор электронов, а сила атома(иона)-кислоты должна быть прямо пропорциональна ЭО, поскольку кислота — акцептор электронов. Например, атомы с наименьшими значениями χ (щелочные металлы) — сильные основания, а с наибольшими (галогены) — сильные кислоты. Амфотерными свойствами обладают атомы с промежуточными значениями χ .

Вспомним также, что ЭО близко связана с величинами потенциалов ионизации I (см. разд. 2.7) и поэтому последние часто используются в качестве характеристик кислотности—основности. Чем больше потенциал ионизации атома или иона, тем обычно более выражены его кислотные свойства. В реакции между двумя частицами с разными I в роли кислоты выступает та из них, которая обладает бóльшим значением потенциала ионизации. Например, в реакции нейтрализации с образованием соли $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$ кислотой является Cl ($I = 10,5$ эВ), а основанием — Fe ($I = 7,9$ эВ).

Такой прием удобен и прост в практическом применении. Отметим, что кислотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости, которая пропорциональна атомному и ионному объему. Чем меньше поляризуемость (размер атома или иона), тем выше кислотность, и наоборот. Поэтому синонимом понятия «слабости» кислоты является ее «мягкость» (большая поляризуемость), а «силы» кислоты — ее «жесткость» (малая поляризуемость). Особенно удобно характеризовать таким путем кислотно-основные свойства катионов и анионов: малые по размеру и обладающие часто высокими зарядами катионы с малой поляризуемостью — «жесткие» кислоты (Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и др.), а крупные анионы с большой поляризуемостью — «мягкие» основания (I^- , Br^- , S^{2-} , Te^{2-} и др.). Первые особенно охотно присоединяют электроны или анионы, а вторые присоединяют катионы или отдают электроны (Пирсон, 1963).

Для тех же целей оказывается удачным одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Как уже отмечалось ранее, потенциалы ионизации I и радиусы r_0 атомов и ионов

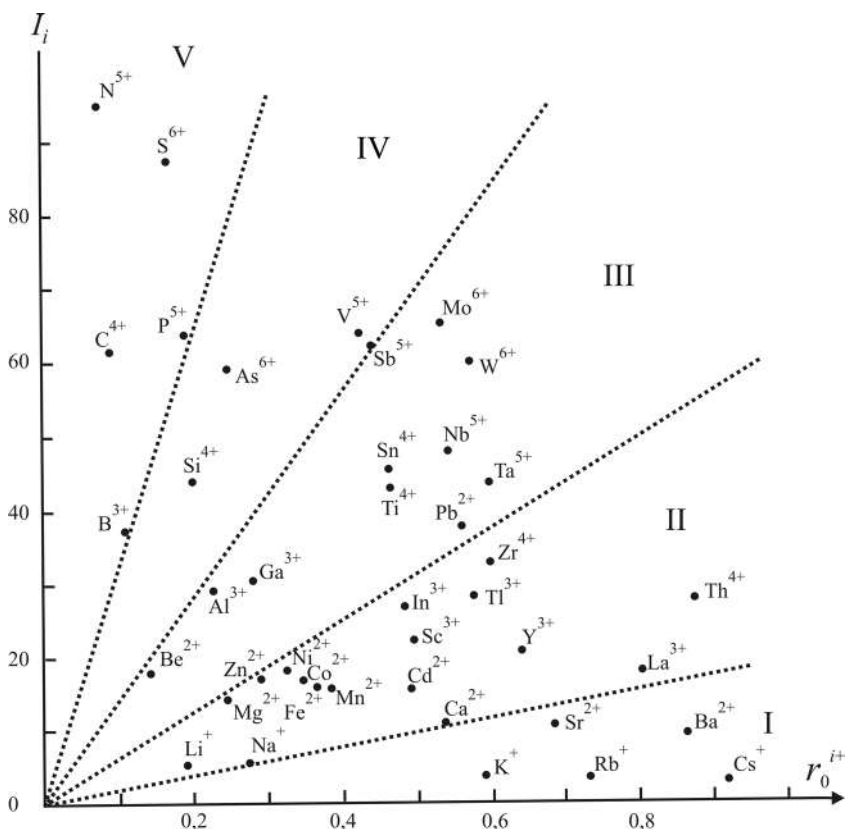


Рис. 2.10. Кислотно-основные свойства катионов в зависимости от I_i (эВ) и r_0^{i+} (Å). Катионы, образующие в водном растворе: I — щелочи; II — основания; III — амфотерные частицы; IV — слабые кислоты; V — сильные кислоты

обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости (см. рис. 2.4 и 2.5). На рис. 2.10 в координатах I_i и r_0^{i+} показано, что вся совокупность катионов делится на семейства: образующие в водном растворе щелочи, основания, амфотерные частицы, слабые и сильные кислоты. Подобная классификация катионов давно служит удобным способом для систематики соединений и химических реакций. Она окажется полезным средством и для решения целого ряда кристаллохимических задач.

Глава 3

СИЛЫ И ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

3.1. Предварительные замечания

В настоящее время очевидно, что любое взаимодействие между атомами может быть сформулировано на едином и общем языке законов квантовой механики. Ясно также, что именно методы квантовой механики способны в принципе дать наиболее полное и точное описание химической связи как в изолированных молекулах, так и в конденсированных фазах (жидкой и твердой). Вместе с тем детализация картины электронно-ядерных взаимодействий, являющаяся результатом решения уравнений квантовой механики, уводит довольно далеко в сторону от традиционных структурных теорий, построенных на фундаментальных понятиях атома и химической связи в молекуле или кристалле. Напротив, методы структурной химии (стереохимии) и кристаллохимии исходят из признания существования атомов и связей между ними как отправных пунктов всех дальнейших рассуждений о природе химической связи и классификации ее типов и разновидностей. Такой альтернативный подход неизбежно теряет в точности, но зато позволяет сохранить и с привлечением данных квантово-механического анализа уточнить простые и наглядные образы и модели этих классических наук.

3.2. Ионная модель, энергия решетки и структуры типичных ионных кристаллов

Согласно теории электростатической валентности В. Косселя (1915), атомы всех химических элементов стремятся к тому, чтобы в процессе химического взаимодействия путем отдачи или присоединения электронов достичь наиболее устойчивой и сферической по форме конфигурации соседнего по Периодической системе инертного газа. В этом процессе атомы приобретают электрический заряд, становятся положи-

тельно или отрицательно заряженными ионами — катионами или анионами.

Легко отдают свои электроны атомы левой половины Периодической системы, принадлежащие элементам Ia–IIa подгрупп, а также переходные элементы. Их потенциалы ионизации обычно не больше 9 эВ, а сродство к электрону мало (<1 эВ) или даже отрицательно (см. Приложение 1.2). Так, согласно *ионной модели*, возникают катионы типа Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} и т.п. Переменной валентностью отличаются собственно переходные элементы, которые могут образовывать ионы с разными зарядами за счет недостроенных d - и f -оболочек (семейство Fe, лантаноиды, актиноиды и др.): Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ce^{3+} и Ce^{4+} , U^{4+} и U^{6+} и т.п.

При присоединении электронов к атомам правой половины Периодической системы (обычно Vb–VIIb подгруппы) образуются анионы (F^- , O^{2-} , Te^{2-} и т.п.) с конфигурацией следующего за ними инертного газа. Потенциалы ионизации этих элементов, как правило, больше 9 эВ, а сродство к электрону превышает 1 эВ (см. Приложение 1.2).

Наконец, по теории Косселя, допустимо образование катионов и анионов одним и тем же химическим элементом, например серой. Присоединяя два электрона, сера приобретает конфигурацию аргона и становится анионом S^{2-} , а отдавая шесть электронов, она становится катионом S^{6+} с конфигурацией неона. Эти представления обобщаются *правилом Абегга*: сумма положительных и отрицательных валентностей атома равна восьми.

Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $\text{M}^{z+}\text{X}^{z-}$ заряды взаимодействуют с силой

$\frac{z^2 e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2 e^2}{R}$, где R — расстояние между центрами двух сферических ионов, т.е. между их ядрами.

В ионном кристалле $\text{M}^{z+}\text{X}^{z-}$ со структурой, например, типа NaCl каждый данный ион имеет октаэдрическое окружение из 6 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{1} = a/2$ (a — период кубической элементарной ячейки), затем 12 ионов того же знака на расстоянии

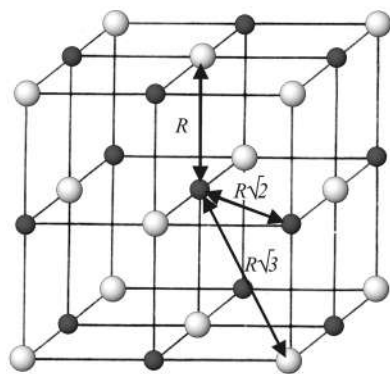


Рис. 3.1. Окружение центрального атома для структурного типа NaCl

$R\sqrt{2}$, затем 8 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{3}$ и т.д. (рис. 3.1).

Кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться суммой вида

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}. \quad (3.1)$$

Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга* в честь ученого, который впервые рассчитал подобные суммы для некоторых наиболее важных и простых структур. Знакопеременный ряд в (3.1) очень медленно сходится, и его нелегко точно рассчитать прямым суммированием. Однако разработаны эффективные математические методы ускорения сходимости таких рядов, и с применением современных вычислительных средств и соответствующих программ расчет константы Маделунга для кристаллической структуры любой степени сложности не представляет проблемы. Как легко заметить, в числителях всех последовательных членов ряда (3.1) стоят первое, второе, третье координационные числа (КЧ) и т.д., а в знаменателях — отношение соответствующих межатомных расстояний к кратчайшим расстояниям R . Отсюда ясно, что константа A действительно является геометрической характеристикой структурного типа, а не конкретного кристаллического вещества.

Чтобы найти кулоновскую энергию всей структуры, нужно умножить потенциал φ (3.1) на число ионов $2N$ (N — число Авогадро) в грамм-молекуле MX и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}. \quad (3.2)$$

Значение U , вычисленное по уравнению (3.2), было бы правильной оценкой *энергии решетки*, которая выделяется при образовании кристалла из газа невзаимодействующих ионов, только при допущении, что ионы — твердые недеформируемые шарики, кратчайшее расстояние между которыми не может быть меньше R . Однако все твердые тела сжимаемы, т.е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться. По мере увеличения сжатия сопротивление ему кристалла быстро растет. Это значит, что силы отталкивания быстро возрастают по мере

сближения ионов друг с другом. М. Борн (1918) предложил две формы потенциала отталкивания: вначале обратную степенную b/R^n (Борн—Ланде), а позже более точную экспоненциальную $B \exp(-R/\rho)$ (Борн—Майер):

$$U_{\text{Б-Л}} = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}; \quad (3.3)$$

$$U_{\text{Б-М}} = -\frac{Az^2}{R} + B \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right). \quad (3.4)$$

Параметры отталкивания n и ρ находят из упругих свойств кристаллов; n изменяется в пределах от 5 до 12 (в среднем 9), ρ в среднем равно $0,345 \text{ \AA}$.

На рис. 3.2 показаны отдельные составляющие типичной зависимости потенциальной энергии ионного кристалла от межатомного расстояния: энергия кулоновского притяжения (1) и энергия отталкивания (2). Из вида суммарной кривой (3) ясно, что на коротких расстояниях преобладает отталкивание, тогда как на больших расстояниях энергия кристалла почти полностью состоит из энергии притяжения. На суммарной кривой виден минимум при равновесном расстоянии R_0 , который отвечает равенству сил притяжения и отталкивания. В состоянии стати-

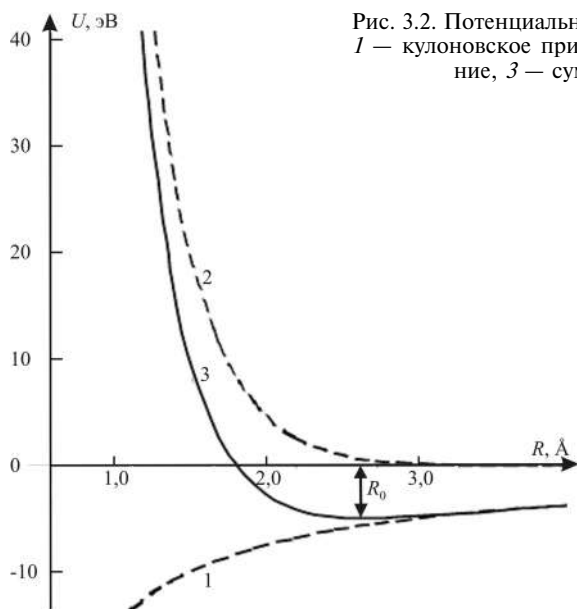


Рис. 3.2. Потенциальная кривая кристалла KCl. 1 — кулоновское притяжение, 2 — отталкивание, 3 — суммарная кривая

ческого равновесия энергия решетки (при 0 К) минимальна и отвечает условию равновесия $\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$.

Преобладание кулоновского взаимодействия, имеющего сферическую симметрию, между ионами на равновесных расстояниях приводит к тому, что силы взаимодействия в ионном кристалле имеют **ненаправленный** характер. Поэтому ионы противоположного знака стремятся расположиться в пространстве как можно более равномерно и плотно в соответствии с их относительными размерами. И по этой причине для ионных кристаллов весьма характерны структуры, построенные на основе плотнейших упаковок и наиболее равномерного заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот (структуры типа NaCl, рис. 1.13 и 3.1; Li₂O, рис. 1.12; CaF₂, рис. 1.6; MgCl₂, рис. 8.3, б, CaTiO₃, рис. 5.5).

Экспериментальные значения энергии решетки: цикл Борна—Габера

Как уже должно быть ясно из предыдущего раздела, величиной энергии решетки U измеряется та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно разреженного ионного газа (в нем ионы не взаимодействуют друг с другом). Это определение позволяет найти способ экспериментального измерения величины энергии решетки, известный как **цикл Борна—Габера**. Согласно этому круговому процессу, ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами. Первый из них состоит в прямом взаимодействии металлического натрия и газообразного хлора, при котором выделяется **энтальпия образования** ΔH_f . Другой путь заключается в последовательном переходе от тех же состояний элементов к кристаллу через газовую фазу. Вначале металл Na переводится в одноатомный пар, для чего затрачивается **энергия сублимации** S ; одновременно тем или иным путем нужно разделить молекулы Cl₂ на атомы, для чего затрачивается **энергия диссоциации** D , а в расчете на один грамм-атом $D/2$. Далее нужно оторвать электрон от атома Na, чтобы получить Na⁺, затратив при этом энергию, равную потенциалу ионизации I , а затем присоединить освобожденный электрон к атому Cl для получения иона Cl⁻ с освобождением энергии, равной сродству к электрону F . Наконец, мысленно даем возможность ионам из газовой фазы образовать кристалл с выигрышем энергии решетки U . Оба способа приводят к одному и тому же результату, и энергетические эффекты для них одинаковы: $\Delta H_f = S + D/2 + I - F + U$. В общем виде для кристалла M_kX_l получим

$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{\text{ат}} - \sum_k I + \sum_l F, \quad (3.5)$$

где $\Delta H_{\text{ат}}$ — энергия образования атомов из элементов в стандартных состояниях, $m = k + l$ — число атомов в соединении, $\sum_k I$ — сумма потенциалов ионизации всех катионов, $\sum_l F$ — сумма значений сродства к электрону всех анионов.

Таблица 3.1

Сравнение рассчитанных $U_{\text{Б-М}}$ и экспериментальных $U_{\text{Б-Г}}$ энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

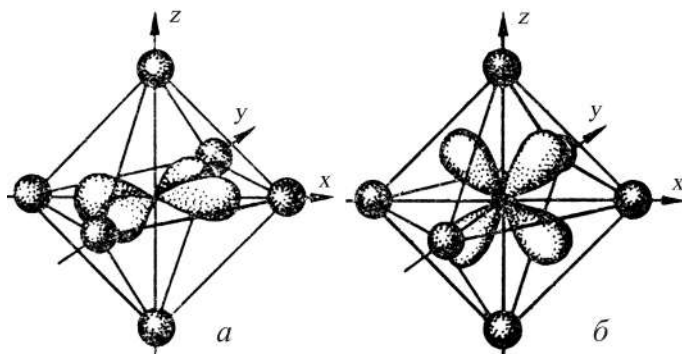
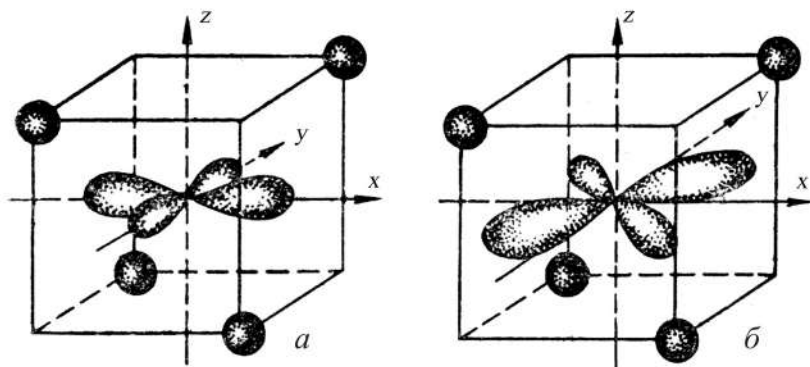
Кристалл	$U_{\text{Б-М}}$	$U_{\text{Б-Г}}$	$R_0, \text{\AA}$
LiCl	−196	−199	2,57
NaF	−220	−215	2,31
NaCl	−182	−183	2,81
KCl	−166	−166	3,14
KBr	−158	−159	3,29

В табл. 3.1 сравниваются теоретические и экспериментальные значения энергии решеток некоторых щелочных галогенидов. Обратим внимание на то, что в соответствии с теорией U тем больше по абсолютной величине, чем меньше межатомное расстояние R .

3.3. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле

Ионы переходных металлов с незаполненной d -оболочкой в кристаллическом поле обнаруживают специфическое поведение, которое приводит к понижению энергии решетки соединений, содержащих такие металлы.

В изолированном ионе переходного металла пять d -орбиталей энергетически эквивалентны (вырождены по энергии). Все электроны имеют одинаковую вероятность размещения на любой из орбиталей, но занимают их согласно правилу Гунда. Напомним также, что d -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями. Две из них (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) ориентируются вдоль декартовых осей координат и обозначаются как e_g -орбитали. Три другие (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}), концентрируются между осями и обозначаются как t_{2g} -орбитали. В кристаллическом окружении они по-разному взаимодействуют с соседними лигандами и возникает расщепление d -уровней на несколько уровней с разной энергией: электроны на e_g -орбиталях отталкиваются от отрицательных зарядов лигандов иначе, чем электроны на t_{2g} -орбиталях.

Рис. 3.3. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандовРис. 3.4. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

На рис. 3.3 и 3.4 показано принципиальное различие в воздействии на d -орбитали октаэдрического и тетраэдрического окружения d -иона. В октаэдрическом поле три t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}) понижают свою энергию относительно исходного уровня на $-2/5 \Delta$, а две e_g -орбитали (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) повышают ее на $3/5 \Delta$; в тетраэдрическом (кубическом) окружении e -орбитали понижают свою энергию на $-3/5 \Delta$, а t_2 -орбитали повышают ее на $2/5 \Delta$ (рис. 3.5). Здесь символом Δ обозначена сила кристаллического поля — разность энергий t_{2g} - и e_g -уровней.

Таким образом, распределение по уровням d -электронов переходного металла в кристалле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Гунда, а расщепление уровней в кристалли-

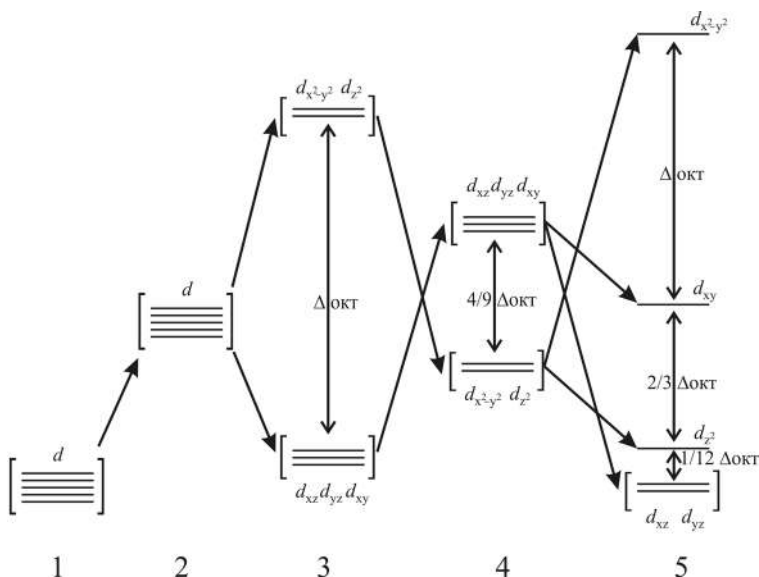


Рис. 3.5. Расщепление d -уровней кристаллическим полем разной симметрии: 1 — свободный ион, 2 — ион в сферическом поле, 3 — ион в октаэдрическом поле, 4 — ион в тетраэдрическом поле, 5 — ион в квадратном поле

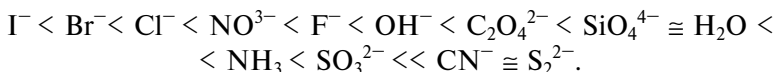
ческом поле Δ благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней.

В октаэдрическом поле ионы с конфигурациями d^1 , d^2 и d^3 (например, Ti^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+}) удовлетворяют обеим тенденциям одновременно при размещении всех электронов по одному на трех нижних t_{2g} -орбиталях. Соответствующие **энергии стабилизации в кристаллическом поле** (ЭСКП) равны $-2/5 \Delta$, $-4/5 \Delta$ и $-6/5 \Delta$. Однако ионы с конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 и d^7 (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+}) имеют две возможности. Если расщепление Δ мало (слабое поле), то электроны по-прежнему стремятся сохранить максимальное число параллельных спинов (так называемое **высокоспиновое состояние**), а если Δ велико (сильное поле), то энергетически выгодно как можно большему числу электронов разместиться на нижних t_{2g} -орбиталях (**низкоспиновое состояние**).

Ионы с конфигурациями d^8 , d^9 и d^{10} (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) имеют только один вариант распределения, так как t_{2g} -орбитали полностью заняты парами электронов.

Соединения переходных металлов со слабым кристаллическим полем называются высокоспиновыми, а с сильным кристаллическим полем — низкоспиновыми. Лиганды могут быть

расположены в ряд по увеличению Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию:



Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате этого высокоспиновые конфигурации переходных металлов, последние — сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат, например, магнитные свойства и межатомные расстояния. Так, в ферромагнитном пирротине FeS (слабое поле) $R(\text{Fe}-\text{S}) = 2,45 \text{ \AA}$ (см. рис. 1.14), в диамагнитном пирите FeS₂ (сильное поле) $R(\text{Fe}-\text{S}) = 2,28 \text{ \AA}$ (см. рис. 1.16, а). В пирротине ион Fe²⁺ имеет высокоспиновую конфигурацию $(t_{2g})^4(e_g)^2$ и 4 некомпенсированных спиновых момента, а в пирите он имеет низкоспиновую конфигурацию $(t_{2g})^6(e_g)^0$ и нулевой суммарный спиновый момент.

Следствием относительно более сильной стабилизации ионов переходных металлов в октаэдрическом кристаллическом поле по сравнению с тетраэдрическим (рис. 3.5, 3 и 4) является явно выраженное для некоторых из них **предпочтение октаэдрической координации**. Это явление обычно рассматривается на примере структурного типа шпинели (A)[B]₂X₄ (рис. 3.6), в которой катионы А занимают тетраэдрические (), а катионы В — октаэдрические () позиции.

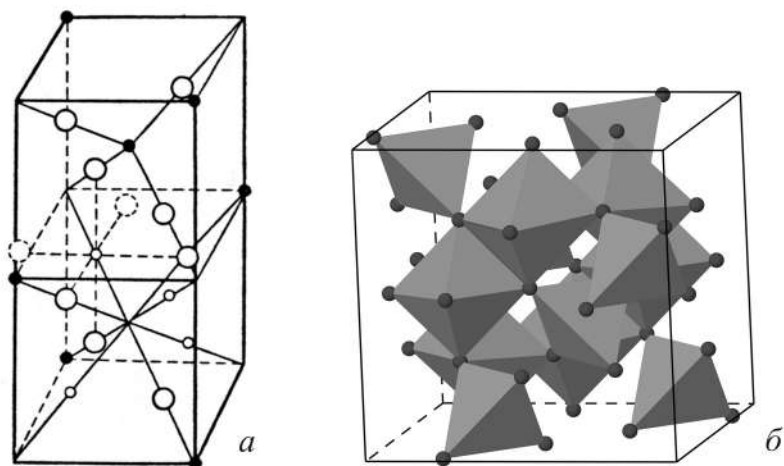


Рис. 3.6. Структурный тип шпинели: а — фрагмент структуры, показывающий взаимное расположение тетраэдрических (черные шарики) и октаэдрических (маленькие белые шарики) позиций. Атомы кислорода показаны крупными шариками; б — полиэдрическое изображение структуры

ские [] позиции. Если X — двухвалентный анион (кислород, сера и др.) и А — двухвалентный катион, то в октаэдрической позиции находятся трехвалентные катионы В. Такая структура шпинели называется *нормальной*, примером является благородная шпинель MgAl_2O_4 или хромит MgCr_2O_4 с сильным октаэдрическим предпочтением Cr^{3+} ($-6/5 \Delta_{\text{окт}}$ по сравнению с $-16/45 \Delta_{\text{окт}}$ в тетраэдре). Если же в тетраэдрической позиции оказывается трехвалентный катион, то октаэдрическую позицию должны совместно занимать двух- и трехвалентный катионы. Структура такой шпинели называется *обращенной*. В качестве примера можно привести структуру магнетита $(\text{Fe}^{\text{III}})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$, в которой трехвалентное железо заселяет тетраэдрические позиции, а двухвалентное делит октаэдры пополам с трехвалентным, так как Fe^{3+} имеет нулевое предпочтение к октаэдрам, а Fe^{2+} стабилизируется в октаэдрическом поле на $-2/5 \Delta_{\text{окт}}$, в тетраэдрическом — только на $-12/45 \Delta_{\text{окт}}$.

3.4. Ковалентная связь и типичные ковалентные структуры

В середине XIX в. в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Открытие четырехвалентности углерода привело к появлению структурной химии (А. Кекуле, А.М. Бутлеров) и плоских моделей молекул, а в 70-х гг. XIX в. были заложены теоретические основы *стereoхимии* — науки о пространственном расположении атомов. Почти одновременно с гипотезой В. Косселя появляются работы Г. Льюиса (1916) и И. Лангмюра (1919), в которых даны основы современной электронной теории валентности. В работе Льюиса предусматривалась возможность образования ионов при переносе электронов, однако центральным моментом было объяснение химической связи путем спаривания двух электронов, которыми обладают совместно два атома — партнеры связи. Например, при образовании молекулы Cl_2 происходит связывание электронов внешних оболочек и образование общей электронной пары двух атомов: $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}:$. При этом каждый атом хлора приобретает стабильную конфигурацию инертного газа (аргона), т.е. восьми-электронную оболочку.

Возникшее в таком виде понятие *ковалентной связи* оказалось особенно плодотворным для органической химии, однако в 1920 г. эти представления были распространены Н. Сиджвиком и на неорганические соединения. Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой химии, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в

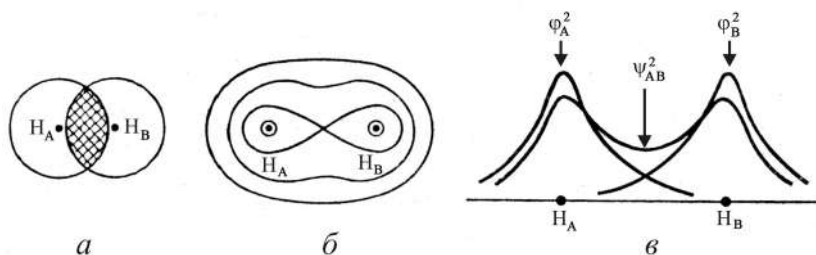


Рис. 3.7. Схема образования ковалентной связи между атомами водорода: *а* — перекрытие электронных оболочек; *б* — карта электронной плотности; *в* — сечение атомных (ϕ_A^2 , ϕ_B^2) и молекулярной (ψ_{AB}^2) электронных плотностей вдоль оси молекулы

молекуле водорода H_2 появлением так называемого обменного взаимодействия в результате «коллективизации» двумя ядрами обоих электронов.

Необходимыми условиями образования прочной ковалентной связи являются значительное перекрытие электронных облаков соседних атомов и наличие у них неспаренных электронов. Схематически образование подобной «плотности перекрытия» в промежутке между двумя одинаковыми атомами с валентными *s*-электронами показано на рис. 3.7. Накопление электронной плотности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания. На рис. 3.8, *а* схематически показано перекрытие *p*-орбиталей двух одинаковых атомов, которое происходит, например, при образовании таких молекул, как F_2 , Cl_2 , Bg_2 , I_2 . В итоге электронные оболочки атомов галогенов дополняются

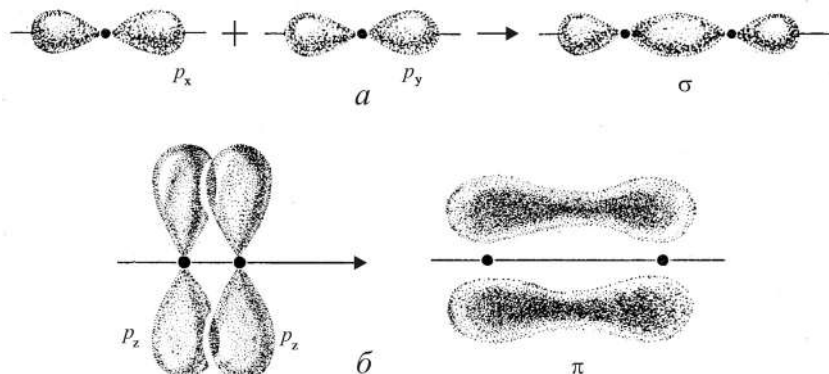


Рис. 3.8. Схема перекрытия и распределения валентных *p*-электронов: *а* — образование σ -связи; *б* — боковое перекрытие двух *p*-орбиталей при образовании π -связи

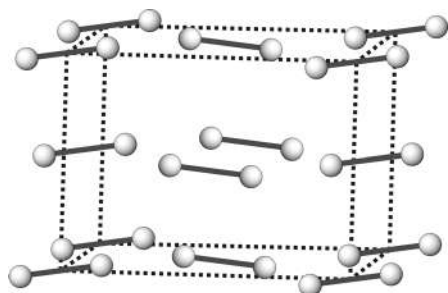


Рис. 3.9. Структурный тип йода

до замкнутых 8-электронных конфигураций и возможности их связывания этим исчерпываются. Поэтому конденсация гантелеподобных двухатомных молекул галогенов в кристаллы происходит только при низких температурах (например, Cl_2 при -101°C , F_2 при -220°C), когда тепловое движение мо-

лекул уже не может преодолеть те незначительные по величине силы, которые связывают между собой молекулы в таком молекулярном кристалле. На рис. 3.9 показана типичная молекулярная кристаллическая структура таких соединений.

Важным геометрическим свойством ковалентных связей является их **направленность** к ближайшим соседям. В этом состоит их главное структурное отличие от ионных связей, в которых сферическое кулоновское поле приводит к отсутствию четко направленных связей (см. разд. 3.2).

Рассмотрим возможные структурные варианты связывания между атомами элементов различных групп Периодической системы. В отличие от безальтернативной гантельной схемы связи (см. рис. 3.8, *а* и 3.9) между атомами с одним валентным электроном (I и VII группы), при взаимодействии между собой атомов VI или V групп, обладающих соответственно двумя и тремя неспаренными p -электронами, возникают две возможности. Первая из них реализуется при образовании линейных двухатомных молекул типа O_2 , N_2 : одна пара валентных p -электронов по одному от каждого из атомов образует ковалентную связь σ -типа, в отличие от π -связей, которые возникают при боковом перекрывании пары орбиталей, ориентированных под углом 90° к первой паре (см. рис. 3.8, *б*). В молекуле O_2 образуются одна σ -связь и одна π -связь (такая связь называется двойной), а в молекуле N_2 — одна σ -связь и две π -связи (тройная связь). В подобных молекулах атомы приобретают стабильные конфигурации инертного газа и их валентные возможности этим исчерпываются. В кристаллическом состоянии прочные молекулы O_2 и N_2 сохраняются: различные модификации этих низкотемпературных кристаллов различаются только укладкой таких молекул по законам кубической или гексагональной плотнейших упаковок, причем при температурах, близких к температурам плавления, возникает вращение молекул вокруг их центров тяжести.

Более тяжелые атомы реже образуют кратные связи, чем атомы 2-го периода. Это связано с увеличением межатомных расстояний и менее эффективным перекрыванием орбиталей в π -связях. Поэтому атомы серы, в отличие от кислорода, «предпочитают» иметь не одного, а двух партнеров связи и полимеризоваться в бесконечные цепочки (как в аморфной сере) или кольцевые молекулы S_8 (как в ромбической сере, рис. 3.10). Изогнутые цепочки характерны для структур селена (теллура) (рис. 3.11). Все связи при этом одинарные σ -типа, и углы между ними должны быть близки к 90° , если они образованы в результате перекрывания p -орбиталей. Действительно, экспериментальные значения валентных углов в ромбической сере составляют 106° , в кристаллах селена — 105° и теллура — 102° .

Атом V группы с тремя валентными p -электронами может быть связан σ -связями с тремя подобными ему атомами, что приводит к двумерной полимеризации, как, например, в слоистых структурах черного фосфора, мышьяка (рис. 3.12), сурьмы. Валентные углы в гофрированных слоях таких кристаллов со-

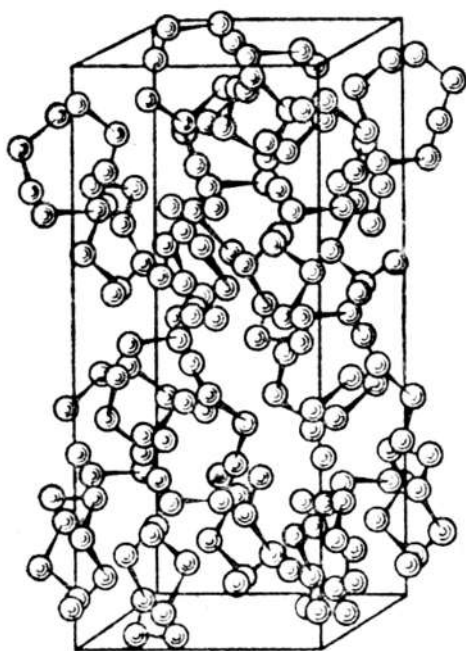


Рис. 3.10. Элементарная ячейка ромбической серы

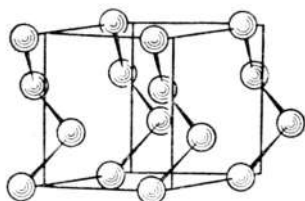


Рис. 3.11. Структурный тип β -селена

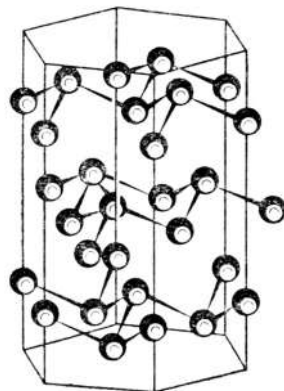


Рис. 3.12. Структурный тип мышьяка

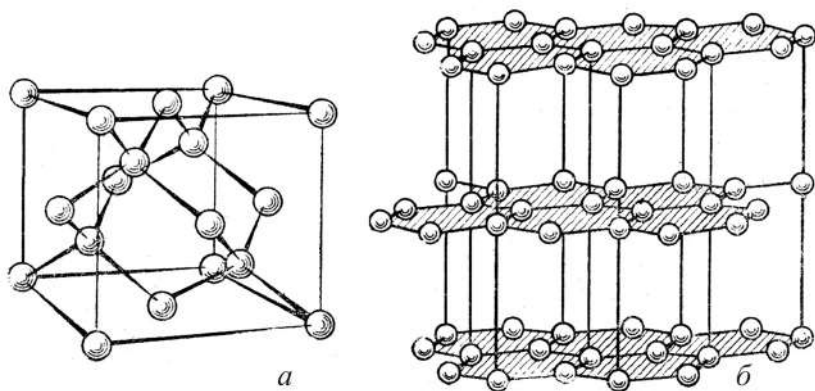


Рис. 3.13. Структурные типы алмаза (а), графита (б)

ставляют: $\angle \text{P-P-P} = 100^\circ$, $\angle \text{As-As-As} = 97^\circ$, $\angle \text{Sb-Sb-Sb} = 96^\circ$, $\angle \text{Bi-Bi-Bi} = 94^\circ$, т.е. близки к ожидаемому углу 90° . Другая возможность осуществляется в белом фосфоре, состоящем из тетраэдрических молекул P_4 : $\angle \text{P-P-P} = 60^\circ$.

Как уже отмечалось, такие элементы, как углерод, кремний и др., становятся четырехвалентными в результате перехода в валентное состояние. Типичная σ -связь между атомами углерода (кремния, германия) возникает в результате перекрывания тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей, как в кристаллах алмаза (рис. 3.13, а) и других элементов IVb подгруппы. Аналогичной кристаллической структурой обладают соединения между разными элементами IV группы, например карборунд SiC .

Кратные связи — двойные, тройные, полуторные и др. — очень характерны для соединений углерода. Так, структурные формулы этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ означают наличие простой (одинарной), двойной и тройной связей соответственно между двумя атомами углерода. В плоском бензольном кольце C_6H_6 каждая связь между углеродными атомами может рассматриваться как полуторная в результате делокализации π -связей по всему кольцу, а в плоской гексагональной сетке из атомов углерода с тригональной гибридизацией sp^2 в кристалле графита (рис. 3.13, б) связи $\text{C}-\text{C}$ имеют кратность $4/3$, поскольку π -связи делокализованы по всей сетке. Длина связей, как мы увидим в следующей главе, зависит от кратности.

Для всех структур типичных ковалентных кристаллов, которые были рассмотрены выше, справедливо **правило Юм-Розери**: число ближайших соседей равно $8 - N$, где N — номер группы

Периодической системы. Иными словами, число соседей данного атома (КЧ) совпадает с его валентностью.

Графитоподобная структура (рис. 3.13, б) характерна и для нитрида бора BN, который при высоких давлениях переходит в кубическую алмазоподобную структуру типа сфалерита (рис. 3.13, а), тетраэдрическое окружение каждого из атомов в которой указывает на их sp^3 -гибридизацию. Сказанное подтверждает, что sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали не являются исключительной принадлежностью атомов IV группы, они возможны и для соседних атомов III и V групп.

Энергия сцепления атомов, связанных ковалентными силами, измеряется в процессе диссоциации молекулы или сублимации кристалла с образованием одноатомного газа. Поэтому энергию сцепления ковалентного кристалла можно назвать *энергией атомизации*, чтобы отличать ее от энергии ионной решетки, которая выделяется при образовании кристалла из газа ионов.

Проблема теоретической оценки энергии ковалентной связи очень сложна, так как возникают трудности при квантово-механическом расчете многочастичной системы. Поэтому до сих пор весьма распространенными остаются различные эмпирические методы оценки энергии ковалентной связи. Опыт показывает, что равновесная энергия одинарной гомополярной связи находится в довольно простой линейной зависимости от ее длины. Эту зависимость можно выразить приближенным уравнением: $E(\text{ккал}) = -38R(\text{\AA}) + 136$. Для элементов IV группы (C, Si, Ge, Sn) свободный член в таком уравнении несколько больше: $E(\text{ккал}) = -38R(\text{\AA}) + 143$.

Энергия кратной связи обычно не является простым произведением энергии одинарной связи и кратности. Например, энергия разрыва одинарной связи C—C составляет 84, двойной — 141, а тройной — 187 ккал. Можно видеть, что π -связи заметно слабее σ -связи, причем вторая π -связь слабее первой. Ослабление π -связи компенсируется укорочением кратной связи по сравнению с простой σ -связью. Так, энергии одинарной, двойной и тройной связей между C и N составляют 73, 142 и 210 ккал/моль соответственно, т.е. находятся в отношении примерно 1:2:3 из-за укорочения длины связи в этом ряду на 0,35 Å.

Энергия ковалентных взаимодействий между различными элементами обычно оценивается по *постулату Полинга о среднеарифметическом*:

$$E(A-B) = 1/2[E(A-A) + E(B-B)]. \quad (3.6)$$

Можно отметить, что с помощью полуэмпирического метода молекулярных орбиталей было найдено оправдание удобного в применении приближенного равенства (3.6). Так, например, энергия ковалентного взаимодействия между Li и S будет равна $E(\text{Li}-\text{S}) = 1/2[E(\text{Li}-\text{Li}) + E(\text{S}-\text{S})] = 1/2[28 + 55] = 42$ ккал.

3.5. Связи, промежуточные между ионными и ковалентными. Степень ионности связи и ее структурное влияние

Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связью, Л. Полинг ввел в 1932 г. понятия **электроотрицательности атома** и **степени ионности** ϵ химической связи, которая может изменяться от 1 (или 100%) для ионной связи до 0 для ковалентной. Электроотрицательность характеризует *способность атома в молекуле (кристалле) притягивать к себе электроны*. Из этого определения следует, что чем больше ЭО некоторого элемента, тем сильнее он удерживает общую электронную пару связи в своей оболочке. Напомним (см. гл. 2), что самые большие значения ЭО у таких элементов, как галогены (F, Cl и др.) и кислород, а наименьшие — у щелочных металлов (Cs, Rb, K и др.).

Полинг построил относительную шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом, чтобы ЭО элементов 2-го периода от Li до F находились в диапазоне 1,0–4,0. Значения ЭО приведены в Приложении 1.7.

Между ЭО Полинга $\chi_{\text{П}}$ и орбитальной ЭО Малликена $\chi_{\text{М}}$ (2.3) существует приближенная пропорциональность: $\chi_{\text{М}}/\chi_{\text{П}} \cong 2,8$ эВ. Например: $\chi_{\text{П}}(\text{Li}) = 1,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{Li}) = (I_{\text{Li}} + F_{\text{Li}})/2 = (5,4 + 0,4)/2 = 2,9$ эВ; $\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 4,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{F}) = (17,4 + 3,5)/2 = 10,5$ эВ и $\chi_{\text{М}}(\text{F})/\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 2,6$ эВ и т.д.

Полинг предложил следующее эмпирическое уравнение для оценки степени ионности связи:

$$\epsilon(\text{AB}) = 1 - \xi = 1 - \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2], \quad (3.7)$$

где значение параметра α составляет около 0,2. Здесь ϵ — степень ионности, а ξ — степень ковалентности (гомеополярности) связи. Уравнение (3.7) отражает тот факт, что при увеличении разности ЭО $\Delta\chi$ растет степень ионности связи ϵ . При $\Delta\chi = 0$, т.е. для связи между одинаковыми атомами, $\epsilon = 0$ и $\xi = 1$, т.е. связь чисто ковалентная.

Уравнение (3.7) можно применять и для существенно ковалентных кристаллов, в которых первое координационное число совпадает с формальной валентностью, т.е. на каждой связи локализуется электронная пара. Например, в BN со слоистой структурой типа графита КЧ = 3, как и валентности В и N. Тогда получим следующую оценку ионности связи в этом кристалле:

$$\epsilon(\text{BN}) = 1 - \exp[-0,2(3,0 - 2,0)^2] = 1 - \exp(-0,2) = 0,18.$$

Другими словами, связь в BN со структурой графита имеет 18% ионного характера.

Однако в более ионных кристаллах КЧ обычно больше формальной валентности, и электронные пары делокализованы. Для подобных случаев уравнение (3.7) дает лишь нижнюю границу степени ионности связи. Как предположил Полинг, степень делокализации пропорциональна прочности (или кратности) связи $s = z/v$, где z — валентность, а v — координационное число. Тогда уравнение (3.7) принимает вид

$$\epsilon'(AB) = 1 - \xi = 1 - \frac{z}{v} \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2]. \quad (3.8)$$

Например, для кристалла BN со структурой типа алмаза и тетраэдрическими окружениями обоих атомов, который может быть получен из слоистой модификации при высоких давлениях, $s = 3/4$ и $\epsilon' = 0,38$. Для молекулы LiF КЧ = 1 и $\epsilon = 0,83$ (3.7), а для кристалла КЧ = 6, $s = 1/6$ и $\epsilon' = 0,97$ (3.8).

Можно без труда качественно определить изменение (рост или уменьшение) степени ионности связи в рядах соединений с одним общим атомом, например в ряду MX при замене только М (или только X). Тогда, очевидно, степень ионности будет тем меньше, чем больше ЭО (М) или чем выше потенциал ионизации $I(\text{M})$.

Отметим, что для всех кристаллов кроме галогенидов и гидридов из-за отсутствия сродства к двум электронам для О, S и других анионов, экспериментально можно определить только энергию атомизации E , которая выделяется при образовании кристалла из газа атомов, в соответствии с термохимическим циклом:

$$E = \Delta H_f + \sum_m \Delta H_{\text{ат.}} \quad (3.9)$$

Если сопоставить этот цикл с циклом Борна—Габера (3.5), то нетрудно найти соотношение между E и U :

$$U - E = -\sum I + \sum F. \quad (3.10)$$

Можно видеть, что разность между энергией решетки и энергией атомизации равна алгебраической сумме потенциалов ионизации и сродства к электрону всех атомов в кристалле.

3.6. Зонная энергетическая структура кристалла: диэлектрики, полупроводники и металлы

Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и др., очень похоже на строение молекулы H_2 : σ -связь между атомами осуществляется благодаря перекрыванию s -орбиталей атомов (см. рис. 3.8, а). Иное положение возникает при конденсации таких молекул и образовании кристалла, в результате чего появляется огромное количество многоцентровых орбиталей. Последние захватывают весь кристалл, и дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в целую энергетическую зону, как показано на рис. 3.14. Внутренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их осто́вы мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется. Поэтому внутренние электроны атомов остаются локализованными у своих ядер (кривая 4). Валентные электроны, наоборот, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу — **валентную зону** (рис. 3.14, 3). Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, — **зона проводимости** (рис. 3.14, 1). Если между ними существует энергетическая щель, не занятая электронами, то она называется **запрещенной зоной** (рис. 3.14, 2). Ее ширина обозначается E_g (или ΔE).

Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина E_g существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре приблизительно 0,1 эВ). Этому случаю

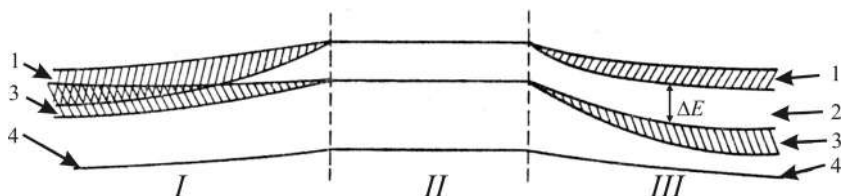


Рис. 3.14. Схема взаимного расположения энергетических зон: I — металла, III — полупроводника и диэлектрика; 1 — зона проводимости, 2 — запрещенная зона, 3 — валентная зона, 4 — внутренний уровень. II — уровни изолированного атома, ΔE — ширина запрещенной зоны (2)

отвечает образование **диэлектриков** и **полупроводников**. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF_2 ($\Delta E = 12$ эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз ($\Delta E = 5,3$ эВ).

Типичные полупроводники — кристаллы со структурами типа алмаза—сфалерита: Ge ($\Delta E = 0,75$ эВ), Si ($\Delta E = 1,12$ эВ), AlSb ($\Delta E = 1,60$ эВ), CdS ($\Delta E = 2,3$ эВ). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC ($\Delta E = 3$ эВ). В рассмотренных случаях валентная зона кристалла занята полностью. Например, для ионных диэлектриков (LiF, CaF_2 , MgO, NaCl и др.) валентная зона заполнена электронами, локализованными на анионах, а пустая зона проводимости связана с вакантными орбиталями катионов. В алмазе и полупроводниках с подобной ему структурой валентная зона полностью занята электронами, которые можно рассматривать как локализованные на двухэлектронных связях, образованных направленными гибридными sp^3 -орбиталями соседних атомов. Теперь становится понятным, почему все ковалентные твердые тела, подчиняющиеся правилу Юм-Розери ($KЧ = 8 - N$), не могут быть проводниками. Действительно, если выполняется это правило, каждый атом получает возможность укомплектовать свой электронный октет с помощью ковалентных или существенно ковалентных связей и валентная зона оказывается целиком заполненной.

Интересна с этих позиций «судьба» двух модификаций олова. В кристалле серого олова α -Sn со структурой алмаза (см. рис. 3.13, *a*) валентная зона полностью занята. Однако E_g составляет только 0,1 эВ, что равно величине тепловой энергии при комнатной температуре. Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они «коллективизируются» всеми атомами кристалла. По этой причине олово легко теряет устойчивость в структуре типа алмаза и α -Sn при 18 °С переходит в β -Sn с тетрагональной структурой и типичными металлическими свойствами (см. рис. 3.18).

3.7. Металлическая связь и ее структурные свойства

Наиболее типичны металлы, в которых валентная зона заполнена не целиком. Таковы щелочные и щелочноземельные металлы, у которых p -состояния валентной оболочки полностью или частично свободны. В этом случае зона проводимости может перекрываться с валентной зоной, и тогда даже при самых низких температурах электроны коллек-

тивизируются всем кристаллом и передвигаются по свободным квантовым состояниям зоны проводимости при наложении электрического поля, что приводит к высокой электропроводности таких металлов.

Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно заряженные остовы атомов «плавают» или, точнее, «висят» в отрицательно заряженной «электронной жидкости» (модель «желе»), оставаясь, однако, в узлах кристаллической решетки. Поэтому структура типичного металла не обнаруживает признаков направленности связи и либо подчиняется законам плотнейших упаковок, либо приближается к ним. Действительно, из 60 типичных металлов Периодической системы 40 кристаллизуются в плотнейших кубической (рис. 3.15, а, б) или гексагональной (рис. 3.15, д, е) структурах с КЧ = 12, а еще 15 — в объемноцентрированной кубической с КЧ = 8+6, которая приближается к первым по компактности упаковки (68% по сравнению с 74%) (рис. 3.15, в, г). Расстояние до 6 вторых соседей только на 15% больше расстояния до 8 первых в ОЦК-структуре.

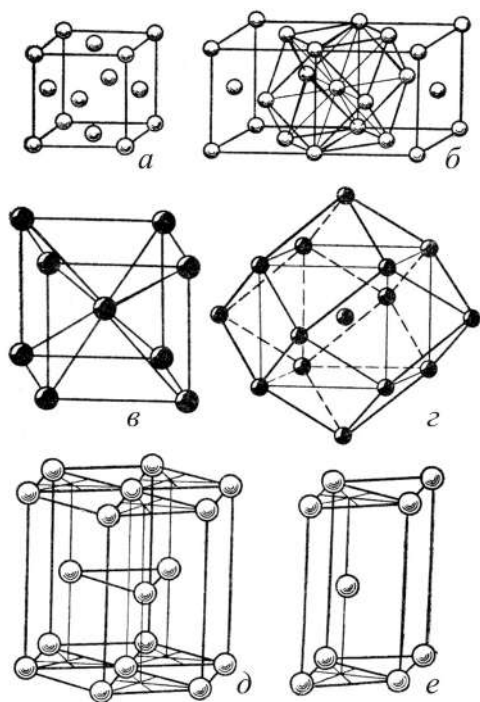


Рис. 3.15. Типичные структурные типы металлов: а, б — Cu (ГЦК — гранецентрированная кубическая упаковка); в, г — α -Fe (ОЦК — объемноцентрированная кубическая упаковка; на рис. г показаны 8 первых и 6 вторых соседей); д, е — Mg (ПГУ — плотнейшая гексагональная упаковка); а, в, е — элементарные ячейки

б) или гексагональной (рис. 3.15, д, е) структурах с КЧ = 12, а еще 15 — в объемноцентрированной кубической с КЧ = 8+6, которая приближается к первым по компактности упаковки (68% по сравнению с 74%) (рис. 3.15, в, г). Расстояние до 6 вторых соседей только на 15% больше расстояния до 8 первых в ОЦК-структуре.

Ненаправленность связей от данного атома к его ближайшим соседям роднит структуры металлов со структурами ионных кристаллов, где кулоновские силы между соседями также имеют центральный характер, т.е. сферическую симметрию (см. разд. 3.2). Поэтому вторые соседи, т.е. одноименные ионы, обычно анионы, образу-

ют в ионных кристаллах те же плотнейшие упаковки. Различие, однако, состоит в том, что в ионных кристаллах ближайшие соседи разного знака (катионы и анионы) имеют разные размеры и поэтому разнообразие структур ионных кристаллов гораздо больше, чем металлических, и не сводится к трем плотнейшим и плотным упаковкам, показанным на рис. 3.15.

Переходные металлы также, как правило, обладают типичными металлическими свойствами (электро- и теплопроводность, ковкость и т.п.) и структурами, которые описываются одной из плотнейших или плотных упаковок. Но существует группа простых веществ, свойства которых указывают на их переходный характер между чисто металлическими и чисто ковалентными соединениями (полуметаллы, металлоиды). Очень сложными структурами обладают кубические полиморфные модификации β -W, α - и β -Mn (α -W имеет ОЦК, γ -Mn — ГЦК-структуру). В структуре β -W разные атомы W имеют КЧ = 12 и 14. В структуре α -Mn существует четыре, а в структуре β -Mn — два сорта атомов Mn, различающихся по координации и размерам. Это можно объяснить разным электронным строением (валентным состоянием) кристаллохимически различных сортов атомов.

