

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ДЛЯ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Е. П. Макагонов

Институт минералогии УрО РАН

Геометрической основой строения кристалла служит представление о пространственной решетке (принцип Гаюи). Элементами пространственной решетки являются элементарные ячейки и трансляции по трем направлениям. Совмещение представлений о решетчатом строении и симметрии привело к выделению 14-ти типов решеток Браве. Несмотря на бесконечность решетки, она предопределяет ограничение кристаллов благодаря соответствию его граней плоским сеткам. Верхний предел применения этих представлений к реальному кристаллу устанавливается его размерами. Априори мы понимаем, что должна существовать и нижняя граница: кристаллы льда отличаются по всем свойствам от совокупности молекул H_2O в виде пара или воды. Для выделения теоретически минимального кристалла остановимся на определении элементарной трансляции. Во-первых, каждая элементарная трансляция соединяет две эквивалентные точки. Во-вторых, каждая элементарная трансляция соединяет две эквивалентные ей элементарные трансляции: предшествующую и последующую. Три трансляции соединяют четыре эквивалентные точки.

Если точка находится на границе ячейки (точка А на рис. 1), то одна из элементарных трансляций связывает ее с эквивалентной точкой на границе другой ячейки (точкой В). Последующая трансляция соединяет вторую точку с третьей точкой С, находящейся на границе третьей ячейки. Таким образом, для выполнения условия выделения минимальной трансляции, элементарная ячейка должна быть окружена с каждой стороны еще двумя ячейками. Отсюда следует, что минимальный кристалл должен содержать не менее $5^3 = 125$ ячеек. При параметре a_0 для кубических ячеек радиус описанной окружности минимального кристалла равен $4.33 a_0$. Этот размер должен быть и физической границей. Свойство частиц на границе кристалла и внутри различаются, поэтому важно соотношение поверхностных и внутренних частиц. В куске примитивной решетки из 125 ячеек количество внутренних узлов равно 64, а на внешней стороне куска располагается 61 узел.

Следующий принцип: геометрия структуры кристалла описывается одной из 230 кристаллографических пространственных групп симметрии. Ограничение числа групп симметрии связано с представлениями о пространственной решетке. В то же время групп симметрии для конечных фигур, и следовательно и для частиц кристалла, бесконечное множество. Учитывая, что образование кристалла и его рост происходит по методу сборки из частиц, необходимо найти алгоритм преобразования групп симметрии частиц в пространственную группу.

В кристаллохимии принято рассматривать в первом приближении частицы в виде шаров. Максимальная симметрия шара $\infty/\infty m$ ($\infty L_\infty \infty P c$). Предельных подгрупп этой группы (групп с бесконечными осями симметрии) семь или, с учетом энантиоморфизма, десять. Существенно, что предельными группами описывается большинство физических свойств кристаллов, в частности, векторные и тензорные электромагнитные свойства. Остальные группы симметрии являются подгруппами соответствующих предельных групп симметрии. В энергетической кристаллохимии особое внимание уделяется атомным радиусам в предположении о шарообразности частиц. В реальности же частицы в кристалле – атомы, ионы, молекулы – поляризованы, а координационные многогранники искажены, т. е. их форма должна иметь симметрию подгруппы шара.

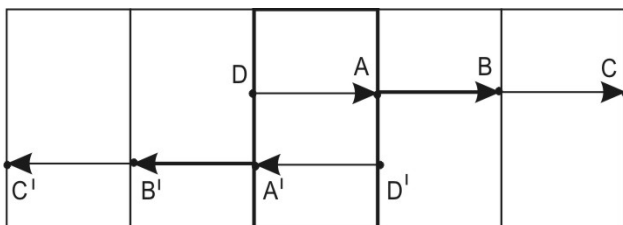


Рис. 1. Одномерный поток кристаллит.

