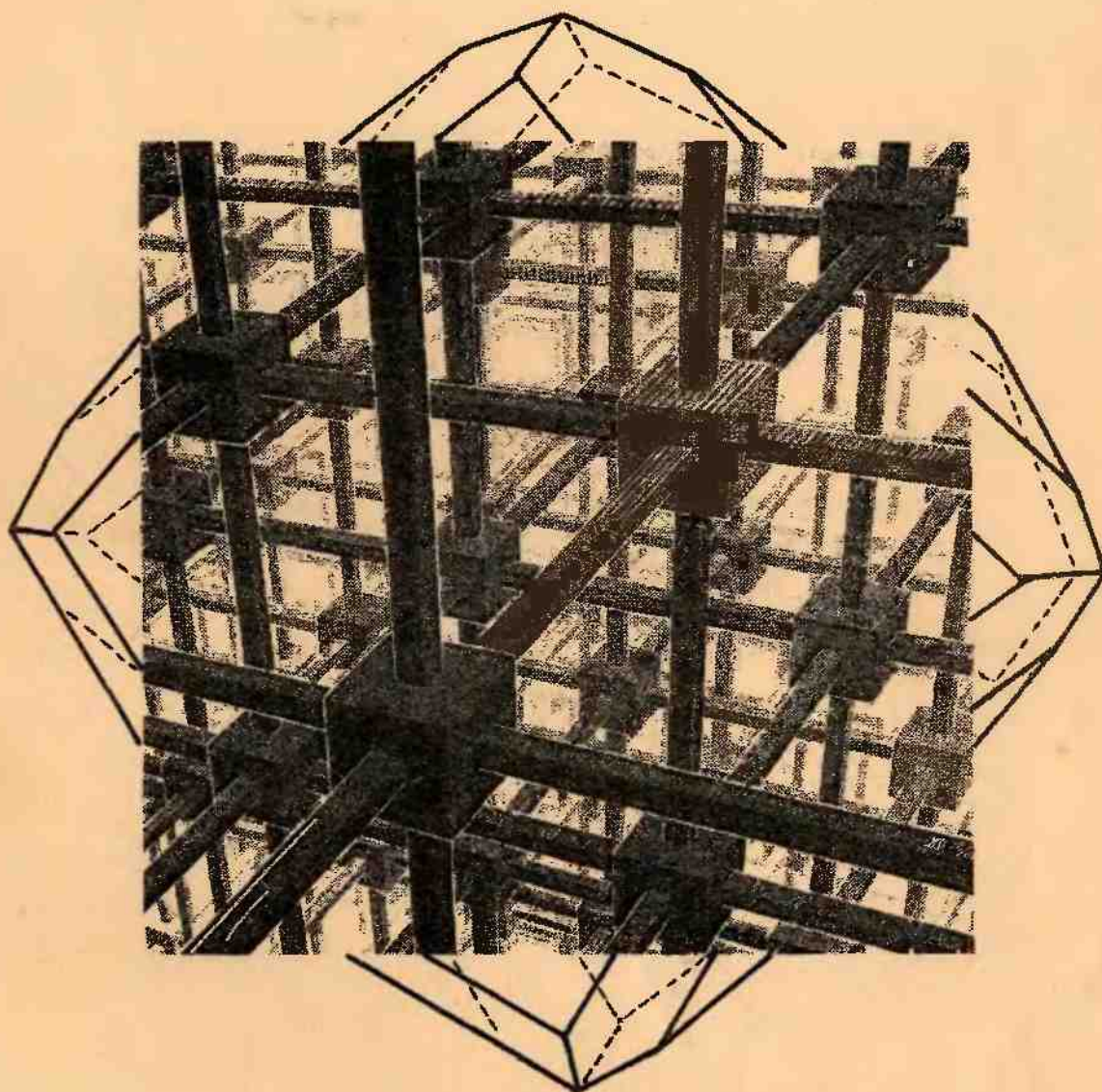


552.3
#-644

В.В.Доливо-Добровольский

КРИСТАЛЛОХИМИЯ



Санкт-Петербург
1999

Министерство образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В.Плеханова
(технический университет)

В.В.ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по геологическим специальностям Минвуза РФ
в качестве учебного пособия
для студентов специальности 080600*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
1999

УДК 548.3(075.80)

КРИСТАЛЛОХИМИЯ: Учебное пособие / *В.В.Доливо-Добровольский*; Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1999. 118 с.

Систематически изложены основы кристаллохимии, включая геометрические законы строения кристаллов, факторы, определяющие кристаллическую структуру, важнейшие кристаллохимические явления и закономерности. Дана также краткая характеристика особенностей кристаллохимии нескольких главных групп минералов, в частности силикатов.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 080600 "Прикладная геохимия, петрология и минералогия" и может быть полезно студентам, аспирантам и научным работникам геологических, геохимических и минералогических специальностей.

Табл. 8. Ил. 75. Библиогр.: 12 назв.

Рецензенты: кафедра кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета; профессор кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета, доктор геолого-минералогических наук *А.Г.Булах*

Обложка выполнена доц.М.А.Ивановым.

© Санкт-Петербургский государственный
горный ин-т им.Г.В.Плеханова, 1999 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача данной книги — дать учебное руководство по кристаллохимии для студентов, обучающихся по специальности 080600 "Прикладная геохимия, петрология и минералогия". В соответствии с этой задачей акцент делается на минералогическую кристаллохимию: последняя глава целиком посвящена кристаллохимии минералов, да и предыдущие главы автор старался по возможности насытить минералогическим материалом. Ограниченность объема заставила исключить из книги обычно вводимые в руководства по кристаллохимии разделы, касающиеся строения атома и теории химической связи. Необходимые знания по этим вопросам студенты получают в курсе общей химии. С другой стороны, в книгу включена глава о геометрических законах строения кристаллов, содержащая элементарное изложение основ федоровских групп. При этом для сохранения логики изложения некоторое небольшое перекрытие с курсом кристаллографии оказалось неизбежным.

В основу положены лекции по кристаллохимии, которые автор читал для студентов Санкт-Петербургского государственного горного института в продолжении восьми лет.

Автор выражает глубокую благодарность Е.М.Доливо-Добровольской, прочитавшей книгу в рукописи и сделавшей ряд ценных замечаний. Автор признателен также И.А.Головачевой, Д.В.Доливо-Добровольскому и Т.А.Карякиной за большую помощь при подготовке рукописи к изданию. Автор будет благодарен всем читателям книги за отзывы и критические замечания.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимия – относительно молодая наука, одна из появившихся в начале нынешнего столетия пограничных научных дисциплин, связавших крупные, ранее мало соприкасавшиеся области классического естествознания. Кристаллохимия явилась своего рода синтезом химии (в частности, такого ее раздела, как стереохимия) и кристаллографии.

Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов в кристаллах, находит законы этого расположения и из них выводит физико-химические свойства соответствующих химических соединений. Таким образом, кристаллохимия решает задачи нескольких уровней. Одна из первых основных задач кристаллохимии – определение структуры (пространственного расположения атомов) кристаллических соединений. Дальнейшей задачей является установление законов или закономерностей, которым подчиняются структуры кристаллических соединений во всем их разнообразии. Задачами еще более высокого уровня являются изучение закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов и объяснение причин, по которым различные химические соединения должны обладать тем или иным типом кристаллической структуры.

При решении своих задач кристаллохимия использует различные методы исследования, которые можно подразделить на экспериментальные и теоретические.

Основной экспериментальный метод кристаллохимии – структурный анализ кристаллов с помощью рентгеновских лучей. Он основан на открытии М.Лауэ с сотрудниками в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Часто считают, что кристаллохимия обособилась в самостоятельную научную дисциплину именно со времени этого открытия, легшего в основу рентгеноструктурного анализа. Позже появились и другие экспериментальные методы, также использующие явления дифракции: электронография, нейтронография, дополняющие рентгеноструктурный анализ, а также некоторые другие методы.

К теоретическим методам, в первую очередь, относятся методы, основанные на теории симметрии. Важнейшее значение здесь имеют найденные Е.С.Федоровым (1890 г.) геометрические законы возможного расположения частиц (атомов) в кристаллическом веществе – пространственные, или федоровские, группы симметрии. К теоретическим можно отнести и методы энергетических расчетов и методы основанного на них моделирования возможных кристаллических структур, опирающиеся на законы термодинамики и квантовой химии.

Кратко ознакомимся с историей кристаллохимических знаний.

Первые предположения и догадки о строении кристаллов, определяющем их правильные геометрические формы, появились на заре становления кристаллографии, в эпоху Возрождения. Впервые в XVI в. итальянский ученый, математик и философ Д.Кардано высказал предположение, что шестиугольная форма кри-

сталлов горного хрусталя обусловлена правильной плотнейшей укладкой мельчайших шарообразных частиц, так что каждая из них в одной плоскости соседствует с шестью другими. Эта же мысль в отношении шестиугольных снежинок была высказана несколько позже (в начале XVII в.) немецким ученым, астрономом и математиком Иоганном Кеплером. Таким образом, труды этих ученых можно считать предтечей современной теории плотнейших шаровых упаковок. Аналогичные гипотезы о строении кристаллов позже неоднократно высказывались учеными, в частности М.В.Ломоносовым в трактате "О рождении и природе селитры". Однако это были лишь более или менее остроумные и правдоподобные догадки.

Более обоснованные и определенные идеи о закономерностях строения кристаллов появились с возникновением научной кристаллографии (конец XVIII–начало XIX в.). Одним из основоположников кристаллографии аббатом Рене-Жюстом Гаюи, введшим в науку о кристаллах идеи симметрии, было высказано положение, что кристаллическое строение вещества зависит от химического состава и что каждое вещество характеризуется своим определенным постоянным строением, которым определяется и форма его кристаллов. Это положение тесно связано с высказанным в то же время химиком Ж.Прустом законом постоянства состава химических соединений. Закон Р.-Ж.Гаюи о постоянстве кристаллических форм, характеризующих данное вещество, сохраняет значение и до настоящего времени.

Впрочем, уже тогда, во времена Гаюи, были известны факты, не укладывающиеся в этот закон: с одной стороны, известны минералы, имеющие разный состав, но кристаллизующиеся в одинаковых формах (например, кальцит, сидерит и родохрозит – карбонаты кальция, железа и марганца), с другой стороны, есть минералы, кристаллизующиеся в совершенно разных формах, но имеющие один и тот же химический состав (кальцит и арагонит). Эти факты получили объяснение с открытием явлений изоморфизма и полиморфизма. Изоморфизм и полиморфизм – явления, играющие огромную роль в кристаллохимии и минералогии, были установлены немецким химиком Э.Митчерлихом в 1819-1821 годах. Изучая кристаллизацию солей фосфорной и мышьяковой кислот, он обнаружил, что разные по составу соли – KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дают практически одинаковые по форме кристаллы. Он назвал это свойство изоморфизмом. Далее он обнаружил, что многие изоморфные вещества (например, сульфаты железа и цинка) могут давать смешанные кристаллы промежуточного состава между чистыми компонентами.

Э.Митчерлих также открыл и экспериментально доказал существование различных кристаллических форм у веществ одного и того же состава – явление полиморфизма. Явления изоморфизма и полиморфизма мы будем далее подробно рассматривать. Открытие явления изоморфизма позволило дать простые объяснения особенностям химического состава минералов, многие из которых представляют собой изоморфные смеси, часто очень сложного состава. Следует отметить, в частности, работы крупного австрийского минералога Г.Чермака, давшего простое и наглядное объяснение особенностям состава полевых шпатов, а также пироксенов и амфиболов. Большое внимание изоморфизму и полиморфизму уделяли

Д.И.Менделеев и, особенно, В.И.Вернадский, показавший, что эти явления носят не какой-то частный характер, а представляют собой важнейшие свойства кристаллических веществ, имеющие всеобщее значение.

С середины XIX в. начинают разрабатываться теоретические основы строения кристаллов. Признание атомистической теории в химии привело к представлениям о решетчатом строении кристаллов; в 1850 г. О.Браве теоретически вывел 14 возможных типов решеток (решетки Браве). Фундаментальным для теории структуры кристаллов явился вывод Е.С.Федоровым 230 пространственных групп симметрии (1890 г.) – 230 возможных геометрических законов, по которым должны располагаться в пространстве частицы, слагающие кристаллические тела. Почти одновременно с Е.С.Федоровым эти пространственные группы были выведены также немецким математиком А.Шенфлисом.

Многим проблемам, относящимся к кристаллохимии, были посвящены работы крупнейшего немецкого кристаллографа П.Грота (конец XIX – начало XX в.). В частности, им было введено понятие о морфотропии – закономерном изменении кристаллического строения при изменении состава в некотором ряду химических соединений, а также сформулировано правило о том, что более высокая степень симметрии в общем свойственна кристаллам веществ более простого химического состава (закон Федорова – Грота).

Кардинальное значение для развития кристаллохимии и обособления ее в самостоятельную научную дисциплину имело открытие в 1912 г. дифракции рентгеновских лучей. В.К.Рентген открыл лучи, названные его именем, еще в 1895 г., но до 1912 г. природа этих лучей еще не была однозначно установлена: было неясно, имеют ли они волновую природу, подобно лучам видимого света и радиоволнам, или же представляют собой поток частиц, подобно α -лучам радия. Крупному немецкому физическому профессору А.Зоммерфельду, работавшему в Мюнхене, удалось показать, что если рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны, то длина их волн должна быть порядка 1 ангстрема (10^{-10} м). Доценту профессора Зоммерфельда, молодому ученому М.Лауэ, внимание которого в это время было привлечено к теории строения кристаллов, пришла в голову мысль о том, что в этом случае рентгеновские лучи будут претерпевать дифракцию на кристаллической решетке, поскольку линейные расстояния между атомами в кристаллах должны иметь тот же порядок (это следовало из произведенных незадолго до этого измерений числа Авогадро, исходя из которого можно рассчитать число атомов, приходящихся на некоторый объем кристалла).

В те времена в одном из мюнхенских кафе ежедневно собирались ученые – физики, химики, кристаллографы – и за кружкой пива обсуждали актуальные научные проблемы. Здесь-то Лауэ и рассказал о своей идее. Присутствовавший при этом физик Вагнер высказал решительное возражение: он считал, что перекрывающие друг друга дифракционные картины от бесконечного множества поразному ориентированных в пространстве решеток сведут к нулю суммарный эффект. Разгорелся горячий спор, и присутствующие свидетели предложили спорящим заключить пари на большую коробку шоколада. Решить спор должен был эксперимент. Провести эксперимент взялись молодые аспиранты В.Фридрих и

П.Книппинг. По их первоначальным предположениям, для опыта следовало взять кристалл, содержащий атомы достаточно тяжелого элемента; наиболее подходящей им показалась медь. Но так как монокристаллы металлической меди получить было нелегко, они взяли кристалл медного купороса, вырастить который в лаборатории не представляло трудностей. С наших теперешних позиций этот выбор нельзя считать удачным, так как медный купорос образует низкосимметричные кристаллы триклинной сингонии с довольно сложной структурой, так что объяснить дифракционные эффекты было бы крайне трудно.

Первые опыты, однако, результатов не дали, поскольку экспериментаторы помещали фотопластинку, которая должна была фиксировать дифракционные лучи, сбоку от кристалла. И лишь после многих неудач, когда исследователи поместили пластинку позади кристалла, на ней обнаружился дифракционный узор, доказавший правильность гипотезы Лауэ. Так Вагнер проиграл коробку шоколада, а кристаллохимия получила в свои руки мощный экспериментальный метод – метод рентгеноструктурного анализа кристаллов.

После появления первой работы Лауэ, Фридриха и Книппинга рентгеноструктурные исследования получили быстрое развитие. Уже в том же 1912 г. в Англии В.Г. и В.Л.Брэгги (отец и сын) продолжили исследования Лауэ на более симметричных кристаллах и вскоре сумели получить первые расшифровки кристаллических структур. Уже в первые десятилетия после открытия Лауэ удалось расшифровать большое число кристаллических структур, в том числе структур минералов. В свою очередь, это послужило толчком и для развития теоретических исследований. На основе разработанной концепции эффективных ионных радиусов (В.М.Гольдшмидт, Л.Полинг и др.) по-новому стали рассматриваться такие явления, как изоморфизм, полиморфизм, морфотропия; были найдены закономерности, определяющие главные особенности структур многих химических соединений простого состава. Успехи рентгеноструктурного анализа позволили дать кристаллохимическую основу классификации многих групп минералов, в первую очередь силикатов (Ф.Махачки, В.Брэгг).

Методика рентгеноструктурного анализа также не стояла на месте. Если в первые десятилетия определение кристаллической структуры производилось методом "проб и ошибок", т.е., грубо говоря, путем сравнения экспериментальных данных рентгеновского анализа с теоретическими расчетными данными, полученными для предполагаемой модели структуры данного вещества, то уже в 30-е годы появились так называемые "прямые" методы рентгеноструктурного анализа, значительно быстрее приводящие к цели. Поистине революционную роль в методике рентгеноструктурного анализа сыграло появление ЭВМ, позволивших автоматизировать сложные и громоздкие расчетные операции, ранее выполняемые вручную. В настоящее время современная техника рентгеноструктурного анализа позволяет производить определение структуры весьма сложных химических соединений, как неорганических, в том числе минералов сложного состава и строения, так и органических, до белков включительно.

Среди достижений отечественной кристаллохимии особенно нужно отметить работы Н.В.Белова и его многочисленных учеников и продолжателей. В частности,

Н.В.Беловым была расширена и приведена в стройную законченную систему концепция плотнейших упаковок структурных единиц в кристаллах, на основе рентгеноструктурных исследований ряда минералов установлены особенности строения силикатов, содержащих крупные катионы ("вторая глава кристаллохимии силикатов"), рассмотрены с кристаллохимических позиций многие вопросы генетической минералогии и петрологии, детально разработаны и освещены многие важные теоретические и методические проблемы кристаллохимии и кристаллографии.

В настоящее время нельзя переоценить значение кристаллохимии для решения многих проблем минералогии, геохимии и петрологии. По существу вся современная минералогия базируется на кристаллохимической основе, поскольку сущность минерала, его конституция – это взаимосвязанные химический состав и атомная структура. На основе конституции становится далее возможным объяснение, а поэтому и предсказание всего многообразия свойств, а также и процессов, и условий образования минералов (Д.П.Григорьев).

Вся современная классификация и систематика минеральных видов имеет кристаллохимическую основу. Даже установление точных химических формул многих минералов стало возможным лишь после выяснения их кристаллической структуры – это относится не только к каким-то редким и сложным минералам, но и к весьма обычным: например, правильное написание формул амфиболов или хлоритов стало возможным лишь после определения их структуры. Выше уже упоминалось о работах Н.В.Белова, в которых рассматривается кристаллохимическая сторона генезиса минералов в различных геологических процессах, в частности процессах кристаллизации магматических расплавов и процессах контактового метаморфизма.

Геохимические закономерности концентрации различных химических элементов в тех или иных минералах, распределение элементов между сосуществующими минералами требуют для своего объяснения знания кристаллохимических особенностей этих минералов.

Важное значение в генетической и поисковой минералогии имеет такое свойство минералов, как структурный типоморфизм – отражение условий образования минералов в особенностях их кристаллической структуры. Типичным и хорошо известным примером могут служить полевые шпаты: на основе степени упорядоченности распределения атомов в структуре этих минералов можно делать заключения об условиях их кристаллизации и термической истории.

Кристаллохимические данные об особенностях полиморфных превращений минералов в условиях высоких давлений и температур позволяют нам делать обоснованные заключения о фазовом составе глубинных зон земного шара, о возможных фазовых превращениях в мантии на таких глубинах, которые недоступны непосредственным наблюдениям.

Мы здесь не касаемся важнейшей роли кристаллохимии в решении проблем синтеза кристаллов, получения кристаллических веществ с заданными свойствами, необходимых в самых различных областях науки и техники: электро- и радиотехнике, электронике, оптике и т.д.

Глава 1

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Пространственная решетка. Решетки Браве и ячейки Браве

Все без исключения кристаллы характеризуются решетчатым строением: частицы, составляющие кристалл (атомы, ионы, молекулы), расположены в пространстве по закону трехмерной периодической системы – пространственной решетки. Решетчатое строение непосредственно следует из основного свойства кристаллов – кристаллической однородности и дискретного (атомного) строения вещества.

Однородность кристалла говорит о том, что в окрестностях любой точки кристаллического пространства на конечных от нее расстояниях всегда можно найти эквивалентные (ничем от нее не отличающиеся) точки. Пусть для некоторой исходной (произвольно выбранной) точки 0 ближайшая эквивалентная ей точка 1 будет находиться на расстоянии a . Тогда, проведя прямую через точки 0 и 1, на таком же расстоянии a от точки 1 будет располагаться эквивалентная точкам 0 и 1 точка 2, за ней на таком же расстоянии – эквивалентная предыдущим точка 3 и так далее. Мы получим ряд эквивалентных точек (узлов), или узловый ряд с одинаковыми расстояниями между узлами (рис 1,а). Пусть для той же исходной точки 0 ближайшей эквивалентной ей точкой вне прямой 0-1 будет точка 1' на расстоянии b ($b \geq a$) от точки 0. На продолжении прямой 0-1' также расположатся эквивалентные точки 2', 3' и т.д. на расстоянии b друг от друга, т.е. мы получим другой узловый ряд. Аналогичные узловые ряды, параллельные ряду 0-1'-2'..., будут проходить и через точки 1, 2, 3..., определяя собой бесконечную плоскую *узловую сетку* (рис.1,б). Пусть, наконец, для той же точки 0 ближайшей эквивалентной точкой, не лежащей в плоскости 0-1-1', будет точка 1'' на расстоянии c ($c > b$) от точки 0. На продолжении прямой 0-1'' расположатся точки 2'', 3'' и т.д. на расстоянии c друг от друга, т.е. мы получим узловый ряд 0-1''-2''.... Аналогичные узловые ряды, параллельные последнему, можно провести через каждый узел узловой сетки 0-1...-1'.... В результате получим трехмерную параллелепipedальную систему точек (узлов), или *пространственную решетку* (рис.1,в). Пространственная решетка вполне характеризуется *параллелепipedом повторяемости* или *ячейкой* решетки – параллелепipedом, вершины которого соответствуют узлам решетки. Ячейки (параллелепипеды повторяемости) выполняют все кристаллическое пространство без промежутков.

В одной и той же решетке ячейки могут быть выбраны бесконечным числом различных

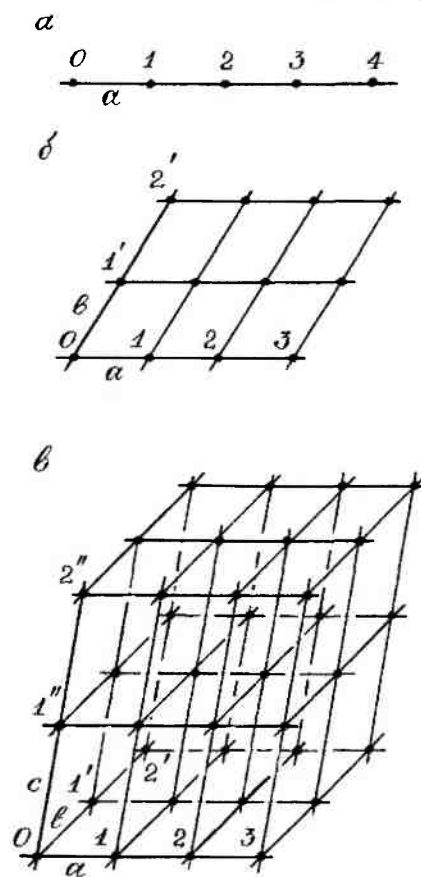


Рис.1. Узловый ряд (а), узловая сетка (б) и пространственная решетка (в)

способов. Ячейки, в которых узлы располагаются только в вершинах, называются *примитивными*; в *непримитивных* ячейках кроме узлов в вершинах содержатся дополнительные узлы внутри или на поверхности ячейки.

Хотя, как сказано выше, ячейка (параллелепипед повторяемости) вполне характеризует пространственную решетку, произвольно выбранная ячейка оказывается неудобной, поскольку она не отражает достаточно наглядно симметрию решетки. Для того чтобы ячейка наиболее полно отражала особенности решетки (ее симметрию), она должна удовлетворять определенным условиям (условиям Браве), согласно которым ребра ячейки должны соответствовать направлениям максимальной симметрии (кристаллографическим осям) и при этом объем ячейки должен быть минимальным. Выбранная таким образом ячейка называется *ячейкой Браве* или *элементарной ячейкой*¹. Ячейка Браве не обязательно будет примитивной — наряду с примитивными могут быть элементарные ячейки с дополнительными узлами (центрированные ячейки Браве). Элементарная ячейка характеризуется своими параметрами: размером ребер a , b , c и значениями углов между этими ребрами α , β и γ .

В 1855 г. О.Браве вывел 14 типов пространственных решеток, различающихся по своей симметрии. Четырнадцать типам пространственных решеток соответствуют 14 типов элементарных ячеек (ячеек Браве), которые изображены на рис.2. Дадим краткую характеристику ячеек Браве для различных сингоний.

Кубическая сингония (рис.2, м-о). Для кубической сингонии параметры ячейки связаны условиями: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, т.е. форма ячейки отвечает кубу, а размеры определяются одним параметром a . Возможны три типа ячеек Браве: примитивная, или *P*-ячейка, объемноцентрированная, или *I*-ячейка, с дополнительным узлом в центре ячейки, и гранецентрированная, или *F*-ячейка, с дополнительными узлами в центрах всех шести граней ячейки. Объем кубической элементарной ячейки равен, очевидно, a^3 .

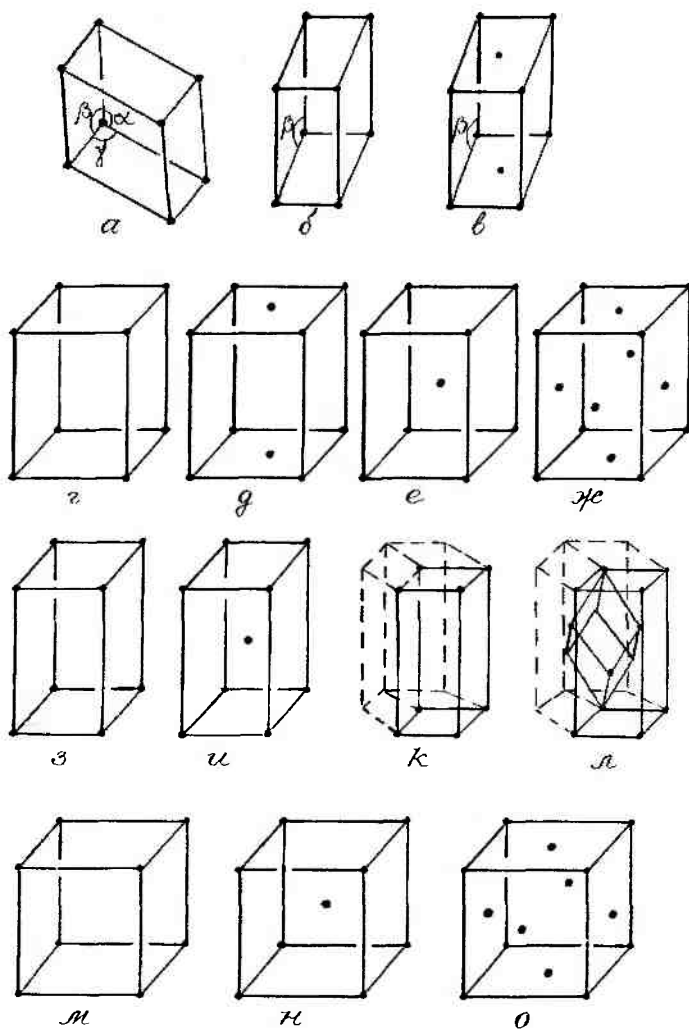


Рис.2. Типы ячеек Браве: а — триклинная; б, в — моноклинные; г-ж — ромбические; з, и — тетрагональные; к — гексагональная; л — ромбоэдрическая; м-о — кубические

¹ Термины "ячейка Браве" и "элементарная ячейка" обычно считаются синонимами. Однако в случае гексагональной и тригональной сингоний термин "элементарная ячейка" иногда употребляется в смысле, не вполне тождественном смыслу термина "ячейка Браве", о чем будет сказано ниже.

Тетрагональная сингония (рис.2, з,и). Параметры ячейки связаны условиями: $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Форма ячейки соответствует комбинации тетрагональной призмы с пинакоидом. Размеры ячейки определяются двумя в общем случае различными параметрами: a и c . Возможны два типа ячеек Браве: примитивная (P -ячейка) и объемноцентрированная (I -ячейка). Объем тетрагональной элементарной ячейки равен a^2c .

Ромбическая сингония (рис.2, г-ж). Параметры ячейки связаны условиями $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, форма ячейки – прямоугольный параллелепипед. Размеры ячейки определяются тремя в общем случае различными параметрами: a , b и c . Возможны четыре типа ячеек Браве: примитивная (P -ячейка), базоцентрированная (C -ячейка) с дополнительными узлами в центрах двух противоположных граней ², объемноцентрированная (I -ячейка) и гранецентрированная (F -ячейка). Объем ромбической элементарной ячейки равен abc .

Моноклиновая сингония (рис.2, б,в). Параметры ячейки связаны условиями $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ³. Форма ячейки – косоугольный параллелепипед с симметрией $2/m$. Форма и размеры ячейки определяются четырьмя параметрами: величинами a , b и c и углом β . Возможны два типа ячеек Браве: примитивная (P -ячейка) и базоцентрированная (C -ячейка) ⁴. Объем моноклиновой элементарной ячейки равен $abcsin\beta$.

Триклинная сингония (рис.2, а). Параметры ячейки не связаны какими-либо ограничениями. Форма ячейки – косоугольный параллелепипед общего вида с симметрией $\bar{1}$ (только центр инверсии). Форма и размеры ячейки определяются шестью параметрами: величинами a , b и c и углами α , β и γ . Возможен один тип ячейки Браве: примитивная P -ячейка. Объем триклинной элементарной ячейки выражается уравнением

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}.$$

Гексагональная сингония (рис.2, к). Параметры ячейки связаны условиями $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Форма ячейки – комбинация ромбической призмы с углами между гранями 120° и 60° и пинакоида. Размеры ячейки определяются двумя параметрами: a и c . Возможен один тип ячейки Браве: примитивная P -ячейка. Объем гексагональной P -ячейки равен $a^2c\sqrt{3}/2$.

Симметрия такой ячейки не отражает симметрии гексагональной решетки Браве (поскольку никакой параллелепипед не может иметь оси симметрии шестого порядка), поэтому нередко в качестве элементарной ячейки гексагональной сингонии берут утроенную ячейку Браве. Такая утроенная ячейка по форме представляет собой комбинацию гексагональной призмы и пинакоида (на рис.2, к она показана пунктиром). Узлы в ней располагаются по 12 вершинам ячейки и в цен-

² В C -ячейке центрированы грани, перпендикулярные третьей кристаллографической оси, т.е. грани $\{001\}$. При другой установке кристалла, когда центрированными оказываются грани ячейки, перпендикулярные первой или второй кристаллографической оси (грани $\{100\}$ или $\{010\}$), ячейка Браве обозначается соответственно как A -ячейка или B -ячейка. Такие ячейки называют бокоцентрированными. Принципиально они не отличаются от базоцентрированной.

³ Эти условия справедливы для обычной ("минералогической") установки моноклинного кристалла, когда особенное направление (ось симметрии или нормаль к плоскости симметрии) совмещается со второй кристаллографической осью Y . Иногда используют другую ("рациональную") установку, когда особенное направление совмещается с третьей кристаллографической осью Z . Для такой установки справедливы условия $\alpha = \beta = 90^\circ$.

⁴ Моноклинная C -ячейка может быть заменена равноценной ей объемноцентрированной I -ячейкой, имеющей тот же объем, но другие параметры a и β .

трах двух шестиугольных граней. Подобную ячейку называют гексагональной базентрированной ячейкой (гексагональной *C*-ячейкой). Объем гексагональной *C*-ячейки в три раза больше объема *P*-ячейки с теми же параметрами. О других, также иногда используемых гексагональных ячейках будет сказано ниже, при характеристике пространственных групп гексагональной сингонии.

Тригональная сингония. Для кристаллов тригональной сингонии используются две различные кристаллографические установки (две разные системы координат): гексагональная установка, или установка Браве, с четырьмя осями координат, расположенными так же, как и в гексагональной сингонии⁵, и ромбоэдрическая установка, или установка Миллера, с тремя осями координат, все три угла между которыми равны между собой.

Для гексагональной установки форма ячейки тригональных кристаллов аналогична таковой для гексагональных; так же, как и для последних, размеры ячейки определяются параметрами a и c . Но, в отличие от кристаллов гексагональной сингонии, в тригональной сингонии возможны два типа ячеек Браве: примитивная (*P*-ячейка) и особая, так называемая дважды центрированная ячейка, в которой, кроме узлов по вершинам ячейки, содержатся еще два узла внутри ячейки. Эти узлы располагаются на двух тройных осях ячейки на высотах $1/3 c$ и $2/3 c$. Подобную ячейку (и соответствующую решетку Браве) обозначают буквой R и называют ромбоэдрической. Такое название связано с тем, что в качестве элементарной ячейки для соответствующей решетки очень часто берут не вышеуказанную дважды центрированную ячейку Браве, а примитивную ячейку, имеющую форму ромбоэдра (такая примитивная ячейка на рис. 2, л показана тонкими линиями). Для характеристики примитивной ромбоэдрической ячейки (ее также обозначают, как R -ячейку) используют параметры миллеровской (ромбоэдрической) установки: угол между осями координат α и ребро единичного ромбоэдра $a_{\text{ромб}}$. Объем примитивной R -ячейки выражается уравнением

$$V = a_{\text{ромб}}^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha_{\text{ромб}} + 2 \cos^3 \alpha_{\text{ромб}}}.$$

Этот объем в три раза меньше объема соответственной дважды центрированной R -ячейки Браве (ее объем, как и объем примитивной ячейки в гексагональной системе координат, равен $a^2 c \sqrt{3} / 2$).

Иногда термин "кристаллическая решетка" используют вместо термина "кристаллическая структура", говорят, например, "минерал имеет решетку NaCl" или "имеет решетку алмаза". Такое употребление неправильно; нужно говорить: "минерал имеет структуру типа NaCl" или "структуру типа алмаза". Существует, как мы видели, всего 14 различных типов решеток, различных же типов кристаллических структур чрезвычайно много, и их количество непрерывно возрастает с обнаружением и изучением все новых и новых типов структур. Как мы далее увидим, кристаллические структуры NaCl и алмаза принадлежат к совершенно различным типам структур, но тип решетки у этих структур один и тот же: это кубическая гранецентрированная решетка.

Ко всему, сказанному выше, надо сделать одно замечание. Всякий реальный кристалл имеет конечные размеры, так что представление структуры реального кристалла, как объекта, бесконечного по трем измерениям, содержит в себе

⁵ Тригональную сингонию нередко рассматривают, как подсингонию "большой гексагональной сингонии", объединяющей гексагональную и тригональную.

определенную идеализацию. Для реального кристалла закон кристаллической однородности не является абсолютно строгим — частицы, располагающиеся на поверхности кристалла и в приповерхностном его слое, несомненно отличаются по своему окружению и свойствам от частиц, находящихся в центральных частях этого кристалла. В ряде случаев (например, при рассмотрении процессов кристаллогенезиса, при изучении мелкодисперсных кристаллических агрегатов и т.д.) это оказывается весьма существенным. Нарушения однородности кристалла могут быть вызваны и его внутренними дефектами. Но при рассмотрении геометрических законов, управляющих кристаллической структурой, мы отвлекаемся от нарушений кристаллической однородности и рассматриваем кристалл как идеальный, бесконечно протяженный по всем направлениям объект.

1.2. Элементы симметрии бесконечных фигур

Симметрия кристаллических многогранников (конечных фигур) может быть описана с помощью хорошо известных нам из курса кристаллографии элементов симметрии: центра инверсии, плоскостей симметрии и осей симметрии — простых и инверсионных. В соответствии с принятой для описания симметрии кристаллов международной символикой (символикой Германа — Могена) элементы симметрии обозначаются так: центр инверсии — $\bar{1}$; плоскость симметрии (зеркальная плоскость) — m ; простые оси симметрии 2-, 3-, 4- и 6-го порядка — соответственно 2, 3, 4 и 6; инверсионные оси 3-го, 4-го и 6-го порядка — соответственно $\bar{3}$, $\bar{4}$ и $\bar{6}$ ⁶. Все эти элементы симметрии могут действовать и в бесконечных фигурах — кристаллических структурах. Но для описания симметрии кристаллических структур к перечисленным элементам симметрии необходимо добавить новые: оси трансляции, плоскости скользящего отражения и винтовые оси.

Трансляция — операция симметрии, представляющая собой параллельный перенос всей бесконечной фигуры, при котором фигура совмещается сама с собой. Соответствующий элемент симметрии — ось трансляции, или ось переноса, — характеризуется направлением переноса и периодом трансляции — наименьшим расстоянием, на которое надо перенести фигуру в этом направлении, чтобы она совместилась сама с собой. Таким образом, трансляция может быть описана некоторым вектором $\vec{T}$. Отметим, что термин "трансляция" используется для обозначения и операции симметрии, и соответствующего элемента симметрии (оси трансляции, или оси переноса), и вектора трансляции $\vec{T}$.

Оси трансляции — элементы симметрии, обязательно присущие любой кристаллической структуре. Любой узловой ряд решетки является для нее осью трансляции. Поскольку через каждую точку решетки можно провести бесконечное число прямых, являющихся узловыми рядами, в любой решетке число различных

⁶ Из возможных в кристаллах инверсионных осей полностью самостоятельной (не сводящейся к другим элементам симметрии и их совокупностям) является только инверсионная ось четвертого порядка $\bar{4}$. Инверсионная ось второго порядка равносильна перпендикулярной к ней плоскости симметрии m , поэтому обозначением 2 не пользуются. Инверсионная ось $\bar{3}$ соответствует совокупности простой оси 3 и центра инверсии $\bar{1}$; инверсионная ось $\bar{6}$ — совокупности оси 3 и перпендикулярной к ней плоскости симметрии m .

осей трансляции и соответствующих им векторов $\vec{T}$ будет бесконечным⁷. Иногда саму решетку (совокупность всех трансляций в кристаллической структуре) называют особым элементом симметрии, присущим всем кристаллическим структурам (Н.В.Белов).

Из всех возможных трансляций данной кристаллической решетки важными будут трансляции, направленные по осям координат решетки: трансляции T_x , T_y и T_z . Три соответствующих единичных вектора $\vec{T}_x$, $\vec{T}_y$ и $\vec{T}_z$ будут определять элементарную ячейку этой решетки. Для решеток с непримитивными ячейками Браве к этим трансляциям необходимо добавить диагональные трансляции, связывающие узлы, находящиеся в вершинах ячейки, с узлами, расположенными в центре ячейки (для *I*-ячеек) или в серединах граней ячейки (для *C*- и *F*-ячеек).

Плоскости скользящего отражения – элементы симметрии, действие которых складывается из отражения в плоскости и параллельного этой плоскости поступания (скольжения). Поступание t равно половине трансляции в соответствующем направлении, т.е. вектор $\vec{t} = \vec{T} / 2$. Следует подчеркнуть, что плоскость скользящего отражения есть самостоятельный элемент симметрии, а отнюдь не просто сумма плоскости симметрии и трансляции.

Среди плоскостей скользящего отражения различают плоскости *a*, *b*, *c*, *n* и *d*. Плоскости *a*, *b* и *c* характеризуются скольжением по направлению координатной оси (соответственно оси *X*, *Y* и *Z*); векторы $\vec{t}$ для них равны соответственно $\vec{T}_x / 2$, $\vec{T}_y / 2$ и $\vec{T}_z / 2$. В плоскостях *n* и *d* скольжение происходит под углом к координатным осям. Если такая плоскость параллельна грани ячейки, то скольжение идет по диагонали этой грани. Для плоскости *n* скольжение равно половине диагонали грани ячейки, для плоскости *d* – четверти диагонали грани. Плоскости *d* могут располагаться только параллельно центрированным граням, поэтому и для них остается справедливым равенство $\vec{t} = \vec{T} / 2$. В ряде классов симметрии плоскости скользящего отражения *n* или *d* могут занимать и диагональное по отношению к граням ячейки положение. Направление скольжения в этом случае будет соответствовать направлению телесной диагонали ячейки. Диагональная плоскость *d* может иметь место только в случае объемноцентрированной *I*-ячейки, так что и в этом случае справедливо равенство $\vec{t} = \vec{T} / 2$, как было сказано выше.

Диагональное положение могут занимать и другие плоскости скользящего отражения, обозначаемые как плоскости *c* (если направление скольжения параллельно вертикальной координатной оси *Z*) или плоскости *b* (если направление скольжения перпендикулярно этой оси).

Плоскости скользящего отражения *a*, *b*, *c*, *n* и *d* вместе с зеркальной плоскостью симметрии *m* часто объединяет общим термином "плоскости симметричности" (рис.3, 4).

При изображении на чертеже кристаллических структур и элементов симметрии пространственных групп обычно используют проекцию на плоскость *XY*, располагая при этом ось *Y* горизонтально слева направо, а ось *X* – сверху вниз.

⁷ Из обязательного наличия трансляций в кристаллических структурах следует, что в любой структуре каждый элемент симметрии (в отличие от элементов симметрии конечных фигур) будет повторяться бесконечное число раз. Элементы симметрии (в том числе и оси трансляции), связанные между собой переносами или иными элементами симметрии фигуры, являются эквивалентными между собой.

Ось Z считается направленной перпендикулярно плоскости чертежа вверх⁸. Координаты x , y и z измеряются в долях соответствующих параметров (длин ребер) элементарной ячейки. Координаты z на чертеже отображаются с помощью числовых отметок. Отсутствие числовой отметки означает, что соответствующая точка, элемент симметрии и т.п. располагается на нулевой высоте, т.е. имеет координату $z = 0$. Отметка " $1/2$ " означает, что соответствующая точка или элемент симметрии имеет координату $z = 1/2$, т.е. располагается на высоте $c/2$. Отметка "+" означает некоторую произвольную положительную координату z , отметка "-" — такую же отрицательную координату $-z$, отметки " $1/2+$ " и " $1/2-$ " соответственно $1/2 + z$ и $1/2 - z$ и т.д. Благодаря обязательному наличию трансляций T_x , T_y и T_z к любой координате всегда можно прибавить или из нее вычесть целую трансляцию, так что, например, $1 + x = x$ или $1 - z = -z$.

Винтовые оси — элементы симметрии, действие которых складывается из поворота вокруг этой оси на определенный угол и поступания вдоль этой оси на величину t , представляющую собой некоторую долю трансляции T в направлении этой оси. Аналогично простым осям симметрии в кристаллических структурах возможны винтовые оси 2-, 3-, 4- и 6-го порядков, т.е. оси с элементарным поворотом на 180° , 120° , 90° и 60° . Винтовые оси обозначаются цифрой, указывающей порядок оси, с подстрочным индексом — цифрой, позволяющей различать разновидности винтовых осей одного и того же порядка, отличающиеся относительной величиной поступания t . Винтовая ось 2-го порядка обозначается $\bar{2}_1$; винтовые оси 3-го порядка — $\bar{3}_1$ и $\bar{3}_2$; 4-го порядка — $\bar{4}_1$, $\bar{4}_2$ и $\bar{4}_3$; 6-го порядка — $\bar{6}_1$, $\bar{6}_2$, $\bar{6}_3$, $\bar{6}_4$ и $\bar{6}_5$. Для осей $\bar{2}_1$, $\bar{4}_2$ и $\bar{6}_3$ поступание t равно половине трансляции ($t = T/2$); для осей $\bar{3}_1$, $\bar{3}_2$, $\bar{6}_2$ и $\bar{6}_4$ — одной трети трансляции ($t = T/3$); для осей $\bar{4}_1$ и $\bar{4}_3$ — одной четверти трансляции ($t = T/4$); для осей $\bar{6}_1$ и $\bar{6}_5$ — одной шестой трансляции

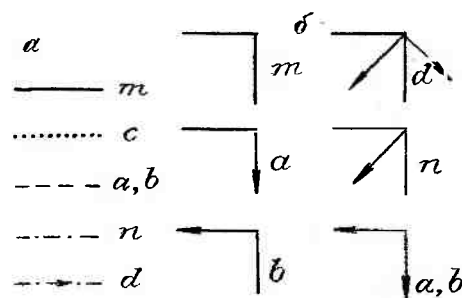


Рис.3. Условные обозначения плоскостей симметричности, расположенных перпендикулярно (a) и параллельно (б) плоскости чертежа

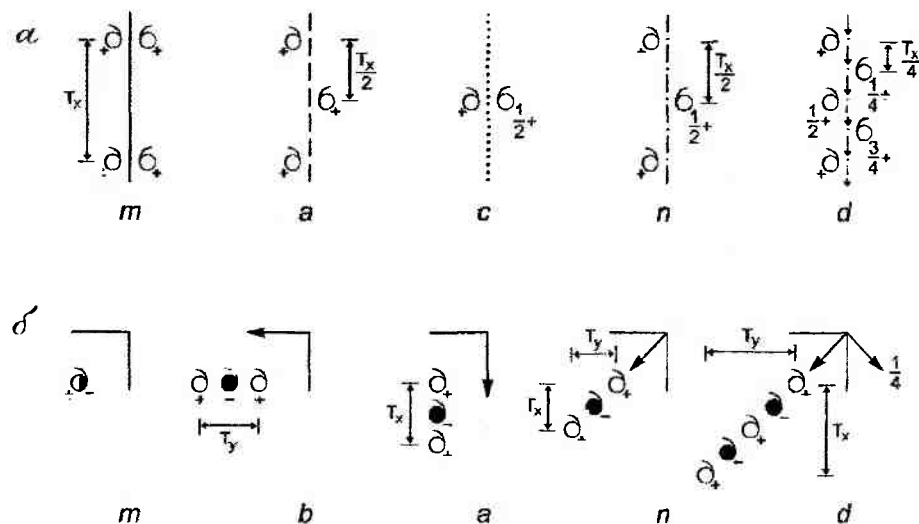


Рис.4. Действие различных плоскостей симметричности на произвольную фигуру. Зачернена нижняя поверхность фигуры. Знак " $1/4$ " у горизонтальной плоскости d означает, что на высоте $1/4$ возникает плоскость d с направлением скольжения по другой диагонали ячейки

⁸ При необходимости используются и другие ориентации осей координат, которые в этом случае обязательно должны быть указаны на чертеже.

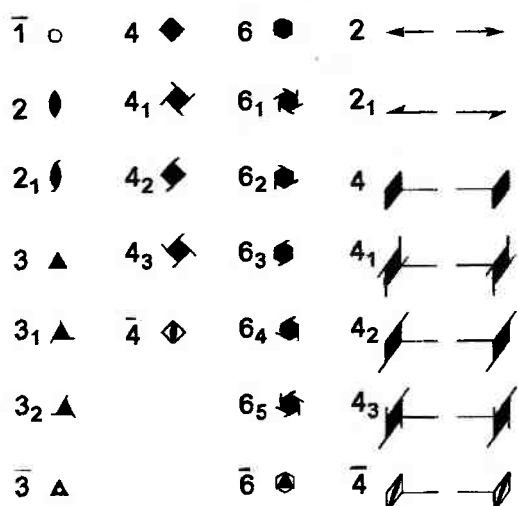


Рис.5. Условные обозначения осей симметричности, расположенных перпендикулярно и параллельно плоскости чертежа

($t - T/6$). Винтовые оси могут различаться также по направлению элементарного поворота относительно направления вектора $\vec{t}$. Если поворот совершается по часовой стрелке (смотря при этом по направлению вектора поступания $\vec{t}$), ось называется правой (по аналогии с обычным винтом с правой нарезкой, для ввинчивания которого надо вращать его головку по часовой стрелке); к правым винтовым осям относятся оси 3_1 , 4_1 , 6_1 и 6_2 . Оси с противоположным направлением вращения называются левыми (оси 3_2 , 4_3 , 6_5 и 6_4). Оси 2_1 , 4_2 и 6_3 называют нейтральными.

Винтовые оси, обычные оси симметрии и инверсионные оси можно объединить общим термином "оси симметричности" (рис.5, 6).