3.8. Переход от металлической к ковалентной связи и «переходные» структуры

Хотя, как было указано в предыдущем разделе, почти 90% всех металлов кристаллизуется в одном из трех наиболее плотно упакованных структурных типов (рис. 3.15), имеется несколько других структур металлов, свидетельствующих о частичном влиянии направленных ковалентных связей. Так, плотнейшая гексагональная упаковка (ПГУ — структурный тип Mg, рис. 3.15, *д*, *е*) с идеальным отношением параметров элементарной ячейки $c/a = 1,633$ (α -Co) может претерпеть существенные искажения. Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1,57–1,65), как для структур Mg (1,62), β -Ca (1,64), Be (1,57) и др., то для структур Zn и Cd оно заметно больше и достигает 1,86 и 1,89 соответственно. Каждый атом в этих структурах имеет шесть ближайших соседей в том же слое, шесть других атомов в соседних слоях располагаются несколько дальше: координационное число здесь не 12, как в структуре Mg, а 6+6. Эти структуры можно рассматривать как переходные к слоистым.

Некоторой слоистостью отличается и тетрагональная структура In, которая представляет собой искаженную структуру типа Cu (гранецентрированная кубическая упаковка, ГЦК), растянутую так, что отношение c/a достигает величины 1,08 (рис. 3.16). Координационное число вместо 12 может быть записано как 4+8, где первая цифра указывает число ближайших соседей.

Наоборот, сжатием вдоль того же направления, при котором отношение c/a уменьшается до 0,93, можно получить структуру γ -Mn из плотнейшей кубической упаковки. Координационное число в этой структуре 8+4: 8 ближайших соседей по 4 сверху и снизу вдоль оси 4-го порядка и 4 более удаленных соседа в той же плоскости. Дальнейшее сжатие до $c/a = 0,705$ приведет к кубической объемноцентрированной структуре типа α -Fe (W) с координационным числом 8+6. Таким образом, структура γ -Mn занимает промежуточное положение между структурными типами Cu и α -Fe (рис. 3.16).

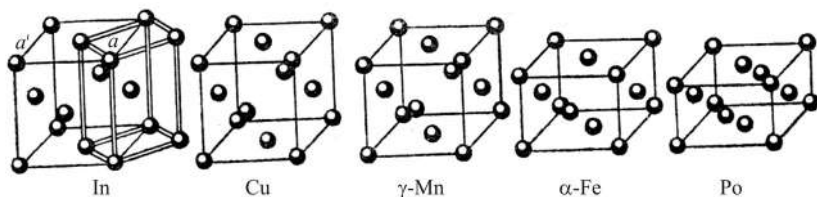


Рис. 3.16. Структуры металлов, которые получают деформацией структуры меди

Структуру кристаллической Hg также можно получить из структурного типа Cu, если сжать ее вдоль тройной оси. Координационное число становится 6+6: 6 ближайших соседей расположены двумя тройками выше и ниже по оси 3-го порядка, 6 более удаленных лежат в той же плоскости (рис. 3.17).

Если предыдущие случаи еще можно рассматривать как близкие к плотнейшим упаковкам, характерным для типичных металлов, то приведенные ниже не удастся трактовать с этих позиций. Первый пример относится к структуре белого олова

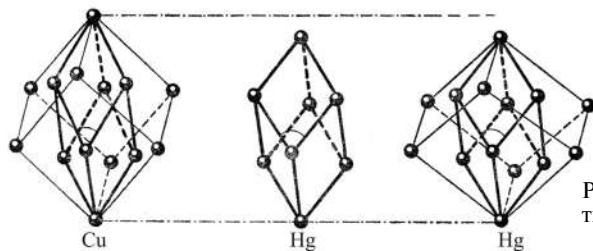


Рис. 3.17. Структура ртути в сравнении со структурой меди

(β -Sn), которую можно описать как структуру алмаза, сжатую вдоль оси 4-го порядка так, что соответствующий параметр решетки уменьшается почти в два раза (рис. 3.18). В результате этого «сжатия» координационный тетраэдр сильно сплющивается и кроме 4 атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще 2 атома вдоль оси L_4 . Четыре кратчайших расстояния Sn—Sn равны 3,03 Å, два следующих — 3,18 Å, и еще 4 соседа располагаются на расстояниях 3,76 Å, отличающихся от самых коротких на 20%. Итак, координационное число Sn может быть представлено в виде 4+2+4.

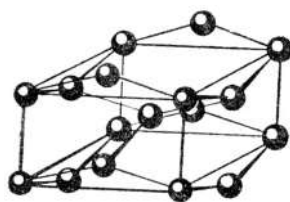


Рис. 3.18. Структура β -Sn (белого олова)

Очень сложные структуры имеют различные по симметрии полиморфные модификации кристаллического бора, первого элемента **металлоидного пояса** (см. ниже), с числом атомов в элементарной ячейке от 12 до 1708. В них КЧ (В) = 5 и выше, а расстояния В—В колеблются в пределах от 1,72 до 1,92 Å. Такие структурные особенности указывают на сильное влияние направленности связи, так как КЧ = 5 отвечает правилу октета: $\text{КЧ} = 8 - N$ ($N = 3$). Однако более высокие значения КЧ для некоторых других позиций В в этих структурах отражают вклад металлической составляющей связи.

В целом, благодаря усилению металлических свойств сверху вниз и справа налево в Периодической системе, полуметаллы (металлоиды) образуют диагональный металлоидный пояс, передвигаясь от III (В, Ga) к IV (β -Sn), V (Sb, Bi) и VI (Te, Po) группам. Слева от них располагаются типичные металлы, а справа — неметаллы.

3.9. Остаточная (вандерваальсова) связь

В 1878 г. Я. Ван-дер-Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами. Силы Ван-дер-Ваальса действуют также во всех кристаллах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками.

Известно, что при низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок. В твердом состоянии они имеют кубическую гранецентрированную структуру.

Первое удовлетворительное объяснение происхождения сил сцепления в таких кристаллах принадлежит Ф. Лондону (1930). В сильно упрощенном виде оно заключается в следующем. Согласно законам квантовой механики, электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в результате чего в каждый данный момент система «электрон—остов» представляет собой мгновенный диполь. Его невозможно измерить экспериментальными методами, поскольку скорость движения электрона намного больше скорости ориентации этого диполя в том электрическом поле, которое обычно применяется на опыте.

Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме,

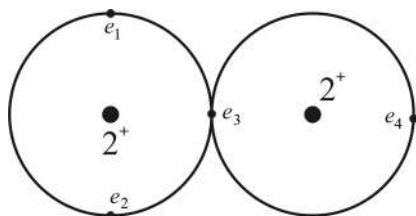


Рис. 3.19. Схема синхронизации движений электронов соседних атомов гелия

если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит их взаимная ориентация, как показано схематически на рис. 3.19. На этой схеме видно, что электроны стремятся быть как можно дальше друг от друга не только внутри каждого атома, но и в соседних атомах, чтобы уменьшить

межэлектронное отталкивание. Такая синхронизация движений электронов всегда приводит к тому, что между атомами возникают слабые силы притяжения. В твердых телах с такими связями отсутствуют ограничения, накладываемые направленностью или требованием электронейтральности, и поэтому предпочтительной является по возможности наиболее плотная упаковка.

В отличие от кулоновских сил, которые изменяются по закону R^{-2} , **вандерваальсовы силы** притяжения спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален R^{-6} . Силы отталкивания еще больше зависят от расстояния, их потенциал аппроксимируется функцией R^{-12} . Эти взаимодействия слабы, их энергия не превышает нескольких килокалорий. Молекулярные кристаллы, в которых нейтральные молекулы связаны такими силами, легко превращаются в пар. Впрочем, кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только силами Ван-дер-Ваальса, очень немного, поэтому по отношению к этим силам более важно подчеркнуть, что они носят *универсальный* характер и присутствуют всегда, чаще всего в качестве второстепенного вклада.

3.10. Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия. Слоистые структуры

Рассмотренное выше взаимодействие между мгновенными диполями атомов всегда сопровождается химическую связь. Однако нетрудно представить себе и ситуацию, когда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями. Например, молекула СО во многом подобна молекуле N_2 : они обе изоэлектронны (всего 14 электронов, из них 10 валентных), имеют тройную связь, близкие энергии диссоциации (256 и 228 ккал соответственно) и межатомные расстояния (1,13 и 1,09 Å), но в отличие от N_2 молекула СО имеет небольшой постоянный дипольный момент. Максимальная энергия взаимодействия достигается, когда диполи расположены на одной прямой, а одноименные заряды обращены друг к другу. Энергия становится минимальной, когда диполи расположены на одной прямой, но друг к другу обращены их разноименные заряды.

Очевидно, в первом случае диполи будут отталкиваться, а во втором — притягиваться. Это должно способствовать взаимной ориентации диполей в пространстве. Поэтому силы, действующие между диполями, называются *ориентационными* (Кеезом, 1912). Если они больше по величине, чем энергия теплового движения, то все полярные частицы в кристаллах ориентированы по отношению к другим полярным частицам. При повышении температуры диполи начинают вращаться сначала в определенных направлениях, а при достаточно высокой температуре это вращение внезапно становится хаотичным.

Поскольку дипольный момент СО очень мал, ориентационный эффект составляет только малую долю от сил Ван-дер-Ваальса, и поэтому сцепление в кристалле СО можно было с полным правом рассматривать как преимущественно вандерваальсово.

Для кристаллов HF, HCl, HBr и HI положение иное, поскольку дипольные моменты значительно больше. Рассмотрим более подробно случай кристалла HCl, который при температурах выше 100 К существует в плотнейшей кубической гранецентрированной структуре. Логично допустить, что в этой структуре все молекулы вращаются, и с учетом того, что расстояние между 12 ближайшими соседями составляет 3,78 Å ($R > d = 1,28$ Å, d — межатомное расстояние в молекуле), энергия ориентационного взаимодействия ближайших соседей друг с другом оценивается как $U_{\text{ор}} = 1,4$ ккал при $T = 100$ К. Следующие 6 соседей на-

ходятся на расстоянии $R\sqrt{2}$, и энергия взаимодействия с ними будет в $2(\sqrt{2})^6$ раз меньше. Окончательная величина (1,5 ккал) существенно меньше, чем теплота сублимации высокотемпературной формы кристалла HCl, равная 4,15 ккал.

Это объясняется тем, что в приведенном расчете не учтен еще один эффект, который связан с появлением и взаимодействием индуцированных диполей. В 1929 г. П. Дебай показал, что диполь μ_1 с поляризуемостью α_1 может индуцировать в другой молекуле диполь μ_2 с поляризуемостью α_2 . Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними, которое выражается следующим уравнением:

$$U_{\text{и}} = -\frac{\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2}{R^6}. \quad (3.11)$$

Энергия такого *индукционного* взаимодействия ближайших соседей в кристалле HCl равна 0,3 ккал. В сумме ориентационные и индукционные силы обеспечивают энергию взаимодействия 1,8 ккал, что все еще существенно меньше теплоты сублимации. Оставшаяся часть взаимодействия приходится на вандерваальсовы силы. Таким образом, только все виды взаимодействия (вандерваальсово, ориентационное и индукционное) в сумме дают правильную оценку теплоты сублимации кристалла HCl при температуре плавления (4,15 ккал/моль).

При $T < 98,4$ К в HCl происходит структурный переход, который связан с прекращением вращения молекул. При этом кубическая гранецентрированная структура переходит в ромбическую, параметр c которой приблизительно на 15% больше, чем a (b имеет среднюю величину). В этой структуре ближайшие цепочки диполей антипараллельны, что обеспечивает притяжение между ними и дополнительную стабилизацию. В результате того, что диполи вытянуты вдоль оси c , возникает растяжение структуры в этом направлении.

Если для кристалла HCl диполь-дипольные взаимодействия дают почти половину всей энергии взаимодействия, то для HBr и HI, дипольные моменты которых гораздо меньше, энергия этих взаимодействий составляет только несколько процентов от полной межмолекулярной энергии. Тем не менее важно подчеркнуть, что структурная роль их остается существенной. Из-за того что эти силы не являются центральными, а зависят от взаимной ориентации диполей, они приводят к фазовым переходам при понижении температуры и замедлении вращения молекул: ГЦК-структура HBr переходит в ромбическую при 100 К, а HI — при 126 К.

В случае кристалла HF, дипольный момент молекул которого, наоборот, значительно больше, чем у HCl, положение совершенно иное. Диполь-дипольные взаимодействия в этом кристалле очень велики, однако расстояния между молекулами уже становятся сравнимыми по величине с длиной внутримолекулярной связи, и это приводит к качественно новому эффекту, который описывается понятием водородной связи (см. разд. 3.11).

Дипольные взаимодействия играют значительную роль не только в молекулярных кристаллах. Они возникают всегда, когда в структуре существуют занятые атомами узлы с низкой локальной симметрией. Атом или ион, находящийся в такой позиции, будет подвергаться деформации, связанной с его поляризуемостью. Поскольку поляризуемость анионов гораздо больше, чем катионов (см. гл. 2), то в ионной модели часто ограничиваются рассмотрением только анионной поляризации. К примеру, в структуре благородной шпинели $MgAl_2O_4$ кислород O^{2-} находится в окружении трех ионов Al^{3+} и одного — Mg^{2+} (рис. 3.20). Ясно, что внешняя электронная оболочка O^{2-} должна быть сдвинута в направлении от Mg к трем ионам Al, что приводит к появлению диполя μ на месте иона O^{2-} . Этот диполь будет взаимодействовать с некоторым i -ионом, находящимся на расстоянии R_i от него, с энергией $z_i \mu / R_i^2$ (z — заряд иона). В кристаллической структуре с такими поляризованными анионами полная энергия анионной поляризации суммируется по всем возможным парным ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиям. Расчеты показывают, что для структуры кислородной шпинели энергия анионной поляризации составляет около 6% полной энергии решетки. Почти 2% — вклад поляризации кислорода в энергию решетки рутила TiO_2 (для фторидов ZnF_2 , MnF_2 со структурой типа рутила он составляет около 0,4%). Для корунда Al_2O_3 добавка к энергии решетки за счет анионной поляризации не больше 0,7%.

Отметим, что доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными, легко поляризующимися анионами (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). По этой причине они часто обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона в высшей степени асим-

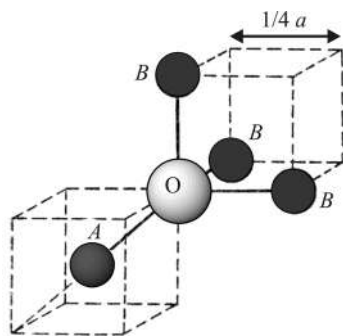


Рис. 3.20. Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре шпинели: А — тетраэдрический, В — октаэдрический катионы

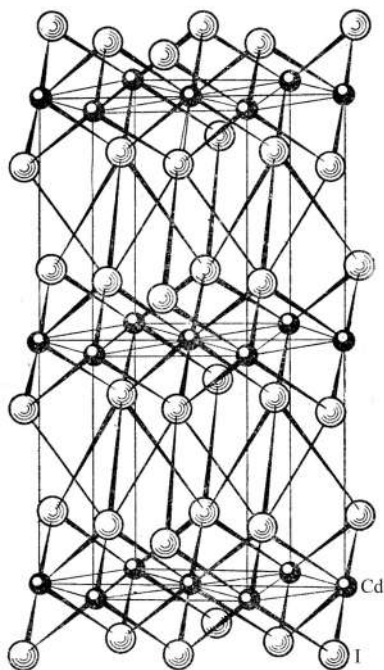


Рис. 3.21. Слоистая структура CdI_2

метрично, что способствует его поляризации. Так, в структуре типа CdI_2 (рис. 3.21) каждый ион йода окружают 6 ионов йода в той же плоскости и 3 иона йода в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются 3 иона кадмия в том же пакете. Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей, ориентированных перпендикулярно к плоскости слоя. Расчеты показывают, что образование слоистых структур приводит к сильной электростатической стабилизации соединений с легко поляризующимися анионами. Обратим внимание также на то, что среди слоистых структур не встречаются фториды из-за низкой поляризуемости

иона F^- и, наоборот, очень часты гидроксиды благодаря тому, что близкий по размеру к F^- гидроксил-ион OH^- обладает постоянным диполем. Например, LiF кристаллизуется в структуре типа NaCl (см. рис. 1.13), а LiOH — в слоистой тетрагональной структуре, MgF_2 — в структуре типа рутила (см. рис. 5.3), а брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — в гексагональной слоистой структуре типа CdI_2 (см. рис. 3.21), AlF_3 — в структуре типа ReO_3 (см. рис. 6.1), $\text{Al}(\text{OH})_3$ — в слоистых структурах гиббсита и бёмита и т.п. Дополнительная стабилизация слоистых структур гидроксидов достигается за счет образования водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (см. следующий раздел).

3.11. Водородная связь

Атом водорода, кроме промежуточного положения на шкале электроотрицательностей между металлами и неметаллами, обладает еще двумя особыми свойствами. Его атомный радиус (0,37 Å) очень мал, и у него нет внутренних электронов. В предельном случае полной ионизации катион H^+ ,

т.е. протон, практически лишается геометрических размеров. В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая межэлектронного отталкивания.

Когда атом водорода связывается с двумя другими атомами, возникает так называемая **водородная связь**. Она в значительной степени ионная, поскольку партнерами водорода являются самые электроотрицательные атомы, которые, таким образом, несут отрицательный заряд, а водород — положительный. Однако если бы водородная связь была чисто электростатической, то атом водорода должен был бы находиться точно посередине между теми двумя атомами, которые он связывает. На самом деле водородная связь $A-H...B$ обычно характеризуется короткой связью атома H с одним атомом (A — акцептором) и более длинной — с другим (B — донором).

Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда (рис. 3.22). В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита (см. рис. 5.13, б). Каждый из них окружен по тетраэдру четырьмя другими атомами кислорода на расстоянии около 2,8 Å. В результате эта структура льда очень рыхлая: в ней имеются крупные пустоты (как известно, плотность льда меньше плотности воды).

Направленный характер водородной связи в структуре льда становится понятным, если обратиться к схеме распределения электронной плотности в молекуле воды. Наблюдаемый угол $H-O-H$ в молекуле воды составляет $104,5^\circ$; он близок к тетраэдрическому углу, и поэтому молекулу воды можно представить в виде тетраэдра вокруг атома кислорода, который находится в состоянии гибридизации sp^3 (рис. 3.23). Две валентные орбитали

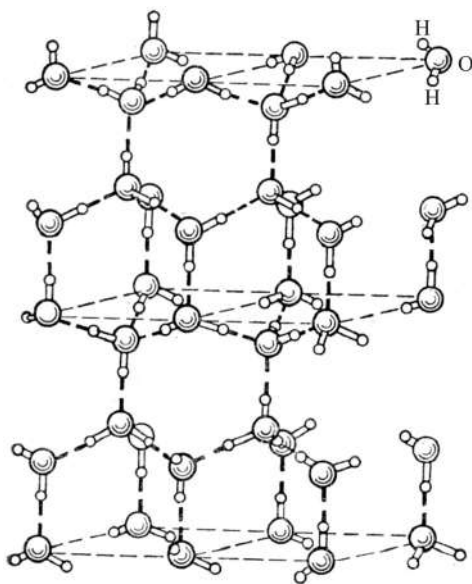


Рис. 3.22. Структура льда. Водородные связи показаны пунктиром

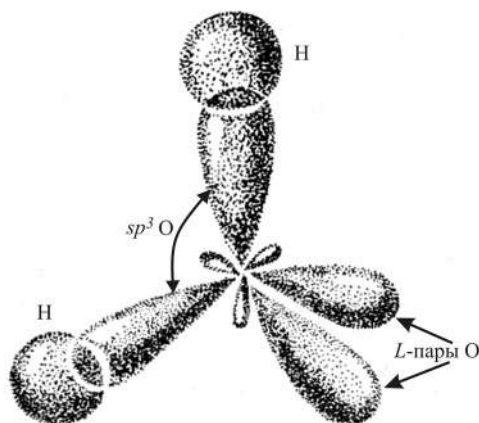


Рис. 3.23. sp^3 -Гибридизация кислорода в молекуле воды

используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализованы две **неподеленные L-пары электронов**¹.

Тетраэдрическая конфигурация молекулы воды приводит к связям, направленным по тетраэдру к ближайшим соседям, подобно тому как тетраэдрическая sp^3 -гибридизация атома углерода объясняет строение лонсдейлита (гексагональной модификации кубического алмаза).

В то же время в отличие от структур лонсдейлита и вюртцита с жестко фиксированными в пространстве направленными связями, гораздо более слабые водородные связи в структуре льда оставляют возможность некоторого структурного разупорядочения. Согласно модели Полинга и его «законам льда» (1935) (рис. 3.24), хотя молекулы воды в кристалле льда сохраняют свою индивидуальность, они могут «переворачиваться» и менять одно устойчивое положение на другое, равноценное ему по устой-

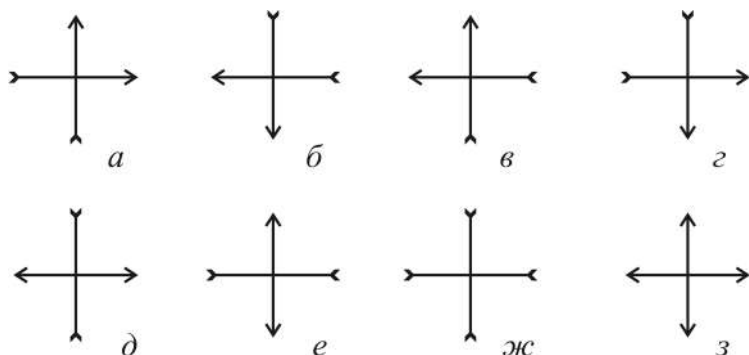


Рис. 3.24. Схема, иллюстрирующая «законы льда» Полинга. Стрелки внутрь (наружу) указывают, что атом H находится в ближней (дальней) потенциальной яме

¹ Электронная пара в валентной оболочке атома, не участвующая в непосредственных связях с ближайшими партнерами, а выступающая в качестве донора электронов.

чивости. Такое «переворачивание» эквивалентно по результату «перескокам» атомов Н из положения близкого соседства с атомом кислорода в связи О—Н в положение Н...О по отношению к тому же атому О. Следовательно, атом Н каждой связи О—Н—О может находиться в одном из двух потенциальных минимумов (ям), расположенных симметрично относительно центра связи. Полинг ввел важное ограничение: из четырех атомов Н, окружающих каждый атом О, два должны находиться в ближней к нему яме, а два — в более удаленной. Таким образом, возникает локальная конфигурация, очень близкая к расположению атомов в молекуле Н₂О.

Положение атомов Н не обязательно одно и то же во всех элементарных ячейках кристалла льда. Действительно, указанным выше условиям можно удовлетворить многими различными способами с нарушением идеальной периодичности структуры. В кристалле с $2N$ связями Н—О—Н атомы Н можно разместить 2^{2N} способами. При этом, однако, не всегда будет выполняться требование локального образования молекул Н₂О. Действительно, из $2^4 = 16$ способов расположения атомов Н в вершинах тетраэдра вокруг данного атома О только 6 удовлетворяют «закону льда». Схематически все возможные разрешенные конфигурации вокруг произвольно выбранного атома О показаны на рис. 3.24, где стрелка, направленная внутрь (наружу), показывает, что атом Н данной связи находится в ближней (дальней) потенциальной яме. Из восьми конфигураций $a-z$ на этом рисунке две последние ($ж, з$) не могут быть разрешены, поскольку в них все четыре атома Н находятся соответственно в ближних или дальних позициях¹. Следовательно, полное число разрешенных конфигураций должно быть равно произведению вероятностей:

$$W = (6/16)^N 2^{2N} = (3/2)^N.$$

Отсюда по уравнению Больцмана можно найти конфигурационную энтропию льда: $S = k \ln W = k \ln(3/2) = 0,81$ кал/(моль·град) (k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро). Экспериментальное значение остаточной (при 0 К) энтропии равно 0,82 кал/(моль·град), что подтверждает модель Полинга.

Модель льда представляет собой частный случай целого класса кристаллических структур с водородными связями. Одним из наиболее важных примеров являются кристаллы сегнетоэлектриков типа КДП (КН₂РО₄). В тетрагональных структурах таких

¹ Эти конфигурации соответствуют ионам Н₄О²⁺ и О²⁻. Еще 4 конфигурации дает ион Н₃О⁺ и 4 — ОН⁻.

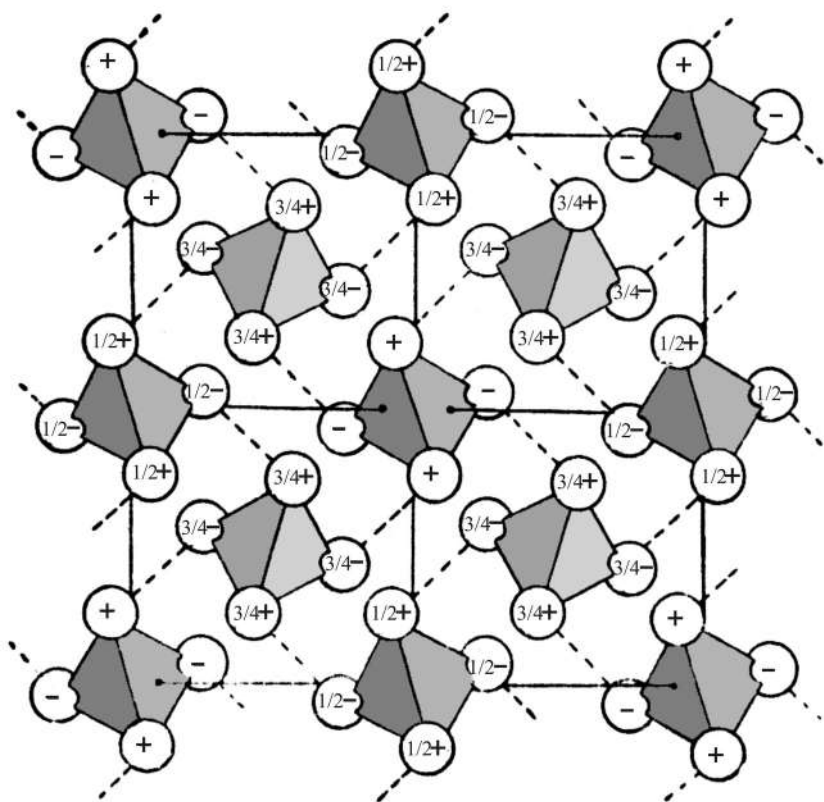


Рис. 3.25. Тетрагональная упаковка тетраэдров PO_4^{3-} в фосфатах MN_2PO_4 .
Водородные связи показаны пунктиром

кристаллов ионы $(\text{PO}_4)^{3-}$ связаны с четырьмя ближайшими соседями при помощи атомов Н, которые могут находиться в двух положениях — на ближнем или дальнем конце каждой связи $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ (рис. 3.25). Как и в предыдущем случае, неупорядоченным конфигурациям протонов, удовлетворяющим условию льда, соответствует большая остаточная энтропия; значение последней точно такое же, как для гексагональной структуры льда. Однако теперь уже не все шесть конфигураций протонов, разрешенных условием льда, оказываются эквивалентными. Ось 4-го порядка в тетрагональной ячейке задает некоторое выделенное (особое) направление. Можно выделить конфигурации, в которых атомы Н упорядочиваются вдоль главной оси таким образом, что каждая водородная связь соединяет атом О, находящийся на «вершине» данного фосфат-иона, с атомом О в «основании» соседнего иона,

и наоборот. Такое упорядочение делает полярные конфигурации типа $a-g$ на рис. 3.24 более выгодными энергетически (имеющими более низкую энергию), чем остальные две. Это приводит к спонтанной электрической поляризации всего кристалла и появлению его сегнетоэлектрических свойств.

Из рассмотренной выше модели следует, что каждая водородная связь в структуре льда или КДП использует одну из неподеленных пар двух связанных ею атомов кислорода. Это ведет, в свою очередь, к делокализации электронов в водородной связи, что сближает ее с ковалентной связью. Расчеты показывают, что энергия делокализации (или энергия ковалентной составляющей) приблизительно равна энергии электростатического взаимодействия. Типичные значения энергии водородной связи приводятся ниже (ккал/моль): 3–7 для $O-H...O$; 3 для $C-H...O$; 4–7 для $O-H...N$; 3–4 для $N-H...O$; 3–5 для $N-H...N$; 5 для $N-H...F$; 3–5 для $C-H...N$; 6–8 для $F-H...F$. В энергии сублимации льда (12 ккал/моль) примерно четверть приходится на вандерваальсовы взаимодействия. Таким образом, энергия одной водородной связи в структуре льда составляет около 5 ккал/моль. В общем энергии большинства водородных связей лежат в интервале 2–8 ккал/моль, что составляет около 1/10 от средней энергии электростатической или ковалентной связи.

Как предполагал Л. Полинг еще в 30-х гг. XX в., благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва, она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т.е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере. В частности, структуры многих гипергенных минералов, т.е. образующихся в земной коре под действием таких агентов выветривания, как вода, кислород, уголекислота, и при участии солнечной энергии, включают фрагменты, скрепленные с помощью водородных связей. Два примера таких структур приведены на рис. 3.26 и 3.27.

В структуре гипса (рис. 3.26) водородные связи между молекулами воды соединяют двойные слои из полиэдров $CaO_6(H_2O)_2$ и тетраэдров SO_4 и отвечают за совершенную спайность вдоль этих плоскостей с водородными связями. В структуре диаспора $\alpha-AlO(OH)$ (рис. 3.27), в которой кристаллизуется также гетит $FeO(OH)$, двойные цепи из октаэдров $Al(O,OH)_6$ связаны друг с другом кислородными вершинами и сильными водородными связями. В структурах минералов группы гиббсита $Al(OH)_3$ слои из октаэдров $Al(OH)_6$, образующих шестичленные кольца, связаны между собой водородными связями. В структурах бёмита

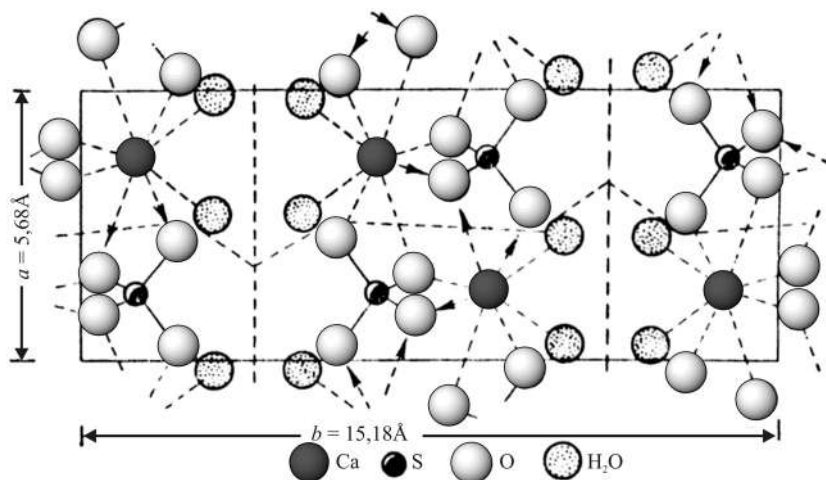


Рис. 3.26. Структура гипса $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ в проекции на плоскость 001. Слои с водородными связями между молекулами воды показаны вертикальным пунктиром

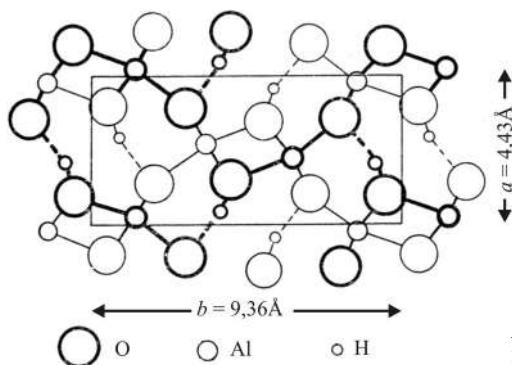


Рис. 3.27. Структура диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$. Водородные связи показаны пунктиром

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и лепидокрокита $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ октаэдры $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ связываются ребрами в двойные слои, которые соединяются между собой водородными связями.

3.12. Общий взгляд на природу химической связи в кристаллах

Большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, рассмотренное в предыдущих разделах, является отчасти результатом недостаточно глубокой разработки этой области знания. На самом деле природа

химической связи едина — это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек. На малых межатомных расстояниях преобладает отталкивание, на больших — притяжение. Общий вид потенциальной функции связи был изображен на рис. 3.2 для KCl. Качественно он в одинаковой степени может быть отнесен к любому виду химической связи. Итак, один из наиболее существенных выводов — отсутствие принципиальных различий между отдельными видами связи и возможность непрерывного перехода между всеми предельными случаями: ионной, ковалентной, металлической и остаточной (вандерваальсовой) связью. При этом остаточная связь примерно на два порядка слабее ионной, ковалентной и металлической и на порядок — водородной.

Характер связи влияет не только на электрические (проводники с металлической связью, полупроводники и диэлектрики — с ковалентной и ионной связью), но и на упругие и пластические свойства твердых тел. Ковалентные кристаллы обычно бывают жесткими и хрупкими, так как направленный характер связи мешает перемещению одного атома вслед за другим при механическом воздействии. Ионные кристаллы гораздо более пластичны, если они чистые (введение примесей и другие дефекты могут привести к их хрупкости). Электростатические силы в ионных кристаллах — ненаправленные, и поэтому ионы могут перемещаться с места на место, если этому не мешают относительные размеры ионов и пустот в структуре. Металлы оказываются наиболее пластичными, так как связи в них преимущественно ненаправленные, а энергия связи между остовами атомов и «электронной жидкостью» зависит в основном от плотности упаковки, и такая система легко приспосабливается к небольшим локальным отклонениям от строгой регулярности в расположении атомов.

В целом же рассмотренные выше черты сходства и различия химической связи в кристаллах создают необходимую основу для понимания законов построения кристаллической структуры из атомов химических элементов — тех законов, которые устанавливаются кристаллохимией.

Глава 4

АТОМЫ В КРИСТАЛЛЕ

4.1. Предварительные замечания

Еще до того, как свойства многоэлектронных атомов были достаточно точно рассчитаны методами квантовой механики, сведения об их строении получили путем экспериментального изучения химических соединений, прежде всего кристаллических. Однако полного совпадения свойств свободных атомов и атомов в кристалле не произошло, да его и нельзя требовать. Наоборот, при переходе атома из свободного состояния в связанное все его свойства определенным образом изменяются. Рассмотрим причины, по которым возникает такое закономерное различие, а также свойства атомов, которые обнаруживаются при исследовании кристалла. Их сопоставление с исходными, принятыми за некий уровень сравнения, дает много содержательной информации о характере химической связи и свойствах кристалла.

4.2. Эффективные радиусы атомов и ионов

4.2.1. Атомные радиусы

После открытия М. Лауэ (1912) дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой в течение ряда последующих лет десятки кристаллов, в основном минералов и металлов, были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В.Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле. Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень несложен: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние. Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S—S в пирите FeS_2 ($r_{\text{S}} = 2,05/2 = 1,02 \text{ \AA}$). Затем можно было вычислить «по

цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS, O из ZnO и т.п.). Всего Брэгг определил таким путем размеры около 40 атомов, что дало основание для ряда сопоставлений. Оказалось, например, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов ($r_P = 0,67$; $r_O = 0,65$; $r_{Cl} = 1,05$; $r_S = 1,02$ Å) значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов ($r_{Na} = 1,77$; $r_{Mg} = 1,42$; $r_{Sr} = 1,95$ Å и т.д.). Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Косселя, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее. Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра +9. Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.

К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает **принципу максимального перекрывания** электронных плотностей валентных оболочек Слейтера—Полинга. Значит, можно ожидать, что **атомные радиусы** будут близки к орбитальным радиусам атомов r_0 , которые как раз и измеряют расстояние от ядра до максимума электронной плотности валентной оболочки. Действительно, брэгговский радиус атома Na близок к его орбитальному радиусу (1,77 и 1,71 Å соответственно), радиус Al почти равен орбитальному (1,35 и 1,31 Å), радиус S немного больше орбитального (1,02 и 0,81 Å соответственно). Используя результаты теоретических вычислений r_0 , которые были закончены к 1964 г., а также межатомные расстояния, измеренные для 1200 кристаллов самых различных типов, Дж. Слейтер построил свою систему атомных радиусов. Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å).

По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом ковалентной или металлической связью.

4.2.2. Ионные радиусы. Вывод основных систем ионных радиусов

Распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно: оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по

линии связи. Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и попытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума.

Обычным результатом рентгеноструктурного анализа являются координаты атомов в кристалле, т.е. данные о межатомных расстояниях, которые следует затем каким-то способом разделить на доли отдельных ионов. Из этих экспериментальных данных можно получить лишь сведения о различии размеров атомов или ионов и о степени их постоянства в пределах некоторой группы соединений. Исключение составляют гомоатомные соединения, т.е. кристаллы простых веществ, для которых задача определения атомного радиуса решается просто (см. предыдущий раздел). А в общем случае, располагая только суммой экспериментальных данных по межатомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов — *ионные радиусы*. Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х гг. XX в., когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полумпирического характера.

Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т.е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами. Это предположение действительно подтверждается сопоставлением межатомных расстояний (Å), например, в следующих парах соединений Mg и Mn со структурой типа NaCl: MgO — 2,10, MnO — 2,24, $\Delta = 0,14$; MgS — 2,60, MnS — 2,61, $\Delta = 0,01$; MgSe — 2,73, MnSe — 2,73, $\Delta = 0,00$. Из значений Δ следует, что уже для сульфидов и тем более для селенидов Mg и Mn межатомные расстояния практически одинаковы. Это означает, что размеры катионов перестают влиять на период ячейки, который контролируется только расстоянием анион—анион, равным $R\sqrt{2}$. Отсюда нетрудно вычислить и радиус аниона как половину этого расстояния: в нашем примере $r(S^{2-}) = 1,83 \text{ Å}$, $r(Se^{2-}) = 1,93 \text{ Å}$. Этих значений вполне достаточно для того, чтобы вывести далее полную систему ионных радиусов из некоторой совокупности межатомных расстояний.

В 1926 г. В.М. Гольдшмидт использовал для этих целей данные финского ученого Вазашерна, который разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отно-

шениям поляризуемости¹ электронной конфигурации ионов. Вазашерна установил, что радиус O^{2-} равен 1,32 Å, а радиус F^- — 1,33 Å. Для Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести полную систему ионных радиусов, которая в последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась. Наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Прюитта (1970) (см. Приложение 1.8).

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него Л. Полинг (1927) развил другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как Na^+F^- , K^+Cl^- , Rb^+Br^- , Cs^+I^- , состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональны эффективным зарядам ядра, действующим на внешние электронные оболочки. Это дает возможность определить соотношение радиусов катиона и аниона r_+/r_- для каждого из таких кристаллов. Очевидно, что оно всегда меньше 1, поскольку заряд ядра катиона для всех этих кристаллов больше на две единицы², чем заряд ядра аниона. Из этих соображений можно разделить межатомное расстояние $R = r_+ + r_-$ на два вклада r_+ и r_- .

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, построенных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде. В конце прошлого века, в 1987 г., Полинг вспоминал, что, например, в 1920 г. Ланде нашел для иона I^- значение радиуса 2,14 Å, через три года Вазашерна определил эту величину как 2,19 Å, а еще через четыре года он сам вывел промежуточное значение 2,16 Å. Такое совпадение не могло не произвести большого впечатления на современников и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую объективную реальность. До сих пор остается справедливым и высказывание А.Е. Ферсмана: «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии». Действительно, располагая набором величин порядка сотни (число химических элементов), можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным

¹ Напомним, что поляризуемость пропорциональна объему атома или иона, т.е. кубу его радиуса (см. разд. 2.8).

² Разность эффективных зарядов ядер еще больше из-за экранирования их внутренними электронами.

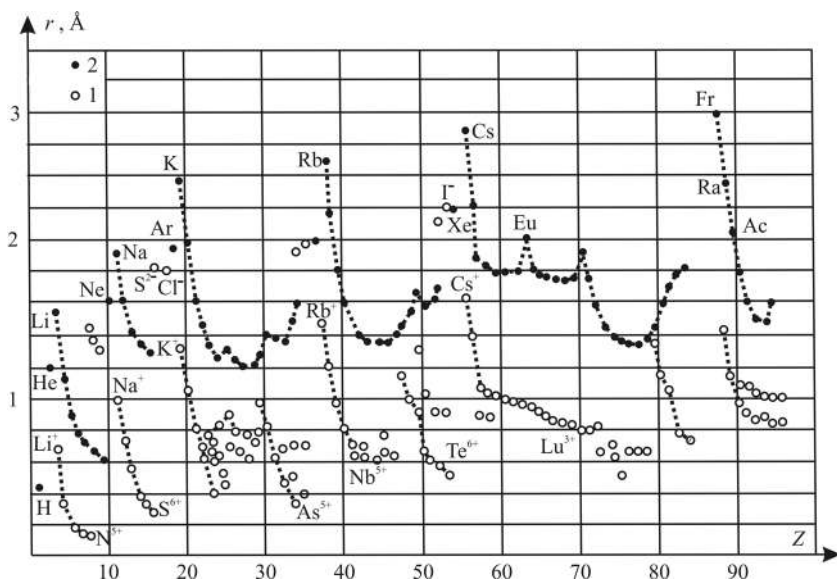


Рис. 4.1. Периодическая зависимость ионных (1) и атомных (2) радиусов от порядкового номера элемента Z

образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадной информации.

На рис. 4.1 показана периодическая зависимость атомных и ионных ($KЧ = 6$) радиусов от порядкового номера элемента. Одна из наиболее характерных черт этой зависимости — уменьшение размеров катионов от начала к концу каждого периода. Резкое падение размеров ионов от низко- (щелочные металлы) к высокозаряженным (N^{5+} , Cr^{6+} и т.п.) нарушается лишь в семействах переходных металлов, где уменьшение радиусов более медленное. Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов Ln^{3+} было названо В.М. Гольдшмидтом лантаноидным сжатием: радиусы тяжелых лантаноидов (Lu^{3+}) почти на $0,2 \text{ Å}$ меньше, чем радиусы легких (La^{3+}). Размер иона Y^{3+} оказывается тождественным радиусу Ho^{3+} , т.е. по геометрическим свойствам он ближе к тяжелым лантаноидам, которые поэтому иногда называют «иттриевой» группой в отличие от более легких, составляющих «цериевую» группу.

Основное значение лантаноидного сжатия состоит в том, что элементы 6-го периода оказываются очень близкими по размеру к их аналогам по группам 5-го периода. Так, радиус Hf^{4+} на $0,02 \text{ Å}$ меньше, чем Zr^{4+} , W^{6+} на $0,01 \text{ Å}$ больше Mo^{6+} , а Ta^{5+} и Nb^{5+}

практически одинакового размера. Этот эффект сближает также размеры тяжелых платиноидов (Os, Ir, Pt) с более легкими (Ru, Rh, Pd), Au и Ag и т.д. Он играет большую роль в изоморфизме этих элементов (см. гл. 8).

Рассматривая внимательно рис. 4.1, читатель может легко заметить, что в большинстве случаев ход кривой ионных радиусов как бы повторяет аналогичный ход кривой атомных радиусов со смещением первых вниз по отношению ко вторым. Действительно, по словам Дж. Слейтера (1964), хотя атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, между ними не существует никакого противоречия. Говоря «различные вещи», он имел в виду, что атомные радиусы — расстояния от ядра до максимума перекрывания электронных плотностей ближайших соседей, а ионные радиусы, наоборот, до минимума в электронной плотности по линии связи. Однако, несмотря на это, обе серии радиусов пригодны для приближенного определения межатомных расстояний в кристаллах самого разного типа, так как радиусы электроположительных атомов приблизительно на $0,85 \pm 0,10$ Å больше, чем ионные радиусы соответствующих катионов, в то время как радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину меньше, чем их ионные радиусы: $r_{\text{ат}} - r_{\text{кат}} \approx r_{\text{ан}} - r_{\text{ат}} \approx 0,85$ Å. Отсюда ясно, что сумма атомных и ионных радиусов для каждой данной пары элементов должна быть практически одинакова. Например, сумма ионных радиусов Na^+ и Cl^- составляет $1,02 + 1,81 = 2,83$ Å, а сумма атомных радиусов Na и Cl равна $1,80 + 1,00 = 2,80$ Å.

Чтобы правильно пользоваться системой ионных радиусов, необходимо запомнить следующие основные правила.

Во-первых, как давно было замечено, радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ = 6, то для других КЧ следует ввести приближенные поправки: увеличить на несколько процентов радиус при КЧ > 6 и уменьшить его на несколько процентов при КЧ < 6.

Во-вторых, радиус иона весьма сильно зависит от его заряда. Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается. Так, для Mn^{2+} он равен 0,97 (КЧ = 6), для Mn^{4+} — 0,68 (КЧ = 6), для Mn^{6+} — 0,41 (КЧ = 4) и для Mn^{7+} — 0,40 Å (КЧ = 4).

В Приложении 1.8 для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов — в высоко- (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях. На рис. 4.2 показаны эмпирические радиусы двух- и трехвалентных 3d-элементов для октаэдрической

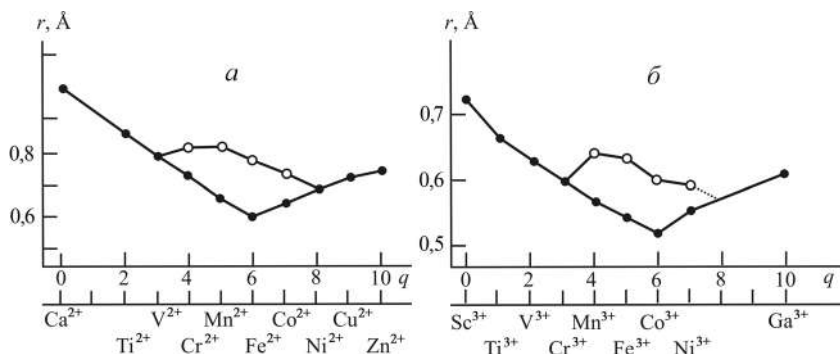


Рис. 4.2. Эффективные ионные радиусы переходных элементов 4-го периода: а — двухвалентных, б — трехвалентных; q — число d -электронов. Светлые кружки относятся к высокоспиновому состоянию иона

координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.

Можно видеть, что минимумы на нижних кривых приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т.е. на ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях. С другой стороны, максимумы на верхних кривых приходятся на Mn^{2+} и Fe^{3+} , т.е. ионы с пятью d -электронами, которые в высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их d -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях (см. разд. 3.3).

Рассмотрим снова пример иона Fe^{2+} в высокоспиновом (пирротин FeS) и низкоспиновом (пирит FeS_2) состояниях. При одинаковом КЧ = 6 расстояния Fe-S различны в этих кристаллах: в пирротине 2,45, в пирите 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) иона переходного металла в сильном кристаллическом поле.

Чтобы не выйти далеко за границы применимости системы ионных радиусов, приведенных в Приложении 1.8 и на рис. 4.1, необходимо иметь в виду сильное влияние ковалентности на межатомные расстояния, а значит, и радиусы ионов: с ростом ковалентности (уменьшением разности ЭО) разность между наблюдаемой длиной связи и суммой радиусов ионов увеличивается.

4.2.3. Вандерваальсовы радиусы

Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то

расстояния между ними определяются **вандерваальсовыми радиусами** r_B (табл. 4.1). Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то эти радиусы близки к соответствующим ионным радиусам. Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся вандерваальсовы радиусы, и такие радиусы у водорода и галогенов действительно очень близки к радиусам следующих за ними элементов нулевой группы.

Таблица 4.1

Вандерваальсовы радиусы атомов некоторых элементов, Å

Атом	r_B	Атом	r_B	Атом	r_B
H	1,15	Ne	1,60	Br	1,97
He	1,22	S	1,84	Kr	1,98
O	1,36	Cl	1,90	I	2,15
F	1,40	Ar	1,91	Xe	2,18

С помощью r_B молекулы можно представить в виде объемных тел, а кристаллические структуры — в виде упаковок этих тел. Оценка длины нормальных контактов между нейтральными молекулами позволяет определить КЧ и плотность упаковки в молекулярных кристаллах. Благодаря r_B можно легко решить ряд вопросов кристаллохимического анализа. В частности, можно судить о возможности или невозможности свободного вращения молекул в кристаллах. Системы вандерваальсовых радиусов позволяют достаточно точно оценить размеры и форму полостей и каналов в некоторых кристаллических структурах, а также размеры и форму молекул, способных в них внедряться. Один из наиболее распространенных и известных классов таких молекулярных сит и мембран, находящихся весьма широкое применение в практике, представляют цеолиты. В структурах этих минералов и их синтетических аналогов имеются более или менее обширные каналы, образованные кольцами из n сцепленных между собой кислородными вершинами SiO_4 -тетраэдров (рис. 4.3). Если принять r_B кислорода равным 1,4 Å, то можно легко вычислить диаметр D пустоты в зависимости от n :

n	4	5	6	8	10	12
D , Å	1,2	2,0	2,8	4,5	6,3	8,0

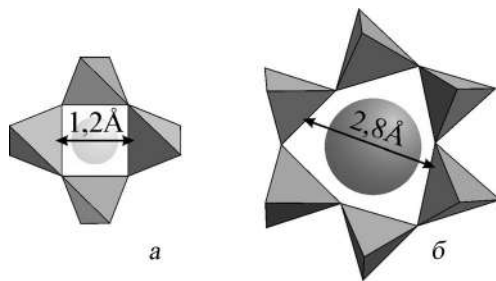


Рис. 4.3. 4- (а) и 6-членное (б) кольца из тетраэдров в структуре цеолитов. Показаны размеры пустот и диаметры молекулярных частиц, способных проникать в канал

Очевидно, величина D определяет размер атомов (ионов) и молекул, способных проникать в каналы структуры того или иного цеолита.

4.3. Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов

Как уже говорилось, с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллохимик получает основные сведения об атомном строении кристалла — координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа и т.п. Из них он делает выводы о свойствах атомов в кристалле, об их размерах и форме.

Однако благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются электронами, рентгеноструктурный анализ способен также дать сведения о распределении электронной плотности, т.е. о характере химической связи в кристалле, в том числе о распределении валентных электронов. Так, он подтвердил теоретическое предсказание, что между ионами имеется хорошо выраженный минимум электронной плотности (рис. 4.4). Расстояние от ядра атома до минимума электронной плотности часто называют *радиусом наилучшего разделения*, а иногда *физическим или кристаллическим радиусом*.

Анализ экспериментальных значений кристаллических радиусов ($r_{кр}$) показал, что $r_{кр}$ щелочных и щелочноземельных катионов приблизительно на $0,2 \text{ \AA}$ больше, а анионов — на эту же величину меньше, чем классические ионные радиусы $r_{и}$. Это указывает на расширение катионов и сжатие анионов в кристаллическом потенциале, природу которого нетрудно понять из следующих рассуждений.

Представим себе, что некий свободный ион перенесен в подготовленную для него пустоту в ионном кристалле. Останется

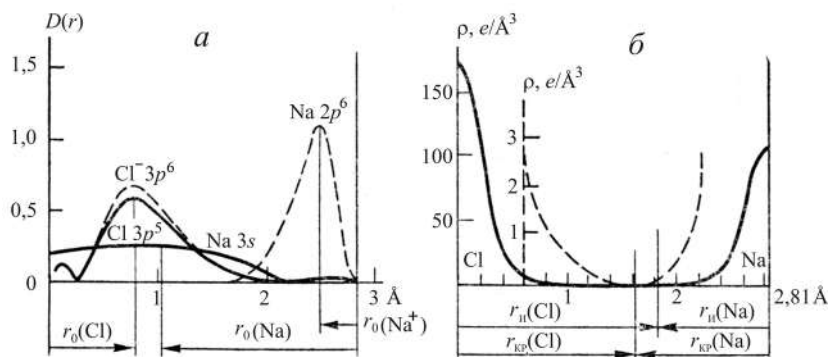


Рис. 4.4. Сопоставление теоретического распределения радиальной плотности $D(r)$ внешних валентных орбиталей ионов Na^+ и Cl^- (пунктирные линии) и нейтральных атомов Na и Cl (сплошные линии) (а) и полученного экспериментально распределения $\rho(r)$ между этими атомами (б). Средняя область на рис. б дана пунктиром в увеличенном масштабе. r_0 — орбитальные, $r_{\text{и}}$ — эффективные ионные, $r_{\text{кр}}$ — кристаллические ионные радиусы

ли электронное строение этого иона безо всяких изменений? Очевидно, ответ отрицательный, в электронном строении иона произойдут определенные изменения. Действительно, катион в кристалле попадает в центр отрицательного потенциала, создаваемого всеми другими ионами структуры, а анион — в подобное поле положительного потенциала. Вследствие этого все электроны катиона будут как бы «выталкиваться» кристаллическим полем наружу, т.е. дестабилизироваться (уменьшать свою энергию), а электроны аниона, наоборот, будут как бы «втягиваться» полем внутрь. Это означает, что катион в кристалле будет увеличиваться в размере («расширяться») по сравнению со свободным состоянием, а анион, напротив, уменьшаться («сжиматься»). Этот эффект, предсказанный К. Фаянсом еще в 1924 г., позже неоднократно был подтвержден квантовомеханическими расчетами.

Еще одним важным следствием стабилизации аниона и дестабилизации катиона в электростатическом поле является принципиальная возможность существования многозарядных анионов в кристалле. Как известно, ни один атом не обладает сродством ко второму и тем более третьему электрону, т.е. в свободном состоянии невозможны анионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т.п. Однако в электростатическом поле, которое «сжимает» анион, т.е. стабилизирует все его орбитали, включая и внешние, это становится возможным.

4.4. Эффективные заряды атомов в кристалле

Если известно распределение валентной электронной плотности в кристалле, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, какое число электронов относится к каждому из них. И такой вопрос впервые был поставлен еще на заре рентгеноструктурного анализа, в 1926 г., В.Л. Брэггом при расшифровке структуры берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. На построенных им картах полной электронной плотности можно было выделить области, примыкающие к атомам Al, Si, а затем оценить число электронов, принадлежащих каждой из этих областей. Так, Брэгг нашел, что в области Si находится не 10, как для иона Si^{4+} , и не 14, как для нейтрального атома Si^0 , а около 12,5 электронов. Разность между числом электронов, реально принадлежащих окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют **эффективным зарядом атома**. Таким образом, эффективный заряд Si в берилле оказался близким к +1,5, Al — к +1,6, O — к -1,0.

