

В. С. УРУСОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
геохимических и химических специальностей
высших учебных заведений

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

1987

Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.

В учебнике, подготовленном в соответствии с программой, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР, на современном уровне систематически изложены основы теоретической кристаллохимии. Впервые дается исторический очерк развития химической кристаллографии и кристаллохимии. После описания важнейших для кристаллохимии свойств атомов и их связей в кристаллической структуре излагаются приемы описания атомного строения кристалла. Отдельные главы посвящены основным категориям кристаллохимии: морфотропии и структурной гомологии, полиморфизму и политипизму, изоморфизму.

Рецензенты: кафедра кристаллографии Ленинградского университета;
доктор геол.-мин. наук Ю. А. Пятенко

Настоящий курс теоретической кристаллохимии существенно отличается, особенно построением, от известных учебников, например от популярной «Кристаллохимии» Г. Б. Бокия, по которой учились многие поколения студентов и последнее, третье, издание которой вышло в 1971 г. В отличие от прежних учебников, он содержит только краткие сведения о геометрических основах кристаллохимии (гл. V). Такое сокращение сделано сознательно, поскольку, как показывает практика преподавания курса кристаллохимии на геологическом факультете МГУ, этот материал лучше усваивается студентами на семинарских занятиях и требует самостоятельной работы по решению задач и упражнений. Большое число последних читателей найдет в «Руководстве к практическим занятиям по кристаллохимии» Ю. Г. Загальской, Г. П. Литвинской, Ю. К. Егорова-Тисменко (1983).

В учебнике отсутствуют также главы описательной кристаллохимии, которые традиционно отводились для структурно-химической систематики отдельных классов соединений. Здесь эти сведения используются только для иллюстрации кристаллохимических законов и правил (главы III, V—VIII). В то же время в новом варианте курса впервые достаточно полно и последовательно излагается история кристаллохимии (гл. I). Внимание, которое здесь уделяется историческим сведениям, вполне соответствует убеждению В. И. Вернадского (1903), что «сознание исторической эволюции знания... особенно необходимо при изложении современного состояния какой-нибудь науки, так как только этим путем возможно сохранить для будущего исследователя указания на взгляды и факты, которые кажутся автору ложными и неважными,— но которые ход времен как раз выдвинет вперед, как правильные или научно полезные...»

Раздельное рассмотрение имеющих кристаллохимическое значение свойств свободного атома (гл. II) и атома в кристалле (гл. IV), по мнению автора, совершенно необходимо, чтобы показать со всей отчетливостью, что свойства атома (или иона) в кристалле не являются константами, а носят характер эффективных величин, физический смысл и численные значения которых меняются в зависимости от уровня наших знаний. Например, представления о размерах и форме атомов в кристаллах сейчас в нарастающем количестве получают как прямой результат прецизионных рентгеноструктурных исследований распределения электронной плотности (гл. IV), раньше технически недоступных для экспериментатора. Такое разделение подчеркивается и тем,

что между указанными описаниями двух наборов атомных свойств помещается изложение теории межатомного взаимодействия в кристаллах (гл. III).

В последних трех главах (VI—VIII) содержится последовательный анализ основных категорий кристаллохимии, крупнейших обобщений этой науки. Автор при написании этих глав стремился показать тесную взаимосвязь между отдельными понятиями и доказать, что современная кристаллохимия вплотную подступила к созданию количественных моделей выработанных ею в течение предыдущих десятилетий представлений об устойчивости структурного типа (морфотропия, полиморфизм — гл. VI, VII и особенно изоморфизм — гл. VIII).

Автор отдает себе отчет в том, что опыт создания по существу первого учебника собственно теоретической кристаллохимии не лишен многочисленных недостатков, и поэтому будет благодарен тем лицам, которые в любой форме внесут свои замечания и пожелания.

Автор приносит свою благодарность рецензентам книги — В. А. Франк-Каменецкому и Ю. А. Пятенко, чьи критические замечания и поправки во многом способствовали ее улучшению. Автор признателен также Ю. Г. Загальской, Г. П. Литвинской и Н. Л. Смирновой за внимательное прочтение главы V и И. П. Дейнеко за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

ОЧЕРК ИСТОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

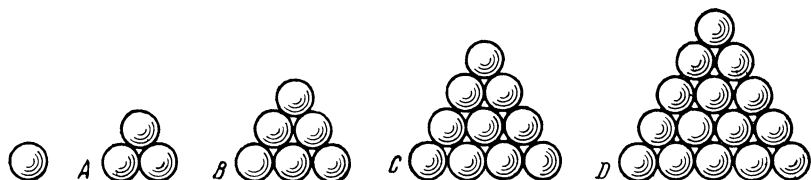
1. ИСТОКИ ОСНОВНЫХ ИДЕЙ (XVI—XVIII вв.)

Хотя представления об атомах как о невидимых глазом мельчайших частицах, из которых состоят все материальные тела, зародилось задолго до нашей эры в трудах древнегреческих мыслителей (Левкипп, Демокрит, Эпикур), люди долго не могли с ясностью поставить перед собой вопроса о причинах удивительно правильной огранки найденных или добытых ими кристаллов.

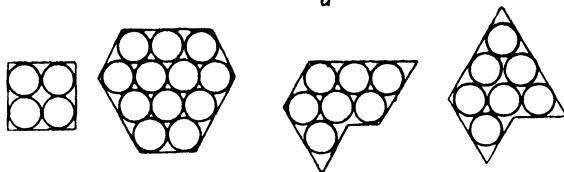
Лишь во времена эпохи Возрождения (XVI в.) появляются первые догадки о возможных способах внутреннего устройства кристаллов. По-видимому, впервые итальянский математик, философ и врач Джироламо Кардано (1501—1576) попытался объяснить часто встречающиеся в природе шестигранные призматические формы кристаллов горного хрусталя тем, что они построены плотнейшими упаковками шарообразных частиц, каждая из которых имеет двенадцать ближайших соседей, в том числе шесть из них в той же плоскости. Более смело и ярко высказал подобную мысль великий немецкий математик и астроном Иоганн Кеплер (1571—1630) в трактате «О шестиугольных снежинках» (1611), где, стараясь понять причины постоянства форм снежинок в виде шестиугольных звездочек, он закладывает основы геометрии плотнейших шаровых упаковок (рис. 1, а).

Впоследствии великие ученые разных стран — в Англии Р. Гук (1665), в Голландии Хр. Гюйгенс (1690), в России М. В. Ломоносов (1749) — многократно воскрешали гипотезы о строении кристаллов из плотно упакованных шаровых или эллипсоидальных частиц (рис. 1, б, в, г). К сожалению, сочинение М. В. Ломоносова «О рождении и природе селитры» (1749), в котором он изложил свои взгляды на строение кристаллов, было опубликовано почти через 200 лет и не смогло оказать влияния на ход науки. М. В. Ломоносов считал, что шестиугольная форма кристаллов калиевой селитры вызвана плотнейшим расположением шаровых корпускул, из которых они состоят. Можно лишь поражаться теперь глубине этих предвидений, особенно если учесть, что еще долгое время не существовало доказательств верности атомистической гипотезы и только в нашем веке принцип плотнейших шаровых упаковок стал краеугольным камнем современной кристаллохимии.

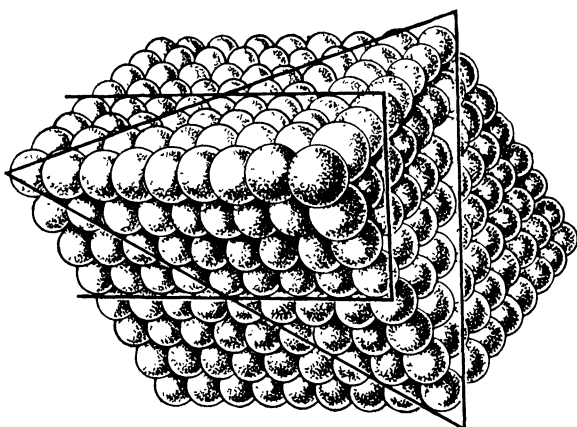
Интересны краткие высказывания Исаака Ньютона (1643—1727) о строении кристаллов в его «Оптике» (1704): «...нельзя ли предположить, что при образовании... кристалла частицы не толь-



a

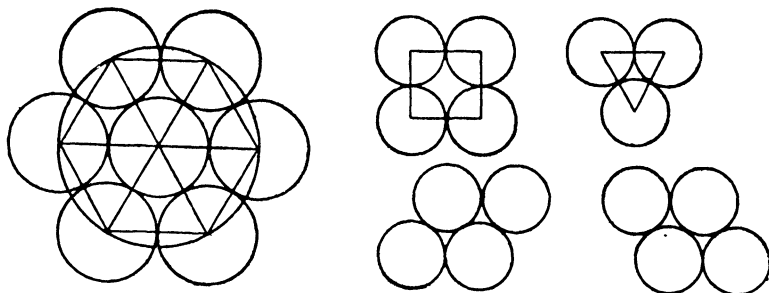


б



в

Рис. 1. Плоские укладки шаров, по И. Кеплеру, 1611 (а). При наложении группы А на В, В на С и т. д. таким образом, чтобы верхний шар оказался между тремя нижними, получается плотнейшая кубическая упаковка. Сложение кристаллов разной формы из элементарных шариков, по Р. Гуку, 1665 (б). Структура кальцита, составленная из сплюснутых сфероидов, по Х. Гюйгенсу, 1690 (в). Шаровые укладки, по М. В. Ломоносову, 1749 (г).



г

ко установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении». А следующие слова свидетельствуют о том, что Ньютон с удивительной прозорливостью предугадал современные представления о силах химического сродства: «Я бы... заключил из сцепления частиц кристалла о том, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении и производит на малых расстояниях... химические действия, но не простирается со значительным действием на большие расстояния».

Прежде чем перейти к изложению идей признанного создателя структурной теории в кристаллографии Р. Ж. Гаюи, нужно хотя бы упомянуть о некоторых его предшественниках. Среди них наиболее ранним был французский философ и физик, сторонник атомистического мировоззрения, Пьер Гассенди (1592—1655), который впервые предположил, что в кристаллах отражается форма атомов твердого вещества и они растут послойным наложением этих атомов. Шотландский врач и химик В. Дависсон в 1630 г. ясно выразил мысль о «зависимости наружной формы выделяющихся многогранников от химического состава и постоянстве определенной формы кристаллов для одного и того же соединения». Итальянец Доменико Гуглиельмини (1655—1710) позже также приходит к мысли, что кристаллы должны слагаться из невидимых маленьких частиц, по форме повторяющих огранку крупного кристалла. По его мнению, кристаллы квасцов, часто образующие октаэдрические формы, состоят из маленьких октаэдров, расположенных параллельно друг другу и образующих жесткий каркас с пустыми промежутками между ними. Следует вспомнить и о взглядах шведского химика и минералога Торберна Боргмана (1735—1784) на строение кристаллов. Он считал, что все кристаллы построены из одинаковых исходных форм, геометрически подобных спайному ромбоэдру кальцига, которые, однако, не связывал с формами элементарных частиц.

Накапливающиеся в течение двух столетий представления о внутренней структуре кристаллов подводят к созданию в конце XVIII в. развитых теоретических основ химической кристаллографии.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (XIX в.)

Рождение научной кристаллографии произошло в конце XVIII в., когда в 1783—1784 гг. французские ученые Жан Ромэ-де-Лиль (1736—1790) и Рене Жюст Гаюи (1743—1822) сформулировали первые законы кристаллографии. Ромэ-де-Лиль вновь открыл забытый более чем на сто лет закон постоянства гранных углов Н. Стенона (1669). Его современнику Гаюи принадлежат открытие закона рациональных отношений параметров и введение

в науку о кристаллах идей симметрии, которые составляют основу современной кристаллографии.

Но в нашем очерке истории кристаллохимии большее внимание следует уделить другим идеям Гаюи, а именно его представлениям о внутреннем строении кристалла. Вывод Гаюи, сделанный им из систематических наблюдений над спайностью (о сложении каждого кристалла, как из кирпичиков, из совокупности мельчайших параллелепипедов, равных между собой и смежных по граням), предшествовал более поздней теории решетчатого строения кристаллов. Такие параллелепипеды Гаюи считал «ядрами», или «интегрирующими молекулами» кристалла (рис. 2).

Впоследствии Гаюи пришел к заключению о том, что каждое вещество характеризуется своей, свойственной только ему, формой интегрирующей молекулы, т. е. своим строением. По словам

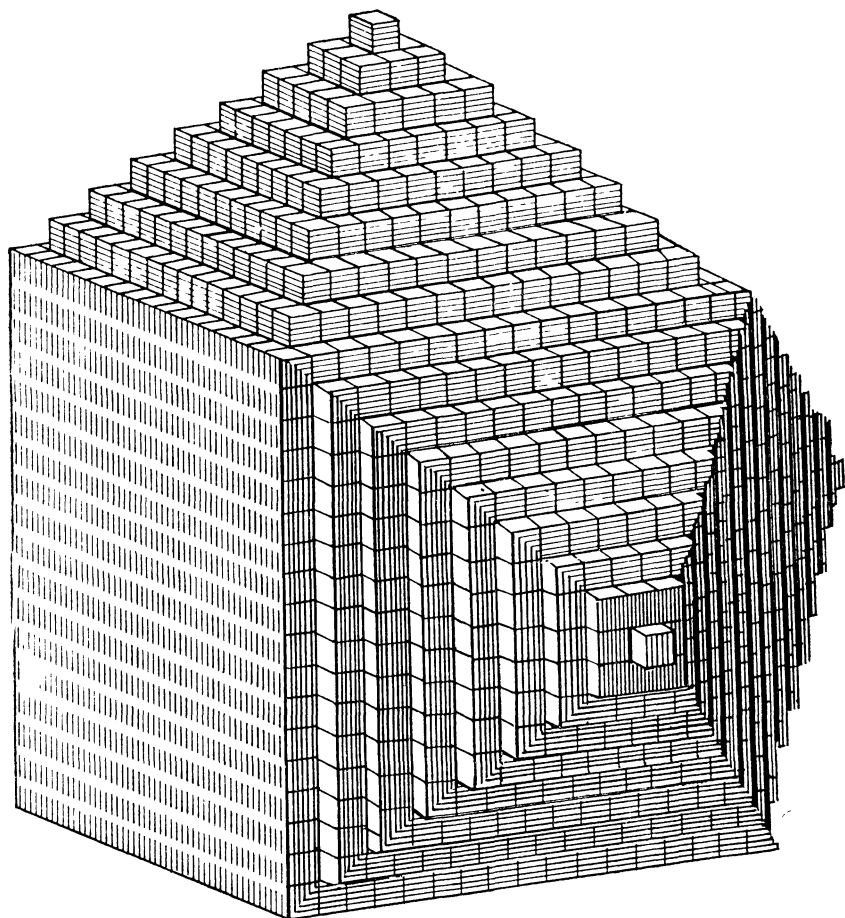


Рис. 2 Построение ромбододекаэдра из кубических интегрирующих молекул, по Р. Ж. Гаюи, 1783

одного из основоположников современной кристаллохимии В. М. Гольдшмидта: «Первое важное положение кристаллохимии выражается законом Гаюи, согласно которому каждому химически однородному веществу соответствует группа кристаллических форм, характерная именно для данного вещества, так что одинаковость и неодинаковость двух веществ можно установить уже по форме кристаллов... Закон этот до сих пор является основой кристаллохимии, ибо он содержит в себе положение, что кристаллическое строение вещества зависит от химического состава и что изменение химического состава влечет за собой изменение строения кристалла».

Законы Гаюи (о рациональных отношениях параметров и постоянстве форм кристалла для данного вещества) соответствовали закону простых целочисленных отношений Джона Дальтона (1766—1844)¹ и положению Жозефа Пруста (1754—1826) о постоянстве состава каждого химического соединения (1801—1802), с которых начинается научная атомистика в химии. В знаменитом споре между Ж. Прустом и Клодом Луи Бертолле (1748—1822), длившемся семь лет (1801—1808 гг.), Р. Ж. Гаюи решительно стоял на стороне первого.

Бертолле раньше других правильно указал на существование фактов непостоянного состава некоторых соединений, с одной стороны, и на одинаковые формы разных соединений, с другой. Так, было известно, что кальцит, железный шпат (карбонат железа — сидерит) и жемчужный шпат (карбонат марганца — родохрозит) имеют одинаковые кристаллические формы, а очень близкие по составу кальцит и арагонит — разные. В ответ на подобные возражения Гаюи (1811) приводил следующие аргументы: он полагал, что сидерит приобретает чужую форму (форму кальцита), образуя псевдоморфозы, т. е. замещая последний, а арагонит кристаллизуется в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция.

Однако время показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Через несколько лет в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794—1863). В 1819 г. он открыл изоморфизм, а в 1821 г. — полиморфизм. Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), он обнаружил, что различные по составу вещества, построенные, правда, из одинакового числа атомов, дают кристаллы почти одинаковой формы. Он назвал это свойство «изоморфизмом» (равноформенностью). Однако еще более важным оказалось открытие им вслед за Ф. С. Беданом (1818) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами. Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежу-

¹ Неоспоримо влияние Гаюи на Дальтона, открывшего закон целых чисел в химии (1808 г.) и бывавшего прежде на лекциях Гаюи в Париже.

точного (между чистыми компонентами) состава. Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгарди, Гаусман) думали, что осаждение из смешанного солевого раствора не двух, а одной кристаллической формы связано с большей силой кристаллизации одного из компонентов, который «навязывает» свою форму другому. Поэтому эти ученые, как и Гаюи, полагали, что одинаковые кристаллические формы карбонатов (кальцита CaCO_3 , сидерита FeCO_3 , смитсонита ZnCO_3 и родохрозита MnCO_3) обусловлены тем, что в них имеется некоторое количество карбоната кальция, сообщающего свою форму другим минералам. И только Э. Митчерлих сумел правильно оценить значение этих фактов. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем изоморфных рядов. Его учитель Якоб Берцелиус (1779—1848) назвал открытие изоморфизма важнейшим достижением со времени создания учения о количественных отношениях элементов в соединениях.

Будет, однако, справедливым упомянуть о предшественнике Митчерлиха, минералоге И. Н. Фуксе (1774—1856), который в 1815 г. ввел представление о «замещающем элементе», считая, например, железо заместителем кальция в составе геленита. Он же обратил внимание на совпадение кристаллических форм ряда ромбических карбонатов — арагонита CaCO_3 , стронцианита SrCO_3 , виверита BaCO_3 и церуссита PbCO_3 , а также большое сходство кристаллов сульфатных минералов — барита BaSO_4 , целестина SrSO_4 и англезита PbSO_4 .

В 1821 г. Э. Митчерлих открыл и доказал экспериментальным путем (на примере фосфорнокислого натрия) явление полиморфизма — существование различных кристаллических форм одного и того же вещества, а в 1823 г. он получил моноклинную серу кристаллизацией из расплава, а затем и ромбическую серу путем ее перекристаллизации в органических растворителях. Подобным образом он установил несколько кристаллических разновидностей фосфора. Связав эти наблюдения с известными минералогам фактами существования в природе двух форм серного колчедана (пирита и марказита), углекислой извести (кальцита и арагонита), Митчерлих приходит к твердому убеждению, что перед ним новое явление, которое было вначале названо диморфизмом (Гайдингер). После того как были обнаружены примеры «триморфизма», «тетраморфизма», Я. Берцелиус ввел термин «полиморфизм» (многоформенность). Он же предложил называть полиморфизм химических элементов аллотропией (1841).

После открытий Э. Митчерлиха начинается бурное развитие новых направлений в химической кристаллографии. Согласно закону, сформулированному им, образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) двумя соединениями возможно лишь тогда, когда они имеют аналогичный состав, и, наоборот, из существования изоморфизма можно заключить, что сокристаллизовавшиеся вещества аналогичны по составу. Но в 1826 г. немецкий кристаллограф И. Гессель обнаруживает гетеровалентный

изоморфизм в группе плагиоклазов (альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Однако эта находка, как и вывод им 32 видов симметрии кристаллов (1830)¹, была надолго забыта и обнаружена только через несколько десятилетий историками кристаллографии. В 1849 г. Т. Шерер вводит понятие сложного «полимерного» изоморфизма, имея в виду случаи замещения одного атома в кристаллической структуре несколькими другими, что много позже будет объяснено необходимостью электростатической компенсации валентности. Окончательно же представления о гетеровалентном изоморфизме оформились в трудах австрийского минералога Г. Чермака, посвященных химическому составу плагиоклазов, пироксенов и амфиболов (1865, 1871).

Значительный вклад в историю изучения изоморфизма внесла кандидатская (студенческая) диссертация великого русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907) «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855—1856). В ней даются критическая сводка всей предыдущей литературы по изоморфизму и оценка значения открытий изоморфизма и полиморфизма: «Труды Митчерлиха привели в одно стройное целое всю общность сведений о согласии кристаллической формы и химического состава».

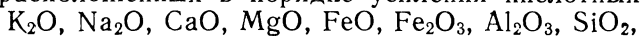
Эта работа Д. И. Менделеева была подготовительной перед открытием им Периодического закона. Действительно, таблица 1 диссертации, показывающая соотношение между изоморфизмом и удельными объемами, содержит следующие группы элементов, изоморфных друг другу: Mo, W; S, Se; Ir, Pd, Pt; Bi, As, Sb, P; Ti, Sn; (в рутиле TiO_2 и касситерите SnO_2); Ca, Sr, Ba, Pb (в арагоните CaCO_3 ; стронцианите SrCO_3 , витерите BaCO_3 и церуссита PbCO_3) и т. п. Большая часть этих групп, наметенных ранее Т. Грэмом (1847), в дальнейшем вошла в группы Периодической системы элементов. Интересно также наблюдение Д. И. Менделеева, что удельные объемы² простых веществ и соединений, объединенных в эти группы, близки друг другу. По Д. И. Менделееву, «изоморфизм стал сходством форм по причине одинаковости объема атомных сфер». И наоборот, «многие изоморфные тела имеют близкие удельные объемы только потому, что они сходственны между собой (по составу и свойствам)» (положение 18 магистерской диссертации «Об удельных объемах»), а также «при изоморфном, или ему подобном, замещении удельный объем изменяется очень мало» (положение 29).

Д. И. Менделеев и позже рассматривал изоморфизм как одну из важнейших и объективных мер сходства химических элементов (см. гл. 15 восьмого издания «Основ химии», 1905 г.). В этой работе Д. И. Менделеев вводит понятие о «химическом попарном

¹ За четыре года до него вывод видов симметрии кристаллов был осуществлен М. Л. Франкенгеймом (1826), но был также забыт и вошел в науку только после работ А. В. Гадолина (1869).

² Удельный объем — отношение эквивалентного веса к удельному весу

замещения» (например, Al+Ca вместо Si+K). Рассматривая ряд окислов, расположенных в порядке усиления кислотных свойств:



он заключает: «...при замещении группами сумма тел, стоящих по краям, замещается суммой тел, заключающихся между ними», т. е. в своих наблюдениях Менделеев очень близко подошел к пониманию природы гетеровалентного изоморфизма.

