



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Основы кристаллохимии.

Часть 1

Теория плотнейших шаровых упаковок

Содержание

1. Основы кристаллохимии - начало

1.1 Кристаллохимия vs. кристаллография

1.2 Простейшие модели - ПШУ

1.3 Основные структурные типы

1.1 Основы кристаллохимии

Кристаллохимия – почему кристаллы устроены так, а не иначе?

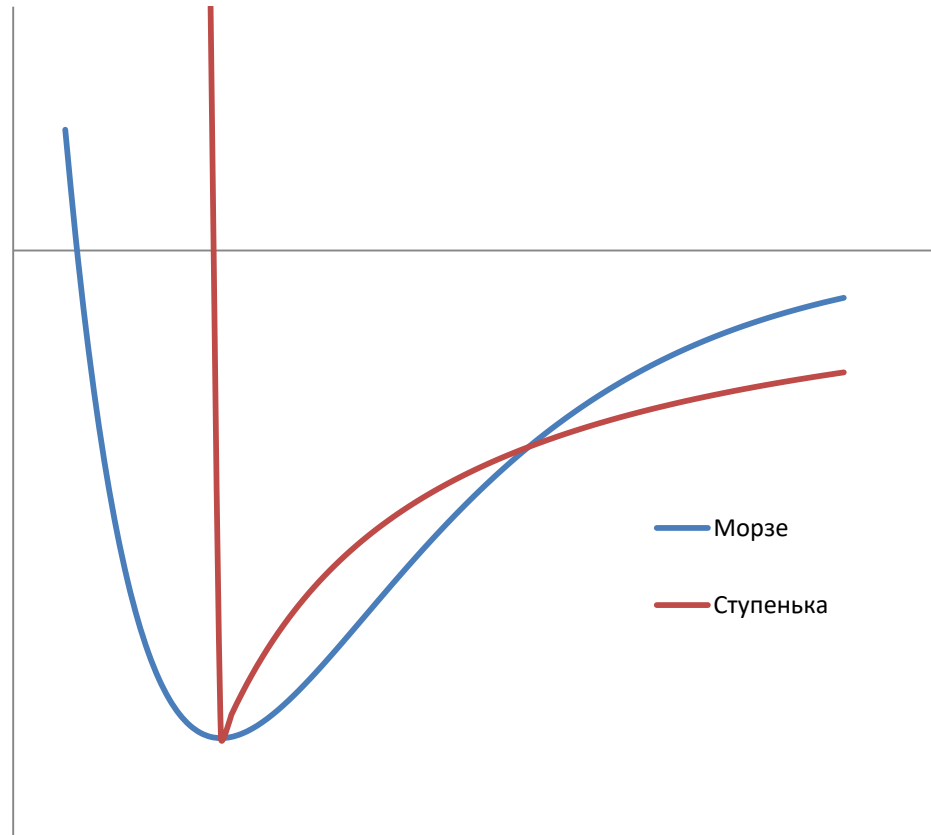
Кристаллография – как устроены кристаллы?

Кристаллохимия – нужны простые модели, обладающие
предсказательной силой!