Конечно, эти работы имеют сейчас чисто исторический интерес, так как техника и методика рентгеноструктурного анализа в те времена далеко еще не достигла необходимого для таких исследований уровня. Через несколько десятилетий кристаллохимии уже на другом методическом уровне вернулись к этой проблеме. Особенно точными оказались результаты рентгеноструктурного изучения эффективных зарядов атомов в кварце SiO_2 , берлините AlPO_4 и корунде Al_2O_3 , полученные недавно швейцарскими и американскими учеными. Так, из ДЭП кварца (см. рис. 4.5) были определены заряды +1,22 для Si и -0,61 для O, в изоструктурном ему берлините +1,4 для Al, +1,0 для P, -0,6 для O. В корунде атомы Al и O характеризуются соответственно следующими значениями зарядов: +1,32 и -0,88.

Отметим, что помимо прямых рентгеноструктурных методов существует и большое количество косвенных методов определения эффективных зарядов атомов. Для полуэмпирической оценки эффективных зарядов привлекаются термохимические свойства (теплоты образования, сублимации и т.п.), дипольные моменты молекул, диамагнитная восприимчивость, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие константы, рефракция, термическое расширение, ИК-спектры поглощения и отражения, химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов, константы сверхтонкой

структуры спектров электронного парамагнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, химические сдвиги в мёсбауэровских спектрах, время аннигиляции позитронов.

Следует ответить на вопрос о точности методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления между собой результатов различных методов. Недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» следует из определения, которое было дано выше. Она связана с присутствием в таком определении слов «окрестность», «область» атома. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. Дополнительную трудность при использовании рентгенографического метода вносят отклонения от сферичности атомных и ионных электронных плотностей.

Таблица 4.2

Сравнение эффективных зарядов Zn и S в ZnS, полученных различными методами

Атом	Эффективный заряд, e	Метод
Zn	0,52	метод Сцигетти (диэлектрические свойства)
	0,85	ИК-спектры поглощения
	0,68	пьезоэлектрические константы
	0,51	тепловая ионизация примесей
	0,80	спектры ЭПР примесных ионов
S	−0,85, −0,66, −0,55	различные способы анализа рентгеновских эмиссионных спектров
В среднем: 0,67 (Zn); −0,67(S)		

Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов. Для иллюстрации этого утверждения приведем сводку зарядов Zn и S в сфалерите ZnS, полученных разными методами (табл. 4.2). Эти данные указывают на согласие различных методов определения зарядов в пределах обычной погрешности 0,1–0,2 e , которая свойственна большинству методов. Из табл. 4.2 следует, что заряд Zn составляет приблизительно 0,7(1) e , а S −0,7(1) e , т.е. степень ионности связи в сфалерите $\epsilon = 0,70/2,0 = 0,35$, или 35%.

4.5. Поляризуемость ионов в кристалле

Известной формулой Лоренц—Лоренца поляризуемость α (рефракция Re) некоторого вещества связана с показателем преломления n :

$$Re = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (4.1)$$

где V — мольный объем. Полную электронную поляризуемость α нужно поделить на вклады отдельных атомов (ионов) α_i , так чтобы $\alpha = \sum_i \alpha_i$. Для ковалентного кристалла или металла отыскание экспериментальных значений α_i не представляет трудностей, как и установление их радиуса. Величину рефракции кристалла нужно просто разделить на число атомов в мольном объеме. Существует прямая пропорциональность между поляризуемостью атома в ковалентных и металлических кристаллах и кубом его ковалентного радиуса: $\alpha_k = dr_k^3$. Значения α для нейтральных атомов даны в Приложении 1.2.

Гораздо сложнее определить поляризуемости катионов и анионов в кристалле, поскольку на них очень сильно действует электростатическое поле кристалла, приводя к эффектам расширения катионов и сжатия анионов (см. разд. 4.3). Особенно сильно этот эффект отражается на размерах (объемах) анионов и их поляризуемости, поскольку поляризуемость анионов вообще гораздо больше поляризуемости катионов (см. разд. 2.8).

Согласно Куртису и Вильсону, существует линейная зависимость вида

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 - cR^{-2}, \quad (4.2)$$

где α_0 — поляризуемость свободного аниона, R — межатомное расстояние. Это уравнение получено на основе предположения, что на анион действует электростатический потенциал со стороны кристаллической решетки. Таким образом, поляризация свободного аниона α_0 может быть найдена из уравнения (4.2) при $R \rightarrow \infty$.

На рис. 4.7 показана зависимость анионной поляризуемости от R^{-2} для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов. Можно видеть, что $\ln \alpha_i$ действительно практически линейно зависят от R^{-2} . Экстраполяция на очень большие расстояния $R^{-2} \rightarrow 0$ дает следующие оценки α_i^0 : 1,83; 4,67; 6,13 и 9,16 Å³ для «свободных» F⁻, Cl⁻, Br⁻ и I⁻ соответственно.

Необходимо также иметь в виду огромное различие в поляризуемостях аниона и нейтрального атома. Сравните, например, $\alpha(\text{H}^-) = 31,4$ и $\alpha(\text{H}) = 0,66$ Å³; $\alpha(\text{F}^-) = 2,2$ и $\alpha(\text{F}) = 0,6$ Å³. Особенно велика эта разница для катионов: так, $\alpha(\text{Li}^+) = 0,028$;

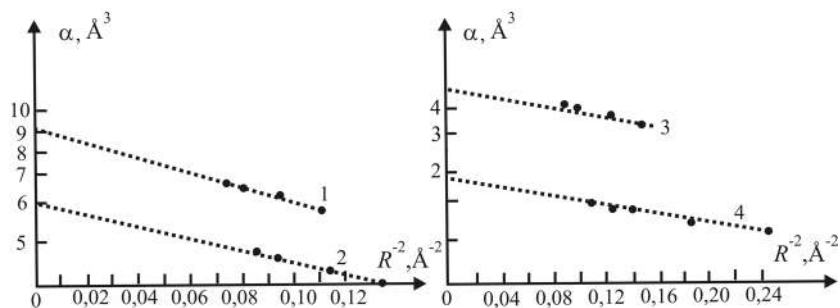


Рис. 4.7. Поляризуемость анионов в щелочных галогенидах как функция силы электростатического поля: 1 — йодиды, 2 — бромиды, 3 — хлориды, 4 — фториды. Значения α даны в логарифмической шкале

$\alpha(\text{Li}) = 24,3 \text{\AA}^3$. Следовательно, даже очень малая доля ковалентности связи должна внести существенные коррективы в распределение общей поляризуемости кристалла между катионом и анионом.

Глава 5

МОРФОТРОПИЯ КАК КАТЕГОРИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

5.1. Основные категории теоретической кристаллохимии и соотношения между ними

Как и любая другая научная дисциплина, кристаллохимия располагает определенным набором понятий и определений. Наиболее крупные и общие понятия называются *категориями*. Химическая кристаллография передала кристаллохимии три крупнейших эмпирических обобщения, которые можно назвать категориями этой науки: морфотропию, полиморфизм, изоморфизм.

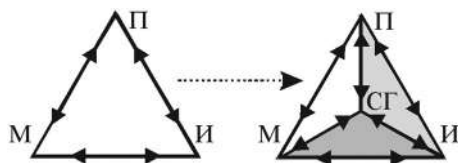
Морфотропией называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц. Например, сфалерит ZnS , троилит FeS , ольдгамит CaS принадлежат к трем различным структурным типам: сфалерита, никелина и галита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

По существу, только морфотропия полностью соответствует положению, выдвинутому в конце XVIII в. одним из основоположников научной кристаллографии Р.Ж. Аюи, так называемому *закону Аюи*: химически различные вещества обладают и различным кристаллическим строением. Кристаллохимические закономерности, объединяемые понятиями изоморфизма и полиморфизма, ограничивают действие закона Аюи. *Изоморфизм* — взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Например, сфалерит ZnS и метациннабарит HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твёрдого раствора замещения) состава $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ с различным соотношением количеств Zn и Hg . *Полиморфизмом* называют изменение кристаллической структуры некоторого вещества при изменении термо-

динамических условий. Например, при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой — в кубической сфалеритовой. Низкотемпературная форма HgS — тригональная киноварь.

В.М. Гольдшмидт указал на то, что при внешнем различии все три категории кристаллохимии связаны между собой взаимными переходами. Действительно, структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси (*изодиморфизм*). Так, при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ имеет структуру сфалерита, а при больших его содержаниях $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$ переходит в структуру вюртцита (гринокит). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твердого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона.

Относительные размеры структурных единиц изменяются и под влиянием внешних факторов. Так, давление сильнее воздействует на радиус крупного и рыхлого аниона, чем более компактного катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, больше увеличивает размер аниона, чем катиона. Поэтому полиморфизм можно рассматривать как следствие изменения соотношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В.М. Гольдшмидтом, *автоморфотропией*. Следует помнить, однако, что эта трактовка не является исчерпывающей и не объясняет, например, полиморфизм простых веществ (аллотропию). Она, скорее, может служить иллюстрацией мысли Гольдшмидта о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии. Наличие таких связей и взаимных переходов категорий кристаллохимии можно изобразить в виде треугольника (на схеме слева):



Накопленный в прошлом веке теоретический и экспериментальный материал позволил от треугольника категорий перейти к «*тетраэдру кристаллохимии*» (на схеме справа). Четвертой вершиной последнего служит СГ — *структурная гомология*, которую можно определить как существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между

собой промежуточными членами ряда. Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры. Типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для пирротинов $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ($n \geq 8$), оксидов титана $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 4-9$), молибдена $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ (фазы Магнели). Больше число примеров дано в гл. 6.

В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают. В качестве примера подобного совпадения можно указать на ряд фаз Лавеса $\text{MgCu}_2\text{—MgNi}_2\text{—MgZn}_2$, близко родственных по структуре. В некоторых случаях структуры полиморфных модификаций связаны друг с другом четкими гомологическими отношениями. Структурная гомология, в свою очередь, часто также является условием изоморфных замещений. Это в конечном счете ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии».

5.2. История изучения морфотропии

Путем обобщения множества экспериментальных наблюдений немецкий кристаллограф П. Грот (рис. 5.1) ввел в конце XIX в. понятие морфотропии, обратив внимание на то, что под влиянием закономерного замещения химических составных частей в некотором данном ряду соединений в определенном месте наступает изменение кристаллических форм. Типичным примером морфотропии является широко известный ряд карбонатных минералов: магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 , кальцит и арагонит CaCO_3 , стронцианит SrCO_3 , церуссит PbCO_3 и витерит BaCO_3 . В этом ряду магнезит, сидерит, родохрозит и кальцит кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит, стронцианит, церуссит и витерит — в структуре типа арагонита. Значит, именно карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода.

В дальнейшем мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливала и обрабатывала огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота (1906–1919). В Берлине в те же годы плодотворно работал К.Ф. Раммельсберг, ученик и преемник Э. Митчерлиха. Норвеж-



Рис. 5.1. П. Грот (1843–1927)

ский ученый В. Брёгер описал морфотропию в минеральных рядах, а в Англии А. Туттон провел очень точные исследования соотношений углов между гранями и оптических свойств с составом сульфатов.

Появление рентгено-структурного анализа (1912) сделало возможным прямое определение параметров элементарной ячейки кристаллического вещества. Основные закономерности морфотропии, которые вошли в современную теоретическую кристаллохимию, установлены в первые десятилетия после этого

открытия и принадлежат в основном В.М. Гольдшмидту с сотрудниками (1923–1927), П. Ниггли и его сотрудникам, особенно Ф. Лавесу (1930), и др. На их достижения опираются разработки современных исследователей.

5.3. Критерии устойчивости структурного типа для ионных кристаллов

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

На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг (рис. 5.2) еще в 1928 г. вывел **пять правил**, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры существенно ионных кристаллов:

1) расстояние катион—анион в координационном полиэдре (КП) определяется суммой ионных радиусов, а координационное число (КЧ) — их соотношением;

2) сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона;

3) устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП;

4) высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов;

5) число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

Первое из приведенных правил повторяет более ранние **правила Магнуса** (1922) — **Гольдшмидта** (1926), согласно которым КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором происходит «расталкивание» соседних анионов. Эти отношения для разных КЧ, найденные из простых геометрических соображений, приведены в табл. 5.1.

Данное правило намечает правильную тенденцию к уменьшению КЧ с уменьшением отношения r_+/r_- , но «критические» значения из табл. 5.1 не имеют смысла абсолютных границ. На-



Рис. 5.2. Л. Полинг (1901–1994)

Таблица 5.1

Минимальные отношения ионных радиусов для разных КЧ

КЧ	КП	r_+/r_-
12	кубооктаэдр	1,000
9	центрированная по вертикальным граням тригональная призма	0,732
8	куб	0,732
8	квадратная антипризма	0,645
7	октаэдр с одной центрированной гранью	0,592
6	октаэдр	0,414
4	тетраэдр	0,215
3	треугольник	0,155

пример, среди щелочных галогенидов со структурой типа NaCl (КЧ = 6, октаэдр) ряд веществ (например, CsF, RbF, KF, RbCl) по этому критерию должны были бы кристаллизироваться в структуре типа CsCl (КЧ = 8, куб) или даже давать плотнейшие упаковки одинаковых по размеру сфер (КЧ = 12), а многие другие (например, LiCl, LiBr, LiI) — в структуре с КЧ = 4.

Подобным образом этот подход предсказывает КЧ = 8 для BaO, SrO, CaO, которые на самом деле имеют структуру типа NaCl. Среди оксидов щелочноземельных металлов только периклаз MgO «выбирает» разрешенную для него критериями Магнуса—Гольдшмидта структуру NaCl. Однако в других кислородных соединениях магний размещается не только в октаэдрах, но и в полиэдрах с иными КЧ: 8 (пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) и 4 (благородная шпинель MgAl_2O_4).

Тем не менее использование «критических условий» Магнуса—Гольдшмидта позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях. К ним относятся Al и В с отношениями $r_+/r_- = 0,4$ и $0,2$ соответственно. Действительно, в трех модификациях Al_2SiO_5 (кианит, андалузит и sillimanит) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4. Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр). Диоксид германия GeO_2 ($r_+/r_- \approx 0,4$) также диморфен: он имеет полиморфные модификации со структурами кварца (КЧ = 4) и рутила (КЧ = 6). Таким образом, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2 можно успешно рассмотреть с позиций критерия Магнуса—Гольдшмидта (в скобках r_+/r_-):

тип флюорита	→	тип бадделита	→	тип рутила	→	тип кварца	→	тип CO_2
КЧ = 8 : 4		КЧ = 7 : 3; 4		КЧ = 6 : 3		КЧ = 4 : 2		КЧ = 2 : 1
ThO_2 (0,83)		ZrO_2 (0,66)		TiO_2 (0,49)		SiO_2 (0,39)		CO_2

В этом ряду структурных типов уменьшение отношения r_+/r_- приводит к отчетливому уменьшению КЧ катиона (от 8 до 2) и аниона O^{2-} (от 4 до 1). Дело обстоит не так просто в других морфотропных рядах. Выше уже говорилось, что в ряду MgO—CaO—SrO—BaO только периклаз MgO ($r_+/r_- = 0,51$) соответствует правилам Магнуса—Гольдшмидта, а CaO ($r_+/r_- = 0,71$) должен находиться на границе устойчивости структурного типа NaCl, в то время как SrO и BaO с $r_+/r_- > 0,73$ должны были бы иметь структуру типа CsCl (8:8). Однако объяснение этого кажущегося противоречия заключается в том, что «жесткой» можно считать только нижнюю границу устойчивости КЧ (табл. 5.1), но

не верхнюю, поскольку «расталкивание» ионов, составляющих плотнейшую упаковку (в данном случае O^{2-}), не только допустимо, но и весьма обычно, тогда как «болтание» катиона в пустоте (r_+/r_- меньше значения, приведенного в табл. 5.1) приводит к переходу в КП с меньшим КЧ.

Стандартные (КЧ = 6, см. Приложение 1.8) радиусы Cd^{2+} ($r = 0,95 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($r = 1,0 \text{ \AA}$) близки друг к другу, поэтому монтепонит CdO имеет структуру типа $NaCl$ в соответствии с правилами устойчивости. Однако цинкит ZnO при радиусе Zn^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$) несколько большем, чем радиус Mg^{2+} ($r = 0,72 \text{ \AA}$), кристаллизуется в структуре типа вюртцита (КЧ = 4), что противоречит ожидаемой устойчивости структуры типа $NaCl$.

Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры с низкими КЧ типа сфалерита—вюртцита или куприта Cu_2O (4:2) стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер. По этой причине правила устойчивости существенно ковалентных кристаллов будут рассмотрены отдельно в следующем разделе настоящей главы.

Особое место в морфотропных рядах занимают слоистые структуры. Они возникают обычно при высокой поляризуемости аниона, когда его несимметричное ближайшее окружение индуцирует анионный диполь и дает дополнительную энергию взаимодействия — *энергию анионной поляризации* (см. разд. 3.10). Действительно, фториды и оксиды редко образуют слоистые структуры из-за низкой поляризуемости аниона, но хлориды, бромиды, сульфиды и особенно йодиды и теллуриды обычны в слоистых кристаллических структурах (например, структурные типы CdI_2 (см. рис. 1.15 и 3.21), $CdCl_2$, MoS_2 , $FeCl_3$ и т.п.). Наиболее характерна слоистость для гидроксидов (в связи с тем, что гидроксил OH^- имеет постоянный диполь): брусита $Mg(OH)_2$, гиббсита $Al(OH)_3$, хэггита $V_2O_2(OH)_3$ и т.п. Бруситовые и гиббситовые слои, связывающие в трехэтажные пакеты кремнекислородные слои, являются причиной хорошо известной способности слюд расщепляться на тонкие пластинки.

Ф. Гунд теоретически предвидел возможность образования слоистых структур для гидроксидов типа AH , и в 1933 г. была экспериментально найдена тетрагональная слоистая структура $LiOH$. Эффективный размер гидроксил-иона OH^- очень близок к радиусу F^- . Поэтому отношения r_+/r_- для $LiOH$ и LiF практически одинаковы и предсказание типа структуры в этом случае становится неоднозначным. Иначе говоря, наличие постоянных диполей, склонность к поляризуемости анионов, зависимость

радиусов ионов от многих факторов (см. разд. 4.2.2) и частичная ковалентность химической связи являются причинами, осложняющими простое применение правил Магнуса—Гольдшмидта.

Второе правило Полинга — так называемое электростатическое правило валентностей — считается наиболее важным. Оно отражает один из фундаментальных принципов кристаллохимии: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме **валентных усилий** катионов первой координационной сферы:

$$z^- = \sum_i s_i = \sum_i \frac{z_i^+}{v_i}, \quad (5.1)$$

где z^- — заряд аниона, s_i — валентное усилие i -катиона, равное отношению его заряда z_i^+ к КЧ(v_i).

Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно. Рассмотрим его на примере перовскита CaTiO_3 (см. рис. 5.5). Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен двумя катионами Ti^{4+} (КЧ = 6) и четырьмя — Ca^{2+} (КЧ = 12), валентные усилия которых равны $s_{\text{Ti}} = 4/6 = 2/3$ и $s_{\text{Ca}} = 2/12 = 1/6$. Сумма $\sum_i s_i = 2(2/3) + 4(1/6) = 2$ точно соответствует заряду аниона. i

Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур. Оно может служить также для контроля правильности определения кристаллической структуры. Л. Полинг считал, что для устойчивых кристаллических конструкций, особенно минералов, отклонения от его 2-го правила обычно не превышают $\pm 10\%$. Большие отклонения чаще встречаются для полученных в лаборатории кристаллов, среди которых нередки метастабильные и просто неустойчивые формы.

В первоначальной формулировке Полинга валентные усилия катиона распределяются поровну между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион—анион. Строго говоря, это верно только для правильных КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны. Для искаженных КП валентные усилия катиона должны не распределяться между анионами равномерно, а каким-то образом зависеть от величины расстояния катион—анион.

Еще в конце 50-х гг. XX в. было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (цоизит, бадделиит), что «пересыщенные» с точки зрения выполнения равенств (5.1) катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «недосыщенные», наоборот, более длинными. Позже появились попытки

(Пятенко, 1970–1972; Браун, Шэннон, 1973) количественно выразить обратную зависимость между долей валентности и межатомным расстоянием в форме

$$s = (R_1/R)^\lambda, \quad (5.2)$$

где λ — эмпирический показатель степени, который изменяется от 4 для более легких (малые порядковые номера атомов Z) химических элементов до 7 для более тяжелых (большие Z), R_1 — стандартное расстояние для одинарной связи со значением $s = 1$. В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%.

Рассмотрим применение детализированного таким образом второго правила Полинга на примере соединений $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$, принадлежащих структурному типу пирохлора (Пятенко, 1970). В этой структуре КЧ (A) = 8, КЧ (B) = 6. Атомы кислорода занимают две позиции — O1 и O2. На каждом атоме O1 сходятся только четыре восьмивершинника вокруг атомов A^{2+} ($s = 2/8$), а каждый атом O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ($s = 2/8$) и двум октаэдрам ($s = 5/6$). Формальный баланс валентностей в соответствии с первоначальным вариантом правила Полинга (5.1) дает сумму валентных усилий катионов на O1 только $4 \cdot 2/8 = 1$, а на O2 — $2 \cdot 2/8 + 2 \cdot 5/6 = 2,17$ вместо 2. Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.

Решение этой задачи можно найти, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора. Все шесть расстояний В–О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией $3m$. Следовательно, $s(B)$ остается равным $5/6$. Однако А–восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $Cd_2Nb_2O_7$ два расстояния Cd–O1 равны 2,25 Å, а остальные шесть расстояний Cd–O2 составляют 2,73 Å. С учетом того, что величина λ для Cd равна 6, найдем, что валентное усилие в связи Cd–O1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd–O2 только 0,16. С этими s_i сумма валентных усилий на O1 составит $4 \cdot 0,52 = 2,08$, а на O2 — $2 \cdot 0,16 + 2 \cdot 5/6 = 1,99$. Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т.е. отвечают условию локального баланса валентностей.

Любопытно, что если место Cd в структуре пирохлора занимает атом Hg с большим Z , для которого $\lambda = 7$, перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше (0,36 Å вместо 0,48 Å). Наоборот, в случае атомов Ca с меньшим

$Z (\lambda = 4)$ в А-позиции локальный баланс достигался бы лишь при разности расстояний $\text{Ca}-\text{O} \sim 1 \text{ \AA}$. Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими стерическими (пространственными) препятствиями, и кристаллизация $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в структурном типе пироклора оказывается невозможной. Постоянное присутствие в природных пироклорах Na и Ca компенсируется одновременным замещением O на F, что требует меньших значений s катионов.

Условие локального баланса валентностей может служить хорошим критерием выбора КЧ в тех случаях, когда приходится иметь дело с сильно искаженным КП и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний.

Приведем пример использования такого критерия. Нетрудно убедиться, что вошедшая в справочники и учебники кристаллохимическая формула фергюссонита $\text{Y}^{[8]}\text{Nb}^{[4]}\text{O}_4^{[3]}$ при КЧ (Nb) = 4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила Полинга. Однако Ю.А. Пятенко (1972) показал, что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ (Nb) = 6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ (Nb) = 4 (табл. 5.2). Этот выбор, конечно, меняет и среднее КЧ (O): оно увеличивается с 3 до 3,5.

Таблица 5.2

Локальный баланс валентных усилий на анионах в структуре фергюссонита при КЧ (Nb) = 4 и КЧ (Nb) = 6 (в скобках)

Анион	$\nu (\text{Y}^{3+})$	$\nu (\text{Nb}^{5+})$	$\Sigma \nu_i$	Δ
O1	0,39+0,34	1,12(4)	1,85	0,15
		0,98+0,31(6)	2,02	0,02
O2	0,37+0,40	1,38(4)	2,15	0,15
		1,21(6)	1,98	0,02

Г. Донней и Р. Альманн (1970) предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения ν_i для разных КЧ, отложенные против соответствующих значений ионного радиуса r_i . Сказанное было проиллюстрировано ими для K^+ и O^{2-} . Полученные таким способом $r_{\text{макс}}$ равны 1,88 и 1,45 Å соответственно. Значит, расстояние $\text{K}-\text{O} = 1,88 + 1,45 = 3,33 \text{ \AA}$ является тем критическим рубежом, который ограничивает первую координационную сферу. Замечено также, что эти критические значения в среднем на 0,25 Å меньше суммы вандерваальсовых радиусов (см. гл. 4) и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

Третье и четвертое правила Полинга тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах. Так, расстояния между центрами октаэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как 1:0,71:0,58, а тетраэдров соответственно 1:0,53:0,33. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой. По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами. Более крупные TiO_6 -октаэдры могут иметь по два (рутил), три (брукит) и четыре (анатаз) общих ребра, но только рутил является стабильной модификацией TiO_2 .

В силикатах с отношением $\text{O/Si} \geq 4$ SiO_4 -тетраэдры не имеют общих вершин. Исключения наблюдаются в случае смешанных анионных радикалов, в которых кроме кремния участвуют мелкие и высокозаряженные катионы другого сорта. Так, в структуре боросиликата данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{O/Si} = 4$) встречаются sdвоенные по общим вершинам SiO_4 - и BO_4 -тетраэдры; диортогруппы Si_2O_7 и B_2O_7 , чередуясь друг с другом, образуют общий каркас этой структуры.

Если КП вокруг катионов с большим зарядом все-таки вынуждены иметь общие ребра или грани, то катионное отталкивание ведет к такой деформации КП, при которой расстояние между катионами будет максимальным. Это достигается за счет уменьшения длины общих ребер КП. Известно, что стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет 2,7–2,9 Å, т.е. приблизительно равна удвоенному значению ионного (или вандерваальсового) радиуса кислорода. Но длина ребер октаэдров в корунде Al_2O_3 , которые окаймляют «обобществленные» между ними грани, уменьшается почти до 2,5 Å.

Электростатическая природа этих эффектов иллюстрируется рис. 5.3, а, где показана зависимость электростатической энергии решетки рутила TiO_2 от соотношения осей c/a тетрагональной ячейки.

Если бы кислородные октаэдры были правильными, то c/a было бы равно 0,586. Опыт дает $c/a = 0,644$, а максимуму электростатической энергии соответствует $c/a = 0,721$.

На рис. 5.3, б показано, что увеличение c/a достигается при уменьшении угла α в результате отталкивания между ионами Ti^{4+} в соседних (сверху и снизу) ячейках и соответствующего стягивания ионов кислорода на общем ребре. Отношению $c/a = 0,721$

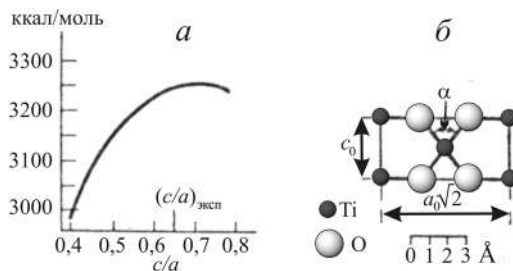


Рис. 5.3. Электростатическая энергия структуры рутила как функция отношения c/a (а) и сечение (110) элементарной ячейки рутила (б). Изменение угла α обуславливает изменение величины c/a

отвечало бы очень короткое расстояние О—О около 2,4 Å. Отталкивание между ионами кислорода, резко возрастающее при их сближении, препятствует этому, и устанавливается компромиссное расстояние О—О, составляющее около 2,5 Å.

Третье и четвертое правила Полинга, строго говоря, относятся только к КП вокруг ионов с заполненной оболочкой типа инертного газа. Незаполненные d -оболочки ионов переходных металлов оставляют возможности для валентных взаимодействий металл—металл, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Поэтому многие переходные металлы в соединениях типа АХ склонны кристаллизоваться в структуре типа NiAs, в которой октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани (см. рис. 1.14). Следующий морфотропный ряд иллюстрирует сказанное: MgS—FeS—CoS—MnS—CaS. Нейннджерит MgS имеет структуру типа NaCl, а пирротин FeS и джайпурит CoS с очень близкими отношениями r_+/r_- — структуру типа NiAs. Образование непрерывных «стержней» со связями М—М, проходящими через всю структуру, хорошо объясняет магнитные (ферромагнетик) и электрические (проводник) свойства пирротина (см. рис. 1.14). Такие связи типичны для переходных металлов с незаполненными электронными оболочками, и поэтому они часто образуют структуру пирротина. Интересно, однако, что алабандин MnS имеет структуру типа NaCl, а две его нестабильные модификации — структуры типа сфалерита и вюртцита. Отсутствие структуры типа NiAs для MnS находит объяснение в том, что Mn^{2+} обладает наполовину заполненной d^5 -оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d -электроны за счет образования связей металл—металл. Ольдгамит CaS с относительно большим значением $r_+/r_- = 0,55$ также «предпочитает» структуру типа NaCl.

Пятое правило Полинга иногда называют «правилом экономичности» (парсимонии). Оно имеет большое число исключений, но от него было бы преждевременно отказываться. Примерами таких

исключений являются четыре (!) неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции Fe^{III} в синтетическом Y-ферригранате $\text{Y}_3\text{Fe}_2^{[6]}\text{Fe}_3^{[4]}\text{O}_{12}$ и т.п. Тем не менее стремление стабильной структуры быть образованной из как можно меньшего числа структурных элементов играет огромную роль в ограничении разнообразия кристаллических соединений (см. гл. 9).

Итоговое эмпирическое обобщение многочисленных наблюдений над атомным строением существенно ионных кристаллов выражено В.М. Гольдшмидтом (рис. 5.4) в форме **«основного закона кристаллохимии»**: структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров и их поляризационными свойствами. Окончание этой формулировки в современном понимании отражает не только склонность сильно поляризующихся анионов (Cl^- , Br^- , Se^{2-} , Te^{2-} и др.) к образованию слоистых структур, но и к образованию существенно ковалентных связей при большей поляризуемости (больших значениях электроотрицательности) катионов. Правила устойчивости существенно ковалентных кристаллов будут рассмотрены в разд. 5.5.



Рис. 5.4. В.М. Гольдшмидт (1888–1947)

5.4. Фактор толерантности и модельные структуры Гольдшмидта

Геометрические правила Магнуса—Гольдшмидта указывают условия образования устойчивого КП из двух различных по размерам ионов. Только для простых бинарных соединений они совпадают с геометрическими критериями устойчивости структурного типа, поскольку они построены из КП одного сорта.

Если кристалл состоит из КП разного сорта, то возникает задача определить критерии наилучшего (в смысле плотно-

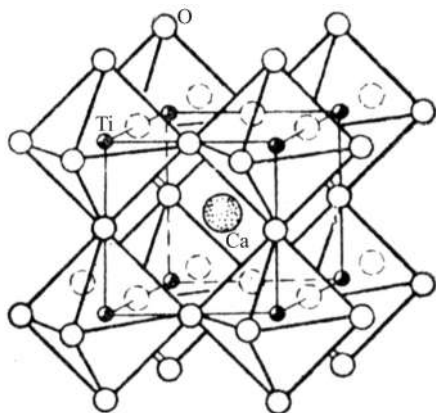


Рис. 5.5. Структура перовскита CaTiO_3

стояние А–Х должно быть в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В–Х, т.е.

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X). \quad (5.3)$$

Поскольку большинство перовскитов не являются кубическими, то Гольдшмидт заменил это условие более общим:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (5.4)$$

где t — **фактор толерантности** (приспособляемости), учитывающий искажение структуры. Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ = 6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8–1,0. Для истинно кубического представителя перовскитов таусонита SrTiO_3 значение t находится как раз в середине этого интервала (0,9). Если учесть далее, что расстояние А–Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).

Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 . В табл. 5.3 показана смена структурных типов в ряду ильменит → перовскит → кальцит → арагонит → RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

На границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита. Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях.

сти упаковки) сочетания их друг с другом. Пример решения такой задачи привел В.М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита. Она имеет кубическую или псевдокубическую ячейку (рис. 5.5). Ионы А расположены в ее вершинах, В — в центре, а Х — в центре граней; КЧ (А) = 12 (кубооктаэдр), КЧ (В) = 6 (октаэдр), КЧ (Х) = 6 (4А + 2В). Если ячейка кубическая, то рас-

Таблица 5.3

Смена структурных типов ABX_3 с изменением фактора толерантности t

Минерал	t	Структурный тип; КЧ
MgTiO ₃ , гейкилит	0,76	ильменит (6:6:4)
FeTiO ₃ , ильменит	0,78	
MnTiO ₃ , пирофанит	0,80	
CaTiO ₃ , перовскит	0,86	перовскит (12:6:6)
SrTiO ₃ , таусонит	0,91	
BaTiO ₃	0,99	
MgCO ₃ , магнезит	1,20	кальцит (6:3:3)
MnCO ₃ , родохрозит	1,26	
CaCO ₃ , кальцит	1,35	
CaCO ₃ , арагонит	1,35	арагонит (9:3:4)
SrCO ₃ , стронцианит	1,47	
BaCO ₃ , витерит	1,56	
RbNO ₃	1,65	RbNO ₃ (12:3:5)
CsNO ₃	1,75	

Морфотропные ряды, подобные приведенным в табл. 5.3, указывают на возможность направленной перестройки структуры не только при изменении состава (изодиморфизм, см. гл. 8), но и при изменении термодинамических условий (полиморфизм, см. гл. 7). Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.

Идею Гольдшмидта нетрудно распространить и на другие типы соединений. Рассмотрим в качестве нового примера кристаллы стехиометрического типа AB_2X_4 . Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели (см. рис. 3.6), в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А — четверть тетраэдров плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода. В идеальной структуре шпинели расстояние $B-X = \frac{1}{4}a$, а расстояние $A-X = \frac{1}{8}a\sqrt{3}$. Следовательно, для нее справедливо соотношение

$$r_A + r_X = 0,87 (r_B + r_X) \text{ или } r_T + r_X = 0,87 (r_O + r_X), \quad (5.5)$$

r_T и r_O — радиусы катионов в тетраэдрах и октаэдрах соответственно. Из-за изменения кислородного позиционного параметра (u , u , u) в структуре шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t (r_O + r_X). \quad (5.6)$$

Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных) t обычно находится в интервале 1,0–1,2. Это, во-первых, означает, что катионы А и В в шпинелях должны быть весьма близки по размерам ($r_t \approx r_o$), и, во-вторых, обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Действительно, для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0,6–0,9 Å (Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}), и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям (например, MgFe_2O_4 или MnFe_2O_4).

Если фактор t становится меньше 1, чего можно достигнуть либо увеличением r_o , либо уменьшением r_t , то структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина Mg_2SiO_4 (рис. 5.6). В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых $r_t < r_o$ из-за относительно малых размеров катиона А (Si, Ge). Критическим значением $t = 0,97$ характеризуется диморфный Mg_2GeO_4 , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели. Ситуация, когда $r_t < r_o$, реализуется и при другом распределении валентностей в хризоберилле BeAl_2O_4 со структурой оливина. Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высокозаряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

Наоборот, при $t > 1,2$, что достигается, если $r_A \geq r_B$, соединения типа AB_2O_4 приобретают структуру фенакита Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях. На первый взгляд структура виллемита Zn_2SiO_4 ($r_B > r_A$) противоречит этому выводу, но следует учесть, что тетраэдрическая координация более крупного, но более электроотрицательного атома цинка стабилизируется его стремлением оказаться в sp^3 -гибридном состоянии и дать четыре на-

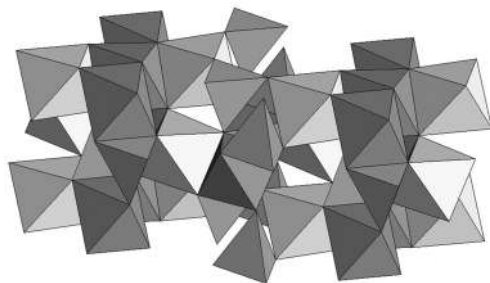


Рис. 5.6. Каркас из Mg-октаэдров и кремнекислородных тетраэдров в структуре оливина

правленные существенно ковалентные связи.

По сути, на той же гольдшмидтовской идее соизмеримости структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела, или, по Белову, две главы. В «первую (брэгговскую) главу» попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку из атомов О, ОН, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti, а тетраэдрические — атомами Si и Al.

Ребра октаэдров этих относительно мелких ($r < 1 \text{ \AA}$) катионов, имеющие длину 2,7–2,9 Å, хорошо «приспосабливаются» к ребрам соседних (Si, Al)-тетраэдров длиной 2,55–2,75 Å.

«Вторая глава» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем Н.В. Белова (рис. 5.7), описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca (Sr, Ba), K, Ln и др. ($r \geq 1 \text{ \AA}$). В том случае когда они находятся в кислородных октаэдрах, длины ребер последних равны 3,7–3,8 Å и ребро одиночного SiO₄-тетраэдра не соизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится диортогруппа [Si₂O₇] — два связанных «мостиком» тетраэдра. Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 Å, т.е. действительно соизмерима с ребром (Ca, Na, Ln) O₆-октаэдра. На рис. 5.8 показан способ сочленения такой группой октаэдров в структуре волластонита Ca₃[Si₃O₉].

Ближние значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического состава. Например, известны перовскиты

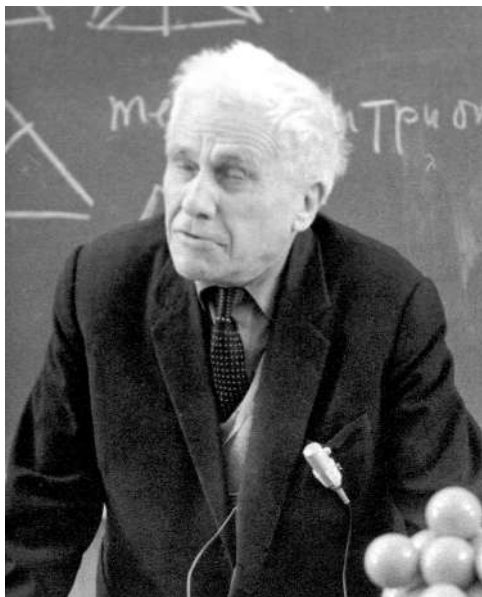


Рис. 5.7. Н.В. Белов (1891–1982)

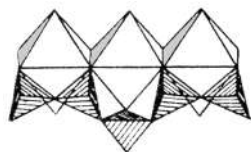


Рис. 5.8. Чередование диортогрупп Si₂O₇ с тетраэдром SiO₄ в структуре волластонита как результат приспособления цепи к Ca-октаэдру

(KIO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , KNiF_3); шпинели (MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$), нитраты (LiNO_3), карбонаты (MgCO_3) и бораты (ScBO_3) со структурой кальцита и т.д. Это дало основание В.М. Гольдшмидту ввести представление о кристаллохимических аналогах, или **модельных структурах** (1926).

Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты. Например, в структуре оливина кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4 . Значение модельных структур состоит в том, что с ними часто гораздо легче экспериментировать, чем с моделируемыми объектами. Так, фторбериллаты гораздо более легкоплавки и растворимы, чем силикаты. Германаты из-за большего размера иона Ge по сравнению с ионом Si находятся ближе к критическому значению фактора толерантности и легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях. Вспомним о диморфизме GeO_2 (структуры кварца и рутила) и Mg_2GeO_4 (структуры оливина и шпинели), который является прототипом (моделью) переходов кварца SiO_2 в стишовит (SiO_2 со структурой типа рутила) и оливина ($\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ в силикатную шпинель при высоких давлениях).

5.5. Критерии устойчивости структурного типа для существенно ковалентных кристаллов

Отметим, что хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, условие локального баланса валентностей должно соблюдаться и для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $\nu_{\text{Zn}} = 1/2$ и $\sum \nu = 4 \cdot 1/2 = 2$, что равно валентности S, как требует правило.

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

В случае существенно ковалентных кристаллов со сложными структурами, в которых межатомные расстояния оказываются различными даже между атомами одного сорта, для расчета порядка связи k в зависимости от ее длины R_k можно применить

Таблица 5.4

Локальный баланс валентностей в кристалле Sb_2Se_3

Атом	Лиганд	R_k^* , Å	k
Sb 1	Se 2	2,66 (2)	0,89
	Se 3	2,66 (1)	0,89
	Se 1	3,22 (2)	0,10
	Se 2	3,26 (1)	0,09
	Se 3	3,74 (1)	0,01
			$\Sigma = 2,97$
Sb2	Se 1	2,58 (1)	1,21
	Se 3	2,78 (2)	0,56
	Se 1	2,98 (2)	0,26
	Se 2	3,46 (2)	0,04
			$\Sigma = 2,93$
Se 1	Sb 2	2,58 (1)	1,21
	Sb 2	2,98 (2)	0,26
	Sb 1	3,22 (2)	0,10
			$\Sigma = 1,93$
Se 2	Sb 1	2,66 (2)	0,89
	Sb 1	3,26 (1)	0,09
	Sb 2	3,46 (2)	0,04
			$\Sigma = 1,95$
Se 3	Sb 1	2,66 (1)	0,89
	Sb 2	2,78 (2)	0,56
	Sb 1	3,74 (1)	0,01
			$\Sigma = 2,02$

* В скобках указано число одинаковых связей.

уравнение Полинга, например, в следующем виде для металлических кристаллов:

$$R_1 - R_k = 0,30 \ln k, \quad (5.7)$$

где R_1 — длина связи с кратностью $k = 1$. В табл. 5.4 приведены результаты расчета порядков связей в структуре Sb_2Se_3 (Тайдесвелл и др., 1957). При выборе R_1 ($\text{Sb}-\text{Se}$) = 2,63 Å видно, что кристаллографически различные атомы Sb и Se обнаруживают постоянные валентности 3 и 2, равные приблизительно сумме кратностей связей для каждого из них, причем некоторый вклад в локальный баланс дают и соседи, расположенные от центрального атома примерно на 40% дальше, чем ближайшие.

Уравнение (5.7) с общим (универсальным) множителем 0,37 Å сейчас широко используется для анализа выполнения локального баланса валентностей в кристаллах самых различных типов вне зависимости от характера химической связи. В случае очень сильного отклонения рассчитанных валентностей от реальных уравнение (5.7) указывает на неверное определение кристаллической

структуры, на замещение O^{2-} одновалентными ионами F^- и OH^- , на возможное положение атомов Н в структуре (эти последние случаи представляют трудности для рентгеноструктурного анализа из-за близости атомных факторов рассеяния О, ОН и F).

Другая группа правил определяет условия устойчивости структурных типов ковалентных и существенно ковалентных кристаллов. Для них, в отличие от ионных кристаллов, ведущим фактором становится направленность химических связей, которая обуславливает как КЧ, так и геометрическую конфигурацию ближайшего окружения — тип КП (см. разд. 3.4).

В качестве меры направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число \bar{n} самых наружных занятых электронных оболочек. По мере увеличения \bar{n} атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность. Однако это свойство зависит не только от \bar{n} , но и от разности электроотрицательностей атомов-партнеров $\Delta\chi$. По мере возрастания $\Delta\chi$ связи становятся все более ионными, т.е. ненаправленными, вне зависимости от величины \bar{n} .

На *диаграмме Музера—Пирсона*, построенной в координатах $\bar{n} - \Delta\chi$ (рис. 5.9), четыре важнейших структурных типа МХ — В2 (CsCl), В1 (NaCl), В3 (сфалерит), В4 (вюрцит) — занимают свои поля. Правее и выше (большие \bar{n} и $\Delta\chi$) находится область стабильности В2 (CsCl) — структуры с высокими КЧ (8 : 8) и ионностью связи, левее и ниже других (малые \bar{n} и $\Delta\chi$) — область стабильности В3 (сфалерит) с низкими КЧ (4 : 4) и высокой долей ковалентности связи. На рис. 5.10 показаны аналогичные соотношения для структурных

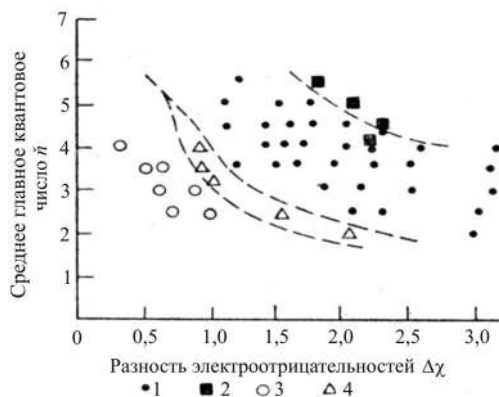


Рис. 5.9. Диаграмма Музера—Пирсона для МХ. Структурные типы: 1 — NaCl; 2 — CsCl; 3 — сфалерит; 4 — вюрцит

типов MX_2 .

В гл. 3 уже упоминалось **правило октета** Юм-Розери, согласно которому КЧ в структурах простых ковалентных веществ (IV—VII группы Периодической системы) равно $8 - N$, где N — номер группы. В отношении бинарных соединений МХ с существенно ковалентной связью Х. Гримм и А. Зоммерфельд в

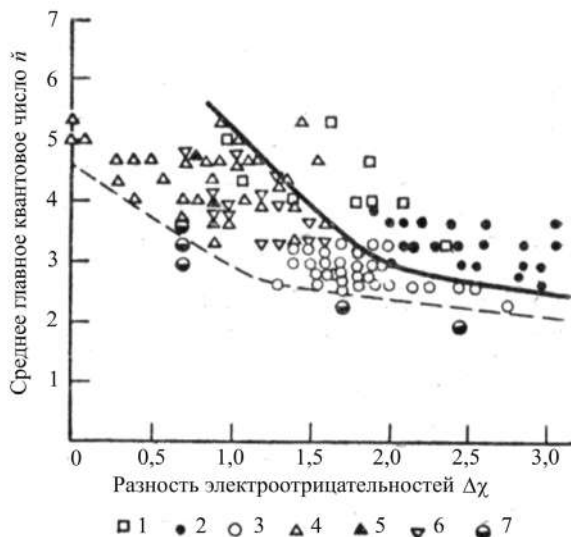


Рис. 5.10. Диаграмма Музера—Пирсона для MX_2 . Структурные типы: 1 — котунит $PbCl_2$, 2 — флюорит, 3 — рутил, 4 — CdI_2 , 5 — MoS_2 , 6 — $CdCl_2$, 7 — GeS_2 и различные модификации SiO_2 . КЧ катионов уменьшаются от 9 до 4 в этом ряду

1926 г. отметили особую устойчивость структуры типа сфалерита (вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$. Другими словами, атомы М и Х так расположены в Периодической системе, что атом М на столько клеток предшествует атомам IV группы Si, Ge, Sn, на сколько клеток позади них расположен атом Х. Отметим, что правило Гримма—Зоммерфельда не выполняется для соединений переходных металлов. Так, TiC и ScN имеют структуру типа NaCl, а не ZnS.

В более общей форме **правило Грима—Зоммерфельда** можно выразить простой формулой $n_e/m = 4$, где n_e — число валентных электронов, а m — число атомов на формулу соединения. Отношение n_e/m называется «концентрацией валентных электронов». Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются одинарными σ -связями, и на каждой из них размещаются два валентных электрона. Примечательно, что величина межатомного расстояния в таких изоэлектронных рядах (сумма атомных номеров $\sum Z = \text{const}$) хорошо передается суммой ковалентных радиусов и почти не зависит от того, в какой группе данного периода находятся атомы М и Х (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Межатомные расстояния в кристаллах со структурой алмаза—сфалерита
(в скобках сумма радиусов)

ΣZ	Кристалл	$R, \text{\AA}$
28	AlP	2,35 (2,25)
	Si	2,35 (2,40)
46	CuCl	2,34 (2,35)
	ZnS	2,35 (2,35)
	GaP	2,35 (2,30)
64	CuBr	2,46 (2,45)
	ZnSe	2,45 (2,50)
	GaAs	2,44 (2,45)
	Ge	2,45 (2,50)
82	CuI	2,62 (2,75)
	ZnTe	2,64 (2,75)
	GaSb	2,64 (2,75)
100	AgI	2,808 (3,00)
	CdTe	2,805 (2,95)
	InSb	2,806 (3,00)
	β -Sn	2,810 (2,90)

Дальнейшим обобщением правила октета для существенно ковалентных соединений типа $M_k X_l$, обычно обладающих полупроводниковыми свойствами, является правило Музера—Пирсона (1960):

$$n_e / l = 8 - b, \quad (5.8)$$

где l — число анионов, b — число связей, образуемых между одноименными атомами. Например, в тетрагональной фазе ZnP_2 имеются спиральные цепочки из атомов P. Следовательно, каждый атом P связан с двумя другими и $b = 2$ (каждая связь принадлежит данному атому наполовину). Правило выполняется при $n_e = 2 + (2 \cdot 5) = 12$, $l = 2$.

Обобщенному **правилу Пирсона** для сложных соединений можно придать следующий вид:

$$\frac{n_e + n_{XX} - n_{MM}}{l} = 8. \quad (5.9)$$

Здесь n_e — сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения, n_{XX} — число электронов, участвующих в связях анион—анион, n_{MM} — число электронов, образующих связи катион—катион или остающихся на неподеленных L -парах. Например, в галените PbS из четырех валентных электронов

Pb два остаются в качестве неподеленной L -пары. Значит, $n_e = 6 + 4 = 10$, $n_{XX} = 0$, $n_{MM} = 2$, $l = 1$, и правило (5.9) выполняется. Для кристалла In_2Te_3 имеем $n_e = (2 \cdot 3) + (3 \cdot 6) = 24$, $n_{XX} = n_{MM} = 0$, $l = 3$, и правило Пирсона также действует.

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Партэ (1972). Его **первое правило** выражается следующим образом:

$$\frac{b_L}{m} = \frac{n_e}{m} - 4, \quad (5.10)$$

где m — число атомов в формуле, b_L — число неподеленных пар. При $b_L = 0$ отношение $n_e/m = 4$, и первое правило Партэ переходит в правило Грима—Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур. При $4 < n_e/m \leq 6$ появляются дефектные тетраэдрические структуры. Например, ZnIn_2S_4 ($n_e/m = 4,57$) имеет дефектную тетрагональную структуру типа халькопирита $\text{CuFeS}_2(\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4)$, в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций. Если $n_e/m > 6$, то образуются молекулярные структуры. Например, структура PI_2 ($n_e/m = 6,33$) образована молекулами P_2I_4 , а структура SCI ($n_e/m = 6,5$) — молекулами S_2Cl_2 .

Второе правило Партэ записывается следующим образом:

$$\frac{n_e}{l} = 8 - \frac{k}{l} b_{MM} + b_{XX}, \quad (5.11)$$

где k — число катионов, l — число анионов, b_{MM} и b_{XX} — числа связей катион—катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион—анион соответственно. Свое второе правило Партэ применил к так называемым полианионным и поликатионным соединениям, в которых помимо частично ионных связей катион—анион возникают и предельно ковалентные связи анион—анион и катион—катион. При $n_e/l = 8$ образуются нормальные валентные соединения, взаимодействия анион—анион и катион—катион отсутствуют ($b_{XX} = b_{MM} = 0$). Это условие отвечает, очевидно, возможности для аниона создать устойчивую восьмиелектронную оболочку, т.е. стать подобным соседнему инертному газу, хотя это, конечно, не означает, что все 8 валентных электронов принадлежат безраздельно аниону.

Если $n_e/l < 8$, т.е. электронов недостаточно, то появляется возможность анион-анионных взаимодействий. Например, аурустибит AuSb_2 ($n_e/l = 5,5$) имеет структуру типа пирита (см. рис. 1.16, а) с «молекулярной» гантелью Sb_2 . Структура карбида кальция CaC_2 ($n_e/l = 5$) содержит молекулярные группы C_2 .

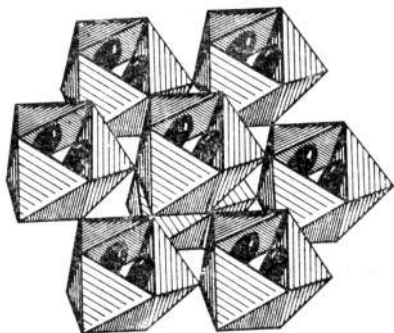


Рис. 5.11. Ромбоэдрическая упаковка троек из Ni-полуоктаэдров в миллерите

В другом случае, когда $n_e/l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения анионной оболочки и возможно образование катион-катионных связей. Типичным примером является миллерит NiS ($n_e/l = 16$, если считать валентной всю незаконченную d -подоболочку никеля). В структуре миллерита КЧ никеля равно 5, а КП — полуоктаэдр. Такие

полуоктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные, «пустые» внутри каналы тригонального сечения (рис. 5.11). По образному выражению Н.В. Белова, атомы Ni «выглядывают» из оснований полуоктаэдров и осуществляют взаимодействие Ni–Ni.

Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными d -оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона. Именно на это обстоятельство обратил внимание Н.В. Белов, предложивший так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей (1973–1976). Согласно одному из них, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму. Так, в предыдущем примере с миллеритом образование Ni–Ni-связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. В этой структуре КЧ Ni и S равны 5. Мысленно завершим сначала оболочку аниона до 8-электронной конфигурации S^{2-} , для чего потребуется временно «занять» два валентных электрона у каждого атома Ni. Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако S^{2-} , окруженный пятью Ni^{2+} , способен дать только четыре донорные электронные пары вместо требующихся пяти. Это вынуждает атомы металлов образовывать кластеры из троек атомов Ni, чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек. Своеобразные «объемные» кластеры образуются атомами Ni, находящимися в тетраэдрическом окружении в

структурах хизлевудита Ni_3S_2 , орегонита Ni_2FeAs_2 и пентландита Ni_9S_8 . В последнем, например, металлический кластер создается путем «прилипания» восьми NiS_4 -тетраэдров к пустому октаэдру, внутри которого и размещается 8-ядерный кластер.