Открытие Митчерлихом полиморфизма получило широкое обобщение в падошло забытых, к сожалению, трудах немецкого кристаллографа Морица Людвига Франкенгейма (1801—1869). В 1835 г. вышла его монография «Учение о сцеплении», в которой он особое внимание уделяет явлениям полиморфизма и изоморфизма¹. По оценке В. И. Вернадского, «уже Франкенгейм заметил, что полиморфизм есть чрезвычайно распространенное свойство тел. Он вновь придал силу идее Гаюи, утверждавшего, что для каждого химического соединения возможно только одно определенное кристаллическое строение, введя в это воззрение поправку: при данных температуре и давлении. В развитии этих идей Франкенгейма заключается будущее нашей науки».

Нельзя не упомянуть также, что в самом начале своей научной деятельности Луи Пастер (1822—1893) провел ряд исследований в области полиморфизма (диморфизма) и изоморфизма. В частности, в 1847 г. он экспериментально получил полиморфные разновидности окислов мышьяка и сурьмы и доказал их изоморфизм. В 1848 г. Пастер опубликовал свою работу «Об отношении, которое может существовать между кристаллической формой и химическим составом, а также о причине вращения плоскости поляризации». В них излагалась суть одного из крупнейших открытий Пастера — открытия молекулярной дисимметрии, которое он сделал, изучая правые и левые кристаллы винной кислоты. Он объяснил структурную природу изомерии молекул, а также обнаружил принципиальное различие в дисимметрии кристаллов неорганического и органического происхождения: первые всегда имеют равное количество правых и левых форм, вторые — преимущественно одну из форм (обычно — левую).

Признавая основополагающую роль законов, предложенных Гаюи, нельзя не заметить, что содержание этих законов сильно изменилось и развитие науки шло по пути отказа от первоначальных формулировок этих законов. Выше мы видели это на судьбе положения Гаюи о том, что каждому химическому веществу соответствует характерная только него кристаллическая форма. Оно претерпело радикальные изменения и приобрело современное содержание под влиянием открытий изоморфизма и полиморфизма, а также проявления изомерии молекул в кристаллах.

Столь же существенно были переработаны последователями Гаюи его представления о сложении кристалла из «интегрирую-

¹ В 1836 г. Франкенгейм впервые обнаружил явление эпитаксии — нарастание кубических кристаллов йодистого калия на плоскости спайности {100} слюды.

щих молекул». Впервые английский естествоиспытатель Уильям Волластон (1766—1828) в 1813 г. указал на определенную связь между упаковками шаров и элементарными спайными осколками, образовав из центров четырех шаров тетраэдр, из шести — октаэдр, из восьми — острый ромбоэдр. Он считал, что каждый отдельный шар описывает сферу действия сил притяжения и отталкивания вокруг некоторых материальных первичных частиц неизвестного размера, помещенных в центре шара. Французский физик Андре Ампер (1755—1836) утверждал, что «молекулы» Гаюи указывают на расположение в пространстве атомов. Статья Л. Зеебера (ученика К. Гаусса) «Опыт объяснения внутреннего строения твердых тел», опубликованная в 1824 г., в которой он вместо соприкасающихся друг с другом полиэдрических молекул в их центрах поместил шарообразные атомы, прошла незамеченной современниками. Недостаточно внимания привлекла к себе и упоминавшаяся уже ранее монография М. Л. Франкенгейма (1835), автор которой четко сформулировал два основных положения: 1) твердое тело состоит из частиц, отделенных друг от друга промежутками; 2) в кристаллических телах частицы расположены полностью симметрично друг относительно друга. Несколько позже французский минералог и кристаллограф Габриэль Делафос (1796—1878) вводит представление о кристаллических решетках. Как и его предшественники Л. Зеебер и М. Л. Франкенгейм, Г. Делафос отходит от концепции Гаюи о кристаллической постройке, сплошь заполненной материей, и рассматривает раздельно атомы и молекулы и их геометрическое расположение в кристаллах.

В 1850 г. французский кристаллограф Огюст Браве (1811—1863) издает «Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве», содержащий классический вывод 14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел. Он ввел представление о ретикулярной плотности грани как о числе узлов, содержащихся в единице ее поверхности, а также сформулировал закон, носящий его имя: грани, наиболее часто образующиеся на кристалле в процессе кристаллизации, обладают наиболее значительными ретикулярными плотностями.

В 1879 г. Леонард Зонке (1842—1897) вводит представление о правильных системах точек, совмещающихся друг с другом не только путем трансляций, как в решетках Браве, но и с помощью поворотов вокруг простых и винтовых осей (последние введены им в теоретическую кристаллографию). Симметрические преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были приняты во внимание.

В 1890 г. великий русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919) и почти одновременно и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис (1853—1928) вывели 230 пространственных групп — 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических

структурах. Передовые ученые разных стран (П. Грот, В. И. Вернадский и др.) сразу оценили выдающееся значение этих работ. В. И. Вернадский писал о теории пространственных групп Федорова за 10 лет до открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами, принесшего триумф этой теории: «Победа теории строения кристаллов, ее развитие принадлежат нашему времени; она проникает и перерабатывает все открываемые явления». Е. С. Федоров думал, что применение пространственных групп начнется не ранее, чем через 100 лет после их открытия. Однако уже через два десятилетия с появлением рентгеноструктурного анализа были подтверждены основные положения федоровской теории структуры кристаллов, и она сделалась основным орудием в расшифровке реальных структур.

Через четыре года (1894) английский ученый В. Барлоу опубликовал свой вывод пространственных групп. Однако основной вклад в теорию кристаллической структуры заключается в развитии им концепции плотнейших упаковок шаров. Еще в 1883 г. он впервые продемонстрировал гексагональную плотнейшую шаровую упаковку наряду с кубической, которая была известна и раньше. В следующем году он переходит к задаче построения структуры из шаров двух размеров. В этой работе ему удалось предсказать структуры хлоридов натрия, цезия и сульфида цинка (сфалерита). Хотя с критикой этой гипотезы выступили такие видные ученые, как Л. Зонке и лорд Кельвин, она выдержала испытание временем.

Итак, к началу XX в. теоретическая кристаллография достигла высокого уровня развития в понимании законов строения кристаллического вещества. Параллельно шло накопление эмпирического материала, относящегося к связям между химическим составом и кристаллической структурой. Назовем ряд крупных исследователей, работавших в этом направлении в конце прошлого и начале нынешнего века.

В 1889—1890 гг. голландец И. В. Ретгерс устанавливает правило, носящее его имя, согласно которому удельный вес, или удельный объем, изоморфной смеси является аддитивной функцией ее состава (объем смешанного кристалла линейно зависит от его состава). С помощью этого правила он сумел обнаружить случаи изоморфизма — образования двух ограниченных рядов смешанных кристаллов между кристаллами с разной структурой.

В 1893 г. выходит «Физическая химия кристаллов» Андрея Еремеевича Арцруни (1847—1898), армянского ученого, работавшего в Германии. Книга состоит из трех частей: I. Полиморфизм; II. Изоморфизм; III. Морфотропия. Арцруни на основе сопоставления огромного фактического материала установил изоморфные ряды химических элементов, следуя по пути, намеченному ранее Э. Митчерлихом и Д. И. Менделеевым. По мнению В. И. Вернадского, «эта работа является монументальным памятником совершенно исключительного владения печатным материалом». Еще более грандиозен фундаментальный труд знаменитого немецкого

кристаллографа Пауля Грота (1843—1927) — его пятитомная «Химическая кристаллография» (1906—1919). Это настоящая энциклопедия кристаллографических знаний, накопленных к началу нашего века. П. Гроту принадлежит определение понятия морфотропии как закономерного изменения структуры при изменении состава в некотором гомологическом ряду соединений. Он сформулировал также эмпирическое правило о соотношении между составом и симметрией кристаллов: высокая степень симметрии кристаллического строения связана с простотой химического состава. Так, большинство твердых простых веществ принадлежит к кубической, гексагональной или тригональной системам.

К выводу о том, что «с упрощением состава вообще связано повышение симметрии», пришел и Е. С. Федоров. В 1901 г. он обосновал так называемый закон кристаллографических пределов, согласно которому «мир кристаллов распадается на два царства», ведущих начало от кубического или гексагонального прототипов. Обоснование этого положения может быть сделано сейчас исходя из принципа плотнейших шаровых упаковок, среди которых наиболее важны кубическая и гексагональная.

Сам Федоров подошел к делению кристаллов на два типа от своей теории параллелоэдров (1885) — многогранников, которые без промежутков выполняют пространство, будучи равными, параллельно расположенными и смежными по целым граням. Действительно, три идеальных параллелоэдра Федорова характеризуются кубической симметрией, а четвертый — гексагональной. Все низкосимметричные кристаллы, согласно федоровской теории однородных деформаций, выводятся из этих идеальных многогранников и, следовательно, имеют их в качестве родоначальников.

В период своей работы в Московском университете, с 1890 по 1911 г., великий русский натуралист Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) читал курсы минералогии и кристаллографии. При вступлении в 1890 г. в должность приват-доцента он произнес речь «О полиморфизме как всеобщем свойстве материи», в которой подчеркнул и расширил понимание полиморфизма, заложенное М. Л. Франкенгеймом. Ему принадлежат «Основы кристаллографии» (1903), в которых особое внимание современного исследователя может привлечь очерк истории кристаллографии вообще и химической кристаллографии в частности. В работах 1908—1910 гг. он вслед за П. Кюри обращает внимание на роль поверхностной энергии кристалла. В 1910 г. В. И. Вернадский выступает со знаменитой речью «О парагенезисе химических элементов», в которой дает свои ряды изоморфных элементов, обращая особое внимание на их зависимость от температуры и давления. Изучая структурную химию алюмосиликатов в 90-х годах прошлого века, В. И. Вернадский выдвинул гипотезу так называемого «каолинового ядра», основной идеей которой было представление об одинаковой кислотной роли и одинаковой координации кремния и алюминия в структурах породообразующих минералов. Эта гипотеза была подтверждена в дальнейшем рентгено-

структурными определениями атомного строения алюмосиликатов.

Заканчивая обзор основных достижений химической кристаллографии, уместно напомнить о завершающем труде Е. С. Федорова (1910), посвященном разработке кристаллохимического анализа. Согласно его замыслу, тщательное измерение углов между гранями при правильной установке кристалла дает возможность определить тип параллелоэдра и химический состав вещества, пользуясь справочными данными. Последние были сведены в труде «Царство кристаллов», вышедшем в 1920 г., после переворота в кристаллографии, совершенного открытием дифракции рентгеновских лучей. Но по своему духу кристаллохимический анализ еще целиком принадлежит прошлому — периоду химической кристаллографии.

Ученики Е. С. Федорова под руководством А. К. Болдырева сделали попытку упростить кристаллохимический анализ, превратив его в гониометрический метод определения вещества¹. Поиски в этом направлении привели в 1938—1939 гг. А. К. Болдырева и его ученика В. И. Михеева к созданию рентгенометрической диагностики веществ, которая была радикальным решением проблемы. Такое решение могло появиться только на новом кристаллохимическом этапе развития науки о строении кристаллического вещества.

3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ В XX в.

В 1903 г. в «Основах кристаллографии» В. И. Вернадский отметил, что, хотя большинство крупных кристаллографов были убежденными сторонниками атомистического мировоззрения, представление об атомной структуре кристаллов оставалось еще в начале нашего века лишь гипотезой. Однако в это время уже был открыт электрон, началось изучение атомного ядра, возникла квантовая модель атома.

Новую эпоху в изучении строения кристаллического вещества открыло обнаружение в 1912 г. немецким физиком Максом Лауэ (1879—1960) и учениками А. Зоммерфельда П. Книппингом и В. Фридрихом дифракции рентгеновских лучей кристаллической «решеткой». Лауэ, на простом опыте (в постановке которого принципиальную роль сыграли идеи кристаллографов о пространственных решетках кристаллов) показал, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами и кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки»².

¹ Эту работу завершил другой ученик Е. С. Федорова — англичанин Т. Баркер, который выпустил гониометрический определитель кристаллов.

² Известно, что П. Грот, работавший там же, в Мюнхене, и имевший тесные многолетние контакты с Е. С. Федоровым, был одним из инициаторов постановки этого опыта. По словам Г. В. Вульфа (1926), наблюдения Брэггов лишь подтвердили «гениальное предположение» П. Грота, сделанное им еще в 90-х годах прошлого века: «Кристалл состоит из нескольких атомных решеток (по числу атомов в частице вещества), вдвинутых друг в друга». Однако «роль П. Грота в этом открытии часто забывается» (Вернадский, 1937).

Свое впечатление от этого открытия Е. С. Федоров выразил в письме революционеру и ученому Н. А. Морозову, написанном 2 октября 1912 г.: «Для нас, кристаллографов, это открытие пер-востепенной важности, потому что теперь впервые с полной на-глядностью воспроизведено то, что нами лишь теоретически кла-лось в основу представления о структуре кристаллов». Поистине это было «одно из величайших открытий нашего времени» (Вер-надский, 1937).

Лауэ выбрал для опытов кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ триклинной сингонии, обладающие только центром симметрии. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней струк-туре кристалла. В том же 1912 г. Вильям Лоуренс Брэгг (1890—1972) в Англии повторил опыт Лауэ, взяв кристаллы высокой симметрии, сначала сфалерит ZnS , а затем поваренную соль NaCl . На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского сним-ка соответствует симметрии кристалла. Более того, в том же году был найден и на следующий год опубликован простой закон отра-жения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как формула Брэгга — Вульфа. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Георгий Викторович Вульф (1863—1925). Так, всего через несколько месяцев после открытия Лауэ был найден способ расшифровки рентгеновских снимков. А уже через два года создатель первого рентгеновского спектрометра, отец и соавтор В. Л. Брэгга, Вильям Генри Брэгг (1862—1942), смог сказать, что теперь «стала доступной рассмот-рению архитектура кристаллов. Кристаллография больше уже не обязана опираться только на внешнюю форму кристаллов, а мо-жет основываться на точных сведениях о расположении атомов внутри кристалла».

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок. Это позволило В. Л. Брэггу предложить первую систему эффективных радиусов атомов для половины элементов. Почти сразу же стало ясно, что она едва ли может быть уни-версальной, так как размеры электроположительных атомов в этой системе были больше, чем электроотрицательных. Это всту-пало в противоречие с электростатической теорией химической связи, созданной в 1915 г. немецким физико-химиком Вальтером Косселем (1888—1956). Он возродил через 100 лет электрохими-ческую теорию Я. Берцелиуса (1818), предложив модель, соглас-но которой электронные оболочки атомов приобретают в кристал-лах конфигурацию соседнего инертного газа и при этом элект-роположительные атомы отдают свои валентные электроны, за-ряжаясь положительно, а электроотрицательные атомы прини-мают их, заряжаясь отрицательно. Поэтому можно было ожидать, что анионы должны быть крупнее катионов.

В том же 1920 г. А. Ланде удалось найти геометрический спо-соб определения радиусов ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов.

и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом. К этому времени ионная модель получила поддержку в работах немецкого физика Макса Борна (1882—1970), который вместе с Ланде в 1918 г. нашел способ расчета энергий сцепления ионов в кристаллах щелочных галогенидов типа NaCl или CsCl.

Успехи теоретической мысли привели к дальнейшей разработке ионной модели кристаллохимиками. Сначала норвежский геохимик и кристаллохимик Виктор Мориц Гольдшмидт (1888—1947) определил наряду с атомными радиусы большинства ионов эмпирическим путем (1926), а через год независимо от него американский химик и кристаллохимик Лайнус Полинг (род. 1901) вывел систему радиусов ионов теоретически на основе квантовой механики атома и рентгеноструктурных данных. Обе системы хорошо совпали между собой и с более ранними определениями ионных радиусов Ланде. Это согласование независимых подходов было сильным аргументом в пользу объективного характера эффективных ионных радиусов, которые надолго вошли в качестве основного элемента в аппарат теоретической кристаллохимии.

Эффективные ионные радиусы описывают ионы как жесткие недеформируемые сферы, силовое поле вокруг которых имеет центральную симметрию. Если ион находится в позиции, не обладающей центром симметрии, или подвергается односторонним внешним воздействиям, то должна происходить деформация электронных оболочек иона. Представления о таких деформациях или поляризуемости ионов были введены в 20-х годах физиками М. Борном и В. Гейзенбергом и вошли в кристаллохимию после серии работ К. Фаянса (1924), Ф. Гунда (1925) и Л. Полинга (1927). Фаянс, в частности, указал на укорочение межатомных расстояний при сильной поляризуемости ионов; Гунд объяснил образование молекулярных и слоистых структур у соединений с сильно поляризующимся анионом понижением энергии решетки за счет энергии поляризации аниона, находящегося в таких структурах в низкосимметричном окружении.

В. М. Гольдшмидт в своих работах (1925—1932) на основе концепции ионных радиусов проследил закономерности морфотропии, полиморфизма и изоморфизма. Он дал геометрические правила устойчивости структурного типа, указал на важную роль поляризуемости ионов и выяснил критерии изоморфизма на базе большого эмпирического материала. Ему принадлежат первые правила распределения химических элементов в процессах кристаллизации, а также формулировка основного закона кристаллохимии: структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Не меньшую роль в те же годы сыграли в становлении кристаллохимии замечательные идеи Л. Полинга. В 1928 г. он вводит принцип максимального перекрывания валентных орбиталей, представление о валентном состоянии атома и гибридизации его ва-

лентных орбиталей. Это позволило объяснить конфигурации ближайших окружений атома в кристалле, в частности тетраэдрическую конфигурацию углерода. Так, через 150 лет после идеи Р. Ж. Гаюи о полиэдрической форме первичных частиц научная мысль снова вернулась к ней на совершенно новом уровне¹.

В 1929 г. Полинг формулирует свои знаменитые пять принципов строения ионных кристаллов. В 1932 г. он предложил удобную характеристику свойств атома в молекуле или кристалле — электроотрицательность атома, с помощью которой удалось найти способ описать промежуточные между предельно ионными и предельно ковалентными химические связи и кристаллические постройки. Тем самым он связал между собой электростатическую модель Косселя и одновременно высказанную американским физико-химиком Гербертом Льюисом (1875—1946) идею об образовании ковалентной связи парой электронов с противоположными направлениями спинов. Развивая далее теорию плотнейших упаковок Барлоу, Полинг придумал широко распространенный сейчас метод построения структурных моделей, который, по словам Н. В. Белова, «как раз фиксирует внимание зрителя на двух сортах пустот плотнейшей упаковки и узорах заселения их». Центры анионов, окружающих катион, соединяют прямыми линиями и получают многогранные (обычно тетраэдрические и октаэдрические) модели пустот между шарами. Затем модель структуры строится из сочетаний таких тетраэдров и октаэдров (или более сложных фигур).

Теоретические построения В. М. Гольдшмидта и Л. Полинга базировались на энергетическом фундаменте, на принципе минимума потенциальной энергии сцепления частиц в кристалле. Для иллюстрации этого положения достаточно привести следующие слова Полинга: «Едва ли следует удивляться тому, что кристаллическое вещество вообще является довольно плотно упакованным агрегатом из атомов и ионов, так как благодаря ван-дер-ваальсовым, кулоновским и другим взаимодействиям наиболее стабильными являются структуры, в которых межатомные расстояния имеют минимально возможные значения».

Энергетический подход к структуре и свойствам кристалла получил особое развитие в кристаллохимических трудах геохимика и минералога Александра Евгеньевича Ферсмана (1883—1945). Пользуясь приближенным уравнением энергии ионного кристалла, выведенным в 1933 г. кристаллохимиком и термохимиком А. Ф. Капустинским (1906—1960 гг.), он разделил энергию решетки на аддитивные характеристики ионов — энергетические коэффициенты. С помощью энергетических коэффициентов, которые обнаруживают отчетливые периодические зависимости в Системе Менделеева, он надеялся провести детальный анализ энер-

¹ В 70-х годах прошлого века о тетраэдрической форме атома углерода в органических соединениях догадывались создатели стереохимии Я. Вант-Гофф и Ж. Ле-Бель.

гетики природных процессов минералообразования. Ферсман большое внимание уделял вопросам изоморфизма химических элементов, в частности, вслед за Гольдшмидтом он указал на особое значение диагональных направлений в таблице Менделеева, вдоль которых относительно мало изменяются эффективные размеры атомов и ионов. Это положение известно сейчас под названием «закона диагоналей Гольдшмидта — Ферсмана». Впервые столь широко Ферсман применил представления об энергии решетки для анализа свойств кристалла, таких как механическая, термическая прочность, растворимость и т. п. С достаточным основанием этого выдающегося ученого можно назвать родоначальником новой ветви кристаллохимии — энергетической кристаллохимии.

Следует подчеркнуть, что и Гольдшмидт, и Ферсман, являясь также основателями другой науки XX в. — геохимии, придавали особое значение роли кристаллохимических принципов в познании геохимических законов распределения химических элементов в Земле и Космосе. Так, А. Е. Ферсман писал: «...именно законы кристаллохимии и геохимии, как части космической химии, являются теми синтезирующими началами, которые сливают науки в одно общее русло...»

Введенное Альфредом Вернером (1866—1919) в начале нашего века в химию комплексных соединений представление о координации было применено к кристаллическим соединениям в трудах швейцарского ученого Пауля Ниггли и его учеников (1915—1945). С тех пор стереохимия, которой посвящен обобщающий труд Ниггли (1945 г.) и которую он определил как науку об атомных объединениях, прочно связана с кристаллохимией. Анализируя выводы Ниггли, Ферсман сделал, в частности, вывод о том, что «представление о сферических полях действия атомов и ионов есть лишь первое приближение к истине; по всей вероятности, эти поля частично полярны и анизотропны, подобно самой кристаллической постройке, и, вероятно, в будущем придется говорить о стереохимии не только соединений, но и самих атомов. Наиболее близки к сферической форме, очевидно, только ионы типа благородных газов». Справедливость этого предвидения можно оценить только сейчас, когда рентгеноструктурный анализ позволяет не только указать расположение атомов в пространстве, но и установить основные черты распределения электронной плотности в кристаллах.

Благодаря применению рентгеноструктурного анализа кристаллохимия достигла замечательных результатов в выяснении строения отдельных классов соединений. Примером может служить расшифровка структур и классификация силикатов — большого класса минералов и искусственных соединений. Первые определения структур силикатов принадлежали В. Л. Брэггу и его сотрудникам, а первая структурная классификация — Ф. Махачки (1928). Л. Полинг подтвердил свои принципы строения ионных кристаллов расшифровкой структур сложных слоистых силикатов

(1930), а Э. Шибольд, В. Тэйлор и другие исследователи определили структурные мотивы каркасных силикатов — полевых шпатов, самых распространенных в земной коре минералов (1931—1933). С 40-х годов к этой работе подключилась большая группа советских исследователей во главе с Николаем Васильевичем Беловым (1891—1982). Ему принадлежит существенное дополнение к структурной химии силикатов с крупными катионами, так называемая «вторая глава кристаллохимии силикатов». Кроме того, Н. В. Белов привел к состоянию полной законченности представления о плотнейших упаковках атомов, зародившиеся почти 400 лет назад (см. разд. 1).