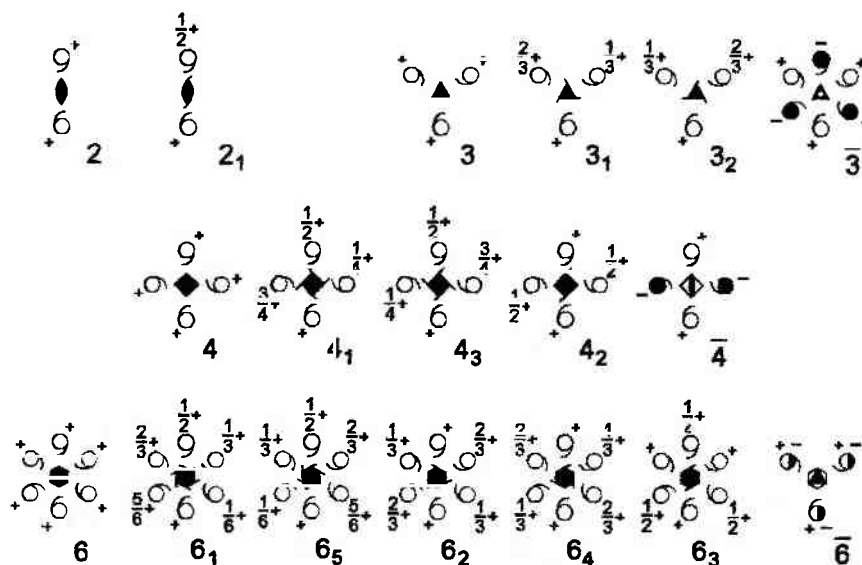


Рис.6. Действие различных осей симметричности на произвольную фигуру

инверсии, как это хорошо видно на рис.6. Если высота (координата z) особой точки отличается от нулевой, ее следует указывать на диаграмме рядом с обозначением оси.

Инверсионные оси, в отличие от простых осей симметрии и винтовых осей, содержат фиксированные на оси особые точки ("центральные точки", или "инверсионные точки"). Для оси $\bar{3}$ (представляющей собой сумму 3 и $\bar{1}$) особая точка есть центр инверсии. Для осей $\bar{4}$ и $\bar{6}$ особая точка не есть центр инверсии.

1.3. Взаимодействие элементов симметрии

Теоремы о взаимодействии элементов симметрии конечных фигур, известные из курса кристаллографии, сохраняют свою силу и для бесконечных фигур. Напомним, что эти теоремы являются частными случаями или следствиями общей теоремы Эйлера о том, что наличие двух пересекающихся осей симметрии обуславливает существование третьей оси симметрии, проходящей через точку пересечения первых двух. В частности, если пересекаются под углом λ две оси сим-

метрии 2-го порядка, то перпендикулярно к ним возникает третья ось с элементарным углом поворота, равным 2λ . Далее, если две плоскости симметрии пересекаются под углом λ , линия их пересечения будет осью симметрии с элементарным углом поворота 2λ . Еще одна важная теорема: при пересечении плоскости симметрии перпендикулярной к ней осью 2-го порядка в точке пересечения возникает центр инверсии.

В случае бесконечных фигур эти положения должны быть дополнены теоремами, устанавливающими результаты взаимодействия элементов симметрии с трансляциями и трансляционными компонентами плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. В нашу задачу не входит рассмотрение всех таких теорем и тем более их доказательство. Мы познакомимся лишь с некоторыми важнейшими положениями, знание которых необходимо для элементарного понимания законов сочетания элементов симметрии бесконечных фигур и правильного прочтения графиков федоровских групп.

Теорема 1. При взаимодействии плоскости симметричности какого-либо типа с перпендикулярной к этой плоскости трансляцией на середине этой трансляции возникает новая плоскость, параллельная исходной и одинакового с ней типа. На рис.7 видно появление новой плоскости II в результате сложения

исходной плоскости I и перпендикулярной к ней трансляции T. Фигурки 1 и 2 плоскости m связаны отражением в плоскости I; трансляция T переносит фигурку 1 в положение 1', а фигурку 2 — в положение 2' (фигурки 1' и 2' связаны отражением в плоскости I'). Хорошо видно, что в результате этого фигурки 2 и 1' (а также 2' и 1) оказываются связанными между собой отражением в новой плоскости II. То же остается справедливым и для плоскостей симметричности любого типа.

Отметим, что на рис.7 плоскость I' тождественна плоскости I ($I' \equiv I$), с которой она связана трансляцией, но возникшая плоскость II уже не тождественна плоскости I (не связана с ней трансляцией!), хотя и принадлежит к одному с ней типу.

Аналогичные теоремы справедливы и для осей 2-го порядка и для центров инверсии.

Теорема 2. При взаимодействии оси симметричности 2-го порядка с перпендикулярной к ней трансляцией на середине этой трансляции возникает новая ось 2-го порядка, параллельная исходной и одинакового с ней типа.

Теорема 3. При взаимодействии центра инверсии с трансляцией на середине этой трансляции возникает новый центр инверсии.

На рис.8 хорошо видно появление новых элементов симметрии того же типа, что и исходные.

Взаимодействие осей 3-, 4- и 6-го порядков с трансляциями будет рассмотрено позже, при знакомстве с федоровскими группами, содержащими эти оси.

Теорема 4. При взаимодействии элементов симметрии с трансляцией, направ-

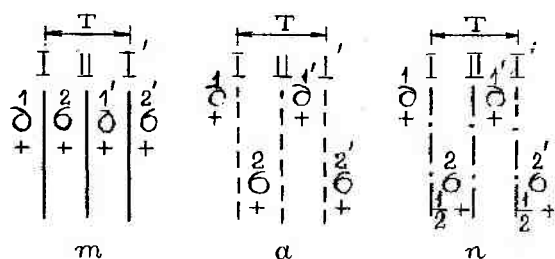


Рис.7. Примеры действия теоремы 1. Взаимодействие плоскостей m, a и n с трансляцией, перпендикулярной к плоскости

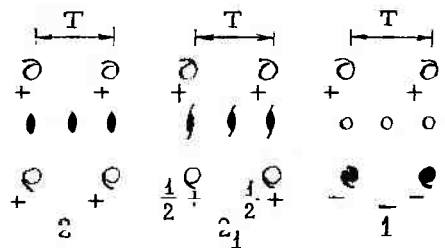


Рис.8. Примеры действия теорем 2 и 3. Взаимодействие с трансляцией осей 2 и 2_1 и центра инверсии

ленной параллельно этому элементу, возникающий элемент симметрии совпадает с исходным. Трансляционный вектор $\vec{t}$ этого элемента симметрии равен сумме трансляционного вектора исходного элемента и вектора действующей на этот элемент трансляции.

Рис.9 иллюстрирует взаимодействие плоскости скользящего отражения b , расположенной параллельно плоскости чертежа, с диагональной трансляцией $\vec{T}_d$, параллельной этой же плоскости. Такая диагональная трансляция имеет место в случае центрированной грани ячейки при совпадении ее с плоскостью чертежа. Складывая трансляцию $\vec{T}_d = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$ с трансляционным вектором $\vec{t}_1 = \vec{T}_y / 2$

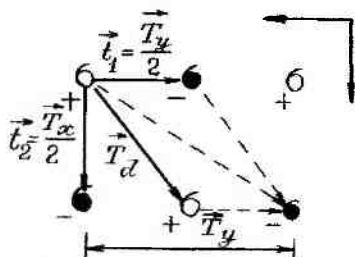


Рис.9. Пример действия теоремы 4. Взаимодействие плоскости b с трансляцией $\vec{T}_d$, параллельной этой плоскости

исходной плоскости b , получаем в сумме $\vec{t}_2 = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2 + \vec{T}_y / 2 = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y = \vec{T}_x / 2$ (целую трансляцию T_x , T_y или T_z мы всегда можем вычесть или прибавить без нарушения тождества). В результате возникла новая плоскость с трансляционной компонентой $\vec{t}_2 = \vec{T}_x / 2$, т.е. плоскость a , совпадающая с исходной плоскостью b . Одна и та же плоскость, таким образом, стала "работать за двоих" – и как плоскость a , и как плоскость b , соответственно чему она и обозначена на чертеже двумя стрелками, направленными вдоль осей X и Y .

При рассмотрении взаимодействия элементов симметрии с трансляциями, расположенными наклонно по отношению к этим элементам, следует разложить вектор трансляции на две составляющие, из которых одна направлена перпендикулярно исходному элементу симметрии, а другая – параллельно ему. Соответствующие примеры будут рассмотрены далее, при характеристике федоровских групп с центрированными ячейками Браве.

При взаимодействии двух элементов симметрии бесконечных фигур с образованием нового элемента симметрии трансляционные компоненты исходных элементов складываются по правилам сложения векторов. Следствием этого, а также ранее сформулированных теорем являются две следующие теоремы.

Теорема 5. Если ось 2-го порядка возникла в результате взаимодействия плоскостей симметричности, содержащих переносы (трансляционные компоненты), то эта ось смещается от линии пересечения плоскостей в направлении каждого из переносов на его половину.

Теорема 6. Если центр инверсии возник в результате взаимодействия плоскостей симметричности и перпендикулярной к ней оси симметричности, содержащих переносы (трансляционные компоненты), то этот центр инверсии смещается от точки пересечения плоскости и оси в направлении каждого из переносов на его половину.

В случае пересечения двух зеркальных плоскостей m (рис.10) результирующая ось 2 совпадает с линией пересечения плоскостей. На рисунке фигурка 1 связана с фигуркой 2 плоскостью, перпендикулярной оси Y , а с фигуркой 3 – плоскостью, перпендикулярной оси X . Фигурки 2 и 3 связаны возникающей осью 2. В случае пересечения плоскости m и плоскости скользящего отражения b , в которой вектор переноса направлен перпендикулярно линии пересечения плоскостей, возникающая ось 2 смещается на половину этого вектора. В случае пересечения двух плоскостей скользящего отражения, в каждой из которых вектор переноса перпендикулярен линии пересечения плоскостей (плоскости a и b

пендикулярен линии пересечения плоскостей (плоскости a и b на рисунке) ось смещается в направлении каждого из переносов. В том случае, если в одной из пересекающихся плоскостей вектор трансляции параллелен линии пересечения плоскостей (на рисунке – пересечение плоскостей c и m), возникающая ось становится винтовой осью 2_1 . Последний приведенный на рис.10 пример иллюстрирует случай плоскостей c и n , линия пересечения которых, как и в остальных примерах, параллельна оси Z . Диагональный вектор переноса плоскости n раскладывается здесь на две составляющие, направленные вдоль осей Y и Z и равные соответственно $\bar{T}_y/2$ и $\bar{T}_z/2$.

Составляющая $\bar{T}_z/2$, складываясь с вектором переноса плоскости c , также равным $\bar{T}_z/2$, дает в сумме целую трансляцию $\bar{T}_z$, так что возникающая ось является простой осью 2. Составляющая $\bar{T}_y/2$ приводит к смещению этой оси от линии пересечения плоскостей на расстояние $\bar{T}_y/4$.

Другие случаи пересечения плоскостей симметричности и случаи пересечения плоскости и оси 2-го порядка читателю предоставляется разобрать самостоятельно.

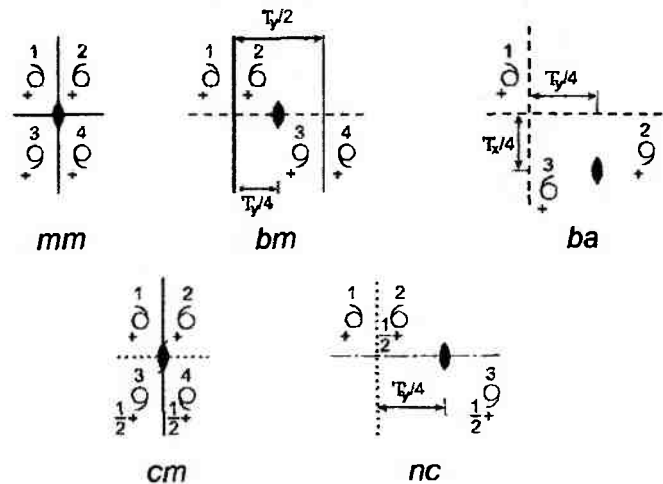


Рис.10. Примеры действия теоремы 5. Взаимодействие двух взаимно перпендикулярных плоскостей симметричности

1.4. Пространственные, или федоровские, группы симметрии

1.4.1. Общее понятие

Как симметрия любого кристаллического многогранника описывается одной из 32 точечных групп (классов) симметрии, так и симметрия любой кристаллической структуры описывается одной из 230 пространственных групп – одной из 230 возможных комбинаций элементов симметрии бесконечных фигур. Первый вывод 230 пространственных групп был сделан в 1890 г. Е.С.Федоровым, поэтому пространственные группы также называют федоровскими группами. Почти одновременно и независимо эти группы были выведены несколько иным путем немецким математиком А.Шенфлисом. В процессе работы Е.С.Федоров и А.Шенфлис переписывались друг с другом, внося в свои выводы корректировки и уточнения, но сам А.Шенфлис признавал в этом замечательном достижении приоритет Е.С.Федорова.

Сам термин "пространственные группы" (так же, как и термин "точечные группы") связан с тем, что любая возможная совокупность операций симметрии, характеризующая ту или иную фигуру (конечную или бесконечную), с математи-

ческой точки зрения представляет собой группу⁹. Каждому классу симметрии соответствует несколько (от 1 до 28) пространственных групп, подчиненных этому классу. Пространственные группы могут быть выведены, если к элементам симметрии данного класса добавить возможные для этого класса трансляции, а также учесть возможную замену некоторых (или всех) плоскостей и осей симметрии соответствующими плоскостями скользящего отражения различного типа и винтовыми осями.

В нашу задачу не входит характеристика всех 230 федоровских групп и тем более их вывод. Несколько подробнее мы далее остановимся лишь на федоровских группах, относящихся к классу $mm2$ ромбической сингонии, на примере которых более конкретно познакомимся с их особенностями и взаимодействием в них элементов симметрии.

1.4.2. Федоровские группы ромбической сингонии

Знакомство с федоровскими группами целесообразно начинать с групп ромбической сингонии. Прямоугольность элементарной ячейки и отсутствие осей симметрии порядка выше второго делают федоровские группы ромбической сингонии и их графические изображения достаточно простыми. Федоровские группы ромбической сингонии в соответствии с принятой международной номенклатурой обозначаются символом, содержащим четыре последовательных знака. На первом месте (как и при обозначении федоровских групп любой сингонии) стоит прописная латинская буква, обозначающая тип решетки Браве, за ней три последовательных знака (три позиции), обозначающие элементы симметрии, соответствующие трем координатным осям X , Y и Z (кристаллографическим осям $[100]$, $[010]$ и $[001]$). На каждой позиции (первой, второй и третьей) стоит символ оси симметричности, располагающейся вдоль соответствующей координатной оси, или символ плоскости симметричности, нормаль к которой располагается вдоль этой координатной оси. Если вдоль какой-либо координатной оси располагаются и оси симметричности, и нормали к плоскостям симметричности, то предпочтение отдается символу плоскости. Так, например, обозначение группы $Pnma$ означает, что ячейка Браве примитивная, перпендикулярно оси X располагаются плоскости скользящего отражения типа n , перпендикулярно оси Y – зеркальные плоскости симметрии m , а перпендикулярно оси Z – плоскости скользящего отражения типа a .

Как кристаллам ромбической сингонии можно придать различную установку относительно осей координат, так и для конкретной пространственной группы ромбической сингонии характеризующую эту группу совокупность элементов симметрии можно расположить различным образом относительно координатных осей X , Y и Z . Возможные ориентировки элементов симметрии, характеризующих некоторую пространственную группу, относительно координатных осей называют аспектами этой пространственной группы. Для какой-либо пространственной группы ромбической сингонии аспектов может быть от одного до шести; соответ-

⁹ В математике под группой понимается множество, состоящее из конечного или бесконечного числа отличных друг от друга элементов и удовлетворяющее следующим условиям: 1) на этом множестве определена алгебраическая операция ("групповое умножение"), однозначно ставящая в соответствие любым двум элементам a , b множества с учетом их последовательности третий элемент c этого же множества (произведение $ab = c$); 2) групповое умножение ассоциативно, т.е. $(ab)c = a(bc)$; 3) множество содержит единичный элемент e , такой, что $ae = ea = a$; 4) для каждого элемента a этого множества существует обратный элемент a^{-1} , такой, что $aa^{-1} = a^{-1}a = e$. Для групп симметрии элементами группы являются операции симметрии, групповым умножением – их последовательное действие, единичным элементом – операция тождества.

ственно одна и та же группа может иметь от одного до шести различных обозначений по международной символике. Так, например, группа $Pnma$ в других аспектах может быть обозначена как $Pnam$, $Pmnb$, $Pbnt$, $Pmcp$ или $Pctn$. Далее мы увидим, что в некоторых случаях одной и той же группе можно дать различные обозначения даже для одного и того же ее аспекта. Это будет, например, в тех случаях, когда параллельно какой-либо координатной плоскости располагаются чередующиеся плоскости симметричности различного типа.

Наличие нескольких, в принципе равноправных, обозначений для одной и той же федоровской группы создает известные неудобства; употребительным ("стандартным") считается обозначение, принятое в "Интернациональных таблицах по рентгеновской кристаллографии" (последнее издание этого международного справочника опубликовано на английском языке в 1995 г.). Вместе с тем в литературе можно встретить и другие, нестандартные, обозначения, иногда оказывающиеся более удобными; чаще всего это связано с использованием традиционных "минералогических" установок кристаллов¹⁰.

Из групп ромбической сингонии более подробно остановимся на федоровских группах, подчиненных классу симметрии $mm2$.

Класс $mm2$. Прimitивная ячейка. Добавив к точечной группе $mm2$ группу переносов, соответствующих примитивной ячейке, получим пространственную группу $Pmm2$, в которой все плоскости симметричности – обычные зеркальные плоскости симметрии, а все оси симметричности – обычные двойные оси. Взаимное расположение элементов симметрии пространственной группы хорошо видно на графике, представляющем собой проекцию элементарной ячейки на координатную плоскость XU . Построение такого графика удобно производить в следующем порядке. Наметив на чертеже контуры проекции элементарной ячейки с некоторыми произвольными заданными величинами трансляций T_x и T_y , наносим исходные плоскости m_x и m_y (перпендикулярные соответственно осям X и Y). Проекция этих плоскостей совпадут с внешними контурами элементарной ячейки (рис.11, а). Далее нанесем на чертеж производные плоскости m , возникшие в результате взаимодействия исходных плоскостей m_x и m_y с трансляциями T_x и T_y согласно теореме 1 (рис.11, б). Наконец, нанеся на чертеж оси симметрии 2, возникшие на пересечениях плоскостей m , получим график группы $Pmm2$ (рис.11, в). Обратим внимание на то, что в результате мы получили четыре неэквивалентных (не связанных между собой элементами симметрии) сорта плоскостей симметричности одного и того же типа m и четыре неэквивалентных сорта осей симметрии 2-го порядка.

Другие пространственные группы, подчиненные тому же классу $mm2$, мы получим, если будем заменять плоскости на первой и второй позициях (плоскости m_x и m_y) на другие возможные типы плоскостей симметричности – плоскости скользящего отражения a , b , c или n (плоскостей d в примитивной ячейке быть не может). На первой позиции могут находиться плоскости m , b , c или n ; на второй позиции – плоскости m , a , c или n . Таким образом, всего может быть $4 \times 4 = 16$

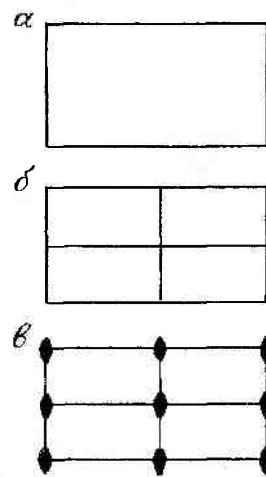


Рис.11. Последовательность построения графика группы $Pmm2$

¹⁰ Наряду с обозначениями пространственных групп по международной символике используют также обозначения групп по Шенфлису. Обозначения Шенфлиса не зависят от выбора координатных осей, но они не отражают элементов симметрии группы

комбинаций двух плоскостей. Но из этих 16 комбинаций некоторые будут отвечать одной и той же группе, но в двух разных аспектах, отличающихся только расположением координатных осей X и Y относительно элементов симметрии группы. Если исключить такие случаи, нетрудно убедиться, что для класса $mt2$ получаются 10 различных федоровских групп с примитивной ячейкой: $Pmm2$, $Pma2$ ($= Pbm2$), $Pmc2_1$ ($= Pcm2_1$), $Pmn2_1$ ($= Pnm2_1$), $Pnn2$, $Pna2_1$ ($= Pbn2_1$), $Pnc2$ ($= Pcn2$), $Psc2$, $Pca2_1$ ($= Pbc2_1$), $Pba2$. Символ оси, стоящий на третьей позиции, вполне определяется типами плоскостей, стоящих на первой и второй позициях: если ни одна из плоскостей не имеет скольжения вдоль оси Z или же такое скольжение имеют обе плоскости, результирующая ось будет простой осью 2; если же скольжение вдоль оси имеет лишь одна из двух плоскостей, результирующей будет винтовая ось 2_1 .

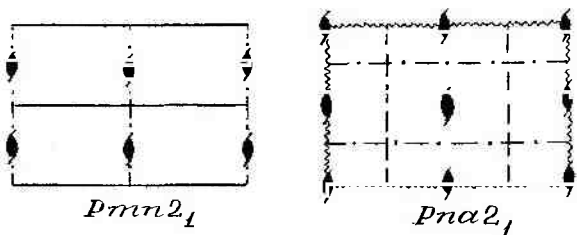


Рис.12. Группы $Pmn2_1$ и $Pna2_1$
(на этом и последующих графиках федоровских групп границы ячейки, если с ними не совпадают плоскости симметрии, обозначены тонкими волнистыми линиями)

простую форму. В связи с этим для каждого класса симметрии существуют правила выбора начала координат. В частности, для класса $mt2$ эти правила таковы. Если присутствует ось 2, начало координат берется на этой оси. Если оси 2 нет, но есть плоскость m , то начало координат берется на пересечении этой плоскости с плоскостью скользящего отражения (рис.12). Если нет ни оси 2, ни плоскости m , начало координат берется на оси 2_1 .

К л а с с $mt2$. Базоцентрированная и боцоцентрированная ячейки. В классе $mt2$ приходится различать базоцентрированную C -ячейку и боцоцентрированные A - или B -ячейки. В других классах симметрии ромбической сингонии (mmm или 222) всегда можно ориентировать ячейку так, чтобы две центрированные грани располагались перпендикулярно оси Z , поэтому в них боцоцентрированный аспект самостоятельного значения не имеет. Но в классе $mt2$ правила установки требуют обязательного совмещения с осью Z двойной оси симметрии, которая может быть, а может и не быть перпендикулярна центрированным граням. Если двойная ось симметрии перпендикулярна паре центрированных граней ячейки, последняя будет базоцентрированной; если же двойная ось параллельна центрированным граням, ячейка становится боцоцентрированной. При этом из двух равноценных аспектов (A - и B -ячейки) всегда можно надлежащей установкой выбрать один, например A -ячейку.

Вначале рассмотрим случай базоцентрированной ячейки. В ней центрированная грань, перпендикулярна оси Z (грань C). Это значит, что в плоскости XY кроме трансляций $\vec{T}_x$ и $\vec{T}_y$ вдоль осей X и Y появляется дополнительная диагональная трансляция $\vec{T}_d$, равная половине диагонали грани C и расположенная наклонно по отношению к плоскостям XZ и YZ . Для того, чтобы найти результат

Графики этих групп легко построить в той же последовательности, как был построен график группы $Pmm2$, учитывая при этом действие теоремы 5 и правила выбора начала координат. Хотя в принципе за начало координат можно выбрать любую точку пространства, практически начало координат помещают в точку с наибольшей симметрией. При таком выборе математические выражения для структурного фактора, входящего в уравнения, используемые в рентгеноструктурном анализе, принимают наиболее

взаимодействия этой дополнительной трансляции с плоскостями симметрии, расположенными параллельно координатным плоскостям XZ и YZ , следует разложить эту трансляцию на две составляющие, направленные вдоль осей координат X и Y : $\vec{T}_d = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$, и рассмотреть действие этих составляющих последовательно. По отношению к плоскости симметрии, совпадающей с одной из координатных плоскостей XZ или YZ , одна из составляющих направлена нормально к плоскости (ее можно обозначить $\vec{t}_\perp$), другая же лежит в плоскости (ее можно обозначить $\vec{t}_\parallel$). Для плоскости, перпендикулярной к оси X , $\vec{t}_\perp = \vec{T}_x / 2$, а $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_y / 2$; для плоскости, перпендикулярной к оси Y , $\vec{t}_\perp = \vec{T}_y / 2$, а $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_x / 2$. Составляющая $\vec{t}_\perp$ обуславливает возникновение новой производной плоскости на расстоянии $t_\perp/2$, т.е. на расстоянии $1/4$ соответствующей целой трансляции. Составляющая $\vec{t}_\parallel$ придает этой плоскости горизонтальное скольжение. Так, при взаимодействии трансляции $\vec{T}_d$ с плоскостью m_x составляющая $\vec{t}_\perp = \vec{T}_x / 2$ обусловит возникновение дополнительной плоскости на расстоянии $T_x/4$, а составляющая $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_y / 2$ превращает эту плоскость в плоскость b . Аналогично этому взаимодействие той же трансляции $\vec{T}_d$ с плоскостью m_y приводит к появлению на расстоянии $T_y/4$ от последней новой плоскости a .

Таким образом, в базоцентрированной ячейке плоскости m обязательно будут чередоваться с плоскостями a или b (к этому же результату мы придем, рассматривая взаимодействие с трансляцией $\vec{T}_d$ плоскостей a или b). Такое чередование отмечают записью $m(a, b)$. Если применить приведенную выше последовательность рассуждений к плоскости c , легко видеть, что составляющая $\vec{t}_\perp$ обусловит также появление дополнительной плоскости на расстоянии четверти трансляции, а составляющая $\vec{t}_\parallel$ превратит эту новую плоскость в плоскость n . Таким образом, C -ячейка обуславливает также чередование плоскостей c и n .

Взаимодействие трансляции $\vec{T}_d$ с осью симметрии 2 или 2_1 приводит к появлению на расстоянии $\vec{T}_d / 2$ дополнительной оси того же наименования (поскольку скольжение вдоль оси Z отсутствует).

Обязательность чередования $m(a, b)$ и $c(n)$ обуславливает существенное уменьшение числа возможных групп с C -ячейкой по сравнению с P -ячейкой. Действительно, теперь мы должны рассматривать возможные комбинации не четырех типов плоскостей на каждой позиции, а всего двух типов их сочетаний: $m + a$, b и $c + n$. Для обозначения этих двух возможных сочетаний достаточно указать одну из входящих в них плоскостей, например m для первого и c для второго. Тогда будем иметь всего три комбинации: mm , mc и cc , соответствующие трем возможным группам класса $mm2$ с C -ячейкой, а именно группам $Cmm2$, $Cmc2_1$ и $Ccc2$ (возможная группа $Ccm2_1$ есть, очевидно, лишь другой аспект группы $Cmc2_1$). В качестве примера на рис.13 приведен график группы $Ccc2$.

Теперь рассмотрим случай боцентрированной ячейки. Два возможных аспекта боцентрированной ячейки (A - и B -ячейки) равноценны, поскольку всегда можно поменять местами оси X и Y . Поэтому достаточно рассмотреть случай A -ячейки. В этом случае дополнительная диагональная трансляция $\vec{T}_d$ лежит в координатной плоскости YZ . Эта трансляция по-разному взаимодействует с плос-

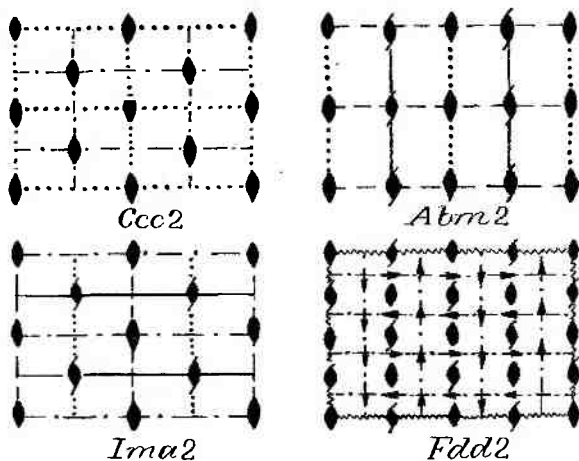


Рис.13. Группы $Ccc2$, $Abm2$, $Ima2$ и $Fdd2$

костями симметрии, находящимися в 1-й и во 2-й позиции (перпендикулярными соответственно осям X и Y).

По отношению к плоскости симметрии в 1-й позиции трансляция $\bar{T}_d$ располагается параллельно. Согласно теореме 4, возникающая при этом новая плоскость совпадает с исходной, которая приобретает, таким образом, дополнительную функцию. Если исходной была зеркальная плоскость m , в результате взаимодействия с параллельной ей диагональной трансляцией $\bar{T}_d$ она, сохраняя за собой свойства плоскости m , становится одновременно и плоскостью скользя-

щего отражения n , осуществляя и функции последней. Наоборот, если исходной была плоскость скользящего отражения n , то в результате взаимодействия с трансляцией $\bar{T}_d$ она приобретает дополнительно свойства плоскости m . Это записывается в форме тождества $m_x = n_x$. Нетрудно увидеть, что плоскость b при взаимодействии с этой же трансляцией $\bar{T}_d$ приобретает дополнительно свойства плоскости c и наоборот, т.е. будет справедливо тождество $b = c$.

По отношению к плоскости симметрии, находящейся во 2-й позиции, трансляция $\bar{T}_d$ является наклонной. Разложим ее на две составляющие по направлениям осей координат Y и Z : $\bar{T}_d = \bar{T}_y / 2 + \bar{T}_z / 2$. Составляющая $\bar{T}_y / 2$, перпендикулярная плоскости симметрии во 2-й позиции, вызовет появление новой плоскости, параллельной исходной и находящейся от нее на расстоянии $\bar{T}_y / 4$. Составляющая $\bar{T}_z / 2$ придает этой новой плоскости дополнительное вертикальное скольжение, превращая плоскость m_y в плоскость скользящего отражения c (и наоборот, плоскость c в плоскость m), а плоскость a в плоскость n (и наоборот, плоскость n в плоскость a). Таким образом, во 2-й позиции будет иметь место чередование $m(c)$ или $a(n)$.

Взаимодействие дополнительной диагональной трансляции с осями 2-го порядка приводит, во-первых, к появлению дополнительных осей, смещенных от исходных на $\bar{T}_y / 4$ (действие составляющей $\bar{T}_y / 2$), и, во-вторых, к превращению при этом осей 2 в оси 2₁ и наоборот (действие составляющей $\bar{T}_z / 2$). Таким образом, в группах с боцентрированной ячейкой всегда будет чередование осей 2 и 2₁ (в символе группы принято указывать только ось 2).

Учитывая двойные функции плоскостей в 1-й позиции и обязательность чередования плоскостей во 2-й позиции, мы будем иметь всего четыре существенно различные комбинации, или четыре различные федоровские группы, для которых приняты обозначения $Amm2$, $Ama2$, $Abm2$ и $Aba2$. Отметим, что в данном случае $Ama2$ и $Abm2$ – это разные группы, в отличие от базоцентрированной ячейки, где символы $Cmc2_1$ и $Ccm2_1$ обозначают одну и ту же группу. График группы $Abm2$ представлен на рис.13.

К л а с с *mm2*. Объемноцентрированная ячейка. В объемноцентрированной *I*-ячейке дополнительная диагональная трансляция $\vec{T}_d$ направлена от вершины ячейки к ее центру, т.е. является наклонной и к плоскости *XZ* и к плоскости *YZ*. Для нахождения результата взаимодействия трансляции $\vec{T}_d$ с плоскостями симметричности на 1-й и 2-й позициях разложим $\vec{T}_d$ на составляющие $\vec{t}_\perp$ и $\vec{t}_\parallel$, соответственно перпендикулярные и параллельные исходной плоскости. Для плоскости в 1-й позиции $\vec{t}_\perp = \vec{T}_x / 2$, $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_y / 2 + \vec{T}_z / 2$; для плоскости во 2-й позиции $\vec{t}_\perp = \vec{T}_y / 2$, $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_z / 2$. И в 1-й и во 2-й позициях составляющая $\vec{t}_\perp$ приводит к появлению плоскости симметричности, параллельной исходной и находящейся от нее на расстоянии $\vec{t}_\perp / 2$, а составляющая $\vec{t}_\parallel$ придает ей дополнительное диагональное скольжение. В результате имеем чередование плоскостей *m* и *n* (в обеих позициях), а также *b* и *c* (в 1-й позиции) или *a* и *c* (во 2-й позиции), т.е. можно записать для обеих позиций: *m(n)* и *a, b(c)*.

Рассматривая взаимодействие трансляции $\vec{T}_d$ с осями 2-го порядка, также раскладываем эту трансляцию на составляющие, направленные перпендикулярно и параллельно оси. При этом $\vec{t}_\perp = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$, а $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_z / 2$. Составляющая $\vec{t}_\perp$ приводит к возникновению новой оси на расстоянии $\vec{t}_\perp / 2$ от исходной, а составляющая $\vec{t}_\parallel$ превращает ось 2 в ось 2₁ и наоборот, т.е. в *I*-ячейке всегда будет чередование осей 2 и 2₁, как и в случае бокоцентрированной ячейки.

Учитывая обязательное чередование плоскостей различного типа в 1-й и во 2-й позициях, для *I*-ячейки получаем в итоге всего три различных федоровские группы: *Imm2*, *Ima2* (рис.13) и *Iba2* (группа *Ibm2* есть лишь другой аспект группы *Ima2*).

К л а с с *mm2*. Гранецентрированная ячейка. В гранецентрированной ячейке к основным трансляциям T_x , T_y и T_z добавляются три диагональные трансляции, направленные от вершины ячейки к центрам трех взаимно перпендикулярных ее граней. Обозначим эти трансляции $\vec{T}_{xy}$, $\vec{T}_{xz}$, $\vec{T}_{yz}$, так что $\vec{T}_{xy} = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$, $\vec{T}_{xz} = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_z / 2$ и $\vec{T}_{yz} = \vec{T}_y / 2 + \vec{T}_z / 2$. Нетрудно убедиться, что наличие этих трансляций приведет и в 1-й и во 2-й позициях к обязательному чередованию плоскостей, из которых одна будет одновременно являться и плоскостью *m* и плоскостью *n*, а другая — одновременно и плоскостью *c* и плоскостью *b* (в 1-й позиции) или *a* (во 2-й позиции). Иначе говоря, для *F*-ячейки будет иметь место чередование (*m* $\equiv$ *n*)(*a, b* $\equiv$ *c*), т.е. наличие одной из перечисленных типов плоскостей влечет за собой появление трех других типов и в 1-й и во 2-й позициях. Это, на первый взгляд, ограничивает *F*-ячейку только одной федоровской группой *Fmm2*.

Однако, в отличие от других типов ячеек Браве ромбической сингонии, в гранецентрированной ячейке возможно появление плоскости скользящего отражения *d*. Плоскость *d*, в которой скольжение равно одной четверти диагонали грани ячейки, обладает рядом специфических особенностей. Как уже указывалось, плоскость *d* может располагаться только параллельно центрированной грани. В отличие от плоскости *n* плоскости *d* различаются направлением диагонального скольжения, что отображается на чертеже направлением стрелок. Плоскости *d* не могут чередоваться с параллельными им плоскостями симметричности какого-либо ино-

го типа, кроме плоскости d , но при этом скольжение в этой возникшей за счет дополнительных трансляций новой плоскости происходит по другой диагонали, так что в системе параллельных между собой плоскостей d направление скольжения чередуется. Перпендикулярно плоскостям d располагаются также плоскости d , поэтому в ромбической сингонии они возможны только в случае F -ячейки. Все это определяет возможность существования в классе $mm2$ второй федоровской группы с F -ячейкой – группы $Fdd2$ (рис.13).

Пересечение взаимно перпендикулярных плоскостей d вызывает появление чередующихся между собой осей 2 и 2_1 , смещенных от линии пересечения плоскостей на $1/8$ трансляции по осям X и Y .

Таким образом, к классу $mm2$ относятся 22 различные федоровские группы: 10 – с P -ячейкой, 7 – с C - и A -ячейками, 3 – с I -ячейкой и 2 – с F -ячейкой.

К л а с с mmm . В классе mmm , по сравнению с рассмотренным классом $mm2$, добавляется плоскость симметрии на 3-й позиции (перпендикулярно оси Z). В результате взаимодействия этой плоскости с другими двумя плоскостями возникают оси 2-го порядка, направленные вдоль координатных осей X и Y , а также центры инверсии. Так же, как и в других классах ромбической сингонии, в классе mmm возможны P -, C -, I - и F -решетки Браве. Федоровские группы с примитивной ячейкой можно получить, рассмотрев возможные комбинации плоскостей на 1-, 2- и 3-й позициях и исключив затем тождественные группы в разных аспектах. Поскольку на каждой позиции возможны четыре различных типа плоскостей симметрии (на 1-й – m , n , b и c ; на 2-й – m , n , a и c ; на 3-й – m , n , a и b), всего возможны $4 \times 4 \times 4 = 64$ комбинации. Но из них независимыми, т.е. отвечающими различным федоровским группам, будут всего 16: $Pmmm$, $Pnnn$, $Pscm$, $Pban$, $Pmta$, $Pnna$, $Pmna$, $Pssa$, $Pbam$, $Pscn$, $Pbcm$, $Pnnm$, $Pmtn$, $Pbcn$, $Pbca$, и $Pnma$. Остальные комбинации плоскостей отвечают лишь другим аспектам этих 16 групп.

Построение графиков пространственных групп класса mmm удобно производить в той же последовательности, что и для класса $mm2$. Вначале на график наносятся плоскости симметрии соответственно символу группы и производные плоскости того же наименования, возникшие при взаимодействии исходных плоскостей с трансляциями $\bar{T}_x$ и $\bar{T}_y$. Дополнительные плоскости, возникшие при взаимодействии исходной плоскости, находящейся на 3-й позиции, с трансляцией $\bar{T}_z$, на графике специально не обозначаются, но подразумеваются. Далее на график наносятся три системы осей 2-го порядка, возникающие при взаимодействии взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии. Наконец, на график помещаются центры инверсии, возникшие при взаимодействии осей 2-го порядка и плоскостей симметрии.

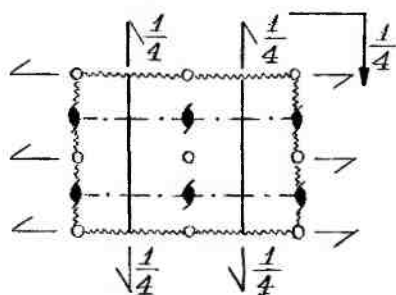


Рис.14. Группа $Pnma$

Начало координат в большинстве федоровских групп класса mmm с примитивной ячейкой берется в центре инверсии. Исключение составляют группы $Pban$, $Pnnn$ (начало координат берется в точке пересечения трех осей 2) и $Pmtn$ (начало координат в точке пересечения оси 2 и плоскости n).

Одна из часто встречающихся в структурах минералов группа $Pnma$ (рис.14) нередко приводится не в стандартном, а в "минералогическом" аспекте $Pbnm$.

Федоровские группы класса mmm с базоцентрированной ячейкой можно получить, если добавить к группам класса $mm2$ горизонтальную (перпендикулярную оси Z) плоскость симметрии. Определяющая C -ячейку дополнительная диагональная трансляция $\vec{T}_d = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$ параллельна этой плоскости. Поэтому для таких плоскостей оказываются справедливыми тождества $m = n$ и $a = b$. Добавляя к трем группам класса $mm2$ на 3-й позиции либо плоскость $m(=n)$, либо плоскость $a(=b)$, получаем шесть различных федоровских групп класса $mm2$ с C -ячейкой: $Cmmm$, $Cmta$, $Cmcm$, $Cmta$, $Cscm$ и $Ccca$.

Аналогично можно найти группы класса mmm с объемноцентрированной ячейкой. Определяющая I -ячейку диагональная трансляция $\vec{T}_d$ по отношению к плоскости на 3-й позиции (как и по отношению к другим плоскостям) будет наклонной. Разложив ее на составляющие $\vec{t}_\perp = \vec{T}_z / 2$ и $\vec{t}_\parallel = \vec{T}_x / 2 + \vec{T}_y / 2$, нетрудно убедиться, что для плоскостей на 3-й позиции будет иметь место чередование $m(n)$ и $a, b(c)$, т.е. такое же, как и для плоскостей на 1-й и 2-й позициях. В результате получаются четыре различные комбинации плоскостей симметрии: 1) плоскость m на всех трех позициях; 2) плоскость m на двух позициях; 3) плоскость m на одной позиции; 4) плоскость m отсутствует. Этим комбинациям соответствуют четыре федоровские группы, которые обозначаются $Immm$, $Imma$, $Ibam$ и $Ibca$.

Гранецентрированной ячейке в классе mmm так же, как и в классе $mm2$, соответствуют две федоровские группы – это группы $Fmmm$ и $Fddd$.

К л а с с 222. В классе 222 по всем трем координатным направлениям располагаются оси 2-го порядка, которые могут быть простыми осями 2 либо винтовыми осями 2_1 . Для примитивной ячейки могут иметь место четыре различные комбинации: 1) все оси простые; 2) две оси простые, одна винтовая; 3) одна ось простая, две винтовые; 4) все оси винтовые. Соответственно имеем четыре федоровские группы, обозначаемые $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$ и $P2_12_12_1$.

Центрировка ячейки приводит к чередованию осей 2 и 2_1 и, соответственно, уменьшению количества возможных их комбинаций. Не останавливаясь на рассмотрении возможных комбинаций, приведем лишь список федоровских групп с центрированными ячейками: $C222$, $C222_1$, $I222$, $I2_12_12_1$ и $F222$.

1.4.3. Федоровские группы триклинной и моноклинной сингоний

Триклинная сингония. В кристаллах триклинной сингонии возможен лишь один элемент симметрии – центр инверсии $\bar{1}$, наличие или отсутствие которого определяет принадлежность кристалла к одному из двух классов симметрии: примитивному 1 или центральному $\bar{1}$. Триклинная сингония характеризуется одним типом решетки Браве – примитивной решеткой. Из сказанного вытекает существование всего двух различных федоровских групп триклинной сингонии $P1$ (без центров инверсии) и $P\bar{1}$ (центросимметричной).

Моноклинная сингония. К моноклинной сингонии относятся три класса симметрии: планальный m , аксиальный 2 и планаксиальный $2/m$. Возможных типов решеток Браве здесь два: примитивная P и базоцентрированная C^{11} . В пла-

¹¹ Иногда используют и другие типы решеток, например боцентирированную B или объемноцентрированную I , но они не имеют самостоятельного значения и всегда могут быть соответствующим выбором осей заменены P - или C -решетками. О другой возможной установке моноклинных кристаллов см. в разделе 1.1.

нальном классе единственным элементом симметрии, кроме трансляций, является плоскость симметрии, располагающаяся перпендикулярно координатной оси Y . Эта плоскость может быть либо зеркальной плоскостью m , либо плоскостью скользящего отражения. Во втором случае надлежащим выбором направления осей координат X и Z (поскольку в моноклинной сингонии эти оси не привязаны к каким-то особым направлениям в кристалле) всегда можно совместить направление скольжения в этой плоскости с направлением координатной оси Z , т.е. представить эту плоскость, как плоскость c . Комбинируя два возможных типа решетки Браве с двумя типами плоскостей, получим четыре федоровские группы класса m : Pm , Pc , Cm и Cc . Отметим, что если в случае P -ячейки все плоскости симметрии будут одного и того же типа, то в случае C -ячейки дополнительная диагональная трансляция приведет к чередованию плоскостей $m(a)$ или $c(n)$, как и в группах ромбической сингонии с C -ячейкой.

В аксиальном классе плоскостей симметрии нет, но имеется ось симметрии, располагающаяся по направлению координатной оси Y . Эта ось может быть либо простой осью 2, либо винтовой осью 2_1 . Соответственно для примитивной ячейки будем иметь две федоровские группы: $P2$ и $P2_1$. В случае C -ячейки дополнительная диагональная трансляция приводит к чередованию осей 2 и 2_1 , так что в классе 2 имеем только одну федоровскую группу с базоцентрированной ячейкой – группу $C2$. Наконец, федоровские группы класса $2/m$ легко получить, комбинируя между собой возможные плоскости и оси симметрии, с учетом их чередования в случае C -ячейки. В их символах после буквы, обозначающей тип ячейки Браве, стоит обозначение оси симметрии и далее за наклонной чертой обозначение перпендикулярной к этой оси плоскости симметрии. Это будут группы $P2/m$, $P2_1/m$, $P2/c$, $P2_1/c$, $C2/m$ и $C2/c$.

1.4.4. Федоровские группы тетрагональной сингонии

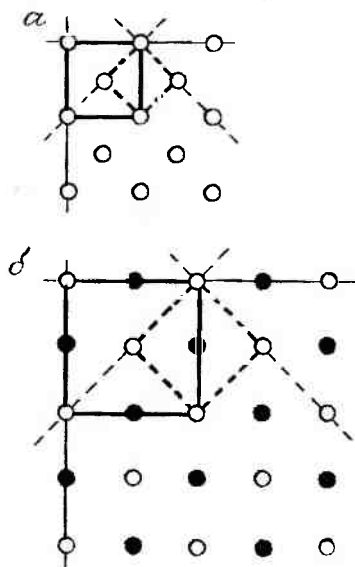


Рис.15. Соотношение между C - и P -ячейками (а) и между F - и I -ячейками (б) тетрагональной сингонии. Проекция на плоскость XY . Зачернены узлы на высоте $1/2$

К тетрагональной сингонии относится семь классов симметрии, характеризующихся наличием одной главной оси 4-го порядка: это классы 4 , $4/m$, $4mm$, 422 , $4/mmm$, $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$. В тетрагональной сингонии возможны два типа решеток Браве: примитивная P и объемноцентрированная I . Базоцентрированная C -ячейка и гранецентрированная F -ячейка тетрагональной сингонии не имеют самостоятельного значения и сводятся соответственно к P - и I -ячейкам вдвое меньшего объема поворотом на 45° координатных осей X и Y (рис.15). Вместе с тем иногда используют также C - и F -ячейки, что связано обычно с традиционной морфологической установкой кристалла, при которой направления осей X и Y выбирают в соответствии с направлениями развитых на кристалле ребер, которые могут и не соответствовать направлениям ребер P - или I -ячейки.

В символах пространственных групп на первом месте, как всегда, стоит буква, обозначающая тип ячейки Браве, а за ней знак главной оси симметрии.

ности 4-го порядка (простой, инверсионной или винтовой). Если присутствует плоскость симметричности, перпендикулярная главной оси, ее обозначение ставится за косой чертой сразу после символа главной оси. Далее идет символ элемента симметрии (плоскости или оси симметричности), располагающегося по направлению координатных осей X или Y (благодаря наличию оси 4-го порядка направления осей X и Y совершенно равноценны). Такие элементы симметрии будут в классах $4mm$, 422 , $\bar{4}2m$ и $4/m\bar{3}m$. На последнем месте в символах федоровских групп, принадлежащих к этим классам, стоит обозначение элемента симметрии, занимающего диагональное положение, т.е. образующего угол 45° с осями X и Y . Например, символ группы $P4_2/m\bar{3}m$ обозначает, что ячейка Браве примитивная, главная ось – винтовая ось 4_2 , перпендикулярно этой оси проходит плоскость симметрии m , параллельно координатным плоскостям XZ и YZ располагаются плоскости скользящего отражения n , а под углом 45° к координатным осям X и Y (и к плоскостям XZ и YZ) находятся зеркальные плоскости m .

Для понимания главных особенностей федоровских групп тетрагональной сингонии необходимо знакомство с теоремой о взаимодействии оси симметричности 4-го порядка с трансляцией.

Теорема 7. При взаимодействии оси симметричности 4-го порядка с перпендикулярной к ней трансляцией возникает еще одна такая же ось, параллельная исходной и проходящая через центр квадрата, стороной которого служит эта трансляция.

Рис. 16 схематически иллюстрирует действие этой теоремы. Но ось 4 обязательно содержит в себе и ось второго порядка 2 (два последовательных поворота на 90° равносильны повороту на 180°). Эта ось 2-го порядка взаимодействует с трансляциями согласно теореме 2, поэтому в результате взаимодействия оси 4 с перпендикулярной к ней трансляцией появится не только новая ось 4, но и дополнительная ось 2 на середине трансляции (рис. 17).

Простая ось 2 содержится также в винтовой оси 4_2 и в инверсионной оси $\bar{4}$. Но в винтовой оси 4_1 или 4_3 содержится, как легко видеть, уже не простая ось 2, а винтовая 2_1 . Поэтому в группе $P4_1$ на середине трансляции появится ось 2_1 (рис. 17).