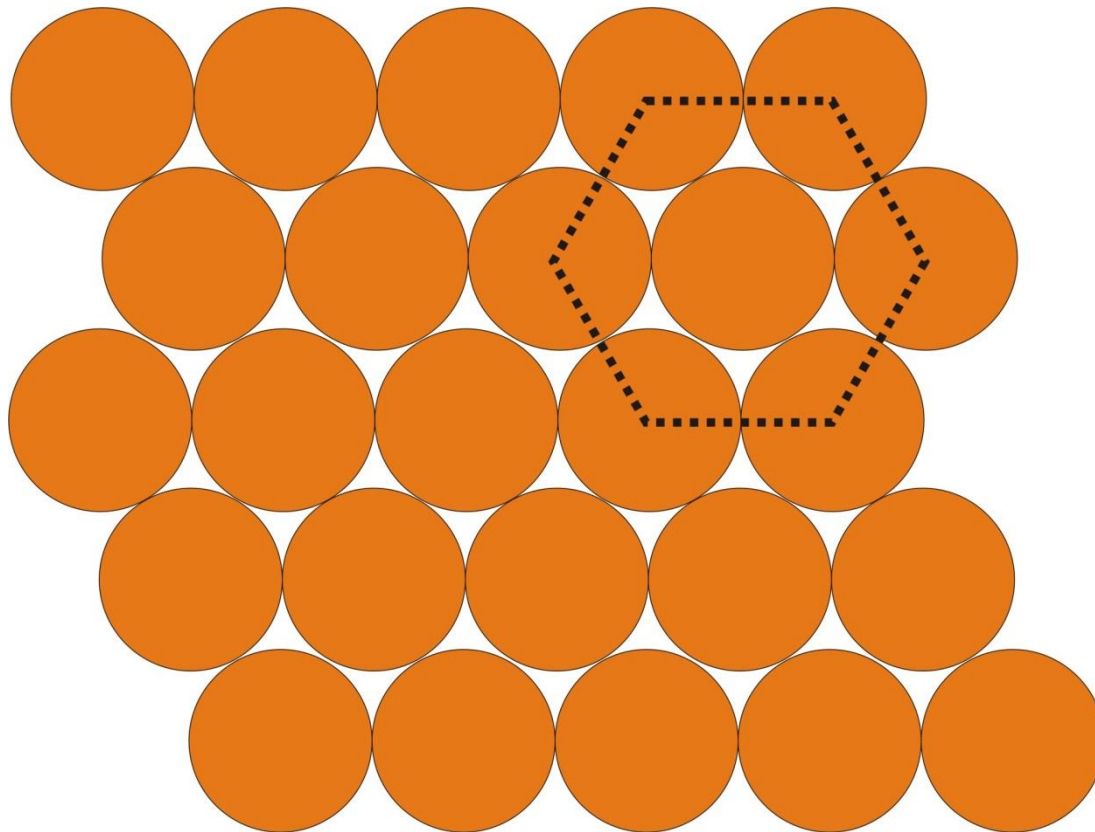
1. Первая модель – модель шаровых упаковок
2. Положения – кристалл можно представить как упаковку твердых шаров
3. Парный потенциал притяжения – центральный нормируемый, отталкивания – ступенька.

1.1 Основы кристаллохимии

1. Близкий к реальному потенциал двухатомного взаимодействия (Морзе) и ступенька:



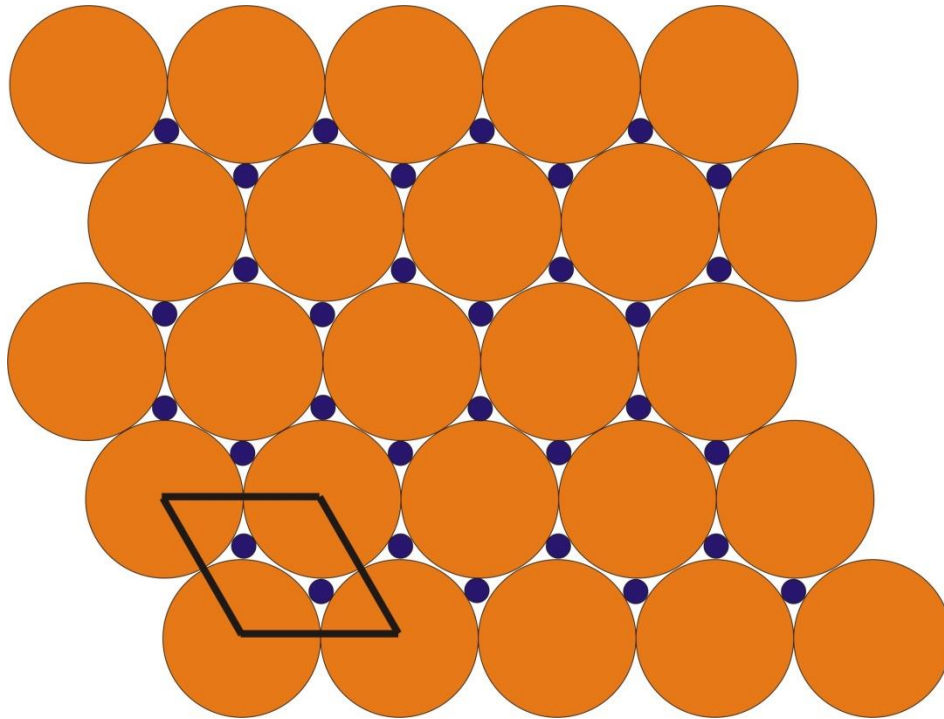
1.2 Упаковка шаров на плоскости



Кстати, шары (круги) занимают не всю плоскость, а только

$$v = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 90.7\%$$

1.2 Упаковка шаров на плоскости



Центры пустот:

$1/3, 2/3, \{0\}$

$2/3, 1/3, \{0\}$

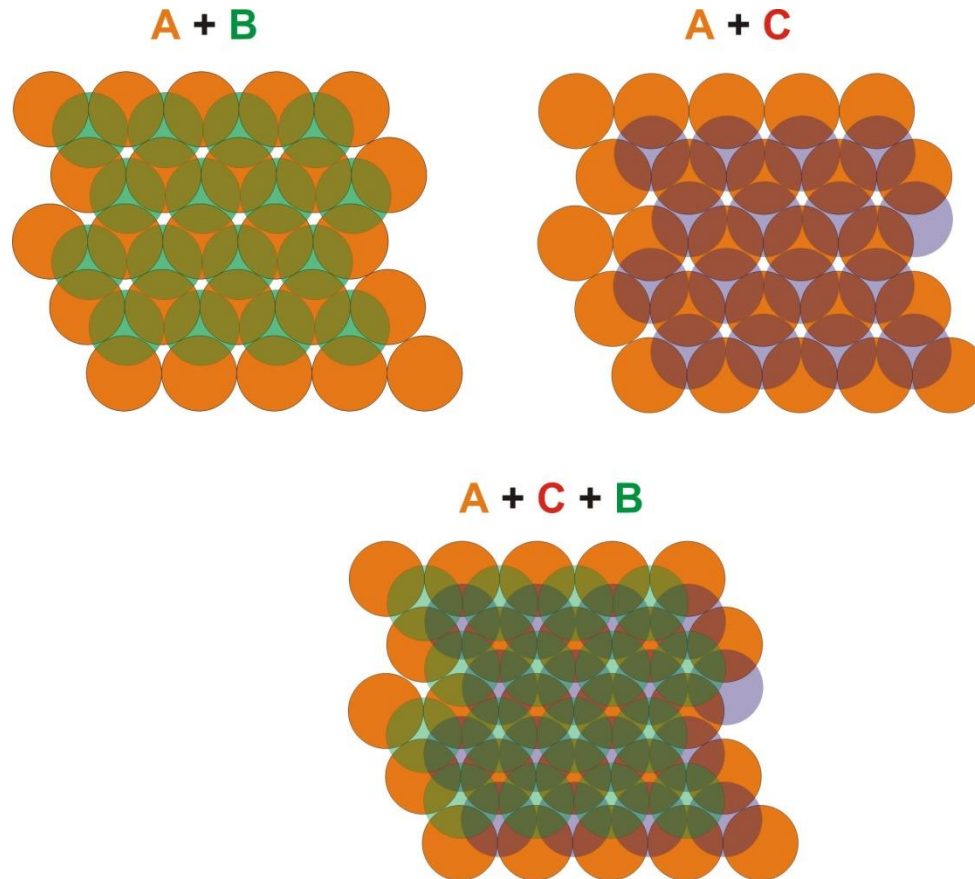
Соотношение

шары:пустоты = 1:2

В этой упаковке есть пустоты («треугольные» – с симметрией 3) с

$$r = \frac{2\sqrt{3}-3}{3} R \approx 0.1547R$$

1.3 Упаковка шаров в пространстве



Какова плотность такой упаковки?