Вособщее развитие кристаллохимии привело к существенному изменению содержания многих понятий, возникших на заре химической кристаллографии. Примером является эволюция понятия «изоморфизм». Как мы помним, Э. Митчерлих связывал образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) с равномерностью (собственно изоморфизмом) чистых компонентов. Позже стало ясно, что, во-первых, равномерность не обязательна для возникновения смесимости (изоморфизма) и, во-вторых, иногда кристаллы, обладающие одинаковыми кристаллическими формами, не образуют изоморфных смесей. Последнее явление стали называть гомеоморфизмом. Так, Ш. Мариньяк установил полное сходство форм CaCO_3 и K_2ZrF_6 при несмесимости между ними. Д. И. Менделеев указывал на много случаев гомеоморфизма, в частности на следующие примеры: CdS и AgI , CaCO_3 (арагонит) и KNO_3 и т. п. Ф. Ринне назвал это явление изотипией и привел в качестве примера гексагональные кристаллы Mg и ZnO .

Рентгеноструктурный анализ подтвердил то, что и вещества различной химической природы могут кристаллизоваться в сходных структурах. Сейчас подобные случаи объединяются понятием изоструктурности (типичный пример: галит NaCl , периклаз MgO и галенит PbS со структурой типа NaCl). В этом смысле и антиизоморфизм В. М. Гольдшмидта (например, ThO_2 со структурой флюорита и Li_2O со структурой антифлюорита¹) лучше называть антиизоструктурностью. Таким образом, под изоморфизмом сейчас понимают только образование смешанных кристаллов (твердых растворов замещения).

Отдельными путями развивалась кристаллохимия интерметаллических соединений и сплавов. Сложность ее развития заключалась в неприменимости в большинстве случаев простых правил валентности. Ряд важных обобщений в этой области связан с именами английского ученого В. Юм-Розери (1926—1930) и шведских исследователей А. Вестгрена и Г. Фрагмена (1926—1929). Юм-Розери выдвинул правило, согласно которому число ближайших соседей в структуре простого вещества должно быть равно разности между числом электронов во внешней оболочке инерт-

¹ Анионы в первом соединении занимают те же позиции, что катионы во втором, и наоборот.

ного газа (8) и номером группы Периодической системы. Хотя это правило не имеет общего значения, оно объясняет существование структуры алмаза для элементов IV группы (координационное число в этой структуре 4), а также особенности структур элементов V (As, Sb, Bi) и VI (Se, Te) групп. Кроме того, эти исследователи указали, что в интерметаллических соединениях со сходными структурами при различном стехиометрическом составе отношение числа валентных электронов к числу атомов постоянно: для β -фаз $3/2$, для γ -фаз $21/13$, для ϵ -фаз $7/4$. Эти соединения иногда называют «электронными соединениями» Юм-Розери.

Самостоятельную область представляет органическая кристаллохимия. Первые шаги в этой области были сделаны еще в 30-е годы В. Г. и В. Л. Брэггами, Л. Полингом, Р. Вайкоффом и другими исследователями. Первая кристаллохимическая классификация органических кристаллов принадлежит английскому кристаллографу и философу Джону Берналу (1901—1971).

В 40—50-е годы в работах Александра Исааковича Китайгородского (1914—1985) окончательно оформляется теоретическая органическая кристаллохимия. В 1946 г. он выдвинул принцип плотной упаковки молекул, согласно которому молекулы, ограниченные ван-дер-ваальсовыми радиусами, располагаются в кристалле по способу «выступ к впадине». Коэффициент плотности упаковки, выражающий отношение объема молекул к общему объему кристалла, в каждом конкретном случае приобретает максимальное значение. В 1955 г. Китайгородский сделал наблюдение, что молекулы чаще всего теряют в кристаллах собственные элементы симметрии (за исключением центра инверсии). В соответствии с принципом П. Кюри (элементы симметрии причин должны обнаруживаться в следствиях) потеря собственной симметрии практически всегда означает, что такой симметрии лишено окружение, в котором находится молекула. В 1961 г. А. И. Китайгородский разработал метод атом-атомных потенциалов для расчета энергии молекулярных кристаллов, который положил начало успешному развитию энергетической органической кристаллохимии.

Если до 40-х годов рентгеноструктурные исследования в основном подтверждали строение, которое приписывала молекулам органическая химия, то затем они стали ведущим способом определения пространственной структуры сложнейших органических молекул. Начало этому этапу было положено разгадкой строения стрихнина (Бийво, 1948). Яркими примерами могут служить расшифровки строения пенициллина и витамина В-12 под руководством Дороти Ходжкин. Последнее исследование, на которое ушло восемь лет, было названо В. Л. Брэггом «сагой рентгеноструктурного анализа».

В 1955 г. первой среди белковых кристаллов была расшифрована структура миоглобина, молекула которого состоит из 2500 атомов (Д. Кендрю), затем — энзима лизоцима (Д. Филлипс) и гемоглобина (М. Перутц), содержащего 10 000 атомов.

Решающими моментами в расшифровке структур белков были отказ Л. Полинга (1951) от целочисленной симметрии винтовых осей и предсказание им спиральной структуры полипептидных цепей. На этой основе с помощью рентгенографических данных Д. Д. Уотсон и Ф. Х. Крик (1954) предложили свою известную модель строения молекулы ДНК. По поводу этих впечатляющих достижений кристаллохимии веществ биологического происхождения В. Л. Брэгг сказал: «...когда я рассматриваю одну из таких моделей, мне очень трудно представить себе, что именно с помощью оптических принципов, лежащих в основе рентгеноструктурного анализа, удалось вскрыть все ее детали. Ведь первым успехом в применении этого метода полвека назад была расшифровка структуры поваренной соли».

Структуры открытых еще в 1888 г. О. Леманом жидких кристаллов некоторых органических веществ, молекулы в которых расположены не хаотично, а частично упорядочены, интенсивно изучаются в последние десятилетия. Так, существенный вклад в понимание законов строения этих очень важных для современной технологии веществ был сделан советскими исследователями под руководством Бориса Константиновича Вайнштейна в 1967—1971 гг.

4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СРЕДИ ДРУГИХ НАУК О ВЕЩЕСТВЕ. ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия — одна из тех пограничных наук, которые возникли в начале нашего века на пересечениях больших областей классического естествознания. Она связала между собой кристаллографию, науку по существу физическую, и химию. Как и другие пограничные науки (биохимия, геохимия, биофизика и т. п.), она обязана своим рождением той научной революции, которая последовала за открытиями строения атома, дифракции рентгеновских лучей кристаллами и созданием квантовой механики.

Кристаллохимия завершает исторический ряд естественнонаучных дисциплин: минералогия → кристаллография → химическая кристаллография → кристаллохимия. Наиболее близкие и тесные связи современной кристаллохимии с другими науками можно выразить следующей схемой:



Кристаллохимия оформилась в самостоятельную ветвь знаний очень быстро, за одно — два десятилетия после своего рождения. Тогда же определились и ее задачи, которые можно разделить на задачи двух этапов. Задачей первого этапа является установление в основном эмпирических законов и правил образования кристаллических тел из атомных частиц и их групп, задачей второго этапа — изучение закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов. Первый этап развития кристаллохимии назовем условно «геометрическим», а второй — «физическим».

Сейчас можно с известными оговорками утверждать, что задачи «геометрической» кристаллохимии, которая стоит на прочном фундаменте теории пространственных групп симметрии Е. С. Федорова, в основном выполнены: разработаны эффективные методы рентгеноструктурного анализа, с их помощью определены структуры огромного количества кристаллических веществ, проведена систематизация структурных типов, установлены эмпирические законы и правила, связывающие структуру кристалла с его химическим составом и свойствами (размерами, зарядами и т. п.) составляющих его атомных частиц. Однако это не означает, что работа над уточнением формулировок этих закономерностей и их детализацией окончена, она продолжается и сейчас в различных областях химии, особенно в кристаллохимии комплексных, элементоорганических соединений и др.

Важной задачей по-прежнему остается рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, однако оно играет разную роль в различных направлениях кристаллохимии. Так, атомные структуры громадного большинства минералов уже определены, создана их структурно-кристаллохимическая систематика. То сравнительно небольшое число новых минералов, которые открываются в мире ежегодно, довольно быстро поступает в рентгеноструктурные лаборатории, где их структуры определяются с высокой точностью. С другой стороны, все большее значение в структурной минералогии приобретает уточнение деталей строения ранее уже изученных минералов с целью найти признаки условий их происхождения, роста и посткристаллизационного изменения (структурный типоморфизм).

Напротив, в химии искусственных соединений, органических и неорганических, а также веществ биологического происхождения структурные определения остаются не менее, а более актуальными, чем некоторое время назад. Это особенно относится к атомным структурам белков, нуклеиновых кислот, вирусов и витаминов — основных строительных единиц живой природы. Знание их позволяет расшифровать механизм функционирования этих молекул в организмах.

Чрезвычайная сложность объектов современной структурной кристаллохимии стимулировала совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов. Это привело к реаль-

ной возможности перейти к решению задачи гораздо более сложной, чем определение координат атомов: установлению характера распределения электронной плотности в кристаллах. На этой базе возникает экспериментальная квантовая химия твердого тела. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в десятках кристаллов разной степени сложности и разной природы.

Все более глубокое проникновение в законы внутреннего строения кристаллов позволяет осуществить направленный синтез веществ, в том числе в форме монокристаллов, с заранее заданными полезными для практики свойствами. Широкое внедрение основанной на кристаллохимических знаниях новой технологии позволяет с полным правом называть наш век «веком монокристаллов».

Особое значение приобретает в последнее время кристаллохимическое изучение поведения твердых веществ в экстремальных условиях — при высоких или, наоборот, низких температурах и давлениях. Так в наши дни возникает кристаллохимия высоких температур и давлений, которая обобщает специфический характер реакции кристаллического вещества на внешние воздействия.

Наконец, развитие аппарата энергетической кристаллохимии позволяет перейти к решению задачи количественного описания и объяснения в терминах межатомных взаимодействий таких классических проблем кристаллохимии, как проблемы изоморфизма и полиморфизма. Первые успехи в подобных поисках уже достигнуты, главным образом усилиями советских исследователей. В свою очередь, прогресс в этих направлениях обеспечивает необходимый фундамент для выяснения законов распределения вещества между фазами в процессах кристаллизации, сначала в условиях достижения равновесия, а затем и в ходе зарождения и роста кристаллического индивидуума.

Очевидно, создание таких количественных моделей является основной целью кристаллохимии, призванной познать природу связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

- Шафрановский И. И. История кристаллографии, с древнейших времен до начала XIX столетия. — Л., 1978. — 292 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии, XIX век. — Л., 1980 — 320 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. — М.; Л.; 1962 — 416 с.
- Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. — Л., 1937. — 60 с.
- Шубников А. В. У истоков кристаллографии. — М., 1973. — 51 с.
- Вернадский В. И. Основы кристаллографии — М., 1903. — 345 с.
- Урусов В. С. Современный взгляд на значение ранних работ В. И. Вернадского по кристаллографии и кристаллохимии // Геохимия. — 1983. — № 3. — С. 323—332.

СВОЙСТВА АТОМОВ

В историческом обзоре (см. гл. I) было подчеркнуто, что кристаллохимия, в отличие от предшествующей ей химической кристаллографии, с самого начала рассматривает атом в кристалле как безусловную реальность. Напомним, что рождение кристаллохимии, которое связывается с открытием Лауэ, совпадает по времени с формулировкой квантовых постулатов Н. Бором (1912), а основные ее положения были выдвинуты сразу после создания волновой механики атома (Л. де Бройль, Э. Шредингер, В. Гайзенберг, П. Дирак; 1924—1929). Кристаллохимию поэтому можно назвать теорией атомной структуры кристаллов.

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

Поэтому уместно начать изложение теоретических основ кристаллохимии с анализа тех свойств «строительных единиц» кристалла — атомов, которые наиболее важны для понимания принципов образования его атомной структуры.

1. ФОРМА И ПРОТЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

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

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

Состояния с $l=0, 1, 2, 3$ и т. д. обозначаются соответственно буквами s, p, d, f и т. д. Кроме того, состояние электрона описыва-

ется одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Согласно принципу запрета Паули, в одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одним и тем же набором квантовых чисел n , l и m , или, иначе говоря, находящихся на одной атомной орбитали и обладающих противоположными спинами.

Волновая функция ψ состоит из радиальной R и угловой Y

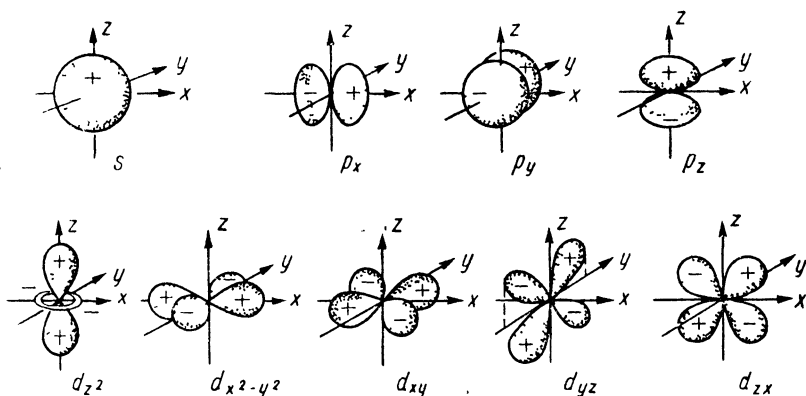


Рис. 3. Угловая конфигурация s -, p - и d -орбиталей

частей $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где r — расстояние от ядра, θ и φ — сферические координаты.

В зависимости от набора квантовых чисел ψ может иметь различную симметрию. Последняя определяется видом угловой составляющей Y_{lm} и описывается одной из точечных групп симметрии или антисимметрии. На рис. 3 показано пространственное строение угловых функций с разными l и m . Можно видеть, что s -состояния сферически симметричны. При $l \geq 1$ атомные орбитали уже не являются сферически симметричными. При $l=1$ возможны три орбитали, электронные облака которых имеют цилиндрическую симметрию и вытянуты либо вдоль оси x (p_x), либо вдоль оси y (p_y), либо вдоль оси z (p_z). На рис. 3 они напоминают гантели, расположенные вдоль декартовых осей координат, т. е. под прямыми углами друг к другу.

Угловые части волновых функций пяти d -состояний ($l=2$) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), либо вдоль осей координат в плоскости xy ($d_{x^2-y^2}$) и в плоскости xz (d_z^2). Еще более сложные угловые конфигурации имеют семь f -орбиталей ($l=3$).

Обратимся к радиальному распределению электронного облака. Для наших целей удобно сразу перейти от радиальной составляющей волновой функции к плотности вероятности нахождения

электрона, которая определяется квадратом модуля волновой функции $|\psi|^2$. Радиальная функция распределения получается интегрированием $|\psi|^2$ по углам, в результате чего угловая зависимость исчезает, а зависимость от радиус-вектора r (расстояния электрона от ядра) дается $R^2_{nl}(r)$. Таким образом, радиальное распределение электрона в состоянии nl описывается функцией

$$D_{nl}(r) = e4\pi r^2 R^2_{nl}(r),$$

где e — заряд электрона. Доля электронного заряда в шаровом слое радиуса r и толщины dr составляет $D_{nl}(r)dr$ (рис. 4).

На рис. 5 показаны графики радиальных функций электрона в атоме водорода для разных наборов n и l . Можно видеть, что функция $D(r)$ исчезает, строго говоря, только при бесконечном r ,

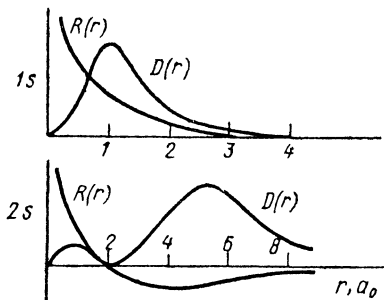


Рис. 4. Соотношение между радиальной функцией $R(r)$ и радиальным распределением $D(r)$ для 1s- и 2s- состояний

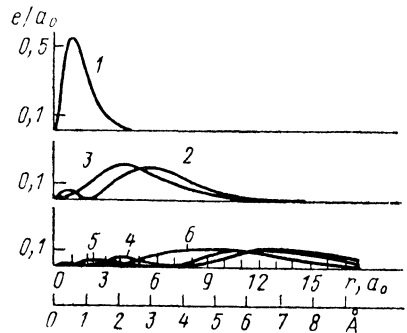


Рис. 5. Распределение электронной плотности для разных состояний атома водорода: 1 — 1s, 2 — 2s, 3 — 2p, 4 — 3s, 5 — 3p, 6 — 3d

однако она имеет обычно хорошо выраженные максимумы. Для основного состояния атома водорода ($n=1, l=0$) максимум 1s-орбитали находится на расстоянии $r_0=a_0=0,529177 \text{ \AA}$, которое называется боровским радиусом и является атомной единицей длины.

Другие состояния электрона в атоме водорода гораздо более диффузны, их максимумы находятся на значительных удалениях от ядра. Обратим внимание также на то, что распределение электронной плотности имеет, вообще говоря, несколько максимумов и минимумов, число последних составляет $n-l-1$. Таким образом, например, 1s-состояние характеризуется одним максимумом, 2s-состояние одним минимумом и двумя максимумами, распределение 2p-электрона опять не имеет минимумов и т. д. Заметим, кроме того, что при увеличении l в оболочке с одним и тем же квантовым числом n последний максимум функции распределения как бы приближается к ядру. Так, максимум 2p-состояния электрона несколько ближе к ядру, чем последний 2s-максимум, а 3d-максимум гораздо ближе к ядру, чем последние максимумы 3s- и

Зр-состояний. Эта особенность распределения электронной плотности играет большую роль в многоэлектронных атомах и в порядке заполнения электронных оболочек элементов в Периодической системе (см. ниже).

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

Описанные выше характеристики атомных орбиталей (угловая конфигурация и пространственная протяженность) строго находятся из решения уравнения Шредингера только для атома водорода. Задача атома с многими и даже с двумя электронами, аналитически не решается. Однако разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи, основанные на тсм предположении, что движение электрона в многоэлектронном атоме рассматривается как движение в поле, созданном внутренними электронами вместе с ядром (остовом атома). Другими словами, фиксируя один из электронов атома, считают, что влияние остальных электронов на данный проявляется приближенно в экранировании заряда ядра, т. е. фактически сводится к уменьшению этого заряда.

К настоящему времени на электронно-вычислительных машинах проведены расчеты волновых функций, распределений электронной плотности и уровней энергии для всех элементов Периодической системы. На рис. 6 показаны радиальные функции распределения отдельных электронных уровней в атомах углерода, натрия и хлора. На рис. 7 изображены функции распределения $D(r)$ суммарной электронной плотности в атомах магния и рубидия, а также радиальная функция распределения $\rho(r) = D(r)/4\pi r^2$. Оболочечное строение атома ясно можно видеть только на радиальной функции $D(r)$, а на графике $\rho(r)$ оно в значительной мере сглаживается.

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

При переходе от водорода к гелию заряд ядра и число электронов увеличиваются на единицу. Второй электрон гелия также должен находиться в состоянии $1s$, отличаясь от первого только ориентацией спина, т. е. спиновым квантовым числом m_s . Электронная конфигурация основного состояния атома гелия обозначается $1s^2$, где цифра 2 означает, что в состоянии $1s$ находятся два электрона. Так как при $l=0$ магнитное квантовое число m_l также равно нулю и никакие другие значения l , отличные от нуля, при $n=1$ невозможны, то двумя состояниями, отличающимися ориентацией спина, исчерпываются все состояния, возможные при $n=1$. Следовательно, по принципу Паули в атоме только

два электрона могут обладать главным числом $n=1$. Эти два электрона образуют так называемый K -слой электронной оболочки атома. Замкнутость K -слоя у гелия обуславливает его хими-

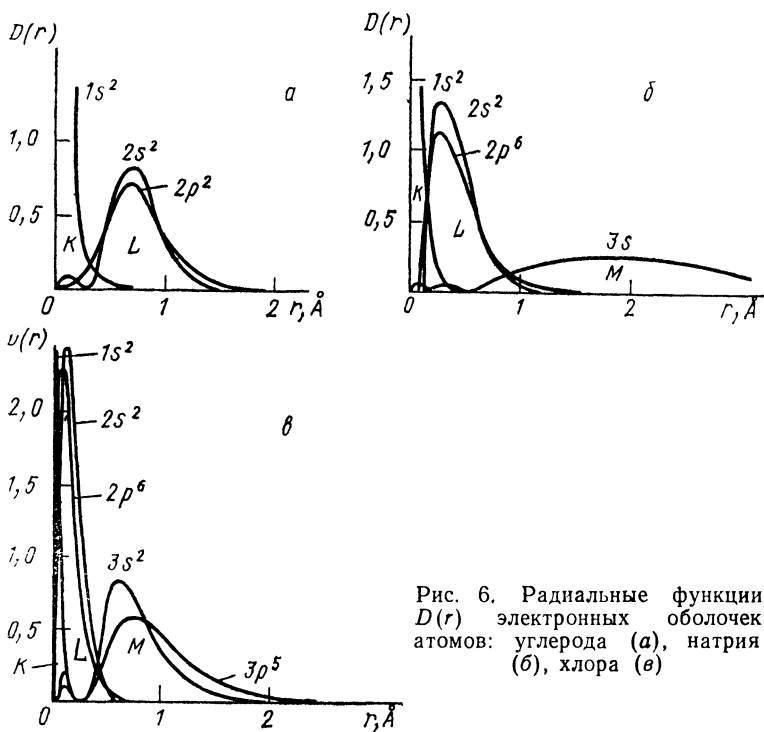


Рис. 6. Радиальные функции $D(r)$ электронных оболочек атомов: углерода (а), натрия (б), хлора (в)

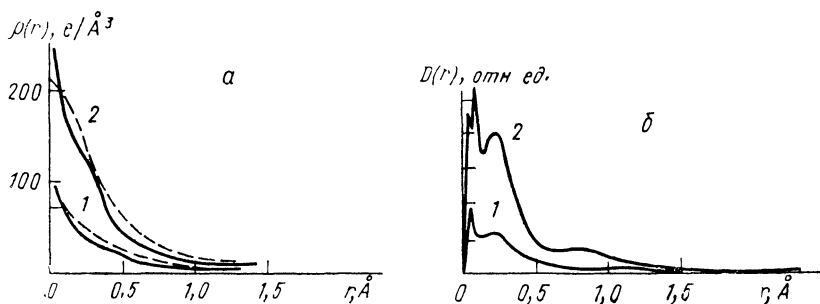


Рис. 7. Суммарная электронная плотность $\rho(r)$ (а) и радиальные функции $D(r)$ (б) атомов магния (1) и рубидия (2). Штриховая линия — экспериментальные данные

ческую инертность. По этой причине гелий попадает в Периодической системе в нулевую группу, заканчивающую периоды.