В случае объемноцентрированной I -ячейки кроме трансляций $\bar{T}_x$, $\bar{T}_y$ и $\bar{T}_z$ появляется диагональная трансляция $\bar{T}_d$, соединяющая вершину ячейки с узлом в ее центре. Результаты взаимодействия этой трансляции с осью 4 можно найти, разложив трансляцию $\bar{T}_d$ на компоненты,

параллельную и перпендикулярную этой оси: $\bar{T}_d = \bar{t}_{\parallel} + \bar{t}_{\perp}$. Компонента $\bar{t}_{\parallel}$ равна, очевидно, $\bar{T}_z / 2$, а компонента $\bar{t}_{\perp}$ отвечает половине диагонали основания ячейки, т.е. $\bar{t}_{\perp} = \bar{T}_x / 2 + \bar{T}_y / 2$. В результате взаимодействия с осью 4 компоненты $\bar{t}_{\perp}$ появляется новая ось 4-го порядка, проходящая через середину квадрата со стороной $t_{\perp}$ (равной $T_x \sqrt{2} / 2$), а компонента $\bar{t}_{\parallel}$ превращает эту новую ось в винтовую ось 4_2 (рис. 18, а). Кроме того, взаимодействуя с содержащейся в исходной оси 4 осью 2

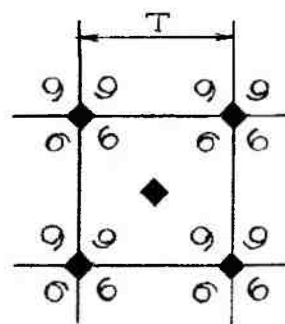


Рис. 16. Пример действия теоремы 7. Взаимодействие оси 4 с перпендикулярной к ней трансляцией

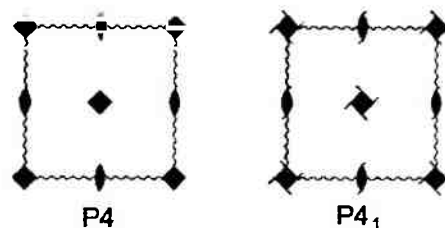


Рис. 17. Группы $P4$ и $P4_1$

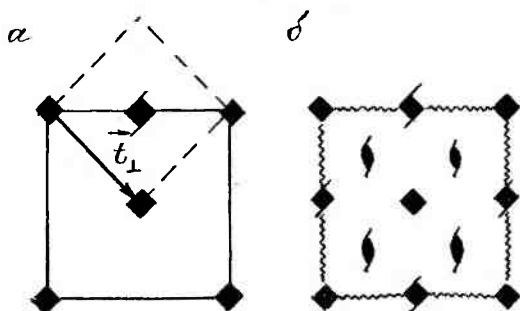


Рис.18. Группа $I4$: а – появление оси 4_2 в тетрагональной I -ячейке; б – график группы $I4$

компонента $\vec{t}_\perp$ обуславливает возникновение на середине трансляции $\vec{t}_\perp$ новой оси 2-го порядка, а компонента $\vec{t}_\parallel$ превращает эту ось в винтовую ось 2_1 (рис.18,б).

Кратко остановимся на некоторых особенностях взаимодействия с трансляциями плоскостей симметрии, параллельных главной оси 4-го порядка, т.е. параллельных координатной оси Z . Здесь могут быть два случая: или плоскость симметрии параллельна координатной плоскости XZ или YZ , или же она составляет с ними угол 45° . В первом случае основные трансляции $\vec{T}_x$ или $\vec{T}_y$ будут перпендикулярны к плоскости симметрии и в результате их взаимодействия возникнут дополнительные плоскости симметрии того же типа, что и исходные, на расстоянии $T_x/2 = T_y/2$ от исходных. Во втором случае основные трансляции $\vec{T}_x$ и $\vec{T}_y$ будут наклонными по отношению к плоскостям симметрии.

Раскладывая эти трансляции на две компоненты $\vec{t}_\perp$ и $\vec{t}_\parallel$ (перпендикулярную и параллельную плоскости симметрии), получим, что компонента $\vec{t}_\perp$ обусловит чередование исходной плоскости с другой, новой плоскостью симметрии, а компонента $\vec{t}_\parallel$ придаст новой плоскости дополнительное горизонтальное скольжение.

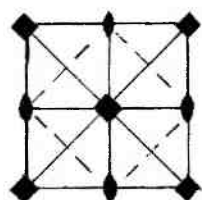


Рис.19. Группа $P4mm$

В тетрагональной сингонии плоскости скользящего отражения, параллельные главной оси и имеющие горизонтальное скольжение (независимо от того, направлено ли это скольжение вдоль координатных осей X или Y или же составляет с ними угол в 45°), принято обозначать буквой b . Таким образом, для плоскостей симметрии, образующих угол в 45° с координатными осями X и Y , обязательно чередование $m(b)$ или $c(n)$. В качестве простейшего примера приведем график федоровской группы $P4mm$ (рис.19).

При наличии плоскости симметрии, перпендикулярной главной оси 4-го порядка (в классах $4/m$ и $4/m\bar{m}m$), в результате взаимодействия этих элементов симметрии возникает центр инверсии, а также еще инверсионная ось $\bar{4}$. Если главная ось – простая ось 4, а перпендикулярно к ней расположена зеркальная плоскость симметрии m , то центр инверсии находится на пересечении оси 4 и плоскости m , а инверсионная ось $\bar{4}$ совпадает с осью 4. Но если взаимодействующие главная ось и (или) перпендикулярная к ней плоскость симметрии содержат поступания (главная ось является винтовой, либо плоскость является плоскостью скользящего отражения, либо и то и другое вместе), то производные элементы симметрии (центр инверсии и инверсионная ось $\bar{4}$) смещаются из этих положений в соответствии с размером и направлениями переносов (согласно теоремам 6 и 7). Из многочисленных возможных случаев приведем лишь самый простой – группу $P4/m\bar{m}m$ (рис.20).

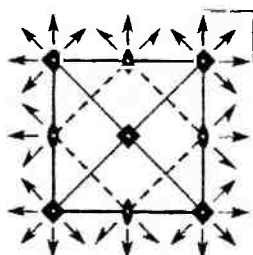


Рис.20. Группа $P4/m\bar{m}m$

Подробнее не останавливаясь на федоровских группах тетрагональной сингонии, приведем лишь общий их список

(в стандартном аспекте). Класс 4: $P4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, $I4$, $I4_1$. Класс $\bar{4}$: $P\bar{4}$, $I\bar{4}$. Класс $4/m$: $P4/m$, $P4_2/m$, $P4/n$, $P4_2/n$, $I4/m$, $I4_1/a$. Класс 422: $P422$, $P42_12$, $P4_122$, $P4_12_12$, $P4_222$, $P4_22_12$, $P4_322$, $P4_32_12$, $I4_22$, $I4_122$. Класс $4mm$: $P4mm$, $P4bm$, $P4_2cm$, $P4_2nm$, $P4_{ss}$, $P4_{nc}$, $P4_2mc$, $P4_2bn$, $I4mm$, $I4_{cm}$, $I4_1md$, $I4_1cd$. Класс 4_2m : $P4_2m$, $P\bar{4}_2c$, $P\bar{4}_2_1m$, $P\bar{4}_2m_2$, $P4_2_1c$, $P\bar{4}_2c_2$, $P\bar{4}_2b_2$, $P\bar{4}_2n_2$, $I4_2m_2$, $I4_2c_2$, $I4_2m$, $I4_2d$. Класс $4/mmm$: $P4/mmm$, $P4/m_{ss}$, $P4/nbm$, $P4/n_{nc}$, $P4/m_{bm}$, $P4/m_{nc}$, $P4/n_{mm}$, $P4/n_{ss}$, $P4/m_{mc}$, $P4_2/n_{bc}$, $P4_2/n_{nm}$, $P4_2/m_{bc}$, $P4_2/m_{nm}$, $P4_2/n_{mc}$, $P4_2/n_{cm}$, $I4/mmm$, $I4/m_{cm}$, $I4_1/amd$, $I4_1/acd$. Графики всех федоровских групп приведены в книге Г.Б.Боксия "Кристаллохимия" [4]¹².

1.4.5. Федоровские группы гексагональной и тригональной сингоний

Между гексагональной и тригональной сингониями существует тесная связь, выражающаяся прежде всего в одинаковой системе кристаллографических координат: и для той и для другой сингоний угол между осями X и Y равен 120° при равенстве параметров по этим осям. Координатные оси X и Y связаны осью 3-го или 6-го порядка между собой и с четвертой дополнительной координатной осью, обозначаемой как ось U и образующей также углы 120° с осями X и Y (рис.21). Наряду с направлениями координатных осей X , Y и U важное значение имеют направления, лежащие в той же плоскости XYU и образующие с этими осями углы в 30 и 90° . Эти направления называют апофемальными; на рис.21 они показаны пунктиром. На этом рисунке ромб 0123 представляет собой основание гексагональной элементарной ячейки. Хорошо видно, что направления сторон этого ромба и его короткой диагонали соответствуют координатным направлениям, а направление длинной диагонали – апофемальному направлению.

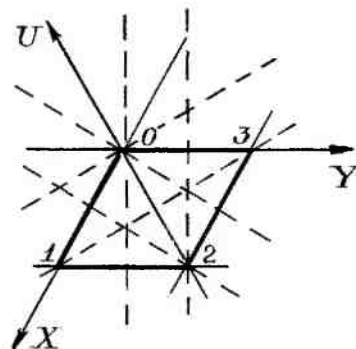


Рис.21. Координатные и апофемальные направления в гексагональной системе координат

Оси симметрии 3-го и 6-го порядка, характеризующие рассматриваемые сингонии, также взаимосвязаны; в частности, добавление к тройной оси симметрии перпендикулярной к ней плоскости симметрии превращает эту ось в шестерную инверсионную ось. Поэтому, как уже упоминалось, тригональную сингонию иногда рассматривают, как подсингонию одной большой гексагональной сингонии.

К собственно гексагональной сингонии относятся семь классов симметрии: примитивный 6, планальный $6mm$, аксиальный 622, центральный $6/m$, планаксиальный $6/mmm$, инверсионно-примитивный 6 и инверсионно-планальный $6m2$. Тригональная сингония объединяет пять классов: примитивный 3, планальный $3m$, аксиальный 32, центральный $\bar{3}$ и планаксиальный $\bar{3}m$. Ни в одном из классов тригональной сингонии (в отличие от гексагональной) нет плоскости симметрии, перпендикулярной главной оси, поскольку, как только что было сказано, $3/m = 6$.

¹² К сожалению, из-за технической погрешности в этой книге пропущены графики групп класса $4/m$, но они есть в предыдущем издании книги (1960).

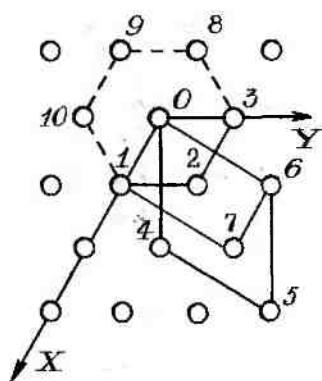


Рис. 22. Различные ячейки гексагональной решетки
0-1-2-3 – *P*-ячейка; 0-4-5-6 – *H*-ячейка; 0-1-7-6 – ортогексагональная ячейка;
1-2-3-8-9-10 – *C*-ячейка

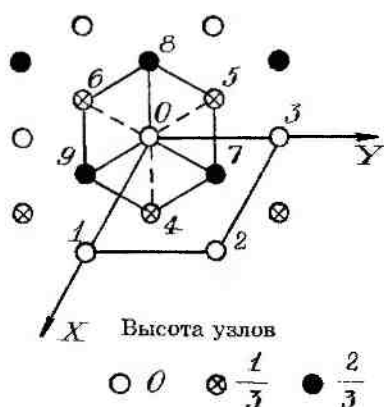


Рис. 23. Различные ячейки ромбоэдрической *R*-решетки
0-1-2-3 – дважды центрированная ячейка; 0-4-5-6-7-8-9 – примитивная ячейка

плоскость m в классах $6/m$ и $6/mmm$, ее обозначение ставится за косой чертой сразу после обозначения главной оси. Далее указывается символ элемента симметрии, соответствующего координатному направлению – направлению координатных осей X и Y , а после него – символ элемента симметрии, соответствующего апофемальному направлению. Следует иметь в виду, что положение плоскости симметрии определяется направлением нормали к этой плоскости, поэтому плоскость, соответствующая координатному направлению, располагается вдоль длинной диагонали ромба – основания элементарной ячейки (см. рис. 21), а плоскость, соответствующая апофемальному направлению, – вдоль короткой диагонали этого ромба. Например, символ группы $R\bar{6}_3/mmc$ обозначает, что ячейка Браве примитивная, главная ось – винтовая ось $\bar{6}_3$, перпендикулярно к ней располагается плоскость симметрии m , вдоль длинной диагонали ромба – основания элементар-

В гексагональной сингонии возможен лишь один тип решетки Браве, отвечающий примитивной гексагональной *P*-ячейке¹³. Иногда, однако, вместо *P*-ячейки используют так называемую *H*-ячейку, горизонтальные ребра которой, соответствующие первой и второй кристаллографическим осям, образуют углы 30° с ребрами *P*-ячейки. Такой выбор координатных осей (подобно выбору *C*- или *F*-ячейки в тетрагональной сингонии) бывает обусловлен традиционной морфологической установкой кристалла по направлению его развитых ребер, которые могут не совпадать с направлениями ребер *P*-ячейки. Объем *H*-ячейки в три раза больше объема соответственной *P*-ячейки. Наконец, следует, может быть, упомянуть о так называемой ортогексагональной ячейке, одно из горизонтальных ребер которой соответствует ребру *P*-ячейки, а второе образует с ним угол 90° . Такую ячейку используют как вспомогательную, чтобы проводить различные расчеты в прямоугольной системе координат. Соотношения между различными ячейками гексагональной решетки показаны на рис. 22.

В тригональной сингонии возможны два типа решеток Браве: примитивная *P* и ромбоэдрическая *R*. Ромбоэдрической *R*-решетке соответствует дважды центрированная по объему гексагональная ячейка Браве, но, как уже упоминалось, используют и примитивную ячейку в форме ромбоэдра. Соотношения между двумя разными ячейками *R*-решетки показаны на рис. 23 (в проекции на горизонтальную плоскость).

В символах пространственных групп гексагональной и тригональной сингонии после буквы, обозначающей тип ячейки Браве, стоит обозначение главной оси симметрии 6-го (в гексагональной сингонии) или 3-го (в тригональной сингонии) порядка. Если присутствует плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси (это может быть только

¹³ 0 гексагональной *C*-ячейке см. раздел 1.1.

ной ячейки проходит плоскость m , а вдоль короткой диагонали этого ромба – плоскость скользящего отражения c .

Взаимодействие оси симметрии 3-го порядка с трансляцией определяется следующей теоремой.

Теорема 8. При взаимодействии оси симметрии 3-го порядка с перпендикулярной к ней трансляцией возникает такая же ось, параллельная исходной и проходящая через центр правильного треугольника, стороной которого служит эта трансляция.

На рис.24 исходная тройная ось O_1 связана трансляциями с такими же осями O_1' , O_1'' и O_1''' . В центре треугольника $O_1O_1'O_1''$ возникает производная тройная ось O_2 , а в центре треугольника $O_1O_1''O_1'''$ – производная тройная ось O_3 . Отметим, что оси O_2 и O_3 не связаны трансляциями ни между собой, ни с исходными осями, так что в результате взаимодействия оси 3-го порядка с перпендикулярной к ней трансляцией получаются не две (как в случае оси 2-го или 4-го порядка), а три системы осей 3-го порядка.

При взаимодействии инверсионной оси $\bar{3}$ (например, в федоровской группе $P\bar{3}$, рис.25) с трансляцией входящий в состав оси центр инверсии взаимодействует с трансляцией независимо, в соответствии с теоремой 3. В случае R -ячейки появляется дополнительная наклонная трансляция, соединяющая узел в вершине ячейки с узлом внутри дважды центрированной ячейки (такая же трансляция соединяет между собой два узла внутри ячейки, имеющие высоты $1/3$ и $2/3$). Эту наклонную трансляцию можно разложить на составляющие $\vec{t}_\perp$ и $\vec{t}_\parallel$, направленные соответственно перпендикулярно и параллельно

оси 3. Составляющая $\vec{t}_\perp$ приводит к появлению новых осей 3-го порядка, проходящих через центр треугольника со стороной $\vec{t}_\perp$, а составляющая $\vec{t}_\parallel$ превращает эти новые оси в винтовые оси 3_1 и 3_2 . На рис.25 пунктиром показан один из треугольников со стороной $\vec{t}_\perp$.

Ось 6-го порядка содержит в себе как составные части ось 3-го порядка и ось 2-го порядка¹⁴. Взаимодействуя с трансляцией, эти оси ведут себя независимо. В результате появляются и дополнительные оси 3-го порядка, проходящие через центры треугольников, построенных на трансляциях, и дополнительные оси 2-го порядка, проходящие через середины трансляций (рис.26).

Кратко остановимся на возможных плоскостях симметрии, параллельных главной оси. Для любой такой плоскости, вообще говоря, основная трансля-

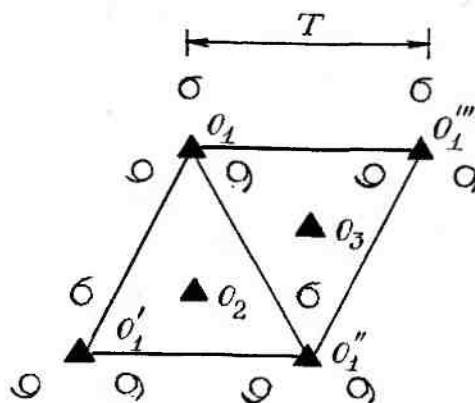


Рис.24. Пример действия теоремы 8. Взаимодействие оси 3 с перпендикулярной к ней трансляцией

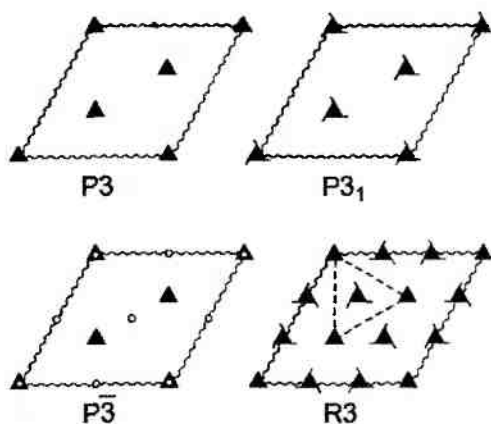


Рис.25. Группы $P3$, $P3_1$, $P\bar{3}$ и $R3$

¹⁴ В частности, ось 6 содержит оси 3 и 2, ось 6_1 – оси 3_1 и 2_1 , ось 6_5 – оси 3_2 и 2_1 , ось 6_2 – оси 3_2 и 2, ось 6_4 – оси 3_1 и 2, ось 6_3 – оси 3 и 2_1 .

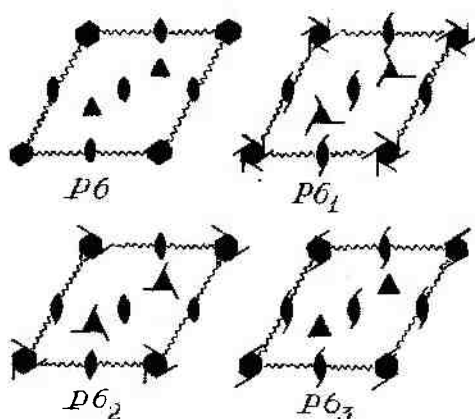


Рис.26. Группы $P6$, $P6_1$, $P6_2$ и $P6_3$

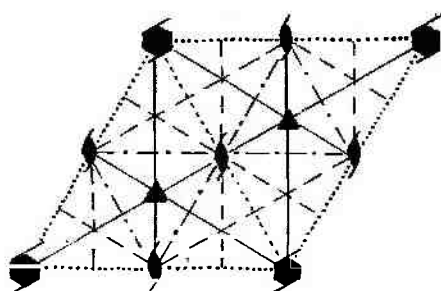


Рис.27. Группа $P6_3mc$

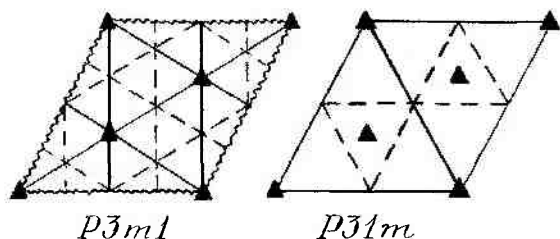


Рис.28. Группы $P3m1$, $P31m$

ция $\bar{T}_x$ или $\bar{T}_y$ будет наклонной. Это обусловит обязательное чередование плоскостей симметрии $m(b=a)$ или $c(n)$, так что для обозначения таких плоскостей в символе группы достаточно двух букв: m и c . Это относится в равной мере как к плоскостям, нормаль к которым совпадает с координатным направлением, так и к плоскостям, нормаль к которым совпадает с апофемальным направлением (рис.27).

Ни в одном из классов тригональной сингонии не могут существовать одновременно и плоскости симметрии, перпендикулярные к координатным направлениям, и плоскости симметрии, перпендикулярные к апофемальным направлениям. Для того, чтобы указать положение присутствующих плоскостей симметрии в символах пространственных групп с примитивной ячейкой в классах $3m$ и $\bar{3}m$, в символе группы на месте отсутствующих плоскостей ставится единица (то же относится и к осям симметрии в классе 32). Так, например, в группе $P3m1$ нормаль к плоскости симметрии m совпадает с координатным направлением (плоскость проходит по длинной диагонали основания ячейки), а в группе $P31m$ — с апофемальным направлением (плоскость проходит по короткой диагонали) (рис.28). В группах с R -ячейкой могут быть только плоскости симметрии, перпендикулярные координатным направлениям, поскольку наличие иных плоскостей симметрии привело бы к появлению дополнительных "лишних" узлов в элементарной ячейке. Поэтому в символах групп с R -ячейкой единица не ставится.

Не останавливаясь более на федоровских группах тригональной и гексагональной сингоний, приводим их общий список.

Тригональная сингония. Класс 3 : $P3$, $P3_1$, $P3_2$, $R3$. Класс $\bar{3}$: $P\bar{3}$, $R\bar{3}$. Класс 32 : $P312$, $P321$, $P3_112$, $P3_121$, $P3_212$, $P3_221$, $R32$. Класс $3m$: $P3m1$, $P31m$, $P3c1$, $P31c$, $R3m$, $R3c$. Класс $\bar{3}m$: $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1c$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$.

Гексагональная сингония. Класс 6 : $P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P6_2$, $P6_4$, $P6_3$. Класс $\bar{6}$: $P\bar{6}$. Класс $6/m$: $P6/m$, $P6_3/m$. Класс 622 : $P622$, $P6_122$, $P6_522$, $P6_222$, $P6_422$, $P6_322$. Класс $6mm$: $P6mm$, $P6cc$, $P6_3mc$, $P6_3ct$. Класс $6m2$: $P6m2$, $P6c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$. Класс $6/mmm$: $P6/mmm$, $P6/mcc$, $P6_3/mct$, $P6_3/mmc$.

1.4.6. Федоровские группы кубической сингонии

К кубической сингонии относится пять классов симметрии: примитивный 23 , центральный $m\bar{3}$, планальный $\bar{4}3m$, аксиальный 432 и планаксиальный $m\bar{3}m$. Все классы кубической сингонии характеризуются наличием четырех осей симметрии 3-го порядка, расположенных по направлениям четырех телесных диагоналей куба элементарной ячейки. По направлениям координатных осей (ребер элементарной ячейки) в классах 23 и $m\bar{3}$ располагаются оси симметричности 2-го порядка, в классах $\bar{4}3m$, 432 и $m\bar{3}m$ – оси симметричности 4-го порядка.

В кубической сингонии возможны три типа ячеек Браве: примитивная P , объемноцентрированная I и гранецентрированная F . В символе федоровской группы после буквы, обозначающей тип ячейки Браве, стоит обозначение элемента симметрии, соответствующего координатному направлению (1-я позиция), далее – обозначение тройной оси симметрии (2-я позиция). На 3-ей позиции (после знака оси 3-го порядка) стоит обозначение элемента симметрии, занимающего диагональное положение (под углом 45° к координатным плоскостям). Таким образом, на 1-й позиции стоит либо обозначение плоскости симметричности, параллельной грани элементарной ячейки, либо, при отсутствии таких плоскостей, обозначение оси симметричности 2-го или 4-го порядка, параллельной ребру элементарной ячейки. На 2-й позиции стоит или знак простой оси 3 , или (в центросимметричных классах $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$) знак инверсионной оси $\bar{3}^{15}$. На 3-й позиции стоит либо обозначение плоскости симметричности, занимающей диагональное положение по отношению к граням ячейки (классы $43m$ и $m\bar{3}m$), либо обозначение оси симметричности, располагающейся параллельно диагонали грани ячейки (ось 2 в классе 432), либо, при отсутствии диагональных элементов симметрии, 3-я позиция остается незанятой (классы 23 и $m\bar{3}$). Так, например, символ группы $Fd\bar{3}m$ означает, что ячейка Браве гранецентрированная, параллельно граням ячейки располагаются плоскости скользящего отражения d , а под углом 45° к граням ячейки – зеркальные плоскости симметрии m .

Мы не приводим здесь графиков федоровских групп кубической сингонии; наилучшим образом они представлены в "Атласе пространственных групп кубической системы"¹⁶. Не останавливаясь подробнее на особенностях групп кубической сингонии, даем лишь общий их список.

Класс 23 : $P23$, $P2_13$, $I23$, $I2_13$, $F23$. Класс $m\bar{3}$: $Pm\bar{3}$, $Pn\bar{3}$, $Pa\bar{3}$, $Im\bar{3}$, $Ia\bar{3}$, $Fm\bar{3}$, $Fd\bar{3}$. Класс $\bar{4}3m$: $P\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $I\bar{4}3m$, $I\bar{4}3d$, $F\bar{4}3m$, $F\bar{4}3c$. Класс 432 : $P432$, $P4_132$, $P4_232$, $P4_332$, $I432$, $I4_132$, $F432$, $F4_132$. Класс $m\bar{3}m$: $Pm\bar{3}m$, $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$, $Fm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}c$, $Fd\bar{3}m$, $Fd\bar{3}c$.

1.5. Правильные системы точек

Симметрия той или иной кристаллической структуры определяется ее федоровской группой. Но для описания структуры недостаточно указать ее федоровскую группу. Как к одному и тому же виду симметрии в макрокристаллографии могут относиться самые разнообразные по форме многогранники, так и к одной и той

¹⁵ Ранее во всех классах кубической сингонии ставился знак простой оси 3 .

¹⁶ Атлас пространственных групп кубической системы / Н.В.Белов, Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, Ю.К.Егоров-Тисменко. М.: Наука, 1980. 68 с.

же федоровской группе могут относиться самые различные типы кристаллических структур. Для характеристики конкретной структуры наряду с симметрией (пространственной группой) необходимо ввести понятие о правильной системе точек.

Правильной системой точек (или системой эквивалентных точек) называют совокупность точек, полученную размножением некоторой исходной точки операциями симметрии данной пространственной группы. Правильная система точек (далее сокращенно обозначаемая ПСТ) – аналог простой формы кристалла. Аналогично тому, как по законам простых форм располагаются грани в кристаллическом многограннике, в структуре кристалла по законам правильных систем точек располагаются материальные частицы – атомы или ионы (или, точнее, их центры тяжести). Подобно тому, как многогранник может быть представлен либо одной простой формой, либо комбинацией нескольких различных простых форм, в кристаллической структуре слагающие ее частицы могут занимать одну или несколько различных ПСТ.

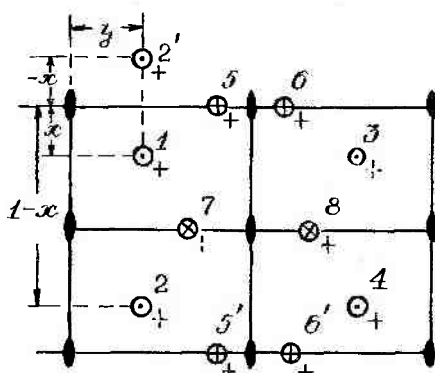


Рис. 29. Общая и две частные правильные системы точек в группе $Pmm2$

Рассмотрим некоторые свойства ПСТ на примере группы $Pmm2$. Поместим в элементарной ячейке точку с произвольными координатами $x y z$ (точка 1 на рис. 29). Действуя на эту исходную точку 1 операциями симметрии группы, получим множество из четырех точек 1, 2, 3, 4, составляющих вместе ПСТ. Мы можем действовать в различной последовательности, например, следующим образом. Сначала отразим точку 1 в плоскости m , перпендикулярной оси X ; в результате отражения получим точку 2¹⁷. Координаты этой второй точки будут, как легко видеть, $1 - x, y, z$ или (поскольку к любой координате всегда можно прибавить или вычесть целую трансляцию, так что $1 - x = -x$), $-x, y, z$, что обычно записывают в форме $\bar{x} y z$.

Затем отразим ту же точку 1 в плоскости m , перпендикулярной оси Y ; при этом получим точку 3 с координатами $x \bar{y} z$. Наконец, действуя на точку 1 двойной осью симметрии, получим точку 4 с координатами $\bar{x} \bar{y} z$.

Точку 4 мы можем получить и иначе: после отражения точки 1 в плоскости m_x ¹⁸ действуем на обе точки (1 и 2) плоскостью m_y , которая переводит эти точки соответственно в точки 3 и 4. Это очевидно уже из того, что двойную ось можно считать результатом взаимодействия плоскостей m_x и m_y .

В результате получаем правильную систему, состоящую из четырех точек: 1, 2, 3, 4. Количество точек (в пределах одной элементарной ячейки), связанных

¹⁷ У читателя не должно создаться ложного впечатления о том, что поскольку перпендикулярно оси X располагаются две разные плоскости m (одна с координатой $x = 0$, а вторая с координатой $x = 1/2$), в результате отражения точки 1 в этих двух разных плоскостях должны получиться две разные точки. Это не так – из образовавшихся при отражении в этих плоскостях точек в пределах элементарной ячейки будет находиться одна точка; отражение во второй плоскости даст ту же самую точку, только сдвинутую на размер целой трансляции, т.е. оказывающуюся уже вне взятой ячейки (как, например, точка 2' на рис. 29). Это понятно, так как вторая плоскость возникает в результате взаимодействия первой плоскости и перпендикулярной к ней трансляции. Сказанное относится и ко всем другим элементам симметрии, взаимодействующим с трансляциями.

¹⁸ Нижний индекс x означает, что данная плоскость m перпендикулярна оси X .

операциями симметрии пространственной группы, называется *кратностью* правильной системы точек. Таким образом кратность полученной нами ПСТ равна 4.

Описание положений всех симметрично связанных (эквивалентных) точек одной ПСТ в координатах xuz относительно координатных осей называется *формулой размножения*. Для найденной нами ПСТ формула размножения: xuz ; $\bar{x}uz$; $x\bar{u}z$; $\bar{x}\bar{u}z$.

Среди ПСТ различают общие и частные. Если исходная точка находилась в общем положении, то и получающаяся ПСТ будет называться общей ПСТ. Если же исходная точка находится в частном положении по отношению к элементам симметрии данной пространственной группы (например, располагается в плоскости симметрии), то и получающаяся ПСТ будет частной. Здесь мы также имеем полную аналогию с общей простой формой и частными простыми формами кристаллических многогранников.

Построенная выше (рис.29) ПСТ группы $Pmm2$ есть, очевидно, общая ПСТ. В некоторой данной пространственной группе (точнее, в кристаллической структуре, характеризующейся данной пространственной группой) может быть несколько различных общих ПСТ, различающихся между собой численными значениями координат точек; например, одна будет характеризоваться координатами исходной точки $x = 0,3$, $y = 0,2$; $z = 0,8$, а другая $x = 0,1$; $y = 0,4$; $z = 0,2$. Однако для любой конкретной общей ПСТ для данной пространственной группы и формулы размножения и все свойства, связанные с симметрией, будут одни и те же, т.е. все возможные общие ПСТ для данной группы принадлежат к одному единственному типу. Здесь также можно провести аналогию с простыми формами: например, многогранник, относящийся к виду симметрии $mm2$, может содержать грани нескольких общих простых форм, отличающихся своими индексами, скажем, грани форм $\{111\}$, $\{123\}$, $\{345\}$ и т.д., но все эти формы имеют одно название – ромбическая пирамида. Поэтому в том же смысле, в котором говорят, что в каждом данном виде симметрии есть одна общая простая форма (например, в виде $mm2$ – ромбическая пирамида), можно сказать, что в каждой данной пространственной группе есть одна общая ПСТ (подразумеваемая под этим тип ПСТ). Далее, говоря "различные ПСТ", мы будем, как правило, иметь в виду ПСТ различного типа.

Для группы $Pmm2$ частные ПСТ мы можем получить, помещая исходную точку на какие-либо элементы симметрии, например на одну из плоскостей m . На рис.29 исходная точка 5 располагается в плоскости m , перпендикулярной оси X . Эта плоскость не размножает находящуюся на ней точку 5 (переводит ее саму в себя); также не размножает эту точку и плоскость m_x , параллельная первой и отстоящая от нее на половину трансляции: точка 5' на рисунке имеет те же координаты, что и точка 5, т.е. это та же точка, лишь смещенная на целую трансляцию. Но при отражении точки 5 в плоскости m , перпендикулярной оси Y , мы получим точку 6; эту же точку мы получим, действуя на точку 5 двойной осью симметрии. Полученная нами частная ПСТ состоит из двух точек (5 и 6), т.е. имеет кратность 2. Формула размножения для нее, как легко видеть из рисунка, $0uz$; $0\bar{u}z$. Если мы возьмем исходную точку на другой плоскости, также перпендикулярной оси X , но отстоящей от координатной плоскости на половину трансляции (например, точку 7 на рис.29), мы также придем к частной ПСТ, состоящей из двух точек (7 и 8), но это уже будет другая ПСТ (ПСТ другого типа); для нее формула размножения будет $\frac{1}{2}yz$; $\frac{1}{2}\bar{y}z$. Еще две отличающиеся частные ПСТ с

кратностью 2 мы получим, если возьмем исходные точки на плоскостях, перпендикулярных оси Y .

Частную ПСТ с кратностью, равной единице, мы получим, если возьмем исходную точку на какой-либо из двойных осей симметрии данной группы, например на двойной оси, совпадающей с координатной осью Z . Такую точку не будет размножать ни один из элементов симметрии группы $Pmm2$. Для этой ПСТ формула размножения $00z$. В группе $Pmm2$, как мы знаем, четыре различные (не связанные операциями симметрии) двойные оси симметрии; соответственно в этой группе имеем четыре различные ПСТ с кратностью 1.

Кроме кратности важными характеристиками ПСТ являются симметрия позиции и число степеней свободы. *Симметрия позиции* – симметрия, отвечающая комплексу тех элементов симметрии группы, которые не размножают точки данной ПСТ. Такими элементами могут быть элементы макросимметрии, т.е. элементы симметрии, не содержащие трансляций (зеркальные плоскости, оси симметрии, центры инверсии). Так, для тех ПСТ в рассматриваемой группе $Pmm2$, точки которых располагаются на зеркальных плоскостях (например, точки 5 и 6 на рис.29), симметрия позиции и будет m ; для тех ПСТ в этой группе, для которых точки располагаются на двойных осях, симметрия позиции будет $mm2$. Для общей ПСТ, точки которой не располагаются на элементах макросимметрии, симметрия позиции обозначается как 1 (отсутствие симметрии). Важно подчеркнуть, что расположение точек на элементах симметрии, содержащих трансляции (на плоскостях скользящего отражения или на винтовых осях), является не частным, а общим (эти элементы симметрии равным образом размножают точки, как лежащие на этих элементах, так и находящиеся вне них) и симметрия позиции для таких точек также будет 1¹⁹. Под числом степеней свободы понимается число независимых направлений (координат), вдоль которых точки данной ПСТ могут перемещаться без изменения типа ПСТ (в частности, без увеличения числа точек в системе). Для общей ПСТ число степеней свободы равно 3; для частных ПСТ число степеней свободы меньше 3. Например, для ПСТ, точки которой располагаются на зеркальных плоскостях m (например, точки 5 и 6 на рис.29) число степеней свободы равно 2.

Таким образом, всего в группе $Pmm2$ может быть девять различных ПСТ (или, говоря более строго, девять типов ПСТ: одна общая и восемь частных). Различные ПСТ, возможные в какой-либо пространственной группе, принято обозначать латинскими буквами²⁰; ПСТ, возможные в группе $Pmm2$, перечислены в табл.1.

Необходимо заметить здесь, что принадлежность некоторой определенной ПСТ к тому или другому типу (позиции Уайкова) в известной мере зависит от выбора начала координат и выбора направления осей координат, что легко увидеть на примере рассмотренной группы $Pmm2$; например, при переносе начала координат ПСТ типа (a) может преобразоваться в ПСТ типа (b), (c) или (d), но, конечно, такие характеристики ПСТ, как кратность, симметрия позиции и число степеней свободы при этом измениться не могут.

Для каждой пространственной группы среди возможных для нее ПСТ наибольшим значением кратности характеризуется общая ПСТ. В случае примитивной ячейки Браве кратность общей ПСТ равна числу граней общей простой формы

¹⁹ Однако надо иметь в виду, что если элемент симметрии, содержащий трансляции (винтовая ось), содержит в себе как составную часть элемент макросимметрии (простую ось симметрии), соответствующая позиция будет частной. Так, если позиция на оси 4_1 общая (с симметрией 1), то позиция на оси 4_2 (содержащей как составную часть ось 2) будет частной с симметрией не 1, а 2.

²⁰ Возможные типы ПСТ называют также позициями Уайкова.

Правильные системы точек для федоровской группы $Pmm2$

ПСТ	Кратность	Симметрия позиции	Число степеней свободы	Формулы размножения
(a)	1	$mm2$	1	$00z$
(b)	1	$mm2$	1	$0 \frac{1}{2} z$
(c)	1	$mm2$	1	$\frac{1}{2} 0z$
(d)	1	$mm2$	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$
(e)	2	m	2	$x0z; \bar{x}0z$
(f)	2	m	2	$x \frac{1}{2} z; \bar{x} \frac{1}{2} z$
(g)	2	m	2	$0yz; 0\bar{y}z$
(h)	2	m	2	$\frac{1}{2} yz; \frac{1}{2} \bar{y}z$
(i)	4	1	3	$xyz; \bar{x}yz; x\bar{y}z; \bar{x}\bar{y}z$

для соответственного вида симметрии. В случае непримитивных ячеек Браве кратности ПСТ будут больше: так, для C - или I -ячейки кратность ПСТ увеличивается в 2 раза по сравнению с P -ячейкой, а для F -ячейки – в 4 раза. Нетрудно видеть, что наибольшую кратность из всех возможных будут иметь общие ПСТ для федоровских групп, относящихся к виду симметрии $m\bar{3}m$ и имеющих гранецентрированную ячейку Браве; для них кратность будет равна $48 \times 4 = 192$.

Следовательно, каждой федоровской группе свойствен вполне определенный ограниченный набор возможных значений кратностей ПСТ; при этом такие "некристаллографические" значения кратностей, как 5, 7, 10, 11, 15 и т.д. являются вообще невозможными.

Поскольку, как было сказано выше, атомы (или ионы) в кристаллической структуре вещества располагаются по законам правильных систем точек, существует тесная связь между кратностями ПСТ и химической формулой этого вещества. Относительные количества атомов различных химических элементов в элементарной ячейке равны, очевидно, относительным количествам атомов этих элементов во всей структуре, а следовательно, относительному числу атомов этих элементов в химической формуле вещества. В то же время относительные количества атомов элементов в элементарной ячейке пропорциональны кратностям тех ПСТ, по которым располагаются эти атомы.

Предположим, например, что кристаллы некоторого химического соединения, имеющего формулу AB_2 , обладают структурой, соответствующей федоровской группе $Pmm2$. В этой структуре атомы А занимают одну ПСТ, атомы В – другую ПСТ. При этом отношение кратностей этих двух ПСТ должно равняться отношению чисел атомов А и В в формуле, т.е. 1:2. Один из возможных вариантов, например, такой: атомы А занимают частную ПСТ с кратностью 2 (например, ПСТ (f) – см. табл. 1), а атомы В – общую ПСТ с кратностью 4 (ПСТ (i)).

Однако нам известно большое число химических соединений, имеющих формулы с числами атомов тех или иных элементов, не соответствующими возможным значениям кратностей ПСТ. В этом случае атомы этого элемента будут занимать не одну, а две или более различных ПСТ, сумма кратностей которых будет пропорциональна общему количеству атомов этого элемента. Так, если соединение имеет формулу A_2B_5 , атомы элемента В могут, например, располагаться по двум ПСТ с кратностями 4 и 1 или же по трем ПСТ с кратностями 2; 2 и 1 и т.д. Атомы одного и того же химического элемента, занимающие различные ПСТ и имеющие, таким образом, различное окружение, могут заметно различаться по строению своих внешних электронных оболочек и по своей роли в структуре данного вещества²¹.

Важной характеристикой кристаллической структуры какого-либо вещества является *число формульных единиц* в элементарной ячейке, обозначаемое обычно буквой Z . Под формульной единицей понимается совокупность атомов, взятых в количествах, соответствующих химической формуле данного вещества. Для простых веществ, сложенных отдельными атомами, не связанными в молекулярные группировки, число формульных единиц просто равно числу атомов в элементарной ячейке; для веществ с молекулярной структурой оно равно числу молекул в ячейке. В огромном большинстве кристаллических неорганических соединений, в том числе минералов, молекул нет, и, пользуясь термином "формульная единица", не следует забывать об известной его условности, о том, что никаких атомных группировок, соответствующих химической формуле, мы, как правило, в структуре не имеем.

В элементарной ячейке соединения с формулой AB_2 , в котором атомы занимают ПСТ с кратностью 2, а атомы В – ПСТ с кратностью 4, содержится два атома А и четыре атома В, т.е. $2AB_2$; отсюда для него число формульных единиц $Z = 2$.

Число формульных единиц в элементарной ячейке легко установить по модели структуры, сосчитав число атомов каждого химического элемента. В качестве примера возьмем хорошо известную структуру $NaCl$. На модели этой структуры хорошо видна гранецентрированная ячейка Браве и кубическая федоровская группа $Fm\bar{3}m$. Если поместить начало координат в точке, соответствующей центру атома Na, то атомы натрия будут располагаться по углам ячейки (восемь атомов) и в центрах граней (шесть атомов). Но каждый атом, располагающийся в углу ячейки, принадлежит не одной, а восьми смежным ячейкам, так что на долю каждой из них приходится по $1/8$. Атом, располагающийся на грани ячейки, принадлежит двум соседним ячейкам, так что на долю одной приходится половина атома. Таким образом, на долю одной элементарной ячейки приходится $8/8 + 6/2 = 1 + 3 = 4$ атома натрия. Атомы хлора при этом будут занимать места на серединах ребер ячейки (12 атомов) (каждый такой атом принадлежит четырём смежным ячейкам) и в центре ячейки (1 атом). Всего в ячейке будет $12/4 + 1 = 3 + 1 = 4$ атома хлора. Таким образом, элементарная ячейка содержит $4NaCl$ и для структуры $NaCl$ число $Z = 4$. Очевидно, что к такому же результату мы придем, если поместим начало координат не в центре атома натрия, а в центре атома хлора.

²¹ Вообще говоря, возможны такие случаи, когда число атомов химического элемента в ячейке не соответствует кратности занимаемой этими атомами ПСТ. Например, в химическом соединении A_4B_7 атомы элемента В могут располагаться по закону ПСТ с кратностью 8, но занимая в этой ПСТ не все, а лишь $7/8$ позиций; остальные $1/8$ позиций будут оставаться пустыми, представлять собой "вакансии", статистически равномерно распределенные в структуре кристалла. Но такие "дефектные" структуры мы сейчас рассматривать не будем.

Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеноструктурного исследования вещества. Для этого нужно определить размеры (параметры) элементарной ячейки, а также плотность вещества. Вычислив объем элементарной ячейки, можно найти ее массу в граммах, которая будет равна произведению $V\rho \cdot 10^{-24}$, где V – объем ячейки, $\text{\AA}^3$ ²²; ρ – плотность, г/см³; 10^{-24} – коэффициент для перевода кубических ангстремов в кубические сантиметры. Однако масса ячейки равна сумме масс входящих в нее атомов и может быть представлена выражением MmZ , в котором M – молярная масса (в углеродных единицах), т.е. сумма атомных масс, соответствующая химической формуле вещества; m – углеродная единица массы ($1,66 \cdot 10^{-24}$ г); Z – число формульных единиц в ячейке. Приравнивая оба выражения для массы элементарной ячейки, имеем $V\rho \cdot 10^{-24} = 1,66 \cdot 10^{-24}MZ$, откуда

$$Z = V\rho / 1,66M.$$

В качестве примера рассмотрим флюорит CaF_2 . Для него найдена кубическая элементарная ячейка с ребром $a = 5,451 \text{ \AA}$, откуда объем ячейки $V = a^3 = 162 \text{ \AA}^3$. Экспериментально определенная плотность флюорита $3,18 \text{ г/см}^3$. Молярная масса CaF_2 равна $78,08$. Отсюда

$$Z = 162 \cdot 3,18 / (1,66 \cdot 78,08) = 3,975.$$

Округлив до ближайшего целого числа, получаем $Z = 4$. Отклонение вычисленного значения Z от целого числа связано с тем, что реальный флюорит, для которого была измерена плотность, не представляет собой идеального монокристалла, он может содержать различные дефекты: вакансии, микропримеси, микротрещины, включения и т.д.

Определив Z , мы можем вычислить по вышеприведенному уравнению плотность идеального монокристалла данного вещества, которую называют *рентгеновской плотностью*:

$$\rho_{\text{рент}} = 1,66ZM / V.$$

Для нашего примера (флюорит)

$$\rho_{\text{рент}} = 1,66 \cdot 4 \cdot 78,08 / 162 = 3,20 \text{ г/см}^3.$$

Рентгеновская плотность обычно несколько больше экспериментально определенной.

²² При описании структур кристаллов все линейные размеры (параметры ячейки, межатомные расстояния и др.) принято выражать в ангстремах, обозначаемых $\text{\AA}$. $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$.

Глава 2

ПРОСТЕЙШИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

2.1. Простейшие структуры простых веществ.

Координационное число и координационный многогранник

Структура меди. Это одна из первых кристаллических структур, определенных методами рентгеноструктурного анализа. Медь кристаллизуется в кубической сингонии, решетка Браве ее структуры кубическая гранецентрированная, с ребром элементарной ячейки $a = 3,615 \text{ \AA}$. Все атомы меди располагаются по узлам решетки (рис.30). На одну элементарную ячейку гранецентрированной решетки приходится четыре узла, т.е. четыре атома меди ($Z = 4$). Координаты атомов меди

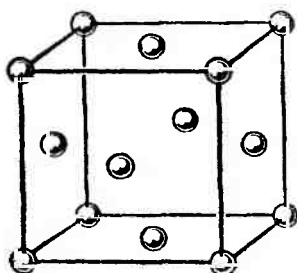


Рис.30. Структура меди

(выраженные, как всегда, в долях ребра элементарной ячейки) следующие: $000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Все эти атомы связаны между собой элементами симметрии (в частности, трансляциями), образуя, таким образом, одну правильную систему точек (ПСТ) с кратностью 4. Федоровская группа для структуры меди $Fm\bar{3}m$.

Минимальное расстояние между центрами атомов меди в структуре (так называемое "межатомное расстояние" Cu-Cu) равно, очевидно, половине диагонали грани элементарной ячейки, т.е. $\sqrt{2}a/2$. На этом расстоянии от каждого

атома меди находятся 12 атомов, являющихся его ближайшими соседями. Это хорошо видно на модели структуры меди, содержащей несколько элементарных ячеек (рис.31).

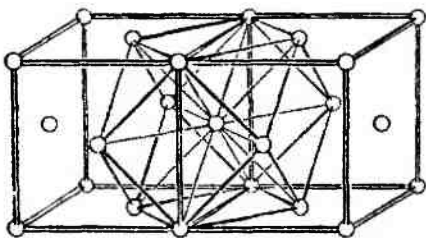


Рис.31. Окружение атома меди в структуре

Число ближайших атомов, соседних с каким-либо атомом в кристаллической структуре, называют *координационным числом* этого атома. Таким образом, в структуре меди координационное число атомов меди равно 12.

Если кристаллическая структура сложена ионами различного знака, то под координационным числом иона подразумевается число ближайших ионов противоположного знака.

Если центры всех атомов (или ионов), ближайших к некоторому атому (или иону) в кристаллической структуре (входящих, как говорят, в его первую координационную сферу), соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получится некоторый многогранник, называемый *координационным многогранником* или *координационным полиэдром*. Число вершин координационного многогранника равно координационному числу атома (или иона), находящегося в середине этого многогранника.