$$v = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 74.08\%$$

1.3 Упаковка шаров в пространстве

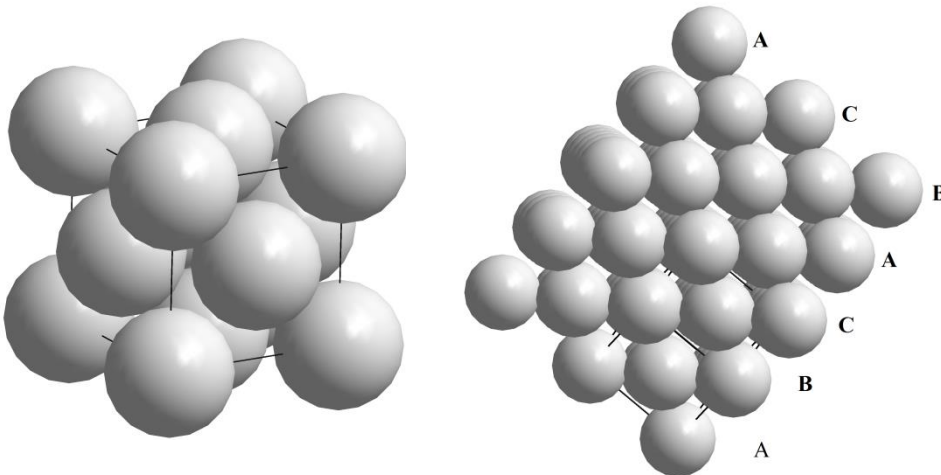
Нам не важно, как комбинировать варианты слоев – плотность упаковки от этого не изменится:

$$ABCABCABC = ABABAB = ABACABAC...$$

А вот симметрия изменится, да еще как!

2-х, 4-х (и более) -слойные упаковки: одна ось 3 (или 6)

3-х слойная упаковка – 4 оси 3 (*Fm-3m*, КПУ = ГЦК)



Это структурный тип

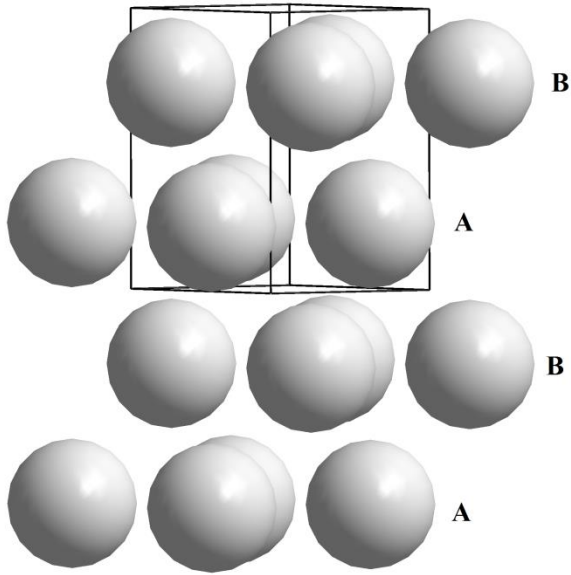
Cu – в нем

кристаллизуются

многие металлы (Al,

Cu, Ni, Au...

1.3 Упаковка шаров в пространстве



А вот двухслойная упаковка –
структурный тип Mg ($P6_3/mmc$)

Это Be, Mg, Ti, ...