Формирование симметрии составных систем происходит по обобщенному принципу симметризации-диссимметризации Кюри-Шубникова. Название этого принципа и его формулировка применительно к физическим системам предложены А. В. Копциком. Нами разработаны методы

вывода групп симметрии с использованием этого принципа для определения симметрии молекул и закономерных сростков кристаллов [Макагонов, 1991]. Показано также как из частиц некристаллографической симметрии (с осями 5-го и выше 6-го порядков) можно получить кристаллографическую.

Учитывая сложение огромного количества одинаковых частиц и представляя их в виде шаров, приходим к следующему принципу – принципу плотнейших упаковок (ПУ). Принцип, предложенный В. Берлоу, сыграл исключительную роль в первый пятидесятилетний период расшифровки структур кристаллов, особенно для простых веществ. Создание основы структур достигалось размещением соответствующих атомов по позициям, среди которых выделяются следующие: s – позиции шаров, o – позиции октаэдров, T_1 – тетраэдрические пустоты с вершинами тетраэдров, направленными вверх, T_2 – тетраэдрические пустоты с вершинами тетраэдров, направленными вниз, t_n – треугольные пустоты, отличающиеся расположением вершин в пространстве ПУ (n от 1 до 8). Соотношение максимальных размеров сферических частиц, которые можно поместить в позиции идеальные упаковки, равно $R_s : R_o : R_T : R_t = 1 : 0.414 : 0.225 : 0.1547$. По правилу Магнуса-Гольдшмидта в пустотах плотнейших упаковок из крупных анионов могут располагаться катионы, размеры которых не превышают 15 % от возможных максимальных размеров шаров помещенных в данную пустоту.

Принцип ПУ не стал универсальным. Основные возражения сводятся к следующему:

- в кристаллах с ковалентной кристаллохимической связью в позициях шаров и пустот располагаются атомы одинакового радиуса;
- существуют антиструктуры, типа флюоритовой, в которых крупные анионы занимают позиции пустот, а мелкие катионы – позиции шаров;
- среди структур большое распространение имеют объемноцентрированные;
- имеются структуры, у которых чередование слоев типа ...AABBAABB... ;
- наблюдается сравнительно частое несоответствие ПУ для структур с крупными катионами, составляющими, в частности, предмет «Второй главы кристаллохимии силикатов» Н. В. Белова.

Тем не менее, применение принципа ПУ можно существенно расширить. Исходя из особенностей ковалентной связи, а именно, перекрытия электронных оболочек, – разумно обратиться к теории покрытия пространства одинаковыми сферами, т. е. к расположению тел в пространстве, при котором каждая точка принадлежит хотя бы одному из тел. Среди покрытий пространства равными телами выделяют редчайшее, при котором перекрытие минимальное. В слое сфер их центры при редчайшем покрытии имеют такое же расположение, как центры шаров в слоях ПУ (рис. 2). Если одну из сфер этого покрытия окружить такими же сферами с таким же перекрытием, то полное окружение исходной сферы будет состоять из 12 шаров. Центры этих шаров будут составлять либо кубооктаэдр, либо гексагональный кубооктаэдр. В результате приходим к покрытиям, центры сфер которых взаимно расположены так же как и у ПУ.

Если в полученных структурах вокруг центров пустот T_1 , T_2 или O описать сферы с радиусами, равными радиусам исходных сфер, то в пределах слоев с T_1 , T_2 или O новые сферы образуют точно такое же редчайшее перекрытие, что и в слоях исходных

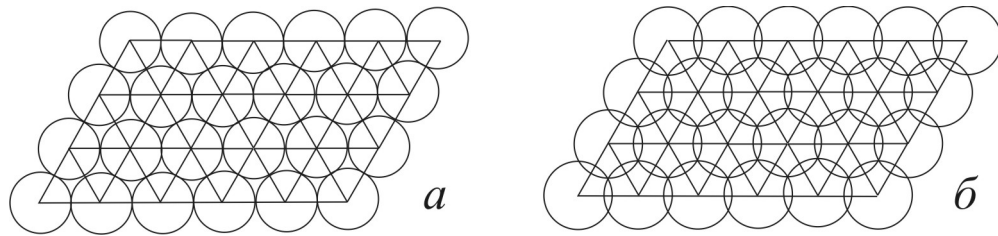


Рис. 2. Плотнейшая упаковка шаров (а) и редчайшее покрытие сфер (б) на плоскости.