Для структуры меди координационным многогранником будет многогранник с 12 вершинами — кубооктаэдр (рис.32, а), кристаллографически представляющий собой комбинацию граней куба и октаэдра.

Кристаллической структурой, совершенно аналогичной структуре меди, обладают и многие другие металлы: золото, серебро, платина, свинец, алюминий

и др. Структуры всех этих металлов геометрически подобны друг другу, differing лишь размерами элементарной ячейки (параметр a ячейки для них соответственно равен, Å: Au 4,079; Ag 4,086; Pt 3,923; Pb 4,950; Al 4,049). Можно сказать, что структура всех перечисленных металлов принадлежит к одному *структурному типу* – структурному типу меди. В данном конкретном случае структуры всех веществ, принадлежащих к одному и тому же структурному типу, одинаковы с точностью до геометрического подобия. В других случаях (особенно для менее симметричных структур кристаллов средних и низших сингоний) для разных веществ, принадлежащих к одному и тому же структурному типу, полное геометрическое подобие структур может и не сохраняться, но сохраняется симметрия структуры и общий геометрический характер окружения соответствующих атомов (или ионов) соседними²³.

Структура α -железа. α -Железо – модификация железа, устойчивая при обычных условиях (нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре). Как и медь, железо кристаллизуется в кубической сингонии, но решетка Браве для α -железа объемноцентрированная, с ребром элементарной ячейки $a = 2,866$ Å. Все атомы железа располагаются по узлам решетки (рис.33), так что на одну элементарную ячейку приходится два атома ($Z = 2$). Координаты атомов: 000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Все атомы образуют одну ПСТ с кратностью 2. Федоровская группа для α -железа $Im\bar{3}m$.

Кратчайшее расстояние между соседними атомами железа в структуре равно половине телесной диагонали элементарной ячейки. На этом расстоянии от каждого атома располагаются восемь его ближайших соседей, т.е. координационное число железа будет равно 8, а соответствующий координационный многогранник – куб.

Иногда, однако, говоря о координационном числе и координационном многограннике, не ограничиваются первой (ближайшей) координационной сферой. Действительно, в структуре α -железа кроме восьми ближайших соседей, расположенных по вершинам куба, атом Fe имеет еще шесть соседей, расстояния до которых лишь на 15 % больше кратчайших. Если учесть и эти атомы, координационное число железа можно обозначить, как 8 + 6 (в сумме – 14), а координационным многогранником считать ромбододекаэдр.

К структурному типу α -железа принадлежат структуры еще ряда металлов: ванадия ($a = 3,026$ Å), молибдена ($a = 3,147$ Å), натрия ($a = 4,291$ Å) и других щелочных металлов, бария ($a = 5,022$ Å) и др. Все эти структуры геометрически подобны друг другу.

Структура магния. Магний кристаллизуется в гексагональной сингонии, параметры элементарной ячейки его структуры: $a = 3,209$ Å, $c = 5,210$ Å. На полную (утроенную) гексагональную ячейку приходится шесть атомов (рис.34, а); на

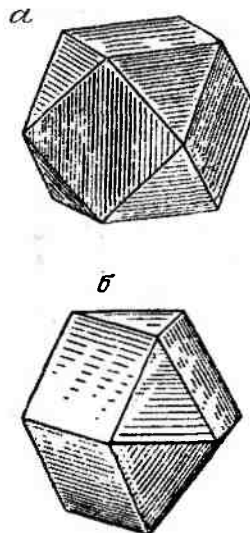


Рис.32. Кубооктаэдр (а) и "гексагональный кубооктаэдр" (б)

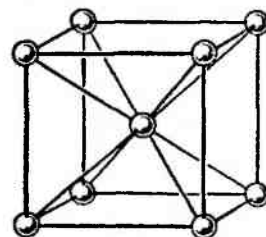


Рис.33. Структура α -Fe

²³ Иногда к одному и тому же структурному типу относят и такие кристаллические структуры, которые получаются при небольших деформациях исходной структуры, приводящих к изменению ее симметрии.

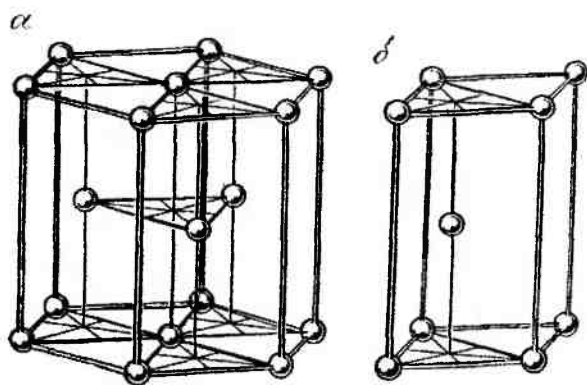


Рис.34. Структура магния: а – полная гексагональная ячейка; б – примитивная ячейка

полам перпендикулярно тройной оси и затем повернуть обе половинки друг относительно друга на 60° .

Однако в структуре магния не все 12 атомов, расположенных в вершинах координационного многогранника, находятся на строго одинаковых расстояниях от центрального атома. Все расстояния были бы одинаковы лишь в том случае, если бы отношение параметров элементарной ячейки c/a равнялось 1,633. Но в структуре магния отношение c/a несколько отличается от этого "идеального" значения и равняется 1,624. Поэтому атом магния имеет шесть ближайших соседей на расстоянии 3,19 Å и шесть – на расстоянии 3,21 Å.

Аналогичную структуру имеют и многие другие металлы: кобальт, никель, титан, цинк, многие редкоземельные элементы и др. Их можно отнести к одному структурному типу магния. Однако у цинка отношение параметров c/a равно 1,856 и в структуре цинка каждый атом имеет шесть соседей на расстоянии 2,66 Å и шесть на расстоянии 2,91 Å. Поэтому координационное число цинка часто записывают в форме (6 + 6) и относят цинк к самостоятельному структурному типу.

Структура алмаза. Алмаз – одна из модификаций углерода, устойчивая при высоких давлениях, – кристаллизуется в кубической сингонии. Структуру алмаза можно описать следующим образом: половина всех атомов углерода располагается по узлам гранецентрированной решетки (четыре атома на элементарную ячейку), а еще четыре атома помещаются в центрах четырех (из восьми) октантов – малых кубов, на которые элементарная ячейка

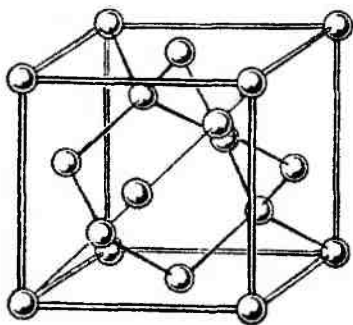


Рис.35. Структура алмаза

разделяется тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр ячейки параллельно ее граням. В каждом направлении заселенные октанты чередуются с пустыми (рис.35). Таким образом, для структуры алмаза $Z = 8$. На модели структуры алмаза хорошо видны "алмазные" плоскости скользящего отражения d , расположенные параллельно граням элементарной ячейки и определяющие федоровскую группу алмаза $Fd\bar{3}m$. Все атомы в структуре алмаза занимают одну ПСТ с кратностью 8. Координационное число

примитивную ячейку – два атома ($Z = 2$) (рис.34,б). Координаты атомов: $000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ ²⁴. Все атомы образуют одну ПСТ с кратностью 2. Федоровская группа $P6_3/mmc$.

Координационное число Mg – 12; координационный многогранник – гексагональный кубооктаэдр, представляющий собой комбинацию двух тригональных дипирамид и пинакоида (см. рис.32,б). Такой многогранник можно получить из обычного кубооктаэдра, если последний разрезать по

²⁴ Таковы координаты атомов для обычного изображения структуры магния на рисунках и на моделях, когда начало координат помещается на оси $\bar{6}$. При другом выборе начала координат (стандартном для группы $P6_3/mmc$) координаты атомов будут $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$.

углерода в этой структуре равно 4, координационный многогранник – тетраэдр. Межатомные расстояния С-С в структуре алмаза равны 1,54 Å. Такое же межатомное расстояние и такая же тетраэдрическая координация атомов углерода характерны для всех органических соединений с простыми связями С-С.

Структура графита. Графит – модификация углерода, устойчивая в обычных условиях температуры и давления, – кристаллизуется в гексагональной сингонии. Структура графита существенно отличается от всех ранее рассмотренных: она слоистая (рис.36), в каждом слое атомы углерода располагаются по вершинам правильных шестиугольников, центры которых остаются пустыми. Соседние слои сдвинуты друг относительно друга таким образом, что из шести атомов, расположенных по вершинам какого-либо шестиугольника в одном из слоев, три атома расположены точно над атомами нижележащего слоя, а три других атома – над центрами (пустыми) трех шестиугольников нижележащего слоя. Кратчайшее расстояние С-С в пределах одного слоя (сторона шестиугольника) равно 1,42 Å. Расстояние между слоями значительно больше и составляет 3,35 Å.

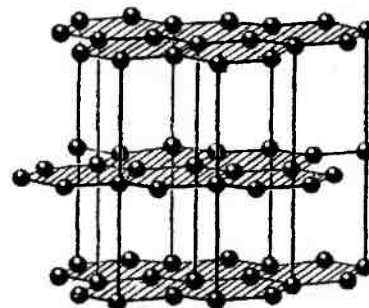


Рис.36. Структура графита

Федоровская группа графита $P6_3/mmc$; параметры элементарной ячейки $a = 2,46 \text{ Å}$, $c = 6,70 \text{ Å}$ ²⁵. Элементарная ячейка графита содержит четыре атома ($Z = 4$). Эти атомы располагаются по двум различным ПСТ, каждая из которых имеет кратность 2. Можно сказать, что в структуре графита имеются два "сорта" атомов углерода; атомы разных сортов не связаны между собой элементами симметрии. Эти два сорта атомов легко увидеть на модели структуры или на рисунке – атомы одной ПСТ расположены в соседних слоях точно друг под другом (их координаты 000 и $00\frac{1}{2}$), атомы другой ПСТ расположены над (и под) пустым центром шестиугольника соседнего слоя (координаты атомов этой ПСТ $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$ и $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$).

Координационное число углерода в структуре графита равно 3; координационный многогранник вырождается в плоскую фигуру – равносторонний треугольник.

Слоистый характер структуры обуславливает весьма совершенную спайность графита по пинакоиду.

2.2. Простейшие структурные типы химических соединений с общей формулой AX

Кристаллы неорганических соединений с простейшей формулой типа AX чаще всего имеют высокую симметрию, кристаллизуясь в кубической или гексагональной сингонии.

Структурный тип NaCl. Структура NaCl (минерал галит) была первой из кристаллических структур, расшифрованных с помощью рентгеновских лучей. Эта структура достаточно проста: ее мы получим, если разобьем кубическую эле-

²⁵ Существует и другая, тригональная, модификация графита; об ее отличиях от обычной гексагональной модификации будет рассказано далее в разделе о явлениях полиморфизма.

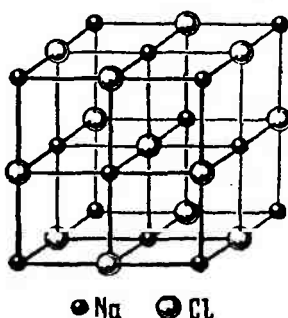


Рис.37. Структура NaCl

ментарную ячейку тремя плоскостями на восемь малых кубов (октантов) и поместим по вершинам малых кубов атомы (ионы) натрия и хлора, последовательно чередуя их друг с другом (рис.37). Нетрудно видеть, что взятые отдельно атомы натрия расположены по узлам гранецентрированной кубической решетки. Атомы хлора расположены по узлам такой же решетки, только сдвинутой относительно решетки из атомов натрия вдоль координатной оси на величину $a/2$. Федоровская группа для структуры NaCl – $Fm\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a = 5,64 \text{ \AA}$.

В структуре NaCl атомы натрия и хлора располагаются по двум различным ПСТ (по одной – атомы натрия, по другой – атомы хлора). Координаты атомов для одной из них 000 ; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, а для второй $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}00$; $00\frac{1}{2}$. Эти две ПСТ эквивалентны в том смысле, что мы можем с равным правом поместить в первую атомы натрия, а во вторую атомы хлора, или же наоборот – в первую атомы хлора, а во вторую атомы натрия. Различие при этом будет только в выборе начала координат.

Из сказанного выше очевидно, что элементарная ячейка содержит четыре атома Na и четыре атома Cl, т.е. $Z = 4$. Координационные числа как Na, так и Cl в структуре NaCl равны 6, координационные многогранники как для Na, так и для Cl – правильные октаэдры.

Изучение структуры NaCl позволило впервые установить тот очень важный факт, что в огромном большинстве неорганических соединений, в том числе в большинстве минералов, отсутствуют обособленные атомные группировки, которые можно было бы назвать молекулами. В структуре NaCl любой атом Na в равной мере связан с окружающими его шестью атомами хлора и, наоборот, атом хлора одинаково связан с окружающими его атомами натрия; никаких "молекул" NaCl в кристалле нет. В этом отличие кристаллических структур большинства неорганических соединений от кристаллов органических соединений, имеющих молекулярные структуры.

В структурном типе NaCl кристаллизуется очень большое число химических соединений: многие галогениды одновалентных металлов, целый ряд оксидов, сульфидов и других соединений. Все кристаллические структуры соединений, относящихся к структурному типу NaCl, геометрически подобны друг другу, differing лишь размером элементарной ячейки (параметром a).

Структурный тип CsCl. Структура хлорида цезия (рис.38) похожа на структуру α -железа: и в той и в другой атомы расположены по вершинам и в центре кубической элементарной ячейки.

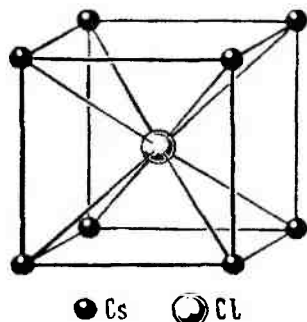


Рис.38. Структура CsCl

Но есть и существенная разница: если в структуре α -железа вершины ячейки и ее центр заняты одинаковыми атомами, то в структуре CsCl эти позиции заняты разными атомами (разными ионами). Поэтому диагональная трансляция от вершины ячейки к ее центру в структуре CsCl отсутствует и ячейка CsCl оказывается не объемноцентрированной, как у α -железа, а примитивной. Федоровская группа структуры CsCl – $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$. Атомы Cs и Cl занимают две разные ПСТ с кратностью 1 и координатами атомов для одной 000 ,

а для другой $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Аналогично тому, что мы имели в случае структуры NaCl, в структуре CsCl две ПСТ эквивалентны, т.е. мы с равным основанием можем помещать в начало координат (точку 000) как атом цезия, так и атом хлора.

Координационное число как для цезия, так и для хлора в структуре CsCl равно 8; координационный многогранник и для цезия и для хлора – куб.

В структурном типе CsCl кристаллизуется меньшее количество химических соединений по сравнению со структурным типом NaCl. К структурному типу CsCl принадлежат некоторые галогениды одновалентных металлов, а также ряд интерметаллических фаз.

Структурные типы сфалерита и вюрцита. Минерал сфалерит (цинковая обманка) – одна из модификаций сульфида цинка ZnS, кристаллизующаяся в кубической сингонии. Структура сфалерита (рис.39) сходна со структурой алмаза: атомы одного элемента (безразлично, цинка или серы) расположены по узлам гранецентрированной кубической ячейки, атомы второго элемента занимают центры четырех (из восьми) малых кубов. По всем трем направлениям пустые октанты чередуются с заселенными, как и в структуре алмаза. Но в структуре сфалерита из-за того, что позиции в узлах ячейки и в центрах малых кубов заняты различными атомами, отсутствуют характерные для алмаза плоскости скользящего отражения d и федоровская группа сфалерита становится $F\bar{4}3m$, $Z = 4$. Атомы Zn и S в структуре сфалерита занимают две разные ПСТ с кратностью 4, но так же, как и в структурах NaCl и CsCl, эти две ПСТ эквивалентны: если поменять местами атомы Zn и S, структура не изменится.

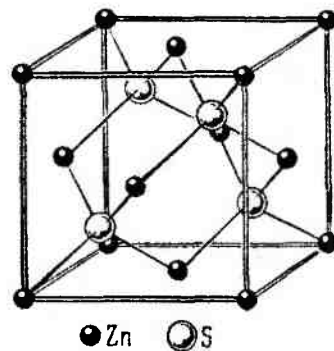


Рис.39. Структура сфалерита

Координационное число и для цинка и для серы равно 4; координационные многогранники – правильные тетраэдры.

Для ZnS известна и другая, гексагональная, модификация – вюрцит. Структуру вюрцита (рис.40) можно представить следующим образом: атомы Zn имеют такое же расположение, как атомы магния в структуре металлического магния; атомы S имеют точно такое же расположение, но сдвинуты относительно атомов Zn по вертикальной оси на расстояние $3/8c$. В результате каждый атом цинка оказывается окруженным на равном расстоянии четырьмя атомами серы и, наоборот, каждый атом серы – четырьмя атомами цинка. Таким образом, как и в структуре сфалерита, координационные многогранники и для цинка и для серы – тетраэдры. Федоровская группа для структуры вюрцита – $P6_3mc$, $Z = 2$.

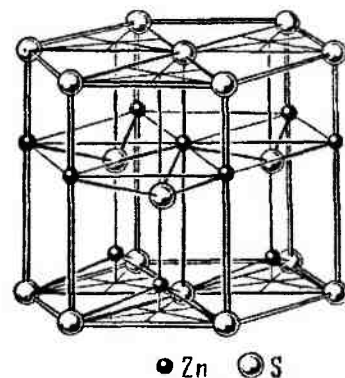


Рис.40. Структура вюрцита

Структурный тип NiAs. Арсенид никеля (минерал никелин) кристаллизуется в гексагональной сингонии. Структура NiAs (рис.41) может быть описана следующим образом: полная гексагональная ячейка сложена из двух коротких гексагональных призм, поставленных друг на друга; атомы никеля занимают все вершины и центры оснований этих двух призм. Атомы мышьяка располагаются внутри этих призм, по три атома As в каждой на высоте $1/4 c$ и $3/4 c$ (повернутые вокруг оси c на 60° друг относительно друга). В примитивной элементарной

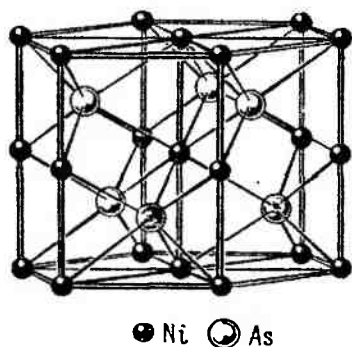


Рис.41. Структура NiAs

ячейке (составляющей треть полной гексагональной) содержится два атома Ni и два атома As ($Z = 2$). Федоровская группа структуры NiAs – $P6_3/mmc$.

Две ПСТ, по которым располагаются Ni и As в структуре, не являются эквивалентными: в отличие от ранее рассмотренных структур мы в структуре NiAs не можем заменить атомы Ni на атомы As и наоборот. Координационные числа и для Ni и для As равны 6, но координационные многогранники для них различны: для атома никеля это октаэдр (немного искаженный), для атома мышьяка – тригональная призма.

2.3. Простейшие структурные типы соединений AX_2 (и A_2X)

Структурный тип флюорита. В структуре флюорита CaF_2 атомы кальция расположены по узлам гранецентрированной кубической решетки, атомы фтора занимают центры всех восьми октантов ячейки (рис.42). Координационное число для атомов кальция – 8, координационный многогранник – куб; для атомов фтора координационное число 4, координационный многогранник – тетраэдр. Координационные числа для CaF_2 можно сокращенно записать (8,4). Федоровская группа для флюорита $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$.

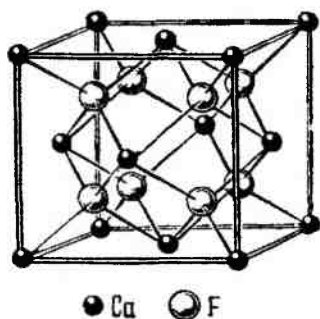


Рис.42. Структура флюорита

В структуре флюорита и многих других веществ, кристаллизующихся в этом структурном типе, катионы (электроположительные атомы) занимают ПСТ с кратностью 4, а анионы (электроотрицательные атомы) – ПСТ с кратностью 8. Но существуют и многие химические соединения, кристаллы которых имеют аналогичную структуру, в которой, однако, катионы и анионы занимают противоположные позиции (катионы занимают ПСТ с кратностью 8, а анионы – с кратностью 4). В этом случае подобный структурный тип иногда называют антифлюоритовым (примером могут служить структуры оксидов щелочных металлов).

Структурный тип рутила. Рутил – одна из модификаций оксида титана TiO_2 , кристаллизующаяся в тетрагональной сингонии. В структуре рутила (рис.43) атомы титана расположены по вершинам и в центре тетрагональной элементарной ячейки. Половина атомов кислорода расположена по одной из диагоналей основания (базиса) элементарной ячейки, вторая половина – по перекрещивающейся с ней диагонали, лежащей в плоскости, параллельной базису и проходящей через центр ячейки. Примитивная (но, конечно, не объемноцентрированная, как могло бы показаться на первый взгляд по расположению атомов титана) элементарная ячейка содержит два атома Ti и четыре атома O ($Z = 2$). Федоровская группа $P4_2/mnm$. Координационные числа для титана – 6, для кислорода – 3; координационный многогранник, соответственно, октаэдр и треугольник. Координационный многогранник для титана не является абсолютно правильным октаэдром: он немного

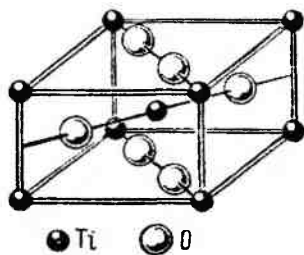


Рис.43. Структура рутила

искажен; в частности, из шести межатомных расстояний Ti-O в таком октаэдре два расстояния оказываются немного (приблизительно на 2 %) больше четырех остальных.

К структурному типу рутила принадлежат структуры ряда оксидов четырехвалентных элементов (в частности, минерал касситерит SnO_2) и фторидов двухвалентных элементов.

Структурный тип рутила отличается от большинства рассмотренных выше структурных типов важной особенностью. В таких структурных типах, как NaCl, CsCl, NiAs, CaF_2 и многих других, для определения точного положения всех атомов достаточно знания структурного типа и параметров элементарной ячейки. Все атомы в таких структурах располагаются по ПСТ с нулевой степенью свободы; например, в структуре NiAs атомы Ni имеют координаты 000 и $00\frac{1}{2}$; атомы As —

$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$. Подобные структуры называются *структурами без параметров*.

В структуре рутила атомы Ti имеют координаты 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, а атомы O занимают места ПСТ с координатами $xx0$; $\bar{x}\bar{x}0$; $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}$. В данном случае для структурного типа рутила значение параметра x (измеряемого в долях ребра элементарной ячейки) не является фиксированным и для разных веществ, кристаллизующихся в этом структурном типе, может быть различным. Для рутила значение параметра x равно 0,305. Таким образом, для точного знания положения атомов в данном случае требуется определение не только структурного типа и констант ячейки, но также и параметра x . Подобные структуры называются *структурами с параметрами*.

В структуре рутила атомы титана занимают ПСТ с нулевой степенью свободы, а атомы кислорода — ПСТ со степенью свободы, равной единице. Соответственно эта структура является структурой с одним параметром. В более сложных структурах атомы различных элементов могут занимать разные ПСТ с одной, двумя или тремя степенями свободы. Такие структуры могут характеризоваться большим числом параметров (многопараметрические структуры).

Для какого-либо структурного типа значения параметров не являются произвольными, но заключены в известных, часто весьма ограниченных пределах. Действительно, со значениями параметров связаны значения межатомных расстояний в структуре, которые не могут быть меньше некоторого значения, определенного для каждого двух конкретных атомов или ионов. Условия энергетической устойчивости структуры могут наложить дополнительные ограничения на возможные значения параметров. Например, для веществ, кристаллизующихся в структурном типе рутила, параметр x колеблется от 0,300 до 0,307.

Структурный тип CO_2 . В структуре кристаллической CO_2 атомы углерода расположены по узлам кубической гранецентрированной ячейки (рис.44). Пары атомов кислорода находятся по концам небольших отрезков, образуя как бы гантели, в серединах которых расположены атомы углерода. Координационное число углерода — 2, кисло-

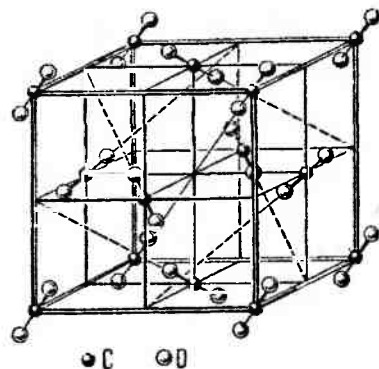


Рис.44. Структура CO_2

рода – 1; межатомное расстояние С-О равно 1,06 Å. В результате в структуре выделяются относительно обособленные линейные нейтральные группировки – молекулы CO_2 . Подобные структуры, в которых можно выделить отдельные молекулы, называются *молекулярными структурами*.

Молекулярными структурами характеризуется огромное большинство изученных кристаллов органических соединений. Наоборот, среди кристаллов неорганических соединений, в том числе минералов, молекулярные структуры встречаются весьма редко.

Линейные молекулы CO_2 в структуре ориентированы по направлениям четырех непересекающихся между собой тройных осей кубической ячейки. Эти направления можно представить, если разбить ячейку на восемь октантов (малых кубов) и в каждом из них провести пространственную диагональ так, чтобы эти диагонали (и их продолжения) нигде не пересекались друг с другом.

Пространственная группа для структуры CO_2 – $Pa\bar{3}$, $Z = 4$. Атомы углерода занимают ПСТ с координатами 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Атомы кислорода располагаются по позициям ПСТ с координатами: xxx ; $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-x$, $\bar{x}$; $\bar{x}$, $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-x$, $\bar{x}$, $\frac{1}{2}+x$, $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+x$, x ; x , $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}+x$, x , $\frac{1}{2}-x$. Таким образом, структура CO_2 – это структура с одним параметром. Для CO_2 значение параметра $x = 0,11$.

Структурный тип пирита. Структура пирита – кубической модификации FeS_2 – по своей симметрии совершенно аналогична структуре CO_2 . Она имеет ту же пространственную группу $Pa\bar{3}$, а атомы Fe и S в структуре пирита расположены по тем же типам ПСТ, что и атомы С и О в структуре CO_2 . Однако значение параметра x для структуры пирита равно 0,39. Это приводит к существенным отличиям структуры пирита от структуры CO_2 по координациям атомов и общему характеру всей структуры. В структуре пирита (рис.45) атомы серы попарно сближены, образуя тесные группы – "гантели" S_2 (межатомные расстояния S-S в этих группах равны 2,17 Å). Центры тяжести этих групп S_2 образуют такую же гранецентрированную кубическую решетку, как и атомы Fe, но сдвинутую относительно последней на величину $a/2$. Таким образом, взаимное расположение атомов Fe и групп S_2 (рассматриваемых как самостоятельные структурные единицы) совершенно аналогично расположению атомов Na и Cl в структуре NaCl. Гантели S_2 своей осью ориентированы вдоль непересекающихся тройных осей элементарной ячейки, т.е. так же, как линейные молекулы в структуре CO_2 . Атомы железа имеют координационное число 6 (межатомное расстояние Fe-S равно 2,26 Å, координационный многогранник – октаэдр).

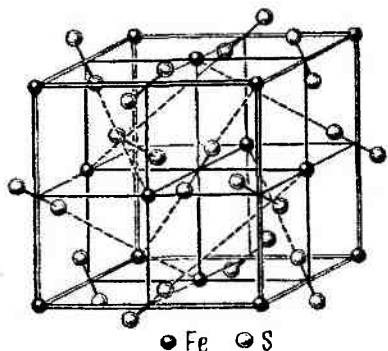


Рис.45. Структура пирита

Координационное число отдельного атома серы относительно атомов железа равно 3, координационный многогранник – треугольник (точнее, уплощенная тригональная пирамида); следует помнить, однако, что кроме трех атомов железа к каждому атому серы еще ближе находится соседний атом серы. Различие координационных чисел атомов и координационных многогранников недвусмысленно.

ленно говорит о принадлежности структур пирита и CO_2 к различным структурным типам.

В кристаллах химических соединений с общей формулой AX_2 , в которых атомы размещаются по позициям ПСТ такого же типа, как в структурах CO_2 и пирита, структурный тип определяется значением параметра x структуры. Если $x < 0,25$, то структура принадлежит к типу CO_2 , если же $x > 0,25$, то к структурному типу пирита. При $x = 0,25$ атомы X оказываются в позициях с нулевой степенью свободы; симметрия структуры повышается от $Ra\bar{3}$ до $Fm\bar{3}m$, и мы приходим к структурному типу флюорита. В рассмотренном ранее структурном типе флюорита (см. рис.42) координационное число атомов А равно 8, а атомы X расположены на тройных осях симметрии, как и в структурах CO_2 и пирита. Уменьшение параметра x соответствует перемещению атомов вдоль тройных осей по направлению к атомам А с образованием молекулярных группировок AX_2 . Наоборот, увеличение параметра x отвечает перемещению атомов X вдоль тех же осей в противоположном направлении – атомы X отдаляются от атомов А и сближаются между собой, образуя двухатомные группы X_2 . Вместе с тем значение параметра x не может быть ни слишком малым (оно ограничено снизу возможными значениями межатомных расстояний А-Х), ни слишком большим (сверху его ограничивает возможное значение межатомных расстояний Х-Х). Например, для веществ, кристаллизующихся в структурном типе пирита, $x = 0,38 \div 0,40$.

2.4. Взаимосвязь между координационными числами различных атомов в кристаллической структуре

Между координационными числами атомов различных химических элементов в кристалле химического соединения существует простая зависимость. Для бинарного соединения с формулой A_aX_x координационные числа атомов А и Х удовлетворяют простому соотношению

$$aK_A = xK_X, \quad (1)$$

в котором K_A и K_X – координационные числа атомов А (относительно атомов Х) и атомов Х (относительно атомов А) в структуре.

Примерами могут служить структуры флюорита CaF_2 ($a = 1$, $x = 2$, $K_{\text{Ca}} = 8$, $K_{\text{F}} = 4$) или корунда Al_2O_3 ($a = 2$, $x = 3$, $K_{\text{Al}} = 6$, $K_{\text{O}} = 4$).

Подобные зависимости сохраняются и для более сложных по составу соединений. Так, для тройных соединений с формулой $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_x$, в которых электроположительные атомы А и В координируются электроотрицательными атомами Х, справедливо соотношение

$$aK_A + bK_B = xK_X. \quad (2)$$

Примером может служить структура перовскита CaTiO_3 . В структуре перовскита (несколько идеализированной²⁶) атомы Тi располагаются по вершинам кубической

²⁶ В самом CaTiO_3 форма элементарной ячейки немного искажена и ее симметрия понижается до ромбической, что практически не сказывается на характере координации атомов. К структурному типу перовскита принадлежит большое число химических соединений (формула ABX_3), часть из которых имеет идеальную кубическую элементарную ячейку, а другая часть в той или иной мере искаженную.

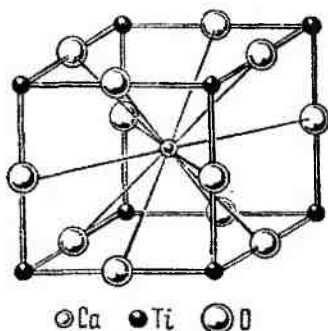


Рис.46. Структура перовскита

элементарной ячейки, атомы Ca – в центре ячейки, атомы O – на серединах всех ребер ячейки (рис.46)²⁷.

Координационное число Ti – 6, Ca – 12. Отсюда по соотношению (2) координационное число кислорода будет равно $(1 \cdot 6 + 1 \cdot 12) : 3 = 6$ или $(2\text{Ti} + 4\text{Ca})$.

В вышеприведенных примерах атомы каждого из элементов занимали в структуре одну определенную позицию (одну ПСТ). Несколько более сложными могут быть соотношения в случае, если атомы одного элемента занимают в структуре различные ПСТ, отличающиеся по своей координации. Так, например, в котунните PbCl_2 свинец имеет координационное число 9, откуда по соотношению (1) можно заключить, что координационное число Cl должно быть равно 4,5, т.е. дробному числу. Такое значение получилось потому, что в структуре котуннита хлор занимает две различные позиции, одна из которых характеризуется координационным числом 4, а другая – 5. В подобных случаях иногда говорят, что хлор в структуре котуннита имеет среднее координационное число 4,5.

Сложности могут возникать и в тех случаях, когда в ближайшем окружении атома какого-либо элемента оказываются кроме атомов других элементов атомы того же самого элемента. Например, в структуре пирита координационное число серы относительно железа равно 3 (см. выше) и соотношение (1) выполняется: $a = 1$, $x = 2$, $K_{\text{Fe}} = 6$, $K_{\text{S}} = 3$. Но от атома серы на расстоянии, еще меньшем, нежели расстояние Fe-S, располагается второй атом серы; если включить его в координацию, координационное число серы станет равно 4 ($1\text{S} + 3\text{Fe}$) и соотношение (1) выполняться уже не будет.

В рассмотренной только что структуре перовскита с каждым атомом кислорода соседствуют два атома Ti на расстоянии $a/2$ и четыре атома Ca на большем расстоянии ($a\sqrt{2}/2$). Но на точно таком же расстоянии от атома кислорода, как атомы Ca, расположены еще восемь атомов кислорода. Если включить их в координационную сферу, координационное число кислорода в структуре перовскита получается $2 + 4 + 8 = 14$.

Из сказанного ясно, что задача определения координационного числа и координационного многогранника далеко не всегда имеет такое простое и однозначное решение, как в случае простейших кристаллических структур, разобранных выше. Особенно часто затруднения возникают для относительно низкосимметричных структур с большими координационными числами некоторых атомов. Подробнее мы на этом не будем останавливаться.

²⁷ Иногда в начало координат помещают не атом Ti, а атом Ca. В этом случае в центре ячейки окажется атом Ti, а атомы O расположатся в центрах ее граней, что, конечно, никак не скажется на взаимном расположении атомов в структуре и их координации.

Глава 3

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛА

3.1. Химическая связь в кристаллах. Электроотрицательность

В кристаллической структуре каждый из составляющих ее атомов связан с соседними, окружающими его атомами, находящимися от него на определенных расстояниях. Атом в структуре взаимодействует не только со своими ближайшими соседями, но и с более отдаленными атомами, а в конечном итоге – со всей кристаллической структурой в целом. Образование кристаллической структуры есть результат коллективного взаимодействия большого числа атомов.

Силы, объединяющие атомы в кристаллическую структуру и удерживающие их в определенных положениях, – это силы химической связи в кристаллах. Характером действия этих сил объясняются многие особенности структуры различных кристаллов. Природа химической связи в целом едина: она имеет в своей основе электростатическое (кулоновское) взаимодействие положительно заряженных атомных ядер и отрицательно заряженных электронов. Однако формы проявления этого взаимодействия могут быть различными, в связи с чем различают несколько типов химической связи. Главные типы химической связи: ионная (гетерополярная), ковалентная (гомеополярная), металлическая и остаточная (ван-дер-ваальсова) связь. Кроме того, выделяют еще особый тип связи – так называемую водородную связь.

Первые три типа связи – ионная, ковалентная и металлическая являются более прочными ("сильные связи"). Все они обусловлены взаимодействием внешних (валентных) электронов сблизившихся атомов и образованием некоторого общего электронного состояния возникшей системы (кристалла). В каждом из типов характер распределения валентных электронов отличается своими особенностями.

Ионная (гетерополярная) связь возникает в результате перераспределения электронов между различными по свойствам атомами с образованием положительно заряженных катионов и отрицательно заряженных анионов, связанных электростатическими силами. Ионный тип химической связи характерен для взаимодействия атомов различных химических элементов, из которых один легко отдает свои внешние электроны, а другой, наоборот, легко их присоединяет с образованием и в том, и в другом случае устойчивой внешней электронной оболочки. Типичными примерами кристаллов с ионной связью являются кристаллы галогенидов щелочных металлов.

Ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая, т.е. в кристалле с ионной связью каждый ион равномерно окружает себя по возможности большим числом ионов противоположного знака с образованием плотных упаковок частиц, составляющих кристалл.

Ковалентная (гомеополярная) связь возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. В случае ковалентной связи обобществленные внешние электроны связываемых атомов сосредоточиваются на фиксированных в пространстве валентных орбиталях, так что каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию внешней оболочки. При этом взаимная ориентация связей оказывается вполне определенной, обеспечивающей максимальное перекрывание валентных орбиталей связываемых атомов. Таким образом, в отличие от ионной связи ковалентная связь является направленной и насыщаемой, поскольку каждый атом имеет ограниченное число электронов, осуществляющих ковалентную

связь. Для кристаллических структур с ковалентной связью между атомами характерны малые координационные числа (обычно не более 4).

Металлическая связь обусловлена взаимодействием положительно заряженных атомных остовов и обобществленных внешних электронов, распределенных по всему пространству между атомами и образующих своего рода "электронный газ". Металлическая связь, подобно ионной, является ненаправленной и ненасыщаемой. Для кристаллов с металлической связью характерны большие координационные числа и плотные укладки атомов, слагающих кристаллическую структуру.

Ван-дер-ваальсова (остаточная) связь значительно менее прочная, нежели предыдущие типы химической связи; ее называют еще слабой связью. Наличием ван-дер-ваальсовых связей объясняется образование кристаллов, сложенных нейтральными атомами элементов группы инертных газов, а также кристаллов, состоящих из нейтральных молекул (в частности, кристаллов большинства органических соединений). Возникновение ван-дер-ваальсовых связей обусловлено диполь-дипольным взаимодействием между нейтральными в целом частицами (атомами, молекулами). Основную роль при этом обычно играет так называемый дисперсионный эффект, возникающий из-за появления в атомах мгновенных диполей, наводимых движущимися электронами соседних атомов. Ван-дер-ваальсовы связи также являются ненаправленными. Для кристаллов с ван-дер-ваальсовыми связями типичны плотные укладки атомов (в кристаллах элементов группы инертных газов) или молекул (в кристаллах органических соединений).

Водородная связь занимает несколько особое положение. В отличие от других ионов ион водорода H^+ представляет собой "голый" протон, который способен внедряться в электронные оболочки других атомов и ионов. Благодаря этому протон может одновременно притягиваться к двум атомам, легко присоединяющим электроны (это могут быть атомы O, F, Cl, N), образуя с одним из них ковалентную связь, а с другим — специфическую водородную связь, имеющую в значительной степени ионный характер. По своей прочности водородная связь занимает промежуточное положение между ковалентной связью и слабой (ван-дер-ваальсовой) связью.

Рассмотренные главные типы химической связи в чистом виде проявляются редко. Единство природы сил химической связи обуславливает возможность переходов между всеми предельными случаями и широкое распространение связей промежуточного типа. Так, весьма обычными являются связи, имеющие промежуточный характер между ионными и ковалентными. Даже в таких кристаллах, как кристаллы галогенидов щелочных металлов, связь не является чисто ионной, в ней присутствует в небольшой степени и ковалентная составляющая. С другой стороны, ковалентная связь будет вполне симметричной только в случае взаимодействия двух одинаковых атомов; если взаимодействуют различные атомы, то распределение валентных электронов будет несимметричным, сдвинутым в сторону одного из атомов, что можно интерпретировать, как наличие ионной составляющей связи. Для оценки отклонения от предельных случаев используют понятие о степени ионности связи, которая может меняться от нуля для чисто ковалентной связи до единицы для чисто ионной (или от 0 до 100 %).

Для количественной оценки степени ионности связи обычно используется понятие электроотрицательности. Под электроотрицательностью понимают относительную способность атома к притяжению валентных электронов. Различными авторами предложены различные шкалы электроотрицательностей. Наиболее употребительна система электроотрицательностей Л.Полинга (табл.2). Значения

Электроотрицательности некоторых химических элементов

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	Na	0,9	Ca	1,1	Sn	1,8
Li	1,0	Mg	1,2	Sc	1,3	Te	2,3
Be	1,6	Al	1,6	Cr	1,6	I	2,6
B	2,0	Si	1,9	Fe	1,8	Cs	0,7
C	2,6	P	2,2	Zn	1,6	Ba	0,9
N	3,0	S	2,6	Br	3,0	Au	2,3
O	3,1	Cl	3,2	Rb	0,8		
F	4,0	K	0,8	Sr	1,0		

Примечание. ЭО – электроотрицательность по Полингу.

электроотрицательностей в ней выражены в условных единицах, рассчитанных из термохимических данных по энергиям диссоциаций соединений.

При соединении двух атомов электроны сдвигаются к тому из них, у которого электроотрицательность больше. Разность электроотрицательностей соединяющихся атомов приблизительно характеризует долю ионной составляющей связи. Согласно Полингу, при разности электроотрицательностей атомов, близкой к трем, связь почти полностью ионная; наоборот, если разность электроотрицательностей атомов меньше единицы, степень ионности не превышает 0,2. По данным разных авторов, степень ионности некоторых кристаллов следующая: NaCl 0,94-0,96; KF 0,96-0,99; MgO 0,79-0,88; ZnS 0,58-0,62.

Характеристикой, описывающей степень ионности связи, служит также эффективный заряд иона в кристалле. Эффективный заряд иона может быть определен (с некоторой долей условности) на основе экспериментальных рентгенографических данных по распределению электронной плотности в кристалле, а также и другими физическими методами. По этим данным, например, эффективные заряды Na и Cl в кристалле NaCl составляют около 0,8 заряда электрона. Ион кислорода в оксидах и силикатах имеет эффективный отрицательный заряд 0,9-1,1. Эффективные заряды атомов кремния и кислорода в кварце составляют соответственно +1,22 и -0,61.

Следовательно, употребляемые в химических формулах и уравнениях написания вида O^{2-} , Al^{3+} , Si^{4+} следует понимать, как указывающие на формальное значение валентности, но не на действительное значение заряда соответствующего атома, которое всегда меньше и не выражается, как правило, целым числом. Никаких "ионов" Ti^{4+} , S^{6+} и т.п. не существует.

3.2. Структурные единицы кристалла. Геометрический мотив структуры

Всякая кристаллическая структура построена из атомов (либо нейтральных, либо несущих заряд, т.е. ионов), которые являются, таким образом, первичными структурными единицами кристалла. Вместе с тем во многих случаях в структуре кристалла возникают некоторые устойчивые группировки атомов, более прочно связанных между собой. Примерами таких группировок могут служить молекулы в кристаллах органических соединений или же анионные радикалы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

и т.п. в солях кислородных кислот. Подобные группировки естественно и удобно рассматривать как самостоятельные более крупные, по сравнению с отдельными атомами, структурные единицы кристалла. Такие структурные единицы появляются в тех случаях, когда между атомами в кристалле действуют химические связи различного типа.

Вообще по отношению к действующим в кристалле химическим связям структуры кристаллов можно подразделить на два рода: гомодесмические и гетеродесмические. В *гомодесмических* (или *изодесмических*) структурах связи между всеми атомами принадлежат к одному и тому же типу. Примерами гомодесмических структур могут служить структуры металлов (металлическая связь), NaCl (ионная связь), алмаза (ковалентная связь). В *гетеродесмических* (или *анизодесмических*) структурах одновременно существуют несколько типов химической связи. Примерами гетеродесмических структур могут служить структуры кристаллической углекислоты CO₂ (ковалентная связь между С и О внутри молекулы и остаточная связь между молекулами) или кальцита CaCO₃ (ковалентная связь внутри радикала CO₃²⁻ и существенно ионная связь этого радикала с ионами Ca²⁺).

Таким образом, можно сказать, что образование устойчивых атомных группировок свойственно гетеродесмическим структурам. В приведенных выше примерах эти атомные группировки (структурные единицы) имели конечные размеры (молекулы CO₂, радикалы CO₃²⁻). Но это совсем не обязательно; структурные единицы кристалла могут иметь и бесконечные размеры в одном, двух или даже в трех измерениях. По признаку отсутствия или наличия атомных группировок и по протяженности в пространстве таких группировок выделяют пять типов структур, или *геометрических мотивов* структуры: координационный, островной, цепочечный, слоистый и каркасный. Координационные структуры являются гомодесмическими; островные, цепочечные и слоистые относятся к гетеродесмическим. Среди структур каркасного типа могут быть и гомодесмические, и гетеродесмические.

В *координационных структурах* атомы равномерно распределены в пространстве по всем трем измерениям. Межатомные расстояния между соседними атомами при этом оказываются одинаковыми или почти одинаковыми – атомы не образуют каких-либо более тесных группировок, конечных или бесконечных. Взяв (как предложил Г.Б.Бокий) мысленно циркулем расстояние между двумя ближайшими атомами в структуре и последовательно переставляя ножки циркуля с одного атома на другой, мы сможем, не меняя раствора циркуля, обойти все атомы в структуре. Типичными примерами координационных структур могут служить структуры Cu, α-Fe, алмаза, NaCl, CaF₂.

Островные структуры содержат атомные группировки конечных размеров. Межатомные расстояния внутри одной такой группировки существенно меньше, нежели расстояния между атомами, принадлежащими к различным группировкам, поэтому, взяв мысленно циркулем кратчайшее расстояние между атомами и переставляя ножки циркуля от атома к атому, мы не выйдем за пределы одной атомной группировки. Такие атомные группировки могут быть в целом нейтральными (валентно-насыщенными) – тогда мы будем иметь молекулярные структуры, к которым относится большинство структур органических соединений, а также такие структуры, как структуры кристаллических CO₂, Cl₂ и т.п. Среди минералов молекулярные структуры встречаются редко (сера, аурипигмент и немногие другие).

Наряду с электронейтральными атомными группировками существуют островные атомные группировки, несущие электрический заряд и связанные с дру-

гими структурными единицами кристалла существенно ионной связью. Типичные примеры – кристаллы солей кислородных кислот, содержащие островные анионные радикалы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.п.: например, кальцит CaCO_3 или барит BaSO_4 . Многочисленные и разнообразные примеры анионных радикалов островного типа можно встретить среди минералов группы силикатов.

В *цепочечных структурах* присутствуют атомные группировки, бесконечные в одном направлении: цепи или ленты. Такие бесконечные группировки также могут быть либо нейтральными, либо нести на себе тот или иной заряд. В первом случае валентно-насыщенные цепочки с ковалентной связью внутри цепи связаны между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Примером может служить структура селена, в которой селен образует зигзагообразные цепи атомов с межатомными расстояниями Se-Se внутри цепи, равными 2,32 Å, и кратчайшими расстояниями между атомами Se из разных цепочек, равными 3,46 Å.

Примером второго случая – валентно-ненасыщенных цепочек – могут служить силикаты цепочечной структуры: пироксены и амфиболы. В таких силикатах бесконечные в одном измерении структурные единицы – цепочечные кремнекислородные анионные радикалы – связаны существенно ионной связью со скрепляющими их катионами металлов (магния, железа, кальция и других).

Слоистые структуры характеризуются атомными группировками, образующими слои, бесконечные в двух измерениях. Типичной слоистой структурой с нейтральными слоями является уже известная нам структура графита. Примером слоистых структур с валентно-ненасыщенными слоями могут служить структуры слюд, в которых слоистые кремнекислородные анионные радикалы связаны существенно ионной связью с катионами щелочных металлов.

В *каркасных структурах* атомные группировки образуют трехмерную пространственную ажурную конструкцию (каркас), содержащую более или менее крупные пустоты. Такой каркас может быть либо нейтральным, либо нести заряд, который компенсируется зарядами ионов противоположного знака, размещающихся в пустотах каркаса. Примером структур с валентно-нейтральным каркасом служат структуры различных модификаций кремнезема (кварца, кристобалита, тридимита), в которых кремнекислородные тетраэдры SiO_4^{4-} , соединенные своими вершинами, образуют ажурный пространственный каркас. Примером структур с каркасом, несущим заряд, могут служить структуры полевых шпатов, например санидина $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, в которой отрицательный заряд аниона $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ компенсируется располагающимися в пустотах каркаса катионами K^+ . Другим примером каркасной структуры с валентно-ненасыщенным каркасом может служить описанная ранее структура перовскита CaTiO_3 .

Отметим, что каркасные структуры с нейтральным каркасом относятся к гомодесмическим структурам и в этом отношении подобны координационным. Также, как в координационных структурах, в каркасных структурах с нейтральным каркасом межатомные расстояния между соседними атомами одинаковы или близки между собой. Однако, в отличие от координационных структур, в каркасных структурах распределение атомов в пространстве неравномерное. В каркасных структурах можно выделить атомные группировки, чаще всего в форме тетраэдров или октаэдров, соединенных между собой своими вершинами. Атомы, находящиеся в вершинах тетраэдров или октаэдров, объединенных в каркас, имеют координационное число 2, не встречающееся в координационных структурах. Каркасные структуры с каркасами, несущими заряд, относятся к гетеродесмическим.