Добавляя еще один электрон и увеличивая на единицу заряд

ядра, т. е. переходя к атому лития, следует поместить третий электрон в состояние, соответствующее значению главного квантового числа $n=2$. Совокупность всех состояний, обладающих этим квантовым числом, образует второй, так называемый L -слой, атома. При $n=2$ возможны два значения l , а именно $l=0$ и $l=1$, и так как состояние с меньшим l обычно (но не всегда, см. ниже) лежит глубже состояний с большим l при заданном n , то третий электрон лития попадает в состояние $2s$. Различие энергий между состояниями $1s$ и $2s$, отличающимися значениями главного квантового числа, весьма велико и $2s$ -электрон лития связан в атоме намного слабее, чем электроны K -слоя (об этом подробнее см. в следующем разделе). Поэтому спектроскопические и химические свойства атома лития обусловлены именно этим внешним электроном.

В состоянии $2s$ можно поместить, по принципу Паули, еще один электрон, и поэтому конфигурация следующего за литием четырехэлектронного атома бериллия будет $1s^2 2s^2$. Это электронное строение можно обозначить $(K) 2s^2$, где (K) или (He) обозначают заполненный внутренний K -слой (гелиеподобный остов атома). При добавлении пятого электрона и переходе от бериллия к бору начинается заполнение состояний $2p$. Так как в p -состояниях возможны три различных значения магнитного квантового числа $m=1,0,-1$, то с учетом двух возможных ориентаций спина получается всего шесть различных $2p$ -состояний, которые и заполняются последовательно у бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона. Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения, которая описывается *правилом Гунда*. Согласно этому правилу, для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания электроны стремятся занимать разные орбитали и более низкие энергетические уровни возникают при максимально возможном числе нескомпенсированных спинов. Так, заполнение $2p$ -оболочки может быть представлено следующей схемой:

	p_x	p_y	p_z
B	↑		
C	↑	↑	
N	↑	↑	↑
O	↑ ↓	↑	↑
F	↑ ↓	↑ ↓	↑
Ne	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓

Таким образом $2p$ -оболочка атомов бора, углерода и азота обладает неспаренными электронами, занимающими по очереди все три $2p$ -орбитали. С кислорода начинается спаривание электронов на одних и тех же орбиталях, которое заканчивается у неона.

Здесь завершается построение L -слоя, включающего в себя восемь электронов: электронная конфигурация неона запишется как $1s^2 2s^2 2p^6$ или $(K) (L)$. Неон представляет собой, подобно гелию, химически инертный элемент, все его электроны прочно связаны с ядром и остовом атома.

Добавлением одиннадцатого электрона у атома натрия начинается построение M -слоя. Этот одиннадцатый электрон обладает новым значением главного квантового числа $n=3$ и попадает в s -состояние. Поэтому он сравнительно слабо связан, подобно третьему электрону лития. Этим объясняется химическое сходство этих элементов, занимающих место в первой группе Периодической системы. От натрия до аргона происходит заполнение восьмью состояний $3s$ и $3p$, образующих третий период.

Однако этими состояниями не исчерпывается слой M , так как при $n=3$ наряду со значениями $l=0$ и $l=1$ возможно еще значение $l=2$. Учтя две ориентации спина и пять возможных значений магнитного квантового числа $m=-2, -1, 0, +1, +2$, получаем десять различных d -состояний. Итак, в M -слое должно быть $2+6+10=18$ электронов. Но у следующих за аргоном элементов калия и кальция происходит заполнение $4s$ -состояний (с этих элементов начинается четвертый период), и только у двадцать первого элемента, скандия, появляется первый $3d$ -электрон. Здесь сказывается та особенность распределения электронной плотности d - и f -состояний, на которую мы уже обращали внимание в предыдущем разделе.

Функции распределения $D(r)$ для s - и p -состояний с одним главным квантовым числом сближаются (см. рис. 5, кривые 4, 5). Значит, в этих состояниях электрон находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Главные максимумы функций $D(r)$ для d - и в особенности для f -состояний оказываются значительно левее (см. рис. 5, кривая 6); другими словами, в d - и f -состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Для атома с одним электроном (водород) это обстоятельство скорее действовало бы стабилизирующе на d - и f -состояния. Однако в многоэлектронном атоме оно приводит к дестабилизации: d - и особенно f -состояния слишком сильно проникают в те близкие к ядру области атома, которые уже плотно заняты внутренними оболочками. Это вызывает усиленное межэлектронное отталкивание и эффективное экранирование d - и f -состояний. Именно поэтому $4s$ -состояния калия и кальция оказываются энергетически более глубокими, чем $3d$ -состояния, и заселяются раньше.

Подобным образом на один период происходит запаздывание с заселением электронами $4d$ -состояний: они появляются впервые у иттрия после $5s$ -состояний (Rb, Sr), т. е. только в пятом периоде. А f -состояния по той же причине, но более отчетливо выраженной, запаздывают уже на целых два периода: $4f$ -состояния заполняются у семейства редких земель, помещающихся в шестом периоде, а $5f$ -состояния — у актиноидов, т. е.

Электронные конфигурации нейтральных атомов

№	Элемент	Электронная конфигурация	№	Элемент	Электронная конфигурация
1	2	3	1	2	3
1	H	1s ¹	46	Pd	(Kr)4d ¹⁰
2	He	1s ²	47	Ag	(Kr)4d ¹⁰ 5s ¹
			48	Cd	(Ag ⁺)5s ²
			49	In	(Ag ⁺)5s ² 5p ¹
			50	Sn	(Ag ⁺)5s ² 5p ²
			51	Sb	(Ag ⁺)5s ² 5p ³
			52	Te	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁴
			53	I	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁵
			54	Xe	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁶
			55	Cs	(Xe)6s ¹
			56	Ba	(Xe)6s ²
			57	La	(Xe)5d ¹ 6s ²
			58	Ce	(Xe)4f ² 6s ²
			59	Pr	(Xe)4f ³ 6s ²
			60	Nd	(Xe)4f ⁴ 6s ²
			61	Pm	(Xe)4f ⁵ 6s ²
			62	Sm	(Xe)4f ⁶ 6s ²
			63	Eu	(Xe)4f ⁷ 6s ²
			64	Gd	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
			65	Tb	(Xe)4f ⁹ 6s ²
			66	Dy	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²
			67	Ho	(Xe)4f ¹¹ 6s ²
			68	Er	(Xe)4f ¹² 6s ²
			69	Tm	(Xe)4f ¹³ 6s ²
			70	Yb	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²
			71	Lu	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
			72	Hf	(Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
			73	Ta	(Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
			74	W	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
			75	Re	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
			76	Os	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
			77	Ir	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
			78	Pt	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
			79	Au	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
			80	Hg	(Au ⁺)6s ²
			81	Tl	(Au ⁺)6s ² 6p ¹
			82	Pb	(Au ⁺)6s ² 6p ²
			83	Bi	(Au ⁺)6s ² 6p ³
			84	Po	(Au ⁺)6s ² 6p ⁴
			85	At	(Au ⁺)6s ² 6p ⁵
			86	Rn	(Au ⁺)6s ² 6p ⁶
37	Rb	(Kr)5s ¹	87	Fr	(Rn)7s ¹
38	Sr	(Kr)5s ²	88	Ra	(Rn)7s ²
39	Y	(Kr)4d ¹ 5s ¹	89	Ac	(Rn)6d ¹ 7s ²
40	Zr	(Kr)4d ² 5s ²	90	Th	(Rn)6d ² 7s ²
41	Nb	(Kr)4d ¹ 5s ¹	91	Pa	(Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²
42	Mo	(Kr)4d ⁵ 5s ¹	92	U	(Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²
43	Te	(Kr)4d ¹⁰ 5s ²	93	Np	(Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
44	Ru	(Kr)4d ⁷ 5s ¹			
45	Rh	(Kr)4d ⁸ 5s ¹			

1	2	3	1	2	3
94	Pu	(Rn)5f ⁸ 7s ²	99	Es	(Rn)5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²
95	Am	(Rn)5f ⁷ 7s ²	100	Fm	(Rn)5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²
96	Cm	(Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	101	Md	(Rn)5f ¹² 6d ¹ 7s ²
97	Bk	(Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	102	No	(Rn)5f ¹³ 6d ¹ 7s ²
98	Cf	(Rn)5f ⁹ 6d ¹ 7s ²			

только в седьмом периоде, где они конкурируют за место во внешней оболочке с близко расположенными *6d*-состояниями.

В табл. 1 приведены электронные конфигурации нейтральных атомов. Выделены в скобках остовы атомов, построенные по типу инертных газов или ионов типа «купро» с 18-электронными внешними оболочками (Cu⁺, Ag⁺, Au⁺). По тому признаку, какой из внешних уровней заполняется, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*- (*3d*-, *4d*- и *5d*-элементы в IV, V и VI периодах соответственно) и *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды в VI и VII периодах соответственно). Среди *s*-, *p*-элементов обычно различают те, которые содержат остовы, построенные по типу благородных газов, и те, остовы которых имеют строение типа «купро». Первые относятся к подгруппам «а», вторые — к «б»-подгруппам Периодической системы Менделеева.

По рассмотренным выше причинам число химических элементов в периодах не отвечает строго закономерности, следующей из правила $2n^2$ ¹: 2, 8, 18, 32, 50... В действительности последовательность другая: 2, 8, 8, 18, 18, 32... Периоды разделены в табл. 1 горизонтальными линиями.

3. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются *орбитальными радиусами*. Как видно из рис. 5, орбитальный радиус не является границей распространения электронной плотности в данном состоянии, а указывает только на наибольшую вероятность встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра. Тем не менее вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра.

Радиус внешней орбитали атома или иона определяет атомный или ионный орбитальный радиусы, которые указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. до образования им химической связи. Эти размеры приведены в табл. 2 и на рис. 8. Как и следовало ожидать, орбитальные радиусы находятся в отчетливой периодической зависимости от положения элемента в Периодической системе Менделеева. Наиболее характерной чер-

¹ Множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами *n*, *l*, *m*.

Свойства атомов химических элементов

Элемент	$r_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$\Gamma, \text{эВ}$	$\alpha, \text{Å}^2$	Элемент	$r_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$\Gamma, \text{эВ}$	$\alpha, \text{Å}^2$
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
H	0,529	13,60	0,754	0,667	Te	1,111	9,01	2	3,9
He	0,291	24,59	-0,22	0,205	I	1,044	10,44	3,08	3,9
Li	1,586	5,39	0,59	24,3	Xe	0,986	12,13	-0,4	4,04
Be	1,040	9,32	0,38	5,60	Cs	2,518	3,89	0,6	59,6
B	0,776	8,29	0,30	3,03	Ba	2,060	5,21	-0,5	39,7
C	0,620	11,26	1,27	1,76	La	1,915	5,58	0,5	37
N	0,521	14,53	-0,21	1,10	Ce	1,978	5,47		36
O	0,450	13,62	1,47	0,80	Pr	1,942	5,42		34
F	0,396	17,42	3,45	0,56	Nd	1,912	5,49		32
Ne	0,354	21,56	-0,2	0,39	Pm	1,882	5,55		30
Na	1,713	5,14	0,3	23,6	Sm	1,854	5,63		29
Mg	1,279	7,64	-0,2	10,6	Eu	1,826	5,66		27
Al	1,312	5,99	0,2	8,34	Gd	1,713	6,16		26
Si	1,068	8,15	1,8	5,38	Tb	1,775	5,85		25
P	0,919	10,49	0,8	3,63	Dy	1,750	5,93		25
S	0,810	10,36	2,08	2,90	Ho	1,727	6,02		23
Cl	0,725	12,97	3,61	2,18	Er	1,703	6,10		23
Ar	0,659	15,76	-0,37	1,64	Tu	1,689	6,18		22
K	2,162	4,34	0,3	43,4	Yb	1,658	6,25		22
Ca	1,690	6,11	-1,9	25,0	Lu	1,553	5,42		20
Sc	1,570	6,56	-0,7	16,9	Hf	1,476	7,5	-0,6	15
Ti	1,477	6,82	0,6	13,6	Ta	1,413	7,89	0,2	13
V	1,401	6,74	1,0	11,4	W	1,360	7,98	0,5	10
Cr	1,453	6,77	-1,0	6,8	Re	1,310	7,88	0,2	9
Mn	1,278	7,44	0,6	8,6	Os	1,266	8,5	1,4	8
Fe	1,227	7,89	7,5	7,5	Ir	1,227	9,1	2,0	7
Co	1,181	7,87	1,0	6,8	Pt	1,221	8,9	2,13	6,3
Ni	1,139	7,63	1,3	6,5	Au	1,187	9,23	2,31	5,7
Cu	1,191	7,72	1,23	6,1	Hg	1,126	10,44	-0,20	5,1
Zn	1,065	9,39	0,1	7,08	Tl	1,319	6,11	0,5	3,5
Ga	1,254	5,99	0,4	8,12	Pb	1,215	7,42	1,0	3,7
Ge	1,090	7,9	1,7	6,04	Bi	1,130	13,25	1,0	4,0
As	0,982	9,82	1,04	4,31	Po	1,212	8,43	1,3	4,6
Se	0,918	9,75	1,02	3,77	At	1,146	9,2	2,8	5,1
Br	0,851	11,84	3,37	3,05	Rn	1,090	10,75		6,3
Kr	0,795	13,99	-0,4	2,48	Fr	2,447	3,98		67
Rb	2,287	4,18	0,6	47,3	Ra	2,042	5,28		46
Sr	1,836	5,69	-1,5	27,6	Ac	1,895	5,12		53
Y	1,693	6,22	-0,4	22	Th	1,788	6,08		50
Zr	1,593	6,84	0,4	18	Pa	1,804	5,89		48
Nb	1,589	6,98	1,1	14	U	1,775	6,12		46
Mo	1,520	7,10	1,2	13	Np	1,741	6,20		45
Tc	1,391	7,28	1,0	10,0	Pu	1,784	6,06		43
Ru	1,410	7,37	1,4	8,3	Am	1,757	5,99		41
Rh	1,364	7,46	1,6	7,6	Cm	1,657	6,09		40
Pd	0,567	8,34	1,0	6,9	Bk	1,625	6,30		39
Ag	1,286	7,58	1,3	6,3	Cf	1,598	6,41		38
Cd	1,184	8,99	-0,3	6,0	Es	1,578	6,52		36
In	1,382	5,70	0,2	4,5	Fm	1,557	6,64		35
Sn	2,240	7,34	1,0	4,4	Md	1,527	6,74		34
Sb	1,140	8,64	0,9	4,0	No	1,581	6,84		33

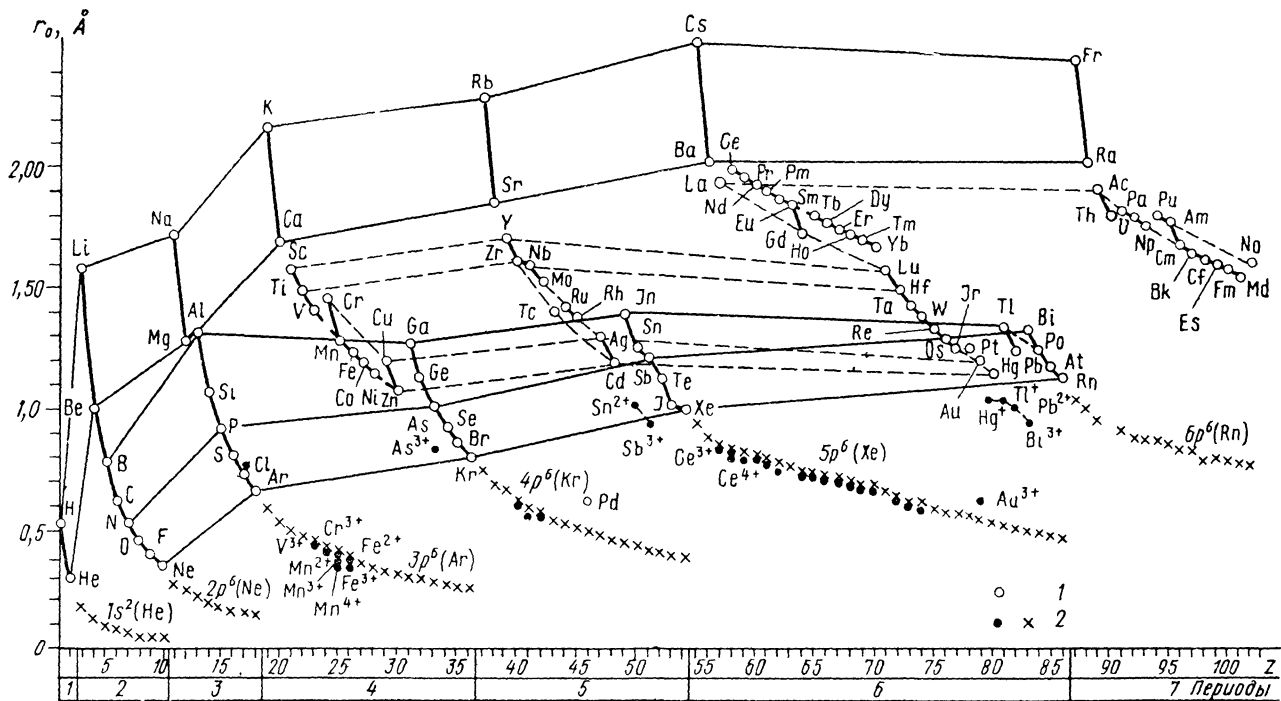


Рис. 8 Орбитальные радиусы атомов (1) и ионов (2)

той этой зависимости является резкое уменьшение орбитального радиуса нейтрального атома от начала к концу каждого периода: в начале периода находится щелочной элемент с максимальным орбитальным радиусом, в конце периода — инертный газ с минимальным орбитальным радиусом. Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением орбитального радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду.

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

Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической системы характерно быстрое увеличение при переходе от второго периода к третьему ($\text{Li} \rightarrow \text{Na}$, $\text{Be} \rightarrow \text{Mg}$ и т. д.), от третьего к четвертому ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ и т. д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения орбитальных радиусов наиболее тяжелых элементов ($\text{Cs} \rightarrow \text{Fr}$, $\text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$ и т. д.). Это явление связано со значительным (на $0,25 \text{ \AA}$) уменьшением орбитальных радиусов при длительном заполнении $4f$ -оболочек в группе редких земель (так называемое *лантаноидное сжатие*)¹. Из-за лантаноидного сжатия орбитальные радиусы $5d$ -элементов ($\text{Lu} - \text{Pt}$) не больше, а несколько меньше орбитальных радиусов $4d$ -элементов ($\text{Y} - \text{Pd}$).

Что касается катионов (табл. 3, рис. 8), то для тех из них, которые обладают благородногазовыми оболочками, орбитальные радиусы лежат на плавных кривых, продолжающих ход r_0 в периодах после инертного газа с той же электронной конфигурацией. Немного отстоят от этих кривых радиусы катионов переходных металлов (V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и т. п.) и несколько больше — орбитальные радиусы неполновалентных катионов p -элементов (As^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и т. п.).

На первый взгляд неожиданным кажется то, что орбитальные радиусы анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- очень близки к орбитальным радиусам атомов, причем радиус F^- даже чуть меньше радиуса

¹ Уменьшение орбитального радиуса Ga по сравнению с Al можно объяснить предшествующим $3d$ -сжатием.

r_0 . В этой связи следует обратить также внимание и на тот факт, что ионизация катионов в пределах одной электронной оболочки вообще мало меняет значение орбитальных радиусов. Так, орби-

Таблица 3

Орбитальные радиусы (Å) внешних оболочек катионов и анионов

Ион	r_0	Ион	r_0	Ион	r_0	Ион	r_0
1	2	1	2	1	2	1	2
Li ⁺	0,189	Cu ⁺	0,308	Sb ³⁺	0,931	W ⁶⁺	0,570
Be ⁺	0,139	Zn ⁺	0,293	Sb ⁵⁺	0,438	Os ⁴⁺	0,655
F ⁻	0,369						
Na ⁺	0,278	Ga ³⁺	0,276	I ⁻	1,065	Ir ⁴⁺	0,649
Mg ²⁺	0,246	Br ⁻	0,869	Cs ⁺	0,921	Pt ⁴⁺	0,628
Al ³⁺	0,221	Rb ⁺	0,734	Ba ²⁺	0,866	Au ⁺	0,633
Cl ⁻	0,742						
K ⁺	0,592	Sr ²⁺	0,683	La ³⁺	0,819	Au ³⁺	0,600
Ca ²⁺	0,538	Y ³⁺	0,640	Ce ³⁺	0,800*	Hg ⁺	1,099
		Zr ⁴⁺	0,603	Ce ⁴⁺	0,778	Hg ²⁺	0,605
Sc ³⁺	0,493	Nb ³⁺	0,703	Pr ³⁺	0,783	Tl ⁺	1,049
Ti ³⁺	0,464	Nb ⁵⁺	0,550	Pr ⁴⁺	0,763	Tl ³⁺	0,580
Ti ⁴⁺	0,456	Mo ³⁺	0,661	Nd ³⁺	0,767	Pb ²⁺	0,986
V ²⁺	0,447	Mo ⁵⁺	0,630	Pm ³⁺	0,751	Pb ⁴⁺	0,558
V ³⁺	0,430	Mo ⁶⁺	0,542	Sm ³⁺	0,737	Bi ³⁺	0,933
V ⁵⁺	0,424	Ru ³⁺	0,598	Eu ²⁺	0,741	Th ⁴⁺	0,880
Cr ²⁺	0,414	Ru ⁴⁺	0,582	Eu ³⁺	0,723	U ³⁺	0,858
Cr ³⁺	0,401	Rh ³⁺	0,570	Gd ³⁺	0,710	U ⁴⁺	0,843
Mn ²⁺	0,388	Rh ⁴⁺	0,560	Tb ³⁺	0,698	U ⁵⁺	0,827
Mn ³⁺	0,376	Pd ²⁺	0,553	Dy ³⁺	0,686	U ⁶⁺	0,811
Mn ⁴⁺	0,365	Pd ⁴⁺	0,556	Ho ³⁺	0,674	Np ³⁺	0,842
Fe ²⁺	0,364	Ag ⁺	0,536	Er ³⁺	0,664	Np ⁴⁺	0,826
Fe ³⁺	0,355	Ag ²⁺	0,529	Tu ³⁺	0,652	Np ⁶⁺	0,796
Co ²⁺	0,343	Cd ²⁺	0,507	Yb ²⁺	0,656	Pu ³⁺	0,825
Co ³⁺	0,336	In ³⁺	0,481	Yb ³⁺	0,642	Pu ⁴⁺	0,810
Ni ²⁺	0,325	Sn ²⁺	0,997	Lu ³⁺	0,632		
Ni ³⁺	0,319	Sn ⁴⁺	0,458	Hf ⁴⁺	0,610		
				Ta ⁵⁺	0,589		

* Для лантанондов дан радиус 5p-оболочки, орбитальный радиус 4f-оболочки примерно вдвое меньше.