Типична «коллективизация» взаимодействий атомов Fe в пирротине Fe_7S_8 , кубаните CuFe_2S_3 . Fe в пирротине со структурой NiAs (см. рис. 1.14) получает недостающие ему для построения 18-электронной оболочки электроны путем обобществления граней соседних FeS_6 -октаэдров, которые образуют цепочечные кластеры. В минералах талнахите $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, мойхуките $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ образуются смешанные Cu-, Fe-кластеры.

Другое «число» Белова — 13. Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой d^5 -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп — Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+} . Поэтому для Fe^{3+} достаточно только четырех донорных пар электронов, что и осуществляется в халькопирите $\text{Cu}^I\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$, где Fe^{III} находится в тетраэдрической координации.

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита FeS_2 (см. рис. 1.16) и слоистыми структурами типа молибденита MoS_2 и CdI_2 (см. рис. 1.15, 3.21) для существенно ковалентных халькогенидов. В.М. Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединение MX_2 кристаллизуется в слоистой структуре, если металлический радиус атома М относительно велик, а если он меньше $1,35 \text{ \AA}$, то стабильной становится структура пирита. Он считал, что крупные металлические атомы легче отдают сере электроны для завершения ее электронной оболочки, а мелкие — с трудом, что заставляет атомы серы объединяться в молекулярную гантель S_2 .

Сейчас можно добавить к этому, что электронная концентрация для кристаллов со структурой пирита обычно меньше, чем для слоистых кристаллов. Это иллюстрируется сопоставлением соединений платины: PtS_2 , PtSe_2 и PtTe_2 ($n_e/l = 11$) кристаллизуются в слоистых структурах, тогда как PtP_2 , сперрилит PtAs_2 , геверсит PtSb_2 ($n_e/l = 10$) — в структуре типа пирита (см. рис. 1.16, а). Относительный недостаток валентных электронов во втором случае приводит к образованию псевдомолекулярных анионных группировок P_2 , As_2 , Sb_2 .

Наоборот, относительный избыток валентных электронов катиона ведет к появлению катионных группировок. Такова структура «антипирита» (по Н.В. Белову) InSe , в которой гантели In_2 находятся внутри тригональных призм из атомов Se.

Кристаллохимическая формула этого соединения $[\text{In}_2]\text{Se}_2$, а его структура аналогична слоистой структуре молибденита MoS_2 , в которой на местах одиночных атомов Мо размещаются двухъядерные кластеры In_2 .

Особое место занимает кристаллохимия существенно ковалентных соединений с неполновалентными катионами: Pb^{II} , Tl^{I} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} . В этих валентных состояниях последние обладают одной неподеленной парой электронов — L -парой. Не участвуя непосредственно в образовании связи, L -пара тем не менее оказывает влияние на характер гибридизации валентной оболочки, т.е. в большинстве случаев приобретает направленный в пространстве характер и по этой причине становится стереохимически активной. В меньшей мере это относится к более тяжелым катионам (Tl^{I} , Pb^{II} , Bi^{III}), L -пара которых чаще всего не имеет определенной пространственной локализации и стереохимически инертна.

Как упоминалось в гл. 3, L -пары выступают как некие аналоги отрицательно заряженных лигандов, занимающие определенное пространство. Их эффективный объем соизмерим с объемом таких мелких анионов, как F^- или O^{2-} . По этой причине L -пары отталкиваются друг от друга и от других отрицательно заряженных лигандов, стремясь занять по возможности наиболее удаленное от них положение. Их можно изобразить в качестве достраивающих КП лигандов. Например, тройная «зонтичная» координация As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} может формально рассматриваться как тетраэдрическая YLX_3 , где $\text{Y} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$, $\text{X} = \text{S}$ и ее аналоги, L — неподеленная пара, занимающая четвертую вершину тетраэдра (рис. 5.12, а).

Если атомы Y имеют $\text{КЧ} = 5$ и КП — полуоктаэдр, то L -пара направлена от основания полуоктаэдра в мнимую шестую вер-

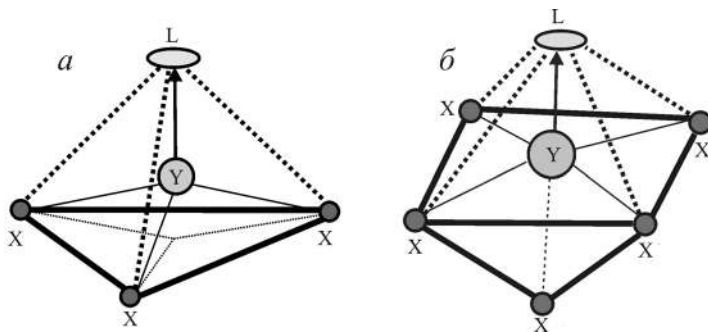


Рис. 5.12. L -пары атома Y , достраивающие: а — тройную координацию до «мнимого» тетраэдра; б — полуоктаэдр до «мнимого» октаэдра

шину октаэдра, и эту координацию можно изобразить в виде $Y\text{LX}_5$ (рис. 5.12, б).

Рассмотренные выше комплексы входят в состав сульфосолей, которые составляют почти половину известных сейчас природных халькогенидов (более 100 минеральных видов). Они могут выступать в изолированном виде, а также конденсироваться в более сложные сульфосолевые комплексы — цепочки, ленты, слои.

Сульфосоли с островными изолированными группами YS_3 зонтичного строения — так называемые тетраэдрические сульфосоли, к ним относятся, например, блеклые руды: теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_8\text{S}_{12}$ и тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_8\text{S}_{12}$.

В сфалеритоподобном каркасе (рис. 5.13, а) блеклых руд по сравнению со сфалеритом часть атомов серы «пропущена» и четверть тетраэдров замещается на условные тетраэдры $Y\text{LS}_3$. На элементарную ячейку блеклых руд приходится 32 тетраэдра, восемь из которых дефектные $Y\text{LS}_3$; формула такой ячейки имеет вид $\text{Cu}_{24}\text{Y}_8\text{L}_8\text{S}_{24}$. Мнимые L -вершины собраны в структуре в тетраэдрические четверки и образуют в каркасе крупные полости (рис. 5.13, б), по две на ячейку (Белов, Годовиков, Бакакин, 1982).

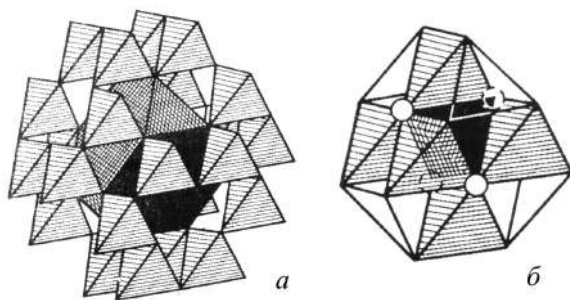
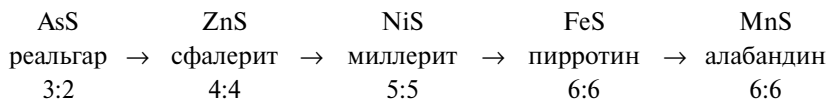


Рис. 5.13. Тетраэдрический каркас в структуре тетраэдрита $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3+x}$ (а) и 6 Cu-тетраэдров (б) (кружками показаны L -вершины)

Несмотря на всю сложность проблемы стабильности структурных типов, эмпирические «числовые» правила позволяют, по крайней мере в рамках теории направленных валентностей и модели валентного состояния атома, понять причины изменения кристаллической структуры, например, в морфотропном ряду соединений MS :



Структура реалъгара AsS состоит из изломанных кольцевых молекул As_4S_4 , в которых каждый атом As связан не только с двумя атомами S, но и с другим атомом As. Итак, $\text{КЧ (As)} = 3$, $\text{КЧ (S)} = 2$ в полном соответствии с правилом Юм-Розери. Структура ZnS (рис. 5.13, а) — типичный пример действия правила Грима—Зоммерфельда. Структуры миллерита NiS (см. рис. 5.11) и пирротина FeS (см. рис. 1.16) подчиняются «числовому закону 18» Н.В. Белова, а алабандин MnS со структурой типа NaCl (см. рис. 1.13) — «числовому закону 13».

5.6. Обобщение понятия морфотропии на примере кристаллохимии силикатов

Кристаллохимия силикатов — наиболее разработанный раздел структурной минералогии. Строение силиката, как впервые показал Ф. Махачки (1928), зависит от отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния O/Si в формульной единице. Если $\text{O/Si} > 4$, то могут образоваться изолированные SiO_4 -тетраэдры, а если $\text{O/Si} < 4$, то они должны соединяться между собой общими вершинами (мостиками), образуя большое разнообразие конденсированных (полимерных) форм кремнекислородных радикалов.

Систематику силикатов, которую начал на этой основе разрабатывать Е. Шибольд (1932, 1933), сейчас можно считать практически законченной благодаря трудам многих выдающихся ученых (В. Брэгг, Л. Полинг, В. Захариасен, Н.В. Белов, Г.Б. Боккий и др.).

В табл. 5.6 приводится ряд важнейших кремнекислородных радикалов от изолированных SiO_4 -тетраэдров до трехмерного каркаса SiO_2 в зависимости от O/Si .

Покажем теперь, что множество силикатов можно представить как типичный морфотропный ряд, если за основу взять не «классическое» отношение O/Si , а отношение суммы двухвалентных эквивалентов электроположительных катионов (обозначим ее обобщенно M) к числу атомов кремния M/Si . Для этой цели удобно выразить химическую формулу силиката в виде $(M_x\text{Si}_y)_2\text{O}_2$, так что $M/\text{Si} = x/y$. Например, формула форстерита будет $\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2$; энстатита — $\text{Mg}_{2/3}\text{Si}_{2/3}\text{O}_2$ и т.д. Отношение M/Si в таком ряду меняется от 2 для ортосиликатов до 0 для кварца (табл. 5.6).

В такой записи силикаты $(M_x\text{Si}_y)_2\text{O}_2$ образуют морфотропный ряд, в котором проявляется действительная химическая при-

Таблица 5.6

Основные типы кремнекислородных радикалов
как функция атомных отношений O/Si и M/Si

O/Si	Формула анионного радикала	Форма радикала	M/Si
4:1	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	изолированный тетраэдр	2:1
7:2	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	диортогруппа	3:2
3:1	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	кольца	1:1
3:1	$\infty [\text{SiO}_3]^{2-}$	цепь	1:1
11:4	$\infty [\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	лента	3:4
5:2	$2\infty [\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	слой	1:2
2:1	$3\infty [\text{SiO}_2]$	каркас	0:1

чина перестройки кристаллической структуры — изменение кислотно-основных свойств катионов, связанных с кислородом. Действительно, средняя электроотрицательность катионов, как нетрудно убедиться, изменяется с M/Si, а именно она тем меньше, чем больше это отношение, так как $\chi(\text{M}) < \chi(\text{Si})$. Вообще атом кремния устойчиво сохраняет тетраэдрическую координацию до тех пор, пока другие катионы в структуре более электроположительны. Оказавшись в роли наименее электроотрицательного катиона, как, например, в SiP_2O_7 , он меняет координацию на октаэдрическую. Иначе говоря, в пирофосфате атом Si играет

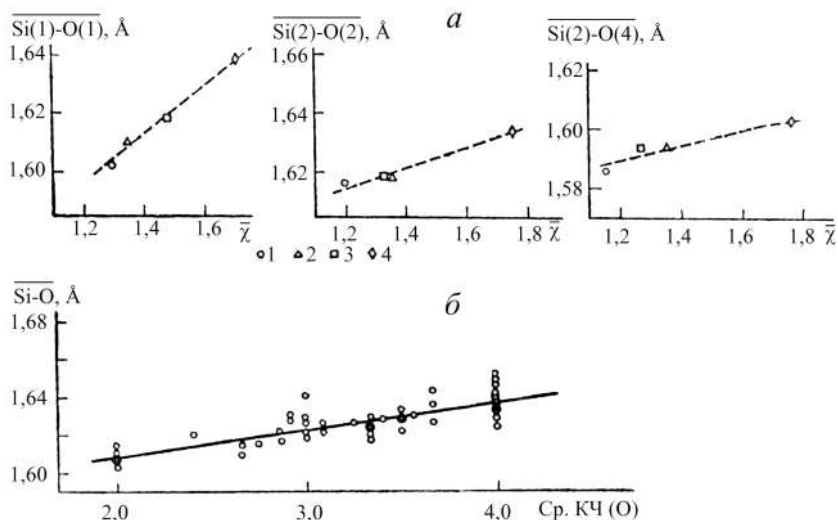


Рис. 5.14. Зависимость среднего расстояния Si—O: а — от средней электроотрицательности χ катионов в амфиболах (1 — тремолит, 2 — марганцевый куммингтонит, 3 — глаукофан, 4 — грюнерит); б — от среднего КЧ кислорода

роль катиона, внешнего по отношению к дитетраэдрическому аниону $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

Другое преимущество такого подхода заключается в том, что он представляет возможность вскрыть характер изменения вдоль морфотропного ряда некоторых важных свойств. Эффективный заряд атома кремния в силикатах несколько увеличивается от островных к каркасным структурам.

Это наблюдение соответствует *правилу взаимного влияния связей* (Урусов, 1975): чем более ионный характер имеет связь $\text{M}-\text{X}$ в системе $\text{M}-\text{X}-\text{M}'$, тем более ковалентна связь $\text{X}-\text{M}'$ ($\text{O}-\text{Si}$). Параллельно увеличивается средняя длина связи $\text{Si}-\text{O}$ от 1,61 до 1,64 Å (рис. 5.14).

Обычно отмечается также увеличение доли мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один SiO_4 -тетраэдр, от 0 до 4 в рассматриваемом ряду силикатов. К этому следует добавить и зависимость среднего КЧ кислорода от отношения M/Si : КЧ (O) уменьшается от 4 (или более) до 2 при изменении M/Si от 2 до 0, что сопровождается уменьшением среднего расстояния $\text{Si}-\text{O}$ (рис. 5.14, б).

Возможность анализа с точки зрения морфотропии не является, конечно, спецификой только кристаллохимии силикатов. Подобный подход можно легко применить и для выявления кристаллохимических закономерностей в классах боратов, фосфатов, сульфатов и т.д.

6.1. Предварительные замечания

Морфотропия, как видно из предыдущей главы, описывает резкое изменение кристаллической структуры при закономерном (но дискретном) изменении химического состава. С другой стороны, кристаллохимия знает много примеров родства кристаллических структур соединений даже тогда, когда их химическая конституция не имеет близкого сходства. Крайним случаем такого родства является тождество — изоструктурность соединений разных классов (NaCl , MgO , PbS , SnSb , TiN со структурой типа NaCl и т.п.). Представления о модельных структурах Гольдшмидта возникли как следствие такого тождества кристаллического строения соединений-аналогов (TiO_2 и MgF_2 , Zn_2SiO_4 и Li_2BeF_4 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaLiBe}_2\text{F}_6$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{LiF}_4]_3$ и т.п.). Еще большее число наблюдений может быть охвачено понятием *структурной гомологии* — родственности кристаллического строения некоторого гомологического ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными формами. Роль этого понятия в кристаллохимии нельзя недооценивать.

Гомология, как известно, занимает важное место в биологии, химии, математике и других науках. В кристаллографию это понятие ввел итальянский ученый К.М. Виола (1904) и развил Е.С. Федоров в 1907 г. при рассмотрении генеалогии различных кристаллических структур (их решеток), образующихся в результате деформации исходной кубической или гексагональной структуры (см. рис. 1.17). Это учение Федорова было развито и систематически изложено в 1961 г. В.И. Михеевым (точечные группы гомологии) и В.В. Нардовым и др. (пространственные группы гомологии).

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

В этой главе будут приведены основные понятия и примеры структурной и структурно-химической гомологии минералов и неорганических соединений.

6.2. Фазы вычитания и внедрения

Существует неочевидная на первый взгляд родственность структур в ряду CdI_2 — NiAs — Ni_2In . Действительно, характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку. В структуре CdI_2 (см. рис. 1.15, 3.21) атомы Cd занимают половину октаэдрических пустот через слой, в структуре NiAs (см. рис. 1.14) заняты все октаэдрические пустоты, а в структуре Ni_2In вторая половина атомов никеля Ni_2 занимает центры тригональных призм из атомов Ni_1 , находящихся в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов In .

Эти особенности структурных соотношений приводят к тому, что оказывается возможным непрерывный переход от структуры типа CdI_2 к структуре типа Ni_2In через структурный тип NiAs в системах Ni-Te , Ni-Sb , Ni-Sn и Ni-In при переменном соотношении количеств компонентов. Если рассматривать структуру NiAs как основную (исходную), то структуру Ni_2In можно считать «заполненной» по отношению к ней (*фаза внедрения*), а структуру CdI_2 — «дефектной» структурой (*фаза вычитания*).

Дефектные и заполненные структуры часто образуют гомологические серии на основе некоторой исходной структуры. Так, пирротины с общей формулой Fe_{1-x}S являются дефектными производными структуры типа никелина NiAs — троилита FeS (см. рис. 1.14). Фазы Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и др. — гексагональные, а фаза состава Fe_7S_8 (клинопирротин) является моноклинным

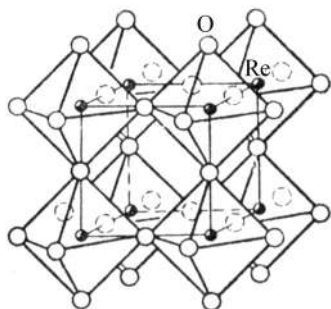


Рис. 6.1. Структурный тип ReO_3

искажением этой структуры. Ураниниты UO_{2+x} ($x < 0,38$), образующиеся за счет частичного окисления $\text{U}^{\text{IV}} \rightarrow \text{U}^{\text{VI}}$, обладают структурой, которую можно описать условно как промежуточную между флюоритовой (см. рис. 1.6, а) и структурой типа CO_2 (см. рис. 1.16, б) за счет образования уранильных групп UO_2^{2+} . При составах UO_2 — U_4O_9 структура фаз кубическая, в области составов U_4O_9 — U_3O_8 — тетрагональная, гек-

сагональная или ромбическая. Ряд заполненных структур приводит от структуры типа ReO_3 (рис. 6.1) к структуре типа перовскита (см. рис. 5.5) в случае натрий(калий, цезий)-вольфрамовых бронз $\text{Na}_{1-x}\text{WO}_3$ ($0 < x < 1$). Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре CaTiO_3 (связанные вершинами октаэдры), но позиции крупного катиона вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе NaWO_3 структура становится перовскитоподобной ($\text{W}^{\text{VI}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}}$, т.е. вольфрам переходит в пятивалентную форму).

6.3. Псевдосимметрия. Производные и вырожденные структуры

Искаженные структуры часто можно поставить в гомологическое соответствие с некоторой исходной структурой, которую называют *прототипом (архетипом)*. Так, моноклинная структура CrS, ромбические структуры MnP и NiP являются результатом той или иной деформации прототипической гексагональной структуры типа NiAs. Структура SnS является ромбически, а SnSe — ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т.д. Многочисленные соотношения такого рода часто объединяются понятием *псевдосимметрии*.

В общем случае одна исходная система эквивалентных точек в пространственной группе, описывающей структуру прототипа, делится в структурном гомологе на две или более точки либо, наоборот, две или несколько правильных систем точек, описывающих структуру некоторого гомолога, можно соединить в одну в исходной структуре прототипа. В первом случае, который можно объединить термином «*производные структуры*», симметрия обычно понижается, а размеры ячейки увеличиваются, во втором случае, которому соответствует понятие «*вырожденные структуры*», симметрия становится более высокой. Если состав фазы с производной структурой тот же, что и у исходной, то такой переход от прототипа к производной структуре принято называть образованием *сверхструктуры*. Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора (см. гл. 7). Если же в подобном ряду родственных структур состав изменяется, то мы переходим к тем структурным гомологам, которые возникают как производные структуры при мысленно упорядоченном замещении атомов в исходной структуре. Такой ряд, например, образуют структурные типы сульфидных минералов с тетраэдрической координацией атомов: структура типа алмаза (см. рис. 3.13, а) — ZnS (сфалерит) (см. рис. 1.11, а) — CuFeS_2 (халькопирит) — $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

(станнин). Симметрия в этом ряду понижается от кубической (алмаз, сфалерит) до тетрагональной. Подобный ряд дают и гексагональные сульфидные аналоги: структура типа лонсдейлита — ZnS (вюртцит) (см. рис. 1.11, б) — CuFe_2S_3 (кубанит) — $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{SnS}_6$ (гексастаннин). В этом ряду симметрия понижается от гексагональной у лонсдейлита и вюртцита до ромбической у кубанита и гексастаннина. В обоих примерах одна правильная система точек, занятая углеродом в исходных структурах алмаза и лонсдейлита (для халькогенидов эти структуры не реализуются), расщепляется сначала на две (в сфалерите и вюртците), затем на три (в халькопирите и кубаните) и, наконец, на четыре различные позиции в станнине и гексастаннине.

6.4. Структурная гомология силикатов

Много примеров гомологических соотношений дает структурная минералогия силикатов.

Один из наиболее ранних и ярких примеров был найден при структурном изучении в 1928–1929 гг. минералов группы хондродита—гумита, которые еще в конце XIX и начале XX в. рассматривались как образующие морфотропный ряд. В табл. 6.1 приведены составы и периоды ячеек пяти основных минералов этой гомологической серии от норбергита до форстерита. Из нее видно, что их составы могут быть получены из переменных количеств брусита $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$ и форстерита Mg_2SiO_4 , а параметры a и b ромбических или моноклинных ячеек практически одинаковы, тогда как параметры c кратны величине около $1,5 \text{ \AA}$, которая лишь несколько превышает ионные радиусы кислорода, фтора

Таблица 6.1

Гомологические серии гумита и лейкофёницита

Минерал	Формула	Пр. гр.	a , \AA	b , \AA	c , \AA	α , $^\circ$
Норбергит	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$	$Pbnm$	4,71	10,27	8,73	—
Хондродит	$\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{F}, \text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,75	10,27	7,80	109,2
Гумит	$\text{Mg}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})_2$	$Pbnm$	4,74	10,24	20,72	—
Клиногумит	$\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{F}, \text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,74	10,23	13,58	100,9
Форстерит	Mg_2SiO_4	$Pbnm$	4,76	10,20	5,98	—
Лейкофёницит	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,83	10,84	11,32	103,7
Джерригит	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$	$Pbn2_1$	4,85	10,70	28,17	—
Риббеит	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,80	10,73	15,67	—
Аллеганит	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,72	8,28	108,6
Мангангумит	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,82	10,58	21,45	—
Соналит	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH}, \text{F})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,54	14,02	100,3

и гидроксила (см. Приложение 1.9) и может служить для оценки числа слоев кислородной упаковки между противоположными гранями (001) элементарной ячейки.

Таким образом, по Брэгу и Кларингбуллу (1965), число слоев плотнейшей гексагональной упаковки составляет 4 для оливина, 6 для норбергита, 5 для хондродита, 14 для гумита и 9 для клиногумита.

Кристаллические структуры этой гомологической серии могут быть представлены в виде слоев из зигзагообразных цепочек соединенных ребрами октаэдров (связанных между собой одиночными тетраэдрами SiO_4), которые представляют собой комбинацию 4 блоков, обозначенных буквами А, В, R и L (рис. 6.2, а). В элементарной ячейке оливина (форстерита) вдоль оси *c* помещается один целый октаэдр и две его половинки, в структуре брусита — только две половинки, в структуре норбергита — два целых октаэдра и две половинки. Следовательно, структуры этой гомологической серии можно представить как упорядоченное взаимное прорастание слоев толщиной в три и два октаэдра. Тогда структуру оливина можно схематически изобразить (рис. 6.2, б) как октаэдрическую последовательность 22 (последовательность блоков АВ); хондродита (рис. 6.2, в) как 32 (последовательность блоков BRA); норбергита (рис. 6.2, г) как 33 (последовательность блоков ALBR); клиногумита (рис. 6.2, д) как 3222 (последовательность слоев ABRAB); гумита (рис. 6.2, е) как 322322 (последовательность слоев BABRABAL).

Существуют и Mn-аналоги этих минералов, и они образуют так называемую лейкофёницитовую гомологическую серию (табл. 6.1). Однако в отличие от гумитовой серии в ней присутствуют октаэдрические слои толщиной в один октаэдр. Родоначальниками и конечными членами этой серии можно считать тефроит Mn_2SiO_4 со структурой оливина (последовательность 22) и граутит MnOOH (11). Тогда джерригит $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$ имеет октаэдрическую последовательность 22221, лейкофёнит $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$ — 2221, риббит $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ — 221. Вместе с тем имеются и такие члены этой серии, которые содержат слои толщиной в три октаэдра: аллеганит $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ — 32, мангангумит $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$ — 322 (в отличие от близкого по составу лейкофёнита он является, как и гумит, ромбическим), соналит $\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_3(\text{OH}, \text{F})_2$ (Mn-аналог моноклинного клиногумита) — 3222.

У. Брэгг (1965) обратил также внимание на определенное сходство между структурой слюды и структурами пироксенов и

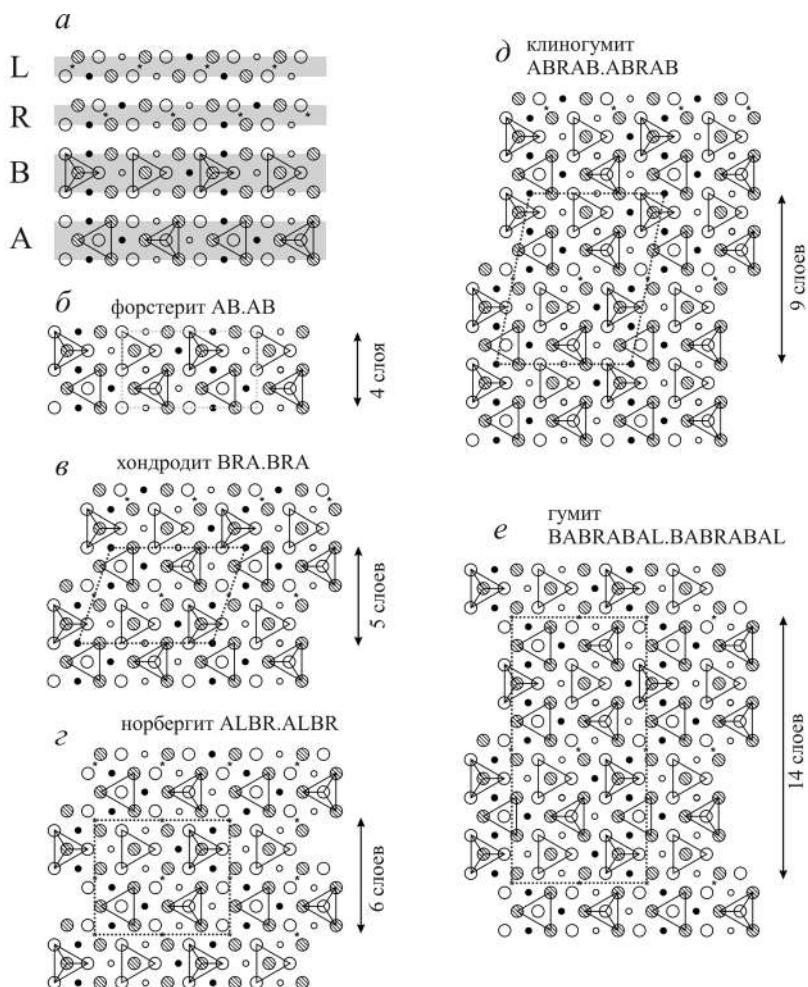


Рис. 6.2. Кристаллические структуры хондродит-гумитовой гомологической серии: *a* — блоки элементарных ячеек брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и форстерита Mg_2SiO_4 ; *б* — структура форстерита, состоящая из блоков AB; *в* — структура хондродита, состоящая из блоков BRA; *г* — структура норбергита, состоящая из блоков ALBR; *д* — структура клиногумита, состоящая из блоков ABRAB; *е* — структура гумита, состоящая из блоков BABRABAL. Мелкие кружки — Mg, крупные — O (OH). Штриховка и цвет выделяют ионы, находящиеся на разной высоте. Позиция протона показана звездочкой

амфиболов. Он рассматривал слюды как следующий этап после превращения пироксена в амфибол в результате соединения пироксеновых кремнекислородных цепочек сначала в ленты

(амфибол), а затем в слои (слюды). Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы:

диопсид		тремолит		мусковит	
a , Å	9,71	a	9,78	c	10,06
b , Å	8,89	$b/2$	8,90	b	9,02
c , Å	5,24	c	5,26	a	5,19

Именно это структурное родство и объясняет существование гибридных построек — **биопириболов** (от «биотит + пироксен + амфибол»), обнаруженных более 30 лет назад методами электронной микроскопии высокого разрешения (Веблен и др., 1977).

Общая химическая формула для чисто магниевых по составу и ромбических по структуре биопириболов может быть представлена в виде $\text{Mg}_{3n+1}\text{Si}_{4n}\text{O}_{10n+2}(\text{OH})_{2n-2}$. При $n = 1$ эта формула превращается в формулу ортопироксена $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} = 4 \text{MgSiO}_3$, при $n = 2$ получается состав ортоамфибола $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, при $n = 3$ — биопирибола джимтомсонита, при $n = \infty$ — талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Если для некоторого минерала из этого гомологического ряда n имеет нецелочисленное значение, следовательно, такой член ряда, скорее всего, представляет собой тесное срастание модулей двух или более членов ряда. Например, состав честерита $\text{Mg}_{17}\text{Si}_{20}\text{O}_{54}(\text{OH})_6$ отвечает значению $n \approx 2,5$, т.е. структура этого биопирибола представляет собой срастание модулей амфибола и джимтомсонита. Это отражается и на величине параметров элементарной ячейки: если параметр b амфибола по сравнению с параметром b пироксена удваивается, а джимтомсонита утраивается, то для честерита параметр b в пять раз больше величины этого параметра для пироксена.

Общую гомологическую серию сейдозерита (или бафертисита) дают титаносиликатные слюды и их синтетические аналоги. Это около 30 кристаллических соединений разного состава, в которых основными строительными единицами служат модули из структур сейдозерита $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ti})_2(\text{Ti}, \text{Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})$ и накафита $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{PO}_4]\text{F}$ (рис. 6.3), которые переслаиваются друг с другом в различных соотношениях, так что толщина смешанного блока увеличивается в три раза по мере роста количества накафитового компонента в промежутке между сейдозеритовыми модулями (Егоров-Тисменко, 1998).

С помощью структурной гомологии удобно описывать явления полимеризации или конденсации кремнекислородных радикалов, например в ряду радикалов $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ (власовит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ (эканит) —

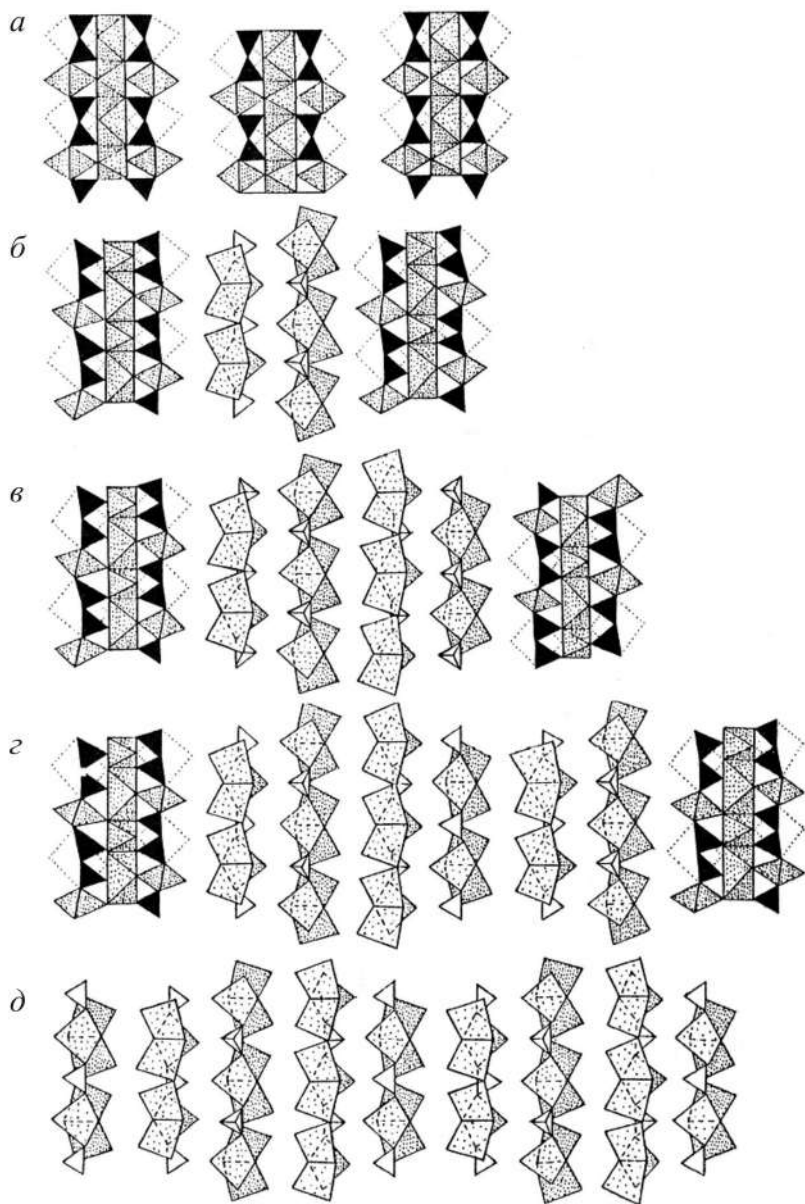


Рис. 6.3. Блоки сейдозерита (а), ломоносовита (б), квадруфита (в), полифита (г) и накафита (д) в гомологическом ряду титаносиликатных слюд

[Si₈O₁₉] (делхаалит) — [Si₈O₁₈] (карлстонит) — [(Si, Al)₈O₁₆] (жисмондин), построенных из различным образом сочлененных между собой четверных колец SiO₄-тетраэдров (Пушаровский, 1986).

6.5. Примеры структурной гомологии халькогенидов

Гомологические соотношения легко прослеживаются и в структурах минералов групп дисульфидов: FeS₂ (пирит) — CoAsS (кобальтин) — NiSbS (ульманит). Кубическая структура FeS₂ (см. рис. 1.16, а), относящаяся к классу *m3* (пр. гр. *Pa3*), переходит в кубическую структуру самого низкосимметричного класса 23 (пр. гр. *P2₁3*) в кобальтине и ульманите¹. Другая модификация дисульфида железа (марказит) также дает ряд производных структур: FeS₂ (марказит) — FeAs₂ (леллингит) — FeAsS (арсенопирит). Структуры марказита и леллингита ромбические, но с разным осевым отношением *c/b*: 0,61 и 0,48 соответственно. Структура арсенопирита — моноклинно искаженная форма этого структурного типа. Другие варианты искажения структуры марказита можно обнаружить в структурах IrSe₂ и CoSb₂.

Таблица 6.2

Гомологическая серия буланжерита—козалита

Минерал	Формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			Угол, °
Джемсонит	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	<i>P2₁/a</i>	<i>a</i> = 15,57	<i>b</i> = 18,98	<i>c</i> = 4,03	91,8
Синт. фаза	Pb ₄ Sb ₄ S ₁₁	<i>Pham</i>	<i>b</i> = 15,56	<i>a</i> = 15,01	<i>c</i> = 4,03	—
Буланжерит	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	<i>P2₁/a</i>	<i>b</i> = 23,54	<i>a</i> = 21,61	<i>c</i> = 8,08	100,7
Синт. фаза	Sn ₃ Sb ₂ S ₆	<i>Pnma</i>	<i>c</i> = 34,91	<i>a</i> = 23,15	<i>b</i> = 3,96	—
Робинсонит	Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃	<i>Pnam</i>	<i>b</i> = 17,69	<i>a</i> = 16,56	<i>c</i> = 3,98	—
Синт. фаза	Sn ₄ Sb ₆ S ₁₃	<i>I2/m</i>	<i>a</i> = 24,31	<i>b</i> = 23,49	<i>c</i> = 3,92	94,0
Дадсонит	Pb _{10+x} Sb _{14-x} S _{31-x} Cl	?	<i>c</i> = 17,33	<i>a</i> = 19,04	<i>b</i> = 8,23	96,3
Синт. фаза	Pb ₅ Sb ₆ S ₁₄	?	<i>a</i> = 28,37	<i>b</i> = 22,04	<i>c</i> = 4,02	92,3
Козалит	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	<i>Pbnm</i>	<i>b</i> = 23,89	<i>a</i> = 19,10	<i>c</i> = 4,06	—

Большое разнообразие гомологических соотношений дают такие сложные по составу минералы и их неорганические аналоги, как сульфосоли, т.е. соединения, в которых присутствуют одновременно два халькогена: из VI (S, Se, Te) и V (As, Sb, Bi) групп Периодической системы. Рассмотрим только один пример таких серий, а именно серию буланжерита Pb₅Sb₄S₁₁ — козалита

¹ Есть некоторые свидетельства того, что на самом деле эти структуры являются результатом полисинтетического двойникования моноклинных микроиндивидов (Уэллс, 1987).

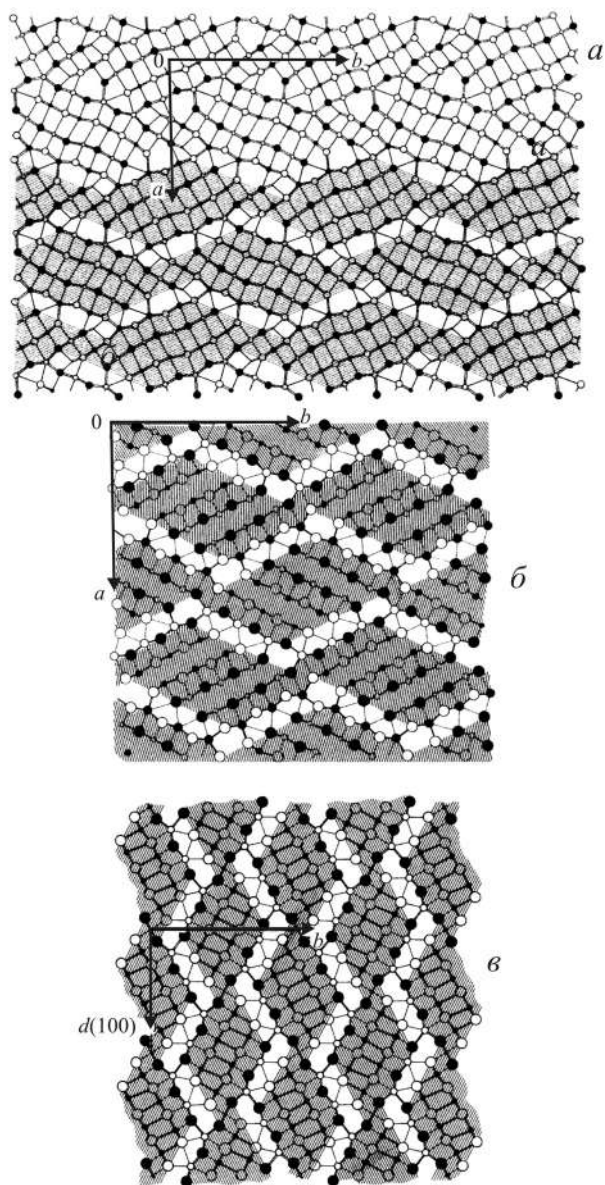


Рис. 6.4. Кристаллические структуры козалита (а), буланжерита (б) и джемсонита (в)

$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (табл. 6.2). В этих структурах присутствуют бесконечные стержни из структур прототипов PbS (вдоль направления $[011]$) или SnS (вдоль направления $[001]$), рис. 6.4. Такие стержни формируют в структуре зигзагообразные слои с расширениями и сужениями. Соседние слои связываются друг с другом через часть вершин полиэдров, что приводит к образованию тупых углов и «пропусков» некоторых из связей на границах слоев.

6.6. Гомологические серии некоторых оксидов и фторидов

Особенно благоприятной для построения на ее основе различных производных (вторичных) мотивов является структура типа флюорита (см. рис. 1.6) как во фторидном (CaF_2), так и в оксидном (ZrO_2 , CeO_2) ряду. Близкородственными структуре флюорита являются тригональный тисонит LaF_3 и ромбический $\beta\text{-YF}_3$. В этих структурах в роли ведущих, выстраивающих плотную упаковку, выступают не анионы, как обычно, а катионы. Катионные каркасы построены из треугольных сеток по плоскостям (111) во флюорите, по плоскостям (002) в тисоните и (020) в $\beta\text{-YF}_3$. Во флюорите они образуют кубическую (трехслойную) плотнейшую упаковку, а в LaF_3 и YF_3 — гексагональную (двухслойную) укладку. Последние две структуры можно считать «заполненными» по отношению к флюориту, поскольку число анионов в «пустотах» в 1,5 раза больше.

Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур, иногда даже на первый взгляд неожиданных, дал Н.В. Белов. Он включил в рассмотрение флюорит, пирохлоры с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, сенармонтит Sb_2O_3 и арсенолит As_2O_3 , биксбиит (Mn , Fe) $_2\text{O}_3$ и ряд редкоземельных оксидов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3), а также Tl_2O_3 .

Общую формулу представителей этого семейства он предложил записать в виде A_4X_{8-x} . Для флюорита $x = 0$, для пирохлоров $x = 1$, для остальных оксидов $x = 2$. Таким образом, все члены этого ряда являются дефектными структурами (вычитания) по отношению к флюориту, причем из кубической координации катиона (структура CaF_2) выпадает часть анионов: $1/8$ ($x = 1$) или $1/4$ ($x = 2$).

Исходным КП является куб, за счет «усечения» вершин которого можно получить различные другие КП (рис. 6.5). Такое «усечение» вершин и происходит фактически при вычитании анионов из флюоритоподобной структуры. Если последняя стро-

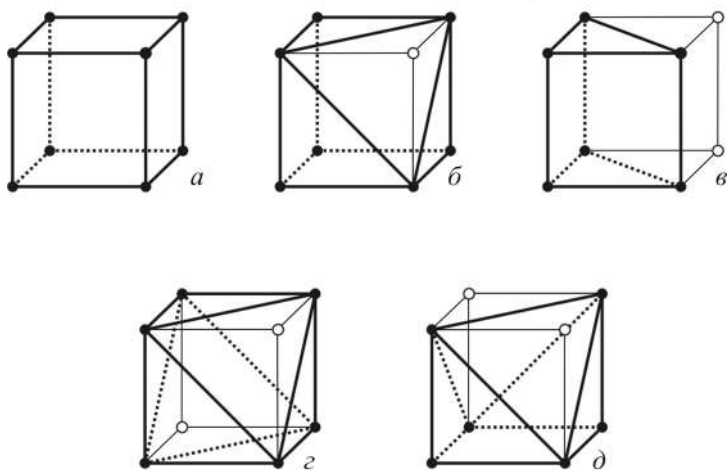


Рис. 6.5. Многогранники, возникающие из куба за счет усеечения вершин (удаления анионов): *a* — куб, *б* — семивершинник, *в* — тригональная призма, *г* — уплощенный октаэдр, *д* — шестивершинник с одной квадратной гранью

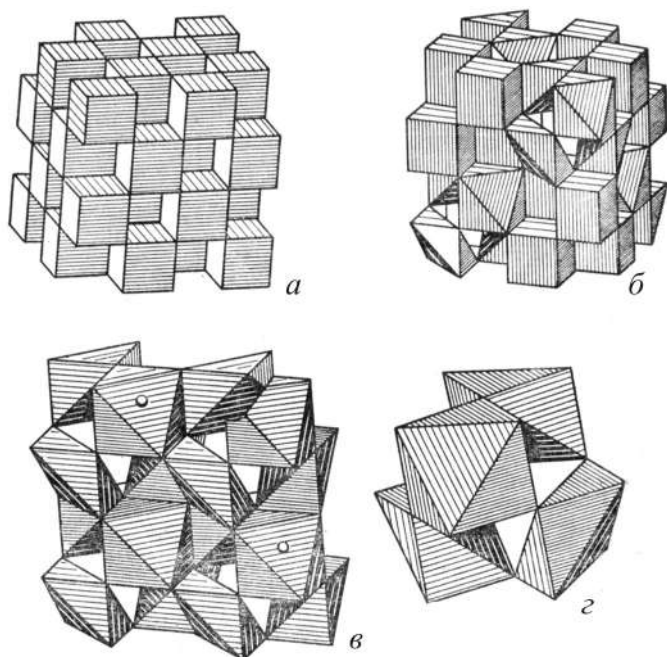


Рис. 6.6. Гомологический ряд оксидов и фторидов семейства флюорита: *a* — удвоенная элементарная ячейка CaF_2 , представленная 32 кубами; *б* — структура пирохлора; *в* — структура сенармонита—арсенолита; *г* — пустой октаэдр внутри октанта этой структуры

ится из кубов (рис. 6.5, *a*), расположенных по принципу трехмерной шахматной доски (рис. 6.6, *a*), то в структуре пироксенов (рис. 6.6, *б*) в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдры (см. рис. 6.5, *з*). В сохранившихся кубах располагаются атомы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах — Nb, Ta, Ti (рис. 6.6, *б*).

В структуре сенармонтита Sb_2O_3 — арсенолита As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров, которые ориентированы четырьмя различными способами (рис. 6.6, *в*). Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр (рис. 6.6, *з*). Атомы Sb(As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра. Поэтому другое изображение структуры сенармонтита—арсенолита таково: укладка из октаэдрических «молекул» $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ или $[\text{As}_4\text{O}_6]$, образованных крупными октаэдрами из шести атомов O с «прилипшими» к каждому из них по четырем граням атомами Sb или As (из соседних уплощенных октаэдров).

В структуре биксбиита $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива CaF_2 усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней (рис. 6.7). При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью (см. рис. 6.5, *д*). Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усекаются по диагонали грани, а в следующем — половина по телесной диагонали и половина по диагонали грани. Интересно, что и в этой структуре каждая четверка усеченных кубов окружает крупный правильный пустой октаэдр. Постоянное при-

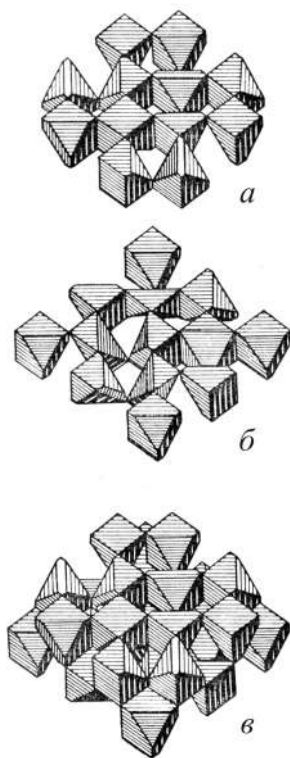


Рис. 6.7. Слои элементарной ячейки биксбиита: *a* — слой, в котором все кубы усекаются по диагонали грани; *б* — слой, в котором половина кубов усекается по пространственной диагонали, а другая половина — по диагонали куба; *в* — половина (два слоя) элементарной ячейки

существование такой структурной детали в производных флюорита приводит к характерной спайности по октаэдру для всего рассматриваемого семейства.

На первый взгляд может показаться, что родство между вышеперечисленными структурами надуманное и является результатом разгадки чисто геометрической головоломки. Однако это не так, в чем легко убедиться. Родство структур CaF_2 и LaF_3 , YF_3 сказывается в образовании между ними твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ (Ln — лантаноид). Этот случай В.М. Гольдшмидт назвал изоморфизмом с заполнением пространства (ср. заполненные структуры) из-за появления в пустых кубах структуры флюорита добавочных ионов F^- . Подобным образом можно объяснить и механизм образования обычных твердых растворов $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{UO}_2)\text{—Ln}_2\text{O}_3$. Внедрение ионов Ln приводит к появлению дефектных структур (вакансии в кислородных позициях). Многие другие наблюдения, с которыми мы столкнемся ниже, в гл. 8, получают логичное истолкование на основе структурной гомологии.

Среди новых синтетических оксидов меди, обладающих сверхпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным (такие вещества называются ВТСП — **высокотемпературные сверхпроводники**), существует ряд гомологических серий. К ним относятся, например, талиевые купраты с общей формулой $\text{Ti}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ ($m = 1, n = 1\text{--}5; m = 2, n = 1\text{--}4$). В этих структурах (рис. 6.8) два главных модуля представляют собой слои состава CuO_2 с преимущественно квадратной координацией атомов меди и вырезки из искаженной структуры перовскита, в

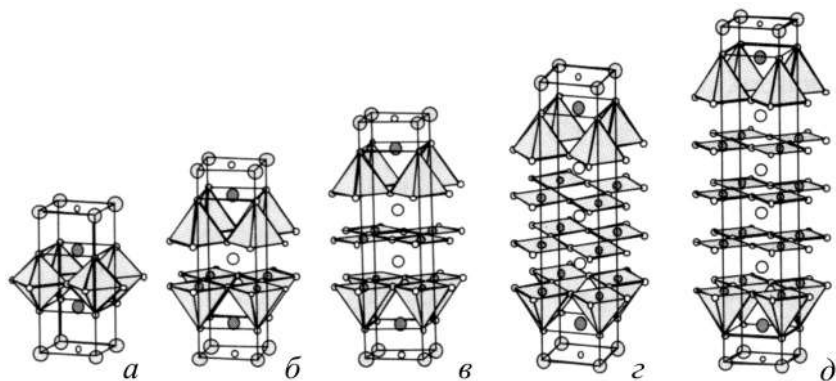


Рис. 6.8. Фрагменты кристаллических структур Ti -купратов $\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$:
 $a - n = 1$; $б - n = 2$; $в - n = 3$; $г - n = 4$; $д - n = 5$

которой преобладают координационные полиэдры в форме полуюктаэдров (квадратных пирамид).

Различные представители таких гомологических серий отличаются друг от друга числом плоских сеток CuO_2 и крупных катионов Са, Ва и Тl в промежутках между двумя основными модулями. В результате такого характера взаимной укладки модулей размеры всех тетрагональных членов этой серии в плоскости (001) приблизительно одинаковы и соответствуют удвоенной длине связи $\text{Cu}-\text{O}$. При переходе от n -го члена серии к следующему $(n+1)$ -му члену параметр c увеличивается на 3,1 Å. Таким образом, знание чисел n и m позволяет предсказывать основные черты строения соответствующего члена этой гомологической серии.

Глава 7

ПОЛИМОРФИЗМ И ПОЛИТИПИЯ

7.1. Определения и исторический обзор

Полиморфизм называется существование различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях. Под **полиморфным переходом** понимают структурное превращение, происходящее при изменении интенсивных параметров состояния (температуры, давления, электрических или других силовых полей). Различные кристаллические фазы одного вещества называются **полиморфными модификациями**. Равновесно могут сосуществовать согласно правилу фаз не более трех полиморфных модификаций. Обычно же одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные — метастабильные.

Полиморфная модификация имеет поле стабильности на фазовой диаграмме в P - T -координатах, и ее линии равновесия с другими модификациями или с расплавом и паром могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, если известны термодинамические свойства фаз, находящихся в равновесии.

Эти предварительные замечания необходимы для ограничения круга явлений, относящихся к собственно полиморфизму, и выделения в самостоятельные объекты исследования политипов, магнитоупорядоченных фаз и нестабильных (промежуточных) кристаллических модификаций.

Хотя отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минералогам еще в конце XVIII в., представления о полиморфизме проникали в науку с большим трудом. Так, из обнаружения фактов существования в природе двух кристаллических разновидностей карбоната кальция — кальцита и арагонита (Клапрот, 1798), двух разновидностей дисульфида железа — пирита и марказита, двух разновидностей двуокиси титана — рутила и анатаза — не было сделано никаких выводов

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

Честь открытия полиморфизма принадлежит Э. Митчерлиху, который экспериментальным путем обнаружил диморфизм кристаллов фосфорнокислого натрия (1821), а затем фосфора и серы (1823). Однако Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением, располагая еще очень незначительным материалом. К 1844 г. было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через четыре года Л. Пастер сообщил о 30 подобных случаях. Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М. Франкенгейму, который в 30-х гг. XIX в. дал закону Аюи современную формулировку: *каждому химическому соединению соответствует одна кристаллическая форма при данных температуре и давлении.*

В.И. Вернадский в самом начале своей деятельности в Московском университете (1890) насчитывал три-четыре сотни полиморфных модификаций разных веществ, но смело утверждал, что это число должно быть сильно увеличено, если принять во внимание факты образования изоморфных смесей веществ с различной кристаллической формой. Он высказывал мнение, что всякий раз, когда исследователь поставит перед собой задачу найти полиморфную разновидность некоторого кристаллического вещества, он найдет ее или хотя бы верные признаки ее существования. Справедливость этих слов великого ученого мы особенно осознаем сейчас, когда, благодаря возможности вести эксперименты в широких пределах температур и давлений, исследователи непрерывно пополняют список полиморфных превращений.

В XX в. рентгеноструктурный анализ отчетливо выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов. Достижения первых десятилетий этого нового этапа развития учения о полиморфизме суммировал В.М. Гольдшмидт, который особенно подчеркнул связи между полиморфизмом, морфотропией и изоморфизмом (см. разд. 6.1).

При полиморфных переходах легко возникают метастабильные состояния. Впервые подобные наблюдения сделал еще в начале XIX в. Ж.Л. Гей-Люссак, а в конце века В. Оствальд обобщил их и сформулировал следующее правило, которое получило название **правила «ступенчатых переходов» Оствальда**: при любом процессе сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию. Например, при кристаллизации из низкотемпературного водного раствора вначале появляется неустойчивая модификация карбоната кальция — арагонит, которая лишь постепенно переходит в устойчивую форму — кальцит. Подобным образом из гидротермальных растворов часто осаждается сульфид цинка в метастабильной форме вюртцита, которая способна длительное время сохраняться без превращения в устойчивую модификацию — сфалерит. Кристаллизацией из раствора йодида ртути всегда в первый момент получают метастабильную желтую модификацию вместо стабильной красной. Третью, еще более неустойчивую бесцветную модификацию HgI_2 наблюдал Тамман в 1910 г. Она образуется при быстрой конденсации паров и менее чем через минуту превращается в красную модификацию.