Следует сказать, что между перечисленными пятью типами структур, выделяемых по геометрическому мотиву, не всегда можно провести резкие границы.

Существуют структуры промежуточного типа с не очень четко выраженными атомными группировками, а также структуры, объединяющие в себе признаки группировок с различными геометрическими мотивами.

3.3. Системы кристаллохимических радиусов

Результаты рентгеноструктурных исследований кристаллов показывают, что расстояния между двумя атомами (А и В) определенных химических элементов при данном типе связи между ними имеют более или менее постоянные значения в различных кристаллических структурах. Это позволяет в первом приближении приписать атомам в кристалле определенные размеры, т.е. представить их в виде сфер с некоторыми относительно постоянными радиусами. При этом межатомные расстояния А-В оказываются равными сумме радиусов атомов А и В (принцип аддитивности кристаллохимических радиусов). Относительное постоянство таких атомных радиусов находит свое объяснение в том, что пространственное распределение электронов даже во внешних оболочках мало меняется при образовании химической связи. Однако нужно всегда помнить, что приписывать атому или иону в кристалле форму шара с конкретными размерами можно лишь чисто условно. Распределение электронной плотности в кристаллическом пространстве непрерывно, и в кристалле нет каких-либо физических границ, разделяющих электроны, принадлежащие разным атомам, — электроны всех атомов в кристалле образуют единый ансамбль. Любая система кристаллохимических атомных или ионных радиусов — это система не реальных, а эффективных радиусов.

Вместе с тем эффективные атомные и ионные радиусы позволяют обобщить громадный экспериментальный материал по межатомным расстояниям и широко и успешно используются при решении самых разнообразных вопросов кристаллохимии.

Для кристаллов с различными типами химической связи системы эффективных радиусов должны быть различны. Проще всего задача определения эффективных радиусов атомов решается для металлов в свободном состоянии ("металлические радиусы"). Для этого достаточно разделить пополам расстояние между двумя ближайшими атомами в структуре металла. Так, например, для металлов, имеющих кубическую гранецентрированную решетку, например для меди, кратчайшее межатомное расстояние равно $a\sqrt{2}/2$ и, следовательно, "металлический" атомный радиус будет равен $a\sqrt{2}/4$. Так, для меди "металлический" радиус $r_{\text{Cu}} = 3,615\sqrt{2}/4 = 1,28 \text{ \AA}$. Сходным путем можно определить атомные радиусы и для металлов с другими структурами. Подобные расчеты были проведены В.Л.Брэггом, которым уже в 1920 г. была предложена система атомных радиусов для многих химических элементов.

Сложнее обстоит дело в случае ионной связи. В кристалле с ионной связью нельзя просто поделить межатомное расстояние катион-анион пополам, поскольку очевидно, что радиусы катиона и аниона будут в общем случае различны. Принцип аддитивности эффективных ионных радиусов позволяет, однако, рассчитывать ионные радиусы для различных элементов, исходя из межатомных расстояний в кристаллах, содержащих эти элементы, если удастся тем или иным способом определить ионные радиусы для немногих (одного-двух) "опорных" ионов. Действительно, зная ионный радиус, например, некоторого аниона X, мы можем, исходя из межатомных расстояний в ионных структурах соединений AX, BX, CX...

просто по разности рассчитать ионные радиусы катионов А, В, С.... Получив ионные радиусы катионов, мы можем, далее, таким же простым способом рассчитать ионные радиусы различных других анионов, с которыми эти катионы образуют химические соединения, и, таким образом, составить всю систему ионных радиусов.

Для определения значений исходных "опорных" ионных радиусов применялись различные способы. Первый из них, основанный на геометрических соображениях, был предложен А.Ланде (1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами последние начинают касаться друг друга, а катионы целиком размещаются в пустотах между анионами. Это подтверждается, например, следующими значениями межатомных расстояний катион-анион в оксидах и сульфидах Mg и Mn, кристаллизующихся в структурном типе NaCl, Å: MgO 2,10, MnO 2,22, MgS 2,60, MnS 2,61. Заметная разность (0,12 Å) межатомных расстояний в MgO и MnO определенно говорит о больших размерах иона Mn^{2+} по сравнению с ионом Mg^{2+} . Наоборот, очень малая (0,01 Å) разность для MgS и MnS указывает на то, что в этих сульфидах (прежде всего, в MgS) ионы S^{2-} соприкасаются друг с другом. Отсюда легко вычисляется радиус иона S^{2-} , равный $2,60 \sqrt{2} / 2 = 1,84$ Å. Этого значения достаточно для дальнейшего вывода системы ионных радиусов.

Другим способом воспользовался В.М.Гольдшмидт при составлении своей системы ионных радиусов (1926). В качестве опорных он использовал значения ионных радиусов O^{2-} (1,32 Å) и F^{-} (1,33 Å), полученные Вазашерна на основе данных по молекулярной рефракции растворов, содержащих эти ионы. В системе Гольдшмидта радиус иона S^{2-} составляет 1,74 Å.

Еще один независимый способ был предложен Л.Полингом (1927) на основе теоретически рассчитанных им отношений эффективных зарядов ядер атомов в нескольких опорных ионных структурах. В системе Полинга ионный радиус O^{2-} равен 1,40 Å. Позднее Н.В.Белов и Г.Б.Бокий предложили систему ионных радиусов, в которой ионный радиус O^{2-} равен 1,36 Å (среднее между данными В.М.Гольдшмидта и Л.Полинга). В настоящее время наиболее обоснованной считается система эффективных ионных радиусов Р.Шеннона и Ч.Прюитта (1970). В системе Шеннона и Прюитта учитывается зависимость ионных радиусов от координационного числа; в прежних системах (рассчитанных для координационного числа 6) для учета такой зависимости требовалось вводить дополнительные поправки. Ионные радиусы для многих химических элементов приведены в табл.3.

Можно видеть, что в таблице даны значения эффективных радиусов для таких "ионов", как P^{5+} , S^{6+} , Os^{8+} и т.д., т.е. для ионов с большим зарядом. Между тем, как уже указывалось, подобные ионы реально не существуют. Дело в том, что правило аддитивности эффективных ионных радиусов достаточно хорошо выдерживается и для межатомных расстояний в структурах соединений с существенно ковалентной связью. Для таких соединений верхний индекс при символе элемента указывает только на формальную валентность атома, но не на реальный заряд.

Современная техника рентгеноструктурных исследований позволяет с большой точностью определить реальное распределение электронной плотности в кристалле и подойти таким образом к нахождению значений ионных радиусов экспериментальным путем. На рис.47 представлено распределение электронной плотности в сечении кристалла NaCl, проходящем через центры атомов Na и Cl. За ионные радиусы естественно принять расстояния от центров атомов (пиков электронной плотности) до точки минимума электронной плотности на прямой, соединяющей эти центры. Полученные таким путем значения ионных радиусов называют "физическими" или "кристаллическими" ионными радиусами. Значения физических радиусов для ионов Na^{+} и Cl^{-} равны соответственно 1,16 и 1,67 Å.

Таблица 3

Эффективные ионные радиусы

Ион	КЧ	$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	Ион	КЧ	$r_{\text{и}}, \text{\AA}$
Ag ⁺	4	1,00	Cu ⁺	4	0,60	N ³⁻	4	1,48	Se ⁴⁺	6	0,50
	6	1,15		6	0,77	Na ⁺	6	1,02	Si ⁴⁺	4	0,26
Al ³⁺	4	0,39	Cu ²⁺	4	0,57	Nb ⁵⁺	6	0,64		6	0,40
	6	0,53		6	0,73	Ni ²⁺	6	0,69	Sn ⁴⁺	6	0,69
As ³⁺	6	0,58	F ⁻	4	1,31	O ²⁻	4	1,38	Sr ²⁺	6	1,18
As ⁵⁺	6	0,46		6	1,33		6	1,40	Ta ⁵⁺	6	0,64
Au ⁺	6	1,37	Fe ²⁺	6	0,78	OH ⁻	6	1,37	Te ²⁻	6	2,21
Au ³⁺	6	0,85	Fe ³⁺	6	0,65	Os ⁴⁺	6	0,63	Te ⁴⁺	6	0,97
B ³⁺	4	0,11	Ga ³⁺	6	0,62	Os ⁸⁺	4	0,39	Th ⁴⁺	6	0,97
	6	0,27	Ge ⁴⁺	4	0,39	P ³⁺	6	0,45		8	1,05
Ba ²⁺	6	1,35		6	0,53	P ⁵⁺	4	0,17	Ti ⁴⁺	6	0,61
	8	1,42	H ⁻	-	1,36		6	0,38	Tl ⁺	6	1,50
Be ²⁺	4	0,27	Hf ⁴⁺	6	0,71	Pb ²⁺	6	1,19		8	1,59
	6	0,45		8	0,83	Pd ²⁺	6	0,86	Tl ³⁺	6	0,89
Bi ³⁺	6	1,03	Hg ⁺	6	1,19	Pt ²⁺	6	0,80	U ⁴⁺	6	0,89
Bi ⁵⁺	6	0,76	Hg ²⁺	6	1,02	Pt ⁴⁺	6	0,63	U ⁶⁺	6	0,73
Br ⁻	6	1,96	I ⁻	6	2,20	Rb ⁺	6	1,52	V ⁵⁺	6	0,54
C ⁴⁺	4	0,15	In ³⁺	6	0,80		8	1,61	W ⁶⁺	6	0,60
Ca ²⁺	6	1,00	Ir ³⁺	6	0,68	Rh ³⁺	6	0,67	Y ³⁺	6	0,90
	8	1,12	K ⁺	6	1,38	Ru ⁴⁺	6	0,62	Yb ³⁺	6	0,87
Cd ²⁺	6	0,95		8	1,51	S ²⁻	6	1,84	Zn ²⁺	4	0,60
Ce ³⁺	6	1,01	La ³⁺	6	1,03						
Ce ⁴⁺	6	0,87	Li ⁺	4	0,59	S ⁴⁺	6	0,37		6	0,74
	8	0,97		6	0,76	S ⁶⁺	4	0,12	Zr ⁴⁺	6	0,72
Cl ⁻	6	1,81	Mg ²⁺	6	0,72		6	0,29		8	0,84
Co ²⁺	6	0,75	Mn ²⁺	6	0,83	Sb ³⁺	6	0,76			
Cr ³⁺	6	0,62	Mn ⁴⁺	6	0,53	Sb ⁵⁺	6	0,60			
Cs ⁺	6	1,67	Mo ⁴⁺	6	0,65	Sc ³⁺	6	0,75			
	8	1,74	Mo ⁶⁺	6	0,59	Se ²⁻	6	1,98			

Примечание. КЧ – координационное число; $r_{\text{и}}$ – эффективный ионный радиус по Шеннону и Приютту.

Из рис. 47 видно, что распределение электронной плотности вокруг ядер Na и Cl заметно отличается от сферического, особенно для более крупного иона Cl⁻. В случае ковалентной связи отклонения настолько велики, что, по существу, уже нельзя говорить о сферической форме атомов, так что термин "ковалентный радиус" нужно понимать еще более условно, нежели термин "ионный радиус". Значения ковалентных радиусов могут быть получены аналогично значениям металлических радиусов, т.е. путем деления пополам межатомных расстояний в кристаллах простых веществ с ковалентной связью. Так, в алмазе межатомные расстояния C-C равны 1,54 Å, так что ковалентный радиус углерода будет равен 0,77 Å. Надо иметь в виду, однако, что на значения межатомных расстояний в случае ковалентной связи оказывает влияние кратность связи, а также характер координации.

Наряду с классическими системами эффективных ионных радиусов и физических радиусов иногда применяют и существенно отличную от них систему атомно-ионных радиусов, или радиусов сильной связи. В системе атомно-ионных радиусов критерием разделения межатомного расстояния на радиусы катиона и аниона служит не точка минимума электронной плотности, а точка максимального перекрывания электронных плотностей соседних атомов. Атомно-ионные радиусы близки по размерам к орбитальным радиусам свободных атомов, т.е. к расстояниям в них от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали. Система атомно-ионных радиусов отличается от системы эффективных ионных радиусов тем, что в ней радиусы катионов превышают радиусы анионов; например, для Na^+ и Cl^- они равны соответственно 1,80 и 1,00 Å (по системе Дж.Слейтера).

Аналогичная система была предложена В.И.Лебедевым (1969). Систему атомно-ионных радиусов не следует противопоставлять обычной "классической" системе ионных радиусов, поскольку две эти системы описывают различные характеристики распределения электронов в кристалле. Поэтому никак нельзя согласиться с мнением В.И.Лебедева о необходимости отказа от "классической" системы эффективных ионных радиусов. Но используя любую систему кристаллохимических радиусов, следует помнить о ее условности, о том, что кристалл не представляет собой простой совокупности шарообразных атомов или ионов.

В дальнейшем, говоря о ионных радиусах, мы всегда будем подразумевать систему эффективных ионных радиусов по Шеннону и Прюитту (табл. 3).

Расстояния между атомами, связанными между собой только остаточной (ван-дер-ваальсовой) связью, определяются так называемыми ван-дер-ваальсовыми радиусами. По своей величине эти радиусы мало отличаются от эффективных ионных радиусов.

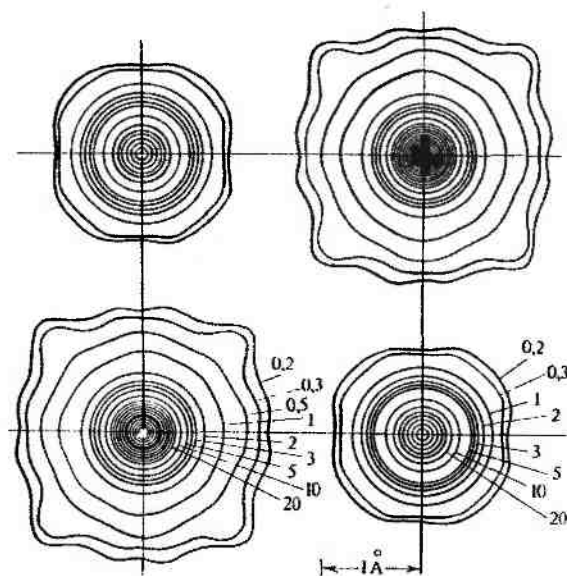


Рис.47. Распределение электронной плотности в сечении кристалла NaCl, проходящем через центры атомов Na и Cl. Цифры соответствуют значениям электронной плотности в $e/\text{Å}^3$ (e – заряд электрона)

3.4. Плотнейшие шаровые упаковки

3.4.1. Типы шаровых упаковок

Если в кристалле между частицами (атомами или ионами) действуют ненаправленные связи (металлическая, ионная, ван-дер-ваальсова), устойчивыми будут структуры, в которых эти частицы располагаются наиболее плотно. В первом приближении мы можем представить атомы или ионы одного сорта в виде одинаковых по размерам шаров. Из этого понятно, какое значение имеет в кристаллохимии теория плотнейших шаровых упаковок.

Среди множества различных плотнейших упаковок одинаковых по размерам шаров в пространстве наибольшее значение имеют две: кубическая и гексаго-



Рис.48. Слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу

нальная. Построить эти упаковки можно следующим образом. Будем исходить из слоя шаров на плоскости, в котором шары наиболее плотно прилегают друг к другу (рис.48). В таком слое каждый шар соприкасается с шестью соседними шарами. Между каждыми тремя соприкасающимися друг с другом шарами образуется промежуток – лунка, по форме напоминающая треугольник. Вокруг каждого шара в слое будет шесть лунок, так что во всем слое лунок вдвое больше, чем шаров²⁸. Наложим теперь на этот слой второй такой же слой шаров. Наиболее плотно он уложится, если центры шаров второго слоя окажутся над лунками первого слоя.

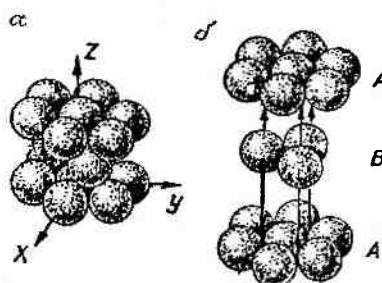


Рис.49. Гексагональная плотнейшая упаковка (а) и ее разделение на слои (б)

Между шарами второго слоя также возникают лунки, как и между шарами первого слоя. Но поскольку в каждом слое лунок вдвое больше, чем шаров, лунки между шарами второго слоя будут уже двух сортов: половина лунок расположится над центрами шаров первого слоя (лунки типа I), а другая половина – над лунками же первого слоя (лунки типа II). При наложении на второй слой шаров третьего слоя оказываются возможными, таким образом, два варианта. В первом варианте шары третьего слоя лягут на лунки типа I второго слоя, т.е. окажутся точно над шарами первого слоя (рис.49). Во втором варианте шары третьего слоя лягут на лунки типа II второго слоя. В этом варианте в первом слое под шарами третьего слоя также будут лунки; только шары следующего, четвертого, слоя окажутся точно над шарами первого слоя (рис.50). И в том, и в другом варианте каждый шар соприкасается с 12 соседними (с 6 в том же горизонтальном слое, с 3 в нижележащем слое и с 3 в вышележащем), но симметрия в расположении шаров будет различной. Первый вариант отвечает гексагональной сингонии, второй вариант – кубической сингонии.

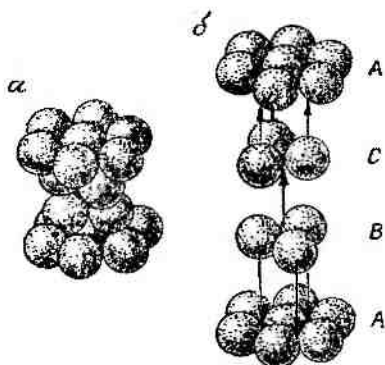


Рис.50. Кубическая плотнейшая упаковка (а) и ее разделение на слои (б)

В гексагональной плотнейшей упаковке симметрия расположения шаров отвечает федоровской группе $R\bar{6}_3/mmc$; все слои плотнейшей упаковки располагаются перпендикулярно главной оси $\bar{6}_3$, т.е. образуют одну систему. В кубической плотнейшей упаковке симметрия расположения шаров отвечает группе $Fm\bar{3}m$: центры шаров размещаются по узлам гранецентрированной кубической ячейки. В этом случае слои плотнейшей упаковки располагаются перпендикулярно тройным осям кубической ячейки, т.е. мы здесь имеем четыре системы таких слоев. Степень заполнения пространства шарами для гексагональной и кубической

плотнейших упаковок одинакова и составляет $\frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0,7405$, или 74,05 %.

В гексагональной плотнейшей упаковке расположение шаров в третьем слое полностью повторяет первый слой. Гексагональная плотнейшая упаковка таким

²⁸ Поскольку каждая лунка "принадлежит" трем шарам, на один шар приходится $6 : 3 = 2$ лунок.

образом является двухслойной. Обозначив первый слой буквой *A*, а второй – буквой *B* и условившись обозначать одинаковыми буквами слои, в которых расположение шаров повторяет друг друга, последовательность слоев в гексагональной плотнейшей упаковке будем обозначать рядом *ABABAB...* (рис.49,б).

Кубическая плотнейшая упаковка трехслойная, в ней четвертый слой повторяет первый. Обозначив третий слой, не повторяющий ни первый, ни второй, буквой *C*, для последовательности слоев кубической плотнейшей упаковки получим ряд *ABCABCABC...* (рис.50,б).

Кроме описанных главных – двухслойной гексагональной и трехслойной кубической – может быть еще бесконечно много различных других плотнейших шаровых упаковок, различающихся последовательностью наложения слоев. Так, четырехслойную упаковку мы получим, если три первых слоя наложим друг на друга по закону кубической упаковки, а четвертый слой наложим так, чтобы он повторял второй, т.е. расположение слоев будет отвечать ряду *ABCBABCB...* Пятислойную упаковку можно получить, наложив слои в соответствии с рядом *ABCABABCSAB...* и т.д. Нетрудно убедиться, что трех букв *A*, *B* и *C* достаточно для обозначения любой последовательности слоев в плотнейшей упаковке. По своей симметрии все плотнейшие упаковки с числом слоев, большим трех, относятся либо к гексагональной, либо к тригональной сингонии, но название "гексагональная плотнейшая упаковка" утвердилось лишь за двухслойной. Многослойные плотнейшие упаковки в структурах кристаллов играют значительно меньшую роль по сравнению с двухслойной гексагональной и трехслойной кубической.

Наряду с обозначением упаковок с помощью рядов букв *A*, *B* и *C* для различия упаковок используют и другие символы. В гексагональной (двухслойной) упаковке каждый слой расположен между двумя одинаковыми слоями (соответственно, в ряду *ABABAB...* каждая буква находится между двумя одинаковыми буквами). Такой "гексагональный" слой обозначают буквой *g*, а последовательность слоев будет отображаться рядом *ggg...* В кубической упаковке каждый слой располагается между двумя разными слоями (соответственно, в ряду *ABCABCABC...* каждая буква находится между двумя разными буквами). Такой "кубический" слой обозначается буквой *k*, и последовательность слоев отобразится рядом *kkkkk...* В многослойных упаковках "гексагональные" и "кубические" слои могут чередоваться в различной последовательности. Так, четырехслойной упаковке *ABCBABCB...* будет соответствовать ряд *gkzgkzgk...*; пятислойной *ABCABABCSAB...* – ряд *gkkkggkkkgg...* и т.д.

3.4.2. Пустоты в шаровых упаковках

Между шарами в плотнейших упаковках имеются участки свободного пространства – пустоты, которые бывают двух родов. Одни из них окружены четырьмя соприкасающимися между собой шарами. Они получаются тогда, когда лунка между тремя шарами в одном слое прикрывается шаром соседнего слоя. Другие пустоты располагаются между шестью шарами. Такие пустоты получаются, когда над лункой одного слоя оказывается лунка же другого слоя.

Центры четырех шаров, окружающих пустоту первого рода, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому такие пустоты называются *тетраэдрическими пустотами*. Центры шести шаров, окружающих пустоту второго рода, располагаются по вершинам октаэдра; пустоты второго рода называются *октаэдрически-*

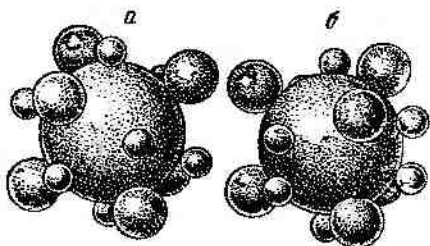


Рис.51. Шары из плотнейших кубической (а) и гексагональной (б) плотнейших упаковок, окруженные малыми шарами из тетраэдрических и средними – из октаэдрических пустот

ми пустотами. Размеры тетраэдрических и октаэдрических пустот различны. Если радиус шара плотнейшей упаковки принять за единицу, то радиусы шаров, которые смогут поместиться в тетраэдрической и в октаэдрической пустоте, будут составлять соответственно 0,22 и 0,41.

Нетрудно подсчитать число октаэдрических и тетраэдрических пустот, приходящееся на один шар плотнейшей упаковки. В каждом слое плотнейшей упаковки каждый шар окружен шестью шарами и шестью лунками. При наложении верхнего слоя лунки прикрываются шарами так, что образуются три тетраэдрических и три октаэдрических пусто-

ты. Столько же и таких же пустот образуются между рассматриваемым слоем и нижележащим слоем. Кроме того, сам исходный шар закрывает одну лунку в нижележащем и одну в вышележащем слое с образованием еще двух тетраэдрических пустот. Таким образом, вокруг любого произвольно выбранного шара образуются $3 \times 2 = 6$ октаэдрических и $3 \times 2 + 2 = 8$ тетраэдрических пустот. Поскольку каждая октаэдрическая пустота окружена шестью шарами, а тетраэдрическая – четырьмя шарами, на один шар плотнейшей упаковки приходится $6/6 = 1$ октаэдрическая пустота и $8/4 = 2$ тетраэдрических пустоты. Это относится как к гексагональной, так и к кубической упаковкам – они различаются не числом и размерами пустот, а их взаимным расположением (рис.51).

3.4.3. Кристаллические структуры, основанные на плотнейших шаровых упаковках

Структуры, построенные по законам плотнейших шаровых упаковок, следует ожидать прежде всего для веществ, сложенных одинаковыми по размерам атомами, между которыми действуют ненаправленные связи. Такими веществами являются металлы (с металлической связью) и кристаллы благородных газов (с ван-дер-ваальсовой связью). Действительно, структуры большинства металлов и кристаллов благородных газов отвечают плотнейшим упаковкам. Кубическую плотнейшую упаковку имеют, например, Cu, Ag, Au, Al, Pt и многие другие металлы, кристаллы большинства благородных газов. Гексагональная упаковка характерна для Be, Mg, Ti, Zr и ряда других металлов, а также для кристаллического гелия. Встречаются и более сложные упаковки: лантан имеет четырехслойную упаковку, самарий – девятислойную.

Закономерности плотнейшей упаковки справедливы и для кристаллов с существенно ионной (также ненаправленной) химической связью. Однако в ионных соединениях мы имеем частицы (ионы) различного размера. Ионы более крупного размера (как правило, анионы) образуют плотнейшую упаковку того или иного типа, а меньшие по размерам ионы (обычно катионы) занимают в ней имеющиеся пустоты. Расположение ионов в октаэдрических или тетраэдрических пустотах соответствует наиболее распространенным в ионных структурах координационным числам 6 и 4.

Следует, однако, иметь в виду, что эффективные размеры катионов вообще больше, нежели размеры пустот в плотнейшей упаковке, так что катионы как бы раздвигают анионы, разрезают их укладку. Поэтому точнее нужно было бы ска-

зять не о плотнейшей упаковке анионов, а о расположении их центров по закону плотнейшей упаковки. С учетом этой поправки принцип плотнейшей упаковки оказывается очень удобным при описании ионных структур. Более того, этот принцип в ряде случаев оказывается вполне пригодным и для описания структур кристаллов с существенно ковалентной связью, в том случае, если атомы в них имеют тетраэдрическую или октаэдрическую координацию (например, ZnS).

Поскольку на один шар плотнейшей упаковки приходится ровно одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты, степень заполнения тех или других пустот находится в тесной зависимости от химической формулы соединения. Так, если вещество имеет формулу типа AX , где A – катион, а X – анион, образующий плотнейшую упаковку, то катионы A могут или занимать все октаэдрические пустоты, или половину тетраэдрических пустот. Например, структура NaCl может быть описана как кубическая плотнейшая упаковка ионов Cl^- , в которой все октаэдрические пустоты заняты ионами Na^+ . Структура NiAs описывается как плотнейшая гексагональная упаковка атомов As с заполнением всех октаэдрических пустот атомами Ni . Структура сфалерита ZnS характеризуется плотнейшей кубической упаковкой атомов S , половина тетраэдрических пустот которой занята атомами Zn ; структура вюрцита – гексагональной плотнейшей упаковкой атомов S также с заполнением половины тетраэдрических пустот атомами Zn .

Структуры соединений AX_2 могут быть получены из плотнейшей упаковки атомов X заполнением атомами A половины октаэдрических пустот или же четверти тетраэдрических; структуры A_2X_3 – заполнением в плотнейшей упаковке атомов X двух третей октаэдрических пустот атомами A и т.д. При этом, если какой-либо род пустот заполнен лишь частично (наполовину, на одну четверть и т.п.), заполнение может происходить различными способами: отдельными слоями, рядами, в шахматном порядке и т.д., что создает большое разнообразие возможных структурных мотивов укладки. Ряд примеров описания структур на основе принципа плотнейшей упаковки будет приведен при описании структур различных минералов.

Расположение атомов (ионов) в кристалле точно следует законам плотнейшей упаковки лишь в случае высокосимметричных структур, например структуры NaCl или ZnS . В структурах с более низкой симметрией строгие геометрические соотношения, свойственные плотнейшим шаровым упаковкам, оказываются в той или иной степени нарушенными (искаженными).

3.4.4. Изображение кристаллических структур с помощью полиэдров

Л.Полингом был предложен наглядный метод изображения кристаллических структур, построенных на основе плотнейшей упаковки анионов (или вообще более электроотрицательных атомов). В таких структурах расположение анионов вполне определяется типом плотнейшей упаковки, а все разнообразие структурных типов связано с различным характером заполнения пустот катионами. В методе Полинга анионы отдельно не показываются, а катионы изображаются с помощью их координационных многогранников – полиэдров (октаэдров и тетраэдров), которые получаются, если соединить прямыми линиями центры анионов, окружающих катион (рис.52). Модель структуры складывается из таких поли-

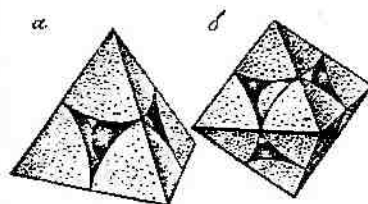


Рис.52. Катионные многогранники – тетраэдр (а) и октаэдр (б)

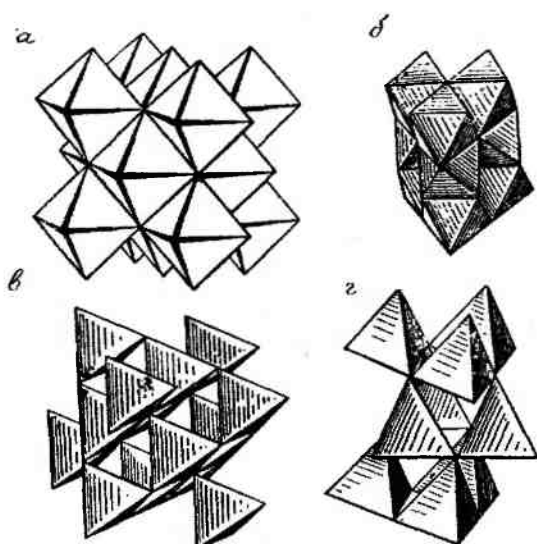


Рис.53. Структурные типы NaCl (а), NiAs (б), сфалерита (в) и вюрцита (г) в полиэдрическом изображении

здоров, форма и расположение которых дают полную информацию о структуре. На рис.53 приведены примеры изображения структур (или, что в данном случае то же самое, структурных типов) с помощью координационных полиэдров (структурные типы NaCl, NiAs, сфалерита и вюрцита).

Н.В.Беловым этот метод был расширен и применен не только к структурам, основанным на принципе плотнейшей упаковки, но и к другим, нередко весьма сложным структурам. В связи с этим в моделях структур наряду с тетраэдрами и октаэдрами появляются и другие, самые разнообразные координационные многогранники, соответствующие различным координационным числам: кубы, призмы, кубооктаэдры и т.д.

Отметим, что одному и тому же координационному числу в разных структурах

могут соответствовать различные координационные многогранники. Так, координационному числу 4 кроме наиболее обычной тетраэдрической координации может соответствовать координационный многогранник в форме квадрата (например, у Pt в структуре куперита PtS), координационному числу 6 – кроме октаэдра также тригональная призма (как у As в структуре NiAs). Для координационного числа 8 кроме куба известен еще целый ряд других многогранников. Вообще, с увеличением координационного числа количество возможных различных типов координационных многогранников сильно возрастает.

3.5. Структуры ионных кристаллов

Важнейшим фактором, определяющим возникновение той или иной структуры в ионном кристалле, является соотношение размеров катионов и анионов. Структура ионного кристалла будет наиболее устойчивой тогда, когда каждый ион наиболее приближен к ионам противоположного знака и не соприкасается с одинаково заряженными ионами. Такое положение можно видеть на рис.54, изображающем структуру NaCl в виде шаров, радиусы которых

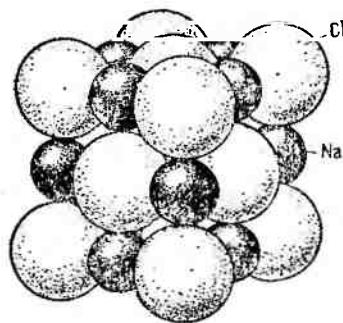


Рис.54. Структура NaCl. Относительные размеры ионов выдержаны в масштабе

пропорциональны эффективным радиусам ионов Na^+ и Cl^- . На плоскости подобный случай показан на рис.55,а. Если, оставив прежними размеры анионов, уменьшать размеры катионов, то в определенный момент анионы соприкоснутся между собой (рис.55,б). Это предельный случай устойчивости структуры. При дальнейшем уменьшении размеров катионов (рис.55,в) структура становится неустойчивой, поскольку расстояние катион-анион становится больше суммы их эффективных радиусов. Устойчивой станет другая структура, в которой катион будет окружен меньшим числом соседних анионов, т.е. структура с меньшим координационным числом катиона (рис.55,г,д). Для каждого типа структуры условия

устойчивости ограничиваются определенными значениями отношений радиусов катиона и аниона.

В качестве примера рассмотрим пределы устойчивости для октаэдрической координации (для координационного числа 6). Для предельного случая соприкасающихся анионов на рис.56 показано квадратное сечение октаэдра, проходящее через центры четырех анионов. Обозначив радиусы аниона и катиона соответственно r^- и r^+ , получим, что сторона квадрата равна $2r^-$, а его диагональ $2r^+ + 2r^- = 2r^-\sqrt{2}$, откуда $r^+/r^- = \sqrt{2} - 1 = 0,414$. Это отношение будет нижним пределом устойчивости структур с октаэдрической координацией. Верхним пределом будет обратная этой величина, равная $1/0,414 = 2,414$.

Аналогичным образом можно вычислить пределы устойчивости для структур с другими координационными числами и координационными многогранниками. Подобные расчеты были проделаны А.Магнусом (1922).

Позднее В.М.Гольдшмидтом (1926) были конкретизированы условия устойчивости структур с различной координацией ("критерий Магнуса – Гольдшмидта"), которые можно представить в форме таблицы (табл.4).

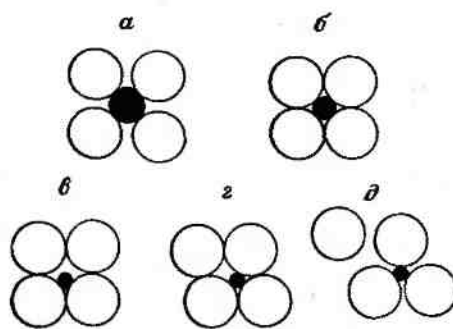


Рис.55. Схема перестройки структуры в зависимости от относительных размеров катиона и аниона

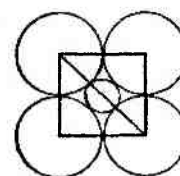


Рис.56. К расчету предела устойчивости для октаэдрической координации

Таблица 4

Предельные отношения радиусов ионов для различных координационных чисел

Координационное число	Координационный полиэдр	Отношение r^+/r^-	
		минимальное	максимальное
3	Треугольник	0,155	6,464
4	Тетраэдр	0,225	4,449
6	Октаэдр	0,414	2,414
8	Куб	0,732	1,366

Рис.57 иллюстрирует зависимость координационного числа от отношения r^+/r^- для большого числа соединений с общей формулой AX: галогенидов одновалентных металлов, оксидов и халькогенидов²⁹ двухвалентных металлов. Из рисунка можно видеть, что большинство структур представленных на нем соединений подчиняются критерию Магнуса – Гольдшмидта, т.е. входят в рамки допустимых для них отношений r^+/r^- .

Исключениями являются, во-первых, LiBr, LiI, MgS и MgSe, которые кристаллизуются в структурном типе NaCl с координационным числом 6, хотя отношение r^+/r^- для них заметно меньше минимального для этой структуры значения 0,414, и, во-вторых, соединения бериллия, кристаллизующиеся в структурных типах сфалерита (BeS, BeSe, BeTe) или вюрцита (BeO) с координационным числом 4 при отношениях r^+/r^- , меньших минимального для этого числа значе-

²⁹ Термином "халькогениды" обычно объединяют сульфиды, селениды и теллуриды.

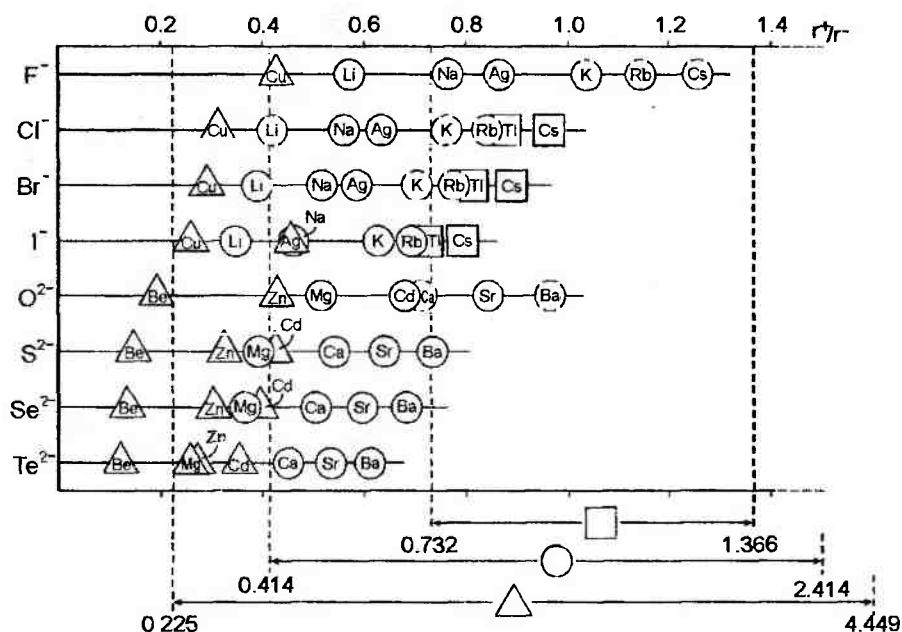


Рис. 57. Зависимость между отношением радиусов катиона и аниона и координационным числом для ряда соединений с общей формулой $AХ$. Анионы указаны слева; катионы – на значках, соответствующих координационным числам (Δ - 4, $\circ$ - 6, $\square$ - 8). Пределы устойчивости для различных координационных чисел показаны в нижней части рисунка

добные факты действием поляризации ионов – отклонением их от сферичности под влиянием соседних ионов противоположного знака. Чем больше размер иона, тем легче этот ион способен поляризоваться; наоборот, способность поляризовать соседние ионы тем сильнее, чем ион меньше и чем больше его заряд. Способность к поляризации зависит также от строения внешних электронных оболочек. Значительная поляризация приводит к заметным сокращениям межатомных расстояний и возможному изменению координационного числа.

Важно, конечно, и то, что связь в кристалле не является чисто ионной, и для многих соединений, представленных на рис. 57, доля ковалентной составляющей весьма велика и даже может быть преобладающей. В этих случаях направленный характер ковалентных связей и определяет тип координации.

Рассмотренные выше соотношения, распространенные Гольдшмидтом на более сложные структурные типы, позволили ему высказать следующее положение, называемое часто основным законом кристаллохимии Гольдшмидта: *структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами* (1926).

Для кристаллов с существенно ионными связями Л. Полинг в 1926 г. сформулировал несколько правил, которым подчиняются их устойчивые структуры (впрочем, сам Полинг указывал на то, что эти правила не являются строгими и не претендуют на универсальность).

Первое правило Полинга таково: *в координационном многограннике вокруг катиона расстояние между катионом и анионом определяется суммой их радиусов, а координационное число катиона – отношением их радиусов*. Это правило есть по существу лишь более развернутая формулировка приведенного выше закона Гольдшмидта.

Наличие этих исключений говорит об условности такой чисто геометрической модели сферических ионов. Чисто геометрическое рассмотрение не может объяснить и того, почему целый ряд соединений с $r^+/r^- > 0,732$ (фториды большинства щелочных металлов, оксиды стронция и бария) кристаллизуются в структурном типе $NaCl$, хотя для них должна была быть устойчива и структура типа $CsCl$.

В.М. Гольдшмидт объяснял по-

Второе правило Полинга ("электростатическое правило валентности") считается наиболее важным. Оно гласит: *в устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий всех соседних с ним катионов.*

Под валентным усилием катиона подразумевается частное от деления валентности катиона на его координационное число. Обозначив валентность аниона w^- , валентность i -го катиона первой координационной сферы w_i^+ , а его координационное число K_i^+ , второе правило Полинга можно записать в форме

$$w^- = \sum_i w_i^+ / K_i^+ . \quad (3)$$

Остановимся на этом правиле несколько подробнее. Для таких кристаллических структур, в которых присутствуют анионы только одного типа, занимающие одну позицию в структуре или, по крайней мере, характеризующиеся одинаковой координацией по отношению к окружающим их катионам, второе правило Полинга можно считать очевидным следствием требования электронейтральности кристалла. Действительно, пусть мы имеем бинарное соединение с формулой A_aX_x , в котором все анионы X занимают одну и ту же структурную позицию. Для такого соединения координационные числа катиона $\bar{K}_A$ и аниона K_X удовлетворяют соотношению (1): $aK_A = xK_X$. В то же время требование электронейтральности кристалла (или баланса валентностей) влечет за собой обязательность условия $aw_A = xw_X$, где w_A и w_X — соответственно валентности катиона A и аниона X. Разделив это равенство на предыдущее, имеем $w_A/K_A = w_X/K_X$ или $w_X = K_X(w_A/K_A)$, что и выражает второе правило Полинга. Например, для структуры CaF_2 валентное усилие Ca равно $2/8 = 1/4$; сумма валентных усилий, сходящихся на анионе, равна $4(1/4) = 1$, т.е. валентности F.

Аналогичные соотношения справедливы и для более сложных структур, содержащих несколько различных катионов с различными координационными числами. Так, например, для соединения с формулой $A_aB_bX_x$ справедливо соотношение (2): $aK_A + bK_B = xK_X$. Если все анионы одинаково координируются катионами, то это соотношение можно записать в форме двух отдельных равенств:

$$aK_A = xK_{X(A)}; bK_B = xK_{X(B)}, \quad (4)$$

где $K_{X(A)}$ — координационное число X относительно окружающих его катионов A; $K_{X(B)}$ — координационное число X относительно катионов B.

Из равенств (4) следует

$$a/x = K_{X(A)}/K_A; b/x = K_{X(B)}/K_B . \quad (5)$$

Требование электронейтральности диктует условие

$$aw_A + bw_B = xw_X \quad \text{или} \quad w_X = (a/x)w_A + (b/x)w_B.$$

Подставляя в последнее равенство значения a/x и b/x из равенств (5), получим $w_X = K_{X(A)}(w_A/K_A) + K_{X(B)}(w_B/K_B)$, т.е. выражение второго правила Полинга.

Простой пример — структура перовскита $CaTiO_3$. В ней анионы O^{2-} координируются двумя катионами Ti^{4+} (координационное число 6) и четырьмя катионами Ca^{2+} (координационное число 12). Сумма валентных усилий равна $2(4/6) + 4(2/12) = 4/3 + 2/3 = 2$, т.е. валентности кислорода. Более сложный пример — структура гроссуляра $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, в которой координационные числа Ca^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} равны соответственно 8, 6 и 4, а окружение кислорода составля-

ют 1Si, 1Al и 2Ca. Сумма валентных усилий $1(4/4) + 1(3/6) + 2(2/8) = 1 + 1/2 + 1/2 = 2$.

Из только что изложенного следует, что второе правило Полинга должно соблюдаться и для соединений с ковалентной связью при условии соблюдения баланса валентностей и наличия только одного типа электроотрицательных атомов (с одинаковой их координацией).

Однако, если в структуре присутствуют анионы, занимающие различные структурные позиции и по-разному окруженные катионами, второе правило Полинга может и не соблюдаться. Например, в структуре диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ имеются три сорта атомов кислорода O_I , O_{II} и O_{III} , занимающие разные позиции. Атом O_I имеет в своем окружении 1Si, 1Ca и 2Mg, атом O_{II} — 2Si и 2Ca, а атом O_{III} — 1Si, 1Mg и 1Ca. Координационные числа для Ca, Mg и Si равны соответственно 8, 6 и 4. Отсюда сумма валентных усилий катионов будет следующей: для O_I — $1(4/4) + 1(2/8) + 2(2/6) = 1\frac{11}{12}$; для O_{II} — $2(4/4) + 2(2/8) = 2\frac{1}{2}$; для O_{III} — $1(4/4) + 1(2/6) + 1(2/8) = 1\frac{7}{12}$.

Такие существенные отклонения от значения 2 связаны с тем, что при формальном применении правила не учитываются различия межатомных расстояний катион-анион. В настоящее время различными авторами предложены уравнения, уточняющие второе правило Полинга путем учета межатомных расстояний.

Второе правило Полинга может оказаться полезным при уточнении структуры кристалла: в частности, распределения анионов по структурным позициям. Например, в структуре топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ анионы O^{2-} по рентгеновским данным практически неотличимы от анионов OH или F^- , так как все эти ионы имеют практически одинаковое электронное строение. Анионы в структуре занимают две различные позиции: в первой анион координирован одним атомом Si и двумя атомами Al, а во второй только двумя атомами Al. Координационные числа Al^{3+} и Si^{4+} соответственно равны 6 и 4. Таким образом, сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионе в первой позиции, $1(4/4) + 2(3/6) = 2$, а на анионе во второй позиции $2(3/6) = 1$. Отсюда согласно правилу следует, что двухвалентные ионы O^{2-} должны занимать первую позицию, а одновалентные ионы OH или F^- — вторую.

Третье правило Полинга формулируется так: *наличие в структуре общих ребер и особенно общих граней у соседних координационных полиэдров катионов снижает устойчивость структуры. Этот эффект особенно существенен для катионов с высокой валентностью и низкими координационными числами.*

Это правило связано с тем, что наличие общих ребер и особенно общих граней у двух соседних координационных многогранников приводит к сильному сближению одинаково заряженных катионов, что при значительных их зарядах делает структуру неустойчивой. По этой причине в силикатах, например, кремнекислородные тетраэдры никогда не соединяются между собой ребрами или гранями, а могут соединяться только вершинами. Для низковалентных катионов с высокими координационными числами это правило может и не соблюдаться (например, в структуре CsCl каждый координационный полиэдр (куб) имеет со всеми шестью соседними полиэдрами общие грани).

Л.Полингом были сформулированы и другие правила, но они не имеют такой общности и мы их рассматривать не будем.

3.6. Структуры кристаллов с ковалентной связью

В кристаллах с ковалентной связью координационные числа и форма координационных многогранников зависят, в первую очередь, от числа и направления возникающих валентных связей. Типичный пример кристаллической структуры с ковалентными связями между атомами – структура алмаза. У атома углерода в основном его состоянии во внешней оболочке два неспаренных электрона (p -электрона): $1s^2 2s^2 2p^2$. В валентном (возбужденном) состоянии один из внешних s -электронов переходит в p -состояние ($1s^2 2s^1 2p^3$), так что во внешней оболочке оказываются четыре валентных электрона. При возникновении химической связи одна s -орбиталь и три p -орбитали усредняются с образованием четырех смешанных или гибридных орбиталей (sp^3 -гибридизация). Образовавшиеся гибридные орбитали направлены от центра к вершинам тетраэдра (под углом $109,5^\circ$ друг к другу). Направленностью связей и определяется тетраэдрическая координация углерода в структуре алмаза.

Кроме sp^3 -гибридизации для углерода возможна и sp^2 -гибридизация, получающаяся при смешении одной s -орбитали и двух p -орбиталей. Гибридные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Такой тип гибридизации определяет расположение атомов углерода в слое структуры графита. Для углерода возможна и sp -гибридизация с расположением двух гибридных орбиталей под углом 180° друг к другу.

В случае атомов с более сложным электронным строением становятся возможными и другие типы гибридизации. Некоторые из них перечислены в табл.5.

Таблица 5

Координационные полиэдры для разных типов гибридизации

Тип гибридизации	Координационное число атома	Форма координационного полиэдра
sp	2	Линейная
sp^2	3	Треугольник
d^2p	3	Тригональная пирамида
sp^3	4	Тетраэдр
dsp^2	4	Квадрат
d^2sp^2	5	Тетрагональная пирамида
d^3sp	5	Тригональная дипирамида
d^2sp^3	6	Октаэдр
d^4sp	6	Тригональная призма

Для кристаллических структур простых веществ с ковалентными связями между атомами обычно выполняется правило Юм-Розери, согласно которому координационное число атома равняется $8 - N$, где N – номер группы в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Так, кристаллы галогенов – элементов 7-й группы – имеют молекулярные структуры с двухатомными молекулами F_2 , Cl_2 и т.п., в которых атомы имеют координационное число $8 - 7 = 1$. Для элементов 6-й группы – серы, селена, теллура – характерны или островные структуры с молекулами кольцевого строения (кольца S_8 в структуре серы), или цепочечные структуры с бесконечными цепочками атомов (структуры Se и Te). И в том, и в другом случае координационное число $8 - 6 = 2$. Для элементов 5-й группы –

фосфора, мышьяка, сурьмы – типичны слоистые структуры, в которых в пределах слоя атом имеет трех ближайших соседей. Для фосфора известна также модификация, структура которой сложена молекулярными группировками P_4 тетраэдрической формы, где фосфор также имеет координационное число 3. Элементы 4-й группы – кремний, германий, а также α -модификация олова – кристаллизуются в структурном типе алмаза с координационным числом 4.