сфер s . Вследствие этого физические позиции в покрытии не отличаются друг от друга. В литературе это явление описывается как решетки, вдвинутые одна в другую, например, у алмаза.

Атомные структуры, переходные между покрытиями и ПУ, характеризуются промежуточными размерами взаимопроникающих сфер и, можно предположить, промежуточными типами кристаллохимической связи. В целом, характеристические позиции могут занимать не только атомы и ионы, но и молекулы, кластеры, фуллерены.

Ниже, в таблице приведена классификация групп структур, имеющих примеры в реальных кристаллах. В обозначениях групп упаковок k – символ кубической упаковки, h – символ гексагональной упаковки, s , T_n , t_n , O – позиции шаров и пустот в ПУ, X и Y – сорта атомов. В обозначениях последовательности слоев в упаковках строчными буквами показаны слои, заполненные частицами с размерами, отличающимися от шаров идеальной ПУ (прописные буквы).

Таблица

Группы ПУ	Последовательность слоев в ПУ	Позиции ПУ					Тип структуры	Группа симметрии	Подобные ПУ
		s	O	T ₁	T ₂	t ₁			
ks	...ABC...	X					меди	Fm3m	ko, kT_1, kt_1
kso	...ACBACB...	X	X				примитивная	Pm3m	kT_1T_2
	...AcBaCb...	X	Y				NaCl	Fm3m	
ksT_1	...AABVCC...	X		X			алмаза	Fd3m	koT_2
	...aAbVcC...	X		Y			сфалерита	F 42d	
ksT_1T_2	...ABABCBAC...	X		X	X		девятислойная	P $\bar{3}m$	$ksOT_1, koT_1T_2$
	...AbaVcbCac...	X		Y	Y		флюорита	Fm3m	
$ksOT_1T_2$...ABCABCBACBACB...	X	X	X	X		α -Fe	Im3m	
	...AbcaVcabCabc...	X	X	Y	Y		CsCl	Pm3m	
$kt_1 t_2$...abc...					Y	β -графита	R $\bar{3}m$	
hs	...ABAB ...						магния	P6 ₃ /mmc	ht_1, hsT_1T_2, hT_1
ho	...CC...	X	X				тригонально-призматическая	P6/mmm	
hso	...ACBC...	X					четырёхслойная (топазовая)	6/mmm	hoT_1
	...AcBc...	X	Y				никелина	P6 ₃ /mmc	
hsT_1	...AABV....	X		X			лонсдейлита		hT_1T_2
	...aAbV....	X		Y			вюртцита	P6 ₃ mc	
$hsOT_1$...ABCBCAC...	X	X	X			шестислойная (рамзаитовая)	P6 ₃ /mmc	

Окончание табл.

Группы ПУ	Последовательность слоев в ПУ	Позиции ПУ					Тип структуры	Группа симметрии	Подобные ПУ
		s	O	T ₁	T ₂	t ₁			
$hsOT_1T_2$...АВСАВАСВ...	X	X	X	X		восьмислойная (таафеитовая)	P6 ₃ /mmc	
hOT_1T_2	...СААСВВСАА....								
hst_1t_2	...АВАВ ...								
	...(A+a)(B+b) ...	X				Y	Cu ₂ S – халькозина	P6 ₃ /mmc	
$ht_1 t_2$...abab...					Y	α-графита	P6 ₃ /mmc	

Сходство реальных структур с теоретическими производится по принципу гомологии, который показывает степень приближения реальной структуры к теоретически возможной ПУ. Виды аффинных преобразований в кристаллах приведены в работе [Макагонов, 2002].

В целом получаем единое геометрическое обоснование для структур с различными типами кристаллохимической связи.

Литература

- Макагонов Е. П. Симметрия сростков минеральных индивидов. М.: Наука, 1991. 195 с.
Макагонов Е. П. Аффинная гомология кристаллов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. 140 с.