7.2. Систематика полиморфных переходов

Огромный экспериментальный материал, накопленный сейчас при изучении полиморфизма, требует систематизации. Существует несколько схем классификации типов полиморфизма, из которых наиболее известна структурная классификация М. Бюргера (1951). Как в схеме Бюргера, так и в более поздних (Бокий, 1954; Эванс, 1964; Поваренных, 1966; Урусов, 1987) основой для выделения различных видов полиморфизма служат степень и характер изменения структуры в процессе перехода: меняются или не меняются первое КЧ, структурный тип, структурный мотив и т.п. В них обычно находится место и для политипных модификаций, которые рассматриваются на равных правах с полиморфными. Хотя с чисто структурной точки зрения **политипизм** можно рассматривать как одномерный полиморфизм, политипные модификации возникают, вероятно, в процессе роста и для них нельзя указать полей существования на фазовой диаграмме. Поэтому в физико-химическом отношении полиморфизм и политипизм совершенно различны и должны рассматриваться отдельно (см. разд. 7.4).

Учитывая эти замечания, можно представить сводную структурную классификацию типов и разновидностей полиморфизма (табл. 7.1).

Тип I (с изменением первого КЧ) присутствует во всех схемах, и в согласии с классификацией Бюргера в нем выделяются два вида: **реконструктивные** и **дисторсионные переходы**. К реконструктивным относятся также превращения, в которых для перехода от одной модификации к другой необходимы разрыв связей и полная перестройка структуры. Таковы переходы графит → ал-

Таблица 7.1

Классификация полиморфизма

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит → алмаз кварц → стишовит кальцит → арагонит
	б) дисторсионный переход	сер. Sn → бел. Sn α -Fe → γ -Fe
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит → вюртцит TiO ₂ : рутил → брукит → анатаз SiO ₂ : кварц → кристобалит → тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп относительно друг друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α - → β -модификации
III. Превращения типа порядок—беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu, Au) → CuAu колумбит FeNb ₂ O ₆ → иксиолит 3(Fe, Nb)O ₂ KAlSi ₃ O ₈ : микроклин → санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа сдвига или сдвига	изменение электронной полярности	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, EuO, SmS, Fe ₂ O ₃ , MnS ₂
	б) изосимметричные полиморфные превращения	α → β -RbB ₃ O ₅ , α → β -KB ₅ O ₈ , α → β -Na ₂ B ₈ O ₁₃

маз (см. рис. 3.13), кальцит \rightarrow арагонит, кварц (см. рис. 1.9) \rightarrow стишовит (тип рутила, см. рис. 5.3, б) и т.п.

Разрыв всех связей в первой координационной сфере требует затраты энергии порядка энергии связи, которая гораздо больше, чем разность энергий обеих полиморфных модификаций. Следовательно, энергетический барьер такого процесса очень высок, т.е. для таких превращений необходима большая энергия активации и они обычно протекают медленно. Поэтому метастабильный арагонит не является минералогической редкостью, а алмаз, как известно, не испытывает никаких самопроизвольных изменений в условиях земной поверхности. Известно, однако, что желтую ромбическую форму йодида ртути HgI_2 можно легко перевести в стабильную красную тетрагональную модификацию даже простым механическим воздействием (царапанием). Тем не менее структурная перестройка и в этом случае достаточно глубокая: в красной модификации HgI_2 атомы Hg занимают по-слойно четверть тетраэдрических пустот искаженной плотнейшей кубической (трехслойной) упаковки атомов I, а в желтой (тип CdI_2) — половину (через слой) октаэдрических пустот четырехслойной упаковки атомов I.

Изменение координационного числа при полиморфном превращении может осуществляться и за счет простого растяжения или сжатия всей структуры в некотором направлении. Это деформационные, или дисторсионные, переходы. Так, при 460°C в случае CsCl полиморфное превращение структуры B2 с КЧ = 8 : 8 в структуру типа NaCl (B1) с КЧ = 6 : 6 можно представить как растяжение B2 вдоль тройной оси и сжатие в перпендикулярном направлении (рис 7.1).

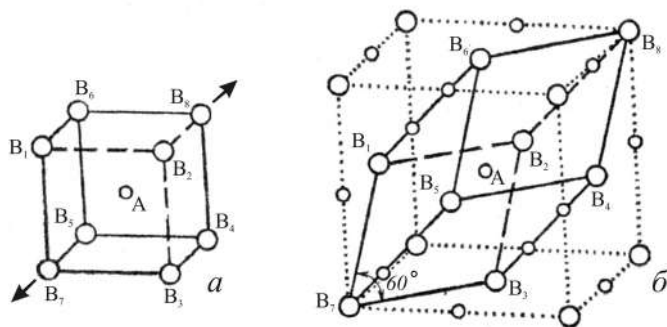


Рис. 7.1. Превращение структуры типа CsCl в структуру типа NaCl путем растяжения вдоль оси 3-го порядка

В результате такого растяжения атомы B_7 и B_8 удаляются от центрального атома A и его координация постепенно приближается к шестерной. Если такую деформацию производить до тех пор, пока не получится ромбоэдрическая ячейка с острым углом между ребрами, равными 60° , нетрудно перейти к кубической решетке $B1$, как показано на рис. 7.1, б. Это не просто мысленный геометрический способ перехода от структуры $B2$ к структуре $B1$, а реальный физический процесс, как показано в последние годы путем прямого рентгенографического изучения подобных превращений.

Механизм превращения объемно-центрированной кубической модификации α -Fe с $KЧ = 8$ в гранецентрированную кубическую γ -Fe с $KЧ = 12$ (при 920°C) во многом подобен только что рассмотренному. На рис. 7.2 показано, что в кластере из четырех ячеек α -Fe можно выбрать тетрагональную гранецентрированную ячейку, основание которой в $\sqrt{2}$ раз больше высоты. Ее растяжение и сжатие в соответствующих направлениях, показанных стрелками, приводят к образованию кубической гранецентрированной ячейки γ -Fe.

Другой механизм был рассмотрен Г.В. Курдюмовым в 1930 г. Согласно ему диагональ грани $[101]$ структуры γ -Fe наследуется от телесной диагонали $[111]$ α -Fe. Таким образом, три атома Fe, находящиеся на этой диагонали, сохраняют свои позиции. Остальные атомы должны сместиться на небольшие расстояния, чтобы занять позиции гранецентрированной структуры. Деформационные переходы не требуют преодоления высокого энергетического барьера, и поэтому они протекают относительно быстро.

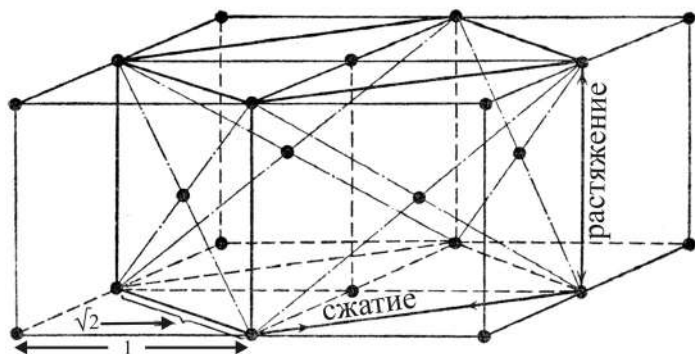


Рис. 7.2. Механизм превращения объемно-центрированной кубической структуры в гранецентрированную

При изменении только способа взаимной упаковки КП (II тип полиморфизма) ближайшие группировки атомов в структуре сохраняются. Однако и в этом типе возможно разделить превращения на реконструктивные и дисторсионные. В первом случае могут оказаться необходимыми разрыв связей в первой координационной сфере и перестройка структуры. Такие переходы совершаются медленно, а полиморфные модификации не связаны непрерывно одна с другой и могут не иметь ничего общего в отношении симметрии. Примеры таких превращений: 1) любая пара модификаций SiO_2 в ряду кварц—тридимит—кristобалит; 2) вюртцит—сфалерит ZnS ; 3) пирит—марказит FeS_2 ; 4) сенармонтит—валентинит Sb_2O_3 ; 5) арсенолит—клодетит As_2O_3 .

Структуры всех форм кремнезема, кроме стишовита, представляют собой трехмерные каркасы из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами. Структуры высокотемпературных модификаций трех основных форм — кристобалита, тридимита и кварца — изображены на рис. 7.3. В кристобалите и тридимите мостиковые связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ линейны, а в модификациях кварца они образуют тупой угол ($\sim 140^\circ$).

Структуры кристобалита и тридимита можно рассматривать как построенные из слоев тетраэдров. В первом из них каждый слой повернут по отношению к нижележащему на 120° , так что одинаковая ориентировка повторяется через три слоя и элементарная ячейка имеет кубическую симметрию (рис. 7.3, *а*). В тридимите каждый следующий слой представляет собой зеркальное отражение предыдущего (рис. 7.3, *б*). Структура тридимита имеет гексагональную симметрию, и тройные оси тетраэдров параллельны оси *c*. (Структуры высокотемпературных β -тридимита и β -кристобалита отличаются друг от друга примерно как вюртцит от сфалерита.) Однако в гексагональной структуре β -кварца вдоль оси *c* направлены двойные оси тетраэдров (рис. 7.3, *в*).

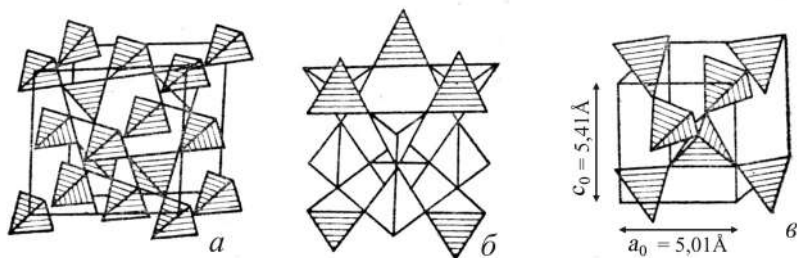


Рис. 7.3. Укладка SiO_4 -тетраэдров в высокотемпературных β -модификациях кремнезема: *а* — в кристобалите, *б* — в тридимите, *в* — в кварце

Таким образом, три основные формы кремнезема существенно различаются по способу укладки тетраэдрических «кирпичиков» и переход из одной модификации в другую должен сопровождаться разрывом связей Si—O—Si. Поэтому такие превращения относятся к реконструктивным, протекают медленно, с чем связано сохранение нестабильных форм кремнезема — тридимита и кристобалита — в течение геологического времени.

Иное положение с $\alpha \rightarrow \beta$ -превращениями кварца, тридимита и кристобалита. Они протекают без разрушения каких-либо связей, только в результате небольшого разворота отдельных тетраэдров относительно друг друга. Такие превращения называются переходами со смещением или искажением (дисторсионные, или деформационные).

Рис. 7.4 иллюстрирует, по М. Бюргеру, соотношение между реконструктивными и деформационными превращениями без изменения первого КЧ. Ясно, что деформационные превращения происходят гораздо легче и быстрее, чем реконструктивные. Так, например, β -кварц не сохраняется при температуре ниже 573°C и быстро переходит в α -кварц. В свою очередь, монокристалл α -кварца при нагревании выше 573°C без разрушения приобретает структуру β -кварца.

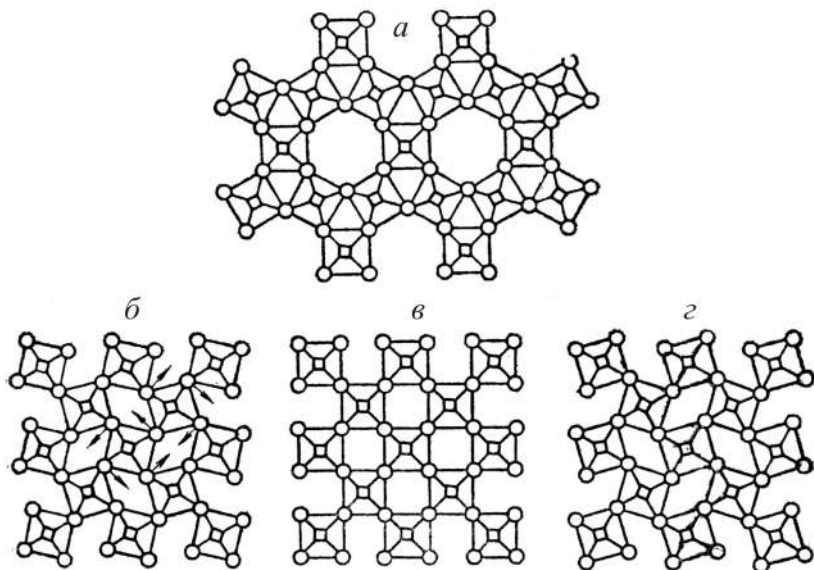


Рис. 7.4. Иллюстрация различия между реконструктивным и дисторсионным переходами. Превращение структуры *a* в любую нижнюю требует разрыва связей вокруг первой координационной сферы, тогда как взаимные превращения структур *б*, *в* и *г* сопровождаются только искажениями

Большое число полиморфных превращений обязано разнообразным процессам упорядочения (см. тип III в табл. 7.1). Наиболее известны среди них полиморфные переходы с образованием сверхструктуры благодаря упорядочению атомов, замещающих друг друга в кристаллической структуре. Классический пример — переход ниже критической точки (температуры Кюри) $408\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплава (Cu, Au) с кубической гранецентрированной структурой и случайным размещением Cu и Au по узлам в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов (рис. 7.5). Хорошо известный из минералогии пример — упорядочение Al и Si в структуре калиево-полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклинному микроклину.

В минералах группы колумбита $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ со структурой так называемого трирутилового типа параметр c увеличен в 3 раза по сравнению с рутиловым из-за поэтажного упорядоченного размещения октаэдрических катионов (рис. 7.6, а). При повышенных температурах возникает неупорядоченная структура иксиолита $(\text{Ta, Mb, Fe, Mn})\text{O}_2$ типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (рис. 7.6, б). Таким образом, упорядочение катионов в колумбите превращает его в сверхструктуру по отношению к иксиолиту.

К превращениям типа порядок—беспорядок логично отнести и те,

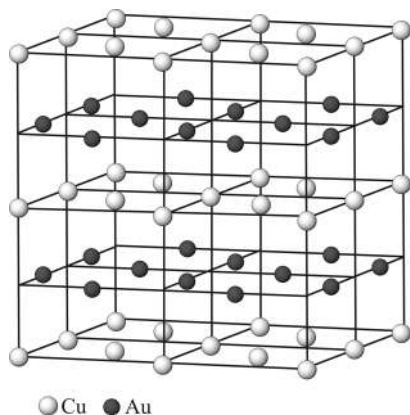


Рис. 7.5. Послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu

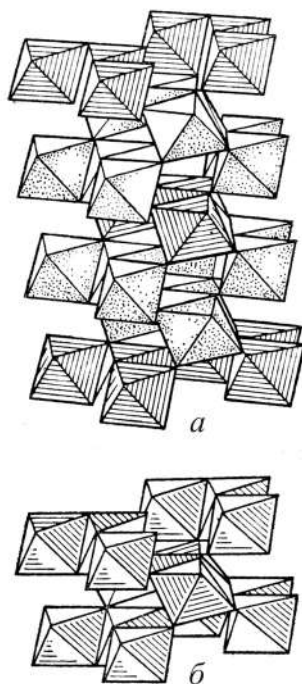


Рис. 7.6. Кристаллическая структура колумбита (а) и $\alpha\text{-PbO}_2$ (б)

которые возникают в результате вращательного либо крутильного разупорядочения отдельных молекул или радикалов. Давно известны (Дж. Бернал) явления вращения молекул при повышении температуры в органических кристаллах (парафинах, спиртах). Они сопровождаются структурным переходом с повышением симметрии.

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

К типу III (см. табл. 7.1) можно отнести также весьма своеобразный способ изменения структуры кристалла в результате упорядоченного распределения валентных электронов в соединениях атомов со смешанной валентностью. Характерный пример — магнетит $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ с кубической структурой обращенной шпинели. При повышенных температурах в октаэдрических позициях, занятых равными количествами двух- и трехвалентного железа, невозможно разделить валентные состояния Fe^{II} и Fe^{III} из-за быстрого электронного обмена между ними. Однако при температуре ниже 120 К октаэдрические позиции расщепляются на несколько типов, по которым атомы Fe^{II} и Fe^{III} распределяются порознь друг от друга: возникает полиморфное превращение, называемое *переходом Вервея*, в сверхструктуру низкой (триклинной?) симметрии.

Когда магнитное упорядочение приводит к изменению структуры, оно может с полным правом рассматриваться как причина полиморфного перехода. Так, при понижении температуры в CoO происходит антиферромагнитное упорядочение; при этом кубическая структура (тип NaCl) превращается в тетрагональную.

Переходы IV типа, при которых не изменяются структурный тип и число атомов в ячейке, а в результате незначительных подвижек атомов изменяется симметрия ячейки при малом изменении ее объема, можно назвать полиморфными переходами типа сдвига или смятия. Известный пример — переходы в кристаллах со структурой типа перовскита. На рис. 7.7 представлены формы элементарных ячеек четырех фаз титаната бария BaTiO_3 , стабильных при разных температурах. К таким превращениям приводит

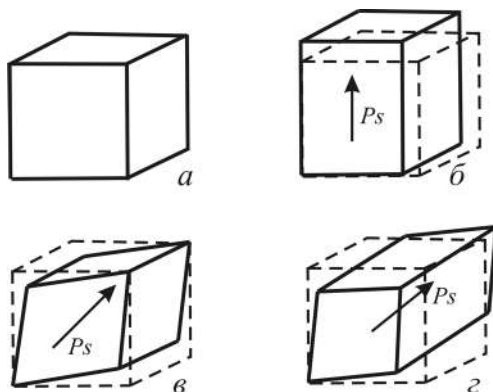


Рис. 7.7. Смятие кубической ячейки структурного типа перовскита (а) в направлениях электрической поляризации P_s , указанных стрелками (б, в, г)

небольшое смещение атомов Ti в направлениях, показанных стрелками. Так, при переходе от кубической к тетрагональной ячейке (120 °С) атомы Ti смещаются всего на 0,01 Å вдоль оси 4-го порядка. Отношение c/a в тетрагональной ячейке равно 1,01, а изменение объема составляет только 0,1%. В результате таких атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляри-

зация P_s , и поэтому многие соединения с некубической структурой перовскитового типа являются сегнетоэлектриками.

Особый V тип полиморфных превращений вообще не связан с изменением структуры двух модификаций, но сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки, объема и других свойств кристалла в точке перехода. Примером таких превращений является изоструктурное превращение Се под действием давления около 7 кбар со значительным (16%) скачкообразным уменьшением объема. Выше и ниже точки превращения структура одна и та же — ГЦК. Это превращение обусловлено электронным переходом $4f \rightarrow 5d$ ($\Delta E \approx 0,04$ эВ по спектроскопическим данным) в валентной оболочке Се и уменьшением радиуса последнего, которое стимулируется внешним давлением. Этот же переход наблюдается в Се при низкой температуре (–180 °С) и атмосферном давлении. Отсюда можно сделать вывод о характере изменения температуры перехода с ростом давления: при возрастании T растет и P перехода, т.е. $\partial P / \partial T > 0$. Подобного рода изоструктурные полиморфные переходы под давлением наблюдаются также для оксидов и халькогенидов редкоземельных металлов (EuO, SmS, SmSe). Изоструктурное превращение двух ГЦК-форм металлического цезия $Cs^{II} \rightarrow Cs^{III}$ при давлении около 40 кбар, сопровождающееся резким уменьшением параметра ячейки от 5,98 Å (Cs^{II}) до 5,80 Å (Cs^{III}), связывается с электронным переходом $6s \rightarrow 5d$ и уменьшением радиуса атома Cs.

Разными методами обнаружен скачок объема приблизительно на 10% при давлении около 500 кбар в гематите Fe_2O_3 . Струк-

тура типа корунда при этом сохраняется. Такое изоструктурное фазовое превращение можно объяснить с позиций теории кристаллического поля переходом Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (см. разд. 3.3). Низкоспиновое состояние оказывается более стабильным, когда расщепление d -уровней в кристаллическом поле Δ (см. рис. 3.5) становится под действием давления больше, чем энергия спаривания электронов π . В точке перехода $\Delta = \pi$. Уменьшение объема связано с тем, что ионный радиус Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии много меньше, чем в высокоспиновом: 0,55 и 0,78 Å соответственно (см. рис. 4.2. и Приложение 1.8). Изоструктурный переход той же природы обнаружен и для гауерита MnS_2 .

В боратах (α - β - RbB_3O_5 , α - β - KB_5O_8 , α - β - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) обнаружен (Бубнова, Филатов, 1997) редкий тип так называемого «исосимметричного» полиморфного перехода, который проявляется в связи с вязкостью боратов и их способностью претерпевать топологические трансформации каркасов с большим скачком параметров решетки (два из трех параметров ромбической ячейки изменяются в полтора раза).

7.3. Изменение симметрии при изменении температуры и давления. Координационные правила полиморфизма

Правилом, из которого, правда, имеется довольно много исключений, можно считать повышение симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций (табл. 7.2). Причины такого повышения весьма различны со структурной точки зрения, хотя почти всегда оно сопровождается возрастанием объема при нагревании кристалла, т.е. термическим расширением. Наиболее эффективный способ увеличения объема состоит в уменьшении КЧ. Примеры полиморфных переходов с уменьшением КЧ многочисленны: α - CsCl (8:8) \rightarrow β - CsCl (6:6), α - GeO_2 (6:3) \rightarrow β - GeO_2 (4:2), α - BaCl_2 (9:4,5) \rightarrow β - BaCl_2 (8:4), арагонит (9:4) \rightarrow кальцит CaCO_3 (6:3). В последнем примере в скобках даны КЧ кальция и кислорода, КЧ углерода не изменяется (3). Многие металлы при повышении температуры испытывают переход от ГЦК- и ГПУ-структур (12) к ОЦК-структуре (8).

Тенденция к уменьшению КЧ имеет довольно много исключений. Например, высокотемпературная ($>2700^\circ\text{C}$) кубическая модификация ZrO_2 имеет флюоритовую структуру (8:4), а низкотемпературная (бадделиит) — моноклинную (7:3;4). Таким об-

Таблица 7.2

Примеры повышения симметрии с повышением T

Вещество	Симметрия модификации		
	α	β	γ
Cu_2S	ромб. (халькозин)	гекс. (высокий халькозин)	куб. (высокий дигенит)
Ag_2S	ромб. (акантит)	куб. (аргентит)	куб.
FeS_2	ромб. (марказит)	куб. (пирит)	
HgS	триг. (киноварь)	куб. (метациннабарит)	
AgBiS_2	ромб. (матильдит)	куб.	
AgI	гекс. (йодаргирит)	куб.	куб.
PbF_2	ромб.	куб.	
BaCl_2	ромб.	куб.	
LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$)	ромб.	гекс.	
TiO_2	ромб. (брукит)	тетр. (анатаз)	тетр. (рутил)
ZrO_2	мон. (бадделейт)	тетр.	куб.
Fe_2O_3	гекс. (гематит)	куб.	
SiO_2	ромб. (α -тридимит)	гекс. (β -тридимит)	
SiO_2	тетр. (α -кристобалит)	куб. (β -кристобалит)	
GeO_2	тетр.	гекс.	
Bi_2O_3	мон. (бисмит)	куб. (силленит)	
K_2SO_4	ромб.	гекс.	
CaCO_3	ромб. (арагонит)	триг. (кальцит)	
NH_4NO_3	ромб.	тетр.	куб.
KNO_3	ромб.	триг.	

разом, повышение симметрии с ростом T — более общее явление, чем уменьшение КЧ (табл. 7.2). Это можно понять как стремление кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, по возможности более равномерно между отдельными связями.

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

Среди других структурных изменений при повышении температуры, сопровождающихся повышением симметрии, пово-

рот групп атомов (α - β -кварц, α - β -тридимит, α - β -кристобалит), вращение радикалов (NH_4NO_3), неупорядоченное распределение атомов в общих позициях структуры (матильдит (Ag, Bi) S_2) в высокотемпературных модификациях. Вообще, как мы подчеркивали выше, различные процессы упорядочения обычно ведут к потере некоторых элементов симметрии в структуре и, следовательно, к ее понижению даже тогда, когда сингония не меняется (переход КПУ—ОЦК в сплаве CuZn 1 : 1).

В противоположность случаю повышения температуры увеличение давления сопровождается уменьшением объема кристалла. При достаточно высоком давлении сжатие кристалла приводит, как правило, к более высокой координации в первой и последующих координационных сферах. Примеры увеличения первого КЧ в полиморфных превращениях, происходящих при высоких давлениях, даны в табл. 7.3.

Кажущееся противоречие фактам, приведенным в этой таблице, представляет увеличение под действием давления поля стабильности киновари HgS (2 : 2) относительно метациннабарита (4 : 4) или аналогичный переход при 7 кбар HgSe из структуры типа сфалерита в структуру киновари. Это тот случай, когда первое КЧ оказывается не вполне адекватной характеристикой структуры. Дело в том, что в структуре киновари (рис. 7.8), которую можно рассматривать как построенную из параллельных оси c спиральных атомных цепочек, два расстояния Hg—S в спиральных по 2,39 Å, однако имеются еще две пары довольно близких соседей: 3,10×2 и 3,30×2. Таким образом, координационное окружение в киновари можно описать как сильно искаженный (сжатый по одной из осей 4-го порядка) октаэдр, и поэтому структура киновари на 6% более плотная, чем метациннабарита с тетраэдрической координацией (2,53 Å×4). Становится понятным, почему при 344 °С киноварь превращается в метациннабарит с неожиданным на первый взгляд увеличением КЧ.

Более правильной, чем КЧ, характеристикой относительной плотности структуры являются упаковочные коэффициенты, которые определяют долю занятого атомами кристаллического

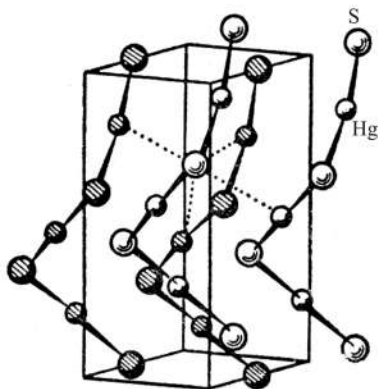


Рис. 7.8. Структура киновари HgS

Таблица 7.3

Примеры влияния давления на структуры ряда полиморфных модификаций

Вещество	Давление перехода, кбар	Структура низкого давления (КЧ)	Структура высокого давления (КЧ)
C	75	графит (3)	алмаз (4)
P	100	мышьяк (3)	простая кубическая (6)
Sn	120	белое олово (6)	ОЦК (8)
Ge	120	алмаз (4)	белое олово (6)
Ba	58	ОЦК (8)	ГЦК (12)
ZnO	100	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
InSb	30	сфалерит (4:4)	белое олово (6:6)
CdS	20	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
ZnS	245	сфалерит (4:4)	NaCl (6:6)
RbI	4	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
KCl	20	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
RbF	35	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
NaCl	300	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
SiO ₂	90	кварц (4:2)	рутил (стишовит) (6:3)
AlAsO ₄	90	кварц (4:2)	рутил (6:3)
TiO ₂	≈ 300	рутил (6:3)	иск. флюорит (8:4)

пространства. Эту долю легко найти, если атомы имеют одинаковый размер и форму (металлы, ковалентные кристаллы простых веществ и т.п.). Тогда отношение объема сферических атомов к полному объему ячейки есть коэффициент компактности структуры γ , равный 0,74 для плотнейших шаровых упаковок (КЧ = 12), 0,68 для ОЦК-структуры (8), 0,52 для простой кубической (6), 0,34 для структуры типа алмаза (4).

Затруднения возникают для кристаллов, состоящих из атомов разных сортов. Например, для структуры типа CsCl (8:8) $\gamma = 0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и 0,73 — при максимально допустимом их различии. Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых размерах атомов разного сорта $\gamma = 0,52$, то для максимально возможного из геометрических соображений различия размеров $\gamma = 0,79$. По этой причине был введен (Лиу, 1981) более объективный критерий компактности гетероатомной структуры, так называемый **индекс упаковки** α : $V = \alpha R^3$, где V — мольный объем, см³/моль, R — ближайшее расстояние катион—анион, Å. (В отличие от γ , чем больше значение α , тем меньше плотность упаковки.) Индекс упаковки α является не только функцией КЧ, но в общем случае также функцией отношения периодов вдоль кристаллографических осей, угла между осями и координат атомов в структуре (например, кислородного позиционного параметра для таких кубических структур, как структура шпинели или граната); α изменяется от 0,43 для наиболее плотно упакованных металлов с кубической гранецентрированной или

гексагональной плотной упаковке до 17,16 для гораздо более рыхлой молекулярной структуры «сухого льда» CO_2 .

Однако сравнение между различными типами соединений с помощью индекса упаковки затруднительно. Например, α для алмаза составляет 0,926, а для близкородственной ему структуры сфалерита — 1,854. По

этой причине более удобно использовать *средний атомный индекс упаковки* $\bar{\alpha}$ (Урусов, Пушаровский, 1984): $\frac{V}{m} = \bar{\alpha} R^3$ (m — число

атомов в формуле соединения). Тогда $\bar{\alpha} = 0,93$ для алмаза и сфалерита. Подобным образом устраняется слишком большое различие в индексах упаковки между структурами типа NaCl и флюорита CaF_2 : если α для них равняется 1,204 и 1,654 соответственно, то $\bar{\alpha}$ составляет 0,602 и 0,618, что указывает на их близость в отношении эффективности укладки

атомов в соответствии с близостью средних значений КЧ (6 и 5,3). На рис. 7.9 показан ход $\bar{\alpha}$ (угол наклона прямых) для некоторых обычных структурных типов.

Знание индекса упаковки $\bar{\alpha}$ позволяет правильно расположить структуры в некотором морфотропном ряду соединений и использовать его для анализа «автоморфотропии» — полиморфизма. Например, для MX_2 можно построить морфотропный ряд, изображенный на рис. 7.10.

Повышение давления приводит к структурному переходу справа налево. Например, SiO_2 при высоких давлениях экспериментально получен в структурах рутила TiO_2 (стишовит) и $\alpha\text{-PbO}_2$. Следующей, и гораздо более трудной экспериментальной задачей стало получение SiO_2 в структуре типа пирита при сверхвысоких давлениях. В последние годы такие эксперименты были проведены и при давлениях, близких к 1 Мбар (1 млн атм), была получена модификация SiO_2 , структуру которой можно представить

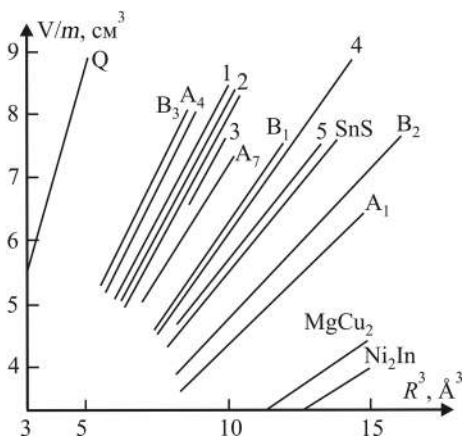


Рис. 7.9. Средний атомный индекс упаковки — угол наклона прямых в координатах $V/m-R^3$. A_1 — беспараметрические структуры с гранецентрированной кубической ячейкой; A_4 — алмаз; A_7 — мышьяк; B_1 — NaCl ; B_2 — CsCl ; B_3 — сфалерит; 1 — рутилоподобные структуры; 2 — $\alpha\text{-PbO}_2$; 3 — бадделит; 4 — флюорит; 5 — коттунит; Q — кварц

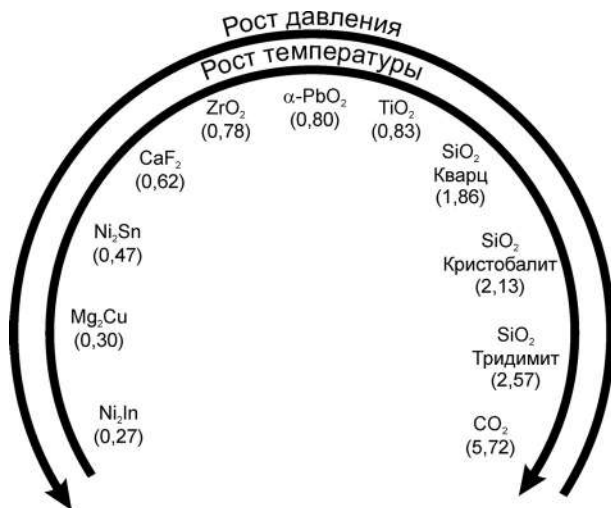


Рис. 7.10. Морфотропный ряд структурных типов MX_2 .
В скобках указаны средние атомные индексы упаковки

как промежуточную между структурой флюорита (см. рис. 1.6) и пирита (см. рис. 1.14).

Наоборот, повышение температуры стимулирует то структурное превращение, которое предсказывается направлением слева направо в таком ряду. Например, GeO_2 при обычной температуре имеет структуру типа рутила и при высоких температурах переходит к структуре кварца, затем — кристобалита и т.д.

Анализ свойств атома в кристалле (см. гл. 4) показал, что анионы обладают большей сжимаемостью (и термическим расширением), чем катионы. Значит, можно предположить, что повышение давления увеличивает отношение r_+/r_- , а рост температуры уменьшает его для данного вещества. Достижение некоторого критического значения этого отношения в соответствии с правилами Магнуса—Гольдшмидта приводит к автоморфотропному переходу, т.е. изменение термодинамических условий как бы передвигает кристалл с одного места на другое в морфотропном ряду.

Подобные рассуждения полезны главным образом из-за своей наглядности, но они не имеют общего характера. Во многих случаях причины изменения плотности упаковки атомов в кристалле можно понять только после детального анализа исходной и конечной структур. Рассмотрим в качестве примера важный для глубин мантии Земли переход при высоких давлениях порядка 100 кбар форстерита Mg_2SiO_4 от структуры оливнинового типа (см.

рис. 5.6) к структуре типа шпинели (см. рис. 3.6). Несмотря на значительное уменьшение объема (~9%), первые КЧ не изменяются: магний занимает октаэдрические, а кремний — тетраэдрические позиции как в оливине $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, так и в шпинельной модификации — рингвудите $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (существует еще промежуточная искаженная шпинелеподобная модификация $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$). Однако вторые (катионные) координационные сферы различны. В оливине атомы Si располагаются в центре тригональных призм, образованных шестью атомами Mg. Вокруг призмы находится еще 3 атома Mg, таким образом, КЧ Si относительно Mg равно 9. В структуре шпинели атомы Si занимают центры усеченных тетраэдров из 12 атомов Mg, т.е. переход оливин \rightarrow шпинель связан с увеличением второго КЧ Si от 9 до 12.

Еще более характерно изменение взаимной координации одноименных атомов. Так, в оливине среднее КЧ Mg по другим атомам Mg (двух сортов — Mg1 и Mg2) равно 3 (вокруг Mg1 располагаются 2Mg1 и 2Mg2, а вокруг Mg2 — 2Mg1), а в рингвудите — 6. Следовательно, рассматриваемый переход сопровождается значительным увеличением КЧ в катионной подрешетке. Именно более плотная катионная упаковка и является основной причиной повышения плотности γ -модификации.

Хотя при изменении температуры и давления КЧ изменяются в противоположных направлениях, тенденции в изменении симметрии одинаковы. Действительно, как при повышении температуры, так и при увеличении давления полиморфные превращения обычно идут в сторону образования кристаллических модификаций более высокой симметрии. Например, ромбический Ва-перовскит BaTiO_3 как при $T > 120^\circ\text{C}$, так и при $P > 34$ кбар переходит в кубическую модификацию, моноклинный бадделит ZrO_2 как при повышении T , так и с ростом P превращается сначала в тетрагональную, а затем в кубическую флюоритовые модификации.

Обширные экспериментальные исследования превращений низкосимметричных минеральных фаз земной коры (ромбических оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов и амфиболов, моноклинных и триклинных полевых шпатов) показали, что в условиях верхней мантии и переходного слоя они превращаются в более симметричные и более плотно упакованные кубические шпинели, гранаты, периклаз, гексагональные структуры ильменита и корунда, тетрагональный стишовит. Эти наблюдения позволили подойти (Доливо-Добровольский, 1984; Юшкин, 1984) к выделению групп кристаллических оболочек в зависимости от повышения симметрии от поверхности в недра

Земли: гранито-метаморфический слой коры с преобладанием полевых шпатов — «*триклинная оболочка*», гранулит-базальтовый слой с клинопироксенами в качестве главных минеральных фаз — «*моноклинная оболочка*», верхняя мантия (оливины) — «*ромбическая оболочка*», переходный слой и нижняя мантия (силикатные шпинель, перовскит, периклаз MgO) — «*кубическая оболочка*». Твердое ядро — металлический Fe-Ni -сплав с ГЦК-упаковкой.

Известно, что среди минералов (около 4000 минеральных видов) значительно больше половины видов встречается только в самой поверхностной и самой тонкой оболочке Земли — земной коре. Неоднократно, начиная с 1860 г., проводившийся симметричный статистический анализ минералов (Шафрановский, 1982, 1983; Урусов, 2003) показывает, что на долю моноклинных и триклинных видов приходится около 40%, а вместе с ромбическими — больше 60%. Это подтверждает вывод о том, что при обычных температурах и давлениях резко преобладают кристаллические постройки низкой и средней категорий симметрии, которые переходят в вещество более высокой симметрии при погружении в земные недра.

7.4. Термодинамические основы теории полиморфизма

Очевидно, наиболее устойчивой при данных термодинамических условиях является та полиморфная модификация вещества, которая обладает минимальной свободной энергией Гиббса. При некоторых других условиях две полиморфные модификации оказываются в равновесии друг с другом, если их свободные энергии равны:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P). \quad (7.1)$$

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

$$F_1(T) = F_2(T); \\ E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2, \text{ или } \Delta E - T\Delta S = 0, \quad (7.2)$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия кристалла. При абсолютном нуле устойчива полиморфная форма с наименьшей внутренней энергией. При повышении температуры модификация с более высокой энтропией может сделаться более ста-

бильной. Это произойдет при температуре перехода T_{tr} , когда $\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr}(S_2 - S_1) = T_{tr}\Delta S$. Отсюда следует, что для всех превращений, которые совершаются при росте T , ΔS и ΔE имеют положительные значения. Другими словами, в соответствии с принципом Лешателье фазовые превращения при повышении температуры должны сопровождаться поглощением тепла. Это означает, что структурная перестройка проходит таким образом, чтобы новообразованная структура допускала тепловые колебания атомов с большей энергией при меньшем напряжении связей. Это осуществляется при увеличении объема кристалла и часто сопровождается уменьшением КЧ. Типичный пример дает CsCl (8:8), который при нагревании до 450 °С переходит в структуру типа NaCl (6:6) с увеличением объема на 8,85 см³/моль (~17%), возрастанием энтропии на 1,06±0,04 энтропийной единицы и поглощением тепла около 700 кал/моль.

При высоком давлении равенство свободных энергий полиморфных модификаций представляется в виде

$$\Delta E_{tr} - T_{tr}\Delta S_{tr} + P_{tr}\Delta V_{tr} = 0. \quad (7.3)$$

Эти превращения всегда связаны с уменьшением объема фазы высокого давления ($\Delta V_{tr} < 0$). Оно должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) снижением энтропии. Сжатие приводит, как мы видели в предыдущем разделе, к более высокой координации в первой или более далеких координационных сферах. Понижение энтропии связано с уменьшением объема (сокращением свободы колебаний атомов) и частично с повышением степени упорядоченности структуры.

7.5. Политипизм

Политипизм (политипию) можно определить как способность одного и того же вещества кристаллизоваться в нескольких слоистых структурных модификациях, которые различаются только порядком чередования или поворотом одинаковых слоев. Размеры элементарных ячеек в плоскости слоя одинаковы для всех политипных модификаций. Период повторяемости в направлении, перпендикулярном слоям, зависит от последовательности наложения слоев, но всегда в целое число раз больше толщины одного слоя.

Это явление было открыто Г. Баумгауэром в 1912 г. при изучении карбида кремния SiC. Сейчас для данного вещества известны многие десятки политипных модификаций, в которых гексагональная элементарная ячейка имеет параметр $a = 3,078 \text{ \AA}$,

тогда как переменный параметр c всегда кратен одной и той же величине $2,518 \text{ \AA}$ — толщине элементарного слоя. Высота элементарных ячеек различных политипов SiC изменяется от $c \approx 5 \text{ \AA}$ у двухслойного политипа $2H$ до $c \approx 1500 \text{ \AA}$ у 594-слойного ромбоэдрического политипа $594R$. Наиболее же обычна шестислойная гексагональная модификация $6H$.

Политипизм иногда рассматривают как особый одномерный полиморфизм. Но помимо этого не очень существенного структурного отличия от полиморфизма политипизм имеет и свои физико-химические особенности. В противоположность полиморфным модификациям, которые обладают своими полями устойчивости и образуются при разных T и P , для политипов пока невозможно точно указать границы их существования. Кроме того, обычно одновременно кристаллизуется смесь нескольких политипов, которые могут образовывать сращения друг с другом даже в одном монокристалле. Более того, в отличие от полиморфных модификаций политипы имеют почти точно совпадающие физические свойства. Так, плотность всех политипов SiC составляет $3,217 \text{ г/см}^3$, а показатели преломления N_g и N_e колеблются от 2,6467 до 2,6487 и от 2,6889 до 2,6930 соответственно. Поскольку плотность всех политипов одинакова, то, вероятно, давление не может обуславливать их переходы друг в друга. В разности энергий Гиббса (7.3) двух политипных модификаций вклад $P\Delta V$ исчезает из-за одинакового объема обеих фаз ($\Delta V \approx 0$).

По отношению к другому фактору равновесия (температуре) нельзя сделать столь же определенного заключения, поскольку энтропии разных политипов все же несколько различаются. Максимальной энтропией и наименьшей свободной энергией при данной T должна характеризоваться наиболее разупорядоченная структура, конфигурационная энтропия которой $S \approx kN \ln 2$, где k — постоянная Больцмана, N — общее число слоев в структуре. С этой точки зрения существование упорядоченных политипов вообще представляется аномальным. Пока нет единого объяснения этого феномена. Можно предположить, что существует некоторое небольшое различие внутренних энергий разных политипов. Но с этих позиций трудно понять образование политипов с большим периодом c , особенно для таких существенно ковалентных кристаллов, как SiC, в которых дальнедействующие электростатические силы очень слабы. Как структура воспроизводит себя, повторяя чередование слоев с большой точностью после длинного и как будто случайного их набора? Возможно, что более реальна та гипотеза образования политипов, которая связывает их с механизмом роста кристалла на винтовых дисло-

кациях (Верма, 1957). В этом случае различные политипы вообще нельзя рассматривать как термодинамически стабильные фазы.

В связи с тем что структуры всех политипов слоистые, их удобно описывать с помощью теории плотнейших упаковок. Например, две полиморфные модификации сульфида цинка ZnS (сфалерит и вюртцит, см. рис. 1.11) обычно описываются соответственно как кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки атомов серы, половина тетраэдрических пустот которых занята атомами Zn. Гексагональная структура вюртцита двухслойная: ...ABABAB..., а кубическая структура сфалерита — трехслойная: ...ABCABCABC... Соседние слои плотнейшей упаковки следуют друг за другом в направлении $[0001]$ в гексагональной элементарной ячейке и $[111]$ — в кубической.

Этим классическим способом удобно обозначать и различные политипы. Так, наиболее распространенный шестислойный политип будет выражаться повторяющейся последовательностью букв ...ABCACB... Этот политип, обычный для SiC и ZnS, обозначается также *символом Рамсделла* $6H$, где число указывает период повторяемости слоев вдоль оси c , а H — гексагональную ячейку. В тех же обозначениях символ $15R$ соответствует 15-слойному политипу с примитивной ромбоэдрической элементарной ячейкой. Структуры нескольких распространенных политипов ZnS (SiC) с этими обозначениями изображены на рис. 7.11.

Имеется много других обозначений тех же политипов (символы Хегга, последовательность интервалов по Отту, операторы Наборро—Франка и др.). Рассмотрим только более удобные

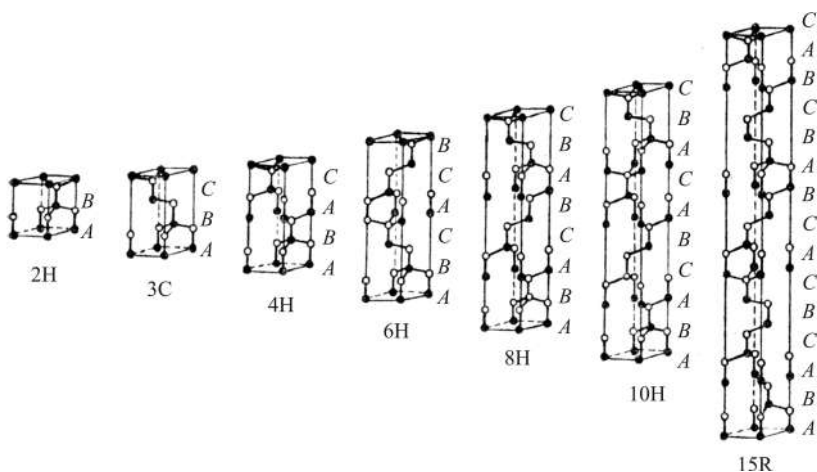




Рис. 7.11. Различные политипы ZnS (SiC)

и более широко известные числовые символы Г.С. Жданова и буквенные обозначения Л. Полинга. **Символ Жданова** состоит из пары чисел: первое обозначает число слоев, которые следуют

друг за другом в последовательности , а второе — число слоев, которые сменяют друг друга в обратной последовательности

. Например, классическая последовательность ...АВСВ...

будет в символах Жданова обозначаться цифрами 22. В **обозначениях Полинга** каждый слой характеризуется ориентировкой слоев, находящихся по обе стороны от него: κ и ε (см. гл. 5). Соотношения между различными обозначениями некоторых политипов приводятся в табл. 7.4.

Подстрочный индекс 3 в обозначениях Жданова и Полинга относится к ромбоэдрическим структурам политипов. Для длиннопериодических структур удобнее обозначения Рамсделла и Жданова. Иногда используют также степень «гексагональности» политипа h , имея в виду относительное количество (в процентах) слоев в структуре, находящихся в гексагональной ориентировке. Так, для кубической модификации 3С величина h равна 0, для гексагональной 2Н — 100, а для 6Н — 33, для 15R — 40 и т.д.

Таблица 7.4

Различные обозначения некоторых политипов

Символы Рамсделла	Классическая последовательность слоев	Символы Жданова	Обозначения Полинга
2Н	...AB...	11	(ε) ₂
4Н	...ABCV...	22	($\varepsilon\kappa$) ₂
6Н	...ABCACB...	33	($\varepsilon\kappa\kappa$) ₂
15R	...ABCBCACBACBCACB...	(23) ₃	($\varepsilon\kappa\kappa\kappa$) ₃
21R	...ABCACBACBACBACBACB...	(34) ₃	($\varepsilon\kappa\kappa\kappa\kappa$) ₃

Политипизм особенно характерен для кристаллов со слоистыми структурами (CdI₂, CdBr₂, PbI₂, NbSe₂, TaSe₂ и др.). Так, хорошо известен политипизм CdI₂ (см. рис. 3.21), имеющего более сотни различных политипов. Самая распространенная структурная модификация этого соединения — политип 4Н. Как и в случаях SiC и ZnS, для CdI₂ обычным является присутствие в кристалле в синтаксических сращениях нескольких политипов одновременно. Кроме того, часто встречаются кристаллы со статистической неупорядоченностью слоев, а полностью упорядоченные политипы с большими периодами c являются скорее исключениями.

Политипизм имеет много примеров и среди минералов с гексагональными (псевдогексагональными) структурами. Интересны с этой точки зрения политипы гексагональных Тi-шпинелей — хэбомитов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Ti})_4(\text{O}, \text{OH})_8$. Установлены следующие политипные модификации: $4H$, $5H$, $6H$, $15H$, $15R$, $18R$ и D . Символом D описывается полностью неупорядоченная в отношении упаковки кислородных слоев разновидность. Исходная структура $4H$ основана на 8-слойной плотнейшей упаковке атомов О (*гкккгккк*) вдоль оси L_6 , в отличие от шести слоев (по диагонали куба) в кубической благородной шпинели MgAl_2O_4 . Степень гексагональности h для политипа $4H$ равна 26, для $15R$ — 20% и т.д.

Изученные несколько политипов гексагонального тридимита представляют собой чередование «двухэтажных» слоев SiO_4 -тетраэдров тридимита и «трехэтажных» слоев кристобалита (см. рис. 7.3). Слоистая гексагональная структура графита (см. рис. 3.13, б) допускает существование в ней участков ромбоэдрической симметрии (трехслойной в отличие от двухслойной обычного графита). Наряду с обычной двуслойной гексагональной модификацией $2H$ молибденита MoS_2 (см. рис. 1.15, б) в природе встречается трехслойная ромбоэдрическая модификация $3R$.

Широко проявляется политипизм в структурах слоистых силикатов: слюд, хлоритов, глинистых минералов. Эти силикаты построены из различных сочетаний двумерных тетраэдрических и октаэдрических сеток (рис. 7.12). Первые состоят из сцепленных вершинами тетраэдров, в которых находятся атомы Si, Al, иногда Fe^{III} . Вторые построены из соединенных боковыми ребрами октаэдров, которые заселяются либо полностью (триоктаэдрические сетки), обычно одно- и двухвалентными атомами Mg, Fe^{II} , Zn, Li, либо на 2/3 (диооктаэдрические сетки) трех- и четырехвалентными атомами Al, Fe^{III} , Ti и др. Центры этих многогранников образуют гексагональный мотив. Различные способы сочленения сеток и их взаимной ориентировки практически эквивалентны результату поворота слоев на углы, кратные 60° (в большинстве случаев кратные 120°). На этом основана систематика политипов слоистых силикатов (Смит, Иодер, 1956; Радослович, 1959; Звягин, 1961, и др.). В ней обозначения политипов содержат

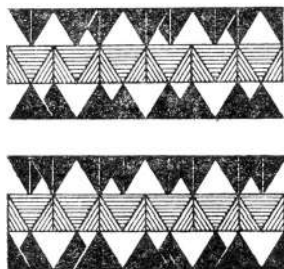


Рис. 7.12. Сочетание в слоистом силикате пиррофилите корундового слоя из октаэдров с двумя слоями из тетраэдров. Треть атомов О в среднем слое не связана с атомами Si в тетраэдрах

буквы и цифры: буквы Тк, М, Т, Н, О символизируют сингонию (триклинную, моноклинную, тригональную, гексагональную и орторомбическую), а цифры перед ними указывают период повторяемости слоев. Буквы имеют также подстрочные индексы 1 или 2, которые относятся к структурам с моноклинной осью a или b соответственно. Так, символ $2M_1$ обозначает политипную модификацию слюды с моноклинной симметрией, образованную поворотом слоев относительно исходного политипа $1M$ на 120° (или 240°), и моноклинной осью a . В природе наиболее часто встречаются модификации $1M$, $2M_1$ и $3T$ из шести возможных структур слюд: для мусковита характерна модификация $2M_1$, для биотита и флогопита — $1M$.

При структурно-химической трансформации слоистых минералов, происходящей под действием гидротермальных растворов, наследуется политипная модификация: в Mg-карбонатной среде по мусковиту $2M_1$ образуется флогопит $2M_1$, по мусковиту $1M$ — флогопит $1M$, по диккиту $2M_1$ — серпентин $2M_1$, по каолиниту $1Tk$ — серпентин $1M$ ($3T$) и т.п. (Франк-Каменецкий и др., 1983). Это означает, что изменение химического состава октаэдрических сеток не влечет за собой смещения (поворота) тетраэдрического слоя относительно октаэдрического.

Глава 8

ИЗОМОРФИЗМ

8.1. Определения и общие замечания

Изоморфизмом называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

Изоморфизм приводит к образованию **смешанных кристаллов**, состав которых в определенных пределах изменяется непрерывно и постепенно. У термина «смешанный кристалл» имеются еще два синонима, используемых чаще. Один из них — **изоморфная смесь** — встречается в основном в минералогической и геохимической литературе. Второй — **твердый раствор замещения** — широко употребляется в физической химии и физике твердого тела.

Содержание указанных терминов совпадает не полностью. Так, понятия «изоморфизм» и «изоморфная смесь» включают в себя и те сложные случаи замещения, когда бывает трудно указать, какие именно компоненты образуют смешанный кристалл. Кроме того, изоморфизм допускает как статическую, так и динамическую трактовку. Изоморфизм с точки зрения динамики заключается в описании распределения изоморфной примеси между фазами в различных процессах кристаллизации.

От изоморфизма следует отличать изоструктурность, которой отвечает отсутствие изоморфных замещений, несмотря на одинаковые кристаллические структуры. Уже известный нам пример изоструктурности дают три минерала со структурой хлористого натрия — галит NaCl , периклаз MgO , галенит PbS . В отличие от этого галит и сильвин KCl и изоструктурны, и изоморфны при вполне определенных условиях (см. ниже).

8.2. Исторические сведения

К началу XIX в. в кристаллографической науке торжествовала концепция Р.Ж. Аюи, основное положение которой предписывало каждому кристаллическому веществу свой-

ственную лишь ему «интегрирующую молекулу» (т.е. структуру). Основным противником этой крайней точки зрения в теории был другой французский ученый, К.-Л. Бертолле, обращавший внимание на известные минералогам XVIII в. факты непостоянства состава кристаллов и совпадения их форм при разных составах. Но этот спор, в котором победителем, как казалось современникам, стал Аюи, не мог быть решен окончательно до тех пор, пока на помощь теоретическому умозрению и эмпирическому наблюдению минералога не пришла лабораторная практика химика.