Такая же четверная координация атомов характерна для многих соединений с общей формулой AX , таких, в которых сумма номеров групп периодической системы для элементов A и X равна 8 (правило Гримма – Зоммерфельда). Кроме известных уже нам сфалерита и вюрцита примерами могут служить $CuCl$ (нанто-кит), CdS (гринокит), HgS (метациннабарит), $GaAs$, SiC . Интересен случай соединения BN , в котором слагающие его бор и азот – ближайшие соседи углерода по периодической системе. Нитрид бора, подобно углероду, образует две главные модификации: гексагональную (борнитрид) со слоистой структурой, сходной со структурой графита³⁰, и образующуюся при высоких давлениях кубическую алмазоподобную модификацию (боразон), принадлежащую к структурному типу сфалерита и по твердости приближающуюся к алмазу.

Для структур более сложных соединений с ковалентной связью предложен еще целый ряд правил, но они имеют в той или иной мере частный характер. Многие соединения с существенно ковалентными связями не подчиняются формальному закону баланса валентностей, и в их структурах нередко содержатся группировки тесно связанных между собой одинаковых атомов. Закономерности строения подобных кристаллов, связанные с особенностями электронных оболочек слагающих их атомов, довольно сложны и здесь рассматриваться не будут. Общим признаком структур с ковалентными связями являются низкие координационные числа, обычно не превышающие 6.

3.7. Морфотропия

Морфотропия – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений. Под закономерным рядом понимается ряд химических соединений различного состава, но с аналогичными по стехиометрическим коэффициентам формулами, в котором последовательная замена одного химического элемента другим сопровождается монотонным изменением какой-либо характеристики атомов этих элементов (эффективного ионного радиуса, электроотрицательности и т.п.). С явлениями морфотропии мы, по-существу, уже встречались при рассмотрении зависимости структур ионных кристаллов от отношения радиусов катиона и аниона. Действительно, рассмотрим, например, ряд хлоридов щелочных металлов, в котором последовательно увеличиваются радиусы катионов:

Хлорид	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
r^+ , Å	0,76	1,02	1,38	1,52	1,74

³⁰ В слоистой структуре борнитрида слои образованы шестиугольными (как в графите) кольцами, в которых чередуются атомы B и N. В соседних слоях эти кольца расположены точно друг над другом, притом так, что над атомом B располагается атом N и наоборот. Федоровская группа борнитрида $P6/m2$, межатомные расстояния B-N внутри слоя равны 1,45 Å, между слоями – 3,33 Å.

В этом ряду первые четыре хлорида имеют структуру типа NaCl. Переход же от RbCl к CsCl сопровождается резким изменением структуры с повышением координационного числа с 6 до 8. Подобное резкое изменение структуры называют *морфотропным переходом*.

Другой классический пример морфотропии – ряд минералов из группы карбонатов (табл.6). В этом и в следующем примере радиусы катионов приведены для координационного числа 6.

Таблица 6

В этом ряду карбонаты, от магнезита до родохрозита, кристаллизуются в тригональной сингонии и имеют структуру с координационным числом катиона равным 6. Карбонаты Sr, Pb и Ba кристаллизуются в ромбической сингонии и имеют структуру с координационным числом катиона равным 9. Карбонат кальция может кристаллизоваться в двух модификациях: тригональный кальцит с координационным числом Ca – 6 и ромбический арагонит с координационным числом Ca – 9. Таким образом, в этом случае морфотропному переходу сопутствует полиморфное превращение. Подобный тип морфотропного перехода был назван В.М.Гольдшмидтом *автоморфотропией*.

Приведем еще пример морфотропии в ряду оксидов четырехвалентных элементов, в котором отмечается несколько морфотропных переходов (табл.7).

Морфотропия карбонатов

r^+ , Å	Формула	Сингония	
		тригональная	ромбическая
0,72	MgCO ₃	Магнезит	-
0,74	ZnCO ₃	Смитсонит	-
0,78	FeCO ₃	Сидерит	-
0,83	MnCO ₃	Родохрозит	-
1,00	CaCO ₃	Кальцит	Арагонит
1,18	SrCO ₃	-	Стронцианит
1,19	PbCO ₃	-	Церуссит
1,35	BaCO ₃	-	Витерит

Таблица 7

Морфотропия оксидов

r^+ , Å	Координационное число катиона	Оксид	
		Формула	Минерал
0,40	4	SiO ₂	Кварц
0,53	6	MnO ₂	Пирролюзит
0,61	6	TiO ₂	Рутил
0,69	6	SnO ₂	Касситерит
0,72	7	ZrO ₂	Бадделеит
0,87	8	CeO ₂	Церианит
0,94	8	ThO ₂	Торианит

3.8. Энергия кристаллической структуры

Образование кристалла из отдельных слагающих его частиц (атомов, ионов) сопровождается выделением энергии. Эта энергия называется *энергией кристаллической структуры*. Значение ее, различное для разных кристаллов, может служить относительной мерой устойчивости кристалла. Энергию кристаллической структуры определяют разными способами, как путем теоретических расчетов, так и из экспериментально полученных термохимических данных.

Теоретический расчет энергии кристаллической структуры достаточно прост в случае ионных кристаллов, в которых энергия взаимодействия частиц обуслов-

лена, в первую очередь, кулоновскими силами притяжения и отталкивания ионов. Для ионных кристаллов энергией кристаллической структуры можно считать энергию, выделяющуюся при образовании кристалла из бесконечно разреженного ионного газа. Ее обычно называют *энергией кристаллической решетки*. Этот термин, вообще говоря, нельзя признать удачным, поскольку в нем смешиваются понятия "кристаллическая решетка" и "кристаллическая структура", но он получил широкое распространение в литературе.

Значение энергии кристаллической решетки (или ионной энергии кристаллической структуры) может быть рассчитано, исходя из закона взаимодействия электрических зарядов (закон Кулона). Согласно этому закону сила притяжения между двумя ионами противоположного знака в вакууме будет равна $z_1 z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$, где z_1 и z_2 – число элементарных зарядов (валентность) первого и второго иона; e – заряд электрона, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; r – расстояние между центрами ионов, Å.

Энергия образования молекулы из двух ионов с элементарным зарядом z , первоначально находившихся на бесконечном удалении друг от друга,

$$\int_{\infty}^{r_0} \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0},$$

где r_0 – расстояние между центрами ионов в молекуле; знак минус указывает на *выделение энергии* в этом процессе.

В кристалле, в отличие от отдельной молекулы, каждый ион взаимодействует со всеми окружающими его ионами. Так, в кристалле NaCl на ближайшем расстоянии r_0 от иона Na^+ находятся шесть ионов Cl^- . Но кроме этих ближайших соседей надо учесть взаимодействие иона и с более удаленными от него ионами. На расстоянии $r_0\sqrt{2}$ от иона Na^+ располагаются 12 других ионов Na^+ , на расстоянии $r_0\sqrt{3}$ – 8 ионов Cl^- , на расстоянии $r_0\sqrt{4} = 2r_0$ – еще 6 ионов Na^+ , на расстоянии $r_0\sqrt{5}$ – 24 иона Cl^- и так далее. Для учета взаимодействия со всеми ионами в кристаллической структуре вводится дополнительный коэффициент – константа Маделунга A , которая для структуры типа NaCl будет равна $6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} + 24/\sqrt{5} - \dots = 1,748$. Значение константы Маделунга различно для кристаллов, принадлежащих к различным структурным типам. Для структурного типа CsCl оно равно 1,763, для структурного типа сфалерита – 1,638.

Для того, чтобы получить кулоновскую энергию, приходящуюся на 1 моль вещества, следует ввести в выражение для энергии число Авогадро N_A (число частиц в одном моле, равное $6,022 \cdot 10^{23}$). Таким образом, для кулоновской энергии кристалла будем иметь

$$U_{\text{кул}} = -N_A A z^2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) значения постоянных N_A , e , π и ϵ_0 и выражая энергию в килоджоулях на моль, а расстояние r_0 в ангстремах, получим

$$U_{\text{кул}} = -1389 A z^2 / r_0. \quad (7)$$

Если бы между ионами действовали только кулоновские силы притяжения, кристалл не мог бы существовать: в результате притяжения ионов с противоположными зарядами расстояние между ними сократилось бы до нуля. Этого не происходит, поскольку между частицами существуют силы отталкивания, заметно проявляющиеся на малых расстояниях и быстро увеличивающиеся с уменьшением расстояния. Суммарная энергия взаимодействия частиц в кристалле складывается из энергии притяжения и энергии отталкивания.

Для расчета энергии кристаллической решетки с учетом сил отталкивания предложено несколько уравнений. Одним из них является уравнение Борна – Майера

$$U_{\text{Б-М}} = - \frac{N_A A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho_m}{r_0}\right). \quad (8)$$

Параметр ρ_m в этом уравнении оказывается практически постоянным для различных структур; его значение равно 0,35 Å. Подставив в уравнение (8) значения всех постоянных величин, получим

$$U_{\text{Б-М}} = -1389 \frac{A z^2}{r_0} \left(1 - \frac{0,35}{r_0}\right). \quad (9)$$

В качестве примера приведем расчет энергии кристаллической решетки для кристалла NaCl. Для него $z = 1$ (ионы одновалентны), $A = 1,748$, $r_0 = a/2 = 2,82$ Å. Подставив эти значения в уравнение (9), имеем

$$U_{\text{Б-М}} = -1389 \frac{1,748}{2,82} \left(1 - \frac{0,35}{2,82}\right) = -754 \text{ кДж/моль.}$$

Часто отрицательный знак опускают и под энергией кристаллической решетки подразумевают ее абсолютную величину.

При точном расчете энергии кристаллической решетки вводят еще дополнительные поправки. Одна из этих поправок учитывает возникающие между ионами дополнительные ван-дер-ваальсовы силы; для кристалла NaCl эта поправка составляет около 24 кДж/моль и имеет тот же знак, что и кулоновское притяжение. Другая поправка учитывает нулевую энергию, имеющую квантовую природу. Для NaCl эта поправка имеет значение около 6 кДж/моль и противоположный знак. С учетом указанных поправок энергия кристаллической решетки NaCl будет составлять $-754 - 24 + 6 = -772$ кДж/моль.

Экспериментальный путь определения энергии кристаллической решетки основан на использовании кругового процесса, или цикла Борна – Габера. Рассмотрим этот процесс на примере образования кристаллического NaCl из простых веществ – металлического натрия и газообразного хлора. Процесс образования кристаллического NaCl из Na и Cl₂ может быть осуществлен двумя путями. Первый путь – непосредственная реакция соединения натрия и хлора с образованием кристаллического NaCl: $\text{Na} + 0,5\text{Cl}_2 = \text{NaCl}$. При этом выделяется энергия в количестве, равном ΔH_f^0 (энтальпия образования соединения из элементов в стандартном состоянии). Второй путь включает несколько этапов. Первый этап – переходы металлического натрия и молекулярного хлора в состояния одноатомного газа; энергетические эффекты этих превращений равны соответственно ΔH_s^0 (энтальпия сублимации натрия) и $0,5\Delta H_D^0$ (энтальпия диссоциации 0,5Cl₂). Второй этап – ионизация газообразных Na и Cl; энергетические эффекты на этом этапе равны соответственно I^+ (энергия ионизации Na) и I^- (средство к электрону Cl). Третий этап – образование из ионов Na⁺ и Cl⁻ кристаллического NaCl. Энергия, выделяющаяся на этом этапе, по определению, равна энергии кристаллической решетки NaCl, которую мы обозначим $U_{\text{Б-Г}}$.

Согласно закону Гесса энергетический эффект процесса в системе не зависит от его пути, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поэтому должно соблюдаться равенство

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_s^0 + 0,5\Delta H_D^0 + I^+ + I^- + U_{\text{Б-Г}}.$$

Из этого равенства следует, что

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f^0 - \Delta H_s^0 - 0,5\Delta H_D^0 - I^+ - I^- \quad (10)$$

Все величины, входящие в правую часть уравнения (10), могут быть определены из экспериментов. Для взятого нами примера их значения таковы, кДж/моль: $\Delta H_f^0(\text{NaCl}) = -411$, $\Delta H_s^0(\text{Na}) = 109$, $0,5\Delta H_D^0(\text{Cl}_2) = 121$, $I^+(\text{Na}) = 494$, $I^-(\text{Cl}) = -356$. Подставив эти значения в уравнение (10), получим $U_{Б-Г} = -411 - 109 - 121 - 494 + 356 = -779$ кДж/моль. Это значение хорошо согласуется с полученным выше теоретическим значением -772 кДж/моль.

Для кристаллов с существенно ковалентной связью приведенные выше расчеты энергии кристаллической решетки (ионной энергии кристаллической структуры), по существу, теряют свой смысл. Мерой энергии кристаллической структуры для ковалентных кристаллов служит энергия атомизации $U_{ат}$, т.е. энергия, которую необходимо затратить, чтобы превратить кристалл в совокупность отдельных, не взаимодействующих друг с другом атомов (одноатомный газ). Теоретический расчет энергии атомизации кристаллов с ковалентной связью представляет трудную задачу, удовлетворительно решаемую лишь для простейших случаев. Поэтому для оценки энергии атомизации используют или различные полуэмпирические зависимости, или экспериментальные данные термодинамики. В последнем случае можно применить круговой процесс типа цикла Борна – Габера, исключив из него энергию ионизации и сродство к электрону.

Энергия атомизации $U_{ат}$ некоторых кристаллов

Тип химической связи	Вещество	$U_{ат}$, кДж/моль
Ковалентная	Алмаз	705
	SiC	1183
Ионная	NaCl	641*
	CaF ₂	1560
Металлическая	Cu	340
	Na	110

* Эта величина отличается от абсолютной величины энергии кристаллической решетки $U_{Б-Г}$ на сумму $I^+ + I^-$.

Энергия атомизации может служить характеристикой энергии кристаллической структуры для кристаллов с различным типом связи: ионной, ковалентной или металлической. Для кристаллов металлов энергия атомизации равна, очевидно, теплоте их сублимации. В качестве примера приведем энергии атомизации для нескольких кристаллических веществ с разными типами химической связи (табл. 8)³¹.

Для молекулярных кристаллов, в которых частицы (молекулы) связаны ван-дер-ваальсовыми силами, энергию кристаллической структуры естественно оценивать энергией, требуемой для разрушения структуры с образованием изолированных молекул (для кристаллов благородных газов, в которых "молекулы" состоят из одного атома, она будет тождественна энергии атомизации). Эта энергия вообще существенно меньше, чем энергия кристаллической структуры для кристаллов с сильными связями. Так, для кристаллов Ag абсолютная величина энергии кристаллической структуры равна 7,5 кДж/моль, для кристаллов CH₄ – 10 кДж/моль; для кристаллов льда – 50 кДж/моль³². Большая абсолютная величина энергии кристаллической структуры льда, по сравнению, например, с CH₄, объясняется тем, что в нем молекулы H₂O связаны между собой не ван-дер-ваальсовой, а более сильной водородной связью.

³¹ Поскольку для разрушения кристалла с образованием одноатомного газа требуется затратить энергию, энергия атомизации имеет положительный знак.

³² Эта величина равна разности энтальпий образования H₂O из элементов для твердого и газообразного состояния H₂O, т.е. $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, газ}) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, тв.}) = (-241,84) - (-291,85) = 50$ кДж/моль.

Глава 4

ПОЛИМОРФИЗМ

4.1. Общие положения

Многие вещества обладают способностью кристаллизоваться в двух или нескольких модификациях, обладающих различной кристаллической структурой. Такие модификации, имеющие один и тот же химический состав, но различную структуру, называют *полиморфными модификациями*, а само явление – *полиморфизмом*.

С явлением полиморфизма нам уже приходилось встречаться: графит и алмаз – это две различные полиморфные модификации углерода³³; сфалерит и вюрцит – две полиморфные модификации сульфида цинка ZnS. Вообще, явление полиморфизма распространено очень широко, в том числе в мире минералов, и его с полным основанием можно считать одним из основных свойств кристаллического вещества.

С физико-химической стороны различные полиморфные модификации одного и того же вещества – это различные фазы физико-химической системы, и превращения одной модификации в другую (*полиморфные превращения*, или *полиморфные переходы*) являются частным случаем фазовых превращений и подчиняются установленным для них законам³⁴. Как и любые фазовые превращения, полиморфные превращения вызываются изменением физико-химических условий – температуры и давления.

4.2. Термодинамика полиморфных превращений

Термодинамическая сторона обычного полиморфного превращения, происходящего в результате изменения температуры, схематически отражена на рис.58 (давление предполагается постоянным). При абсолютном нуле температуры изобарный потенциал (потенциал Гиббса) G любой фазы численно равен ее энтальпии (по определению изобарного потенциала $G = H - TS$, где S – энтропия). При повышении температуры энтальпия фазы возрастает в соответствии с уравнением $dH = C_p dT$ (где C_p – теплоемкость при постоянном давлении, величина всегда положительная), а изобарный потенциал уменьшается в соответствии с уравнением $dG = -S dT$ (энтропия S фазы также всегда положительна). Для низких температур (ниже температуры T_0) изобарный потенциал

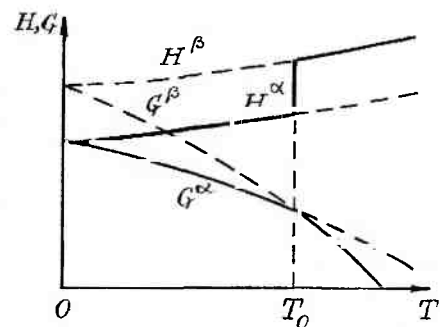


Рис.58. Изменение энтальпии H и изобарного потенциала G для двух полиморфных модификаций α и β в зависимости от абсолютной температуры T
 T_0 – температура полиморфного превращения

³³ Для простых веществ (углерода, серы, фосфора и т.п.) полиморфизм часто называют *аллотропией*.

³⁴ Напомним, что различные фазы одного и того же вещества обладают различными термодинамическими свойствами (внутренней энергией, энтропией, объемом и т.п.). Если две разновидности одного вещества не отличаются своими термодинамическими свойствами (например, правый и левый кристаллы кварца), их нельзя считать полиморфными модификациями.

модификации α ниже изобарного потенциала модификации β , поэтому при низких температурах модификация α является более устойчивой (стабильной). Но если энтропия модификации β больше, нежели энтропия модификации α , то с повышением температуры изобарный потенциал модификации β будет уменьшаться быстрее, нежели изобарный потенциал модификации α . При некоторой температуре T_0 кривые G^α и G^β пересекутся, и при температурах, превышающих T_0 , устойчивой будет модификация β ³⁵. Температура T_0 представляет собой точку полиморфного превращения, в которой обе полиморфные модификации α и β могут находиться в равновесии. В этой точке $G^\alpha = G^\beta$ (или, иначе, $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = 0$). На рис.58 видно, что при полиморфном превращении в точке T_0 энтальпия H испытывает скачок ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = H^\beta - H^\alpha$). Подобный скачок испытывают и другие свойства – объем, энтропия и т.д. При температуре, более низкой, чем T_0 , модификация β должна необратимо превращаться в модификацию α ; при температуре, более высокой, нежели T_0 , наоборот, модификация α необратимо должна превращаться в модификацию β .

Часто, однако, процессы полиморфного превращения протекают с большим трудом и незначительной скоростью, что обуславливает относительную легкость возникновения метастабильных состояний. Это объясняется тем, что для перестройки кристаллической структуры требуется дополнительная энергия (энергия активации), необходимая для разрушения первоначальной структуры и перехода через промежуточное неустойчивое состояние (преодоление "энергетического барьера"). Если переход одной модификации в другую не требует существенной перестройки структуры, требуемая энергия активации будет незначительна, скорость превращения велика и метастабильные состояния обычно не наблюдаются. Если же полиморфное превращение сопровождается полным разрушением первоначальной структуры, то скорость превращения обычно невелика и при низких температурах может упасть до нуля – метастабильная модификация будет сохраняться неопределенно долгое время. Этим объясняется сохранение в течение длительно-го геологического времени без каких-либо изменений многих минералов, являющихся в наблюдаемых условиях метастабильными модификациями (например, алмаз).

Поскольку изобарный потенциал зависит не только от температуры, но и от давления, относительная устойчивость полиморфных модификаций также будет зависеть от давления. Это наглядно видно на диаграммах фазовых равновесий в координатах T и P . Наряду с кривыми плавления, кипения и сублимации на диаграмме появляется кривая полиморфного превращения, разделяющая поля устойчивости обеих твердых фаз. Наклон кривой полиморфного превращения может быть определен по уравнению Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H},$$

в котором ΔH и ΔV – соответственно тепловой и объемный эффекты процесса полиморфного превращения. Обычно (если ограничиться не слишком большими давлениями) кривая полиморфного превращения мало отличается от прямой.

³⁵ В обозначениях низкотемпературных и высокотемпературных модификаций нет полного единообразия. В минералогии обычно низкотемпературную модификацию обозначают буквой α , а более высокотемпературные – буквами β , γ и т.д., в физической химии нередко, наоборот, буквой α обозначают наиболее высокотемпературную модификацию.

4.3. Полиморфные переходы I и II рода

Среди фазовых переходов, к которым относятся и полиморфные превращения, различают фазовые переходы I и II рода (или I и II порядка). При фазовых переходах I рода в точке превращения происходит скачок ряда термодинамических свойств вещества (энтальпии, энтропии, объема), как было показано на рис.58. Скачком при таких переходах меняется и кристаллическая структура. Все ранее приводившиеся примеры полиморфных превращений относятся к фазовым переходам I рода.

В случае фазовых переходов II рода такие свойства, как энтальпия, энтропия или объем, не испытывают скачка. Кривые изменения этих свойств в точке превращения имеют излом. Скачком при этом меняются первые производные термодинамических функций – теплоемкость, коэффициент термического расширения. Кристаллическая структура при фазовых переходах II рода не испытывает резких скачкообразных изменений. Примером фазового перехода II рода является переход магнетита при 535 °С из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Другим примером является фазовый переход в кальците при 970 °С, связанный с тем, что треугольные группы CO_3 , при низких температурах имеющие определенную ориентировку в структуре, при более высоких температурах приобретают способность вращаться. Подобные фазовые переходы II рода не требуют заметной энергии активации и потому протекают очень быстро.

Между фазовыми переходами I и II рода не всегда можно провести резкую границу. Некоторые полиморфные превращения I рода приближаются по своим особенностям к переходам II рода. Это так называемые "предвещаемые" полиморфные превращения. В случае таких превращений кривые, выражающие зависимость термодинамических свойств (энтальпии, объема) от температуры или давления, при приближении к точке превращения заметно изменяют свою форму (увеличивают крутизну), так что скачок этих свойств в самой точке превращения может стать весьма незначительным. К полиморфным превращениям этого типа относится превращение низкотемпературного α -кварца в высокотемпературный β -кварц.

4.4. Кристаллохимическая классификация типов полиморфизма

Беря за основу соотношение кристаллических структур полиморфных модификаций, можно дать следующую схематическую классификацию главных типов полиморфизма (в основу взята известная классификация М.Бюргера):

1. Превращения с изменением первой координационной сферы
 - 1.1. Реконструктивные превращения
 - 1.2. Деформационные превращения
2. Превращения с изменением в высших координационных сферах
 - 2.1. Реконструктивные превращения
 - 2.2. Деформационные превращения
3. Политипизм
4. Превращения типа порядок-беспорядок

Превращения с изменением первой координационной сферы, т.е. ближайшего окружения атомов, сопровождаются резкими изменениями структуры, при которых происходит смена координационного числа некоторых или всех атомов.

В связи с этим такие превращения сопровождаются относительно значительными скачками термодинамических свойств. По особенностям механизма перестройки структуры среди этих превращений различают два подтипа – реконструктивные и деформационные.

Реконструктивные превращения в первой координационной сфере сопровождаются разрушением первоначальной структуры и построением новой. В некоторых случаях при этом меняется не только координационное число атомов, но и тип связи (например, при превращении графит-алмаз). Поскольку такие превращения сопровождаются разрывом связей первой координационной сферы, для них требуется высокая энергия активации и они обычно протекают медленно.

При деформационных превращениях изменение координационного числа происходит не за счет полной перестройки структуры, а за счет ее растяжения или сжатия в определенном направлении. Например, обычная модификация CsCl с координационными числами (8, 8) при нагревании до 460 °C испытывает полиморфное превращение с образованием высокотемпературной модификации, имеющей структуру типа NaCl с координационными числами (6, 6). Механизм перестройки структуры заключается в ее растяжении вдоль тройной оси (и некотором сжатии в перпендикулярном направлении), в результате чего два атома удаляются от центрального атома так, что он остается окруженным лишь шестью ближайшими соседями. Превращения аналогичного типа, но идущие в противоположную сторону, наблюдаются у галогенидов щелочных металлов, имеющих структуру типа NaCl, в результате повышения давления.

Превращения с изменением в высших координационных сферах характеризуются тем, что в обеих полиморфных модификациях ближайшее окружение атомов остается тем же самым – структуры модификаций различаются способом соединения одинаковых атомных группировок между собой. Такие превращения характеризуются обычно относительно небольшими различиями термодинамических свойств обеих модификаций. Среди них также различают два подтипа – реконструктивные и деформационные.

Превращение будет реконструктивным, если для его осуществления необходим разрыв связей первой координационной сферы и восстановление их в новой структуре. Такое превращение требует высокой энергии активации. Примером могут служить модификации кремнезема: кварц, тридимит и кристобалит. Структуры этих минералов сложены из кремнекислородных тетраэдров, по-разному соединенных между собой, но для превращения одного из них в другой необходимо разорвать кремнекислородные связи первоначальной структуры.

Деформационные превращения протекают без разрушения связей первой координационной сферы. Атомы в структуре смещаются таким образом, что их ближайшее окружение в ходе превращения остается прежним. Такие превращения, обычные для относительно "рыхлых" каркасных структур, характеризуются весьма незначительным энергетическим барьером и протекают быстро. Примером является α - β -превращение кварца.

Особым типом полиморфизма является политипизм (или политипия), наблюдающийся у некоторых веществ, обладающих слоистыми кристаллическими структурами. Подробнее о политипизме будет сказано далее.

Большое число фазовых превращений в кристаллических телах может быть связано с процессами упорядочения или разупорядочения структуры. Явления упорядочения, широко распространенные в минералах, могут проявляться, например, тогда, когда в структуре минерала атомы разных сортов (разных химических элементов) могут замещать друг друга в различных (кристаллографически

неэквивалентных) позициях. Различная степень упорядоченности структуры проявляется в этом случае в характере распределения атомов разных элементов по этим позициям.

К превращениям типа порядок-беспорядок можно отнести также фазовые переходы, связанные с возможностью вращения отдельных атомных группировок в структуре (как в упоминавшемся выше фазовом переходе в кальците), а также с явлениями магнитного упорядочения-разупорядочения.

Явления полиморфизма, а также в значительной мере процессы упорядочения-разупорядочения, строго говоря, уже выходят за рамки собственно полиморфизма и требуют специального рассмотрения.

4.5. Полиморфизм SiO_2 . Другие примеры полиморфизма

Примером вещества, образующего большое количество полиморфных модификаций, является кремнезем. В настоящее время известно более 10 кристаллических модификаций кремнезема, однако некоторые из них еще недостаточно изучены. Главнейшие модификации полиморфных превращений SiO_2 имеют свои поля устойчивости на PT -диаграмме (рис.59).

Фазой кремнезема, устойчивой при стандартных значениях температуры и давления, является низкотемпературная тригональная модификация кварца, или α -кварц. При повышении температуры α -кварц переходит в высокотемпературный гексагональный β -кварц. При нормальном атмосферном давлении это превращение происходит при 573 °С.

Кристаллические структуры низкотемпературного и высокотемпературного кварца очень близки между собой и относятся к каркасному типу, как и структуры большинства других модификаций SiO_2 . Структуры обеих модификаций кварца представляют собой трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров, соединенных своими вершинами. Федоровская группа низкотемпературного кварца $R\bar{3}_121$ (или энантиоморфная ей $R\bar{3}_221$); параметры элементарной ячейки: $a = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$; $Z = 3$.

Высокотемпературный кварц характеризуется федоровской группой $R\bar{6}_222$ (или $R\bar{6}_422$); при 575 °С параметры его ячейки $a = 5,00 \text{ \AA}$, $c = 5,46 \text{ \AA}$. Некоторое изменение ориентации SiO_4 -тетраэдров обуславливает возникновение в структуре высокотемпературного кварца шестерных винтовых осей. Переход одной структуры в другую осуществляется без разрыва кремнекислородных связей. Это превращение относится к типу деформационных превращений с изменениями только в высших координационных сферах. Дополнительной энергии активации при этом практически не требуется, и превращение протекает очень быстро, так что метастабильные состояния никогда не возникают.

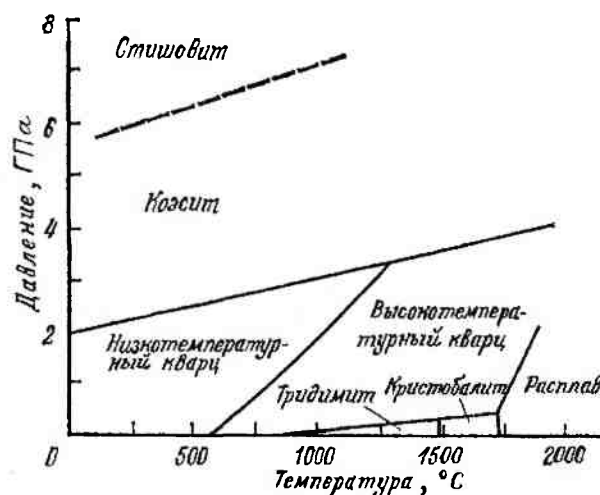


Рис.59. Поля устойчивости главнейших полиморфных модификаций кремнезема на PT -диаграмме

При повышении температуры кварц становится неустойчивым и сменяется другими модификациями кремнезема – тридимитом и кристобалитом. При нормальном давлении переход кварца в тридимит происходит при 870 °С, а тридимита в кристобалит – при 1470 °С. Диаграмма (рис.59) показывает, что тридимит и кристобалит устойчивы лишь при относительно низких значениях давления, а при более высоких – устойчив кварц. С этим хорошо согласуются отсутствие тридимита и кристобалита в глубинных породах и нахождение обоих минералов в эффузивах.

Структуры тридимита и кристобалита, как и структура кварца, относятся к каркасным и, как и в кварце, сложены кремнекислородными тетраэдрами, связанными своими вершинами. Но строение каркаса (взаимная укладка тетраэдров) и симметрия структур этих минералов иные, нежели у кварца. *Тридимит* кристаллизуется в гексагональной сингонии, его федоровская группа $R\bar{6}_3/mmc$. Параметры ячейки тридимита $a = 5,05 \text{ \AA}$, $c = 8,26 \text{ \AA}$; $Z = 4$. Строение каркаса тридимита можно представить следующим образом. Исходным фрагментом является кольцо из шести SiO_4 -тетраэдров. В таком кольце три вершины каждого тетраэдра располагаются в плоскости кольца, а четвертая вершина тетраэдра поочередно направлена то по одну, то по другую сторону этой плоскости. Такие шестерные кольца объединяются между собой, образуя двумерную сетку с шестиугольными ячейками. В такой сетке половина тетраэдров смотрит свободными вершинами вверх, а другая половина – вниз. Этими вершинами сетка соединяется с соседними – выше- и нижележащими сетками. В результате получается трехмерный каркас из тетраэдров.

Кристобалит кристаллизуется в кубической сингонии (федоровская группа $Fd\bar{3}m$, параметр ячейки $a = 7,09 \text{ \AA}$; $Z = 8$). В структуре кристобалита атомы кремния расположены так же, как атомы углерода в структуре алмаза. В промежутке между каждыми двумя ближайшими атомами кремния располагаются атомы кислорода.

Превращения кварц-тридимит и тридимит-кристобалит относятся к реконструктивным превращениям с изменениями в высших координационных сферах. Они протекают медленно, и при охлаждении высокотемпературных модификаций последние часто сохраняются как метастабильные фазы. В метастабильной области для тридимита и кристобалита известны низкотемпературные модификации, связанные обратимыми превращениями, сходными с α - β -превращением кварца. Метастабильные равновесия с участием низкотемпературных форм тридимита и кристобалита располагаются в поле стабильности кварца и на рис.59 не показаны.

Вопрос о стабильности тридимита как самостоятельной фазы SiO_2 до сих пор является предметом дискуссии. Дело в том, что в случае отсутствия каких-либо посторонних веществ образования тридимита вообще не происходит – кварц при нагревании переходит непосредственно в кристобалит (при температуре 1050 °С). Кристаллизация тридимита наблюдается лишь в присутствии добавок минерализаторов. Природные тридимиты всегда содержат примеси щелочных металлов и алюминия. Поэтому многие исследователи считают чистый тридимит не стабильной фазой SiO_2 и приписывают стабилизирующее действие наличию примесей катионов (например, Na^+), занимающих места в пустотах каркаса тридимита (с одновременным частичным замещением Si на Al). В системах, содержащих воду, аналогичную роль, возможно, могут играть и ионы гидроксония H_3O^+ .

В области высоких давлений устойчивыми становятся более плотные фазы: коэсит и стишовит. Эти минералы сначала были синтезированы в лаборатории, а затем найдены и в природе, в метеоритных кратерах, где они образовались при ударном метаморфизме. Кристаллическая структура коэсита построена из

кремнекислородных тетраэдров, но уложенных более плотно, нежели в структуре кварца.

Особый интерес представляет структура стишовита. В стишовите кремний находится не в тетраэдрической, а в октаэдрической координации, т.е. имеет координационное число 6. Структура стишовита принадлежит к структурному типу рутила.

Полиморфные превращения, происходящие в минералах в условиях высоких давлений и температур, весьма важны для понимания строения мантии Земли. По современным представлениям, состав мантии близок к составу ультраосновных магматических пород³⁶. Преобладающую роль в минеральном составе верхней мантии играют оливин $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ и ортопироксен $(\text{Mg, Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, при подчиненном количестве других минералов, в частности граната и клинопироксена.

Еще в 1936 г. английский физик Дж.Бернал предположил, что при высоких давлениях оливин должен претерпевать полиморфное превращение и приобретать более плотную структуру, подобную структуре шпинели. Впоследствии это было подтверждено экспериментально. Полиморфным переходом оливина в шпинелевую фазу объясняют резкое изменение физических свойств вещества мантии на глубинах около 420 км. При этом превращении координационные числа Si и Mg не меняются, но укладка SiO_4 -тетраэдров и MgO_6 -октаэдров становится более плотной, в результате чего объем фазы уменьшается примерно на 9 %.

Ортопироксен при высоких давлениях также испытывает полиморфные превращения. Так, получена фаза состава пироксена, имеющая структуру типа ильменита, а также фаза, имеющая структуру типа перовскита. В этих фазах кремний находится уже не в тетраэдрической, а в октаэдрической координации. Фазовыми превращениями, сопровождающимися переходом кремния в шестерную координацию, объясняют изменение физических свойств в мантии на глубинах порядка 650-700 км. Указанными примерами далеко не ограничиваются возможные полиморфные превращения в глубинах мантии Земли.

4.6. Изменение симметрии при полиморфных превращениях

Как правило, более высокотемпературные модификации имеют и более высокую симметрию. Типичными примерами могут служить модификации SiO_2 : α -кварц (тригональный, $P3_121$) – β -кварц (гексагональный, $P6_222$) – тридимит (гексагональный, $P6_3/mmc$) – кристобалит (кубический, $Fd\bar{3}m$). Из других примеров укажем бадделеит ZrO_2 (моноклинный), переходящий при нагревании последовательно сначала в тетрагональную, а затем в кубическую модификацию, а также полиморфные превращения арагонит (ромбический) – кальцит (тригональный), кианит (триклинный) – силлиманит (ромбический), микроклин (триклинный) – ортоклаз (моноклинный). Такая тенденция к повышению симметрии с ростом температуры в общем довольно понятна, учитывая возрастающую роль изотропных тепловых колебаний атомов, к которым как бы приспосабливается кристаллическая структура.

Однако это правило имеет и ряд исключений. Одно из таких исключений – переход при нагревании ромбической серы в моноклинную.

Переход при понижении температуры высокотемпературной модификации в менее симметричную низкотемпературную нередко сопровождается появлением

³⁶ К ультраосновным относят горные породы, содержащие в своем составе не более 45 % SiO_2 .

двойникового строения, как бы компенсирующего утрату некоторых элементов симметрии (дофинейские двойники кварца, "микроклиновое решетки" в микроклине, двойники лейцита при переходе кубической высокотемпературной модификации в низкотемпературную тетрагональную).

Изменения симметрии при полиморфных переходах, вызванных повышением давления, могут быть различными. Повышение давления, в соответствии с термодинамическим принципом Ле-Шателье – Брауна для равновесных процессов, всегда приводит к образованию более плотных модификаций. Если превращение происходит с изменением первой координационной сферы, то более плотные модификации характеризуются вообще более высокими координационными числами. Примерами служат превращения графит-алмаз (координационные числа углерода 3 и 4), коэсит-стишовит (координационные числа кварца 4 и 6), кальцит-аргонит (координационные числа кальция 6 и 9). Исключения из этого правила весьма редки.

Что же касается изменения симметрии, то оно может быть различным. Намечается следующая закономерность: если при полиморфном превращении происходит полная перестройка структуры, симметрия при повышении давления обычно возрастает (графит-алмаз, коэсит-стишовит). Если же при превращении сохраняются фрагменты первоначальной структуры, например тетраэдры SiO_4 в силикатах, группы CO_3 в карбонатах, которые только более плотно укладываются в структуре, то симметрия понижается (кварц-коэсит, кальцит-аргонит, андалузит-кианит).

4.7. Политипизм

Как уже было сказано выше, типичные проявления политипизма свойственны многим веществам (в том числе минералам), обладающим слоистыми структурами. Появление различных политипных модификаций у этих веществ связано с возможностью различных способов укладки последовательных слоев структуры друг на друга. Различные политипные модификации одного вещества различаются своими кристаллографическими параметрами и симметрией структуры, но термодинамические их свойства являются весьма близкими³⁷, и вопрос об областях термодинамической устойчивости различных политипных модификаций остается открытым. По-видимому, в образовании тех или иных политипных мо-

дификаций существенную роль играет механизм и условия зарождения и роста кристаллов соответствующего вещества.

Простым примером политипных модификаций могут служить две модификации графита. В описанной ранее слоистой структуре графита соседние слои сдвинуты таким образом, что над центрами колец первого слоя оказываются некоторые из атомов второго слоя. Кольца

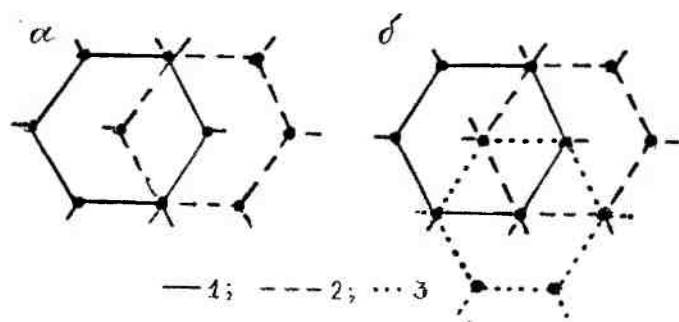


Рис. 60. Наложение шестиугольных колец последовательных слоев 1-3 структуры графита в двухслойной (а) и трехслойной (б) модификациях

³⁷ Особенно объем и энтальпия. Значение энтропии различных политипных модификаций может заметно различаться в связи с возможной различной степенью порядка во взаимном расположении отдельных слоев структуры.

третьего слоя также сдвинуты относительно колец второго слоя, но в зависимости от направления сдвига их положение относительно колец первого слоя может оказаться различным. Если направление сдвига при наложении третьего слоя противоположно направлению сдвига второго слоя, то все атомы третьего слоя оказываются лежащими точно над атомами первого слоя (рис.60,а). При этом мы получаем структуру обычного гексагонального графита (см. рис.36), имеющего параметр по оси c , равный удвоенному расстоянию между слоями, т.е. $6,7 \text{ \AA}$ (так называемый графит $2H$). Если же направление сдвига при наложении третьего слоя такое же, как для второго слоя (рис.60,б), то кольца третьего слоя займут уже другое положение, и только атомы следующего, четвертого, слоя окажутся лежащими точно над атомами первого слоя. При этом мы получим структуру тригональной модификации графита (графит $3R$), имеющей параметр по оси c , равный утроенному расстоянию между слоями, т.е. $10,05 \text{ \AA}$. Две политипные модификации графита $2H$ и $3R$ имеют практически одинаковые термодинамические свойства, поскольку ближайшее окружение каждого атома углерода в той и другой структуре совершенно одинаково.

Различные политипные модификации обозначают обычно цифрой, указывающей на период повторяемости слоев в структуре, и буквой, обозначающей сингонию³⁸. Если две разные модификации имеют одни и те же периоды повторяемости и сингонию, для их различия используют дополнительные индексы.

Явление политипизма широко распространено среди силикатов слоистой структуры, в частности среди слюд. Основу структуры слюд составляют слои кремнекислородных (и алюмокислородных) тетраэдров, образующих сетки с шестиугольными ячейками. В каждой такой сетке все тетраэдры направлены своими свободными вершинами в одну сторону. В соседних же сетках тетраэдры направлены вершинами в противоположные стороны, так что две соседние сетки оказываются обращенными друг к другу то основаниями, то вершинами тетраэдров.

В промежутках между двумя сетками, обращенными друг к другу основаниями тетраэдров, располагаются крупные катионы, чаще всего K^+ . При этом ячейки двух сеток, между которыми располагаются ионы K^+ , располагаются точно друг под другом. В промежутках между двумя сетками, обращенными друг к другу вершинами тетраэдров, располагаются катионы металлов в шестерной координации (чаще всего алюминия, магния или железа). При этом ячейки двух сеток, обращенных друг к другу вершинами тетраэдров, оказываются сдвинутыми друг относительно друга на расстояние около $1,7 \text{ \AA}$. Таким образом, каждый последующий слой структуры слюды (содержащий две сетки тетраэдров) оказывается сдвинутым относительно предыдущего. Последовательность направлений сдвига может быть различной, что и определяет возможность существования различных политипных модификаций слюд.

Шесть простейших вариантов последовательного наложения слоев в структуре слюды схематически показаны на рис.61. На рисунках условно изображено по одному шестиугольному кольцу из каждого слоя. Стрелками показаны направления смещения последовательных слоев. В результате получаются: одна однослойная моноклинная модификация $1M$, три двухслойные модификации (ромбическая $2O$ и две моноклинные $2M_1$ и $2M_2$), одна трехслойная тригональная моди-

³⁸ Согласно рекомендациям Международной минералогической ассоциации сингонию обозначаются: триклинная – A , моноклинная – M , ромбическая – O , тригональная – T , то же для ромбоэдрической ячейки – R , тетрагональная – Q , гексагональная – H , кубическая – C .

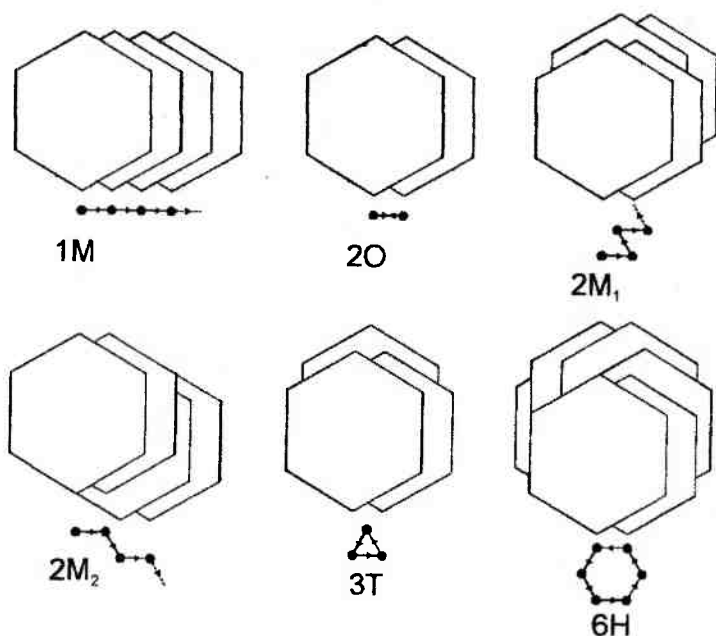


Рис.61. Схема шести политипных модификаций слюд. Соответствующие им федоровские группы: 1M – $C2/m$; 2O – $Cmc2_1$; $2M_1$ и $2M_2$ – $C2/c$; 3T – $P3_112$ или $P3_212$; 6H – $P6_122$ или $P6_522$

атомами цинка. Структура обычной модификации вюрцита такова, что все атомы цинка третьего слоя расположены точно над атомами первого слоя, т.е. структура обычного вюрцита двухслойная и может быть обозначена 2H. Но такое взаимное расположение тетраэдрических слоев не является обязательным, и наряду с модификацией 2H известно большое число других политипных модификаций ZnS, различающихся периодом повторяемости слоев и симметрией (модификации 4H, 6H, 8H, 15R, 21R и др.). С этих позиций сфалерит можно считать трехслойной кубической модификацией ZnS – модификацией 3C.

4.8. Превращения типа порядок-беспорядок

Среди различных превращений типа порядок-беспорядок для нас наибольшее значение будут иметь превращения, обусловленные различным распределением атомов по позициям структуры. Такие процессы упорядочения-разупорядочения могут иметь место, если позиции в структуре могут быть заняты атомами различных (двух или более) химических элементов, замещающих друг друга. При высокой температуре атомы различных элементов при этом будут статистически равномерно распределены по возможным структурным позициям – мы будем иметь полностью разупорядоченную структуру. При понижении температуры могут начаться процессы постепенного упорядочения, заканчивающиеся образованием вполне упорядоченной структуры, в которой атомы различных элементов будут закономерно распределены по определенным позициям. Процессы упорядочения могут сопровождаться или не сопровождаться изменением симметрии и параметров элементарной ячейки кристалла. При этом могут встретиться различные случаи.

фикация 3T и одна шестислойная гексагональная модификация 6H. Кроме того, возможны и в различной степени разупорядоченные модификации. Из этих модификаций наиболее обычны 1M (в биотитах), $2M_1$ (в мусковитах), а также $2M_2$, 3T и неупорядоченные модификации.

Явления политипизма могут, вообще говоря, наблюдаться у веществ, и не имеющих слоистой структуры. Примером могут служить модификации вюрцита ZnS, имеющего координационную структуру. Как мы знаем, структура вюрцита может быть описана как плотнейшая гексагональная упаковка атомов серы, половина тетраэдрических пустот в каждом слое которой занята

Первый случай будет иметь место, когда в неупорядоченном состоянии атомы двух (или более) замещающих друг друга химических элементов занимают одну позицию в структуре (одну правильную систему точек). Схематически этот случай представлен на рис.62,а, на котором пунктиром показаны границы элементарной ячейки. При переходе в упорядоченное состояние позиции, занимаемые атомами двух различных элементов, уже не будут эквивалентными (рис.62,б) и размер элементарной ячейки при этом увеличится. Такая упорядоченная структура называется *сверхструктурой*. Примером может служить халькопирит CuFeS_2 .

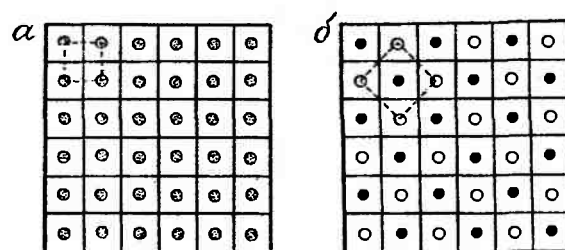


Рис.62. Схема упорядочения структуры с образованием сверхструктуры. Состояние: а – неупорядоченное; б – упорядоченное

При высоких температурах устойчива неупорядоченная модификация CuFeS_2 , имеющая структуру типа структуры сфалерита (кубическая плотнейшая упаковка атомов серы, в половине тетраэдрических пустот которой статистически равномерно распределены атомы Cu и Fe). При понижении температуры происходит упорядочение распределения Cu и Fe и обычный халькопирит имеет вполне упорядоченную структуру, в которой Cu и Fe занимают две разные правильные системы точек. Симметрия при этом понижается до тетрагональной, а объем элементарной ячейки увеличивается вдвое. Процессы упорядочения при понижении температуры с образованием сверхструктур характерны для многих минералов из класса сульфидов.