тальные радиусы V²⁺ и V³⁺, Mn²⁺ и Mn⁴⁺, Eu²⁺ и Eu³⁺ очень близки друг к другу.

Наоборот, различие орбитальных радиусов нейтральных атомов и катионов весьма велико (ср.: r_0 Li и Li⁺, Ca и Ca²⁺, Ag и Ag⁺ и т. д.), когда ионизация связана с изменением главного квантового числа электронов, образующих внешнюю оболочку.

4. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Потенциал ионизации атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен, очевидно, потенциальной энергии отры-

ваемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом.

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

На рис. 9 показана зависимость величин первых потенциалов ионизации от порядкового номера (заряда ядра) Z в Периодической системе. Отмечается отчетливая периодичность: в каждом периоде I_1 изменяется от некоторого минимального значения, свойственного элементам первой группы (щелочным металлам), до некоторого максимального значения, которое присуще атомам инертных газов. На этом же рисунке можно наблюдать и вторичную периодичность, связанную с заполнением внешних электронных оболочек в соответствии с правилом Гунда: наиболее устойчива электронная конфигурация с максимально возможным значением суммарного спинового числа S , которое достигается при параллельности спинов всех одиночных (неспаренных) электронов, размещенных на различных орбиталях. По этой причине зависимость I_1 от Z для p -элементов во всех периодах распадается на две прямые. Первая из них отвечает атомам с внешней оболочкой np^{1-3} (В—N и их аналоги в других периодах), вторая — атомам с внешней оболочкой np^{4-6} (О—Ne и их аналоги в других периодах), причем относительный максимум приходится на конфигурацию p^3 . Другими словами, заселение электронной оболочки наполовину соответствует некоторому относительному увеличению стабильности такой конфигурации. Более сложный характер носит вторичная периодичность внутри серии переходных d - и f -элементов.

Во всех периодах относительно высокую устойчивость проявляют конфигурации с заполненными ns^2 -оболочками (He, Be, Mg, Zn, Cd, Hg). Если для инертного газа He такая устойчивость легко объясняется завершением электронного K -уровня, то для элементов второй группы она является относительной и связана с эффективным экранированием s -электронами следующих за

¹ Вообще говоря, квант с достаточно большой энергией способен вырвать из атома любой его электрон, в том числе и один из наиболее прочно связанных, например из самого глубокого K -уровня. Энергия, которую потребует затратить на такую ионизацию, будет меньше I_i , измеряемого в процессе последовательной ионизации, на величину энергии взаимодействия K -электрона со всеми остальными электронами. Так, I_7 атома азота (переход $N^{6+} \rightarrow N^{7+}$) составляет 667 эВ, тогда как для отрыва K -электрона от нейтрального атома N^0 требуется только 399 эВ. Разность этих энергий появляется из-за межэлектронного отталкивания, которое уменьшает прочность связи электрона с ядром.

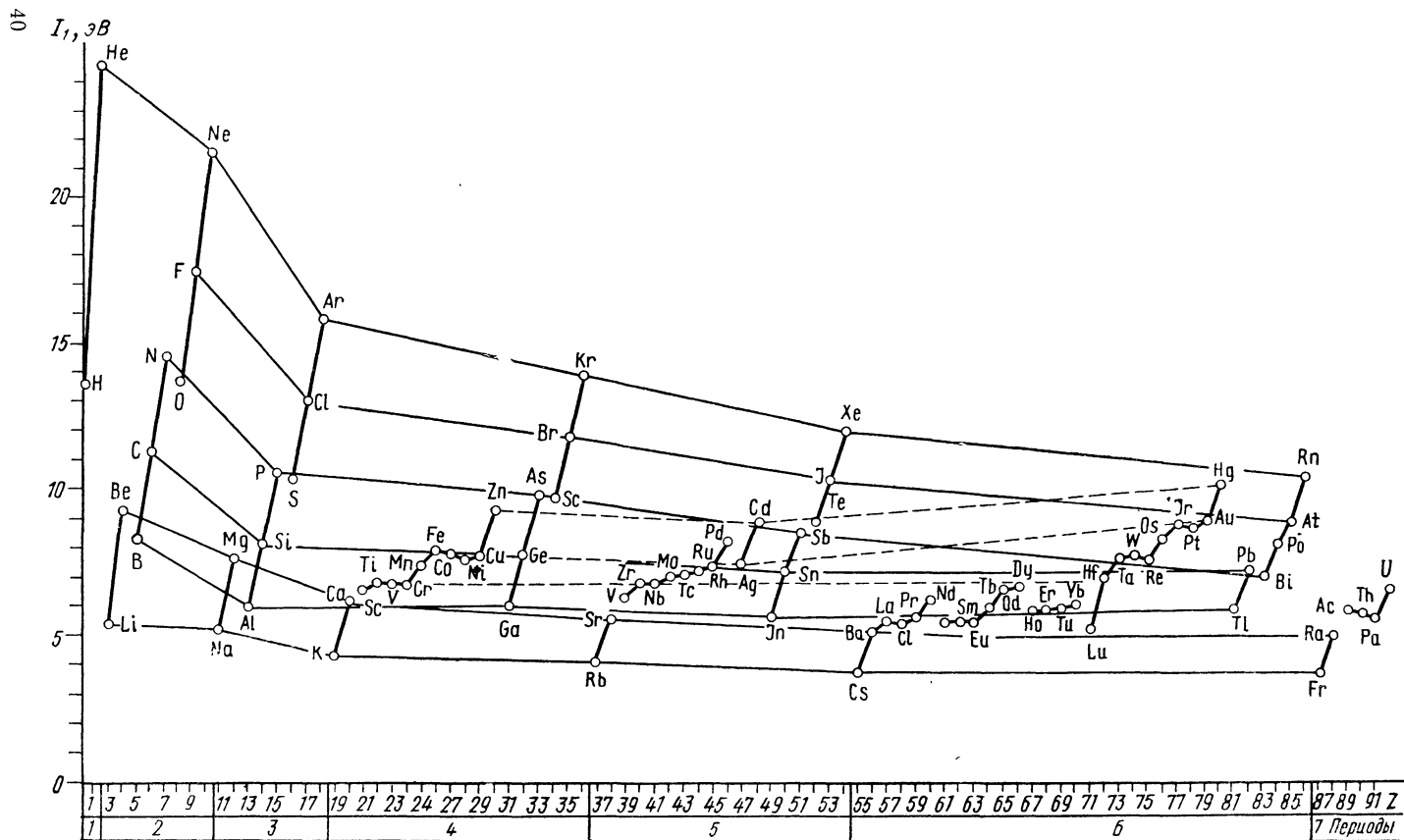


Рис. 9. Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от Z

ними p -электронов. По этой причине первые потенциалы ионизации В и Al меньше, чем первые потенциалы ионизации Be и Mg, а первые потенциалы ионизации Zn, Cd и Hg существенно выше, чем I_1 атомов Ga, In и Tl соответственно.

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

Если проследить вертикальные направления Периодической системы, то можно заметить некоторое систематическое уменьшение I_1 с ростом Z в пределах a -подгрупп, связанное с ростом размеров атомов сверху вниз (например, от Li к Cs). Однако для b -подгрупп скорее характерно некоторое увеличение I_1 с ростом Z . Почти постоянна величина I_1 для элементов IV a -подгруппы (Ti, Zr, Hf). Увеличение I_1 с ростом Z в b -подгруппах от Ag к Au и от Cd к Hg объясняется эффектом лантаноидного сжатия, в результате которого вместе с ростом Z происходит не увеличение, а уменьшение размера более тяжелых атомов.

Обратим также внимание на особое положение водорода по величине его потенциала ионизации, который не попадает на правильные зависимости I_1 от Z ни для первой, ни для седьмой группы Периодической системы. Это оправдывает те варианты системы, в которых H помещается условно и в первую, и в седьмую группы в соответствии с тем, что он проявляет в химическом отношении сходство и с щелочными металлами, и особенно с галогенами.

Сравнение рис. 8 и 9 показывает, что первые потенциалы ионизации и орбитальные радиусы внешних оболочек обнаруживают прямо противоположные зависимости от Z : максимальным значением I_1 соответствуют минимальные значения r_0 и наоборот. Вообще первые потенциалы ионизации приблизительно обратно пропорциональны орбитальным радиусам нейтральных атомов: $I_1 \simeq e^2/2r_0$. Это соотношение является точным только для атома водорода, в котором отсутствует межэлектронное отталкивание и экранирование ядра. Его ошибки постепенно возрастают в среднем от 10% для легких атомов и до 50% для более тяжелых, причем в результате неполного экранирования внешнего электрона внутренними от ядра атома почти всегда справедливо неравенство: $I_1 > e^2/2r_0$. Произведение $I_1 r_0$ в среднем составляет $0,7(\pm 0,1) e^2$ (или $10 \pm 1,5$ эВ·Å) и мало зависит от положения элемента в Периодической системе (ср.: $r_0 (e^2/2r_0) = 0,5 e^2 = 7,2$ эВ·Å).

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы. Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *средством к электрону*

(F). Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

По величине F значительно меньше I_1 (см табл. 2). Даже самые большие из них — значения сродства к электрону галогенов — сравнимы, но все же меньше первых потенциалов ионизации щелочных металлов. Для целого ряда элементов, среди которых все инертные газы и s -элементы второй группы, значения F отрицательны по теоретическим оценкам, поскольку измерить их экспериментально невозможно. Отсюда следует сделать вывод, что все законченные электронные оболочки, а также «закрытая» внешняя конфигурация ns^2 и ряд заполненных наполовину подоболочек (N ($2p^3$), Mn ($3d^5 4s^2$) и др.) нейтральных атомов не только не способны присоединить дополнительный электрон, но скорее даже отталкивают его от себя.

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

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

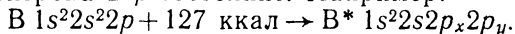
5. ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА

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

Так, все атомы второй группы Периодической системы в основном состоянии не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке ns^2 на одной орбитали спарены два s -электрона. Чтобы эти атомы стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних s -электронов должен с затратой значительной энергии перейти в p -состояние. Например: $Be\ 1s^2 2s^2 + 77\ \text{ккал} \rightarrow Be^* 1s^2 2s 2p^1$. Переход В или Al в трехвалентное состояние также происходит путем перевода одного s -

¹ Звездочкой здесь обозначено валентное состояние Be; затрата энергии приводится в расчете на 1 г-ат.

электрона в p -состояние. Например:



Наиболее подробно изучено образование валентного состояния в случае атома углерода. В низшем энергетическом состоянии атом С может быть двухвалентным, так как во внешней оболочке имеются только два неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Единственный способ объяснить валентность, равную четырем, с которой атом С вступает в большинство своих соединений, состоит в возбуждении его путем перемещения одного из $2s$ -электронов в незанятое $2p_z$ -состояние и создании тем самым конфигурации $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Этот переход требует затраты энергии около 96 ккал. Однако валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны: один из них описывается орбиталью типа s со сферической симметрией, а три других — орбиталями типа p с отчетливой угловой направленностью (см. разд. 1). Поэтому три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, согласно которым в таких соединениях, как метан CH_4 или алмаз, углерод образует четыре эквивалентные тетраэдрические связи. Получить четыре эквивалентные связи можно, лишь отказавшись от четкого разделения атомных орбиталей на s - и p -орбитали и смешав их между собой со случайным направлением спинов¹. Так возникло понятие смешанных, или *гибридных, орбиталей* (Полинг, 1931). В случае углерода и других элементов IV группы образование смеси из одной s - и трех p -орбиталей называется sp^3 -гибридизацией; она приводит к четырем орбиталям, направленным к вершинам тетраэдра под углом $109,5^\circ$ друг к другу (рис. 10, а). Для углерода этот процесс требует затраты еще около 100 ккал.

Вообще говоря, возможно возникновение нескольких различных типов гибридизации. Так, для того же углерода возможна тригональная, или sp^2 -гибридизация, которая получается смешиванием трех орбиталей: s , p_x и p_y . При этом p_z -орбиталь остается неизменной. Гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 10, б). Такая гибридизация помогает понять геометрию связей углерода в графите или этилене C_2H_4 . Другой важный тип гибридизации называется диагональным, или sp ; он образуется путем смешивания s - и одной из p -орбиталей при неизменности двух других p -орбиталей. Возникающие таким образом две sp -орбитали располагаются под углом 180° друг к другу, т. е. находятся на одной прямой. Такой тип гибридизации объясняет линейную конфигурацию молекулы ацетилена C_2H_2 .

Гибридизация типа sp^3 характерна и для других элементов IV группы, особенно для кремния и германия. Переходные металлы образуют валентные состояния более сложным путем —

¹ По этой причине валентное состояние атома не является спектроскопически наблюдаемым.

смешиванием s -, p - и d -орбиталей. Такая гибридизация осуществляется благодаря тому, что энергии уровней $3d$, $4s$ и $4p$ для никеля, например, различаются не более чем на 4 эВ. Это обеспе-

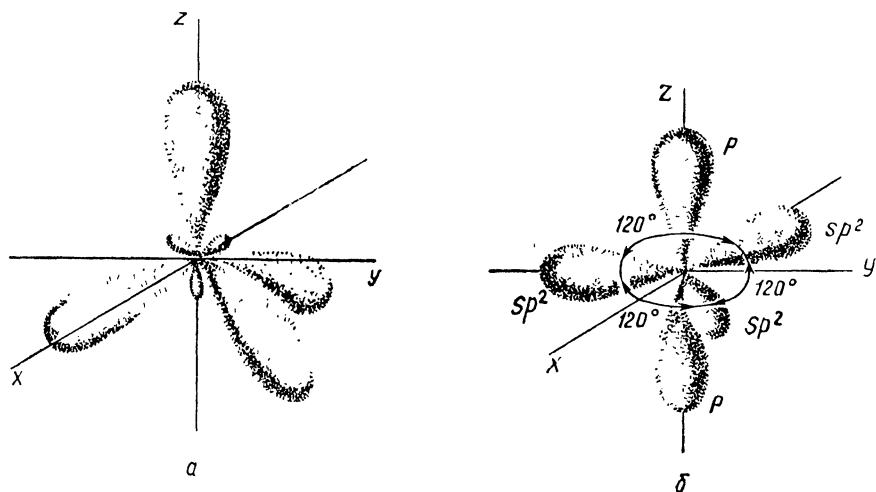


Рис. 10 sp^3 (а) и sp^2 (б) — гибридные атомные орбитали

чивает возможность эффективного смешивания. При определенной комбинации этих орбиталей получаются очень четко направленные гибридные атомные орбитали (АО). Например, комбина-

Таблица 4

Основные типы гибридизации

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	число	конфигурация
sp	2	линейные
dp	2	то же
sp^2	3	тригональные плоские
dp^2	3	то же
d^2s	3	»
d^2p	3	тригональные пирамидальные
sp^3	4	тетраэдрические
d^3s	4	то же
dsp^2	4	тетрагональные плоские
dsp^3	5	бипирамидальные
d^4sp	5	то же
d^4s	5	тетрагональные пирамидальные
d^2sp^3	6	октаэдрические
d^4sp	6	тригональные призматические

ция sp^3d^2 дает шесть октаэдрических орбиталей. В табл. 4 приведены важнейшие типы гибридизации s , p , d — АО.

Не следует, однако, думать, что вопрос о подходящем в каж-

дом данным случае валентном состоянии решается однозначно и просто. Например, для таких элементов II группы, как Be, Mg, Zn, Cd и Hg, среди возможных возбужденных конфигураций наиболее выгодна *sp*. Энергия возбуждения конфигурации *sd* приблизительно вдвое больше, и поэтому она не участвует в обра-

Таблица 5

Потенциалы ионизации, сродство и энергии возбуждения (эВ) валентных состояний некоторых элементов

Элемент	Валентная конфигурация	I^v	F^v	E^v	Элемент	Валентная конфигурация	I^v	F^v	E^v
Be	<i>sp</i>	8,58	0,99	2,7	Al	<i>sp²</i>	8,83	2,11	3,6
B	<i>sp²</i>	11,29	1,38	3,6	Si	<i>sp³</i>	11,82	2,78	4,1
C	<i>sp</i>	17,42	3,34(σ)	—	P	<i>sp³</i>	14,57	3,24	7,4
		11,19	0,16(π)	—	S	<i>sp³</i>	15,50	4,77	9,0
Mg	<i>sp²</i>	15,62	1,95(σ)	—	Ga	<i>sp³</i>	9,22	4,02	4,7
		11,16	0,03(π)	—	Ge	<i>sp³</i>	11,48	4,66	5,2
	<i>sp³</i>	14,61	1,34	4,2	As	<i>sp³</i>	12,80	3,81	6,9
	<i>sp</i>	7,10	1,08	2,7	In	<i>sp³</i>	8,68	1,89	4,3
					Sn	<i>sp³</i>	10,40	5,39	4,9

зовании валентного состояния этих элементов. Но для других элементов этой группы — Ca, Sr, Ba и Ra — энергии возбуждения валентных конфигураций *sp* и *sd* очень близки друг к другу (для Ba и Ra валентное состояние *sd* даже легче возбудить, чем *sp*)¹. Это означает, что валентное состояние четырех последних элементов является сложной смесью *s*-, *p*- и *d*-состояний. Такая ситуация затрудняет использование понятия валентного состояния атома в химии и кристаллохимии.

В табл. 5 приводятся потенциалы ионизации I^v , сродство к электрону F^v и энергии возбуждения E^v валентных состояний для тех случаев, когда выбор валентного состояния атома может быть сделан достаточно определенно.

6. ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОПЛОТНОСТИ

Если нанести на график (рис. 11) логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома натрия, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n . Такой ход I_i свидетельствует о том, что электроны в атоме распределяются по отдельным дискретным энергетическим группам, или слоям, характеризующимся различной прочностью связи электронов. Однако при постоянном n зависимость $\lg I_i$ от i почти линейна. Это означает, что в пре-

¹ Причину этого понять нетрудно, так как сразу вслед за Ca, Sr, Ba, Ra в Периодической системе следуют *d*- или *f*-элементы

делах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots \quad (1)$$

(a, b, c, \dots — эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами

$$\Delta E(i) = ai + bi^2.$$

Число удаленных электронов i есть не что иное, как заряд иона. Тогда производная энергии атома по его заряду $\frac{d\Delta E}{di}$

может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали¹:

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

Эта функция получила название *орбитальной электроотрицательности*.

Для определения эмпирических констант a и b достаточно рассмотреть энергию в зависимости от i одной валентной орбитали АО, которая является свободной при $i=0$, однократно заполненной при $i=1$ и полностью занятой при $i=2$. Произвольно выбирая начало отсчета для энергетической шкалы, запишем для энергий соответствующих состояний атома:

$$E(0) = 0; E(1) = I; E(2) = I + F,$$

где I — первый потенциал ионизации, F — сродство к электрону.

Отсюда легко найти

$$a = \frac{1}{2}(3I - F), \quad b = \frac{1}{2}(F - I),$$

$$\Delta E(i) = \frac{1}{2}(3I - F)i + \frac{1}{2}(F - I)i^2,$$

$$\chi(i) = \frac{d\Delta E(i)}{di} = \frac{1}{2}(3I - F) + (F - I)i. \quad (3)$$

Следовательно,

$$\chi(0) = \frac{1}{2}(3I - F); \quad \chi(1) = \frac{1}{2}(I + F); \quad \chi(2) = \frac{1}{2}(3F - I).$$

Из этих результатов следует, что орбитальная электроотрицательность (χ) не константа, а функция состояния ионизации атома. Наибольший интерес представляет значение $\chi(1)$, харак-

¹ Предположение о непрерывности и дифференцируемости функции $\Delta E(i)$ приводит к представлению о смысле i как заселенности орбитали, которая может принимать и нецелочисленные значения.

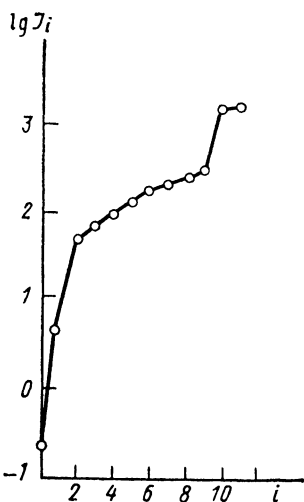


Рис. 11. Логарифмы последовательных потенциалов ионизации атома натрия в зависимости от степени ионизации i

теризующее электроотрицательность нейтрального атома. Можно видеть, что $\chi(1)$ измеряется полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Такое определение ЭО было впервые получено Р. Малликоном в 1934 г., но существенно иным путем.

Вообще говоря, чтобы орбитальная ЭО была полезным химическим свойством, значения I и F должны относиться к валентному состоянию атома. Такие значения χ являются результатами теоретических расчетов, поскольку I^v и F^v не могут быть измерены. Обычно полагают, например, для нейтрального атома

$$\chi(1) = \frac{1}{2}(I^v + F^v). \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что ЭО зависит от того, в каком валентном состоянии находится атом. Из табл. 5 можно найти, например, что ЭО углерода почти линейно зависит от доли p -характера и в sp^3 -связях углерод выступает как относительно более электроположительный элемент, чем в sp - и sp^2 -состояниях.

При непосредственном применении (4), однако, нарушаются некоторые довольно очевидные соотношения. Так, орбитальная ЭО тетраэдрического атома Si становится равной ЭО S, а ЭО тетраэдрического атома Sn больше ЭО таких неметаллов, как N и Te, и практически равна ЭО I.

Очевидно, при переходе к валентному состоянию атома нельзя обойтись без учета энергии его возбуждения. Это должно привести к иному выбору энергетической шкалы, а именно

$$E(0) = 0; E(1) = I^v - E^v; E(2) = I^v + F^v - 2E^v.$$

Здесь E^v — энергия возбуждения валентного состояния, приходящаяся на один валентный электрон. В этой шкале учитывается, что изменение энергии связи валентного электрона с атомом достигается путем затраты энергии возбуждения E^v . Отсюда нетрудно найти более точное определение орбитальной ЭО нейтрального атома:

$$\chi(1) = [(I^v + F^v)/2] - E^v. \quad (5)$$

С этой поправкой ЭО тетраэдрического углерода, например, получается около 7 эВ и приближается к значению $\chi = (I + F)/2 = 6,26$ эВ, характеризующему ЭО «чистой» p -орбитали углерода. Поэтому можно считать прежнее определение орбитальной ЭО (3) достаточно точным и не вводить поправку на валентное состояние. Впрочем, трудность введения таких поправок в общем случае (особенно для переходных элементов) приводит к тому, что на практике обычно пользуются эмпирической шкалой ЭО (см. гл. III).

7. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ И ИОНОВ

Под действием электромагнитных полей (в частном случае, электростатического потенциала кристалла) происходит смещение

электронных оболочек атомов и ионов (рис. 12), которое может быть охарактеризовано их *электронной поляризуемостью* следующим образом. Поляризация, приводящая к появлению индуцированного дипольного момента, пропорциональна напряженности P электрического поля

$$e l = \mu = \alpha P,$$

где α — коэффициент поляризации (поляризуемость) атомной частицы или их ансамбля.

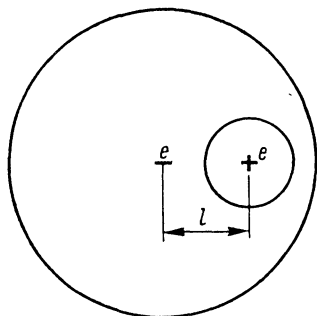


Рис. 12. Поляризация иона в модели «жесткой сферы» (смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова) под действием электрического поля:
 l — длина образующего диполя, e — заряд

Экспериментальное определение величин α свободных атомов и ионов проводится несколькими методами. С помощью определения диэлектрических констант и показателей преломления газа с точностью $\pm 0,5\%$ измерены α всех инертных газов, кроме Rn. Путем измерения отклонений атомного пучка в электрическом поле определена поляризуемость атомов щелочных и щелочноземельных металлов с ошибкой 2–8%. Для них возможно также определение α из анализа сил осциллятора в атомных спектрах. Для остальных элементов экспериментальный путь остается затруднительным, и более точные значения дают современные теоретические расчеты α . Вместе с наиболее точными экспериментальными оценками они приводятся в табл. 2. Все значения, для

которых даны две цифры, имеют вероятную ошибку около 50%. Следует также заметить, что это средние значения поляризуемостей, так как для многих атомов теоретически установлена значительная анизотропия поляризуемостей в разных направлениях. Так, поляризуемость B в направлении, параллельном внешней орбитали $2p_x$, составляет $3,44 \text{ \AA}^3$, а перпендикулярно ей — $2,56 \text{ \AA}^3$, т. е. на 26% меньше. Вообще, максимальная анизотропия α характеризует элементы III группы (так, для Ga она достигает 70% от средней поляризуемости).

Давно было замечено, что α близки по величине к атомным объемам $v_{ат}$. Если определить атомный объем как $4/3 \pi r_0^3$, где r_0 — орбитальный радиус внешней электронной оболочки (см. табл. 2), то α оказывается меньше $v_{ат}$ в среднем на 40% для I и II периодов, на 15 — для III периода, на 12 — для IV периода и только на 7% — для VI периода¹. Это означает, что для большинства нейтральных атомов, особенно для более тяжелых, $v_{ат}$ является достаточно хорошей оценкой поляризуемости.

Экспериментальное определение α для свободных ионов представляет еще большие трудности, о причинах которых будет ска-

¹ Для сопоставления использовались только наиболее точные значения α .

зано позже (см. гл. IV). Особенно это относится к отрицательным ионам, поэтому наиболее надежные оценки для них получены теоретическим путем (табл. 6).

Если α катионов близки к $v_{\text{кат}} = 4/3 \pi r_0^3$ (r_0 — радиус внешней электронной оболочки иона), то для анионов рассчитанные

Таблица 6

ости некоторых свободных ионов (Å^3)

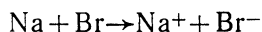
Ион	α	Ион	α	Ион	α
Li ⁺	0,028	K ⁺	0,79	H ⁻	30,2
Be ²⁺	0,007	Ca ²⁺	0,47	O ⁻	(3,2)
B ³⁺	0,003	Sc ³⁺	(0,35)	F ⁻	2,24
C ⁴⁺	0,001	Ti ⁴⁺	(0,24)	Cl ⁻	5,6
Na ⁺⁺	0,140	Rb ⁺	1,42	Br ⁻	6,4—6,9
Mg ²⁺	0,07	Sr ²⁺	0,65	I ⁻	10,0—10,5
Al ³⁺	0,05	Cs ⁺	2,44		
Si ⁴⁺	0,04	Ba ²⁺	1,56		

Примечание. В скобках приведены приблизительные оценки.

таким образом значения $v_{\text{ан}}$ гораздо меньше α , полученных с помощью наиболее совершенных квантовомеханических методов. Это объясняется большой ролью эффектов электронной корреляции в поляризуемости анионов.

8. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ

С точки зрения *обобщенной теории кислот и оснований* Льюиса — Бренстеда — Усановича кислотой является всякое вещество, способное отдавать катионы и присоединять электроны или анионы, а основанием — любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы. Следовательно, понятием «обобщенных» кислот и оснований охватываются не только химические соединения, но и нейтральные атомы и ионы. Например, реакция



является взаимодействием основания Na, которое отдает электрон и превращается в катион, и кислоты Br, которая присоединяет электрон и превращается в анион. В окислительно-восстановительном процессе $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ более кислая частица Fe^{3+} взаимодействует с менее кислой Cu^+ , что дает два иона с промежуточной кислотностью. Таким образом, понятия кислотности или основности относительны. Поэтому необходимо иметь способ характеризовать сравнительную силу обобщенных кислот и оснований — атомов и ионов.

Существуют различные способы для установления шкалы кис-

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

Вспомним также, что ЭО близко связана с величинами потенциалов ионизации I и поэтому последние часто используются в качестве характеристик кислотности — основности (Коржинский, 1957; Жариков, 1967). Чем больше потенциал ионизации атома или иона, тем более выражены его кислотные свойства. В реакции между двумя частицами с разными I в роли кислоты выступает та из них, которая обладает большим значением потенциала ионизации. Например, в реакции нейтрализации с образованием соли $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$ кислотой является Cl ($I = 13$ эВ), а основанием Fe ($I = 7,9$ эВ).

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

Для тех же целей оказывается удачным одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Как уже отмечалось ранее, потенциалы ионизации I и орбитальные радиусы r_0 атомов и ионов обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости. Поэтому можно ожидать, что их отношение $\gamma = I/r_0$ будет наиболее резко изменяющейся периодической функцией порядкового номера Z . γ имеет размерность силы и может быть названа «силовой характеристикой» (Годовиков, 1977). Действи-

тельно, существует приближенное соотношение $\gamma \simeq \frac{e^2}{2r_0^2}$, которое указывает на близкую связь между γ и силой, действующей на внешний электрон со стороны «остова» атома (ядра и совокупности остальных электронов).

На рис. 13 в координатах I_i и r_0^{i+} показано, что вся совокупность катионов делится на семейства: образующие в водном

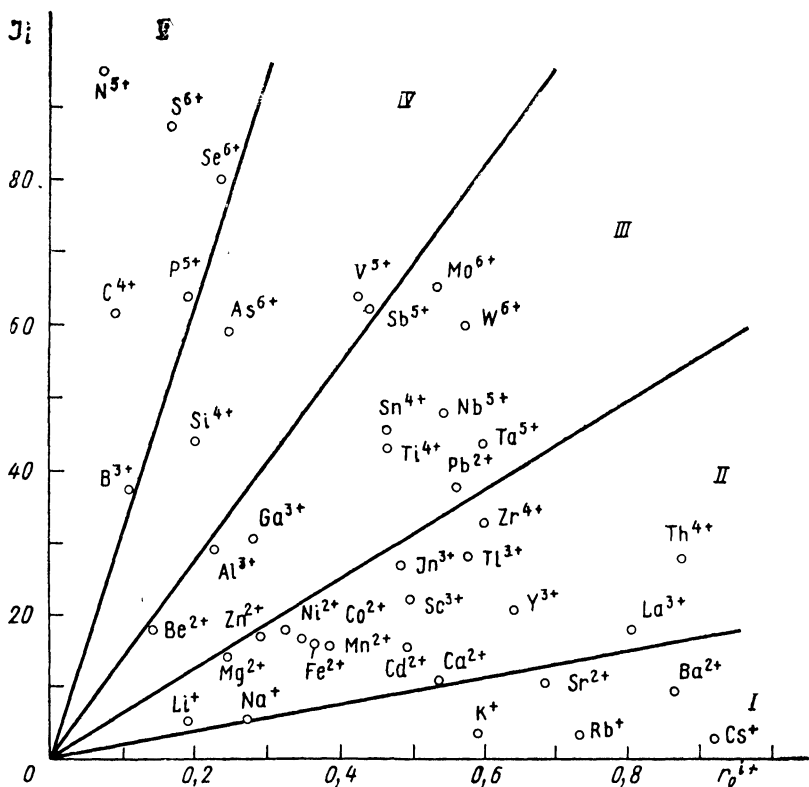


Рис. 13. Кислотные свойства катионов в зависимости от I_i (эВ) и r_0^{i+} (А).
Катионы, образующие в водном растворе:
I — щелочи; II — основания; III — амфотерные частицы; IV — слабые кислоты; V — сильные кислоты

растворе щелочи, основания, амфотерные частицы, слабые и сильные кислоты. Подобная классификация катионов давно служит полезным средством для систематизации соединений и химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 7—19.
Полинг Л. Общая химия. — М., 1974. — 845 с.
Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., 1974. — С. 5—56.

СИЛЫ И ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

1. ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

Еще в начале прошлого века (1812) Я. Берцелиус выдвигает гипотезу об электрической полярности атомов и их химическом соединении в результате взаимной нейтрализации противоположно заряженных частей атомов. В более позднее время эта гипотеза уступает место представлениям о направленных силовых действиях атомов, развившимся под влиянием успехов органической химии.

Только после открытия электрона (Дж. Дж. Томпсон, 1897) и создания планетарной модели атома (Э. Резерфорд, 1911; Н. Бор, 1913) появилась прочная основа для возрождения электрохимической гипотезы Берцелиуса в виде теории электростатической валентности В. Косселя (1915). По Косселю, атомы всех химических элементов стремятся к тому, чтобы путем отдачи или присоединения электронов достичь наиболее устойчивой и сферической по форме конфигурации соседнего по Периодической системе инертного газа. В этом процессе атомы приобретают электрический заряд, становятся положительно или отрицательно заряженными ионами — катионами или анионами.

Легко отдать свои электроны атомы левой половины Периодической системы, принадлежащие элементам Ia—IIIA подгрупп, а также переходные элементы. Их потенциалы ионизации обычно не больше 9 эВ, а сродство к электрону мало (< 1 эВ) или даже отрицательно (см. табл. 2). Так, согласно *ионной модели*, возникают катионы типа Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} и т. п. Если электронные конфигурации первых двух катионов аналогичны замкнутым оболочкам инертных газов (Ne), (Ne), то у остальных электронные оболочки заполнены лишь частично ($\text{Ar}3d^5$, $(\text{Kr})4d^{10}$, $(\text{Xe})4f^3$). Стабильность замкнутых оболочек типа инертных газов понятна (см., например, рис. 11, на котором показан скачок потенциалов ионизации Na при переходе к Na^+), но менее очевидны причины устойчивости незаполненных конфигураций ионов. Здесь надо вспомнить, однако, что в таких случаях достраиваются «пропущенные» орбитали (3d после 4s, 4f после 5s, 5p, 6s и т. д.), которые к тому же погружены довольно глубоко во внутренние части атома. Ионы с заполненными d-уровнями, имеющие 18-электронные внешние оболочки (например Cu^+ , Cd^{2+} и т. п.), обладают высокой устойчивостью. Переменной валентностью отличаются собственно переходные элементы, которые образуют разнозарядные ионы за счет недостроенных d- и f-оболочек (семейство Fe, лантаноиды, актиноиды и др.): Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ce^{3+} и Ce^{4+} , U^{4+} и U^{6+} и т. п. К этой группе относятся и такие ионы, как Cu^{2+} , Au^{3+} .

При присоединении электронов к атомам правой половины Периодической системы (обычно VB—VIIb подгруппы) образуются

анионы с конфигурацией следующего за ними инертного газа (F^- , O^{2-} , Te^{2-} , и т. п.). Потенциалы ионизации этих элементов обычно больше 9—10 эВ, а сродство к электрону превышает 1эВ (см. табл. 2).

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

Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $M^{z+} X^{z-}$ заряды взаимодействуют с силой $\frac{z^2 e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2 e^2}{R}$, где R — расстояние между центрами двух сферических ионов, т. е. между их ядрами.

В ионном кристалле $M^{z+} X^{z-}$ со структурой, например, типа NaCl каждый данный ион окружает слой из 6 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{1} = a/2$ (a — период кубической элементарной ячейки), затем 12 ионов того же знака на расстоянии $R\sqrt{2}$, затем 8 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{3}$ и т. д. Кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться суммой вида

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

Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга* в честь уче-

Таблица 7

Константы Маделунга некоторых структурных типов соединений M^+X^-

Структурный тип		Координационное число и полиэдры	A
CsCl	куб.	8, куб	1,7627
NaCl	куб.	6, октаэдр	1,7476
NiAs	гекс.	6, октаэдр и тригональная призма	1,665
$c/a = 1,30$			
ZnS	куб.	4, тетраэдр	1,6380
PtS	тетр.	4, плоский квадрат	1,605
$c/a = 1$			

ного, который впервые (в 1918 г.) рассчитал подобные суммы для некоторых наиболее важных решеток. Ряд типичных значений постоянных Маделунга A приводится в табл. 7, где даны также некоторые структурные характеристики. Поскольку для молекулы

$M^+X^- A=1$, то можно сделать вывод, что образование кристалла связано с увеличением энергии кулоновского притяжения на 60—75%.

Чтобы найти кулоновскую энергию всей решетки, нужно умножить потенциал φ на число ионов в грамм-молекуле $MX_2 N$ (N — число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}. \quad (7)$$

В этом выражении для краткости обычно опускают постоянный множитель Ne^2 .

Значение U , вычисленное по (7), было бы правильной оценкой энергии решетки только при допущении, что ионы — твердые недеформируемые шарики, кратчайшее расстояние между которыми не может быть меньше R . Однако известно, что все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться. По мере увеличения сжатия сопротивление ему кристалла быстро растет. Значит, ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то правильное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики. Однако эвристический (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики (1918). Они предложили две формы потенциала отталкивания: вначале обратную степенную b/R^n , а позже экспоненциальную $Be^{-R/\rho}$. Параметры b и n , B и ρ , входящие в эти выражения, могут быть определены с помощью экспериментальных данных, в частности по сжимаемости кристалла.

В состоянии статического равновесия энергия решетки

$$U = -\frac{Az^2}{R} + b/R^n; \quad U = -\frac{Az^2}{R} + Be^{R/\rho} \quad (8)$$

минимальна. Другими словами, при равновесном межатомном расстоянии R_0 должно выполняться условие равновесия

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0.$$

Оно означает не что иное, как равенство сил притяжения и отталкивания:

$$\frac{Az^2}{R_0^2} - \frac{nb}{R_0^{n+1}} = 0; \quad \frac{Az^2}{R_0^2} - \frac{R_0 B}{\rho} e^{-R_0/\rho} = 0. \quad (9)$$

Эти условия позволяют исключить константы b и B и перейти к окончательным простым уравнениям:

$$U_{Б-Л} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad U_{Б-М} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (10)$$

Первое из них называется уравнением Борна — Ланде, второе — уравнением Борна — Майера. Оставшиеся в них параметры отталкивания n и ρ определяются из данных о сжимаемости кристалла, которая связана со второй производной (d^2U/dR^2)¹. Оказывается, что среднее значение n близко к 9 и зависит от типа оболочки иона: (He) 5, (Ne) 7, (Ar), (Cu⁺) 9, (Kr), (Ag⁺) 10, (Xe), (Au⁺) 12. Для кристалла, состоящего из ионов разных типов, нужно взять среднее значение n : например, для LiCl $n = (5+9)/2 = 7$.

Среднее значение ρ оказалось более постоянным, оно составляет $0,35 \pm 0,05$ Å. Поскольку межатомные расстояния в кристаллах щелочных галогенидов в среднем около 3 Å, то ясно, что энергия отталкивания составляет приблизительно 1/10 энергии решетки.

Величиной энергии решетки U измеряется та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно разреженного ионного газа (в нем ионы не взаимодействуют друг с другом). Это определение позволяет найти способ экспериментального измерения величины энергии решетки, известный как цикл Борна — Габера. Согласно этому круговому процессу, ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами. Первый из них состоит в прямом взаимодействии металлического натрия и газообразного хлора, при котором выделяется энтальпия образования ΔH_f . Другой путь заключается в последовательном переходе от тех же состояний элементов к кристаллу через газовую фазу. Вначале переводится металл Na в одноатомный пар, для чего затрачивается энергия сублимации S ; одновременно тем или иным путем нужно заставить диссоциировать молекулы Cl₂ на атомы, для чего затрачивается энергия диссоциации, а в расчете на один грамм-атом $1/2 D$. Далее нужно оторвать электрон от атома Na, чтобы получить Na⁺, затратив при этом энергию, равную потенциалу ионизации I , а затем присоединить освободившийся электрон к атому Cl для получения иона Cl⁻ с освобождением энергии, равной средству к электрону F . Наконец, мысленно даем возможность ионам из газовой фазы образовать кристалл с выигрышем энергии решетки U . Итак, оба способа приводят к одному и тому же результату и, следовательно, по закону Гесса независимо от пути процесса энергетические эффекты для обоих должны быть одинаковы:

$$\Delta H_f = S + 1/2 D + I - F + U.$$

Отсюда находим

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - S - 1/2 D - I + F.$$

В общем виде для кристалла M_RX_I

¹ Знания R и n или ρ достаточно, чтобы определить значения параметров отталкивания b или B из условий равновесия (9).

$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{\text{ат}} - \sum_k I + \sum_l F, \quad (11)$$

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

В табл. 8 сравниваются теоретические и экспериментальные значения энергии решеток некоторых щелочных галогенидов¹. Обратим внимание на то, что в соответствии с теорией U тем больше, чем меньше межатомное расстояние R . Кроме того, можно заметить, что в большинстве случаев теоретические значения не-

Таблица 8

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$U_{\text{Б-Л}}$	$U_{\text{Б-М}}$	$U_{\text{Б-Г}}$	$R_0, \text{Å}$
LiCl	193	196	199	2,57
NaF	214	220	215	2,31
NaCl	179	182	183	2,81
KCl	163	166	166	3,14
KBr	157	158	159	3,29
RbI	143	143	145	3,66
CsCl	148	150	155	3,56

сколько (на 1—2%) меньше экспериментальных. Это наводит на мысль, что какие-то незначительные по величине эффекты взаимодействия ионов нами еще не учтены (см. ниже, разд. 7 этой главы).

2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. ТЕОРИЯ НАПРАВЛЕННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Одной из причин отказа от электрохимической гипотезы Берцелиуса явилось то, что она была не в состоянии объяснить связывание двух одинаковых по природе атомов (например, водорода в молекуле H_2 или углерода в алмазе или органической молекуле). Поэтому в середине прошлого века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Открытие четырехвалентности углерода привело к появлению структурной химии (А. Кекуле, А. М. Бутлеров) и плоских моделей молекул, а в 70-х годах прошлого века в работах Я. Вант-Гоффа и Ж. А. Ле Беля были заложены теоретические основы стереохимии — науки о

¹ Обычно приводятся абсолютные значения U , хотя правильные значения отрицательны.

пространственном расположении атомов. Наиболее важным ее элементом были представления о тетраэдрической конфигурации четырех валентностей атома углерода.

В течение всего XIX столетия валентную связь изображали просто чертой между символами двух химических элементов, а физическая природа связывания была совершенно неизвестна. Как уже говорилось в предыдущем разделе, решающими событиями оказались открытие электрона и создание планетарной модели атома. Вслед за этим, почти одновременно с гипотезой В. Коссея, появляются работы Г. Льюиса (1916) и И. Лангмюра (1919), в которых даны основы современной электронной теории валентности. В работе Льюиса была предусмотрена возможность образования ионов при переносе электронов, однако центральным моментом было объяснение химической связи путем спаривания двух электронов, которыми обладают совместно два атома — партнеров связи. Например, при образовании молекулы Cl_2 происходит связывание электронов внешних оболочек и образование общей электронной пары двух атомов: $\text{:}\ddot{\text{Cl}} \text{ } \left[\overset{\ominus}{\underset{\oplus}{\text{---}}} \right] \text{ } \ddot{\text{Cl}}\text{:}$. При этом каждый атом хлора приобретает стабильную конфигурацию инертного газа (аргона).

Возникшее в таком виде понятие *ковалентной связи*¹ оказалось особенно плодотворным для органической химии, однако в 1920 г. эти представления были распространены Н. Сиджвиком и на неорганические соединения. Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой механике, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в молекуле водорода H_2 появлением так называемого обменного взаимодействия в результате коллективизации двумя ядрами обоих электронов. Необходимыми условиями образования прочной ковалентной связи являются значительное перекрывание электронных облаков соседних атомов и наличие у них неспаренных электронов. Схематически образование подобной «плотности перекрывания» в про-

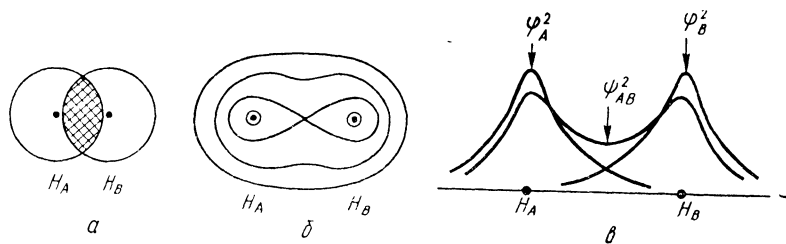


Рис. 14 Схема образования ковалентной связи между атомами водорода. а — перекрывание электронных оболочек; б — карта электронной плотности, в — сечение атомных (ϕ_A^2 , ϕ_B^2) и молекулярной (ψ_{AB}^2) электронных плотностей вдоль оси молекулы

межутке между двумя одинаковыми атомами с валентными *s*-электронами показано на рис. 14. Накопление электронной плот-

¹ Этот термин был впервые введен И. Лангмюром в 1919 г.

ности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания.