Опыты по кристаллизации дали к началу XIX в. тот необходимый фактический материал, который привел к открытию изоморфизма. На точную экспериментальную основу эти опыты были впервые поставлены французским химиком Н. Лебланом (1742–1806) и петербургским академиком Т. Ловицем (1757–1804). Большая часть их



Рис. 8.1. Э. Митчерлих (1794–1863)

достижений оказалась надолго забытой, и только в XIX в. они смогли получить достойную оценку. Однако ни Леблану («великому неудачнику», как его назвал В.И. Вернадский), ни его ближайшим последователям не удалось сделать открытия изоморфизма из-за влияния идей Аюи. Только немецкому химику Э. Митчерлиху (рис. 8.1) удалось, наконец, избавиться от гипноза этих идей, когда в 1819 г. он пришел к выводу, что изоморфны те тела, которые: 1) при аналогичном химическом составе имеют подобную кристалличе-

скую форму и 2) способны образовать смешанные кристаллы в произвольных, непостоянных отношениях. От первой части этого вывода происходит и название «изоморфизм», которое было дано Митчерлихом открытому им явлению в 1821 г.

Экспериментальной основой для открытия изоморфизма были многочисленные опыты Митчерлиха над сокристаллизацией мышьяковокислых и фосфорнокислых солей калия и аммония и ряда других солей. Митчерлих имел дело только с изовалентным

изоморфизмом, например замещениями типа $K^+ - NH_4^+$, $Ba^{2+} - Sr^{2+}$, $Fe^{2+} - Co^{2+}$ и т.д. Но уже через несколько лет (1826) догадка И. Гесселя о том, что единственный известный тогда полевой шпат (лабрадор) представляет собой изоморфную смесь двух полевых шпатов состава $NaAlSi_3O_8$ (альбит) и $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит), могла бы привести к обнаружению гетеровалентного изоморфизма: $Na^+Si^{4+} - Ca^{2+}Al^{3+}$. Однако эта работа, как и многие другие исследования ученого, оставалась неизвестной вплоть до конца XIX в. Верные соображения о широкой распространенности изо- и гетеровалентных замещений содержались и в магистерской студенческой диссертации Д.И. Менделеева (1855–1856), для которого его обширные знания об изоморфизме послужили одной из отправных точек для последующего открытия Периодического закона химических элементов (1869).

Окончательное становление представлений о гетеровалентных изоморфных замещениях связано с именем австрийского минералога Г. Чермака, который в 1865–1871 гг. объяснил сложный и переменный состав таких порообразующих минералов, как плагиоклазы, пироксены и амфиболы, взаимными замещениями не отдельных атомов, а атомных пар ($Na^+Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}Al^{3+}$, $Mg^{2+}Si^{4+} \leftrightarrow 2Al^{3+}$, $Fe^{2+}Ti^{4+} \leftrightarrow 2Fe^{3+}$ и т.п.) с общей суммарной валентностью.

И.В. Ретгерс установил (1889) пропорциональность между удельным весом (удельным объемом) и составом (*правило Ретгерса*). Он пришел к следующему общему положению: два вещества только тогда действительно изоморфны, когда физические свойства смешанных кристаллов являются непрерывными (обычно линейными) функциями их химического состава (рис. 8.2, а).

Случаи, когда вместо непрерывной зависимости удельного объема от состава наблюдаются два отрезка, примыкающих к чистым компонентам и смещенных относительно друг друга (рис. 8.2, б), Ретгерс назвал *изодиморфизмом*. Очевидно, здесь образуется не один, а два ряда смешанных кристаллов, каждый со своей кристаллической формой. Изодиморфизм возникает, когда чистые компоненты обладают разной кристаллической структурой.

П. Грот в 90-х гг. XIX в. указывал на то, что сходство или различие объемов, занимаемых атомами, есть главное свойство,

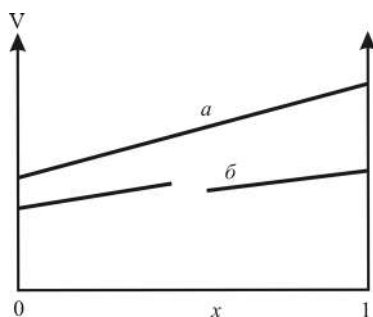


Рис. 8.2. Иллюстрация к правилу Ретгерса: а — изоморфизм; б — изодиморфизм

допускающее или запрещающее взаимное замещение. Он привел такое сравнение: при постройке здания можно заменить кирпичи камнями совсем других физических и химических свойств, но только при условии, что по форме и по величине эти камни будут сравнимы с основными кирпичами. Почти на столетия раньше созвучные идеи были высказаны Д.И. Менделеевым в его работе об удельных объемах твердых тел.

Попытки объединить те химические элементы, которые чаще других образуют друг с другом изоморфные смеси, в группы или ряды были начаты еще Митчерлихом. Т. Грэм и Ф. Отто, по-видимому, впервые в 1847 г. разбили химические элементы, преимущественно изовалентные, на 11 групп по признаку их изоморфизма в простых телах и соединениях. Д.И. Менделеев подверг критическому пересмотру таблицу Грэма, собрав вместе более сходные элементы. А.Е. Арцруни (1893) распределил элементы по 10 изоморфным рядам, пытаясь соблюдать признак изовалентности, однако, с точки зрения современного исследователя, некоторые его ряды необоснованно расширены. Чисто историческое значение имеют теперь и 18 изоморфных рядов В.И. Вернадского (1909). Однако в той же работе Вернадский выдвинул идею о подвижности границ внутри ряда в зависимости от термодинамических условий: «изоморфные ряды перемещаются и изменяются под влиянием температуры и давления». Он едва ли не первый из минералогов обратил внимание на важность изучения явлений распада изоморфных смесей, несомненно, под влиянием успехов физической химии в изучении кристаллического состояния. Я.Г. Вант-Гофф в 1890 г. ввел представление о твердых растворах, а В. Розебом, В. Нернст и др. создали учение о фазовых равновесиях. Н.С. Курнаков и С.Ф. Жемчужный в 1907 г. с помощью физико-химического анализа изучили область распада твердых растворов в системе NaCl-KCl и положили начало учению об устойчивости изоморфных смесей.

8.3. Классификация изоморфизма

Различают два типа изоморфизма: *изовалентный* и *гетеровалентный*. В изовалентном изоморфизме выделяют два подтипа: 1) собственно изоморфизм, если компоненты смеси изоструктурны; 2) изодиморфизм, если компоненты обладают различными структурами.

Гораздо сложнее и разветвленное классификация гетеровалентного изоморфизма. Всю совокупность гетеровалентных

замещений можно разбить на два основных подтипа: 1) без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке (собственно гетеровалентный изоморфизм); 2) с изменением числа атомов (гетеровалентный изодиморфизм). Оба этих подтипа объединяются обязательным условием баланса (или компенсации) валентностей при изоморфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет выделить виды и разновидности гетеровалентного изоморфизма. Так, замещения с сохранением числа атомов подразделяются на три вида: а) сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (например, $\text{ZnS}-\text{GaAs}$, $\text{K}_2\text{BeF}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{KNbO}_3-\text{KMgF}_3$); б) замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (например, $2\text{SnO}_2-\text{FeNbO}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$, $2\text{PbS}-\text{AgBiS}_2$, $2\text{ZnS}-\text{CuFeS}_2$); в) замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных положениях с одинаковой суммарной валентностью (например, ряд плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксены $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$).

Замещения с изменением числа атомов в ячейке распадаются на два основных вида: а) *с вычитанием* (образованием вакансий); б) *с внедрением* (заселением интерстиций) — «с заполнением пространства», по В.М. Гольдшмидту.

Такие изоморфные замещения с вычитанием, как $2\text{Li}^+ \leftarrow \text{Mg}^{2+} + \square_{\text{Li}}$ ($\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$), $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Al}^{3+} + \square_{\text{Mg}}$ (в биотите), $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Sc}^{3+} + \square_{\text{Fe}}$ (в вольфрамите), приводят к образованию вакантных позиций \square_i в кристаллической структуре, что удовлетворяет требованиям электронейтральности кристалла. Классическим представителем изоморфных замещений с внедрением (заполнением пространства) является флюорит CaF_2 с редкоземельными элементами (и иттрием), в котором замещение идет по следующей схеме: $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Y}^{3+} + [\text{F}^-]$, где $[\text{F}^-]$ обозначает внедренный в соседнее кубическое междоузлие ион $[\text{F}^-]$ ¹. Знание способов и механизмов кристаллохимической компенсации при гетеровалентном изоморфизме играет большую роль в управляемом синтезе необходимых для современной техники монокристаллов с примесями.

Следует подчеркнуть, что нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее это две стороны

¹ Напомним, что в структуре типа флюорита (см. рис. 6.6, а) кристаллическое пространство выполнено кубическими КП только наполовину.

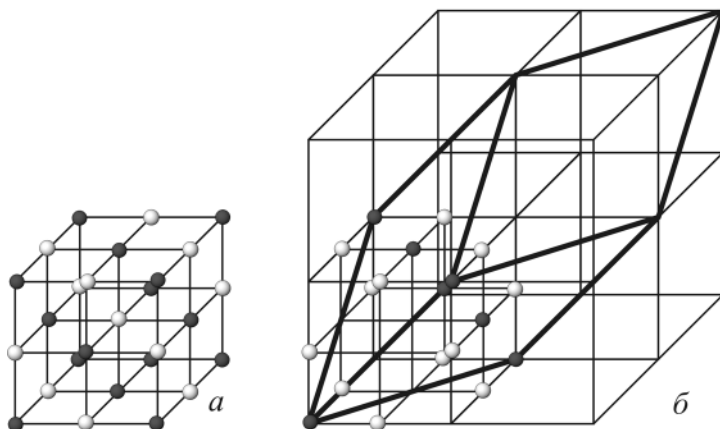


Рис. 8.3. Связь между элементарными ячейками LiCl (а) и MgCl_2 (б). В последней свободен каждый второй катионный слой (черные шарики) в направлении тройной оси элементарного ромбоэдра. При образовании твердого раствора замещения он заполняется ионами Li^+ при одновременном замещении $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+$ в основном катионном слое

одного и того же процесса. Действительно, замещение $\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Li}^+$ в области системы $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$, богатой MgCl_2 , осуществляется, вероятно, за счет внедрения дополнительного атома Li (компенсатора) в свободную октаэдрическую пустоту ромбоэдрической ячейки MgCl_2 (рис. 8.3). Очевидное родство между структурами LiCl (тип NaCl, рис. 8.3, а) и MgCl_2 (тип CdCl_2 , рис. 8.3, б) обуславливает реализацию непрерывных замещений в системах $\text{LiCl}-\text{MeCl}_2$ (Me — Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Co).

Подобным образом замещение $2\text{Al}^{3+} \leftarrow 3\text{Mg}^{2+}$ в мусковите есть замещение с заполнением пространства в отличие от замещения с вычитанием $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Al}^{3+}$ в биотите. Своеобразным видом замещений с внедрением компенсаторов валентности в крупные пустоты некоторых каркасных, кольцевых и слоистых структур, главным образом силикатов и алюмосиликатов, являются замещения типа $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ в кварце, $\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Na}^+$ (или $\text{Li}^+ + \text{Cs}^+$) в берилле, $\text{Ca}^{2+} \leftarrow 2\text{Na}^+$ в катаплеите и цеолитах и т.п.

Гетеровалентные замещения с сохранением числа атомов в структуре часто бывают собственно изоморфными, т.е. компоненты смеси либо изоструктурны, либо принадлежат к родственным структурным типам. Примерами полной изоструктурности компонентов являются замещения в системах циркон ZrSiO_4 —ксенотим YPO_4 , сфалерит ZnS —GaAs (сопряженный катион-анионный изоморфизм).

Примерами второго рода служат системы $3\text{SnO}_2\text{—FeNb}_2\text{O}_6$, 2ZnS—CuGaS_2 . При обычных условиях Nb—тапиолит FeNb_2O_6 имеет полирутиловую структуру (см. рис. 7.6) с утроенным параметром c , которая при высоких температурах (выше 1300°C) переходит в структуру типа рутила TiO_2 — касситерита SnO_2 (очевидно, с неупорядоченным расположением атомов Fe^{3+} и Nb^{5+} в одних и тех же рутиловых октаэдрах). Галлит CuGaS_2 имеет тетрагональную структуру халькопирита, которая, будучи родственной кубической структуре сфалерита (см. рис. 1.11, *a*), отличается от нее лишь упорядоченным распределением тетраэдров меди и галлия. Нетрудно видеть, что в этих примерах структура одного из компонентов смеси является производной от структуры другого (см. разд. 6.3).

В отличие от замещений с сохранением числа атомов гетеровалентный изоморфизм с изменением числа атомов практически всегда относится к изодиморфизму. Редкие исключения из этого правила связаны с теми случаями, которые можно рассматривать как промежуточные между изо- и гетеровалентным изоморфизмом (например, непрерывные замещения анионов $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в канкрините $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3, \text{SO}_4)(\text{OH})_2$. Однако твердые растворы в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SO}_4$ — типичный случай изодиморфизма. Другой пример «изоструктурности» компонентов гетеровалентной смеси дают непрерывные анионные замещения в системе KCl—KBH_4 , обусловленные, вероятно, вращением и псевдосферической формой комплексного аниона BH_4^- .

Кроме тех взаимных замещений между отдельными атомами и их изолированными группами, которые были рассмотрены выше, иногда выделяют и более сложные случаи **«аномального» изоморфизма** (Никитин, 1944; Франк-Каменецкий, 1969, 1971). Они относятся к замещениям между протяженными в одном (**смешанноцепность**), в двух (**смешаннослойность**) и в трех (**смешанноблочность**) измерениях структурными элементами. Особенно распространены такие замещения в цепочечных структурах биопириболов (смешанноцепность), слоистых силикатах (смешаннослойность) и т.д. «Аномальный» изоморфизм часто сопровождает структурные преобразования в твердом состоянии с четким «наследованием» структурных элементов в продуктах реакции. Он образует постепенные переходы к ориентированным сростаниям эпитаксической природы. Очевидно, так называемый «аномальный» изоморфизм может описывать те случаи структурной гомологии, когда существует беспорядок во взаимном размещении структурных единиц (модулей) (см. разд. 6.4).

8.4. Эмпирические правила изоморфизма и их современная трактовка

Основы современных представлений об изоморфизме были заложены в первой половине XX в. и опираются на рентгеноструктурное изучение атомного строения смешанных кристаллов. Первые систематические исследования в этом направлении привели шведского ученого Л. Вегарда в 1921 г. к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (*правило Вегарда*):

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2, \quad (8.1)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли, a_1 и a_2 — параметры ячейки чистых компонентов. Под символом a можно понимать любой из параметров ячейки или любое среднее межатомное расстояние. На первый взгляд правило Вегарда совершенно идентично правилу Ретгерса (см. рис. 8.2), которое можно записать в виде

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (8.2)$$

где V , V_1 и V_2 — мольные объемы твердого раствора и чистых компонентов соответственно. Нетрудно убедиться, однако, на примере кубического кристалла ($V = ka^3$), что уравнения (8.1) и (8.2) не тождественны.

Соответствие измерений правилу Вегарда является очень удобным приемом, чтобы установить само существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается довольно редко. Наоборот, весьма обычны небольшие отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической функции от состава смеси:

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_1 x_2 \delta, \quad (8.3)$$

где δ — некоторый параметр, который может иметь как знак «плюс» (для положительных отклонений), так и знак «минус» (для отрицательных отклонений). В табл. 8.1 на примере системы NaCl–KCl показано, что измеренные экспериментально межатомные расстояния заметно отклоняются от правила Вегарда ($R = x_1 R_1 + x_2 R_2$), меньше — от правила Ретгерса ($R_3 = x_1 R_1^3 + x_2 R_2^3$) и согласуются в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0,0005 \text{ \AA}$) с уравнением (8.3) при $\delta = 0,05 \text{ \AA}$.

В более сложных случаях отклонения от правила Вегарда могут иметь знакопеременный характер. Такое поведение параметров

Таблица 8.1

Межатомные расстояния в твердых растворах NaCl–KCl

NaCl, мол. доля	R, Å	Отклонение от правил		
		Вегарда	Ретгерса	(8.3), $\delta = 0,05$ Å
0,0000	3,1458	—	—	—
0,1002	3,1177	0,0045	0,0015	0,0000
0,2997	3,0593	0,0111	0,0039	0,0006
0,3835	3,0327	0,0118	0,0036	0,0000
0,4999	2,9956	0,0127	0,0038	0,0002
0,5037	2,9942	0,0125	0,0036	0,0000
0,5981	2,9628	0,0118	0,0032	–0,0002
0,6990	2,9286	0,0105	0,0027	0,0000
0,8243	2,8852	0,0080	0,0038	0,0007
0,9003	2,8578	0,0053	0,0018	0,0008
1,0000	2,8200	—	—	—

ячейки обычно указывает на изменение положения изоморфной примеси в структуре.

После создания систем эффективных радиусов атомов и ионов (1920–1927) появилась возможность для целого ряда обобщений в области кристаллохимии изоморфизма. Они принадлежат главным образом В.М. Гольдшмидту, а также Х. Гримму, В. Юм-Розери, А.Е. Ферсману и другим исследователям.

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

Гольдшмидт относил это правило к «прозрачным», т.е. существенно ионным, кристаллам. Аналогом его для металлических и ковалентных кристаллов можно считать **правило 15%-й разности атомных диаметров** В. Юм-Розери (1934).

Опыт показывает, что если разность атомных радиусов превышает предельную величину 15%, существование широких областей твердых растворов становится маловероятным. Когда же она меньше 15%, важное значение могут приобрести другие факторы, способные помешать ожидаемой высокой растворимости. Так, Л. Даркен и Р. Гурри (1953) установили на большом эмпирическом материале при изучении взаимной растворимости в металлических сплавах, что область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается, помимо

15%-й разности атомных радиусов, разностью электроотрицательностей $\pm 0,4$.

Дальнейшие уточнения размерных критериев были сделаны В.С. Соболевым (1948) и А.С. Поваренных (1964). Они наметили корреляцию между типом диаграммы плавкости по Розебоому и относительной разностью размеров $\Delta r/r_1$ или $\Delta R/R_1$ (r — радиусы ионов, R — межатомные расстояния). Так, по А.С. Поваренных, если $\Delta R/R_1 < 4\text{--}5\%$, то изоморфные замещения непрерывны при всех температурах. При $4\text{--}5\% < \Delta R/R_1 < 8\text{--}10\%$ изоморфизм совершенный (непрерывный) только при средних и высоких T ($>100\text{--}400$ °C). При $8\text{--}10\% < \Delta R/R_1 < 14\text{--}16\%$ изоморфизм ограниченный, с понижением T происходит распад изоморфных смесей. Если $14\text{--}16\% < \Delta R/R_1 < 20\text{--}25\%$, изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах, а если $\Delta R/R_1 > 20\text{--}25\%$, заметных замещений обычно не наблюдается.

В.М. Гольдшмидт, А.Е. Ферсман и их последователи хорошо понимали, что, хотя близость размеров замещающих друг друга атомов или ионов — очень важное и обязательное условие, оно не является достаточным. Так, А.Е. Ферсман писал: «Вообще явление замещения... представляет одно из самых замечательных проявлений сходства радиусов, но и оно много более сложно, чем простое применение равенства радиусов или их отклонения (не свыше 10–15% от среднего)». Одно из главных дополнительных условий изоморфизма, по мнению этих исследователей, — близость поляризационных свойств ионов. Так, ионы благородногазового строения (Na^+ , Ca^{2+} и т.п.) не замещаются или замещаются с трудом ионами типа «купро» (с 18-электронной оболочкой), даже если их размеры очень близки (Cu^+ , Hg^{2+} , ... соответственно). И позже, когда кислотно-основные свойства ионов стали характеризовать не поляризуемостью, а электроотрицательностью, много раз было замечено (Файф, 1951; Рамберг, 1952; Поваренных, 1964; Нокколдс, 1966), что с увеличением разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ уменьшаются изоморфные возможности данной пары ионов. Например, почти одинаковые по ионным радиусам Na^+ и Cu^+ практически не замещают друг друга из-за большого значения $\Delta\chi = 0,9$.

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

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

По отношению к процессам кристаллизации правила полярности удобно выразить с помощью коэффициента распределения $K = c_{\text{кр}}/c_{\text{ж}}$, где $c_{\text{кр}}$ — концентрация изоморфной примеси в кристалле, $c_{\text{ж}}$ — в жидкой фазе (растворе или расплаве). Если $K > 1$, то примесь «захватывается», а если $K < 1$, то «допускается» кристаллом. Из правил полярности следует, что ион с меньшим радиусом или большим зарядом должен «захватываться», а ион с большим радиусом или меньшим зарядом «допускается» кристаллом.

В.В. Щербина обратил внимание на то, что пределы замещений очень ограничиваются в случае изодиморфизма — различия кристаллических структур компонентов. Например, изоморфизм Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r/r_1 = 16\%$) обычен для изоструктурных силикатов (полевые шпаты), фосфатов (апатиты), карбонатов (арагонит) и т.п., но не характерен для природных сульфатов, поскольку гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — моноклинный кристаллогидрат, а безводный целестин SrSO_4 имеет ромбическую структуру типа барита BaSO_4 . В последнем, наоборот, примесь стронция в том или ином количестве присутствует всегда при той же разнице размеров ионов ($\Delta r/r_1 = 15\%$).

В 1937 г. Щербина предположил, что селен (промежуточный по размеру между серой и теллуrom) играет в сульфидах «посредническую» роль. Изоморфно замещая серу, атом селена увеличивает параметры решетки и способствует вхождению еще более крупного атома теллура, которому самостоятельно трудно войти в структуру сульфида из-за слишком большого различия в размерах серы и теллура. Это предположение в дальнейшем было подтверждено экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами.



Рис. 8.4. Александр Евгеньевич Ферсман (1883–1945)

смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет решетку», т.е. является «энергетически выгодным». Обосновывая свой закон диагональных рядов, Ферсман писал: «...энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же по размеру ион и того же знака, но более высокого заряда». Классики теории изоморфизма вполне отдавали себе отчет в сложности задачи. Так, А.Е. Ферсман писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов... Однако анализ этой проблемы с точки зрения энергетики пока невозможен и частично наталкивается на ряд противоречий» (1934).

8.5. Физико-химические основы изоморфизма

За 70 с лишним лет, прошедших с тех пор, как были написаны слова, приведенные в конце предыдущего раздела, не только созданы возможности такого анализа, но и устранены многие его противоречия. Уточнены многие эмпирические правила изоморфизма, добавились новые наблюдения. В частности, стало понятно, что изоморфизм — явление, которое, как и полиморфизм (см. гл. 7), не может рассматриваться с точки зрения только кристаллохимии. Это понимание должно быть основано на общих физико-химических и термодинамических законах. Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S. \quad (8.4)$$

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

$$\Delta G_{\text{см}}(x_1, x_2) = \Delta G_{\text{тв.р-р}}(x_1, x_2) - x_1\Delta G_1 - x_2\Delta G_2 = \Delta H - T\Delta S_{\text{см}},$$

$$\Delta H_{\text{см}}(x_1, x_2) = \Delta H_{\text{тв.р-р}}(x_1, x_2) - x_1\Delta H_1 - x_2\Delta H_2,$$

$$\Delta S_{\text{см}}(x_1, x_2) = \Delta S_{\text{тв.р-р}}(x_1, x_2) - x_1 \Delta S_1 - x_2 \Delta S_2. \quad (8.5)$$

Здесь $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ — теплота (энтальпия) и энтропия смешения соответственно.

Обратимся к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка физического смысла конфигурационной части **энтропии смешения** $\Delta S_{\text{см}}$. Эта мера неупорядоченности системы может быть рассчитана из уравнения Больцмана:

$$\Delta S_{\text{конф}} = k \ln W, \quad (8.6)$$

где k — постоянная Больцмана; W — число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической структуры. W рассчитывается с помощью правил математической комбинаторики. Если распределение атомов чисто случайное, то $\Delta S_{\text{конф}}$ равна энтропии идеальной смеси; например, для двухкомпонентной системы (любого агрегатного состояния)

$$\Delta S_{\text{ид.конф}} = -kN (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (8.7)$$

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

На рис. 8.5 изображена энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает

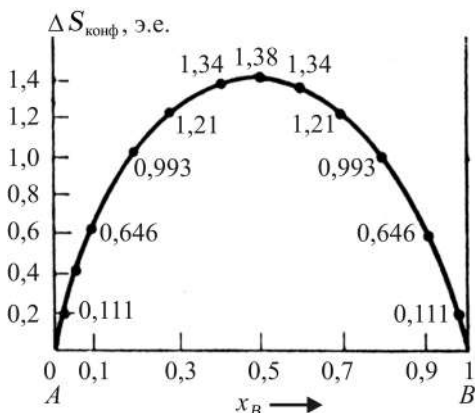


Рис. 8.5. Конфигурационная энтропия идеального раствора

максимума (1,38 э.е. = 1,38 кал/(моль·К) = 5,77 Дж/(моль·К)) при равенстве концентраций компонентов. Существенно отметить, что при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная

трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б.Ф. Ормонта, «природа боится чистоты». Напомним, что впервые еще В.И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса». В настоящее время этот феномен носит название «*эффекта улавливания микропримеси*» (Урусов, 1978). Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет несовершенство реального кристалла: «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

Из уравнения (8.5) следует, что энтропийный член $-T\Delta S_{\text{см}}$ вносит в свободную энергию смешения $\Delta G_{\text{см}}$ отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смещению компонентов, т.е. увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в большинстве случаев. Итак, в идеальной системе нет сил, противодействующих смещению. Однако в реальных ситуациях такие силы обычно возникают, и они связаны с различием химических и физических свойств компонентов смеси. Чем больше различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{\text{см}}$ (8.5), соответствующий эндотермическому эффекту (поглощению тепла) при образовании смешанного кристалла.

На рис. 8.6 показано несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения в зависимости от состава двухкомпонентной системы в субсолидусной области (т.е. при повышенных температурах) и соответствующие им типы диаграмм состояния. Вариант *а* ($\Delta G_{\text{см}} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмесимости (куполообразная незаштрихованная площадь в нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант *б* ($\Delta G_{\text{см}}$ имеет ω -образную форму с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определя-

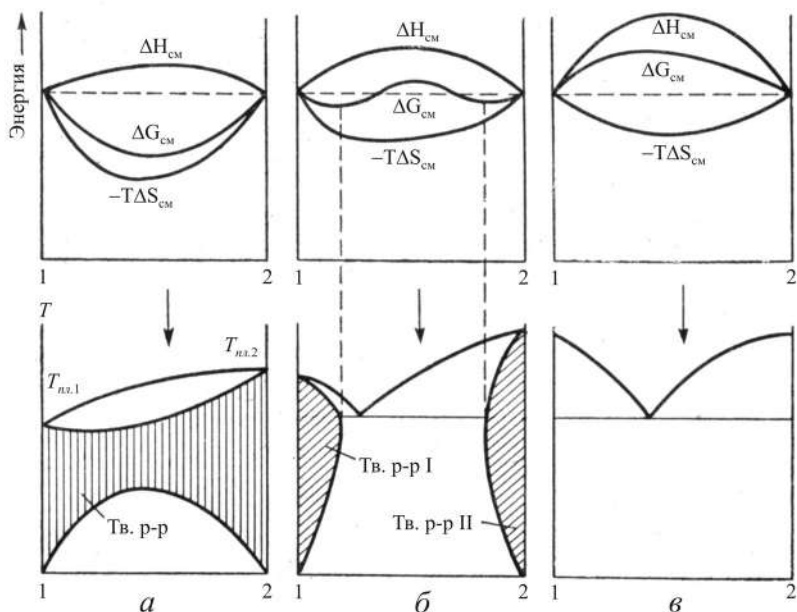


Рис. 8.6. Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния. Пояснения см. в тексте

ются положением минимумов кривой $\Delta G_{\text{см}}$. Вариант *в* ($\Delta G_{\text{см}} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояния с простой эвтектикой без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Заметим, что $\Delta H_{\text{см}} > 0$ во всех вариантах и возрастает от *а* к *в*. Следовательно, можно утверждать: чем больше $\Delta H_{\text{см}}$, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, т.е. тем уже пределы изоморфизма при одной и той же T . Поскольку при уменьшении величины $\Delta H_{\text{см}}$ пределы смесимости расширяются, то при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ переходим к ситуации, когда на диаграмме состояния 1-го типа (рис. 8.6, *а*) твердые растворы устойчивы до очень низких температур, т.е. купол распада практически исчезает.

Таким образом, два фактора — **энтропия смешения** $\Delta S_{\text{см}}$, понижающая свободную энергию на величину $-T\Delta S_{\text{см}}$ и всегда способствующая смесимости, и **энтальпия смешения** $\Delta H_{\text{см}}$, в большинстве случаев повышающая свободную энергию и поэтому препятствующая взаимной растворимости компонентов смеси, — вступают в конкуренцию между собой. Результат их «борьбы» выражается в той или иной, но вполне определенной области существования изоморфной смеси.

Как видно из рис. 8.6, энтальпия смешения является параболической функцией состава

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q, \quad (8.8)$$

где Q — так называемый **параметр взаимодействия**. В общем случае Q может быть некоторой функцией состава, например, аддитивной: $Q = x_1 Q_1 + x_2 Q_2$.

Решение задачи о распаде твердых растворов в рамках **теории регулярных растворов** ($\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид. конф}}$ и $Q = \text{const}$) было дано Р. Беккером еще в 1937 г. Полученная им кривая распада в координатах приведенная температура $T/T_{\text{кр}}$ — состав x изображена на рис. 8.7. Под симметричным куполом находится область сосуществования двух твердых растворов, составы которых при данной T определяются положением точек на кривой распада. **Критическая температура** $T_{\text{кр}}$ связана с энергией смешения и параметром взаимодействия Q простым соотношением:

$$T_{\text{кр}} = Q/2 kN. \quad (8.9)$$

Из последнего уравнения следует, что критическая температура растет, а область существования изоморфной смеси при данной T сокращается с увеличением Q , т.е. при увеличении энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ (8.8).

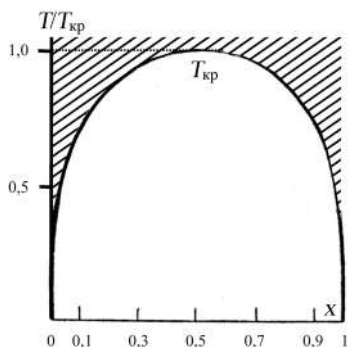


Рис. 8.7. Кривая распада регулярного раствора. Область существования твердого раствора заштрихована

8.6. Кристаллохимическая трактовка правил изоморфизма

Первая попытка наметить связь между физико-химическим и кристаллохимическим пониманием изоморфизма принадлежит В.С. Соболеву (1948). Он отметил, что сопоставление результатов физико-химического и кристаллохимического исследования твердых растворов «в конечном счете должно привести к постановке задачи расчета и построения физико-химических диаграмм на основании простейших кристаллохимических свойств изучаемых веществ». В его работе была установлена приближенная корреляция между типом диаграммы состояния (положением областей распада твердых растворов по отношению к кривым плавкости — ликвидусу и солидусу) и относительным различием радиусов замещающих друг друга ионов.

При $\Delta r/r_1 < 10\text{--}15\%$ диаграммы состояния относятся к 1-му типу по Розебоому (непрерывный ряд твердых растворов); простого эвтектического типа диаграммы состояния следует ожидать при $\Delta r/r_1 > 40\%$.

Значительно позднее, начиная с середины 60-х гг. прошлого века (Урусов, 1975, 1977), была детально разработана современная количественная теория изоморфизма, основанная на расчетах параметра взаимодействия Q . Оба основных условия изоморфизма — близость размеров составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характера химической связи) — выражены в основном энергетическом уравнении

$$Q = a (\delta)^2 + b (\Delta)^2, \quad (8.10)$$

где $\delta = \Delta r/R$ (Δr — разность ионных или атомных радиусов замещающих друг друга структурных единиц, R — среднее межатомное расстояние между катионом и анионом), Δ — разность степеней ионности связи в компонентах изоморфной смеси, a и b — некоторые положительные параметры. Действительно, чем больше δ , или Δ , или обе эти величины, тем больше значение Q , а следовательно, выше критическая температура $T_{\text{кр}}$ по уравнению (8.9) и тем меньше возможность образования смешанных кристаллов. Таким образом, можно считать, что главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов. Структурная деформация происходит из-за различия размеров, а электронная — из-за различия в строении электронных оболочек замещающих друг друга атомов и возникающего вследствие этого «возмущения».

Именно различием электронного строения атомов и разным характером образуемых ими химических связей нужно объяснить отсутствие или чрезвычайную ограниченность изоморфизма таких весьма близких по размерам, но различающихся по электроотрицательности пар, как K^+ и Ag^+ ($\Delta r = 18\%$, $\Delta\chi = 1,1$), Ca^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 5\%$, $\Delta\chi = 0,6$), Ca^{2+} и Hg^{2+} ($\Delta r = 8\%$, $\Delta\chi = 0,9$), Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta r = 12\%$, $\Delta\chi = 0,4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений Na^+ и K^+ ($\Delta r = 36\%$, $\Delta\chi = 0,1$), K^+ и Rb^+ ($\Delta r = 12\%$, $\Delta\chi = 0,0$), Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r = 16\%$, $\Delta\chi = 0,1$), Sr^{2+} и Ba^{2+} ($\Delta r = 15\%$, $\Delta\chi = 0,1$), Zn^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 19\%$, $\Delta\chi = 0,1$) с той же или большей разностью в размерах Δr , но с меньшей разностью $\Delta\chi$.

Еще один энергетический эффект появляется, если смешиваются твердые вещества, обладающие разными кристаллическими структурами, т.е. в случае изоморфизма. Этот эффект очень близко связан с энергией полиморфного превращения. Действительно, если, например, основной кристалл имеет структуру типа сфалерита ZnS с $\text{КЧ} = 4$ (см. рис. 1.11, *a*), а примесь вне твердого раствора кристаллизуется как пирротин в структуре типа NiAs с $\text{КЧ} = 6$ (см. рис. 1.14, *a*), то процесс растворения можно представить в виде нескольких последовательных этапов: сначала нужно перевести кристалл примесного компонента в структуру типа ZnS , т.е. мысленно «заставить» его совершить полиморфный переход, затратив на это некоторую энергию, а лишь затем позволить ему заместить основной компонент в кристалле типа ZnS , на что потребуются дополнительное поглощение энергии, связанной с геометрическим и электронным видами деформации смешанного кристалла. Подобный ряд замещений дают такие двухвалентные примесные элементы в сфалерите ZnS , как Mn , Fe^{II} , Co , Ni , сульфиды которых имеют структуру типа NaCl (алабандин MnS), либо NiAs (пирротин FeS и джайпурит CoS), либо миллерита NiS с $\text{КЧ} = 5$ (см. рис. 5.11). Во всех случаях для вхождения в сфалерит необходимо структурное превращение «гостевого» компонента с уменьшением КЧ .

Теперь мы столкнулись уже с большим количеством примеров, когда 15%-й критерий различия радиусов Гольдшмидта оказывался недействительным. И вообще следует иметь в виду, что этот критерий не только недостаточен, но подчас даже не является и необходимым. Это связано с тем, что согласно ему различие размеров рассматривается как собственное внутреннее свойство данной пары элементов, а влияние химического (кристаллического) окружения полностью игнорируется. Если воспринимать правило «15%» слишком буквально, то нужно было бы ожидать одной и той же способности к взаимным замещениям данной пары элементов A и B , в какой бы системе это ни происходило. Однако уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма. Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В.М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе $\text{MgO}-\text{CaO}$ взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол.% при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO — только 3,1 мол. % при 2900 К. Область твердых раство-

ров резко сужается с понижением температуры и ниже 1600 °С становится совершенно незначительной. Однако в системе форстерит Mg_2SiO_4 — монтичеллит CaMgSiO_4 существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол.% форстерита при 1200 К). Подобным образом широкие области смесимости экспериментально установлены в системе магнезит MgCO_3 — кальцит CaCO_3 . Вообще более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью. Для иллюстрации этого положения также приведем пример ограниченного изоморфизма $\text{Al}-\text{Fe}^{\text{III}}$ в оксидах $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и непрерывного — в кальциевых гранатах $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Многочисленные подобные факты объясняются на основе уравнения (8.10) следующим образом. Запишем различие размеров компонентов смеси в таком виде:

$$\delta = \frac{\Delta r}{R} = \frac{r_2 - r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r}. \quad (8.11)$$

В этом выражении r — размер (радиус) той структурной единицы смеси, которая остается неизменной при замещении. Например, в системе $\text{MgO}-\text{CaO}$ это ион кислорода O^{2-} , а в системе $\text{MgCO}_3-\text{CaCO}_3$ — ион CO_3^{2-} . Радиус иона O^{2-} равен 1,32 Å, а радиус иона CO_3^{2-} — почти на 1 Å больше. Следовательно, величина δ для второй системы значительно меньше, чем для первой, параметр взаимодействия Q меньше, а пределы изоморфной смесимости, благодаря соотношению (8.9), шире.

Таким образом, современная энергетическая теория дает вышеперечисленным наблюдениям естественное и разумное объяснение, которое можно сформулировать в виде следующего правила: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило называется **правилом содействия (ассистирования)**.

То же развернутое выражение для различия размеров δ позволяет найти объяснение правилу полярности изоморфизма. Допустим, что $r_2 > r_1$. Тогда при большем содержании компонента с крупным ионом или атомом ($x_2 \rightarrow 1$, $x_1 \rightarrow 0$), знаменатель в выражении для δ (8.11) относительно больше, а значение Q меньше, чем для большего содержания компонента с мелким ионом (атомом) ($x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$). Таким образом, мы получили объяснение того, почему ион (атом) меньшего размера легче замещает ион (атом) большего размера, чем наоборот.

Современная теория хорошо описывает эффект уменьшения изоморфной смесимости с понижением температуры, приводя-

щий к «самоочистке» минералов в ходе посткристаллизационной «термической истории» (см. рис. 8.7). На основе этого эффекта возможна оценка температуры кристаллизации изоморфной смеси, а также температуры и даже скоростей ее остывания (*минералогические «термометры» и «спидометры»*).

Вопрос о влиянии давления на изоморфизм разработан несколько хуже, хотя в последнее время эта проблема привлекает к себе пристальное внимание в связи с синтезом новых материалов при помощи техники высоких давлений и с усилением интереса к глубинным процессам в мантии Земли. Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм. В соответствии с принципом Ле Шателье рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. Если КЧ компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими КЧ за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими КЧ. Таким образом, изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее КЧ повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее КЧ уменьшается. На этом основано использование структур распада в качестве *гео- и космобарометров*. Например, содержание Fe в сфалерите сильно понижается с ростом P , что позволяет оценить давление и размеры родительских тел тех железных и железокремнистых метеоритов, которые попадают на Землю из космоса.

Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. В общем, давление ограничивает смесимость и приводит к распаду смесей. Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет совместное вхождение атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру. Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое можно назвать *правилом депрессии (подавления) изоморфизма* (не изодиморфизма!) с ростом P .

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

В настоящее время существует ряд полуэмпирических теорий изоморфизма, способных достаточно точно предсказывать области смесимости и распада твердых растворов. Так, разрабаты-

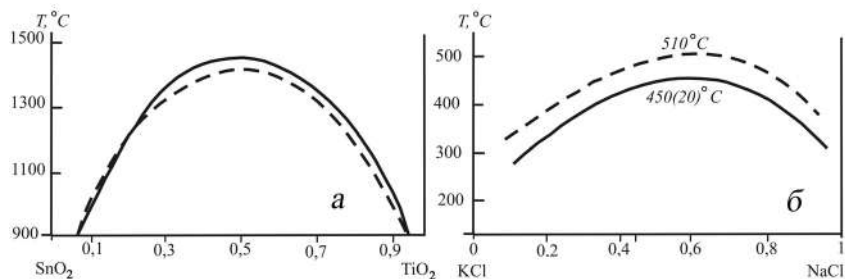


Рис. 8.8. Кривые распада твердого раствора в системах: *a* — $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$; *б* — NaCl--KCl . Пунктиром показаны экспериментальные кривые, сплошной линией — различные теоретические расчеты (В.С. Урусов и др.)

ваемая на протяжении многих лет одним из авторов настоящего учебника (см.: Урусов, 1977, 1997) **феноменологическая теория твердых растворов** замещения достаточно точно указывает границы взаимной растворимости компонентов. В качестве примера на рис. 8.8, *a* приведены хорошо согласующиеся между собой экспериментальные и теоретические кривые распада в системе рутил—касситерит. Более того, современный уровень развития математической кристаллохимии и бурно прогрессирующее компьютерное обеспечение энергетической кристаллохимии (см. гл. 9) позволяют в ряде случаев заменять физический эксперимент математическим, в том числе и в области изоморфизма. В качестве примера (рис. 8.8, *б*) приведем расчеты изоморфных замещений в системе NaCl--KCl . Видно, что расчетные данные хорошо воспроизводят экспериментальную информацию.

Глава 9

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

9.1. Предварительные замечания

Последние два десятилетия прошлого века ознаменовались гигантским прогрессом в области теоретического предвидения структуры и свойств кристаллических веществ. Несмотря на это, основная задача кристаллохимии — проблема предсказания вероятности существования и устойчивости той или иной кристаллической структуры для заданного химического состава — все еще остается не до конца решенной. Современные методы и приемы предсказания наиболее вероятной структуры для соединения с заданным химическим составом могут быть выстроены в иерархический ряд в соответствии со следующей схемой.

1. Топологический отбор, благодаря которому только относительно небольшое число сочетаний основных структурных элементов (координационных полиэдров) устойчиво повторяется в различных кристаллических структурах. В соответствии с пятым правилом экономичности (парсимонии) Л. Полинга число существенно различных структурных единиц в кристалле стремится быть минимальным.

2. Учет симметричных и геометрических ограничений, среди которых наиболее важную и не до конца еще понятую роль играет резкое предпочтение одних пространственных групп симметрии перед другими.

3. Использование принципа плотнейшей упаковки, фактора толерантности, диаграмм сортировки структурных типов и др. для построения пробной структуры.

4. Введение критериев вероятности реализации выбранной топологической схемы (пробной структуры) на основе принципов электронейтральности и наилучшего валентного и координационного соответствия (баланса). Построение матриц связанности и графов связей, нахождение валентностей связи и идеальных

(ненапряженных) длин связей. Сравнение различных моделей на основе минимума дисторсии связей и полиэдров (максимума энтропии).

5. Уточнение наиболее вероятной топологической конструкции с применением целого ряда эмпирических и полуэмпирических методов (см. ниже).

6. Поиск атомной конфигурации, отвечающей минимуму энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия.

7. Квантово-механические расчеты «из первых принципов» (*ab initio*), воспроизводящие атомную структуру, энергию межатомного взаимодействия, распределение электронной плотности и основные свойства кристалла.

В принципе, все перечисленные этапы теоретического выбора и определения структуры и свойств кристалла могут быть использованы последовательно, один за другим, ибо каждый следующий и более высокий уровень такого анализа существенно ограничивает рамки поиска.

9.2. Симметричные и геометрические ограничения

Напомним, что главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неперемное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии. Однако далеко не все пространственные группы имеют одинаковую распространенность. В целом примерно четверть пространственных групп не используется в структурной минералогии совсем, а еще четверть — очень редко. Это связано, в частности, с тем, что при прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще.

Действительно, в пределах каждой из сингоний наиболее распространенными являются голоэдрические (полносимметричные) классы симметрии и соответствующие им пространственные группы, так что более 70% всех структур описываются этими группами.

Из рис. 9.1 видно, что кристаллы триклинной сингонии среди большого числа неорганических соединений наименее распространены, их почти в 3,5 раза меньше, чем кубических. Относительный максимум приходится на ромбические и моноклинные

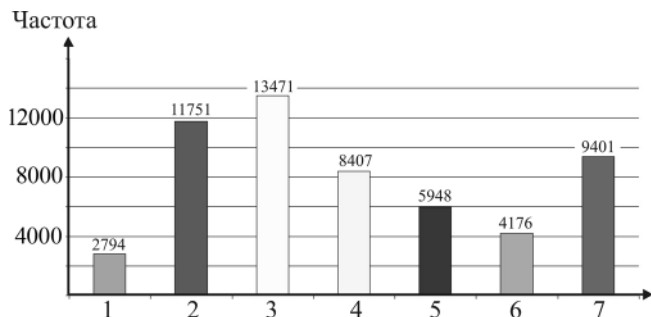


Рис. 9.1. Распространенность 56 000 неорганических соединений по сингониям (Урусов, Терентьева, 2003): 1 — триклинная сингония; 2 — моноклиная, 3 — ромбическая, 4 — тригональная; 5 — тетрагональная; 6 — гексагональная, 7 — кубическая

кристаллы, а самой распространенной пространственной группой является $P2_1/c$.

На рис. 9.2 приведено распределение минералов по сингониям. В этом случае резко преобладают кристаллические постройки низкой и средних категорий. Кристаллов с триклинной сингонией больше, чем тригональных и гексагональных, а моноклиная сингония выходит в «лидеры», опережая ромбическую по распространенности. Это связано с тем, что большая часть из минеральных видов встречается только в самой поверхностной оболочке Земли — земной коре, образуясь в результате реакций выветривания и изменения глубинных пород под действием воды, атмосферы и солнечного света. Они часто включают в свой состав легколетучие компоненты — кристаллизационную воду, гидроксил, угольную кислоту и т.п. Как уже говорилось (см. разд. 3.11), в таких структурах важную роль играют относительно слабые водородные связи, что приводит к усложнению состава и ограниченному полю устойчивости этих минералов. Таким образом, нестабильные или малоустойчивые кристаллические постройки отличаются сравнительно низкой симметрией.

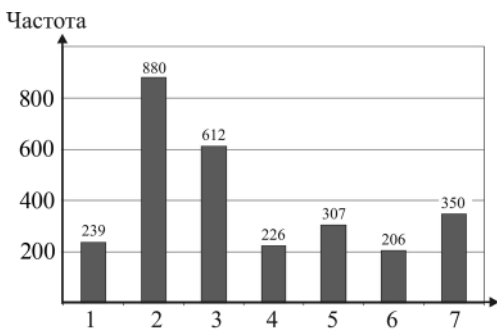


Рис. 9.2. Распространенность 2900 минералов по сингониям (Урусов, Терентьева, 2003): 1 — триклинная сингония; 2 — моноклиная, 3 — ромбическая, 4 — тригональная, 5 — тетрагональная, 6 — гексагональная, 7 — кубическая

9.3. Принципы плотнейшей упаковки. Конструирование пробных кристаллических структур заданного состава

Другой важный принцип, который ограничивает возможное многообразие кристаллических структур, заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и наиболее плотно. Поэтому такую значительную роль в описании и топологическом конструировании кристаллических структур, особенно интерметаллических и ионных соединений, играет теория плотнейших упаковок. Согласно этой теории имеется всего два типа плотнейшего расположения атомов (ионов) одинакового размера: кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки, хотя объемноцентрированная кубическая упаковка лишь немного уступает им по коэффициенту заполнения пространства (68 по сравнению с 74%).

Все многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок. Эти пустоты с различным числом ближайших соседей (с шестью — октаэдрические, с четырьмя — тетраэдрические, с тремя — треугольные и др.) характеризуются разным размером (радиусом и объемом), причем увеличение числа ближайших соседей сопровождается ростом размера пустоты. Поэтому во многих, хотя и далеко не всех случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться теми или иными атомами, зная соотношение радиусов ионов разного сорта (*первое правило Полинга*, см. табл. 5.1). Например, для отношения радиусов ионов в интервале от 0,215 до 0,414 наиболее вероятным является попадание более мелкого иона в тетраэдрическую пустоту между более крупными. Если это отношение больше 0,414, то более вероятным становится заполнение октаэдрической пустоты, а если меньше 0,215, то треугольной и т.п.

Второе правило Полинга (см. разд. 5.3) позволяет наиболее рационально распределить в структуре атомы разной валентности. Оно требует, чтобы в стабильной структуре соблюдался локальный баланс валентностей, т.е. сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома была бы равна или приблизительно равна его собственной валентности. Это правило делает маловероятным заполнение позиций с большим отклоне-

нием от локального баланса (больше 10–20%). Использование современной трактовки этого правила для кристаллохимического прогнозирования приведено в разд. 9.4.

Третье и четвертое правила Полинга (см. гл. 5) относятся к характеру сочленения между собой одинаковых или разных полиэдров. В частности, они указывают на то, что координационные полиэдры стремятся иметь минимальное количество общих элементов, т.е. вершин, ребер и граней, принадлежащих одновременно двум или более соседним полиэдрам. Например, в структурах силикатов основными строительными кирпичиками являются тетраэдры SiO_4 , которые либо отделены друг от друга, либо соединяются с помощью общих вершин (мостиковых атомов кислорода), но никогда не имеют общих ребер и тем более граней. Это жесткое условие значительно ограничивает возможное число форм кремнекислородных радикалов, хотя и так их насчитывается более ста.

Пятое правило Полинга, так называемое правило экономичности, утверждает, что число различных структурных элементов в одной кристаллической структуре стремится быть небольшим. Это позволяет пойти дальше и сконструировать устойчивые группировки координационных полиэдров, называемые **вторичными структурными единицами (ВСЕ)**, из которых можно построить большое семейство кристаллических структур. Так, кристаллические структуры цеолитов разумно описывать и систематизировать, оперируя ВСЕ из тетраэдров. На рис. 9.3 представлены некоторые такие структурные единицы, выделенные в цеолитах. Используя подобные ВСЕ, Майеру удалось построить геометрические мотивы структур 25 цеолитов, в том числе шабазита, томсонита, гейландита и др.

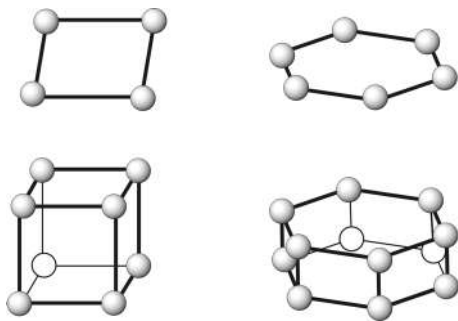


Рис. 9.3. Некоторые вторичные структурные единицы цеолитов (по Майеру, 1968). Кругки символизируют сочлененные кислородными мостиками тетраэдры $[\text{Si}, \text{AlO}_4]$

В конечном счете можно выделить три группы методов начального конструирования вероятных кристаллических структур: первая из них, основанная на принципе плотнейших упаковок, сводится к методике построения пробной кристаллической структуры либо на основании заполнения пустот и вывода сверх-

структур, либо путем табулирования известных и возможных структурных типов. Ко второй группе относятся методики, использующие заданную упаковку базисных атомов. Здесь можно выделить следующие приемы определения пробной структуры: 1) с помощью заполняющих пространство полиэдров, 2) с применением сеток атомов. Наконец, третья группа методов использует для кристаллического конструирования отдельные фрагменты структур: 1) отдельные полиэдры; 2) полиэдрические сетки; 3) вторичные структурные единицы (структурные модули). Например, все слоистые силикаты могут быть сконструированы только из двух сортов сеток — октаэдрических и тетраэдрических — в отношении 1:1 (каолинит); 1:2 (слюды); 2:2 (хлориты) и т.д.

9.4. Принципы полного и локального валентного и координационного баланса. Современный метод валентности связи (МВС)

На указанном этапе конструирования топологической схемы кристаллической структуры задача решается путем последовательного перебора всех допустимых сочетаний валентностей V и координационных чисел (КЧ) катионов A и анионов X в формуле типа A_nX_m (под A подразумеваются все катионные, под X — все анионные составляющие, включая атомы одного и того же химического элемента в неэквивалентных кристаллографических положениях — позициях Уайкоффа). В таком переборе обязательным является выполнение двух естественных условий:

а) электронейтральности кристалла (или его формульной единицы)

$$\sum_i^n V_i = -\sum_j^m V_j, \quad (9.1)$$

где слева стоит сумма валентностей всех катионов, а справа — сумма валентностей всех анионов;

б) баланса КЧ (числа связей)

$$\sum_i^n v_{ij} = \sum_j^m v_{ji}, \quad (9.2)$$

где v_{ij} — число j -анионов в ближайшем окружении i -катиона (КЧ i -катиона), v_{ji} — число i -катионов в ближайшем окружении j -аниона (КЧ j -аниона). Равенство (9.2) отвечает очевидному требованию, чтобы число связей от катионов к анионам точно

равнялось числу связей от анионов к катионам при том неизменном условии, что более электроположительные атомы («катионы») окружены только более электроотрицательными атомами («анионами»). Однако совершенно не требуется, чтобы соединение было полностью ионным по характеру химической связи или чтобы эффективные заряды катионов и анионов равнялись их формальным валентностям. Таким образом, условия (9.1) и (9.2) оказываются применимыми к громадному большинству неорганических соединений и минералов. Очевидными исключениями являются интерметаллические и поликатионные (полианионные) соединения.

Перебор всех значений валентностей и КЧ даже для заранее заданного и относительно простого стехиометрического типа, например ABX_3 , требует большой затраты времени. Для решения подобной задачи используются метод графов связей и метод построения матриц связанности. В современном варианте этот метод позволяет довести решение до предсказания длин связей в отдельных координационных полиэдрах (КП) и ввести критерии отбора наиболее вероятных структур из большого числа принципиально разрешенных.

Если в структуре имеется несколько разных типов координационных полиэдров, связанных между собой общими элементами (вершинами, ребрами или гранями), то искажение таких полиэдров почти неизбежно и в результате действия фактора толерантности второе правило Полинга обычно нарушается. Однако можно потребовать, чтобы и в таких случаях второе правило выполнялось точно, если отказаться от первоначального определения валентного усилия как простого отношения валентности к координационному числу и допустить, что оно является некоторой функцией длины связи. Тогда *модифицированное второе правило Полинга* приобретает следующий вид:

$$V_j = \sum_{i=1}^v s_{ij}, \quad (9.3)$$

где s_{ij} есть индивидуальное значение валентности ij -связи.