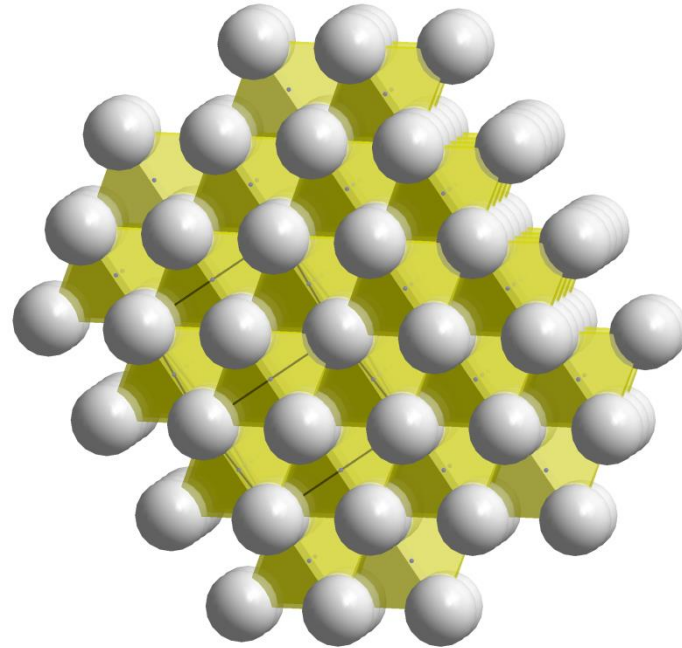
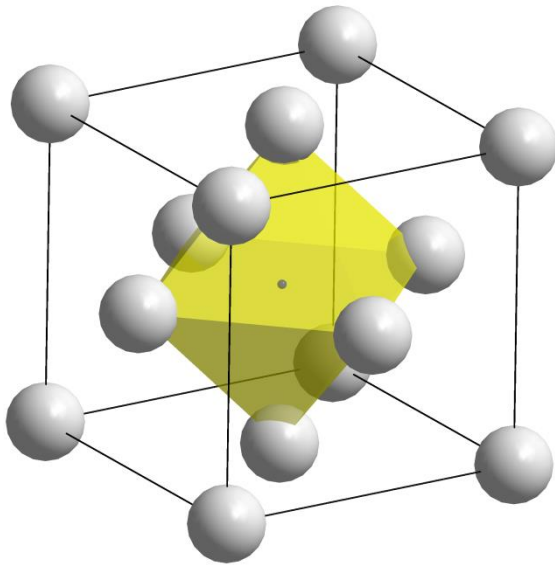
Кстати, что определяет выбор упаковки? Явно не центральные
взаимодействия!

1.3 Упаковка шаров в пространстве

Какие пустоты есть в таких упаковках?

Октаэдрические:

(0.5, 0.5, 0.5) для КПУ



Соотношение шар:пустота = 1:1

Радиус пустоты: $r_{oct} = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0.414R$

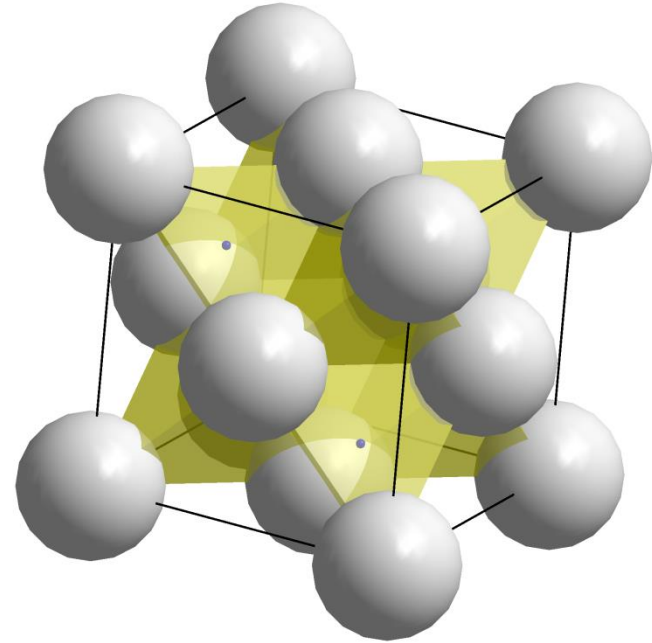
1.3 Упаковка шаров в пространстве

Тетраэдрические:

(0.25, 0.25, 0.25 в КПУ)

Соотношение шар:пустота = 1:2

Радиус пустоты: $r_{tetr} \approx 0.225R$



1. Размер пустот и соотношение не меняются при изменении типа упаковки
2. Меняется взаимное расположение (!) пустот.

1.3 Упаковка шаров в пространстве

1. Заполнение пустот приводит к появлению новых структурных типов
2. NaCl – катионы Na^+ заполняют октаэдрические пустоты в КПУ анионов Cl^- . KCl, PbS, FeO...
3. CaF_2 (флюорит) – анионы F^- заполняют тетраэдрические пустоты в КПУ Ca^{2+} . ZrO_2 , CeO_2 , Li_2O (антифлюорит)...
4. Al_2O_3 (корунд) – катионы Al^{3+} заполняют часть(!) пустот в упаковке O^{2-}
5. CdI_2 – катионы Cd^{2+} заполняют послойно половину октаэдрических пустот в упаковке I^- .