Наиболее простое объяснение происхождения плотности перекрывания можно дать на основе метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). В этом методе молекулярная орбиталь (МО) конструируется как сумма одноэлектронных атомных орбиталей (АО) каждого из связанных атомов: $\Psi_{AB} = \varphi_A + \varphi_B$. Поскольку электронная плотность характеризуется квадратом волновой функции, то для молекулы находим $\Psi_{AB}^2 = \varphi_A^2 + 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2$, а для атомов φ_A^2 и φ_B^2 . Нетрудно видеть, что по сравнению с простой суммой атомных электронных плотностей молекула (или двухэлектронная связь между атомами в кристалле) характеризуется дополнительной плотностью перекрывания $2\varphi_A\varphi_B$. Именно эта добавочная электронная плотность центрируется в области между атомами, и если атомы А и В хи-

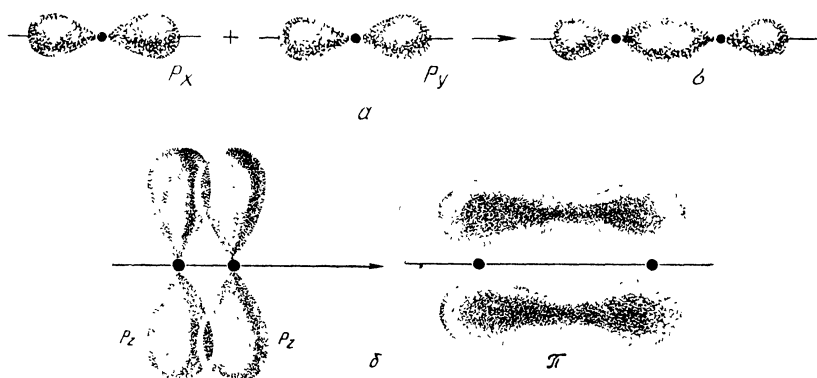


Рис. 15. Схема перекрывания и распределения валентных p -электронов: а — образование σ -связи; б — боковое перекрывание двух p -орбиталей при образовании π -связи

мически одинаковы, то точно посередине между ними, как мы видели на рис. 14. На рис. 15, а схематически показано перекрывание p -орбиталей двух одинаковых атомов, которое происходит, например, при образовании таких молекул, как F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Как было уже сказано, в итоге электронные оболочки атомов галогенов дополняются до замкнутых 8-электронных конфигураций и возможности их связывания этим исчерпываются. Поэтому конденсация гантелеподобных двухатомных молекул галогенов в кристаллы происходит только при низких температурах (например, Cl_2 при $-101^\circ C$, F_2 при $-220^\circ C$), когда тепловое движение молекул уже не может преодолеть тех незначительных по величине сил, которые связывают между собой молекулы в таком молекулярном кристалле (рис. 16). Природу этих сил мы рассмотрим в разд. 7.

При взаимодействии между собой атомов VIб или Vб подгрупп

Периодической системы, обладающих соответственно двумя и тремя неспаренными p -электронами, возникают две возможности. Первая из них реализуется при образовании линейных двухатомных молекул типа O_2 , N_2 , одна пара валентных p -электронов по одному от каждого из атомов образует ковалентную связь того же типа, который изображен на рис. 15, а. Такая связь называется σ -связью, в отличие от π -связей, которые возникают при боковом перекрывании пары орбиталей, ориентированных под углом 90° к первой паре (рис. 15, б). В молекуле O_2 образуются одна σ -связь и одна π -связь (такая связь называется двойной), а в молекуле N_2 — одна σ -связь и две π -связи (такая связь называется тройной). В подобных молекулах атомы приобретают стабильные конфигурации инертного газа (в данном случае — неона), и их валентные возможности этим исчерпываются.

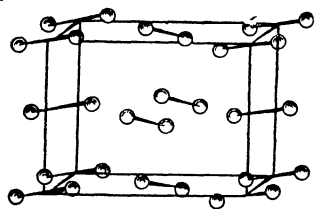


Рис. 16. Структура кристаллического хлора

Кратные связи — двойные, тройные, полуторные и др. — очень характерны для соединений углерода. Так, структурные формулы этана H_3C-CH_3 , этилена $H_2C=CH_2$ и ацетилена $HC\equiv CH$ означают наличие ординарной, двойной и тройной связей соответственно между двумя атомами углерода. В плоском бензольном кольце

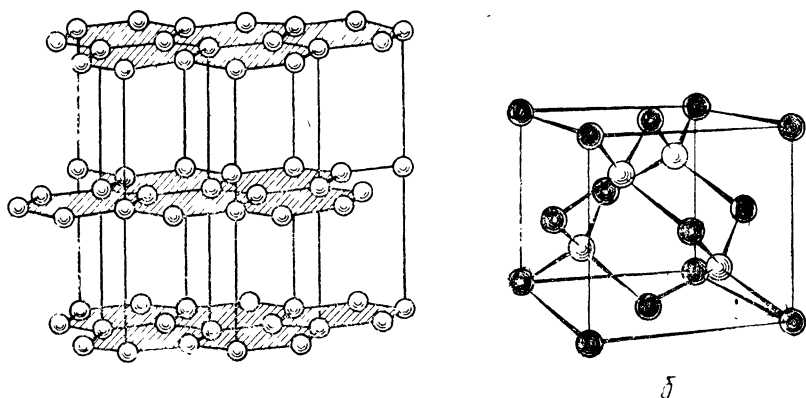


Рис. 17. Структура графита (а), структура алмаза (б)

C_6H_6 каждая связь между углеродными атомами может рассматриваться как полуторная в результате делокализации π -связей по всему кольцу, а в плоской гексагональной сетке из атомов углерода с тригональной гибридизацией sp^2 в кристалле графита (рис. 17, а) связи $C-C$ имеют кратность $4/3$, поскольку π -связи делокализованы по всей сетке. Длины связей, как мы увидим в следующей главе, зависят от кратности.

Более тяжелые атомы реже образуют кратные связи, чем атомы второго периода. Это связано с увеличением межатомных расстояний и менее эффективным перекрыванием орбиталей в π -связях. Поэтому атомы серы, например, предпочитают иметь не одного, а двух партнеров связи и полимеризоваться в бесконечные цепочки (как в аморфной сере) или кольцевые молекулы S_8 (как

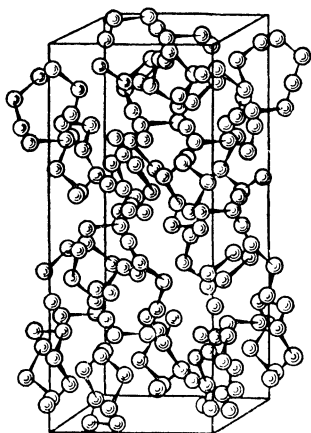


Рис. 18. Элементарная ячейка ромбической серы

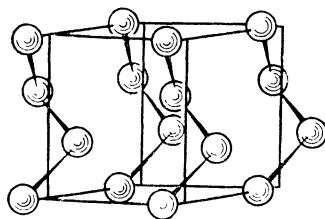


Рис. 19. Структура β -селена

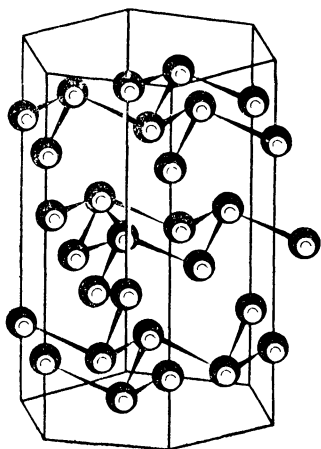


Рис 20 Структура мышьяка

в ромбической сере, рис. 18). Изогнутые цепочки характерны для структур селена и теллура (рис. 19). Все связи при этом ординарные σ -типа и углы между ними должны быть близки к 90° , если они образованы в результате перекрывания p -орбиталей. Действительно, экспериментальные значения валентных углов в ромбической сере составляют 106° , в кристаллах селена — 105° и теллура — 102° .

Атом V6 подгруппы с тремя валентными p -электронами может быть связан σ -связями с тремя подобными ему атомами, что приводит к двумерной полимеризации, как, например, в слоистых структурах черного фосфора, мышьяка, сурьмы (рис. 20). Валентные углы в гофрированных слоях кристаллов P составляют 100° , As 97° , Sb 96° , Bi 94° , т. е. близки к ожидаемому углу 90° . Другая возможность осуществляется в белом фосфоре, состоящем из тетраэдрических молекул P_4 : валентный угол P—P—P равен 60° .

Как уже отмечалось в гл. II, атомы IV группы, такие как углерод, кремний и другие, становятся четырехвалентными в результате перехода в валентное состояние. Согласно теории направленных валентностей Л. Полинга (1928), связывающие валентные ор-

битали образуются путем гибридизации s -, p -, d -, f -орбиталей. Гибридные орбитали характеризуются пространственной конфигурацией (см. табл. 4). Таким образом, типичная σ -связь между атомами углерода (кремния, германия) возникает в результате перекрывания тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей, как в кристаллах алмаза и других элементов IVб подгруппы (см. рис. 17, б). Аналогичной кристаллической структурой обладают соединения между разными элементами IV группы, например карборунд SiC. Для структур типичных ковалентных кристаллов, которые были рассмотрены выше, справедливо *правило Юм-Розери*: число ближайших соседей $KЧ=8-N$, где N — номер группы Периодической системы. Иными словами, число соседей данного атома ($KЧ$) совпадает с его валентностью.

Другая модификация твердого углерода (графит) образуется в результате тригональной sp^2 -гибридизации C. Подобная структура (см. рис. 17, а) характерна и для нитрида бора BN, который при высоких давлениях переходит в гексагональную структуру типа вюртцита, тетраэдрическое окружение каждого из атомов которой указывает на их sp^3 -гибридизацию. Сказанное подтверждает, что sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали не являются исключительной принадлежностью атомов IV группы, они возможны и для соседних атомов III и V групп. На самом деле этот путь образования существенно ковалентных связей еще более распространен, как мы увидим уже в следующем разделе.

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

Проблема теоретического расчета энергии ковалентной связи очень сложна, так как она сталкивается с трудностями решения квантовомеханической задачи многих частиц. Эта задача с большой точностью решена только для простейших молекул H_2^+ и H_2 с одним и двумя электронами; с ростом числа электронов ошибки быстро возрастают, так как энергия сцепления — лишь малая доля общей электронной энергии системы. Так, полная электронно-ядерная энергия восьмиелектронной молекулы Be_2 составляет 3449 эВ, а энергия разрыва связи только 0,6 эВ, т. е. 0,02%. Даже для молекулы N_2 , в которой связь тройная и энергия диссоциации достигает 228 ккал (почти 10 эВ), она составляет всего 0,3% полной энергии. В то же время предельная точность расчетов по наиболее распространенному в квантовой химии методу самосогласованного поля Хартри — Фока позволяет получить 98—99% полной энергии, т. е. ошибка практически всегда больше по величине, чем энергия связи.

В кристаллах связь осуществляется благодаря взаимодействию огромного количества электронов и ядер. Поэтому задача расчета его энергии многократно усложняется. Так, лучшие неэмпириче-

ские расчеты энергии атомизации кристалла ВN со структурой типа сфалерита дают около 60% экспериментальной величины (300 ккал), составляющей 0,5% полной энергии этого кристалла, в котором на молекулярную единицу приходится всего 12 электронов. Для кристаллов, состоящих из более тяжелых атомов, соотношение между энергией атомизации и полной электронной энергией будет еще более неблагоприятным.

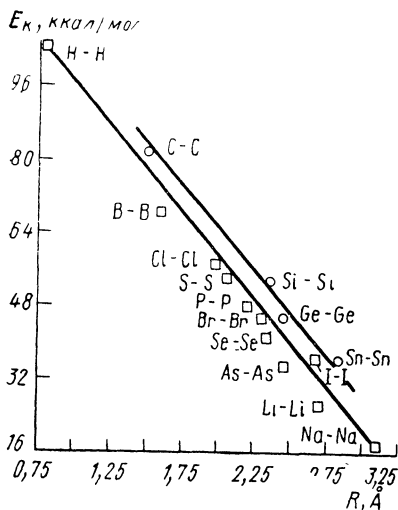


Рис. 21. Зависимость энергий ординарной ковалентной связи от межатомного расстояния

но видеть, что π -связи заметно слабее σ -связей, причем вторая π -связь слабее первой¹.

Изменение энергии отдельной связи при изменении межатомного расстояния ΔR обычно передается с помощью функции Морзе:

$$\Delta E(R) = D(1 - e^{-\sigma \Delta R})^2. \quad (12)$$

Здесь D — энергия диссоциации ($D_0 = -E_0$), $\sigma = \sqrt{k/2D}$, где k — силовая константа связи, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна квадрату длины связи: $k = m/R_0^2$ (в так называемом гармоническом приближении).

3. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

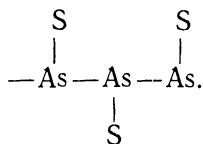
Если в ковалентной связи электроны предоставляются и разделяются поровну всеми атомами, то *донорно-акцепторная* связь образуется, когда один из партнеров располагает неподеленной (L) парой электронов, а другой — свободной (вакантной) валент-

¹ Ослабление π -связи компенсируется укорочением кратной связи по сравнению с простой σ -связью. Так, энергии простой, двойной и тройной связей между C и N составляют 73,142 и 210 ккал/моль, т. е. находятся в отношении примерно 1 : 2 : 3 в связи с укорочением длины связи в этом ряду на 0,35 А.

ной орбиталью. Тогда первый из них является донором, а второй — акцептором электронов. В результате химического взаимодействия электронная L-пара (пары) переходит (переходят) в совместное владение обоими партнерами. Следовательно, результат оказывается практически тот же самый, что и при образовании ковалентной связи. Поэтому донорно-акцепторный тип связывания является, скорее, способом описания, чем отражением какого-то особого механизма взаимодействия.

Рассмотрим с донорно-акцепторных позиций связь в кристалле сфалерита ZnS . Замкнутая аргоноподобная оболочка атома S образуется, если Zn передает ему свои два валентных электрона: формально при этом образуются ионы Zn^{2+} и S^{2-} . Каждая частица S^{2-} является донором, обладающим четырьмя неподеленными парами электронов, а Zn^{2+} — акцептором с четырьмя вакантными s - и p -орбиталями. Теперь надо осуществить sp^3 -гибридизацию валентной оболочки S^{2-} и в порядке «донорской помощи» передать по одной электронной паре четырем ближайшим соседям — атомам Zn^{2+} . Каждый из них получает, таким образом, восемь электронов от своих четырех соседей и приобретает законченную 18-электронную оболочку криптонового типа. В результате такой «взаимной услуги» оба партнера заполняют свои электронные оболочки и связываются по донорно-акцепторному механизму существенно ковалентной связью в структуре типа алмаза.

Весьма своеобразна архитектура связей в алмазоподобной структуре лауита $CuAsS$. Все атомы находятся в тетраэдрической координации, но с разным окружением: вокруг As — $2As + S + Cu$, вокруг S — $3Cu + As$ и вокруг Cu — $As + 3S$. Таким образом атомы As образуют зигзагообразные (с тетраэдрическими углами) цепочки, дополненные сбоку выступами из атомов S :



Трехвалентные атомы As насыщают две свои валентности в ковалентных связях друг с другом. Наиболее электроотрицательный из всех трех видов атомов S выступает в качестве акцептора, привлекая для завершения своей электронной оболочки один электрон от Cu и еще один — от As . Формально построенный таким путем ион S^{2-} делается электроположительным, становится донором и «раздает» электронные пары своим соседям, одну — As , а три — Cu . Недостающую пару электронов Cu получает от As , и вокруг всех атомов создаются устойчивые электронные ансамбли.

Нетрудно заметить, однако, что донорно-акцепторные связи образуются неодинаковыми атомами, и поэтому не совсем строго было бы рассматривать их как чисто ковалентные (об отклонениях от предельных типов связи более подробно будет сказано в разделах 4 и 6 этой главы).

Обратим также внимание на то, что донорно-акцепторное взаимодействие является типичным кислотно-основным взаимодействием. Действительно, с точки зрения обобщенной теории кислот и оснований (см. гл. II) любую частицу — донора электронов — можно рассматривать как основание, а любую другую частицу — акцептора электронов — как кислоту. Поэтому и само взаимодействие частицы с «избытком» электронов (донор) и частицы с «недостатком» электронов (акцептор) возникает как результат нейтрализации противоположных по свойствам основания и кислоты. Такая нейтрализация осуществляется при переходе валентных электронов в совместное пользование, хотя разделение их в точности поровну необязательно.

4. СВЯЗИ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КОВАЛЕНТНЫМИ. СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ СВЯЗИ

Как уже было сказано, донорно-акцепторные связи образуются между неодинаковыми атомами и поэтому не могут быть предельно ковалентными: электронная пара в большой степени должна принадлежать одному из партнеров. Это справедливо во всех случаях, когда свойства связанных друг с другом атомов различны. Если такое различие очень велико (свойства атомов полярны), возникает ионная связь, описанная в разд. I этой главы.

Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел в 1933 г. понятие степени ионности химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для первого случая до 0 — для второго. Он заметил, что энергия диссоциации связи А—В больше (по абсолютной величине), чем полусумма энергий диссоциации ковалентных связей А—А и В—В на некоторую величину Δ :

$$\Delta = D_{AB} - \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}), \quad (13)$$

которую можно связать с разностью электроотрицательностей (ЭО) χ_A и χ_B следующим простым уравнением (если Δ выразить в эВ):

$$0,208\sqrt{\Delta} = \chi_A - \chi_B. \quad (14)$$

Оно позволяет приписать отдельным элементам эмпирические значения ЭО, которые, по Полингу, характеризуют способность атома в молекуле (кристалле) притягивать к себе электроны. На основе уравнения (14) Полинг построил термохимическую шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом, чтобы ЭО элементов второго периода от С до F были в диапазоне от 2,5 до 4,0. Полная эмпирическая система ЭО с учетом более поздних данных приводится в табл. 9. В ней принято во внимание, что ЭО зависит от валентности: например, для Mn ЭО изменяется от 1,4 до 2,5 при изменении его формальной валентности от II до VII.

Отметим, что между ЭО Полинга $\chi_{\text{П}}$ и орбитальной ЭО Малликена $\chi_{\text{М}}$ существует приближенная пропорциональность

$$\chi_{\text{П}} = \chi_{\text{М}}/2,7.$$

Например: $\chi_{\text{П}}(\text{Li}) = 1,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{Li}) = (I_{\text{Li}} + F_{\text{Li}})/2 = (5,4 + 0,4)/2 = 2,9$; $\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 4,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{F}) = (17,4 + 3,5)/2 = 10,5$ и $\chi_{\text{М}}(\text{F})/\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 2,6$ и т. д.

Используя далее корреляцию между дипольными моментами

Таблица 9

Сводная таблица электроотрицательностей элементов (по шкале Л. Полинга)

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	Cr VI	2,4	Tc V	1,9	Os III	2,0
Li	1,0	Mn II	1,4	Tc VII	2,3	Os IV	2,1
Be	1,6	Mn III	1,5	Ru III	2,0	Os VIII	2,4
B	2,0	Mn IV	2,1	Ru IV	2,1	Ir	2,1
C	2,6	Mn VII	2,5	Rh	2,1	Pt II	2,1
N	3,0	Fe II	1,8	Pd	2,1	Pt IV	2,2
O	3,1	Fe III	1,9	Ag	1,9	Pt VI	2,6
F	4,0	Co II	1,8	Cd	1,7	Au	2,3
Na	0,9	Ni II	1,8	In	1,8	Hg	2,0
Mg	1,2	Cu I	1,8	Sn II	1,8	Tl I	1,4
Al	1,6	Cu II	2,0	Sn IV	2,0	Tl III	1,9
Si	1,9	Zn	1,6	Sb III	1,9	Pb II	1,8
P	2,2	Ga	1,7	Sb V	2,2	Pb IV	2,1
S	2,6	Ge	2,0	Te	2,3	Bi III	2,0
Cl	3,2	As	2,1	I	2,6	Bi V	2,2
K	0,8	Se	2,5	Cs	0,7	Po	2,2
Ca	1,1	Br	3,0	Ba	0,9	At	2,3
Sc	1,3	Rb	0,8	La	1,1	Fr	0,7
Ti II	1,4	Sr	1,0	TR } Lu	1,2	Ra	0,9
Ti III	1,6	Y	1,2	Hf	1,4	Ac	1,1
V III	1,5	Zr II	1,3	Ta	1,5	U IV	1,4
V IV	1,7	Zr IV	1,5	W IV	1,6	U VI	1,9
V V	1,9	Nb	1,6	W VI	2,2		
Cr II	1,5	Mo IV	1,7	Re V	1,9		
Cr III	1,6	Mo VI	2,3	Re VII	2,1		

некоторых молекул типа АВ и разностью ЭО ($\Delta\chi = \chi_{\text{А}} - \chi_{\text{В}}$), Полинг предложил следующее уравнение для оценки степени ионности связи:

$$\varepsilon(\text{AB}) : \varepsilon(\text{AB}) = 1 - \xi = 1 - \exp(-\Delta\chi^2/4). \quad (15)$$

Здесь ξ — степень ковалентности (гомеополярности). Уравнение (15) можно применить и для существенно ковалентных кристаллов, которые подчиняются правилу Юм-Розери: первое координационное (КЧ) число совпадает с формальной валентностью. Например, в BN со структурой типа графита КЧ=3, как и валентности В и N в этом кристалле. Тогда $\varepsilon(\text{BN}) = 1 - \exp[-(3,0 - 2,0)^2/4] = 1 - \exp(-0,25) = 0,22$. Другими словами, связь в BN имеет 22% ионного характера.

Однако в более ионных кристаллах КЧ обычно больше фор-

мальной валентности. Для подобных случаев Полинг предложил следующую схему оценки валентности ϵ' . В кристалле АВ с координационным числом ν и валентностями атомов z ковалентность каждой связи в z/ν раз меньше, чем найденная по уравнению (15). Тогда получаем

$$\epsilon' = 1 - z/\nu \exp(-\Delta\chi^2/4). \quad (16)$$

Например, для кристалла LiF $z=1$, $\nu=6$. Выбрав ЭО Li и F из табл. 9, находим $\epsilon(\text{LiF})=0,90$, $\epsilon'(\text{LiF})=0,98$. Значение ϵ считается подходящей оценкой степени ионности связи для молекулы LiF, а ϵ' — для кристалла. Таким образом, существенно ионные соединения в кристаллическом состоянии проявляют большую ионность, чем в газообразном (молекулярном).