На основе большого экспериментального материала установлено, что эффективное валентное усилие (валентность связи s_{ij}) является обратностепенной функцией межатомного расстояния (см. уравнение (5.2)). В настоящее время более часто используют экспоненциальную или логарифмическую форму такой зависимости:

$$R_{ij} = R_1 - b \ln s_{ij}, \quad (9.4)$$

где R_1 — межатомное расстояние для $s = 1$, b — параметр «мягкости» связи. Эмпирические значения параметров в этих зависимостях для многих сочетаний пар атомов ij даются в соответствующих таблицах. Кроме того, часто допускается, что b имеет универсальное значение 0,37 Å.

Теперь можно поставить перед собой две задачи: прямую и обратную. Для известной структуры можно определить значения валентностей связи, используя экспериментальные значения длины связи: $s_{ij} = \exp(R_{ij} - R_1)/b$. Суммы этих значений для каждого из атомов должны быть практически точно равны их валентностям в соответствии с уравнением (9.3). В противном случае можно заподозрить, что структура определена не совсем правильно или что исходные допущения о валентности или даже химическом составе в некоторых из позиций были неверны. Например, вместо иона кислорода O^{2-} на том же месте могут оказаться практически неотличимые от него с помощью рентгеновских методов ионы OH^- или F^- с вдвое меньшими значениями валентностей (зарядов). Такой прием позволяет также установить валентность тех атомов, которые в одной кристаллической структуре проявляют разные валентные состояния; это относится, например, к атомам меди в структурах купратных высокотемпературных сверхпроводников.

Для решения задачи предсказания деталей структуры с известной или гипотетической топологией на основе модифицированного второго правила (9.3) нужно вначале определить эффективные значения валентностей s всех связей, а затем вычислить по формуле (9.4) или (5.2) ожидаемые значения длин связей. Поскольку, как правило, различных связей в кристалле существенно больше, чем различных атомов, то для решения этой задачи недостаточно только уравнений баланса валентностей (9.3) и необходимо добавить к ним условия наименьшего отклонения эффективных валентностей связей от «средних» полинговских значений. Эти условия приводят к появлению новых «контурных» уравнений (см. уравнение 9.6) между валентностями индивидуальных связей, и задача отыскания всех значений s сводится к решению системы линейных уравнений. Доказано, что такая задача всегда имеет единственное решение. На завершающем этапе топологическая схема строения кристалла дополняется предсказанием ожидаемых длин отдельных связей и размеров ячейки.

Описанная методика реализована в программном продукте BONDVAL, который разработан на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ (Урусов,

Орлов, 1998, <http://orlov.ch/bondval/>) для использования на IBM-совместимых PC в среде Windows. Для решения системы линейных уравнений используется метод последовательного исключения неизвестных (модифицированный метод Гаусса).

Ограничимся здесь в качестве примера только случаем, который предполагает для соединения типа ABX_3 такой набор КЧ катионов: $A^{[8]}$ — атом А находится в восьмивершиннике AX_8 , $B^{[6]}$ — атом В находится в окружении шести анионов X. Тогда координационный баланс (9.2) накладывает следующее условие на среднее КЧ X: $\bar{v}(X) = (8+6)/3 = 14/3$.

Нецелочисленное значение \bar{v} означает, что анионы должны занимать не одну, а две или несколько неэквивалентных позиций. Предположим, что возможны только два неэквивалентных по координации сорта анионов — X_1 и X_2 — в соотношении 2:1. Если допустить также, что $V(X)$ равняется типичному значению 2 (кислород, сера и их аналоги), то валентности катионов в согласии с условием электронейтральности (9.1) могут изменяться в интервале от 1 до 5.

Рассмотрим тот случай, когда валентности катионов в заданной ранее стехиометрической формуле составляют 2 для атомов А и 4 для атомов В, так что кристаллохимическая формула может быть записана в общем виде $A^{2+}B^{4+}X_1^{2-}X_2^{2-}$, где знаки «плюс» и «минус» означают электроположительный и электроотрицательный характер соответствующих частиц. Построение и решение матрицы связанности для предполагаемой модели сводится к следующей процедуре. Сначала определяются средние валентности связей \bar{s} , совпадающие с полинговскими валентными усилиями катионов: $\bar{s}(A) = V_A/v_A = 2/8 = 0,25$, $\bar{s}(B) = V_B/v_B = 4/6 = 0,67$. Для того частного случая, когда КЧ анионов X_1 равно 4, а анионов X_2 равно 6, в табл. 9.1 перечислены все возможные координационные окружения обоих анионов и отклонения валентностей аниона от суммы валентных усилий окружающих его катионов (отклонение от точного выполнения второго правила Полинга):

$$\Delta V_j = V_j' - V_j = \sum_{i=1}^v \bar{s}_i - V_j. \quad (9.5)$$

По условию электронейтральности кристалла (9.1) допустимы только такие сочетания ближайших окружений анионов, для которых $\sum_j^m \Delta V_j = 0$. Это обстоятельство резко ограничивает число возможных кристаллохимических формул и соответствующих матриц связанности.

Таблица 9.1

Возможные катионные окружения анионов X1 и X2 для структурной схемы $A^{2+}B^{4+}X1_2^{[4]}X2^{[6]}$ и соответствующие отклонения ΔV от правила Полинга

X1	ΔV	X2	ΔV
4A	-1,00	6A	-0,50
3A,B	-0,58	5A,B	-0,08
2A,2B	-0,16	4A,2B	0,34
A,3B	0,25	3A,3B	0,76
4A	0,68	2A,4B	1,18
		A,5B	1,60
		6B	2,00

Используя значения ΔV из табл. 9.1, легко показать, что в рассматриваемом случае возможны лишь четыре варианта распределения связей, которые можно выразить в виде следующих матриц (цифры обозначают числа соответствующих связей, а s_{ij} — их валентности, которые выступают в роли неизвестных):

1)	2X1	X2	2)	2X1	X2	3)	2X1	X2	4)	2X1	X2
A²⁺	s_{11}	$2s_{12}$	A²⁺	$4s_{11}$	$4s_{12}$	A²⁺	$2s_{11}$	$6s_{12}$	A²⁺	$8s_{11}$	0
B⁴⁺	$2s_{21}$	$4s_{22}$	B⁴⁺	$4s_{21}$	$2s_{22}$	B⁴⁺	$6s_{21}$	0	B⁴⁺	0	$6s_{22}$

Два последних случая — 3 и 4 — отбраковываются сразу, поскольку они не обеспечивают связи между структурными единицами AX_8 и BX_6 , т.е. их сочлененность (*linkedness*), которая выражается как доля общих анионов (из полного их числа), для обоих полиэдров равна нулю: $L = 0$. Для случая 4 это видно непосредственно из матрицы связанности. Для случая 3 из трех уравнений для сумм валентностей связей (9.3) находим, что $s_{11} = 0$, $s_{12} = 0,33$, $s_{21} = 0,67$, и, следовательно, значение L также оказывается равным нулю.

Для матриц 1 и 2, которые содержат по четыре неизвестных значения s_{ij} , решения могут быть получены из трех независимых уравнений сумм валентностей связей и одного уравнения петли (замкнутого контура) связей:

$$s_{11} - s_{21} + s_{22} - s_{21} = 0. \quad (9.6)$$

Заметим, что в уравнении (9.6) валентности связей рассматриваются как векторы, знак которых меняется на противоположный в зависимости от того, в каком направлении идет связь — от катиона к аниону или от аниона к катиону. В результате решения системы четырех линейных уравнений получаем следующие значения валентностей связей: 1) $s_{11} = 0,308$, $s_{12} = 0,077$, $s_{21} = 1,077$, $s_{22} = 0,461$; 2) $s_{11} = 0,280$, $s_{12} = 0,220$, $s_{21} = 0,720$, $s_{22} = 0,560$.

Сочлененность $L = 1$ для двух последних случаев, поскольку все три аниона участвуют в образовании связей между обоими катионами. Однако, чтобы выбрать наиболее вероятное распределение связей из двух оставшихся вариантов, необходимо ввести некоторый критерий сравнения, в качестве которого может служить отклонение (дисторсия) связей от идеального варианта. Таким критерием является среднеквадратичное отклонение рассчитанных валентностей связей от их средних (полиновских) значений (индекс дисторсии):

$$D = \langle \Delta s_{ij}^2 \rangle^{1/2}. \quad (9.7)$$

Здесь $\Delta s_{ij} = s_{ij} - \bar{s}$. Для случая 1 $D = 0,22$, а для случая 2 $D = 0,05$, т.е. второй вариант распределения чисел связей между катионами и анионами гораздо более предпочтителен, чем первый. Кроме того, для случая 2 распределение связей между катионами А и В и анионами X1 и X2 намного более равномерное (симметричное), чем в случае 1.

Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что устойчивая кристаллическая структура должна подчиняться **принципу минимальной диссимметризации** (Урусов, 2004), под которым понимается минимальное отклонение реализуемой структуры от идеализированной (предельно симметричной) модели распределения связей во всех координационных полиэдрах.

9.5. Возможные методы уточнения пробной структуры кристалла

После того как топологическая модель вероятного строения кристалла в общих чертах определена, неизбежно встает вопрос о ее уточнении. На первом этапе можно использовать уравнение (9.4) МВС для оценки длин связей. Например, если соединение с формулой MgSiO_3 кристаллизуется в соответствии с выбранной нами оптимальной матрицей 2 (см. предыдущий раздел), то вычисленные значения s_{ij} соответствуют следующим длинам отдельных связей: $\text{Mg}-\text{O} - 2,16$ и $2,26 \text{ \AA}$; $\text{Si}-\text{O} - 1,75$ и $1,84 \text{ \AA}$ соответственно.

Следующее уточнение достигается с помощью **процедуры DLS** — математической оптимизации структуры и подгонки длин отдельных связей к некоторым стандартным длинам, например к найденным методом МВС межатомным расстояниям или к суммам радиусов атомов (ионов). В результате такой подгонки оптимизированные длины отдельных связей и размеры элементарной ячейки обычно существенно отличаются от исходных и,

как правило, приближаются к экспериментальным значениям. В программе DLS реализуется минимизация следующего функционала:

$$\rho_w = \sum_{ij} \omega_{ij}^2 [R_{ij}^o - R_{ij}]^2, \quad (9.8)$$

где R_{ij}^0 — стандартные значения межатомных расстояний (например, сумма ионных или атомных радиусов), а R_{ij} — рассчитанные оптимальные расстояния связи между атомами i и j , ω_{ij} — весовой множитель для каждой i — j -связи. Такой метод DLS-подгонки структуры впервые был подробно описан в работе Майера и Виллинджера в 1969 г. В качестве исходных данных необходимо иметь лишь очень приблизительную топологическую модель кристаллической структуры. Программа DLS, таким образом, может быть применена:

- 1) для предварительного уточнения гипотетических и пробных структур;
- 2) для изучения геометрических конструкций в сложных кристаллических каркасах;
- 3) для анализа и уточнения псевдосимметричных кристаллических структур.

В качестве математического аппарата DLS используются два алгоритма минимизации отклонений R_{ij} от R_{ij}^0 — Ньютона—Рафсона и Гаусса—Ньютона. Стандартная версия программы параметризована для 100 атомов (независимых и связанных симметричными операциями), 200 расстояний и 150 переменных. Программа функционирует в DOS-режиме (операционная система Windows 95-98-NT) и не требует существенных аппаратных ресурсов. В качестве примера такого расчета в табл. 9.2

Таблица 9.2

Результаты уточнения структуры магнезиально-силикатного перовскита MgSiO_3 методом DLS (весовая схема: $\omega(\text{Si-O}) = 2,0$, $\omega(\text{Mg-O}) = 1,5$, $\omega(\text{O-O}) = 1,0$)

Атом	Координаты, теор.			Координаты, эксп.		
	x	y	z	x	y	z
Mg	0,526	0,605	0,250	0,514	0,557	0,250
Si	0,500	0	0,500	0,500	0	0,500
O1	0,093	0,502	0,250	0,102	0,465	0,250
O2	0,184	0,189	0,547	0,195	0,208	0,555
Связь	R , теор., Å	R , эксп., Å	Связь	R , теор., Å	R , эксп., Å	
Si—O1	1,765×2	1,784	Mg—O1	2,022	1,999	
Si—O2	1,782×2	1,767	Mg—O1	2,108	2,070	
Si—O2	1,785×2	1,784	Mg—O2	2,139×2	2,030×2	
			Mg—O2	2,196×2	2,252×2	
			Mg—O2	2,295×2	2,413×2	

приведены результаты DLS-подгонки структуры магнезиального силикатного перовскита MgSiO_3 в сравнении с экспериментальными данными. Можно видеть, что предсказанные межатомные расстояния согласуются с экспериментальными данными лучше, чем исходные MBC расстояния.

9.6. Компьютерное моделирование с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия

Даже самые усовершенствованные из геометрических методов конструирования кристаллических структур используют очень приближенные критерии устойчивости атомных конфигураций. Безусловно, и минимизация отклонений расстояний от стандартных (табличных) значений, и учет реального распределения валентности связей приближают модель к правильной структуре, но единственно верным критерием нахождения устойчивого варианта кристаллической структуры является условие минимума структурной энергии кристаллического ансамбля. Все современные методы компьютерного моделирования основаны на общем термодинамическом положении: среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллической структуре любого химического соединения реализуется тот, который при заданных давлении и температуре отвечает минимуму его свободной энергии. Следовательно, ведущий принцип при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры — минимизация его структурной энергии по отношению ко всем варьируемым величинам (параметрам решетки, координатам атомов, их зарядам и т.д.) и последующий расчет термодинамических и физических свойств, являющихся функциями энергии межатомного взаимодействия. Эта задача решается не только квантово-химическими методами, исходящими из так называемых «первых принципов» (*ab initio*), но и с помощью полуэмпирических (*атомистических*) методов структурного моделирования.

Квантовая химия твердого тела пытается решить эту задачу путем поиска минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. В отличие от них полуэмпирические методы, ориентируясь на понятийный аппарат кристаллохимии, не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, что сразу существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума энергии системы. Поэтому они получили большое

распространение в конце XX — начале XXI в. Для кристаллов с разными типами химической связи структурная энергия может быть выражена через различные энергетические величины. Так, для чисто ионных соединений удобно использовать энергию решетки U , для ковалентных и металлических кристаллов — энергию атомизации E , а для молекулярных неорганических соединений — энергию сублимации L (см. гл. 3).

Процедура минимизации энергии межатомного взаимодействия с успехом используется для моделирования структур и упругих, термодинамических и диэлектрических свойств широкого круга кристаллов, расчета дефектов, локализации позиции примесных ионов, предсказания фазовой стабильности, расчета равновесных габитусов кристаллов и релаксации кристаллической поверхности, а также решения ряда других задач кристаллохимии, химии и физики твердого тела.

В исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, имеющих между собой ряд общих черт, а именно: маделунговская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда; короткодействующие потенциалы (отталкивания и Ван-дер-Ваальса) суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15–20 Å); энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов. Поиск минимума энергии осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона—Рафсона.

Наиболее мощной программой для подобного рода вычислений является комплекс GULP (General Utility Lattice Program, <http://www.ivec.org/GULP/>) Дж. Гэйла. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области кристаллохимии. Основные возможности программы следующие:

- выбор алгоритма минимизации;
- использование подавляющего большинства различных потенциалов межатомного взаимодействия;
- подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под известные экспериментальные характеристики кристаллов;
- проведение моделирования при заданных P – T -условиях;
- использование молекулярно-динамических расчетов;
- расчет фононных спектров кристаллов, ИК- и рамановских спектров;
- расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;

- расчет дефектных областей кристалла;
- расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу выравнивания орбитальных электроотрицательностей;
- расчет конечных неперриодических молекул;
- расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов. Все это ставит GULP на первое место среди таких программ. Изначально все программы подобного класса были ориентированы на большие ЭВМ, что связано с чрезвычайной трудоемкостью вычислений, особенно в случае большого числа атомов в элементарной ячейке. Однако быстрый рост производительности персональных IBM-совместимых компьютеров позволили адаптировать эти программы и для них без критического снижения быстродействия.

В качестве примера таких расчетов приведем результаты моделирования с помощью программы GULP стишовита — полиморфной модификации SiO_2 со структурой типа рутила с КЧ (Si) = 6 (см. рис. 5.3), устойчивой при высоких давлениях. Для этого соединения проводилась серия расчетов при различных значениях зарядов атомов (степени ионности связи Si—O). Оказалось, что структура стишовита воспроизводима при степенях ионности связи приблизительно от 0,45 до 0,70 (эффективные заряды Si от +1,9 до +2,8). Как видно из рис. 9.4, минимальная энергия сцепления атомов при оптимальных зарядах +2,08 (Si) и –1,04 (O), отмеченная вертикальной линией, оказывается весьма близкой к эксперименту (–18,92 эВ). Рассчитанные значения упругих констант также достигают наилучшего согласия с экспериментальными значениями при тех же зарядах атомов Si и O, отвечающих степени ионности связи $\epsilon = 0,52$.

Большим достоинством парных потенциалов является их трансферабельность. Это значит, что определенный для некоторого конкретного соединения потенциал межатомного взаимодействия пары атомов может быть с успехом перенесен на родственные структуры, где эта пара атомов тоже контактирует друг с другом. Так, например, потенциал парного взаимодействия Cu—O был разработан при моделировании структуры высокотемпературного сверхпроводника Ca_2CuO_3 (Ерёмин и др., 1999). Его структура построена на основе двух Cu—O₄-квадратов, лежащих в одной плоскости и связанных между собой общей вершиной. Результаты моделирования этого соединения приведены в табл. 9.3,

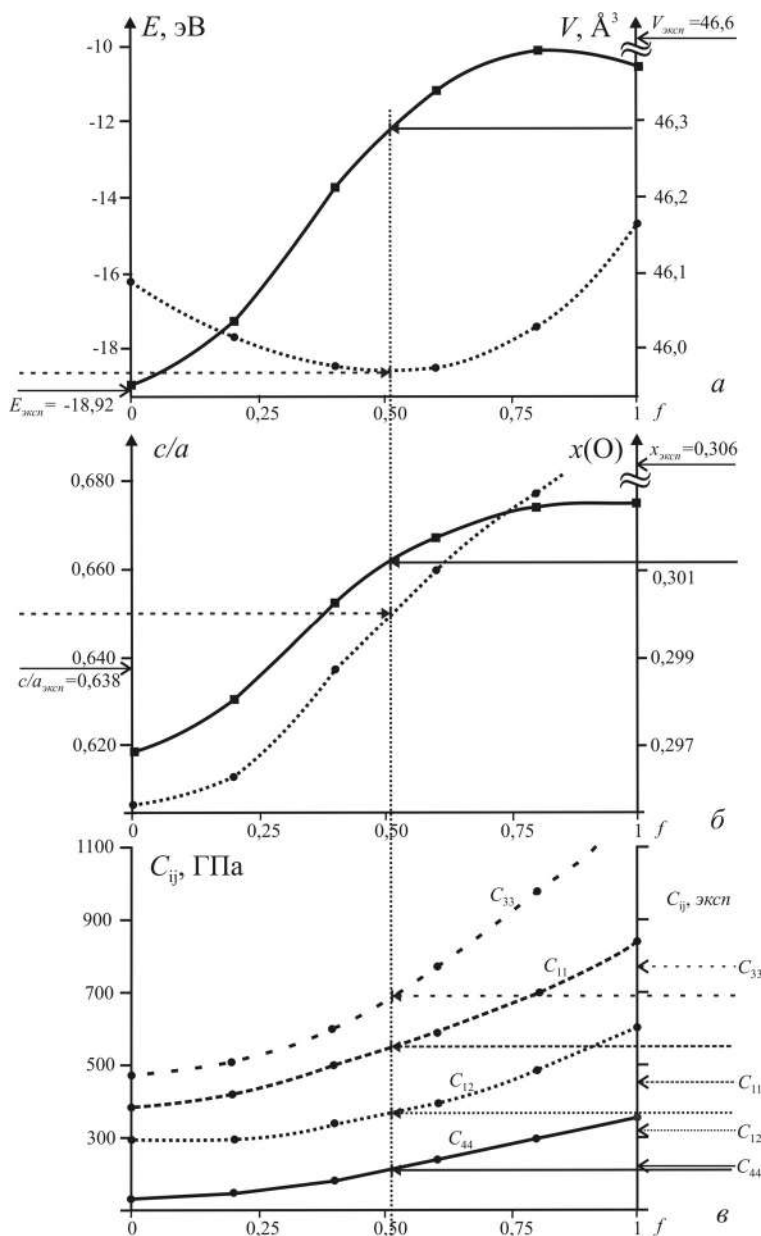


Рис. 9.4. Зависимость рассчитанных свойств стшовита от функции ионности f связи Si—O: a — энергия атомизации и объем элементарной ячейки, $б$ — отношение c/a элементарной ячейки и координата атома кислорода x ($= y$), $в$ — упругие свойства

из которой видно, что структура кристалла воспроизводится расчетом с высокой точностью. Энергия сцепления и упругие свойства, неизвестные из опыта, предсказываются в результате моделирования. Полученный на этом соединении набор параметров потенциала Cu—O позволил хорошо воспроизвести и все родственные, но отличные от Ca_2CuO_3 структуры: CaCuO_2 , SrCuO_3 , $(\text{Sr}_{1,19}\text{Ca}_{0,73})\text{Cu}_2\text{O}_4$ и BaCuO_2 . Это говорит об устойчивом характере взаимодействия в Cu—O₄-квадрате вне зависимости от типа щелочноземельного катиона.

Таблица 9.3

Результаты моделирования Ca_2CuO_3

Параметр	Эксперимент	Расчет	Разность
a , Å	12,230	12,230	0,000 (0,00%)
b , Å	3,770	3,763	−0,007 (−0,19%)
c , Å	3,250	3,252	0,002 (0,07%)
$\alpha = \beta = \gamma$, °	90	90	0
Объем элементарной ячейки, Å ³	149,848	149,681	−0,167 (−0,11%)
Ca: x	0,150	0,161	0,011
y	0	0	0
z	0,5	0,5	0
Cu: x	0	0	0
y	0,5	0,5	0
z	0	0	0
O1: x	0,345	0,339	0,006
y	0	0	0
z	0,5	0,5	0
O2: x	0	0	0
y	0	0	0
z	0	0	0
Межатомные расстояния, Å			
Связь	Эксперимент	Расчет	
Ca—O	$2,385 \times 1$	$2,186 \times 1$	
	$2,490 \times 4$	$2,487 \times 4$	
	$2,451 \times 2$	$2,551 \times 2$	
Cu—O	$1,885 \times 2$	$1,882 \times 2$	
	$1,896 \times 2$	$1,964 \times 2$	
O—O	$2,673 \times 4$	$2,720 \times 4$	
Предсказанные свойства соединения			
Межатомная энергия U , эВ	−109,878		
Упругие константы, 10^{11} дин/см ²	$C_{11} = 28,74$, $C_{33} = 21,16$, $C_{12} = 19,50$, $C_{13} = 3,64$, $C_{44} = -0,34$, $C_{66} = 18,97$		

9.7. Расчеты *ab initio* (из первых принципов)

В последние годы все большее значение приобретают расчеты структуры и свойств кристаллов современными неэмпирическими квантово-механическими методами («из первых принципов»). Среди них наибольшую распространенность имеют методы самосогласованного поля Хартри—Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) в различных вариантах — от приближения локальной плотности (LDA) до более точных приближений обобщенных градиентов (GGA). На практике задача компьютерного моделирования в квантовой химии сводится к построению поверхностей потенциальной энергии. Потенциальная поверхность является графическим представлением потенциала сил, действующих между ядрами (атомами, молекулами), как функции геометрических параметров, определяющих атомную конфигурацию. Очевидно, что квантово-химические методы выходят за рамки кристаллохимических подходов, используя их только на предварительном этапе отбора наиболее вероятных структурных моделей. Из программных продуктов широкое распространение получили различные версии программы CRYSTAL, основанной на нерелятивистской теории Хартри—Фока для периодических структур (<http://www.cse.scitech.ac.uk/cm/g/CRYSTAL/>), а также SIESTA (<http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>) и WIEN (<http://www.wien2k.at/>), реализующие теорию функционала плотности. Отметим, что все они ориентированы на наиболее производительные и быстродействующие вычислительные комплексы.

В общем случае численное решение уравнения Шредингера для молекулы и тем более кристалла представляет собой крайне сложную задачу, так как межатомные взаимодействия, ответственные за пространственное размещение атомов в элементарной ячейке, на несколько порядков слабее внутриатомных электронно-ядерных взаимодействий.

Например, энергия связи кристалла алмаза составляет менее 1% от всей электронно-ядерной энергии. А ведь алмаз является рекордсменом прочности среди всех кристаллических веществ и состоит из легких атомов с небольшим числом электронов и относительно небольшой внутриатомной энергией, тогда как для других неорганических кристаллов доля энергии межатомной связи в полной электронно-ядерной энергии гораздо меньше. Из этого примера ясно, какой огромной точностью должны обладать квантово-механические расчеты кристаллической структуры,

чтобы правильно предсказать ее энергию и те свойства, которые являются ее производными. Отметим, что к ним относятся практически все важнейшие свойства кристалла (тепловые, упругие, механические, диэлектрические), которыми интересуются физики, химики, технологи и другие специалисты.

Таблица 9.4

Результаты моделирования структуры и свойств магнезиально-силикатного перовскита MgSiO_3 с помощью методов полуклассических потенциалов (*Atomistic Potentials*) и «из первых принципов» (*Ab initio*) в сравнении с экспериментом

Свойство	Atomistic potentials	Ab initio	Эксперимент
$V_0, \text{\AA}^3$	162,3100	157,8700	162,4500
$a_0, \text{\AA}$	4,7822	4,7272	4,7747
$b_0, \text{\AA}$	4,8960	4,8889	4,9319
$c_0, \text{\AA}$	6,9322	6,8311	6,8987
Mg: x	0,5056	0,5160	0,5143
y	0,5267	0,5576	0,5556
z	1/4	1/4	1/4
Si ($x; y; z$)	(0; 1/2; 0)	(0; 1/2; 0)	(0; 1/2; 0)
O1: x	0,1026	0,1044	0,1037
y	0,4620	0,4654	0,4655
z	1/4	1/4	1/4
O2: x	0,1982	0,1969	0,1974
y	0,2014	0,2015	0,2011
z	0,5526	0,5539	0,5538
$C_{11}, \text{ГПа}$	500	499	482
$C_{22}, \text{ГПа}$	509	561	537
$C_{33}, \text{ГПа}$	398	466	485
$C_{12}, \text{ГПа}$	116	123	144
$C_{13}, \text{ГПа}$	210	137	147
$C_{23}, \text{ГПа}$	188	142	146
$C_{44}, \text{ГПа}$	174	217	204
$C_{55}, \text{ГПа}$	189	186	186
$C_{66}, \text{ГПа}$	102	160	147
$K, \text{ГПа}$	270,4	258,3	264,0
$G, \text{ГПа}$	146,3	187,3	178,4
$C_V, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	80,88		80,6
$\alpha, 10^{-5} \text{ К}^{-1}$	2,09		2,2
$C_L, \text{м/с}$	—	10 953	11 042
$S, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	61,81		57,2
$\theta_D, \text{К}$	984	1097	1078

Не вдаваясь в детальное описание сравнительных возможностей и вычислительной методологии методов *ab initio*, приведем для примера в табл. 9.4 результаты расчетов структуры (объема, параметров ячейки, координат атомов), а также упругих и термодинамических свойств ромбического MgSiO_3 , которые выполнены в простейшем варианте DFT LDA (Оганов, 2001). Как легко убедиться, эти расчеты воспроизводят структуру и свойства хотя и несколько хуже метода атомных потенциалов, но уже в весьма неплохом согласии с экспериментом.

Если вспомнить, с какой скоростью повышается быстродействие компьютеров (для наиболее массового IBM-совместимого модельного ряда компьютеров за 10 лет с 1982 по 1992 г. скорость счета выросла на 3 порядка (от XT до Pentium); с 1993 по 2003 г. появились Pentium-II, Pentium-III, Pentium-IV и производительность операций с плавающей точкой выросла еще на 3 порядка), можно утверждать, что прямые методы расчета ждет бурное развитие уже в самое ближайшее время.

Кроме того, привлечение методов молекулярной динамики дает возможность перейти к предсказанию поведения кристалла во всем поле его стабильности, т.е. построить полное уравнение состояния и изучить условия стабильности кристаллической фазы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Таблицы

1.1. Электронные конфигурации нейтральных атомов в Периодической системе

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

Примечание. *Z* — порядковый номер, или заряд ядра, *n* — номер периода, или главное квантовое число.

1.2. Свойства атомов химических элементов

Эл-т	$r_0, \text{\AA}$	$I, \text{эВ}$	$F, \text{эВ}$	$\alpha, \text{\AA}^3$	Эл-т	$r_0, \text{\AA}$	$I, \text{эВ}$	$F, \text{эВ}$	$\alpha, \text{\AA}^3$
H	0,529	13,60	0,754	0,66	Te	1,111	9,01	1,97	3,9
He	0,291	24,59	0,08	0,20	I	1,041	10,44	3,06	3,9
Li	1,586	5,39	0,62	24,3	Xe	0,986	12,13	(-0,4)	4,04
Be	1,040	9,32	(-0,3)	5,60	Cs	2,518	3,89	0,47	59,6
B	0,776	8,29	0,30	3,03	Ba	2,060	5,21	(-0,5)	39,7
C	0,620	11,26	1,27	1,76	La	1,915	5,58	0,5	37
N	0,521	14,53	(-0,2)	1,10	Ce	1,978	5,47	—	36
O	0,450	13,62	1,47	0,80	Pr	1,942	5,42	—	34
F	0,396	17,42	3,45	0,56	Nd	1,912	5,49	—	32
Ne	0,354	21,56	-0,2	0,39	Pm	1,882	5,55	—	30
Na	1,713	5,14	0,55	23,6	Sm	1,854	5,63	—	29
Mg	1,279	7,64	(-0,2)	10,6	Eu	1,826	5,66	—	27
Al	1,312	5,99	0,44	8,34	Gd	1,713	6,16	—	26
Si	1,068	8,15	1,39	5,38	Tb	1,775	5,85	—	25
P	0,919	10,49	0,75	3,63	Dy	1,750	5,93	—	25
S	0,810	10,36	2,08	2,90	Ho	1,727	6,02	—	23
Cl	0,725	12,97	3,62	2,18	Er	1,703	6,10	—	23
Ar	0,659	15,76	(-0,3)	1,64	Tm	1,689	6,18	—	22
K	2,162	4,34	0,50	43,4	Yb	1,658	6,25	—	22
Ca	1,690	6,11	(-0,9)	25,0	Lu	1,553	5,42	—	20
Sc	1,570	6,56	0,19	16,9	Hf	1,476	7,50	(-0,6)	15
Ti	1,477	6,82	0,08	13,6	Ta	1,413	7,89	0,32	13
V	1,401	6,74	0,53	11,4	W	1,360	7,98	0,82	10
Cr	1,453	6,77	0,67	6,8	Re	1,310	7,88	0,1	9
Mn	1,278	7,44	(-)	8,6	Os	1,266	8,50	1,1	8
Fe	1,227	7,89	0,16	7,5	Ir	1,227	9,10	1,57	7
Co	1,181	7,87	0,66	6,8	Pt	1,221	8,90	2,13	6,3
Ni	1,139	7,63	1,16	6,5	Au	1,187	9,23	2,31	5,7
Cu	1,191	7,72	1,23	6,1	Hg	1,126	10,44	(-0,20)	5,1
Zn	1,065	9,39	(-0,1)	7,08	Tl	1,319	6,11	0,3	3,5
Ga	1,254	5,99	0,3	8,12	Pb	1,215	7,42	0,37	7,3
Ge	1,090	7,9	1,2	6,04	Bi	1,130	7,29	0,95	4,0
As	0,982	9,82	0,8	4,31	Po	1,212	8,42	1,9	4,6
Se	0,918	9,75	2,02	3,77	At	1,146	9,20	2,8	5,1
Br	0,851	11,84	3,37	3,05	Rn	1,090	10,75	(-)	6,3
Kr	0,795	13,99	(-0,4)	2,48	Fr	2,447	3,98	—	67
Rb	2,287	4,18	0,49	47,3	Ra	2,042	5,28	—	46
Sr	1,836	5,69	(-1,5)	27,6	Ac	1,895	5,12	—	53
Y	1,693	6,22	0,31	22	Th	1,788	6,08	—	50
Zr	1,593	6,84	0,43	18	Pa	1,804	5,89	—	48
Nb	1,589	6,98	0,89	14	U	1,775	6,12	—	46
Mo	1,520	7,10	0,75	13	Np	1,741	6,20	—	45
Tc	1,391	7,28	0,5	10,0	Pu	1,784	6,06	—	43
Ru	1,410	7,37	1,1	8,3	Am	1,757	5,99	—	41
Rh	1,364	7,46	1,14	7,6	Cm	1,657	6,09	—	40
Pd	0,567	8,34	0,56	6,9	Bk	1,625	6,30	—	39
Ag	1,286	7,58	1,30	6,3	Cf	1,598	6,41	—	38
Cd	1,184	8,99	(-0,3)	6,0	Es	1,578	6,52	—	36
In	1,382	5,70	0,3	4,5	Fm	1,557	6,64	—	35
Sn	1,240	7,34	1,2	4,4	Md	1,527	6,74	—	34
Sb	1,140	8,64	1,1	4,0	No	1,581	6,84	—	33

Примечание. r_0 — радиус атома, I — первый потенциал ионизации, F — средство к электрону, α — поляризуемость.

В скобках даны значения, полученные косвенным путем. Знак «минус» в скобках означает, что отрицательно заряженный ион не существует в свободном состоянии. Прочерк свидетельствует об отсутствии данных.

1.3. Орбитальные радиусы (Å) внешних оболочек катионов и анионов

Ион	<i>r</i>	Ион	<i>r</i>	Ион	<i>r</i>	Ион	<i>r</i>
Li ⁺	0,19	Zn ²⁺	0,29	Ba ²⁺	0,87	Au ⁺	0,63
Be ²⁺	0,14	Ga ³⁺	0,28	La ³⁺	0,82	Au ³⁺	0,60
Na ⁺	0,28	Rb ⁺	0,73	Ce ³⁺	0,80	Hg ⁺	1,10
Mg ²⁺	0,25	Sr ²⁺	0,68	Ce ⁴⁺	0,78	Hg ²⁺	0,61
Al ³⁺	0,22	Y ³⁺	0,64	Pr ³⁺	0,78	Tl ⁺	1,05
Si ⁴⁺	0,20	Zr ⁴⁺	0,60	Pr ⁴⁺	0,76	Tl ³⁺	0,58
K ⁺	0,59	Nb ³⁺	0,70	Nd ³⁺	0,77	Pb ²⁺	0,99
Ca ²⁺	0,54	Nb ⁵⁺	0,55	Pm ³⁺	0,75	Pb ⁴⁺	0,56
Sc ³⁺	0,49	Mo ³⁺	0,66	Sm ³⁺	0,74	Bi ³⁺	0,93
Ti ³⁺	0,46	Mo ⁵⁺	0,63	Eu ²⁺	0,74	Th ⁴⁺	0,88
Ti ⁴⁺	0,46	Mo ⁶⁺	0,54	Eu ³⁺	0,72	U ³⁺	0,86
V ²⁺	0,45	Ru ³⁺	0,60	Gd ³⁺	0,71	U ⁴⁺	0,84
V ³⁺	0,43	Ru ⁴⁺	0,58	Tb ³⁺	0,70	U ⁵⁺	0,83
V ⁵⁺	0,42	Rh ³⁺	0,57	Dy ³⁺	0,69	U ⁶⁺	0,81
Cr ²⁺	0,41	Rh ⁴⁺	0,56	Ho ³⁺	0,67	Np ³⁺	0,84
Cr ³⁺	0,40	Pd ²⁺	0,55	Er ³⁺	0,66	Np ⁴⁺	0,83
Mn ²⁺	0,34	Pd ⁴⁺	0,56	Tm ³⁺	0,65	Np ⁶⁺	0,80
Mn ³⁺	0,38	Ag ⁺	0,54	Yb ²⁺	0,66	Pu ³⁺	0,83
Mn ⁴⁺	0,37	Ag ²⁺	0,53	Yb ³⁺	0,64	Pu ⁴⁺	0,81
Fe ²⁺	0,36	Cd ²⁺	0,51	Lu ³⁺	0,63	N ⁻	0,49
Fe ³⁺	0,35	In ³⁺	0,48	Hf ⁴⁺	0,61	O ⁻	0,41
Co ²⁺	0,34	Sn ²⁺	1,00	Ta ⁵⁺	0,59	F ⁻	0,36
Co ³⁺	0,34	Sn ⁴⁺	0,46	W ⁶⁺	0,57	Cl ⁻	0,74
Ni ²⁺	0,33	Sb ³⁺	0,93	Os ⁴⁺	0,66	Br ⁻	0,87
Ni ³⁺	0,32	Sb ⁵⁺	0,44	Ir ⁴⁺	0,65	I ⁻	1,07
Cu ⁺	0,31	Cs ⁺	0,92	Pt ⁺	0,63		

1.4. Основные типы гибридизации и их геометрические конфигурации

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
<i>sp</i>	2	Линейная
<i>dp</i>	2	Линейная
<i>sp²</i>	3	Тригональная плоская
<i>dp²</i>	3	Тригональная плоская
<i>d²s</i>	3	Тригональная плоская
<i>sp³</i>	4	Тетраэдрическая
<i>d³s</i>	4	Тетраэдрическая
<i>dsp²</i>	4	Тетрагональная плоская
<i>dsp³</i>	5	Тригональная бипирамидальная
<i>d³sp</i>	5	Тригональная бипирамидальная
<i>d⁴s</i>	5	Тетрагональная пирамидальная
<i>d²sp³</i>	6	Октаэдрическая
<i>d⁴sp</i>	6	Тригональная призматическая
<i>d⁵p</i>	6	Тригональная призматическая
<i>d³p³</i>	6	Тригональная призматическая
<i>d⁴sp³</i>	8	Додекаэдрическая
<i>d⁵p³</i>	8	Антипризматическая
<i>d⁵sp²</i>	8	Гранецентрированная тригональная призматическая

1.5. Поляризуемость некоторых свободных ионов (\AA^3)

Ион	α	Ион	α	Ион	α
Li^+	0,038	K^+	0,79	H^-	30,2
Be^{2+}	0,007	Ca^{2+}	0,47	O^-	(3,2)
B^{3+}	0,003	Sc^{3+}	(0,35)	F^-	2,24
C^{4+}	0,001	Ti^{4+}	(0,24)	Cl^-	5,6
Na^+	0,14	Rb^+	1,42	Br^-	6,4–6,9
Mg^{2+}	0,07	Sr^{2+}	0,65	I^-	10,0–10,5
Al^{3+}	0,05	Cs^+	2,44		
Si^{4+}	0,04	Ba^{2+}	1,56		

1.6. Магнитные моменты ионов $3d$ -переходных металлов (в магнетонах Бора)

Ион	Конфигурация электронов	S^*	Магнитный момент	Ион	Конфигурация электронов	S^*	Магнитный момент
$\text{K}^+ - \text{V}^{5+}$	(остов)	0	0	Cr^{2+}	$3d^4$	2	4,90
Sc^{2+}	$3d^1$	1/2	1,73	Mn^{3+}	$3d^4$	2	4,90
Ti^{3+}	$3d^1$	1/2	1,73	Mn^{2+}	$3d^5$	5/2	5,92
V^{4+}	$3d^1$	1/2	1,73	Fe^{3+}	$3d^5$	5/2	5,92
Ti^{2+}	$3d^2$	1	2,83	Fe^{2+}	$3d^6$	2	4,90
V^{3+}	$3d^2$	1	2,83	Co^{2+}	$3d^7$	3/2	3,87
V^{2+}	$3d^3$	3/2	3,87	Ni^{2+}	$3d^8$	3/2	2,83
Cr^{3+}	$3d^3$	3/2	3,87	Cu^{2+}	$3d^9$	1	1,73
Mn^{4+}	$3d^3$	3/2	3,87	Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0

* S — суммарный спиновый момент.

1.7. Электроотрицательность элементов (по шкале Л. Полинга)

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	V^{IV}	1,7	Se	2,5	Sn^{IV}	2,0	Pt^{VI}	2,6
Li	1,0	V^{V}	1,9	Br	3,0	Sb^{III}	1,9	Au	2,3
Be	1,6	Cr^{II}	1,5	Rb	0,8	Sb^{V}	2,2	Hg	2,0
B	2,0	Cr^{III}	1,6	Sr	1,0	Re^{V}	1,9	Tl^{I}	1,4
C	2,6	Cr^{IV}	2,4	Y	1,2	Re^{VII}	2,1	Tl^{III}	1,9
N	3,0	Mn^{II}	1,4	Zr	1,4	Os^{III}	2,0	Pb^{II}	1,8
O	3,1	Mn^{III}	1,5	Nb	1,6	Os^{IV}	2,1	Pb^{IV}	2,1
F	4,0	Mn^{IV}	2,1	Mo^{IV}	1,7	Os^{VIII}	2,4	Bi^{III}	2,0
Na	0,9	Mn^{VII}	2,5	Mo^{VI}	2,3	Te	2,3	Bi^{V}	2,2
Mg	1,2	Fe^{II}	1,8	Tc^{V}	1,9	I	2,6	Po	2,2
Al	1,6	Fe^{III}	1,9	Tc^{VII}	2,3	Cs	0,7	At	2,3
Si	1,9	Co^{II}	1,8	Ru^{III}	2,0	Ba	0,9	Fr	0,7
P	2,2	Ni^{II}	1,8	Ru^{IV}	2,1	La	1,1	Ra	0,9
S	2,6	Cu^{I}	1,8	Rh	2,1	Lu	1,2	Ac	1,1
Cl	3,2	Cu^{II}	2,0	Pd	2,1	Hf	1,4	U^{IV}	1,4
K	0,8	Zn	1,6	Ag	1,9	Ta	1,5	U^{VI}	1,9
Ca	1,1	Ga	1,7	Cd	1,7	Ir	2,1		
Sc	1,3	Ge	2,0	In	1,8	Pt^{II}	2,1		
Ti^{II}	1,4	As	2,1	Sn^{II}	1,8	Pt^{IV}	2,2		

1.8. Эффективные ионные радиусы (\AA^3)

Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$
Ac^{3+}	6	1,12	Br^{7+}	4	0,25	Cr^{5+}	6	0,49
Ag^+	2	0,67	Br^{7+}	6	0,39	Cr^{5+}	8	0,57
Ag^+	4	1,00	C^{4+}	4	0,15	Cr^{6+}	4	0,26
Ag^+	4 (КВ)	1,02	C^{4+}	6	0,16	Cr^{6+}	6	0,32
Ag^+	5	1,09	Ca^{2+}	6	1,00	Cs^+	6	1,67
Ag^+	6	1,15	Ca^{2+}	7	1,06	Cs^+	8	1,74
Ag^+	7	1,22	Ca^{2+}	8	1,12	Cs^+	9	1,78
Ag^+	8	1,28	Ca^{2+}	9	1,18	Cs^+	10	1,81
Ag^{2+}	4 (КВ)	0,79	Ca^{2+}	10	1,23	Cs^+	11	1,85
Ag^{2+}	6	0,94	Ca^{2+}	12	1,34	Cs^+	12	1,88
Ag^{3+}	4 (КВ)	0,67	Cd^{2+}	4	0,78	Cu^+	2	0,46
Ag^{3+}	6	0,75	Cd^{2+}	5	0,87	Cu^+	4	0,60
Al^{3+}	4	0,39	Cd^{2+}	6	0,95	Cu^+	6	0,77
Al^{3+}	5	0,48	Cd^{2+}	7	1,03	Cu^{2+}	4 (КВ)	0,57
Al^{3+}	6	0,53	Cd^{2+}	8	1,10	Cu^{2+}	4	0,57
Am^{3+}	6	0,98	Cd^{2+}	12	1,31	Cu^{2+}	5	0,65
Am^{3+}	8	1,09	Ce^{3+}	6	1,01	Cu^{2+}	6	0,73
Am^{4+}	6	0,85	Ce^{3+}	7	1,07	Cu^{3+}	6	0,54 (НС)
Am^{4+}	8	0,95	Ce^{3+}	8	1,14	Dy^{2+}	6	1,07
As^{3-}	—	1,91	Ce^{3+}	9	1,20	Dy^{2+}	7	1,13
As^{3+}	6	0,58	Ce^{3+}	10	1,25	Dy^{2+}	8	1,19
As^{5+}	4	0,33	Ce^{3+}	12	1,34	Dy^{3+}	6	0,91
As^{5+}	6	0,56	Ce^{4+}	6	0,87	Dy^{3+}	7	0,97
At^{7+}	6	0,62	Ce^{4+}	8	0,97	Dy^{3+}	8	1,03
Au^+	6	1,37	Ce^{4+}	10	1,07	Dy^{3+}	9	1,08
Au^{3+}	4 (КВ)	0,68	Ce^{4+}	12	1,14	Er^{3+}	6	0,89
Au^{3+}	6	0,85	Cf^{3+}	6	0,95	Er^{3+}	7	0,95
Au^{5+}	6	0,57	Cf^{4+}	6	0,82	Er^{3+}	8	1,00
B^{3+}	3	0,01	Cf^{4+}	8	0,92	Er^{3+}	9	1,06
B^{3+}	4	0,11	Cl^-	6	1,81	Eu^{2+}	6	1,17
B^{3+}	6	0,27	Cl^{5+}	3	0,12	Eu^{2+}	7	1,20
Ba^{2+}	6	1,35	Cl^{7+}	4	0,08	Eu^{2+}	8	1,25
Ba^{2+}	7	1,38	Cl^{7+}	6	0,27	Eu^{2+}	9	1,30
Ba^{2+}	8	1,42	Cm^{3+}	6	0,97	Eu^{2+}	10	1,35
Ba^{2+}	9	1,47	Cm^{4+}	6	0,85	Eu^{3+}	6	0,95
Ba^{2+}	10	1,52	Cm^{4+}	8	0,95	Eu^{3+}	7	1,01
Ba^{2+}	11	1,57	Co^{2+}	4	0,58 (BC)	Eu^{3+}	8	1,07
Ba^{2+}	12	1,61	Co^{2+}	5	0,67	Eu^{3+}	9	1,12
Be^{2+}	3	0,16	Co^{2+}	6	0,65 (НС)	F^-	2	1,29
Be^{2+}	4	0,27	Co^{2+}	8	0,90	F^-	3	1,30
Be^{2+}	6	0,45	Co^{3+}	6	0,55 (НС)	F^-	4	1,31
Bi^{2+}	5	0,96	Co^{3+}	6	0,61 (BC)	F^-	6	1,33
Bi^{2+}	6	1,03	Co^{4+}	4	0,40	F^{7+}	6	0,08
Bi^{2+}	8	1,17	Co^{4+}	6	0,53 (BC)	Fe^{2+}	4	0,63 (BC)
Bi^{5+}	6	0,76	Cr^{2+}	6	0,73 (НС)	Fe^{2+}	4 (КВ)	0,64
Bk^{3+}	6	0,96	Cr^{2+}	6	0,80 (BC)	Fe^{2+}	6	0,61 (НС)
Bk^{4+}	6	0,83	Cr^{3+}	6	0,62	Fe^{2+}	6	0,78 (BC)
Bk^{4+}	8	0,93	Cr^{4+}	4	0,41	Fe^{2+}	8	0,92 (BC)
Br^-	6	1,96	Cr^{4+}	6	0,55	Fe^{3+}	4	0,49 (BC)
Br^-	6	0,65 (BC)	Cr^{4+}	6	0,76	Fe^{3+}	5	0,58
Br^{3+}	4 (КВ)	0,59	Cr^{5+}	4	0,35	Fe^{3+}	6	0,55 (НС)
Br^{5+}	3	0,21						

Продолжение табл. 1.8

Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$
Fe ³⁺	6	0,63	La ³⁺	10	1,27	Nd ²⁺	8	1,29
Fe ³⁺	8	0,78 (вс)	La ³⁺	12	1,36	Nd ²⁺	9	1,35
Fe ⁴⁺	6	0,59	La ⁴⁺	6	0,90	Nd ³⁺	6	0,98
Fe ⁶⁺	4	0,25	Li ¹⁺	4	0,59	Nd ³⁺	8	1,11
Fr ¹⁺	6	1,80	Li ¹⁺	8	0,92	Nd ³⁺	9	1,16
Ga ³⁺	4	0,47	Lu ³⁺	6	0,86	Nd ³⁺	12	1,27
Ga ³⁺	5	0,55	Lu ³⁺	8	0,98	Ni ²⁺	4	0,55
Ga ³⁺	6	0,62	Lu ³⁺	9	1,03	Ni ²⁺	4 (кв)	0,49
Gd ³⁺	6	0,94	Mg ²⁺	4	0,57	Ni ²⁺	6	0,69
Gd ³⁺	7	1,00	Mg ²⁺	5	0,66	Ni ³⁺	6	0,56 (нс)
Gd ³⁺	8	1,05	Mg ²⁺	6	0,72	Ni ³⁺	—	0,60 (вс)
Gd ³⁺	9	1,11	Mg ²⁺	8	0,89	Ni ⁴⁺	6	0,48 (нс)
Ge ²⁺	6	0,73	Mn ²⁺	4	0,66 (вс)	No ²⁺	6	1,10
Ge ⁴⁺	4	0,39	Mn ²⁺	5	0,75 (вс)	Np ²⁺	6	1,10
Ge ⁴⁺	6	0,53	Mn ²⁺	6	0,67 (нс)	Np ³⁺	6	1,01
H ¹⁻		1,36	Mn ²⁺	6	0,83 (вс)	Np ⁴⁺	6	0,87
H ¹⁺	1	0,10	Mn ²⁺	7	0,90 (вс)	Np ⁴⁺	8	0,98
Hf ⁴⁺	4	0,58	Mn ²⁺	8	0,96	Np ⁵⁺	6	0,75
Hf ⁴⁺	6	0,71	Mn ³⁺	5	0,58	Np ⁶⁺	6	0,72
Hf ⁴⁺	7	0,76	Mn ³⁺	6	0,58 (нс)	Np ⁷⁺	6	0,71
Hf ⁴⁺	8	0,83	Mn ³⁺	6	0,65 (вс)	O ²⁻	2	1,35
Hg ¹⁺	3	0,97	Mn ⁴⁺	4	0,39	O ²⁻	3	1,36
Hg ¹⁺	6	1,19	Mn ⁴⁺	6	0,53	O ²⁻	4	1,38
Hg ²⁺	2	0,69	Mn ⁵⁺	4	0,33	O ²⁻	6	1,40
Hg ²⁺	4	0,96	Mn ⁶⁺	4	0,26	O ²⁻	8	1,42
Hg ²⁺	6	1,02	Mn ⁷⁺	4	0,25	OH ¹⁻	2	1,32
Hg ²⁺	8	1,14	Mn ⁷⁺	6	0,46	OH ¹⁻	3	1,34
Ho ³⁺	6	0,90	Mo ³⁺	6	0,69	OH ¹⁻	4	1,35
Ho ³⁺	8	1,02	Mo ⁴⁺	6	0,65	OH ¹⁻	6	1,37
Ho ³⁺	9	1,07	Mo ⁵⁺	4	0,46	Os ⁴⁺	6	0,63
Ho ³⁺	10	1,12	Mo ⁵⁺	6	0,61	Os ⁵⁺	6	0,58
I ¹⁻	6	2,20	Mo ⁶⁺	4	0,41	Os ⁶⁺	5	0,49
I ⁵⁺	3	0,44	Mo ⁶⁺	5	0,50	Os ⁶⁺	6	0,55
I ⁵⁺	6	0,95	Mo ⁶⁺	6	0,59	Os ⁷⁺	6	0,53
I ⁷⁺	4	0,42	Mo ⁶⁺	7	0,73	Os ⁸⁺	4	0,39
I ⁷⁺	6	0,53	N ³⁻	4	1,48	P ³⁻	—	1,86
In ³⁺	4	0,62	N ³⁺	6	0,16	P ³⁺	6	0,45
In ³⁺	6	0,80	N ⁵⁺	6	0,13	P ⁵⁺	4	0,17
In ³⁺	8	0,92	Na ¹⁺	4	0,99	P ⁵⁺	5	0,29
Ir ³⁺	6	0,68	Na ¹⁺	5	1,00	P ⁵⁺	6	0,38
Ir ⁴⁺	6	0,63	Na ¹⁺	6	1,02	Pa ³⁺	6	1,04
Ir ⁵⁺	6	0,57	Na ¹⁺	7	1,12	Pa ⁴⁺	6	0,90
K ¹⁺	4	1,37	Na ¹⁺	8	1,18	Pa ⁴⁺	8	1,01
K ¹⁺	6	1,38	Na ¹⁺	9	1,24	Pa ⁵⁺	6	0,78
K ¹⁺	7	1,46	Na ¹⁺	12	1,39	Pa ⁵⁺	8	0,91
K ¹⁺	8	1,51	Nb ²⁺	6	0,71	Pa ⁵⁺	9	0,95
K ¹⁺	9	1,55	Nb ³⁺	6	0,72	Pb ²⁺	4 (пир)	0,98
K ¹⁺	10	1,59	Nb ⁴⁺	6	0,68	Pb ²⁺	6	1,19
K ¹⁺	12	1,64	Nb ⁴⁺	8	0,79	Pb ²⁺	7	1,23
La ³⁺	6	1,03	Nb ⁵⁺	4	0,48	Pb ²⁺	8	1,29
La ³⁺	7	1,10	Nb ⁵⁺	6	0,64	Pb ²⁺	9	1,35
La ³⁺	8	1,16	Nb ⁵⁺	7	0,69	Pb ²⁺	10	1,40
La ³⁺	9	1,22	Nb ⁵⁺	8	0,74	Pb ²⁺	11	1,45

Продолжение табл. 1.8

Ион	КЧ	r_H	Ион	КЧ	r_H	Ион	КЧ	r_H
Pb ²⁺	12	1,49	S ²⁻	6	1,84	Te ²⁻	6	2,21
Pb ⁴⁺	4	0,65	S ⁴⁺	6	0,37	Te ⁴⁺	3	0,52
Pb ⁴⁺	5	0,73	S ⁶⁺	4	0,12	Te ⁴⁺	4	0,66
Pb ⁴⁺	6	0,78	S ⁶⁺	6	0,29	Te ⁴⁺	6	0,97
Pb ⁴⁺	8	0,94	Sb ³⁻		2,08	Te ⁶⁺	4	0,43
Pd ¹⁺	2	0,59	Sb ³⁺	4 (пир)	0,76	Te ⁶⁺	6	0,56
Pd ²⁺	4 (КВ)	0,64	Sb ³⁺	5	0,80	Th ⁴⁺	6	0,94
Pd ²⁺	6	0,86	Sb ³⁺	6	0,76	Th ⁴⁺	8	1,05
Pd ³⁺	6	0,74	Sb ⁵⁺	6	0,60	Th ⁴⁺	9	1,09
Pd ⁴⁺	6	0,62	Sc ³⁺	6	0,75	Th ⁴⁺	10	1,13
Pm ³⁺	6	0,97	Sc ³⁺	6	0,87	Th ⁴⁺	11	1,18
Pm ³⁺	8	1,09	Se ²⁻	6	1,98	Th ⁴⁺	12	1,21
Pm ³⁺	9	1,14	Se ⁴⁺	6	0,50	Ti ²⁺	6	0,86
Po ⁴⁺	6	0,94	Se ⁶⁺	4	0,28	Ti ³⁺	6	0,67
Po ⁴⁺	8	1,08	Se ⁶⁺	6	0,42	Ti ⁴⁺	4	0,42
Po ⁶⁺	6	0,67	Si ⁴⁺	4	0,26	Ti ⁴⁺	5	0,53
Pr ³⁺	6	0,99	Si ⁴⁺	6	0,40	Ti ⁴⁺	6	0,61
Pr ³⁺	8	1,13	Sm ²⁺	7	1,22	Ti ⁴⁺	8	0,74
Pr ³⁺	9	1,18	Sm ²⁺	8	1,27	Ti ¹⁺	6	1,50
Pr ⁴⁺	6	0,85	Sm ²⁺	9	1,32	Ti ¹⁺	8	1,59
Pr ⁴⁺	8	0,96	Sm ³⁺	6	0,96	Ti ¹⁺	12	1,70
Pt ²⁺	4 (КВ)	0,60	Sm ³⁺	7	1,02	Ti ³⁺	4	0,75
Pt ²⁺	6	0,80	Sm ³⁺	8	1,08	Ti ³⁺	6	0,89
Pt ⁴⁺	6	0,63	Sm ³⁺	9	1,13	Ti ³⁺	8	0,98
Pt ⁵⁺	6	0,57	Sm ³⁺	12	1,24	Tm ²⁺	6	1,03
Pu ³⁺	6	1,00	Sn ²⁺	8	1,22	Tm ²⁺	7	1,09
Pu ⁴⁺	6	0,86	Sn ⁴⁺	4	0,55	Tm ³⁺	6	0,88
Pu ⁴⁺	8	0,96	Sn ⁴⁺	5	0,62	Tm ³⁺	8	0,99
Pu ⁵⁺	6	0,74	Sn ⁴⁺	6	0,69	Tm ³⁺	9	1,05
Pu ⁶⁺	6	0,71	Sn ⁴⁺	7	0,75	U ³⁺	6	1,03
Ra ²⁺	8	1,48	Sn ⁴⁺	8	0,81	U ⁴⁺	6	0,89
Ra ²⁺	12	1,70	Si ²⁺	6	1,18	U ⁴⁺	7	0,96
Rb ¹⁺	6	1,52	Sr ²⁺	7	1,21	U ⁴⁺	8	1,00
Rb ¹⁺	7	1,56	Sr ²⁺	8	1,26	U ⁴⁺	9	1,05
Rb ¹⁺	8	1,61	Sr ²⁺	9	1,31	U ⁴⁺	12	1,17
Rb ¹⁺	9	1,63	Sr ²⁺	10	1,36	U ⁵⁺	6	0,76
Rb ¹⁺	10	1,66	Sr ²⁺	12	1,44	U ⁵⁺	7	0,84
Rb ¹⁺	11	1,69	Ta ³⁺	6	0,72	U ⁶⁺	2	0,45
Rb ¹⁺	12	1,72	Ta ⁴⁺	6	0,68	U ⁶⁺	4	0,52
Rb ¹⁺	14	1,83	Ta ⁵⁺	6	0,64	U ⁶⁺	6	0,73
Re ⁴⁺	6	0,63	Ta ⁵⁺	7	0,69	U ⁶⁺	7	0,81
Re ⁵⁺	6	0,58	Ta ⁵⁺	8	0,74	U ⁶⁺	8	0,86
Re ⁶⁺	6	0,55	Tb ³⁺	6	0,92	V ²⁺	6	0,79
Re ⁷⁺	4	0,38	Tb ³⁺	7	0,98	V ³⁺	6	0,64
Re ⁷⁺	6	0,53	Tb ³⁺	8	1,04	V ⁴⁺	5	0,53
Rh ³⁺	6	0,67	Tb ³⁺	9	1,10	V ⁴⁺	6	0,58
Rh ⁴⁺	6	0,60	Tb ⁴⁺	6	0,76	V ⁴⁺	8	0,72
Rh ⁵⁺	6	0,55	Tb ⁴⁺	8	0,88	V ⁵⁺	4	0,36
Ru ³⁺	6	0,68	Tc ⁴⁺	6	0,65	V ⁵⁺	5	0,46
Ru ⁴⁺	6	0,62	Tc ⁵⁺	6	0,60	V ⁵⁺	6	0,54
Ru ⁵⁺	6	0,57	Tc ⁷⁺	4	0,37	W ⁴⁺	6	0,66
Ru ⁷⁺	4	0,38	Tc ⁷⁺	6	0,56	W ⁵⁺	6	0,62
Ru ⁸⁺	4	0,36						

Окончание табл. 1.8

Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}$
W^{6+}	4	0,44	Yb^{2+}	6	1,02	Zn^{2+}	6	0,74
W^{6+}	5	0,51	Yb^{2+}	7	1,08	Zn^{2+}	8	0,90
W^{6+}	6	0,60	Yb^{2+}	8	1,14	Zr^{4+}	4	0,59
Xe^{8+}	4	0,40	Yb^{3+}	6	0,87	Zr^{4+}	5	0,66
Xe^{8+}	6	0,48	Yb^{3+}	7	0,93	Zr^{4+}	6	0,72
Y^{3+}	6	0,90	Yb^{3+}	8	0,99	Zr^{4+}	7	0,78
Y^{3+}	7	0,96	Yb^{3+}	9	1,04	Zr^{4+}	8	0,84
Y^{3+}	8	1,02	Zn^{2+}	4	0,60	Zr^{4+}	9	0,89
Y^{3+}	9	1,08	Zn^{2+}	5	0,68			

Примечание. Сокращения: кв — квадрат, пир — пирамида, вс — высокоспиновые, нс — низкоспиновые состояния.