Другой случай имеет место, когда и в неупорядоченном состоянии атомами замещающих друг друга элементов заняты две различные структурные позиции, что схематически показано на рис.63. Процессы упорядочения в этом случае могут происходить без изменения симметрии и размеров элементарной ячейки.

Примером могут служить явления упорядочения в ромбических пироксенах (ортопироксенах) $(\text{Mg, Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. В структуре ортопироксенов атомы магния и железа занимают две различные позиции, обозначаемые $M1$ и $M2$. При высоких температурах и Mg и Fe статистически равномерно распределены по обеим этим позициям. При понижении температуры происходят явления упорядочения: атомы Mg преимущественно занимают позиции $M1$, а атомы Fe – позицию $M2$. Для ортопироксена состава $(\text{Mg}_{1,0} \text{Fe}_{1,0})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с равным количеством атомов Mg и Fe при этом может наступать полное упорядочение структуры. Для пироксенов с избытком Mg над Fe часть атомов Mg остается в позиции $M2$; для пироксенов с избытком Fe – часть атомов Fe остается в позиции $M1$. В процессах упорядочения в пироксенах не изменяется ни симметрия, ни размеры элементарной ячейки. Аналогичные превращения типа порядок-беспорядок имеют место

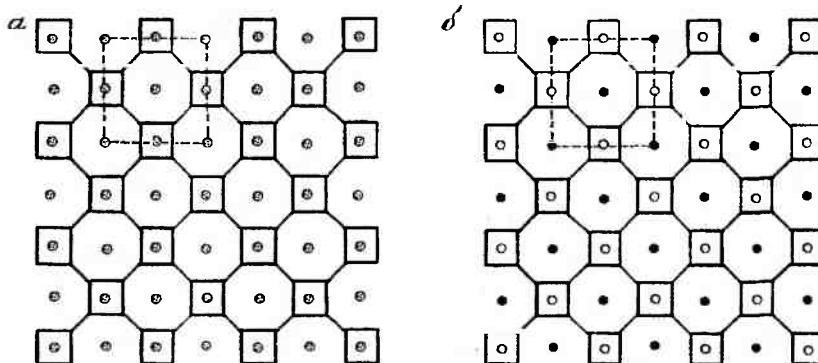


Рис.63. Схема упорядочения структуры без изменения симметрии и размеров элементарной ячейки. Состояние: а – неупорядоченное; б – упорядоченное

и в других железисто-магнезиальных силикатах (оливинах, моноклинных пироксенах, амфиболах, слюдах).

Более сложный случай представляют превращения порядок-беспорядок в полевых шпатах. Основу структуры полевых шпатов составляет каркас из кремне- и алюмокислородных тетраэдров, в пустотах которого размещаются катионы щелочных или щелочноземельных металлов. Среди калиевых полевых шпатов $K[AlSi_3O_8]$ выделяют три основные модификации: моноклинные санидин и ортоклаз и триклинный микроклин. Их кристаллические структуры очень близки между собой и различаются степенью упорядоченности в распределении атомов Si и Al по различным тетраэдрическим позициям.

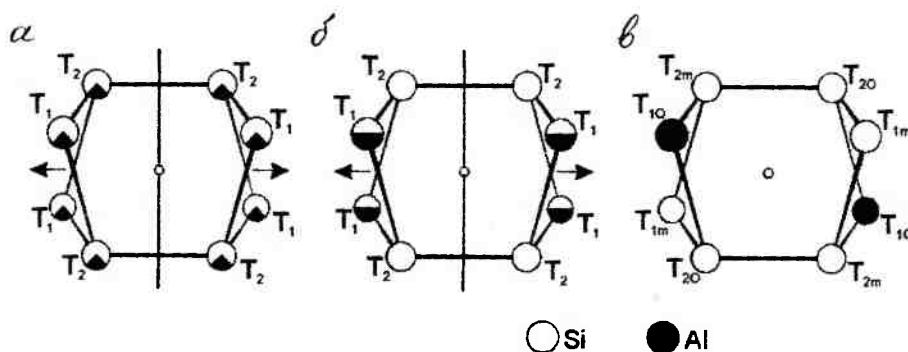


Рис.64. Схема упорядочения распределения Si и Al в калиевых полевых шпатах: а — санидин; б — ортоклаз; в — микроклин

На рис.64 схематически показано относительное расположение восьми тетраэдров в структуре полевых шпатов (показаны только центры тетраэдров; они расположены на двух уровнях). Центры тетраэдров соответствуют

двум различным позициям в структуре (занимают две разные правильные системы точек); эти позиции обозначены T_1 и T_2 . В высокотемпературной модификации калиевого полевого шпата — санидине — атомы алюминия и кремния статистически равномерно, беспорядочно распределены по обеим позициям, т.е. в кристалле санидина каждая из позиций в среднем на $1/4$ занята атомами Al и на $3/4$ — атомами Si. В этом случае структура характеризуется наличием, кроме центра инверсии, также плоскости симметрии и перпендикулярной к ней двойной оси симметрии (рис.64,а), что и определяет принадлежность санидина к моноклинной сингонии.

В "идеальной" структуре ортоклаза позиции T_2 заняты только атомами Si, а атомы Al статистически распределены по позициям T_1 , так что каждая из последних в среднем наполовину занята атомами Al и наполовину атомами Si (рис.64,б). В структуре ортоклаза сохраняется моноклинная симметрия.

В "идеальной" структуре микроклина распределение атомов Al и Si является наиболее упорядоченным (рис.64,в). В результате упорядочения каждая из двух позиций T_1 и T_2 разделяется еще на две, так что в структуре микроклина будет уже четыре различные тетраэдрические позиции, обозначаемые T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} и T_{2m} . Из этих четырех позиций Al занимает только позицию T_{1o} , а три другие позиции заняты атомами Si. В результате у микроклина исчезают плоскость и ось симметрии — остается только центр инверсии, что и определяет принадлежность микроклина к триклинной сингонии.

Кроме показанных на рис.64 "идеальных" случаев распределения Al и Si возможны в другие варианты распределения этих атомов, промежуточные по степени упорядоченности между санидином и ортоклазом или между ортоклазом и микроклином. Модификации $K[AlSi_3O_8]$, промежуточные по степени упорядочен-

ности Al и Si между максимально неупорядоченным санидином и ортоклазом, относятся к моноклинной сингонии. Модификации, промежуточные между ортоклазом и "максимальным" (наиболее упорядоченным) микроклином, принадлежат к триклинной сингонии.

Фазовые отношения в группе калиевых полевых шпатов еще более осложняются тем, что в природных минералах калий в той или другой степени изоморфно замещается натрием. Во всяком случае, природа структурных различий между разновидностями калиевого полевого шпата и наличие между ними постепенных переходов заставляет рассматривать эти разновидности не как полиморфные модификации в собственном смысле, а, скорее, как различные "структурные состояния" $K[AlSi_3O_8]$, хотя строгую разницу между этими понятиями провести не всегда легко.

Среди различных структурных состояний наименее упорядоченные характеризуются наибольшей энтропией и являются наиболее высокотемпературными. При этом решающую роль в сохранении того или другого структурного состояния играют условия охлаждения. Процессы упорядочения полевого шпата с заметной скоростью идут лишь при достаточно высокой температуре. Поэтому в условиях быстрого охлаждения, например в эффузивных породах, сохраняются высокотемпературные неупорядоченные структурные состояния (санидин). В условиях же медленного охлаждения на глубине образуется наиболее упорядоченная структурная разновидность — микроклин.

Описанные превращения типа порядок-беспорядок, обусловленные характером распределения атомов по структурным позициям, отличаются от собственно полиморфных превращений отсутствием резкой температурной границы между двумя модификациями. При нагревании упорядоченной модификации выше некоторой температуры степень упорядоченности структуры уменьшается постепенно вплоть до некоторой температуры T_c , при которой устойчивой становится полностью неупорядоченная модификация.

Процессы упорядочения и разупорядочения, сопровождающиеся перемещением атомов в структуре из одной позиции в другую, часто требуют весьма значительной энергии активации. Поэтому скорость их обычно невелика и часто сохраняются метастабильные состояния.

Явления упорядочения в структурах минералов дают в руки исследователя метод, позволяющий выявлять особенности термической истории минерала после его кристаллизации, в частности, оценивать относительную скорость охлаждения минералообразующей системы (например, магматической горной породы).

Глава 5

ИЗОМОРФИЗМ

5.1. Общие положения

Состав многих кристаллических веществ, в том числе минералов, не является вполне постоянным. Это связано с тем, что в структуре этих веществ атомы различных химических элементов могут замещать друг друга. Явление замещения в кристаллической структуре атомов одних химических элементов атомами других элементов называется *изоморфизмом*. В результате такого замещения (*изоморфного замещения*) могут образовываться кристаллические фазы переменного состава – *смешанные кристаллы* (или *изоморфные смеси*). Очень часто такие фазы называют также *твердыми растворами* (точнее, *твердыми растворами замещения*).

При изоморфном замещении атомы различных элементов занимают одну и ту же позицию в структуре (образуют одну и ту же правильную систему точек), распределяясь в этой позиции в общем статистически. Для возможности такого замещения замещающие друг друга частицы (атомы, ионы) должны быть достаточно близки по своим размерам и химическим свойствам.

Различают совершенный и несовершенный изоморфизм. При совершенном изоморфизме могут образовываться изоморфные смеси любого промежуточного состава между двумя крайними членами, содержащими только первый или только второй из замещающих друг друга химических элементов, – мы имеем непрерывный ряд твердых растворов. Примером могут служить оливины $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$, у которых возможен любой промежуточный состав от чисто магнезиального оливина – форстерита $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, до чисто железистого – фаялита $(\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$.

При несовершенном изоморфизме в ряду твердых растворов имеется разрыв: в структуре каждого из конечных членов ряда лишь ограниченное число атомов одного элемента может заместиться атомами второго элемента. Так, например, в ряду корунд Al_2O_3 –гематит Fe_2O_3 наблюдается лишь весьма ограниченный изоморфизм: в корунде не более 2 % атомов Al может заместиться атомами Fe, в гематите не более 14 % атомов Fe может заместиться атомами Al.

Вообще говоря, в случае несовершенного изоморфизма не всегда можно говорить о существовании двух крайних членов изоморфного ряда – нередко устойчивым будет только один из них. Так, в некоторых калиевых полевых шпатах (например, в амазоните) присутствует незначительная примесь свинца, изоморфно замещающего калий, но соответствующий крайний член – свинцовый полевой шпат – в природе не существует³⁹.

Степень совершенства изоморфизма зависит от температуры: нередко совершенный при высоких температурах изоморфизм при понижении температуры становится несовершенным (примером могут служить калинатровые полевые шпаты $(\text{K, Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$). В этом случае в результате понижения температуры может наступить распад твердого раствора на две фазы различного состава.

Практически нередко мы встречаемся с более сложными случаями изоморфных замещений с образованием многокомпонентных твердых растворов.

³⁹ В настоящее время в лаборатории синтезирован свинцовый полевой шпат $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Иногда в структуре минерала атомы какого-либо элемента замещаются атомами нескольких различных элементов (например, в карбонатах состава $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$). В некоторых случаях изоморфизм может иметь место не в одной, а в нескольких структурных позициях (например, в гранатах состава $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{SiO}_4]_3$, в которых Mg и Fe^{2+} замещают Ca в позициях с координационным числом 8, а Fe^{3+} замещает Al в позициях с координационным числом 6). В подобных случаях выбор конечных членов ("миналов") изоморфной смеси для конкретного состава минерала не всегда прост и однозначен.

5.2. Типы изоморфизма

По соотношению кристаллических структур конечных членов изоморфного ряда различают собственно изоморфизм и *изодиморфизм*. В случае собственно изоморфизма конечные члены изоморфного ряда (соответствующие компонентам твердого раствора) имеют одинаковые структуры, отличающиеся лишь значениями параметров, — являются *изоструктурными*⁴⁰. Примером может служить уже упоминавшийся ряд оливинов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, в котором магнезиальный и железистый конечные члены принадлежат к одному и тому же структурному типу. В случае изодиморфизма крайние члены ряда обладают различными структурами. В этом случае в изоморфном ряду должен существовать разрыв, т.е. изоморфизм будет несовершенным. Примером могут служить отношения между карбонатами кальция и стронция: кальцитом CaCO_3 , кристаллизующимся в тригональной сингонии, и стронцианитом SrCO_3 , кристаллизующимся в ромбической сингонии. В структуре кальцита лишь весьма ограниченная часть атомов Ca может быть изоморфно замещена атомами Sr ; в структуре стронцианита также лишь небольшая часть атомов Sr может быть замещена атомами Ca .

По соотношению валентностей изоморфно замещающих друг друга атомов различают два типа изоморфизма — *изовалентный* и *гетеровалентный*. При *изовалентном* изоморфизме атомы или ионы, замещающие друг друга в структуре, имеют одинаковую валентность, так что замена одного атома или иона на другой не нарушает баланса валентностей, или электронейтральности кристалла. Примеры: только что упоминавшиеся изоморфные замещения Mg^{2+} на Fe^{2+} в оливинах или замещение Ca^{2+} на Sr^{2+} в кальците. Еще один пример — замещение иона OH^- на ион F^- в топазе $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$.

При *гетеровалентном* изоморфизме замещающие друг друга в структуре атомы (ионы) имеют различную валентность; в этом случае для сохранения электронейтральности кристалла тем или иным способом должна осуществляться компенсация, обеспечивающая баланс валентностей всех атомов в структуре.

Гетеровалентный изоморфизм можно подразделить на два подтипа: а) гетеровалентный изоморфизм с сохранением числа атомов в элементарной ячейке структуры; б) гетеровалентный изоморфизм с изменением числа атомов в

⁴⁰ Изоструктурными могут быть вещества, и не обнаруживающие между собой никаких изоморфных замещений. Например, неизоморфными, но изоструктурными будут галит NaCl , периклаз MgO и галенит PbS — все они принадлежат к структурному типу NaCl .

элементарной ячейке. В каждом из этих подтипов компенсация валентностей может осуществляться по разным схемам.

В первом подтипе (с сохранением числа атомов) могут осуществляться две основные схемы компенсации валентностей. Первая схема: два одинаковых атома (занимающих одну и ту же позицию в структуре) замещаются на два разных атома с той же суммарной валентностью (например, два двухвалентных атома на один одновалентный и один трехвалентный или два трехвалентных – на один двухвалентный и один четырехвалентный). Примеры: изоморфное замещение по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ в гематите Fe_2O_3 ; замещение по схеме $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Bi}^{3+}$ в галените PbS .

По второй схеме два разных атома (занимающих различные позиции в структуре) одновременно замещаются на два других атома с сохранением суммарной валентности для замещающих друг друга пар атомов. Примеры очень многочисленны, в частности, среди силикатов: замещение по схеме $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ в плагиоклазах, замещение по схеме $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$ в пироксенах, замещение по схеме $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в цирконе и т.д.⁴¹ Могут быть и более сложные схемы, охватывающие как электроположительные, так и электроотрицательные атомы, например $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в некоторых амфиболах⁴².

Во втором подтипе (с изменением числа атомов в ячейке) также могут осуществляться две схемы компенсации валентностей: с образованием вакансий (с вычитанием) или с заполнением свободных мест (с внедрением). В первом случае баланс валентностей достигается тем, что часть первоначально занятых позиций в структуре при изоморфном замещении остается свободной. Примеры: замещение по схеме $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Sc}^{3+} + \square$ в вольфрамите FeWO_4 или замещение по схеме $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$ в слюдах ($\square$ обозначает вакансию).

Во втором случае на свободные места (интерстиции) структуры внедряются дополнительные атомы (ионы). Классический пример – замещение по схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+} + \text{F}^-$ во флюорите CaF_2 , где дополнительные ионы фтора размещаются в свободных октаэдрических промежутках между ионами кальция. Изоморфные замещения с внедрением обычны для многих минералов со структурами, имеющими крупные пустоты (например, замещение по схеме $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ в кварце).

5.3. Эмпирические правила изоморфизма

С момента открытия Э.Митчерлихом явления изоморфизма неоднократно предпринимались попытки установления групп или рядов химических элементов, чаще других замещающих друг друга в изоморфных смесях. Во многом такие группы соответствовали группам периодической системы элементов Д.И.Менделеева (например, Ca-Sr-Ba; P-As-Sb; S-Se-Te; Cl-Br-I). В 1910 г.

⁴¹ В приведенных схемах верхние индексы у символов химических элементов обозначают их формальные валентности, но не реальные заряды: конечно, в минералах нет никаких ионов Si^{4+} , P^{5+} и т.п.

⁴² Ион OH^- приравнивается к одному атому – в структуре он занимает такое же место, как атом кислорода.

В.И.Вернадским было выделено 18 таких изоморфных рядов для природных соединений, причем он впервые указал на зависимость этих рядов от термодинамических условий минералообразования.

Появление рентгеноструктурного анализа кристаллов и создание систем эффективных радиусов атомов и ионов дало новую основу для выявления закономерностей изоморфизма. В.М.Гольдшмидтом было высказано правило, согласно которому изоморфные смеси образуются в широких пределах, если эффективные радиусы замещающих друг друга ионов различаются не более чем на 15 %. Конечно, этот критерий имеет лишь ориентировочное значение. Для проявления изоморфизма кроме близости размеров замещающих друг друга частиц необходима их химическая аналогия, одинаковый тип химической связи, равенство координационных чисел и координационных многогранников⁴³. Поэтому, например, ионы Hg^{2+} и Ca^{2+} , имеющие различное электронное строение, при значительной близости их эффективных радиусов практически изоморфно не замещают друг друга.

В.М.Гольдшмидтом было высказано также правило полярности изоморфизма, согласно которому ион с большим радиусом легче замещается ионом с меньшим радиусом, нежели, наоборот, более мелкий – более крупным. Поэтому более мелкий ион Na^+ легче замещает K^+ в KCl , нежели более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl . В случае гетеровалентного изоморфизма действует другое правило: ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же позицию в структуре.

Очень важные закономерности выявляются при сопоставлении эффективных радиусов катионов с положением соответствующих элементов в периодической системе Д.И.Менделеева. Если двигаться по горизонтальному ряду таблицы Менделеева слева направо, эффективные радиусы катионов быстро уменьшаются. Если же двигаться по вертикали сверху вниз, то эффективные радиусы катионов возрастают. В результате наиболее близкие по размерам катионы оказываются расположенными по диагоналям таблицы Менделеева (рис.65).

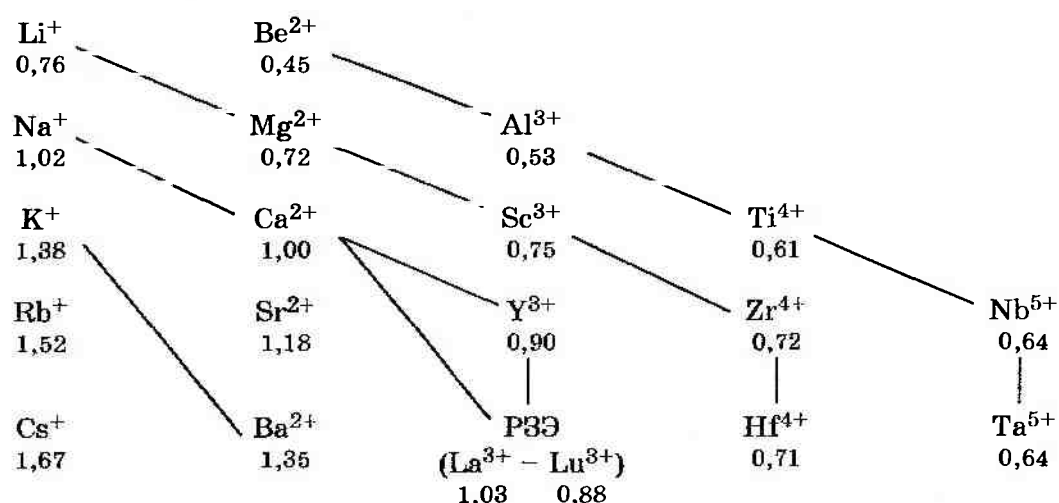


Рис.65. Главные диагональные ряды изоморфизма А.Е.Ферсмана

⁴³ Равенство координационных чисел и координационных многогранников обязательно для собственно изоморфизма. В случае изодиморфизма оно может и не соблюдаться.

Отметим, что вслед за барием в периодической системе идет группа редкоземельных элементов (РЗЭ), или лантаноидов, которые все размещаются в третьей группе системы. Эффективные радиусы катионов лантаноидов закономерно уменьшаются от La^{3+} (1,03 Å) до Lu^{3+} (0,88 Å). В результате этого "лантаноидного сжатия" размеры ионов гафния и тантала, следующих за лантаноидами, оказываются весьма близкими размерам ионов соответственно циркония и ниобия, так что в этой части таблицы диагональные ряды изоморфизма сменяются вертикальными.

При сравнении размеров изоморфно замещающих друг друга частиц нельзя забывать об условности любой системы эффективных радиусов ионов или атомов. Поэтому более объективным будет сравнение межатомных расстояний в кристаллических структурах крайних членов изоморфного ряда. В.С.Соболев и А.С.Поваренных наметили следующую зависимость между относительной разностью межатомных расстояний Δd ($\Delta d = (d_1 - d_2)/d_2$, где d_1 и d_2 – межатомные расстояния в двух крайних членах ряда) и степенью совершенства изоморфизма:

Δd , %	Изоморфизм
0-5	Совершенный при всех температурах
5-10	Совершенный при средних и высоких температурах
10-15	Ограниченный; при понижении температуры происходит распад твердых растворов
15-25	Несовершенный; разрыв смесимости даже при самых высоких температурах
> 25	Заметных изоморфных замещений обычно не наблюдается

Не следует думать, что степень совершенства изоморфизма определяется только свойствами замещающих друг друга атомов. В большой степени изоморфизм зависит от сложности структуры кристалла, в частности от размеров элементарной ячейки. Чем сложнее структура, чем больше размеры элементарной ячейки, тем, в общем, легче осуществляется изоморфное замещение. Это хорошо иллюстрируется на примере изоморфного замещения алюминия трехвалентным железом (эффективные ионные радиусы для Al^{3+} – 0,53 Å, для Fe^{3+} – 0,65 Å). В случае оксидов корунда Al_2O_3 и гематита Fe_2O_3 изоморфизм, как уже отмечалось, весьма ограничен. Но в гранатах существует непрерывный изоморфный ряд отgrossуляра $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ до андрадита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ – в этом случае изоморфизм будет совершенным. Это объясняется тем, что объем элементарной ячейки гематита больше объема элементарной ячейки корунда на 18 % и замещение Al на Fe в структуре корунда вызывает значительные напряжения в структуре. В случае же гранатов объем элементарной ячейки андрадита больше объема элементарной ячейки grossуляра на 5 %. Замещение атомов Al на атомы Fe в этом случае вызывает значительно меньшие напряжения.

5.4. Правило Вегарда. Определение состава твердого раствора по данным рентгенометрии

В случае совершенного изоморфизма непрерывное изменение состава в ряду твердых растворов от одного крайнего члена до другого влечет за собой такое же непрерывное изменение параметров и объема элементарной ячейки. В 1921 г. Л. Вегардом было высказано правило аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Вегарда), согласно которому параметры элементарной ячейки твердого раствора являются линейными функциями его состава. Правило Вегарда для двухкомпонентных твердых растворов с компонентами А и В выражается уравнением: $a = x_A a_A + x_B a_B$, в котором a – параметр ячейки твердого раствора; a_A и a_B – параметры ячейки для чистых компонентов А и В; x_A и x_B – мольные доли компонентов А и В в твердом растворе. Поскольку $x_A + x_B = 1$, это уравнение может быть записано также в форме $a = a_A + (a_B - a_A)x_B$.

Правило Вегарда является приближенным, и при точных измерениях обнаруживаются отклонения от линейности (обычно незначительные). В этих случаях в уравнения зависимости параметров ячейки вводятся дополнительные поправочные члены.

Например, в элементарной ячейке оливинов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (рис. 66) параметр b практически линейно зависит от состава (для него правило Вегарда выполняется точно); параметры a , c и объем V обнаруживают заметные отклонения от линейности. Для оливинов уравнения, связывающие параметры элементарной ячейки с составом, таковы:

$$a = 4,7543 + 0,0835x - 0,0164x^2;$$

$$b = 10,1975 + 0,20809x;$$

$$c = 5,9809 + 0,1191x - 0,0119x^2.$$

Здесь x – мольная доля железистого компонента $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$.

Уравнения, связывающие параметры элементарной ячейки твердого раствора с содержаниями в нем компонентов, позволяют определять состав твердых растворов по данным рентгенометрии. При этом часто в целях упрощения расчетов используют уравнения, связывающие состав твердого раствора не с параметрами ячейки, а с межплоскостными расстояниями для определенного характерного пика дифрактограммы. Для оливинов, в частности, используют значение d для пика (130):

$$d(130) = 2,7653 + 0,0677x - 0,0045x^2,$$

откуда

$$x = 7,522 - 14,9071 \sqrt{3,0199 - d(130)}.$$

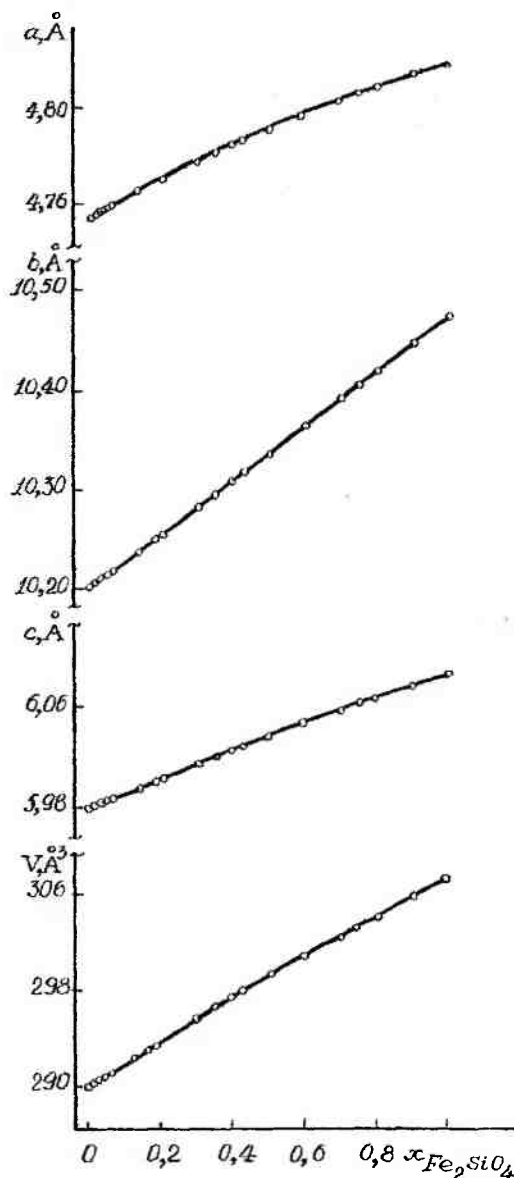


Рис. 66. Зависимость параметров элементарной ячейки оливинов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ от их состава

Глава 6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ

Нашей целью не является систематическое рассмотрение кристаллохимии всех классов минералов – это задача минералогии. В этом разделе в качестве иллюстрации применения кристаллохимических подходов к минералогии с той или иной подробностью будут рассмотрены лишь некоторые классы минералов, в первую очередь силикаты, в изучении которых так наглядно проявили свою мощь методы структурного анализа кристаллов.

6.1. Простые вещества

Минералы, представляющие собой простые вещества ("самородные элементы"), достаточно четко подразделяются на самородные металлы и самородные неметаллы.

В кристаллах самородных металлов атомы связаны металлической связью. Для них типичны структуры с высокими координационными числами и расположением атомов по законам плотнейшей упаковки (или близко к ней). Здесь мы встречаем хорошо уже нам известные структурные типы *меди*, *магния* и α -*железа* (см. раздел 2.1). К структурному типу меди кроме самой меди принадлежат также самородные серебро, золото, платина и ряд других самородных металлов; к структурному типу магния – самородные цинк, осмий, рутений; к структурному типу α -железа – самородное железо и тантал.

Для самородных неметаллов с преимущественно ковалентной связью между атомами характерны, наоборот, низкие координационные числа, чаще всего подчиняющиеся правилу Юм-Розери. Структуры *алмаза* и *графита* были подробно рассмотрены ранее (см. раздел 2.1). Самородная *сера* имеет островную молекулярную структуру, сложенную кольцевыми группами S_8 , связанными между собой слабыми остаточными связями. Межатомное расстояние S-S в пределах каждого кольца составляет 2,04 Å, кратчайшее же расстояние между атомами серы, не принадлежащими к одному кольцу, равно 3,69 Å. Таким образом, координационное число серы в структуре равно 2. Самородная сера кристаллизуется в ромбической сингонии, ее федоровская группа $Fddd$. Параметры ячейки серы: $a = 10,44$ Å, $b = 12,84$ Å, $c = 24,37$ Å; $Z = 16$, так что в элементарной ячейке содержится 128 атомов S.

Самородные *мышьяк*, *сурьма* и *висмут* имеют структуры слоистого типа с гофрированными слоями, в которых координационное число атомов равно 3. Однако разница в межатомных расстояниях и силе связи внутри слоев и между слоями не столь значительна (особенно для висмута), так что координационное число атомов в структурах этих самородных элементов часто записывают в форме 3+3, учитывая для каждого атома кроме трех ближайших соседей в том же слое еще три достаточно близких атома из соседнего слоя (соответственные межатомные расстояния составляют для As 2,51 Å и 3,15 Å, для Sb – 2,87 Å и 3,37 Å, для Bi – 3,10 Å и 3,47 Å).

6.2. Оксиды

К оксидам принадлежит большое число разнообразных минералов, в том числе распространенных порообразующих (кварц, магнетит, гематит, шпинель и др.). Среди оксидов различают простые оксиды, содержащие один электроположительный элемент, и сложные, или двойные оксиды, содержащие два различных электроположительных элемента⁴⁴. Общая формула простых оксидов A_mO_n , сложных — $A_mB_nO_p$ (где А и В — электроположительные элементы). Раньше сложные оксиды относили к солям особых кислородных кислот: например, шпинель $MgAl_2O_4$ — к алюминатам, перовскит $CaTiO_3$ и ильменит $FeTiO_3$ — к титанатам и т.п. Однако в структурах сложных оксидов отсутствуют обособленные анионные радикалы, характерные для солей кислородных кислот (такие, как SO_4 в сульфатах, CO_3 в карбонатах и т.п.). Как в простых, так и в сложных оксидах анионом является кислород O^{2-} . Вместе с тем резкие границы здесь (как и во многих других случаях) провести иногда не представляется возможным и в отношении некоторых минералов (например, вольфрамит $FeWO_4$) до сих пор нет вполне единой точки зрения.

Структуры оксидов весьма разнообразны. Оксиды более электроположительных элементов (металлов) часто имеют координационные или близкие к координационным структуры; для оксидов кремния типичны структуры каркасного типа. Для оксидов неметаллов более характерны анизодесмические островные, цепочечные или слоистые структуры.

Примером оксида с координационным мотивом структуры может служить корунд Al_2O_3 . Корунд кристаллизуется в тригональной сингонии, его федоровская группа $R\bar{3}c$, параметры ромбоэдрической элементарной ячейки $a = 5,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 17'$; $Z = 2$ (для гексагональной ячейки $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 13,00 \text{ \AA}$). Структуру корунда можно представить себе как гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода (несколько искаженную), в октаэдрических пустотах которой размещаются атомы алюминия. В соответствии с химической формулой корунда алюминий занимает $2/3$ октаэдрических пустот, а $1/3$ этих пустот остается свободной. На рис.67 показан "корундовый" мотив, встречающийся и в других минералах. В двух соседних октаэдрических слоях пустые и заполненные октаэдры сдвинуты друг относительно друга.

Такую же структуру имеет гематит Fe_2O_3 .

Структура ильменита $FeTiO_3$ подобна структуре корунда. Октаэдрические пустоты гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода заполнены в ильмените по тому же корундовому закону, но слои октаэдров, содержащих атомы железа, чередуются со слоями октаэдров, содержащих атомы титана. В результате исчезают плоскости скользящего отражения c и федоровская группа становится $R\bar{3}$ ⁴⁵.

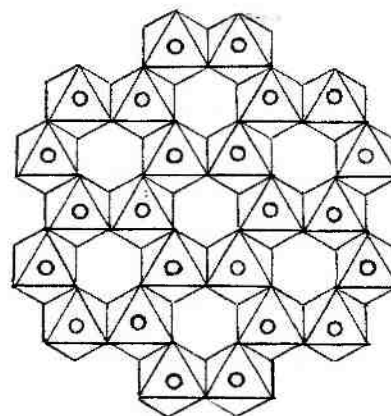


Рис.67. Мотив заполнения октаэдрических пустот слоя плотнейшей упаковки в структуре корунда

⁴⁴ Оксиды, содержащие один электроположительный элемент, но в двух различных валентных состояниях (например, магнетит $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$), также относят к сложным.

⁴⁵ К сожалению, во многих отечественных изданиях структура ильменита изображена неверно.

К сложным оксидам с координационной структурой относятся минералы группы *шпинели*, имеющие общую химическую формулу $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. В шпинелях двухвалентными катионами A^{2+} могут быть Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ; трехвалентными B^{3+} – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} . Минералы группы шпинели кристаллизуются в кубической сингонии (федоровская группа $Fd\bar{3}m$). Сама *шпинель* имеет состав $MgAl_2O_4$, параметр ее ячейки $a = 8,09 \text{ \AA}$; $Z = 8$. В структуре шпинели атомы кислорода располагаются по закону плотнейшей кубической упаковки, атомы алюминия занимают по-

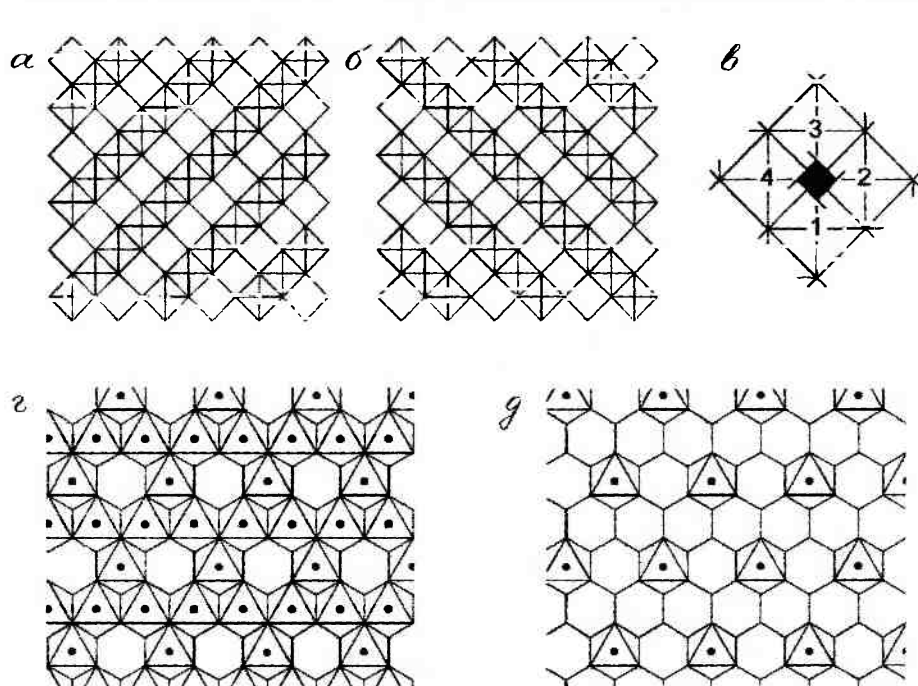


Рис.68. Заполнение октаэдрических пустот плотнейшей упаковки в структуре шпинели: а и б – два последовательных слоя, параллельных грани ячейки; в – возникновение винтовой оси 4_1 при наложении слоев; г и д – два последовательных слоя, перпендикулярных тройной оси

ловину октаэдрических пустот, атомы магния – $1/8$ тетраэдрических пустот.

Характер заполнения октаэдрических пустот в структуре шпинели можно представить следующим образом. В октаэдрическом слое, параллельном грани куба, т.е. перпендикулярном четверной оси, AlO_6 -октаэдры образуют полосы, вытянутые параллельно диагонали грани куба и чередующиеся с полосами пустых октаэдров

(рис.68,а). В соседнем (втором) слое такие же полосы AlO_6 -октаэдров протягиваются параллельно другой диагонали (рис.68,б). В третьем слое полосы AlO_6 -октаэдров располагаются над пустыми полосами первого слоя, а в четвертом слое – над пустыми полосами второго. В каждом слое, таким образом, оказывается заполненной половина октаэдрических пустот. Нетрудно видеть, что в результате описанного выше наложения слоев AlO_6 -октаэдры образуют винтовые колонки, связанные осями 4_1 и 4_3 , характерными для "алмазной" федоровской группы $Fd\bar{3}m$ (рис.68,в).

Иначе выглядит мотив заполнения октаэдрических пустот в структуре шпинели, если рассматривать октаэдрические слои, перпендикулярные тройной оси, т.е. телесной диагонали ячейки. Мотив заполнения одного такого слоя показан на рис.68,г. Легко убедиться, что в таком слое заполненными оказываются $3/4$ октаэдрических пустот, но в соседнем слое (рис.68,д) – только четверть пустот. Характер заполнения пустот повторяется через один слой, так что в среднем оказывается заполненной как раз половина октаэдрических пустот, как это и должно быть по химической формуле⁴⁶.

⁴⁶ Кубическая плотнейшая упаковка – трехслойная. С учетом характера заполнения октаэдрических пустот структура шпинели становится как бы шестислойной ($3 \times 2 = 6$), так как седьмой слой полностью повторяет первый.

Тетраэдры MgO_4 в структуре шпинели располагаются изолированно друг от друга. Каждый атом кислорода оказывается связанным с тремя атомами алюминия и одним атомом магния, т.е. принадлежит трем октаэдрам AlO_6 и одному тетраэдру MgO_4 .

В структуре большинства минералов группы шпинели двухвалентный катион имеет тетраэдрическую координацию, а трехвалентный – октаэдрическую. Это так называемые *нормальные шпинели*, общую формулу которых можно написать в форме $A^{2+}[IV]B_2^{3+}[VI]O_4$, где [IV] и [VI] обозначают координацию атомов. Сюда относятся собственно шпинель $MgAl_2O_4$, ганит $ZnAl_2O_4$ и др. В так называемых *обращенных шпинелях* тетраэдрические позиции заняты трехвалентными катионами, а октаэдрические делятся пополам между двухвалентными и трехвалентными. Формула обращенных шпинелей $B^{3+}[IV](A^{2+}, B^{3+})_2[VI]O_4$. К обращенным шпинелям принадлежат магнетит $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ и яковсит $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Известны и шпинели смешанного типа, в которых и в тетраэдрических, и в октаэдрических позициях размещаются как двухвалентные, так и трехвалентные катионы.

Координационными структурами обладают еще многие простые и сложные оксиды. Так, периклаз MgO имеет структуру типа $NaCl$, торинит ThO_2 – структуру типа флюорита. К координационным структурам можно отнести и структуру рутила TiO_2 (см. раздел 2.3)⁴⁷. Особняком стоит структура *бадделита* ZrO_2 , в которой цирконий имеет редкое координационное число 7.

Типичные каркасные структуры свойственны оксидам кремния – кварцу, тридимиту, кристобалиту. Главные особенности структур этих минералов были рассмотрены в разделе 4.5. К каркасным структурам относят также структуру *перовскита* $CaTiO_3$ (см. раздел 2.4).

Весьма своеобразной каркасной структурой обладает *куприт* Cu_2O . В структуре куприта (федоровская группа $Pn\bar{3}m$, параметр ячейки $a = 4,27 \text{ \AA}$; $Z = 2$) атомы кислорода занимают вершины и центр кубической ячейки, а атомы меди располагаются в центрах четырех из восьми октантов в шахматном порядке, так что каждый атом меди находится посередине между двумя атомами кислорода. Координационное число для меди – 2, для кислорода – 4. Структура оказывается разбитой на два отдельных, не связанных между собой каркаса из тетраэдров OSu_4 . С такой уникальной особенностью структуры куприта связывают его специфические электрические свойства, используемые в технике (так называемые "купроксыны" выпрямители тока).

6.3. Силикаты

6.3.1. Общая характеристика структур силикатов

Кислород и кремний – наиболее распространенные химические элементы земной коры: из химических элементов, слагающих земную кору, около 60 % приходится на атомы кислорода и около 20 % – на атомы кремния. Отсюда стано-

⁴⁷ Структуру рутила обычно относят к цепочечным, что вряд ли правильно; межатомные расстояния Ti-O близки между собой, колеблясь от 1,944 до 1,988 Å, так что нет достаточных оснований для выделения в структуре рутила обособленных цепочек. Правильнее говорить о цепочечном расположении атомов Ti в структуре рутила: расстояния Ti-Ti между ближайшими атомами Ti в цепочке, параллельной оси c, равны 2,96 Å, а между ближайшими атомами в двух соседних цепочках – 3,57 Å.

вится понятным, что силикаты – самый обширный и распространенный класс минералов.

Сложность химического состава силикатов, практическая нерастворимость их в воде делают невозможным выяснение их строения обычными химическими методами. Предлагавшиеся в прежний, "дорентгеновский", период развития минералогии разнообразные "структурные формулы" минералов-силикатов, навеянные успехами химии органических соединений, в дальнейшем оказались неверными, поскольку исходили из ошибочных представлений о молекулярном строении силикатов. Из достижений в изучении силикатных минералов в этот период, сохранивших в известной мере значение до настоящего времени, можно отметить работы Г.Чермака, установившего особенности изоморфных замещений в силикатах, и, главным образом, работы В.И.Вернадского, впервые выдвинувшего положение о том, что алюминий в силикатах играет роль, аналогичную роли кремния.

Только с появлением рентгеновских методов стало возможным определение действительного строения силикатов. Определение структур силикатных минералов стало настоящим триумфом методов рентгеноструктурного анализа. Основоположающими в этом направлении стали работы В.Брэгга, а также В.Тейлора, Л.Полинга, Б.Уоррена и др. После окончания второй мировой войны (в 50-е годы) на одно из первых мест в деле расшифровки структур силикатов вышла отечественная кристаллохимическая школа во главе с академиком Н.В.Беловым.

К настоящему времени надежно установлены кристаллические структуры подавляющего большинства минералов из класса силикатов.

Во всех силикатах кремний по отношению к кислороду имеет четверную координацию (координационный многогранник – тетраэдр). Известно, правда, сравнительно небольшое число соединений, в которых кремний имеет шестерную координацию относительно кислорода, но эти соединения не относятся к силикатам⁴⁸.

В среднем межатомное расстояние Si-O в кремнекислородных тетраэдрах равняется 1,62 Å, межатомное расстояние O-O (ребро тетраэдра) – 2,64 Å, но в отдельных случаях эти значения могут заметно отличаться от указанных.

Химическая связь между кремнием и кислородом в силикатах имеет промежуточный характер между ионной и ковалентной; степень ионности этой связи принимается близкой к 50 % или несколько меньшей, так что она, несомненно, существенно ковалентна: четырехзарядных ионов Si^{4+} реально в кристаллах не существует и эффективные заряды атомов Si и O близки соответственно к +2 и -1. Но эффективные заряды атомов (определяющиеся количеством электронов, реально находящихся в окрестностях атома) не следует смешивать с их формальной валентностью – при подсчете баланса валентностей атомов (например, при проверке химической формулы минерала) валентность кремния всегда надо считать равной +4, а кислорода -2.

Химическая связь металла и кислорода в силикатах также имеет промежуточный характер, но степень ионности этой связи может меняться в очень широ-

⁴⁸ К соединениям с шестерной координацией кремния относятся прежде всего некоторые фазы, устойчивые при высоких давлениях, о которых говорилось в разделе о полиморфизме: например, стиповит SiO_2 со структурой типа рутила. Сюда же относятся фазы высоких давлений состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ со структурой типа ильменита или перовскита, которые следует относить не к силикатам, а к сложным оксидам. При высоких давлениях получены также соединения, в которых кремний присутствует как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации, например $\text{K}_2\text{Si}^{\text{VI}}[\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{O}_9]$, в котором из четырех атомов кремния три находятся в четверной координации, а один – в шестерной. Такое соединение следует считать силикатом калия и кремния.

ких пределах, в зависимости прежде всего от характера катиона (металла). Наибольшей степенью ионности будут характеризоваться связи металла и кислорода в случае наиболее электроположительных металлов (прежде всего, щелочных металлов с крупными катионами: калия, натрия и т.п.). В случае менее электроположительных металлов связь будет уже существенно ковалентной, и в некоторых случаях связь металла и кислорода может быть близка по степени ионности к связи кремния с кислородом. Такие силикаты по своим свойствам приближаются к сложным оксидам.

Особенности химической связи кремния с кислородом определяют легкость объединения кремнекислородных тетраэдров друг с другом через общий атом кислорода с образованием разнообразных сложных кремнекислородных анионных радикалов различного состава и строения. При этом два соседних кремнекислородных тетраэдра могут иметь только один общий атом кислорода: кремнекислородные тетраэдры соединяются между собой только вершинами и никогда не имеют общих ребер или граней, т.е. для них всегда строго выполняется третье правило Полинга. Вместе с тем входящий в состав сложного кремнекислородного аниона кремнекислородный тетраэдр может соединяться своими вершинами с одним, двумя, тремя или даже четырьмя соседними тетраэдрами.

В результате различных способов сочетания между собой тетраэдров могут образовываться весьма разнообразные структурные мотивы кремнекислородных анионов как конечных, так и бесконечных (в идеале) размеров. В соответствии с общей классификацией кристаллических структур по геометрическим мотивам среди силикатов можно выделить следующие группы:

1. Островные силикаты, в структуре которых имеются или изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, или сложные кремнекислородные радикалы конечных размеров.
2. Цепочечные силикаты, в структуре которых имеются более или менее сложно построенные цепочки связанных между собой кремнекислородных тетраэдров, бесконечно вытянутые в одном направлении.
3. Слоистые силикаты, характеризующиеся наличием бесконечных в двух измерениях слоев связанных между собой кремнекислородных тетраэдров.
4. Каркасные силикаты, в которых кремнекислородные тетраэдры образуют бесконечный в трех измерениях каркас.

Отметим, что эти группы выделены на основе геометрического мотива именно кремнекислородных (анионных) радикалов; катионы в структурах могут располагаться по иному закону. Так, в типичных островных силикатах мы можем нередко встретить бесконечные в одном направлении цепочки или колонки связанных между собой катионных полиэдров (см., например, далее структуру оливина).

6.3.2. Химические элементы, замещающие кремний в силикатах.

Роль алюминия в силикатах

Во многих силикатах атомы кремния в кремнекислородных анионных радикалах могут быть частично замещены атомами других элементов, играющих в этом случае ту же роль в структуре, что и кремний. К таким элементам относятся прежде всего алюминий, бериллий и бор, для которых характерна четверная тетраэдрическая координация по отношению к кислороду, причем тетраэдры AlO_4 , BeO_4 и BO_4 достаточно близки по размерам к тетраэдрам SiO_4 . Образующиеся соединения, в которых в состав анионного радикала входит, наряду с кремнием, также алюминий, бериллий или бор, называют соответственно *алюмосиликатами*,

бериллосиликатами или боросиликатами. Примерами могут служить альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, чкаловит $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$ и данбурит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, в которых алюмокислородные, бериллиеокислородные и борокислородные тетраэдры совместно с кремнекислородными тетраэдрами образуют каркасные анионные радикалы $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, $[\text{BeSi}_2\text{O}_6]^{2-}$ и $[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$. Особенно большое значение имеют алюмосиликаты, к которым принадлежат наиболее распространенные минералы земной коры – полевые шпаты.

Наряду с четверной для алюминия в силикатах часто наблюдается и шестерная (октаэдрическая) координация по отношению к кислороду. Алюминий в шестерной координации уже не является аналогом кремния, и силикаты с алюминием в шестерной координации уже нельзя называть алюмосиликатами – это будут *силикаты алюминия*, примером которых может служить кианит $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$. Таким образом, алюминий в силикатах может играть двоякую роль: он входит наряду с кремнием в состав анионного радикала, имея тетраэдрическую координацию, или же в состав катионной части структуры, имея при этом чаще всего октаэдрическую координацию⁴⁹. Нередки случаи, когда в одном в том же минерале присутствуют два сорта атомов алюминия: в тетраэдрической и в октаэдрической координации. Например, в мусковите $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ одна треть атомов алюминия имеет четверную координацию, входя в состав радикала $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$, а две трети атомов – шестерную координацию. Таким образом, мусковит это алюмосиликат алюминия и калия.