2. План описания структурного типа

1. Кристаллографическое описание.

- Определить ячейку Браве структуры.
- Подсчитать, сколько атомов различного типа приходится на ячейку Браве, определить кристаллохимическую формулу соединения, число формульных единиц.
- Определить взаимную координацию атомов, КЧ и КП для каждого сорта атомов.
- Там, где возможно, идентифицировать атомы разного сорта.

2. Кристаллохимическое описание структуры.

- Там, где возможно, использовать термины плотнейшей упаковки.
- Указать характер сочленения разнообразных структурных фрагментов.
- Пояснить распределение атомов определенного сорта по кристаллографическим позициям.
- Указать, какие именно минералы кристаллизуются в этом структурном типе.
- По возможности сослаться на родственные структуры (производные, вырожденные, фазы вычитания и внедрения).
- Указать на границы устойчивости структурного типа (существование морфотропного ряда, гомологических связей с другими структурами, наличие полиморфных модификаций).
- Указать на возможный изоморфизм атомов в конкретных структурных позициях.
- Указать типы химических связей между атомами.

3. Рекомендуемый набор кристаллических структур для самостоятельной работы

Галит, флюорит, CsCl , 2-слойный CdI_2 , 3-слойный CdI_2 , LiOH , бёмит — лепидокрокит, брусит, диаспор-гётит, Cu_3Au , CuAu , Ni_2In , β -латунь, карборунд (несколько политипов), кальцит (магнезит), арагонит (стронцианит), α -железо, медь, магний, углекислота, алмаз, графит (разной слойности), лонсделлит, мышьяк, сера, селен, хлор, борнитрид, Li_2O , ReO_3 , рутил (касситерит, стишовит), брукиит, анатаз, вюстит, корунд (эсколаит, гематит, карелианит), куприт, лёд, периклаз, пироксид, перовскит (таусонит), магнетит, арсенолит, олово (2 модификации), ртуть, барит, гипс, сфалерит (метациннобарит), вюртцит, галенит, никелин (пирротин), куперит, миллерит, молибденит, пирит, халькопирит, станнин, алабандин, реальгар, антимонит, аурипигмент, тетраэдрит, α -кварц, β -кварц, тридимит, кристобалит, форстерит (фаялит), рингвудит, топаз, циркон, гранаты, фенакит, каламин, тортвейтит, бенитоид, берилл, диоптаз, турмалин, диопсид, тремолит, флогопит, мусковит, тальк (пирофиллит), хризотил (каолинит), ортоклаз, альбит, анортит, содалит.

4. Вопросы и задачи по материалу

1. Дайте описание пространственной решетки, узлового ряда и узловой сетки.

2. В чем особенности ячейки Браве? Опишите правила ее вывода.

3. Чем различаются понятия «решетка» и «структура»?

4. Дайте определение правильной системы точек.

5. Дайте определение пространственной группы симметрии, порядка и кратности группы.

6. В чем различие кубической и гексагональной плотнейшей упаковки? Чему равен коэффициент заполнения пространства у обеих упаковок?

7. Объясните, почему для обозначения плотнейшей упаковки любой сложности достаточно использовать всего три буквы — А, В, С.

8. Дайте определение координационного числа и координационного полиэдра. Как определить КЧ аниона, зная КЧ катионов в структуре?

9. Как можно разделить структуры по их мотиву?

10. В чем преимущество полиэдрической модели перед шариковой?

11. В чем отличие изоструктурности от изотипности?

12. Какую информацию можно получить из кристаллохимической формулы?

13. Из каких двух основных частей состоит волновая функция электрона?

14. Какова форма и симметрия волновых функций с разными орбитальными квантовыми числами?

15. Какими функциями описывается распределение электронной плотности?

16. Что такое орбитальный радиус электронной оболочки? Что такое орбитальный радиус атома или иона?

17. Дайте определения принципа Паули и правила Гунда.

18. Назовите основные принципы заполнения электронных уровней атомов. Какова их связь с периодичностью свойств химических элементов в системе Менделеева?

19. Укажите основные группы элементов по строению их электронных оболочек. Что лежит в основе разделения элементов на подгруппы *a* и *b*?

20. Какие свойства характеризуют энергию связи валентных электронов с атомным остовом?

21. Какая связь существует между размерными и энергетическими характеристиками электронных оболочек?

22. Для чего вводятся понятия валентного состояния атома и гибридизации валентных орбиталей? Можно ли дать их строгое физическое обоснование или они должны рассматриваться как вспомогательные, облегчающие понимание валентности понятия?

23. Дайте определение орбитальной электроотрицательности. Какое свойство атома характеризует эта функция? Как понятие валентного состояния атома связано с орбитальной электроотрицательностью?

24. Что характеризует поляризуемость атома или иона? С каким атомным свойством она ближе всего связана?

25. На какие группы делятся атомы по своим магнитным свойствам? Какие атомы и ионы имеют постоянный магнитный момент?

26. В рамках какой теории кислот и оснований можно приписать атомам и ионам кислотнo-основные свойства? Какие характеристики или свойства атомов (ионов) используются для построения шкалы кислотности—основности?

27. На какие основные типы можно разделить химические связи в кристаллах?

28. Как суммируется электростатическая энергия взаимодействия между ионами в кристалле? Что такое константа Маделунга, от чего она зависит и что она характеризует?

29. Какими эмпирическими законами описывается энергия отталкивания между ионами в кристалле?

30. Дайте определение понятия «энергия решетки» и напишите основные уравнения для этой величины.

31. Запишите цикл Борна—Габера для экспериментального определения энергии решетки.

32. В чем причина особого поведения ионов переходных металлов в кристаллическом поле? Что такое энергия стабилизации и как она определяется для координационных полиэдров разного типа?

33. В чем состоит разница между высоко- и низкоспиновыми состояниями? Какова природа энергии предпочтения октаэдрической координации перед тетраэдрической для ионов переходных металлов и как она управляет структурой таких кристаллов, как нормальные и обращенные шпинели?

34. Приведите основные характеристики ковалентной связи в сравнении с ионной. В чем заключается структурное различие между ними? Дайте определение правила Юм-Розери и несколько примеров структур для его иллюстрации.

35. Почему кремний и германий имеют только одну кристаллическую структуру типа алмаза, а углерод широко представлен двумя модификациями — структурами алмаза и графита? Какова причина столь резкого различия свойств этих двух модификаций?

36. В чем причина резкого различия химии и кристаллохимии углерода — основы органических соединений («царства живого вещества») и кремния — основы кремнезема и силикатов (главных представителей «царства минералов»)?

37. Как можно описать промежуточные между ионными и ковалентными связи, что такое степень ионности? Определите понятие «электроотрицательность» и укажите способы ее определения. Обрисуйте основные черты изменения значений электроотрицательности элементов в группах и периодах Периодической системы.

38. Опишите основные черты энергетического зонного строения металлов, полупроводников и диэлектриков. Почему столь различны электрические свойства гомологов по IV группе: углерод (алмаз) — изолятор, кремний, германий и серое олово — полупроводники, белое олово и свинец — металлы?

39. Почему одни одновалентные элементы (водород и галоиды) образуют молекулярные кристаллы, а другие одновалентные элементы (щелочные элементы, медь, серебро, золото) — металлические кристаллы?

40. Как можно охарактеризовать происхождение энергии сцепления и основные черты структур металлов с помощью моделей «желе» и «электронного газа»?

41. Что можно сказать о структурах и свойствах металлоидов — простых веществ, переходных между ковалентными и металлическими? Почему висмут при плавлении сжимается?

42. В результате каких электронных взаимодействий возникает вандерваальсова связь, в каких кристаллах она определяет их структуру и какую? Присутствует ли она в других веществах и почему?

43. Почему с возрастанием атомного номера температура плавления молекулярных кристаллов галоидов растет, а щелочных металлов — уменьшается?

44. Каковы специфические особенности водородной связи? Как водородная связь действует в структуре льда?

45. Что является причиной огромной роли и большой распространенности водородной связи в структурах органических веществ и минералов, образующихся на поверхности Земли?

46. Почему в гомологическом ряду H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te лед обладает аномально высокой температурой плавления? Каковы

структурные причины увеличения плотности при плавлении льда?

47. Укажите приблизительное соотношение между величинами энергии ионной (ковалентной, металлической), водородной и вандерваальсовой связей.

48. Какие характеристики различных типов химической связи в кристаллах являются общими, а какие отличают их друг от друга? Имеются ли различия в физических свойствах этих основных групп кристаллов и какие?

49. Приведите примеры кристаллов, в которых атомы связаны одновременно с помощью нескольких различных типов химической связи.

50. Какие подходы использовались при выводе основных систем ионных радиусов? Кто были их создатели?

51. Каким образом выводились основные систематики атомных радиусов?

52. От каких факторов зависит величина ионного радиуса?

53. Дайте определение вандерваальсовых радиусов.

54. Что такое кристаллический радиус атома?

55. Каким образом можно оценить эффективный заряд атома в кристалле?

56. Рассчитайте радиус атома меди, если известно, что параметр элементарной ячейки Cu равен 3,61 Å.

57. Рассчитайте нижний предел устойчивости катиона в тетраэдрической координации.

58. Рассчитайте нижний предел устойчивости катиона в октаэдрической координации.

59. Рассчитайте нижний предел устойчивости катиона в квадратной координации.

60. Определите валентность и координационное окружение атомов железа в полностью обращенной шпинели $MgFe_2O_4$, если известно, что в одной элементарной ячейке содержится 16 кислородных октаэдров, а валентность атомов Mg равна 2.

61. Определите координационное окружение каждого катиона и валентность железа в нормальной шпинели $FeAl_2O_4$, если известно, что в одной элементарной ячейке шпинели содержится 16 кислородных октаэдров, а валентность атомов Al равна 3.

62. В энстатите $MgSiO_3$ атомы Mg занимают октаэдрические ($KЧ = 6$), а Si — тетраэдрические ($KЧ = 4$) позиции. Найдите $KЧ$ кислорода.

63. Рассчитайте константу Маделунга для кристаллов NaCl и MgO в приближении 2-й координационной сферы центрального атома.

64. Рассчитайте константу Маделунга для кристалла CsCl в приближении 2-й координационной сферы центрального атома.

65. Рассчитайте константу Маделунга для кристалла Li_2O в приближении 2-й координационной сферы центрального катиона, центрального аниона.

66. Рассчитайте константу Маделунга для кристалла CaF_2 в приближении 2-й координационной сферы центрального катиона, центрального аниона.

67. Энергия решетки элементарной ячейки NaCl равна $-32,60$ эВ. Рассчитайте значение энергии атомизации кристалла, используя данные Приложения 1.2.

68. Связь Ti—O в рутиле TiO_2 на 52% ионная. Определите валентность и эффективные заряды всех атомов, образующих это соединение.

69. Связь Si—O в стишовите SiO_2 на 49% ионная. Определите валентности и эффективные заряды всех атомов, образующих это соединение.

70. Электроотрицательность лития (по Полингу) равна 1, и его сродство к электрону $F = 0,4$ эВ. С помощью формулы Малликена оцените его первый потенциал ионизации.

71. Электроотрицательность фтора (по Полингу) равна 4, и его потенциал ионизации $I = 17,4$ эВ. С помощью формулы Малликена оцените его сродство к электрону.

72. В структуре NaCl ионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку из несжимаемых шаров. Параметр элементарной ячейки NaCl равен $5,65 \text{ \AA}$. Определите ионный радиус Na^+ , если ионы Cl^- соприкасаются друг с другом.

73. Энергия решетки U элементарной ячейки стишовита SiO_2 равна -259 эВ. Рассчитайте значение энергии атомизации кристалла. Последовательные потенциалы ионизации кремния равны: $I_1 = 8$ эВ, $I_2 = 15$ эВ, $I_3 = 23$ эВ, $I_4 = 57$ эВ. Значения сродства к электрону для кислорода равны: $F_1 = 1,5$ эВ, $F_2 = -9$ эВ.

74. Во сколько (примерно) раз менее поляризуем Be^{2+} (ионный радиус $0,3 \text{ \AA}$), чем I^- и Br^- ($2,1$ и $1,8 \text{ \AA}$ соответственно)?

75. Берлинит AlPO_4 — изоструктурный аналог кварца, в котором половина атомов Si замещена на Al, а половина — на P. Исследования распределения электронной плотности выявили, что заряд Al меньше формальной валентности в 3 раза, а интегрирование электронной плотности в области кислорода привело к величине $8,6 e$. Определите величины эффективных зарядов атомов.

76. Запишите кристаллохимическую формулу фаялита Fe_2SiO_4 , если известно, что в этом силикате анионы образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Известно также, что в этой ГПУ

вакантны 7/8 тетраэдрических пустот, а атомы железа занимают половину октаэдрических пустот.

77. Дайте определения основных категорий кристаллохимии.

78. Почему взаимосвязь между категориями удобно изображать в виде тетраэдра?

79. Какие наблюдения подвели П. Грота к введению понятия «морфотропия»?

80. Сформулируйте принципы, которым должны подчиняться стабильные структуры существенно ионных кристаллов.

81. В чем геометрический смысл правила Магнуса—Гольдшмидта и 1-го правила Полинга?

82. На каком фундаментальном принципе основано 2-е правило Полинга?

83. Какие с точки зрения 2-го правила Полинга допустимы максимальные отклонения от суммы валентных усилий для существования устойчивой кристаллической постройки?

84. Возможно ли применение 2-го правила Полинга для структур с существенной долей ковалентности связи?

85. Каким образом можно выделить первую координационную сферу центрального атома?

86. Во сколько раз вырастут силы отталкивания, если тетраэдры соединить не вершинами, а ребрами или гранями?

87. Во сколько раз вырастут силы отталкивания, если октаэдры соединить не вершинами, а ребрами или гранями? Каким образом кристалл компенсирует это увеличение сил отталкивания?

88. В чем геометрический смысл фактора толерантности?

89. В чем (с точки зрения фактора толерантности) причина неупорядоченного вхождения различных катионов как в тетраэдрическую, так и в октаэдрическую позицию структуры шпинели?

90. На чем основано деление кристаллохимии силикатов на 2 главы: «брэгговскую» и «беловскую»?

91. В чем практическая польза введения Гольдшмидтом понятия «модельных структур»?

92. В какие правила трансформируется правило Юм-Розери для простых веществ в случае бинарных соединений типа M_kX_l ?

93. Приведите примеры поликатионных и полианионных кристаллических соединений. Каковы их структурные особенности?

94. Почему помимо числа 18 Белов ввел еще одно «магическое» число 13?

95. Как были объяснены различия между структурными типами FeS_2 , с одной стороны, и MoS_2 и CdI_2 — с другой?

96. К каким структурным образованиям ведет избыток валентных электронов катионов? Приведите примеры.

97. В чем особенность кристаллохимии существенно ковалентных соединений с неполновалентными катионами? Приведите примеры.

98. До каких пор атом кремния устойчиво сохраняет в структуре тетраэдрическую координацию? В каком случае он меняет ее на октаэдрическую?

99. Поясните действие правила взаимного влияния связей на примере силикатов.

100. В чем выражается родственность структур CdI_2 — NiAs — Ni_2In ?

101. В чем выражается родственность структур WO_3 и перовскита?

102. Каковы структурные причины существования гибридных построек — биопириболов?

103. Напишите последовательный ряд вырожденных структур для станнина.

104. Напишите последовательный ряд производных структур от структурного типа лонсдейлита.

105. Какие полиэдры могут возникнуть, если удалить одну или две вершины у куба? Приведите примеры соединений с такими полиэдрами.

106. В чем отличие реконструктивных и дисторсионных переходов?

107. Возможно ли изменить первое координационное число без разрыва химических связей? Если возможно, то каким образом? Приведите примеры.

108. Что такое переход Вервея?

109. К каким типам полиморфных переходов относятся следующие структурные превращения: α -кварц— β -кварц—тридимит—кристобалит—стишовит?

110. Увеличивается или уменьшается симметрия при образовании сверхструктур?

111. Увеличивается или уменьшается симметрия при появлении эффектов вращения радикалов?

112. В чем причина резкого скачка объема элементарной ячейки Ce под действием давления около 7 кбар?

113. В чем причина резкого скачка объема элементарной ячейки гематита под действием давления около 500 кбар?

114. Почему более высокотемпературные полиморфные модификации обычно характеризуются повышенной симметрией?

115. Приведите примеры понижения симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций.

116. Как влияет давление на структуры полиморфных модификаций?

117. Как объяснить увеличение под действием давления поля стабильности киновари HgS (первые координационные числа 2 и 2) относительно метациннабарита (первые координационные числа 4 и 4)?

118. Какие параметры являются более правильными, чем КЧ, характеристиками относительной плотности структуры?

119. В чем причины резкого преобладания среди минералов кристаллов низших и средних сингоний? Отличается ли симметричная статистика минералов от статистики неорганических соединений?

120. Каковы принципиальные особенности полиптии, не позволяющие ее классифицировать как полиморфизм?

121. Опишите с помощью символов Жданова 15-слойную модификацию карборунда ABCBA CABACBACB . В чем состоит принцип его символики?

122. Опишите с помощью символов Полинга 21-слойную модификацию карборунда $\text{ABCACBACABCBACBACBACB}$. В чем состоит принцип его символики?

123. В чем различие понятий «изоморфная смесь» и «твердый раствор замещения»?

124. В чем различие понятий «изоморфизм», «изотипность» и «изоструктурность»?

125. Какие кристаллы Митчерлих считал изоморфными и почему?

126. Опишите возможные схемы гетеровалентных замещений без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке.

127. Опишите два основных вида гетеровалентных замещений с изменением числа атомов в ячейке. Насколько принципиально они отличаются друг от друга?

128. В чем различие правил Вегарда и Ретгерса?

129. Какими, согласно Гольдшмидту и Юм-Розери, могут быть максимальные геометрические различия между изоморфными атомами?

130. Приведите примеры действия правила полярности изоморфизма.

131. На что может указывать знакопеременный характер отклонения от правила Вегарда?

132. Какой из ионов должен легче входить в чужую кристаллическую структуру: Na^+ в сильвин KCl или K^+ в галит NaCl ? Обоснуйте ответ.

133. Приведите примеры действия правил ассистирования и депрессии.

134. В чем заключается эффект улавливания микропримеси?

135. Какие два фактора обеспечивают разные типы диаграмм состояния бинарной смеси?

136. В чем состоят причины неодинаковой распространенности минералов и неорганических соединений по различным сингониям?

137. Каким образом можно сконструировать пробную структуру кристалла определенного состава?

138. Каким образом можно уточнить пробную структуру кристалла определенного состава?

5. Примерный список экзаменационных вопросов

- Основные вехи истории кристаллохимии. Кристаллохимия среди других наук о веществе. Основные задачи кристаллохимии.
- Свойства атомов, важные для кристаллохимии: угловая форма орбиталей, орбитальные радиусы, потенциалы ионизации и сродство к электрону, орбитальные электроотрицательности, поляризуемость, кислотно-основные свойства.
- Структурные особенности разных типов связи: ионной, ковалентной, металлической, вандерваальсовой.
- Переходные типы химической связи в кристаллах. Степень ионности химической связи и разность электроотрицательностей. Структуры кристаллов, переходные от ионных к ковалентным.
- Строение электронных оболочек атомов (их протяженность, угловая ориентация). Орбитальные радиусы атомов и ионов. Лантаноидное сжатие.
- Остаточная (вандерваальсова) связь. Вандерваальсовы радиусы. Молекулярные кристаллы.
- Водородная связь. Строение кристаллогидратов. Структура льда. Структуры гидроксидов и слоистых силикатов.
- Понятие об электроотрицательности. Шкала электроотрицательности Полинга. Связь электроотрицательности с потенциалом ионизации и сродством к электрону (формула Малликена). Степень ионности связи и разность электроотрицательностей.
- Поляризуемость атомов и ионов. Ее связь с размерами атомов и ионов. Слоистые структуры как результат поляризации анионов. Структуры гидроксидов.
- Структуры гомодесмические и гетеродесмические. Структурные мотивы, примеры структур с разными мотивами.
- Ионная связь. Энергия решетки ионных кристаллов. Формулы Борна, Капустинского. Энергетические коэффициенты Ферсмана.
- Энергия связи в кристаллах: энергия решетки, энергия атомизации. Потенциальная кривая химической связи.
- Металлическая связь. Радиусы металлических атомов. Основные структуры металлов.
- Структуры, переходные между металлическими и ковалентными.

- Координационные полиэдры и координационные числа. Связи между координационными числами разных атомов в структуре. Среднее координационное число.
- Структурный тип. Изоструктурность, изотипность, структурный класс. Гомеотипия.
- Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов. Сжатие аниона и расширение катиона в кристаллическом поле.
- Эффективные заряды атомов в кристалле и методы их определения.
- Построение Периодической системы элементов: принцип Паули, правило Гунда.
- Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Периодическая зависимость от порядкового номера Z . Химические свойства и классификация элементов: металлы, полуметаллы и неметаллы.
- Диполь-дипольные взаимодействия. Поляризация аниона в низкосимметричных позициях структуры (пример: O в структуре шпинели). Причина образования слоистых структур: структурные типы CdI_2 и MoS_2 .
- Ионы переходных металлов в кристаллическом поле. Расщепление d -электронов в октаэдрическом окружении. Энергия стабилизации в кристаллическом поле. Радиусы ионов переходных металлов в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях.
- Кислотно-основные свойства атомов и ионов.
- Соотношение между атомными и ионными радиусами.
- Орбитальные радиусы и орбитальные электроотрицательности атомов и ионов.
- Изоморфизм: определение, история открытия и изучения. Классификация.
- Классические правила изоморфизма (Вегарда, полярности, диагональных рядов).
- Основы количественной теории изоморфизма. Принципы расчета областей распада изоморфных смесей.
- Правила изоморфизма с точки зрения количественной теории: полярность (асимметрия области распада), влияние общей структурной единицы, правило ассистирования и т.д.
- Изоморфные ряды. Роль лантаноидного сжатия в изоморфизме.
- Внешние и внутренние факторы изоморфизма: роль различия свойств атомов (ионов), влияние температуры и давления на смесимость.

- Основные физико-химические принципы теории изоморфизма: роль энтропии и энтальпии смешения.
- Критическая температура распада и ее связь с энергией смешения.
- Структурная классификация полиморфизма.
- Полиморфизм: определение, история открытия и изучения.
- Политипизм. Отличие от полиморфизма. Основные способы обозначений. Примеры.
- Изменение симметрии кристалла при изменении температуры и давления. Координационные правила полиморфизма.
- Основной закон кристаллохимии в формулировке Гольдшмидта и его современное понимание.
- Структурная гомология. Производные и вырожденные структуры.
- Локальный баланс валентностей (современная трактовка второго правила Полинга), примеры.
- Морфотропия, ее закономерности и их кристаллохимические причины (отношение радиусов катиона и аниона, поляризуемость и т.п.).
- Элементы теории кристаллического поля. Предпочтение иона переходного металла к октаэдру или тетраэдру. Спиновое состояние.
- Фактор толерантности и модельные структуры Гольдшмидта. Примеры.
- Критерии устойчивости структурных типов ковалентных кристаллов: правила Юм-Розери, Грима—Зоммерфельда, Пирсона, Белова.
- Основные категории кристаллохимии и соотношения между ними. «Тетраэдр» кристаллохимии.
- Эффективные радиусы ионов. Критерии вывода радиусов Ланде, Гольдшмидта, Полинга.
- Зависимость ионного радиуса от заряда, координационного числа, спинового состояния.
- Периодические зависимости ионных радиусов. Лантаноидное сжатие.
- Атомные и ковалентные радиусы. Их периодические зависимости.
- Вандерваальсовы радиусы.
- Структурные единицы кристалла. Мотив структуры. Кристаллохимические формулы.
- Критерии устойчивости структур ионных кристаллов.
- Правила Магнуса—Гольдшмидта и Полинга.

- Современный подход к конструированию возможных кристаллических структур заданного состава.
- Возможные варианты уточнения пробных кристаллических структур.
- Методы моделирования кристаллических структур, основанные на поиске минимума энергии межатомного взаимодействия.
- Кристаллохимия сульфатов.
- Кристаллохимия боратов.
- Кристаллохимия карбонатов.
- Структура льда и кристаллогидратов (гипс).
- Структурный тип никелина $NiAs$ и роль взаимодействий металл-металл в ее стабильности и свойствах.
- Структуры каркасных силикатов (полиморфные модификации SiO_2 и цеолиты).
- Кристаллохимия полевых шпатов.
- Кристаллохимия слоистых силикатов.
- Кристаллохимия ленточных силикатов.
- Кристаллохимия цепочечных силикатов.
- Силикаты с островными кремнекислородными комплексами.
- Структурные типы силикатов с изолированными тетраэдрами SiO_4 .
- Структуры сульфосолей.
- Структуры халькогенидов неполновалентных элементов (реальгар, аурипигмент, антимонит).
- Структуры халькогенидов с кластерными полиэдрическими группами.
- Структуры дисульфидов (пирит, арсенопирит).
- Тетраэдрические структуры сульфидов (сфалерит, вюртцит и их производные).
- Структурные типы самородных металлов.
- Структуры элементов VII, VI и V групп Периодической системы.
- Структурные типы элементов V группы Периодической системы.
- Структурные типы интерметаллидов.
- Структурные типы галогенидов.
- Структурные типы гидроксидов и оксидов алюминия и железа (гиббсит—бёмит—диаспор—корунд). Структурный тип ильменита.
- Каркасные и слоистые структуры минералов железо-марганцевых конкреций.

- Структурные типы сложных оксидов (пирохлор, шпинель, перовскит).
- Отличия идеальных и реальных кристаллов. Классификация дефектов структуры.
- Эффект улавливания микропримеси и его кристаллохимическое объяснение.
- Основные принципы конструирования пробных структур заданного состава.
- Методы уточнения пробных структур заданного состава.
- Современные методы компьютерного моделирования кристаллических структур.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

- Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М., 1971.
- Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М., 2005.
- Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П.* Геометрическая микрокристаллография. М., 1976.
- Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К.* Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии. М., 1983.
- Полинг Л.* Общая химия. М., 1974.
- Пушаровский Д.Ю.* Структура и свойства кристаллов. М., 1982.
- Пушаровский Д.Ю., Урусов В.С.* Структурные типы минералов. М., 1990.
- Современная кристаллография* / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Т. 2: Структура кристаллов. М., 1979.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела. М., 1997.
- Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Дубровинская Н.А.* Конструирование вероятных кристаллических структур. М., 1990.
- Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М., 1987.
- Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М., 1977.
- Урусов В.С., Дубровинский Л.С.* ЭВМ — моделирование структур и свойств кристаллов. М., 1989.
- Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М., 1975.

Дополнительная

- Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М., 1976.
- Бейдер Р.* Атомы в молекулах. М., 2001.
- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М., 1976.
- Белов Н.В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947.
- Веселов М.Г.* Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М., 1955.
- Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М., 1969.
- Жданов Г.С.* Физика твердого тела. М., 1962.

- Земан И.* Кристаллохимия. М., 1969.
- Зоркий П.М.* Архитектура кристаллов. М., 1968.
- Зоркий П.М.* Симметрия молекул и кристаллических структур. М., 1986.
- Китайгородский А.И.* Смешанные кристаллы. М., 1983.
- Коулсон Ч.* Валентность. М., 1965.
- Макаров Е.С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М., 1973.
- Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. М., 1974.
- Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М., 1972.
- Оргел Л.* Введение в химию переходных металлов. М., 1964.
- Полинг Л.* Общая химия. М., 1974.
- Полинг Л.* Природа химической связи. М.; Л., 1947.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

автоморфотропия 108
антиизоструктурность 28
атомистическое полуэмпирическое моделирование 211

Б

биопириболы 143

В

валентное состояние атома 47, 48
валентное усилие 114
вандерваальсовы силы 80
вторая глава кристаллохимии силикатов 123
вторичные структурные единицы 204
высокоспиновое состояние 64

Г

гео- и космобарометры 197
гибридный мотив 24

Д

деформационная электронная плотность 102
диагональные ряды изоморфизма Ферсмана 188
диаграмма Музера—Пирсона 126
диамагнитные атомы 53
диэлектрик 75

З

закон «кристаллографических пределов» 33
закон Аюи 107
замещение с внедрением 181
— с вычитанием 181

зона валентная 74
— запрещенная 74
— проводимости 74

И

изодиморфизм 108, 180
изоморфизм 107
— аномальный 183
— гетеровалентный 179
— изовалентный 178
изоморфная смесь 177
изоструктурность 28
изотипность 29
индекс упаковки 166
ионная модель 57

К

категории кристаллохимии 107
ковалентная связь 66
константа Маделунга 59
координационное число 19
координационный полиэдр 19
космо- и геобарометры 197
кратность группы 13
кристаллическая решетка 12
— структура 12
критическая температура 193
кубическая оболочка Земли 170

Л

лантаноидное сжатие 43

М

металлоидный пояс 79
метод валентности связи 204
минералогические «термометры» и «спидометры» 197
многогранник Делоне 34

– Дирихле 34
моделирование *ab initio* 211
модельные структуры Гольд-
шмидта 124
моноклинная оболочка Земли 170
морфотропия 107
мотив структуры 22

Н

направленность связи 68
ненаправленность связи 61
неподеленная электронная пара 86
низкоспиновое состояние 64

О

область Вороного—Дирихле 33
обобщенная теория кислот и оснований 54
обозначения политипов Полинга 174
орбитальная электроотрицательность 51
основное состояние атома 47
основной закон кристаллохимии 119

П

параллелоэдры Федорова 32
парамагнитные атомы 53
параметр взаимодействия 193
переход Вервея 161
– дисторсионный 155
– реконструктивный 155
плотнейшие шаровые упаковки 14
полиморфизм 107, 152
полиморфная модификация 152
полиморфный переход 152
политипизм 154
политипия 171
полупроводник 75
поляризуемость 52
– электронная 51
порядок группы 13
порядок ковалентной связи 124
постулат Полинга о среднеарифметическом 71
потенциал ионизации 44

правило Абега 58
– Вегарда 184
– взаимного влияния связей 136
– Гримма—Зоммерфельда 127
– Гунда 38
– депрессии 197
– кристаллохимической компенсации 188
– Магнуса—Гольдшмидта 111
– октета 126
– Партэ первое 129
– – второе 129
– Пирсона 128
– Полинга первое 111
– – второе 114
– – – модифицированное 205
– – третье 117
– – четвертое 117
– – пятое 118
– полярности 186
– 15%-й разности атомных диаметров Юм-Розери 185
– 15%-й разности радиусов Гольдшмидта 185
– Ретгерса 179
– содействия 196
– «ступенчатых переходов» 154
– Юм-Розери 70
правильная система точек 12
предпочтение октаэдрической координации 65
принцип запрета Паули 36
– максимального перекрывания 93
– минимальной диссимметризации 209
– минимума энергии 37
программа BONDVAL 206
– GULP 212
пространственная решетка 9
пространственные группы симметрии 12
прототип 139
процедура DLS 209
псевдосимметрия 139

Р

радиус атомный 93

- вандерваальсовский 99
- ионный 94
- кристаллический 100
- наилучшего разделения 100
- орбитальный 40
- атомный 41
- ионный 41
- физический 100
- распределение электронной плотности в кристаллах 8
- решетка Браве 10
- ромбическая оболочка Земли 170
- ромбоэдрическая решетка 12

С

- сверхпроводники высокотемпературные 150
- сверхструктура 139
- связь водородная 85
 - кратная 70
- силы индукционные 82
 - ориентационные 81
- символ Жданова 173
 - Рамсделла 173
 - Шенфлиса 14
- символы Германа—Могена 14
- сингония гексагональная 11
 - кубическая 12
 - моноклиная 10
 - ромбическая 10
 - тетрагональная 11
 - триклиная 10
- смешанноблочность 183
- смешаннослойность 183
- смешанноцепность 183
- смешанные (гибридные) орбитали 49
- смешанный кристалл 177
- средний атомный индекс упаковки 167
- сродство к электрону 46
- степень ионности связи 72
- стереохимия 57
- структура анизодесмическая 23
 - вырожденная 139
 - гетеродесмическая 23
 - гомодесмическая 23
 - изодесмическая 23

- каркасная 23
- кольцевая 24
- координационная 23
- ленточная 24
- островная 24
- производная 139
- слоистая 24
- цепочечная 24
- структурная гомология 108
 - единица 22
- структурный класс 30
 - тип 28
- структуры гомеотипные 30

Т

- твердый раствор замещения 177
- теория атомной структуры кристаллов 7
 - регулярных растворов 193
 - функционала плотности 216
- тетраэдр кристаллохимии 108
- точка общего положения 13
 - частного положения 13
- тригональная подсингония 11
- триклиная оболочка Земли 169

У

- узел решетки 9
- узловая сетка 9
- узловой ряд 9

Ф

- фаза внедрения 138
 - вычитания 138
- фактор толерантности 120
- феноменологическая теория твердых растворов 198

Ц

- цикл Борна—Габера 61

Ч

- числовые законы Белова 130

Ш

- шпинель нормальная 66
 - обращенная 66

Э

- электроотрицательность 72
- энергия анионной поляризации 113
 - атомизации 71
 - диссоциации 61
 - решетки 59
 - стабилизации в кристаллическом поле 64
 - сублимации 61

- энтальпия образования 61
 - смешения 192
- энтропия смешения 192
- эффект улавливания микропримеси 191
- эффективный заряд атома 103

Я

- ячейка Вигнера—Зейтца 34

УКАЗАТЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ И СТРУКТУР

А

акантит 164
алабандин 118, 133–134, 195
аллеганит 140–142
алмаз 23, 48, 70, 73, 75, 78, 128,
139–140, 155, 166–167
альбит 164, 179
анатаз 117, 152, 155, 164
ангидрит 24
андалузит 112
анортит 179
апатит 187
арагонит 109, 120–121, 152,
154–156, 163–164, 187
аргентит 164
арсенолит 147–149, 158
арсенопирит 129, 145
ауростибит 129

Б

бадделиит 112, 114, 163, 164, 167
барит 22, 31, 32, 187
бафертисит 143
бёмит 84, 89
берилл 24, 103, 182
берлинит 103
биксбиит 147–149
биотит 176, 181, 182
бисмит 164
брукит 117, 155, 164
брусит 84, 113, 140–142
буланжерит 145–147

В

валентинит 158
виллемит 122
витерит 109, 121

власовит 143
волластонит 123
вольфрамит 181
ВТСП 150
вюртцит 25, 86, 108, 113, 118,
126–127, 140, 154–155, 158, 166,
173–175

Г

галенит 128, 177, 181
галит 26, 30, 31, 107, 113, 177,
198; *см. также* NaCl
галлит 183
гауэрит 163
геверсит 131
гейкилит 121
гейландит 203
гексастаннин 140
геленит 19
гематит 155, 162–164, 181, 196
гетит 89
гиббсит 84, 89, 113
гипс 89, 90, 187
глаукофан 135
гранаты 169, 196
граутит 141
графит 32, 49, 70, 73, 155, 166
гриноцит 108
гроссуляр 19
грюнерит 135
гумит 140–142

Д

дадсонит 145
данбурит 117
делхаалит 145
джайпурит 118, 195

джерсонит 145–147
джерригитбит 140–142
джимтомсонит 143
диаспор 89, 90
дигенит выс. 164
диксит 176
диопсид 143

Ж

жисмондин 145

И

иксиолит 155, 160
ильменит 120–121, 169, 181

Й

йодогардит 164

К

кальцит 19, 24, 30, 31, 109, 120–121, 124, 153–156, 163–164, 196
канкринит 183
каолинит 176, 204
карборунд 70; *см. также* SiC
карлстонит 145
касситерит 181, 183, 198
катаплеит 182
квадруфит 144
кварц, α -модификация 23, 102, 103, 112, 124, 155–156, 158–159, 165–168, 182
– β -модификация 155, 158–159, 165
КДП 87–89
кианит 112
киноварь 108, 164, 165
клиногумит 140–142
клинопирротин 138
клодетит 158
кобальтин 145
козалит 145–147
колумбит 155, 160
корунд 20, 32, 83, 103, 117, 163, 169, 196
котуннит 20, 127, 167
кристобалит, α -модификация 158–159, 164–165, 168, 175
– β -модификация 158–159, 164–165

ксенотим 182
кубанит 131, 140
куммингтонит 135
куприт 113

Л

лабрадор 179
лёд 85–87
лейкофёнит 140–142
леллингит 145
леонгардит 24
лепидокрокит 89
ломоносовит 144
лонсдейлит 86, 140

М

магнезит 109, 121, 124, 196
магнетит 66, 155, 161
мангангумит 140–142
марказит 145, 152, 158, 164
матильдит 164–165
метан 48
метациннабарит 107, 164, 165
микроклин 155, 160
миллерит 130, 133–134, 195
миоглобин 8
мойхукит 131
молибденит 131, 175
монтепонит 113
монтichelлит 196
мусковит 143, 176, 182

Н

найинджерит 118
накафит 143–144
никелин 26, 107, 138; *см. также* NiAs
норбергит 140–142

О

оливин 122, 124, 141, 168–170
ольдгамит 107, 118
орегонит 130

П

парафины 155, 161
пентландит 130
периклаз 112, 169–170, 177; *см. также* MgO

перовскит 19, 20, 61, 114,
120–121, 124, 139, 155, 161–162,
169–170, 210–211
пирит 29, 30, 34, 65, 92, 98, 129,
131, 145, 152, 158, 164, 168
пироксены 179, 181
пироп 112
пирофанит 121
пирофиллит 175
пирохлор 115
пирротин 26, 65, 98, 109, 118,
131, 133, 138, 195
плаггиоклазы 181
полифит 144

Р

реальгар 133
риббеит 140–142
рингвудит 169
робинсонит 145
родохрозит 109, 121
рутил 20, 34, 83, 84, 112, 117–
118, 124, 127, 137, 152, 155–156,
160, 164, 166–168, 183, 198, 213

С

санидин 155, 160
сейдозерит 143–144
сенармонтит 147–149, 158
серпентин 176
сидерит 109
силленит 164
силлиманит 112, 119
сильвин 177, 198; *см. также* KCl
слюды 204
соналит 140–142
сперриллит 131
станнин 140
стишовит 124, 156, 166–167, 169,
213–214
стронцианит 109, 121
сфалерит 18, 25, 32, 71, 75, 104,
107, 108, 118, 126–128, 133, 139–
140, 154–155, 158, 167, 173–175,
182–183, 195

Т

талиевые купраты 150

талнахит 131
тальк 143
тапиолит 183
таусонит 120–121
теннантит 133
тетраэдрит 133
томсонит 203
тремолит 135, 143
тридимит, α -модификация
158–159, 164–165, 168, 175
– β -модификация 158–159,
164–165
троилит 107, 138
турмалин 31

У

ульманит 145
уранинит 138

Ф

фазы Лавеса 109
– Магнели 109
фенакит 122
фергюссонит 116
флогопит 176
флюорит 18–20, 28, 29, 61, 75,
112, 127, 138, 147–150, 163,
166–169, 181
форстерит 134, 140–142, 168, 196

Х

халькозин 164
халькозин выс. 164
халькопирит 129, 131, 139, 181,
183
хизлевудит 130
хлориты 204
хондродит 140–142
хризоберилл 122
хромит 66
хэббомиты 175
хэггит 113

Ц

целестин 187
цеолиты 99–100, 182
церуссит 109
цинкит 113

циркон 182

цоизит 114

Ч

честерит 143

Ш

шабазит 203

шпинели 23, 29, 65, 66, 83, 112,
121–122, 124, 161, 168–170, 175**Э**

эканит 143

энстатит 134

этан 70

этилен 49, 70

AgBiS₂ 181

AgI 128, 164

AlAsO₄ 166AlF₃ 84

AlP 128

AlSb 75

Al₂O₃, γ-модификация 29

As 69, 166–167

B 79

BN 71, 73

Ba 166

BaCl₂ 163, 164BaCuO₂ 213

BaO 112

BaTiO₃ 121, 155, 161, 169

Be 77

Bi 70

Br₂ 67

CO 81

CO₂ 30, 112, 138, 166, 168

Ca, β-модификация 77

CaC₂ 30, 129CaCO₃ 19; *см. также* кальцитCaCuO₂ 215CaF₂ *см.* флюоритCaMgSi₂O₆ 137

CaO 19, 28, 112, 195

CaS 118

CaTiO₃ *см.* перовскитCa₂CuO₃ 213, 215Ca₂GeO₄ 124Ca₂Nb₂O₇ 116Ca₃Al₂[SiO₄]₃ 137, 196

Cd 77

CdBr₂ 174CdCl₂ 113, 127, 182CdI₂ 27, 84, 113, 127, 131, 138,
156, 174

CdO 113

CdS 75, 166

CdTe 128

Cd₂Nb₂O₇ 115

Ce 155, 162

CeO₂ 147, 150Cl₂ 67, 68

Co, α-модификация 17, 77

CoO 155, 161

CoS 118, 195

CoSb₂ 145Co₃S₄ 124

CrS 139

Cs^{II} 162Cs^{III} 162

CsF 112

CsCl 112, 126, 156, 163, 166–167,
171CsNO₃ 121

Cu 17, 32, 76, 78

CuAu 155, 160

CuBr 128

CuCl 128

CuCr₂O₄ 29CuGaS₂ 183

CuI 128

CuZn 165

EuO 155

EuTe 28

Eu₂O₃ 147–148F₂ 67, 68Fe, α-модификация 20, 76, 77,
155, 157

— γ-модификация 155, 157

FeCl₃ 113FeNbO₄ 181FeNb₂O₆ 183

GaAs 128, 181–182

- GaP 128
GaSb 128
Ge 49, 70, 75, 128, 166
GeO₂ 112, 124, 163–164, 168
GeS₂ 127
HBr 81, 82
HCl 24, 81–83
HF 81, 83
HI 81, 82
He 17, 80
Hg 78
HgI₂ 154, 156
HgSe 165
I₂ 24, 67, 68
In 78
InSb 128, 166
InSe 131
In₂Te₃ 129
IrSe₂ 145
KBH₄ 183
KB₅O₈, α-модификация 163
— β-модификация 163
KBr 62
KCl 60, 62, 91, 166, 180, 183–186
KF 28, 112
KIO₃ 124
KMgF₃ 181
KNO₃ 120, 164
KNbO₃ 181
KNiF₃ 120, 124
K₂BeF₄ 181
K₂Cd(CN)₄ 124
K₂CO₃ 183
K₂SO₄ 164, 181, 183
La 17
LaAlO₃ 120, 124
LaF₃ 147, 150
LiBr 112
LiCl 62, 112, 181–182
LiF 73, 75, 84
LiI 112
LiNO₃ 124
LiOH 84, 113
Li₂BeF₄ 137
Li₂O 26, 28, 29, 61
Mg 17, 76, 77
MgCO₃ *см.* магнезит
MgCl₂ 61, 181–182
MgCu₂ 109
MgF₂ 84, 137
MgFe₂O₄ 122
MgNi₂ 109
MgO 75, 94, 112, 137, 195; *см.*
также периклаз
MgS 94, 118
MgSe 94
MgSiO₃ 143, 209–211, 217, 218
MgZn₂ 109
Mg₂Cu 168
Mg₂GeO₄ 122, 124
Mg₂SiO₄, β-модификация 169
Mn, α-модификация 77
— β-модификация 77
— γ-модификация 77, 78
MnF₂ 83
MnFe₂O₄ 122
MnO 94
MnS 94, 118
MnS₂ 155, 163
MnSe 94
MnP 139
MoS₂ 27, 113, 127, 175
NH₄NO₃ 155, 161, 164–165
NaCl 23, 28–30, 58, 61, 62, 75,
84, 94, 112, 118, 126–127, 134,
137, 139, 156, 161, 166–167,
171, 177, 182, 184–186, 195; *см.*
также галит
NaF 62, 93
NaLiBe₂F₆ 137
NaTaO₃ 120
NaWO₃ 139
Na₂B₈O₁₃, α-модификация 155,
163
— β-модификация 155, 163
Na₂BeF₄ 124
Na₃Al₂[LiF₄]₃ 137
NbSe₂ 174
NiAs 118, 138, 139, 195; *см. так-*
же никелин
NiCr₂O₄ 29
NiP 139

- Ni_2In 138, 168
 Ni_2Sn 168
 P (бел.) 70, 166
 P (черн.) 69, 166
 PI_2 129, 174
 PbF_2 164
 PbO_2 , α -модификация 160, 167–168
 PbS 28, 137, 147, *см. также* галенит
 Po 78
 PtP_2 131
 PtS_2 131
 PtSe_2 131
 PtTe_2 131
 RbB_3O_5 , α -модификация 155, 163
— β -модификация 155, 163
 RbCl 112
 RbF 112, 166
 RbI 166
 RbNO_3 120–121
 ReO_3 84, 138–139
 S (ромб.) 69
 SbI 129
 Sb 69
 Sb_2Se_3 125
 ScBO_3 124
 ScN 127
 Sc_2O_3 147–148
 Se , β -модификация 69
 Si 49, 70, 75, 102, 128
 SiC 75, 171–175; *см. также* карборунд
 SiP_2O_7 135
 SmS 155
 SmSe 162
 Sm_2O_3 147–148
 Sn (бел.), β -модификация 75, 78, 128, 155, 166
 Sn (сер.), α -модификация 75, 155, 166
 SnS 139, 147
 SnSb 137
 SnSe 139
 SrCuO_3 213
 SrO 112
 $\text{Sr}_{1.19}\text{Ca}_{0.73}\text{Cu}_2\text{O}_4$ 213
 TaSe_2 174
 Te 79
 ThO_2 29, 112
 TiC 127
 TiN 137
 TiO_2 *см. рутил*
 Ti_2O_3 147–148
 W , α -модификация 77, 78
— β -модификация 77
 WO_3 139
 YF_3 , β -модификация 147, 150
 Y_2O_3 147–148
 $\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 119
 Zn 77
 ZnF_2 83
 ZnIn_2S_4 129
 ZnO 93, 166
 ZnP_2 128
 ZnS 93, 104, 124, 128, 166, 173–175, 181, 183, 195; *см. также* сфалерит
 ZnSe 128
 ZnTe 128
 Zn_2SiO_4 137
 Zn_2TiO_4 124
 ZrO_2 112, 147, 150, 163, 168

Учебное издание

Урусов Вадим Сергеевич

Ерёмин Николай Николаевич

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Краткий курс

Зав. редакцией *Г.С. Савельева*

Редактор *Т.В. Властовская*

Художник *В.А. Чернецов*

Художественный редактор *Ю.М. Добрянская*

Технический редактор *З.С. Кондрашова*

Корректоры *В.В. Конкина, В.А. Ветров*

Верстка *Л.В. Тарасюк*

Подписано в печать 20.04.2010 г.
Формат $60 \times 90^{1/16}$. Усл. печ. л. 16,0.
Уч.-изд. л. 14,45. Тираж 1000 экз.
Заказ . Изд. № 8691

Ордена «Знак Почета»
Издательство Московского университета.
125009 Москва, Б. Никитская, 5/7.
Тел.: (495) 629-50-91. Факс: (495) 697-66-71.
(495) 939-33-23 (отдел реализации).

E-mail: secretary-msu-press@yandex.ru
Сайт Издательства МГУ: www.msu.ru/depts/MSUPubl2005
Адрес отдела реализации: Москва, ул. Хохлова, 11
E-mail: izd-mgu@yandex.ru. Тел.: (495) 939-33-23