Следует, однако, иметь в виду, что одного признака тетраэдрической координации атомов алюминия, бериллия или бора еще недостаточно, чтобы считать эти элементы аналогами кремния в структуре и относить такие минералы к алюмосиликатам, бериллосиликатам или боросиликатам. Например, в структуре кольцевого силиката берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ алюминий имеет октаэдрическую координацию, а бериллий – тетраэдрическую, подобно кремнию, причем межатомные расстояния Be-O и Si-O близки между собою. Несмотря на это, берилл считается не бериллосиликатом, а силикатом алюминия и бериллия.

Критерием в подобных случаях может служить следующее. В кремнекислородных радикалах кремнекислородные тетраэдры соединяются между собой, как мы знаем, только своими вершинами, причем общий для двух тетраэдров атом кислорода ("мостиковый атом") принадлежит только этим тетраэдрам, не будучи связан с каким-либо третьим атомом (имеет координационное число 2)⁵⁰. Тетраэдр AlO_4 , BeO_4 или BO_4 будет играть роль тетраэдра SiO_4 в структуре, если он будет связан с кремнекислородными тетраэдрами аналогичным же образом, т.е. будет иметь с каждым соседним кремнекислородным тетраэдром один общий атом кислорода, не связанный с каким-либо третьим атомом. В структуре берилла атом кислорода, общий для соседних тетраэдров BeO_4 и SiO_4 , связан еще и с атомом алюминия в шестерной координации, являясь одной из вершин октаэдра AlO_6 , т.е. имеет координационное число 3. Поэтому тетраэдр BeO_4 в структуре берилла

⁴⁹ Следует помнить, что термины "катион" и "анион" в применении ко многим силикатам приходится принимать в значительной мере условно, имея в виду промежуточный тип химической связи в силикатах, часто весьма далекий от чистого ионного (см. раздел 6.3.1).

⁵⁰ Здесь не имеются в виду возможные связи такого мостикового кислорода с крупными катионами щелочных или щелочноземельных металлов, характеризующиеся значительно большими межатомными расстояниями по сравнению с расстоянием Si-O в тетраэдре SiO_4 и имеющие существенно ионный характер (например, связи K-O в слюдах или Ca-O в анортите).

не может считаться аналогом тетраэдра SiO_4 и берилл мы не относим к берилло-силикатам.

Структура кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ весьма сходна со структурой берилла. В кордиерите магний имеет шестерную координацию, а весь алюминий – тетраэдрическую. Однако, несмотря на одинаковую координацию, атомы алюминия в структуре кордиерита играют различную роль: четверть из них, подобно атомам кремния, входит в состав кольцевого анионного радикала $[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]^{13-}$, а 3/4 (подобно атомам бериллия в структуре берилла) находятся вне этого радикала. Таким образом, кордиерит нужно считать алюмосиликатом алюминия и магния кольцевого строения, а не каркасным алюмосиликатом магния.

Вообще вопрос этот сложен и неоднозначен, как и ряд других проблем в кристаллохимии силикатов, и различные авторы решают его по-разному.

6.3.3. Дополнительные анионы в силикатах

Важнейшей анионной частью в силикатах будут кремнекислородные радикалы (в которых, как сказано выше, часть кремния может быть заменена алюминием, реже бором или бериллием). Однако в состав силикатов могут входить и другие анионы. В качестве таких дополнительных анионов чаще всего выступают добавочные ионы O^{2-} , не входящие в кремнекислородный мотив, а также OH^- и F^- , часто изоморфно замещающие друг друга. Силикаты, в структуре которых имеются дополнительные ионы кислорода, не входящие в кремнекислородный радикал, иногда называют *оксисиликатами* (например, сфен $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$). Отметим, что ионы OH^- и F^- в собственно силикатах практически всегда находятся вне кремнекислородного мотива, но могут иногда частично замещать кислород в алюмо-, боро- и бериллосиликатных мотивах.

Иногда в состав силикатов могут входить и другие дополнительные анионы, такие, как $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, Cl^- , S^{2-} и некоторые другие, а также нейтральные частицы, прежде всего H_2O .

Примером силиката с дополнительным анионом Cl^- может служить содалит $\text{Na}_4[\text{AlSiO}_4]_3\text{Cl}^{51}$.

6.3.4. Катионы в силикатах

Роль катионов в силикатах могут играть многие металлы. Наиболее обычным для них является координационное число 6 (координационный многогранник – октаэдр). Такую координацию имеют, например, Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , а нередко и Ca^{2+} , Zr^{4+} и др. Тетраэдрическая координация в силикатах характерна для Be^{2+} и Zn^{2+} ; иногда она встречается также у Mg^{2+} (например, в мелилите), Fe^{2+} (например, в ставролите) и Al^{3+} . Относительно более крупные катионы кальция, а также циркония нередко имеют восьмерную координацию; для наиболее крупных катионов Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , а также редкоземельных элементов типичны высокие координационные числа (от 8 до 12). В некоторых силикатах можно встретить катионы с более редкими координационными числами: 5 (например, половина атомов алюминия в андалузите) или 7 (например, кальций в сфене).

⁵¹ Раньше формулу содалита писали так: $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NaCl}$, что создавало ошибочное впечатление о наличии в содалите нейтральных частиц NaCl . В действительности никаких "молекул" NaCl в структуре содалита нет.

6.3.5. "Первая и вторая глава" кристаллохимии силикатов

К середине 30-х годов, когда были в основном расшифрованы структуры многих силикатов, в том числе наиболее распространенных порообразующих минералов – полевых шпатов, пироксенов, амфиболов, слюд, оливина, создалось представление о том, что структура силикатов определяется сравнительно небольшим количеством типов кремнекислородных анионных радикалов, к которым приспосабливаются входящие в состав минерала катионы металлов. Большинство изученных к этому времени минералов представляли собой силикаты, содержащие сравнительно небольшие по размерам катионы металлов (магния, железа, алюминия) в октаэдрической координации. Ребра таких октаэдров по своей длине близко соответствуют ("соизмеримы") ребрам кремнекислородных тетраэдров, которые и являются для подобных минералов элементарной строительной единицей ("кирпичиком").

В 50-е годы разработка новых методов рентгеноструктурного анализа, позволивших расшифровывать сложные структуры с большим числом параметров, дала новый толчок к изучению структур силикатов. Ряд структур силикатных минералов был определен трудами Н.В.Белова и его ближайших учеников. В структурах этих минералов (к ним относились, в частности, некоторые силикаты кальция) были обнаружены новые типы кремнекислородных радикалов.

У более крупных катионов Са в шестерной координации ребра соответствующих октаэдров значительно превышают по размерам ребра кремнекислородных тетраэдров. Поэтому в кальциевых силикатах основными строительными силикатными единицами становятся более крупные группы Si_2O_7 – сдвоенные тетраэдры (ребро тригональной призмы, в которую может быть вписана эта группа, имеет длину порядка 4 Å, что довольно близко к ребру октаэдра CaO_6). Аналогичные особенности были выявлены и среди силикатов, содержащих крупные катионы натрия, редкоземельных металлов и др. В структурах таких силикатов установлено большое число разнообразных и сложных кремнекислородных радикалов самого различного строения. Все это позволило Н.В.Белову выделить особый раздел кристаллохимии силикатов – кристаллохимию силикатов с крупными катионами (или "вторую главу" кристаллохимии силикатов, подразумевая под "первой, или брэгговской, главой" кристаллохимию силикатов с мелкими катионами, главным образом Mg, Fe и Al), в которой роль основного силикатного "кирпича" играет группа Si_2O_7 .⁵² Группа Si_2O_7 не обязательно будет изолированной: подобно группе SiO_4 она может конденсироваться, образуя различные сложные радикалы (кольцевые, цепочечные и т.д.), а также комбинироваться с отдельными SiO_4 -тетраэдрами. "Вторую главу" кристаллохимии силикатов теперь называют "беловской".

Изучение закономерностей строения силикатов позволило Н.В.Белову выдвинуть новую концепцию, согласно которой наиболее жесткими определяющими структуру фрагментами являются постройки (колонки, стенки и т.д.) из катионных полиэдров, к которым приспосабливаются прочные, но более гибкие кремнекислородные радикалы часто весьма сложной конфигурации.

⁵² Следует, однако, заметить, что сказанное в полной мере относится лишь к катионам, находящимся в шестерной координации. В случае более высоких координационных чисел ребра соответствующих координационных многогранников даже для крупных катионов могут стать соизмеримыми с ребром SiO_4 -тетраэдра. Поэтому, например, гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, в которых кальций имеет координационное число 8, относятся к "первой", а не "второй" главе кристаллохимии силикатов.

6.3.6. Плотнейшие упаковки в силикатах

Большинство структур силикатов не подчиняется законам плотнейших упаковок. Это не удивительно, поскольку химическая связь в силикатах имеет существенно ковалентный характер. Вместе с тем известен ряд силикатных структур, достаточно хорошо подчиняющихся плотнейшим упаковкам. В этом случае плотнейшую анионную упаковку (в той или иной степени деформированную) слагают ионы кислорода, а также гидроксильные ионы или изоморфно замещающие их ионы фтора. Атомы (ионы) электроположительных элементов (кремния и металлов) занимают имеющиеся в упаковке тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Так, например, кубическая плотнейшая упаковка лежит в основе структур пироксенов, амфиболов, кианита, ставролита; гексагональная плотнейшая упаковка – в основе структур оливина и минералов группы гумита. Четырехслойной упаковкой характеризуется структура топаза; шестислойной – рамзаита. Силикаты, со структурами, подчиняющимися законам плотнейших упаковок, – это силикаты преимущественно с небольшими по размерам катионами (силикаты "первой главы"), характеризующиеся островными или цепочечными структурами. В структурах некоторых силикатов, в целом не подчиняющихся законам плотнейших упаковок, можно иногда выделять отдельные участки или слои с расположением атомов, приближающимся к плотнейшей упаковке (например, слюды).

Силикаты, содержащие катионы с высокими координационными числами, силикаты кольцевого или каркасного строения закономерностям плотнейшей упаковки не подчиняются.

6.3.7. Химические формулы силикатов

Правильно рассчитать и написать химическую формулу минерала-силиката, даже имея результаты его точного химического анализа, оказывается возможным только после выяснения его кристаллической структуры. Формулы многих силикатов, предлагавшиеся до результатов их рентгеноструктурного исследования, оказались впоследствии неверными.

Химический состав и соответственно формулы силикатов часто осложняются широко распространенными в них явлениями изоморфизма. Наряду с ионообменным изоморфизмом (типичный пример – изоморфизм Mg^{2+} и Fe^{2+}) часто наблюдается гетеровалентный изоморфизм (например, по схеме $Ca^{2+}Mg^{2+} \leftrightarrow Na^{+}Fe^{3+}$); последний нередко захватывает одновременно и катионную, и анионную части структуры (например, изоморфизм по схеме $Na^{+}Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}Al^{3+}$ в плагиоклазах).

Различными авторами было предложено несколько вариантов написания химических формул силикатов, преследующих целью наиболее полно отразить особенности их строения. Некоторые из них довольно громоздки и неудобны для воспроизведения. Мы при написании химических формул силикатов будем придерживаться следующих простых правил, которые можно считать общепринятыми:

1. В левой части формулы ставятся катионы, как правило, в порядке возрастания их валентности (или, что обычно то же самое, в порядке понижения электроположительности).

2. Далее в формуле следуют кремнекислородные (или алюмокремнекислородные и т.п.) радикалы, их заключают в квадратные скобки. Если в структуре

минерала присутствуют различные радикалы, их записывают отдельно друг за другом в квадратных скобках, начиная с более сложного.

3. Если в составе силиката кроме кремнекислородных присутствуют и другие анионы, их пишут после кремнекислородных.

4. Наконец, если в структуре силиката имеются нейтральные частицы (например, H_2O), их помещают в самом конце формулы (через точку).

Примеры: биотит – $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$; цоизит – $Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$; натролит – $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$.

При написании сложных или малознакомых формул силикатов следует для контроля всегда проверять баланс валентностей.

6.3.8. Островные силикаты

В группе островных силикатов, содержащих кремнекислородные радикалы конечных размеров, можно выделить три подгруппы: ортосиликатов, олигосиликатов и циклосиликатов.

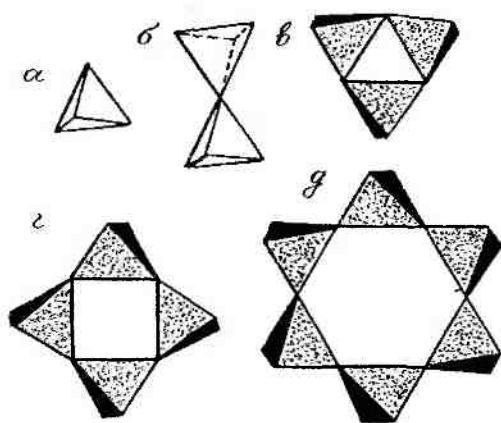


Рис. 69. Главнейшие кремнекислородные радикалы конечных размеров: а – изолированный тетраэдр; б – двоянные тетраэдры; в, г и д – кольца из трех, четырех и шести тетраэдров

В ортосиликатах анионом является изолированный кремнекислородный тетраэдр $[SiO_4]$ (рис. 69, а). К ортосиликатам относится большое число распространенных минералов, в том числе породообразующих: оливин, гранаты, циркон, топаз, кианит, сфен и др.

В структуре олигосиликатов анионные радикалы образованы несколькими (двумя и более) кремнекислородными тетраэдрами, связанными между собой через общие ("мостиковые") атомы кислорода, но при этом не имеют кольцевого строения. Простейший случай – соединение двух тетраэдров в группу $[Si_2O_7]$ (рис. 69, б), но могут быть и более сложные радикалы, общая формула которых $[Si_nO_{3n+1}]$, где n – число объединенных в радикале кремнекислородных тетраэдров (в настоящее время известны олигосиликаты, имеющие радикалы с n равным 2, 3, 4 и 5).

Радикал $[Si_2O_7]$ впервые был установлен в редком минерале тортвейтите $Sc_2[Si_2O_7]$. Из широко распространенных минералов такой радикал обнаружен в структуре эпидота, в котором, однако, присутствуют также и изолированные тетраэдры $[SiO_4]$.

Циклосиликаты (или кольцевые силикаты) характеризуются кремнекислородными радикалами, состоящими из нескольких (не менее трех) кремнекислородных тетраэдров, соединенных между собой в замкнутое кольцо. Общая формула таких кольцевых радикалов $[Si_nO_{3n}]$, где n – число кремнекислородных тетраэдров, образующих кольцо. Часть кремнекислородных тетраэдров в кольцевом радикале может быть заменена на алюмокислородные. Известны минералы с кольцами из 3, 4, 6, 8, 9, 12 тетраэдров (рис. 69, в, г, д). Недавно был открыт минерал мегациклит, в структуре которого обнаружено кольцо (сильно деформированное) из 18 связанных между собой кремнекислородных тетраэдров.

Среди минералов-циclosиликатов наиболее известны и распространены минералы с шестерными кольцами, примерами могут служить берилл, турмалин и диоптаз. Девяттерные кольца найдены в структуре хибинского минерала эвдиалита ("лопарская кровь").

Кроме простых колец известны и более сложные двухэтажные кольца; такие сдвоенные кольца могут получиться, если в кольцо будут объединены не отдельные тетраэдры SiO_4 , а группы Si_2O_7 , характерные для "второй главы" кристаллохимии силикатов. Общая формула для такого "двухэтажного" кольцевого радикала $[\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}]$.

Типичным примером структуры минерала-ортосиликата может служить структура *форстерита*. Форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ – крайний магнизальный член ряда оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$. Структура форстерита (как и всех оливинов) характеризуется пространственной группой $Pbnm$ ⁵³; параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 4,76 \text{ \AA}$, $b = 10,21 \text{ \AA}$, $c = 5,98 \text{ \AA}$; $Z = 4$. В структуре оливина атомы кислорода располагаются по закону несколько искаженной гексагональной плотнейшей упаковки; слои этой упаковки параллельны плоскости (100). Кремний, имея четверную координацию, располагается в тетраэдрических пустотах упаковки, а магний с шестерной координацией – в октаэдрических. Зная соотношение числа шаров и пустот в плотнейших упаковках, нетрудно, исходя из формулы форстерита, установить, что кремний занимает восьмую часть тетраэдрических пустот, а магний – половину октаэдрических. Кремнекислородные тетраэдры изолированы друг от друга, а октаэдры MgO_6 образуют цепи, вытянутые вдоль оси c . Мотив заполнения октаэдрических пустот для одного слоя структуры оливина (параллельного (100)) виден на рис.70. В каждом слое атомами Mg заполнена ровно половина октаэдрических пустот; над заполненными пустотами в соседних слоях (выше и ниже) располагаются незаполненные и наоборот. На рис.70 хорошо видно, что атомы Mg в структуре форстерита располагаются по двум различным позициям (занимают две разные правильные системы точек): атомы Mg первой позиции, обозначаемой M1, имеют своими соседями еще четыре атома Mg, а атомы второй позиции (позиции M2) – только два атома Mg.

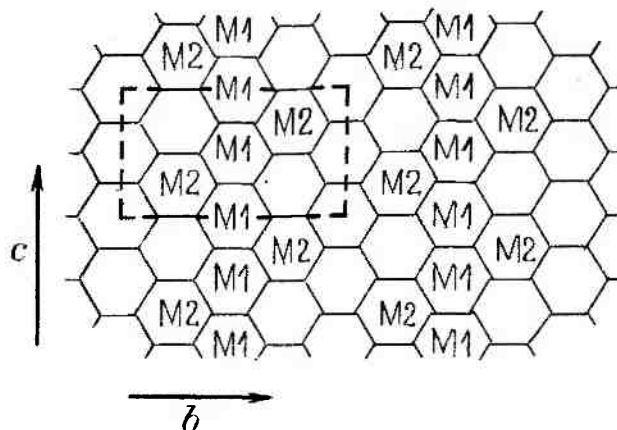


Рис.70. Мотив заполнения октаэдрических пустот в структуре оливинов. Позиции M1 и M2 заняты атомами Mg или Fe. Пунктиром показаны контуры элементарной ячейки

Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ также относится к типичным ортосиликатам. Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии, его пространственная группа $I4_1/amd$, параметры элементарной ячейки: $a = 6,61 \text{ \AA}$, $c = 6,01 \text{ \AA}$; $Z = 4$. Цирконий в нем имеет координационное число 8; соответствующий многогранник представляет собой комбинацию тетрагональных тетраэдра и скаленоэдра. Подобная координация циркония однозначно говорит об отсутствии в структуре циркона плотнейшей кислородной упаковки.

⁵³ Так называемый "минералогический" аспект группы $Pnma$.

Классический пример минерала-циclosиликата – берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Пространственная группа берилла $R6/mcc$; параметры ячейки: $a = 9,19 \text{ \AA}$, $c = 9,19 \text{ \AA}$; $Z = 2$. Основа структуры берилла – шестичленные кремнекислородные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Соседние кольца располагаются друг над другом (с поворотом на 30°) и связываются между собой BeO_4 -тетраэдрами с образованием вытянутых вдоль оси с цилиндрических колонок, в свою очередь сочлененных между собой через AlO_6 -октаэдры и BeO_4 -тетраэдры. В результате в структуре берилла возникают большие открытые каналы, в которых могут помещаться как нейтральные частицы (например, H_2O), так и крупные катионы (Na^+ , Cs^+), внедрение которых связано с проявлениями гетеровалентного изоморфизма (например, по схеме $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Na}^+$).

Кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в берилле имеет наиболее высокую для шестерного кольца симметрию $6/mmm$: атомы кремния и "мостиковые" атомы кислорода лежат точно в плоскости симметрии, перпендикулярной шестерной оси, а оставшиеся "активные" атомы кислорода располагаются попарно выше и ниже этой плоскости.

В турмалине $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ также имеется кольцевой радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, но форма кольца менее симметрична по сравнению с радикалом берилла. По одну сторону от кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в турмалине располагаются октаэдры $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_6$, по другую – крупный катион Na (над центром кольца). В результате все SiO_4 -тетраэдры в кольце оказываются наклоненными своими вершинами – "носиками" в одну сторону к $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_6$ -октаэдрам, плоскости симметрии, перпендикулярной главной оси, уже нет, и симметрия кольца становится $6mm$. С кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ чередуются тройки треугольных радикалов (BO_3) . Вся конструкция скрепляется винтовыми колонками AlO_6 -октаэдров. Федоровская группа для турмалина $R3m$.

Еще одна разновидность кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ найдена у диоптаза $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В диоптазовом кольце кремнекислородные тетраэдры поочередно обращены то в одну, то в другую сторону, так что кольцо получается как бы гофрированным и его симметрия становится $\bar{3}m$. В структуре диоптаза исчезают и вертикальные плоскости симметрии и его федоровская группа $R\bar{3}$.

6.3.9. Цепочечные силикаты

Среди цепочечных силикатов также можно выделить несколько подгрупп. Одна из них – собственно цепочечные силикаты, или силикаты с изолированными цепочками кремнекислородных тетраэдров. В таких силикатах каждый $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр соединен общими атомами кислорода с двумя и только с двумя такими же соседними тетраэдрами с образованием бесконечного в одном направлении кремнекислородного анионного радикала $[\text{SiO}_3]_\infty$ или, точнее, $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]_\infty$. В этой формуле подстрочный индекс ∞ указывает на бесконечную в одном направлении повторяемость группы атомов, заключенной в скобки; практически при написании формул минералов этот индекс обычно опускают. Величина n – количество тетраэдров в периодически повторяющемся звене кремнекислородной цепочки. В настоящее время известны структуры силикатов с n равным 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 12 и 24. Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ характерен для широко распространенных минералов группы пироксенов; радикал $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ установлен в структуре волластонита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$ – в структуре батисита $\text{Na}_2\text{BaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$, радикал $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$ – в структуре родонита $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ (рис. 71, а-г).

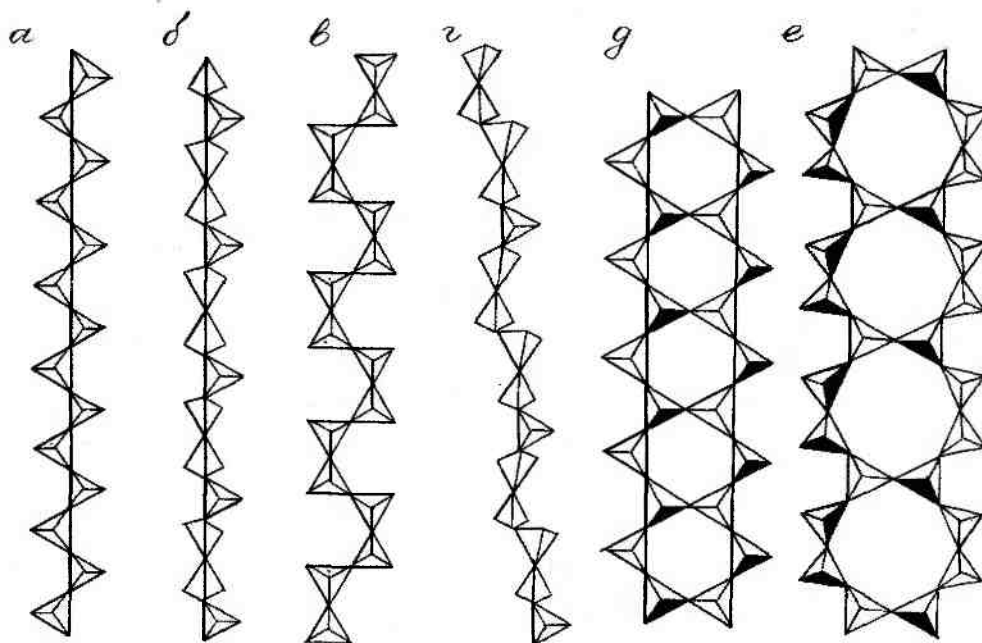


Рис. 71. Главнейшие цепочечные и ленточные кремнекислородные радикалы: а-г – цепочки (а – пироксеновая; б – волластонитовая; в – батиситовая; г – родонитовая); д, е – ленты (д – амфиболовая; е – ксонотлитовая)

Другая подгруппа силикатов цепочечной структуры – ленточные силикаты, в структуре которых две (или более) цепочки кремнекислородных тетраэдров соединяются между собой, имея общие атомы кислорода, с образованием бесконечных радикалов в виде лент. В ленточных радикалах некоторые (а в некоторых случаях даже все) SiO_4 -тетраэдры соединены общими атомами кислорода с тремя соседними тетраэдрами (рис. 71, д, е.). Простейший случай ленточных радикалов – ленты, образованные объединением двух цепочек. При объединении двух пироксеновых цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ образуется ленточный радикал формулы $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, типичный для минералов группы амфиболов. При объединении двух волластонитовых цепочек $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ образуется ленточный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$, найденный в минерале ксонотлите $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$. В силикатах обнаружены и многие другие, нередко весьма сложно построенные бесконечные в одном направлении кремнекислородные радикалы.

Как уже сказано выше, силикатами цепочечного строения являются пироксены – широко распространенная группа минералов, довольно разнообразных по составу, но обладающих сходными особенностями своей структуры. Среди них выделяют моноклинные и ромбические пироксены. Типичным представителем моноклинных пироксенов является *диопсид* $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Параметры элементарной ячейки диопсида: $a = 9,71 \text{ \AA}$, $b = 8,89 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ 50'$; $Z = 4$. Федоровская группа $C2/c$.

В первом приближении структуру диопсида можно считать построенной на основе кубической плотнейшей упаковки атомов кислорода, в которой $1/6$ тетраэдрических пустот занята атомами кремния, а $1/3$ октаэдрических пустот – атомами магния и кальция. Слои плотнейшей упаковки располагаются параллельно плоскости (100) кристалла; тетраэдры SiO_4 образуют цепочки, вытянутые вдоль оси c . Вдоль этой же оси протягиваются цепи Mg-O- и Ca-O- полиэдров; мотив заполнения октаэдрических пустот в одном их слое схематически изображен на рис. 72 ("пироксеновый мотив"). В одном слое заполненными оказываются $2/3$ октаэдриче-

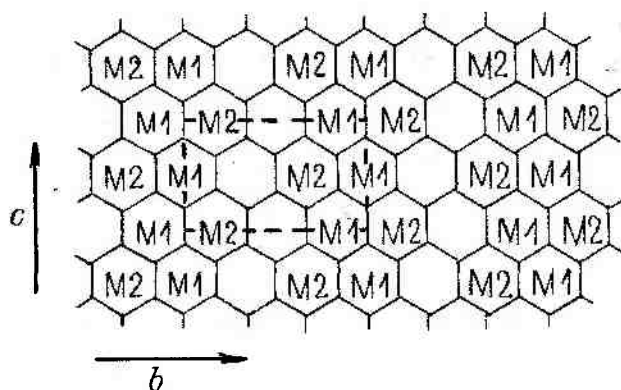


Рис.72. Мотив заполнения октаэдрических пустот в структуре пироксенов. В диопсиде позиции M1 заняты атомами Mg, позиции M2 – атомами Ca. В ромбических пироксенах обе эти позиции заняты атомами Mg и Fe. Пунктиром показаны контуры элементарной ячейки

ложению по позициям плотнейшей кубической (трехслойной) упаковки.

Во-вторых, в отличие от магния, более крупный ион кальция имеет в диопсиде не шестерную, а восьмерную координацию: он оказывается связанным не только с шестью "активными" (связанными только с одним атомом кремния) атомами кислорода, но еще и с двумя "пассивными" (мостиковыми) атомами кремнекислородной цепочки. Координационный полиэдр для Ca можно представить себе как сильно деформированный скрученный куб. Наличие атомов с восьмерной координацией вносит значительные искажения в слои плотнейшей упаковки. Ромбические пироксены имеют сходную кристаллическую структуру, но они не содержат крупных катионов в восьмерной координации.

Ленточной структурой характеризуются амфиболы – также большая и широко распространенная группа силикатов, в которых кремнекислородный радикал – бесконечная лента $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$. В структуре амфиболов много особенностей, сближающих ее со структурой пироксенов. Примером амфиболов относительно простого состава может служить *тремолит* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ моноклинной сингонии (Федоровская группа $C2/m$). Параметры его элементарной ячейки: $a = 9,84 \text{ \AA}$, $b = 18,05 \text{ \AA}$, $c = 5,28 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 42'$; $Z = 2$. Сравнивая эти параметры с параметрами ячейки диопсида, мы обнаруживаем очень большую их близость (при сравнении параметр диопсида b нужно удвоить), что сразу указывает на сходство общего плана структуры этих минералов.

Как и в случае диопсида, структуру тремолита можно в первом приближении считать построенной на основе кубической плотнейшей упаковки атомов кислорода и ионов OH^- (ионы гидроксила не входят в кремнекислородный радикал). Одна шестая тетраэдрических пустот занята атомами кремния, 7/24 октаэдрических пустот – атомами магния и кальция. Слои плотнейшей упаковки параллельны плоскости (100); ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ протягиваются вдоль оси c . Также вдоль оси c протягиваются широкие полосы Mg-O- и Ca-O-полиэдров, мотив заполнения октаэдрических пустот показан на рис.73; заполненные таким образом октаэдрические слои чередуются с незаполненными. К структуре тремолита следует сделать все те же замечания, которые были сделаны к структуре диопсида. Как и в диопсиде, в тремолите кальций имеет координационное число 8, что приводит к искажению слоев плотнейшей упаковки.

ских пустот; такой слой в структуре чередуется со слоем пустых октаэдров, что в итоге дает требуемую химической формулой величину $1/3$.

К сказанному необходимо сделать некоторые разъяснения и уточнения. Во-первых, структура диопсида является четырехслойной: в его элементарной ячейке можно выделить четыре слоя плотнейшей упаковки атомов кислорода, параллельных (100). Однако эти слои последовательно сдвинуты вдоль оси c моноклинной ячейки таким образом, что расположение атомов кислорода становится в первом приближении соответствующим расположению по позициям плотнейшей кубической (трехслойной) упаковки.

Химический состав природных амфиболов часто весьма сложен, что связано с широко развитыми в них явлениями изоморфизма. Во многих амфиболах (например, в роговой обманке) часть атомов кремния в анионном радикале замещается атомами алюминия, так что подобные амфиболы, строго говоря, будут уже алюмосиликатами. При этом для компенсации валентностей в состав амфибола может войти дополнительный восьмой катион (чаще всего натрий), так что замещение будет идти по схеме $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$.

Дополнительный восьмой катион натрия размещается в имеющихся в структуре амфибола относительно больших пустотах октаэдрического слоя (рис.73). В структуре пироксенов таких подходящих пустот нет, и возможное замещение части атомов кремния в анионном радикале атомами алюминия всегда сопровождается у пироксенов одновременным замещением соответствующей части двухвалентных катионов трехвалентными, например, по схеме $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+[\text{IV}]} + \text{Al}^{3+[\text{VI}]}$.

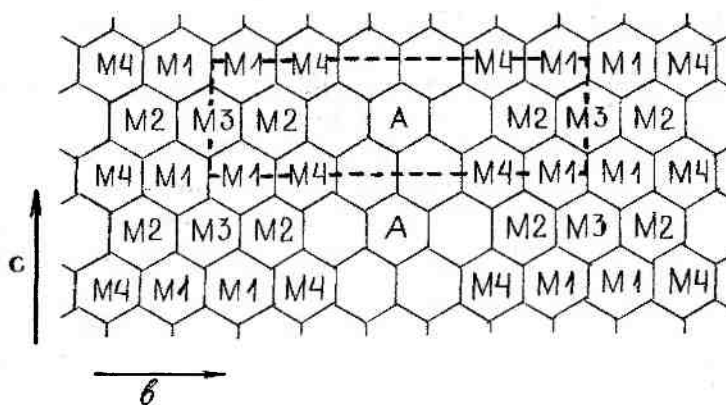


Рис.73. Мотив заполнения октаэдрических пустот в структуре амфиболов. В тремолите позиции M1, M2 и M3 заняты атомами Mg, позиции M4 – атомами Ca, позиции A остаются незаполненными. В позициях A в амфиболах могут размещаться восьмые катионы (чаще всего Na). Пунктиром показаны контуры элементарной ячейки

6.3.10. Слоистые силикаты

Среди слоистых силикатов и алюмосиликатов наиболее распространены такие, анионные радикалы которых представлены бесконечными в двух измерениях слоями – сетками с ячейками в форме шестичленных колец, образованных связанными между собой SiO_4 -тетраэдрами (рис.74). Такой слой можно представить, как результат объединения между собой бесконечного количества параллельно расположенных пироксеновых цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$. Формула образующегося при этом слоистого радикала – $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{2\infty}$ или $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{2\infty}$. Подстрочный индекс 2∞ указывает на то, что радикал бесконечен в двух измерениях. В алюмосиликатах часть кремния в таком радикале замещена на алюминий. Подобные радикалы мы имеем в структуре слюд, хлоритов, каолинита и многих других распространенных минералов.

Как хорошо видно на рис.74, каждый SiO_4 -тетраэдр анионного радикала связан с тремя такими же тетраэдрами. Поэтому в каждом SiO_4 -тетраэдре из четырех атомов кислорода три атома "пассивные" (мостиковые) и один атом активный, связанный только с одним атомом кремния. В большинстве распространенных минералов – слоистых силикатов в каждом отдельном кремнекислородном слое (анионном радикале) все ак-

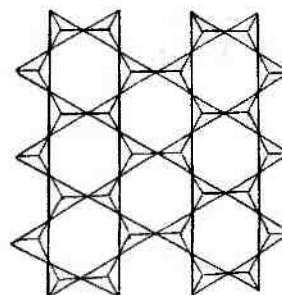


Рис.74. Сетка кремнекислородных тетраэдров из шестичленных колец

тивные атомы кислорода (свободные вершины SiO_4 -тетраэдров) располагаются по одну сторону слоя.

Типичным простым примером слоистого силиката является *тальк* $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Структура талька складывается параллельно расположенными трехслойными пакетами. В этих пакетах между двумя слоями (сетками из шестичленных колец) кремнекислородных тетраэдров располагается слой атомов Mg в октаэдрической координации. В двух кремнекислородных слоях пакета активные атомы кислорода ("носики" тетраэдров) направлены навстречу друг другу. Вместе с дополнительными ионами OH^- эти активные атомы кислорода образуют как бы два соседних слоя плотнейшей упаковки, все октаэдрические пустоты между которыми заняты атомами магния. Вершинами каждого Mg-октаэдра будут четыре атома кислорода (по два из верхнего и из нижнего слоя SiO_4 -тетраэдров) и два иона гидроксила (по одному из верхнего и из нижнего слоя). В целом такие трехслойные пакеты оказываются электронейтральными и связаны они между собой лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Такая структура обуславливает весьма совершенную спайность талька по (001); совершенная спайность вообще характерна для большинства слоистых силикатов.

В каждом пакете две кремнекислородные сетки сдвинуты друг относительно друга, что определяет моноклинную сингонию минерала (федоровская группа $C2/c$).

Следует отметить, что в написании химических формул слоистых силикатов нет полного единообразия. Обычно для силикатов, в структуре которых подобно структуре талька чередуются слои SiO_4 -тетраэдров с противоположно направленными активными атомами кислорода, формулу радикала пишут $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, хотя, пожалуй, логичнее было бы написание формулы талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$.

Структуру, сходную со структурой талька, имеет *пирофиллит* $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Структура пирофиллита, как и талька, сложена трехслойными пакетами, но в октаэдрическом слое атомы Mg заменены атомами Al: $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$. В октаэдрическом слое пирофиллита, таким образом, заполнены лишь 2/3 октаэдрических пустот, а 1/3 остается незаполненной; заполнение идет по известному уже нам "корундовому" мотиву (см. рис.67).

Структура *каолинита* $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ сложена также параллельно расположенными пакетами, но не трехслойными, а двухслойными, в которых катионный октаэдрический слой связан лишь с одним кремнекислородным радикалом $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{2-}$. Активные атомы кислорода SiO_4 -тетраэдров совместно с 1/4 ионов OH^- образуют один плотноупакованный слой; второй плотноупакованный слой целиком складывается оставшимися 3/4 ионов OH^- . Атомы Al, как и в пирофиллите, занимают 2/3 октаэдрических пустот по корундовому мотиву. Между собой пакеты связаны водородными связями $\text{OH} \cdots \text{O}$.

В группе каолинита различают несколько минеральных видов, отличающихся между собой деталями структуры, симметрией и параметрами элементарной ячейки.

Наличие в структуре каолинита слабо связанных между собой асимметричных двухслойных пакетов и неполное соответствие "идеальных" размеров $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ -октаэдров и SiO_4 -тетраэдров приводит к появлению определенных напряжений в структуре, затрудняющих формирование крупных хорошо образованных кристаллов минералов группы каолинита.

Такие напряжения еще резче выражены в структуре минералов группы *серпентина* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, в которых октаэдрические слои двухслойного (как в каолините) пакета целиком заполнены более крупными по сравнению с алюминием атомами магния. В минералах группы серпентина упомянутые выше напряже-

ния компенсируются изгибом слоев, которые либо спирально закручиваются в трубки (в *хризотиле*), либо приобретают волнистую гофрировку за счет различной ориентации SiO_4 -тетраэдров на разных участках одного слоя (в *антигорите*).

Важной и распространенной группой минералов слоистой структуры являются слюды. Структура слюд сложена трехслойными пакетами, подобными пакетам в структурах талька или пиррофиллита, но в слюдах в тетраэдрических слоях часть SiO_4 -тетраэдров заменяется на AlO_4 -тетраэдры, так что слюды – это уже алюмосиликаты. В промежутках между пакетами в слюдах размещаются дополнительные катионы (чаще всего K^+), наличие которых обеспечивает компенсацию зарядов при замещении Si на Al: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{K}^+$.

В структуре *мусковита* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ трехслойные пакеты подобны таким же пакетам в структуре пиррофиллита, отличаясь, однако, тем, что в кремнекислородных радикалах $1/4$ атомов Si заменена атомами Al в четверной координации. В промежутках между пакетами располагаются крупные катионы калия с координационным числом 12.

В мусковите, так же как в пиррофиллите, атомами Al заняты $2/3$ октаэдрических позиций, а $1/3$ октаэдров остается незаполненной. Такие слюды называют "диоктаэдрическими".

В магнезильной слюде *флогопите* $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ атомы Mg занимают все октаэдрические позиции; подобные слюды называют "триоктаэдрическими".

В *биотите* $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ магний в октаэдрических слоях изоморфно замещается железом. Вообще, изоморфные замещения в слюдах развиты очень широко и составы слюд могут быть весьма разнообразны.

Особо можно выделить литиевые слюды, в которых значительная часть октаэдрических позиций занята атомами лития. Из слюд необычного состава можно отметить *тетраферрифлогопит* $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, один из весьма немногих минералов, в которых трехвалентное железо замещает кремний в кремнекислородном радикале.

В слюдах (как и во многих других слоистых силикатах) широко проявлено явление политипии (см. раздел 4.7).

Еще одна большая и важная группа слоистых силикатов – *хлориты*, общую формулу которых можно записать так: $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_6[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. В структуре хлоритов трехслойные пакеты (подобные пакетам в слюдах) чередуются со слоями, сложенными $\text{Mg}(\text{OH})_6$ -октаэдрами, такими же, как слои в структуре брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Такие "бруситовые" слои соединяются водородными связями с алюмокремнекислородными радикалами. В "бруситовом" слое часть октаэдров $\text{Mg}(\text{OH})_6$ может замещаться октаэдрами $\text{Al}(\text{OH})_6$ ⁵⁴.

Кроме рассмотренных выше известно еще большое число силикатов слоистого строения. Наряду с кремнекислородными слоями, построенными из шестичленных колец, известны слоистые радикалы, содержащие четверные, пятерные, восьмерные и еще более сложные кольца.

⁵⁴ "Бруситовый" слой, формулу которого можно записать как $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, электро-нейтрален; при частичной замене Mg на Al он приобретает избыточный положительный заряд и связь его с радикалом становится частично ионной.

6.3.11. Каркасные силикаты

В каркасных силикатах тетраэдры SiO_4 (и AlO_4), соединяясь между собой, образуют каркас, бесконечный во всех трех измерениях. В подавляющем большинстве каркасных силикатов каркас построен таким образом, что каждый составляющий его тетраэдр соединен всеми своими вершинами с четырьмя соседними тетраэдрами. Таким образом, в подобном каркасе все атомы кислорода мостиковые, "активных" атомов кислорода, связанных только с одним тетраэдром, в каркасе нет. Из сказанного с очевидностью вытекает, что атомов кислорода должно быть ровно вдвое больше, чем тетраэдров, т.е. общая формула каркасных радикалов будет $[(\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{2n}]_{3\infty}$ (индекс 3∞ указывает на бесконечность каркаса в трех измерениях).

Если каркас сложен только кремнекислородными тетраэдрами, его формула $[\text{SiO}_2]_{3\infty}$. Такой каркас электрически нейтрален, и в этом случае мы получаем какую-либо из модификаций чистого оксида кремния SiO_2 (см. раздел 4.5).

Если же в состав каркаса входят кроме кремнекислородных также алюмо-кислородные (или, реже, борокислородные, бериллокислородные и т.п.) тетраэдры, то каркас приобретает отрицательный заряд, который нейтрализуется за счет вхождения в структуру тех или иных катионов, размещающихся в более или менее крупных полостях каркаса.

У разных групп минералов – каркасных силикатов особенности строения каркаса (при сохранении указанных выше общих черт), так сказать, его "архитектура", могут быть весьма различны. В некоторых каркасных силикатах в крупных полостях каркаса могут размещаться дополнительные анионы или нейтральные частицы H_2O . Среди каркасных силикатов наиболее распространенными минералами являются полевые шпаты. Структуры всех полевых шпатов сходны между собой (имеют общую "архитектуру"). В качестве примера рассмотрим в общих чертах структуру калиевого полевого шпата – *санидина* $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$. В калиевых полевых шпатах четверть Si в тетраэдрах замещена Al; в высокотемпературной модификации – санидине

распределение Si и Al в тетраэдрах статистическое (см. раздел 4.8). Санидин кристаллизуется в моноклинной сингонии, его федоровская группа $C2/m$, параметры элементарной ячейки: $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 13,03 \text{ \AA}$, $c = 7,17 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ$; $Z = 4$.

Строение каркаса $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_{3\infty}$ санидина можно представить себе, например, следующим образом. За исходный фрагмент каркаса можно взять четыре $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -тетраэдра, соединившиеся в четырехзвенное

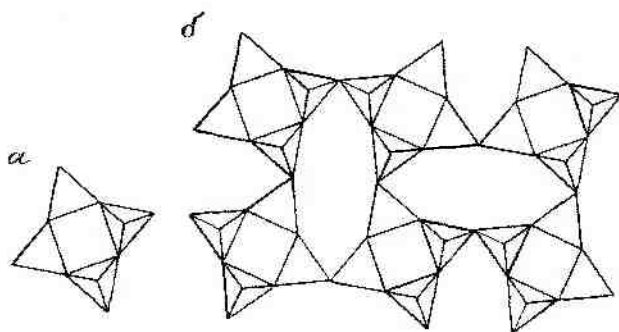


Рис.75. Фрагменты каркаса санидина: а – кольцо из четырех тетраэдров; б – сетка с четверными и восьмерными кольцами

кольцо, в котором два соседних тетраэдра "смотрят" вершинами в одну сторону, а два других – в другую (рис.75,а). Такие кольца, соединяясь между собой вершинами тетраэдров, лежащими в плоскости кольца, образуют в результате сетку с четверными и восьмерными кольцами (рис.74,б)⁵⁵. В такой сетке, как и в каждом ее кольце, половина тетраэдров обращена свободными вершинами вверх, а вторая

⁵⁵ В кристалле эта сетка располагается перпендикулярно оси a .

половина – вниз. Этими вершинами сетка соединена с соседними выше- и ниже-лежащими сетками (которые оказываются при этом сдвинутыми относительно исходной). В результате получается непрерывный трехмерный каркас, в относительно крупных пустотах которого располагаются ионы K^+ . В санидине калий имеет координационное число 10, точнее, $9 + 1$; из 10 межатомных расстояний K-O девять находятся в пределах 2,69-3,14 Å, а десятое достигает 3,40 Å.

К каркасным силикатам кроме полевых шпатов принадлежат также многие другие важные породообразующие минералы: нефелин $Na[AlSiO_4]$, лейцит $K[AlSi_2O_6]$, содалит $Na_4[AlSiO_4]_3Cl$ и др.

Особую группу каркасных силикатов составляют *цеолиты*. Для структур цеолитов характерны особенно крупные пустоты и каналы, в которых могут размещаться молекулы воды или другие частицы. Такие частицы, слабо связанные с каркасом, легко удаляются из структуры (например, при нагревании). Особенности структуры цеолитов и связанные с ними специфические свойства определили широкое использование как природных, так и синтетических цеолитов ("молекулярных сит") в различных технологических процессах.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР. 1947. 237 с.
2. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
3. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 490 с.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
5. Брэгг У, Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
6. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П., Загальская Ю.Г. Кристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1992. 288 с.
7. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П. Геометрическая микрокристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1976. 241 с.
8. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии. М.: Изд-во МГУ. 1983. 167 с.
9. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
10. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
11. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Геометрические законы строения кристаллов	9
1.1. Пространственная решетка. Решетка Браве и ячейки Браве	9
1.2. Элементы симметрии бесконечных фигур	13
1.3. Взаимодействие элементов симметрии	16
1.4. Пространственные, или федоровские, группы симметрии	19
1.4.1. Общее понятие	19
1.4.2. Федоровские группы ромбической сингонии	20
1.4.3. Федоровские группы триклинной и моноклинной сингоний	27
1.4.4. Федоровские группы тетрагональной сингонии	28
1.4.5. Федоровские группы гексагональной и тригональной сингоний	31
1.4.6. Федоровские группы кубической сингонии	35
1.5. Правильные системы точек	35
Глава 2. Простейшие структуры кристаллов	42
2.1. Простейшие структуры простых веществ. Координационное число и координационный многогранник	42
2.2. Простейшие структурные типы химических соединений с общей формулой AX	45
2.3. Простейшие структурные типы соединений AX ₂ (и A ₂ X)	48
2.4. Взаимосвязь между координационными числами различных атомов в кристаллической структуре	51
Глава 3. Факторы, определяющие структуру кристалла	53
3.1. Химическая связь в кристаллах. Электроотрицательность	53
3.2. Структурные единицы кристалла. Геометрический мотив структуры	55
3.3. Системы кристаллохимических радиусов	58
3.4. Плотнейшие шаровые упаковки	61
3.4.1. Типы шаровых упаковок	61
3.4.2. Пустоты в шаровых упаковках	63
3.4.3. Кристаллические структуры, основанные на плотнейших шаровых упаковках	64
3.4.4. Изображение кристаллических структур с помощью полиэдров	65
3.5. Структуры ионных кристаллов	66
3.6. Структуры кристаллов с ковалентной связью	71
3.7. Морфотропия	72
3.8. Энергия кристаллической структуры	73
Глава 4. Полиморфизм	77
4.1. Общие положения	77
4.2. Термодинамика полиморфных превращений	77
4.3. Полиморфные переходы I и II рода	79
4.4. Кристаллохимическая классификация типов полиморфизма	79
4.5. Полиморфизм SiO ₂ . Другие примеры полиморфизма	81
4.6. Изменение симметрии при полиморфных превращениях	83
4.7. Политипизм	84
4.8. Превращения типа порядок-беспорядок	86

Глава 5. Изоморфизм	90
5.1. Общие положения	90
5.2. Типы изоморфизма	91
5.3. Эмпирические правила изоморфизма	92
5.4. Правило Вегарда. Определение состава твердого раствора по данным рентгенометрии	95
Глава 6. Кристаллохимия минералов	96
6.1. Простые вещества	96
6.2. Оксиды	97
6.3. Силикаты	99
6.3.1. Общая характеристика структур силикатов	99
6.3.2. Химические элементы, замещающие кремний в силикатах. Роль алюминия в силикатах	101
6.3.3. Дополнительные анионы в силикатах	103
6.3.4. Катионы в силикатах	103
6.3.5. "Первая и вторая глава" кристаллохимии силикатов	104
6.3.6. Плотнейшие упаковки в силикатах	105
6.3.7. Химические формулы силикатов	105
6.3.8. Островные силикаты	106
6.3.9. Цепочные силикаты	108
6.3.10. Слоистые силикаты	111
6.3.11. Каркасные силикаты	114
Рекомендательный библиографический список	116

ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ Владимир Витальевич

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор и корректор И.В.Неверова
Технический редактор Р.И.Кравцова

Лицензия ЛР № 020355 от 30.12.96

Сдано в набор 19.07.99. Подписано к печати 02.12.99.
Формат 60 x 84/8. Бум. для копировальной техники.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,7. Усл.кр.-отт. 13,7.
Уч.-изд.л. 10,4. Тираж 150 экз. Заказ 655. С 102.

Санкт-Петербургский государственный горный институт им.Г.В.Плеханова
РИЦ Санкт-Петербургского государственного горного института
Адрес института и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2