Другой подход к оценке степени ионности в кристаллах основан на использовании концепции орбитальных ЭО (см. гл. II, разд. 6) и принципе минимума энергии взаимодействия. Перенос заряда ϵ от А к В требует затраты энергии $\left(\frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A}\right)\epsilon_A$ и освобождает энергию $\left(\frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B}\right)\epsilon_B$. Равновесие достигается, когда перенос заряда не влечет изменения энергии, т. е.

$$\Delta E = \frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A} \epsilon_A + \frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B} \epsilon_B = 0. \quad (17)$$

Поскольку должно выполняться условие электронейтральности молекулы (или кристалла), т. е. $\epsilon_A = -\epsilon_B$, получаем $\frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A} = \frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B}$ и по определению (2) $\chi_A(\epsilon) = \chi_B(\epsilon)$. Это равенство выражает принцип выравнивания ЭО (Сандерсон, 1960; Хинце и Джаффе, 1962), согласно которому ЭО всех атомов в соединении (кристалле) должны выравниваться. Подставляя (3),¹ нетрудно найти равновесное значение степени ионности связи

$$\epsilon = (\chi_A - \chi_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B).$$

Это уравнение дает слишком низкие значения степени ионности по сравнению с эмпирическим уравнением Полинга (15), потому что в рассмотренной выше схеме игнорируются все виды изменения энергии в процессе образования связи, кроме энергии переноса заряда от катиона к аниону. Учитывая приближенно межатомные взаимодействия в полуэмпирическом методе МО ЛКАО (Урусов, 1966) получим другое выражение принципа выравнивания ЭО:

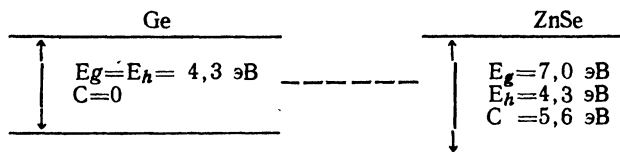
$$\begin{aligned} \epsilon &= 2(\chi_A - \chi_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B) = \\ &= (I_A + F_A - I_B - F_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B), \end{aligned} \quad (18)$$

которое отличается от (18) множителем 2. Оно дает весьма близкое совпадение с оценками ϵ по уравнению Полинга. Например, по (15) $\epsilon(\text{HCl})=0,22$, по (18) $\epsilon(\text{HCl})=0,18$, по (15)

¹ В этом случае степень ионности связи ϵ численно совпадает со степенью ионизации атома i .

$\epsilon(\text{LiF})=0,90$, по (18) $\epsilon(\text{LiF})=0,83$. Для перехода к кристаллическим степеням ионности ϵ пригодно соотношение типа (16), например $\epsilon'(\text{LiF})=0,97$ (по Полингу $\epsilon'(\text{LiF})=0,98$).

Еще один способ оценки степени ионности кристаллов принадлежит Дж. Филлипсу (1970). Он провел квантовомеханический анализ электронной структуры диэлектриков и нашел, что ширина запрещенной зоны E_g может быть выражена с помощью двух составляющих E_h и C : $E_g^2 = E_h^2 + C^2$, где E_h — ширина энергетической щели для изоэлектронного ковалентного кристалла (например Ge, если рассматривается кристалл ZnSe), C — ионный вклад за счет переноса заряда ($C=0$ для ковалентного кристалла). На схеме внизу показан пример оценки E_h и C для ZnSe:



По определению Филлипса, степени ионности или ковалентности получаются из соотношений:

$$\epsilon = C^2/E_g^2, \quad \xi = E_h^2/E_g^2. \quad (19)$$

В случае ZnSe находим $\epsilon = 5,6^2/7,0^2 = 0,64$. В табл. 10 на некоторых примерах проводится сопоставление оценок степени ионности кри-

Таблица 10

Сопоставление различных оценок степени ионности некоторых кристаллов АВ

Кристалл	$\epsilon'_п$	$\epsilon'_у$	$\epsilon'_ф$	$\epsilon'_к$	Кристалл	$\epsilon'_п$	$\epsilon'_у$	$\epsilon'_ф$	$\epsilon'_к$
BN	0,42	0,27	0,256	0,35	CuCl	0,82	0,87	0,746	0,85
BeO	0,81	0,63	0,602	0,64	SrO	0,93	0,84	0,926	—
LiF	0,98	0,97	0,915	—	GaAs	0,26	0,37	0,310	0,37
MgO	0,88	0,79	0,841	—	ZnSe	0,57	0,57	0,676	0,64
AlP	0,25	0,39	0,307	0,37	CdS	0,59	0,61	0,685	0,63
NaCl	0,94	0,95	0,935	—	AgCl	0,82	0,89	0,856	—
KF	0,99	0,98	0,955	—	InSb	0,25	0,37	0,321	0,37
ZnS	0,59	0,58	0,623	0,61	RbI	0,92	0,96	0,951	—

сталлов по уравнению Полинга (16) $\epsilon'_п$, уравнению (18) $\epsilon'_у$ и уравнению Филлипса (19) $\epsilon'_ф$. Даны также результаты расчета Ч. Коулсона (1962) по методу валентных связей $\epsilon'_к$.

Совершенно независимые друг от друга способы определения степеней ионности связи в кристаллах дают похожие результаты. Это указывает на объективный характер поисков меры отклонения от предельно ионного типа связи.

Можно без труда качественно определить изменение (рост или уменьшение) степени ионности связи в рядах соединений с одним общим атомом, например в ряду MX при замене только M (или только X). Тогда, очевидно, степень ионности будет тем меньше,

чем больше ЭО (M) или чем выше потенциал ионизации I (M). В табл. 11 на примере йодидов ряда металлов показано, что разность Δ между экспериментальными U_3 и теоретическими U_T значениями энергий решеток увеличивается с ростом ΣI (M). Это означает, что ионная модель тем менее пригодна для оценки U , чем больше ковалентность связи.

Экспериментальное определение U становится невозможным, когда аниону приписывается заряд -2 , -3 и т. п. Как было отмечено в гл. II, ни один атом не имеет сродства ко второму и тем более третьему электронам. Поэтому значения сродства кис-

Таблица 11

Сравнение теоретических и экспериментальных энергий решеток некоторых йодидов, ккал/моль

Кристалл	$I(M)$	U_3	U_T	Δ	Кристалл	$I(M)$	U_3	U_T	Δ
CsI	89,8	143	143	0	AgI	174,7	214	190	24
RbI	96,3	149	148	1	CuI	178,1	229	199	30
KI	100,0	156	152	4	MgI ₂	522,8	547	519	28
NaI	118,5	167	164	3	CdI ₂	595,6	583	514	79
TI	140,8	168	159	9					

лорода, серы, селена к двум, азота к трем электронам обычно рассчитывают как неизвестные в цикле Борна — Габера (11), где значения U подставляются из теоретических уравнений (10). Эти значения сродства оказываются большими отрицательными и, следовательно, фиктивными величинами: для O^{2-} -210 , для S^{2-} -104 , для Se^{2-} -137 , для N^{3-} -510 ккал и т. п.

Поэтому для всех кристаллов, кроме галогенидов и гидридов, экспериментально можно определить только *энергию атомизации* E , которая выделяется при образовании кристалла из газа атомов, в соответствии с термохимическим циклом:

$$E = \Delta H_f + \sum_m \Delta H_{ат.} \quad (20)$$

Если сопоставить его с циклом Борна — Габера (11), то нетрудно найти соотношение между E и U :

$$U - E = -\Sigma I + \Sigma F.$$

Можно видеть, что разность между энергией решетки и энергией атомизации равна алгебраической сумме потенциалов ионизации и сродства к электрону всех атомов в кристалле. Как было показано выше, чем больше $|\Sigma I|$ в некотором закономерном ряду соединений, тем более ковалентна связь. Действительно, при неизменном анионном составе $U - E = -\Sigma I + \text{const}$.

В отличие от энергии решетки энергия атомизации может быть найдена из опыта по уравнению (20) для любого типа кристаллов. Однако проблема теоретического расчета энергии атомизации сталкивается с рядом трудностей. Сейчас ясно, что она должна

состоять из нескольких основных вкладов:

$$E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} + \Delta E + E_{\text{в}}, \quad (21)$$

где $E_{\text{и}}$ — эффективная ионная энергия, $E_{\text{к}}$ — ковалентная энергия, ΔE — энергия переноса заряда. Всегда присутствует также и относительно небольшая ван-дер-ваальсова энергия $E_{\text{в}}$ (см. ниже). Иногда необходимо учитывать и ион-дипольные взаимодействия, например энергию анионной поляризации для слоистых структур и т. п.

Эффективную ионную энергию $E_{\text{и}}$ можно оценить, уменьшая энергию решетки U пропорционально квадрату степени ионности ϵ^2 : $E_{\text{и}} = \epsilon^2 U$. Энергию переноса заряда ΔE от катиона к аниону найдем, суммируя изменение энергии катионов и анионов в процессе частичной ионизации (см. гл. II, разд. 6).

Наибольшие трудности связаны с вычислением ковалентной энергии, поскольку этот эффект связан с плотностью перекрывания электронных облаков атомов и имеет принципиально квантовомеханический характер. Приближенная оценка возможна по полуэмпирическому соотношению $E_{\text{к}} = -(1 - \epsilon^2)^{1/2} D$, где D — энергия диссоциации ковалентной связи, которую, в свою очередь, можно найти по постулату о среднеарифметическом (13): $D_{\text{AB}} = \frac{1}{2}(D_{\text{AA}} + D_{\text{BB}})$. Уравнение (12) позволяет учесть изменение $E_{\text{к}}$ при изменении R .

Итак, все слагаемые уравнения (21) зависят от степени ионности ϵ и от межатомного расстояния R . Поэтому энергию атомизации E можно минимизировать в отношении обоих параметров, решая систему из двух уравнений:

$$(\partial E / \partial \epsilon)_{R_0} = 0; \quad (\partial E / \partial R)_{\epsilon_0} = 0$$

и затем найти E_0 , отвечающую равновесным значениям ϵ_0 , R_0 . В табл. 12 приведены некоторые результаты подобных расчетов.

Таблица 12

Степени ионности и энергии атомизации (ккал/моль) некоторых галогидных кристаллов

Кристалл	ϵ	E_{T}	$E_{\text{э}}$	ΔE	Кристалл	ϵ	E_{T}	$E_{\text{э}}$	ΔE
LiF	0,986	199,2	201,5	2,3	MgF ₂	0,98	344,5	343,1	- 1,4
LiI	0,971	120,9	128,3	7,4	MgCl ₂	0,93	243,5	248,2	4,7
NaCl	0,966	150,4	151,9	1,5	MgI ₂	0,82	155,6	169,9	14,3
NaBr	0,971	134,7	138,5	0,8	CdF ₂	0,93	218,1	232,7	14,6
KF	0,972	173,0	174,5	1,5	SrCl ₂	0,96	301,4	298,2	- 3,2
KCl	0,969	153,2	154,5	1,3	PbCl ₂	0,75	196,9	191,2	- 5,7
					CdI ₂	0,57	104,7	127,5	22,8

Для галогенидов двухвалентных металлов, образующих слоистые структуры (MgCl₂, MgI₂, CdI₂), учтен также вклад анионной поляризации в расчетах $E_{\text{и}}$ и U (см. табл. 11). Сравнение рассчитан-

ных E_T и экспериментальных E_s значений показывает, в общем, хорошее согласие. Оно ухудшается для существенно ковалентных кристаллов (MgI_2 , CdI_2), вероятно, из-за неточности значений ϵ , однако остается много лучше, чем согласие между собой рассчитанных и экспериментальных значений энергии решетки (ср. с табл. 11). Так, $\Delta U = U_s - U_T$ для CdI_2 достигает 80 ккал, что составляет около 15% энергии решетки и почти 60% энергии атомизации.

5. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и другие, очень похоже на строение молекулы H_2 . Поэтому можно заключить, что в парах атомы типичных металлов связываются друг с другом ковалентными связями. Их энергия подчиняется общей для других ковалентных молекул зависимости от межатомного расстояния (см. рис. 21).

Иное положение возникает при конденсации молекул и образовании кристалла. Результатом должно быть появление огромного числа нелокализованных, или многоцентровых, орбиталей, которые захватывают весь кристалл. Когда вступает во взаимодействие число атомов порядка числа Авогадро, то оно описывается подобным же числом орбиталей, каждая из которых может быть занята по принципу Паули не более чем двумя электронами. Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу, энергетическую зону, как показано на рис. 22. Внут-

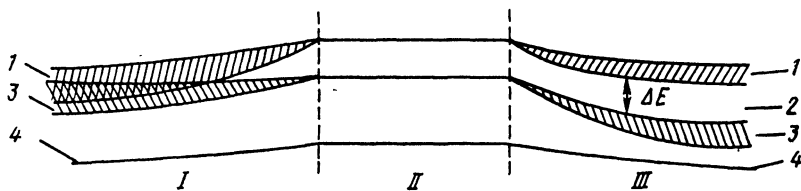


Рис. 22. Схема взаимного расположения энергетических зон: I — металла, III — полупроводника и диэлектрика; 1 — зона проводимости, 2 — запрещенная зона, 3 — валентная зона, 4 — внутренний уровень. II — уровни изолированного атома

ренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их остовы мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется. Поэтому внутренние электроны атомов остаются локализованными у своих ядер. Валентные электроны, наоборот, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу — валентную зону. Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, — зона проводи-

мости. Если между ними существует энергетическая щель, не занятая электронами, то она называется *запрещенной зоной*; ее ширина обозначается E_g (или ΔE).

Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина E_g существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре $\sim 0,1$ эВ). Этому случаю отвечает образование диэлектриков и полупроводников. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF_2 ($E_g = 12$ эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз ($E_g = 5,3$ эВ).

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

Валентная зона подобным же образом полностью занята в кристалле серого олова α -Sn со структурой алмаза. Однако E_g составляет только 0,1 эВ, что почти равняется величине тепловой энергии при комнатной температуре. Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они коллективизируются всеми атомами кристалла. По этой причине олово легко теряет устойчивость в структуре типа алмаза и α -Sn при 18°C переходит в β -Sn с тетрагональной структурой и типичными металлическими свойствами. В этой модификации зона проводимости перекрывается с валентной зоной, как показано на рис. 22, и электроны переходят без энергии активации на свободные состояния зоны проводимости.

Однако наиболее типичны металлы, в которых валентная зона заполнена не нацело. Таковы щелочные и щелочноземельные металлы, у которых p -состояния валентной оболочки полностью или частично свободны. И в этом случае зона проводимости может перекрываться с валентной зоной, и тогда даже при самых низких температурах электроны коллективизируются всем кристаллом и передвигаются по свободным квантовым состояниям зоны проводимости при наложении электрического поля.

Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно заряженные ос-

товы атомов «плавают» в отрицательно заряженном «электронном газе», оставаясь, однако, в узлах кристаллической решетки. Структура типичного металла не обнаруживает поэтому признаков направленности связи и либо подчиняется законам плотнейших упаковок, либо приближается к ним. Действительно, из 60 типичных металлов Периодической системы 40 кристаллизуются в плотнейшей кубической (рис. 23 *a, б*) или гексагональной (рис. 23, *д, е*) структурах с $KЧ=12$, а еще 15 — в объемноцентрированной кубической с $KЧ=8+6$, которая приближается к пер-

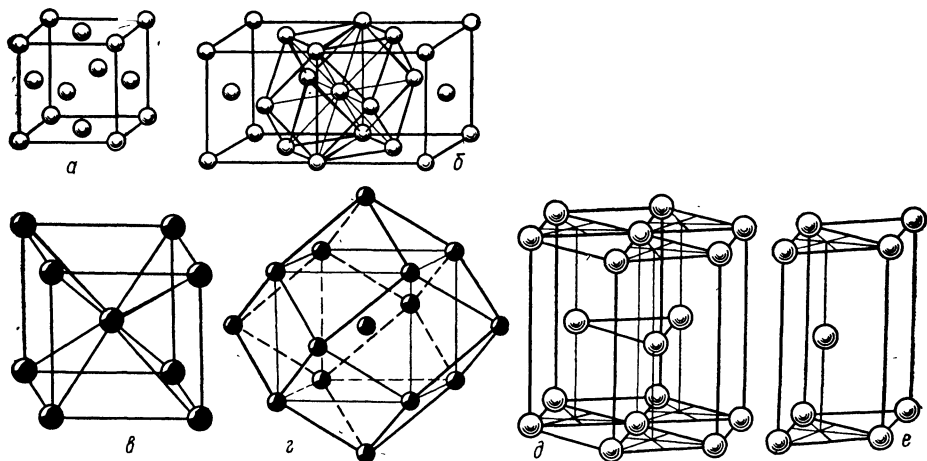


Рис. 23. Типичные структуры металлов:

a, б — Cu (ГЦК — гранецентрированная кубическая упаковка); *в, г* — α -Fe (ОЦК — объемноцентрированная кубическая упаковка); *д, е* — Mg (ПГУ — плотнейшая гексагональная упаковка). *a, в, е* — элементарные ячейки

вым по компактности упаковки (68% по сравнению с 74%) (рис. 23 *в, г*). Таким образом, доля металлов с плотнейшими и плотными упаковками атомов в структуре превышает 90%.

Энергию взаимодействия атомов в типичном металле можно рассмотреть условно с позиций ионной модели, если считать, что электростатическое притяжение остовов и электронов приводит к возникновению сил притяжения. Чтобы провести численные оценки энергии сублимации такого металла, электроны проводимости нужно мысленно локализовать в областях между остовами металла. Как известно (см. гл. V), в плотнейших упаковках из N атомов имеется N октаэдрических и $2N$ тетраэдрических пустот. Если электроны статистически занимают все эти промежутки между остовами атомов, то для одной трети электронов постоянная Маделунга приближается к 1,75, как в структуре типа NaCl, а для двух третей — к 1,63, как в структуре типа ZnS, среднее значение близко, таким образом, к 1,67.

В рассматриваемой «ионной» модели металла притяжение можно оценить по уравнению $U = -\frac{2Az^2}{R}$, где z — заряд остова, R — межатомное расстояние, $R/2$ (радиус атома) — наиболее «вероятное» расстояние остов — электрон. Силы притяжения должны при некотором $R=R_0$ уравниваться силами отталкивания иного происхождения. Отталкивание между атомами можно считать обусловленным кинетическим движением электронного газа (Френкель, 1928). Тогда силы отталкивания в металле сводятся к давлению электронного газа, зависящему от его плотности, но не от температуры. При предположении о чисто кинетической природе сил отталкивания в металлах энергия решетки металла представляется в виде

$$U = -\frac{2Az^2}{R} + \frac{B}{R^2},$$

и поскольку в состоянии равновесия кинетическая энергия составляет половину потенциальной (теорема вириала), то получим окончательно

$$U_0 = -Az^2/R_0.$$

Для щелочных металлов $A=1,67$, $z=1$, и если R_0 выражается в Å, то $U_0 = -555/R_0$ (ккал/моль), учитывая, что $Ne^2/\text{Å} = 332$ ккал/моль.

В табл. 13 рассчитанная теплота сублимации металла ($S_T = U_0 - I$) сравнивается с экспериментом. Вычитанием I из U_0

Таблица 13

Экспериментальные и рассчитанные по ионной модели энергии сублимации щелочных металлов (ккал/моль)

Металл	$R_0, \text{Å}$	S_3	U_0	I	S_T
Li	3,03	48	183	124	59
Na	3,71	26	150	118	32
K	4,62	21,5	120	100	20
Rb	4,87	20	114	96	18
Cs	5,27	19	105	90	15

учитывается тот факт, что в газовой фазе присутствуют не ионы и электроны, а атомы.

Можно видеть, что кинетическая модель отталкивания дает правильные по порядку значения энергии сцепления, но ошибки имеют разные знаки для легких (Li, Na) и тяжелых (Rb, Cs) щелочных металлов. Совпадение будет лучше, если учесть, что для движения электронов существует некоторый запрещенный объем, занятый остовами атомов (Райс, 1933). Почти столь же хорошо ионная модель притяжения и кинетическая модель отталкивания работают и для щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), но для других металлов, например для семейства Fe или подгруппы Cu, результаты неудовлетворительны.

Это связано с тем, что в таких случаях следует учитывать взаимодействие между d -электронами соседних атомов. Если внутренние электроны ($2p^6$) атомов в металлическом Na не взаимодействуют друг с другом, то $3d$ -электроны металлического Ni нельзя рассматривать как внутренние, не участвующие в связях. Объяснение этого состоит в том, что электронные плотности $3d$ -электронов соседних атомов Ni в кристалле перекрываются гораздо сильнее, чем орбитали $2p$ -электронов Na в кристалле натрия.

Доказательства такого взаимодействия можно найти из магнитных свойств металлического Ni, атомы которого имеют не до конца заполненную $3d$ -оболочку. В ферромагнитном Ni на один атом приходится момент, равный 0,6 магнетона Бора, что отвечает заселенности слоя $3d^{9,4}$. Это указывает на участие d -электронов в связывании атомов металла и образовании d -зон.

Тем не менее переходные металлы, как правило, обладают типичными металлическими свойствами (электро- и теплопроводность, ковкость и т. п.) и структурами, которые описываются одной из плотнейших или плотных упаковок. Но существует группа простых веществ, свойства которых указывают на их переходный характер между чисто металлическими и чисто ковалентными соединениями (полуметаллы, металлоиды).

6. ПЕРЕХОД ОТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ К КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Хотя почти 90% всех металлов кристаллизуется в одном из трех наиболее плотно упакованных структурных типов, среди них имеется несколько других структур, которые можно трактовать как свидетельствующие о частичном влиянии направленных ковалентных связей.

Так, плотнейшая гексагональная упаковка (ПГУ — структурный тип Mg) с идеальным отношением параметров элементарной ячейки $c/a = 1,633$ (a —Co) может претерпеть существенные искажения. Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1,57—1,65), то для структур Zn и Cd оно заметно увеличено и достигает 1,86 и 1,89 соответственно. Каждый атом в этих структурах имеет шесть ближайших соседей в том же слое, шесть других атомов в соседних слоях располагаются несколько дальше: координационное число здесь не 12, как в структуре Mg, а $6+6$. Эти структуры можно рассматривать как переходные к слоистым.

Некоторой слоистостью отличается и тетрагональная структура In, которая представляет собой искаженную структуру типа Cu (гранцентрированная кубическая упаковка — ГЦК), растянутую так, что отношение c/a достигает величины 1,08 (рис. 24). Координационное число вместо 12 становится $4+8$, где первая цифра указывает число ближайших соседей.

Наоборот, сжатием вдоль того же направления, при котором отношение c/a становится 0,93, можно получить структуру γ —Mn из плотнейшей кубической упаковки. Координационное число в

этой структуре 8+4: восемь ближайших соседей по четыре сверху и снизу вдоль оси L_4 и четыре более удаленных соседа в той же плоскости. Дальнейшее сжатие до $c/a=0,705$ приведет к кубической объемноцентрированной структуре α -Fe с координационным числом 8+6. Таким образом, структура γ -Mn занимает промежу-

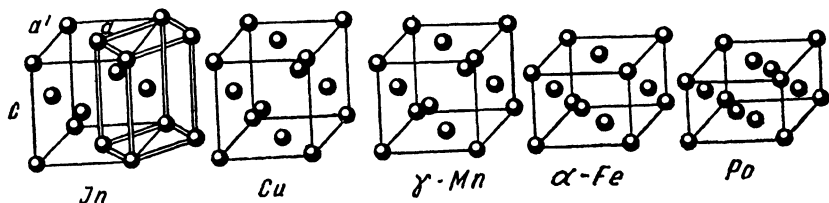


Рис. 24. Структура металлов, которые получают деформацией структуры меди

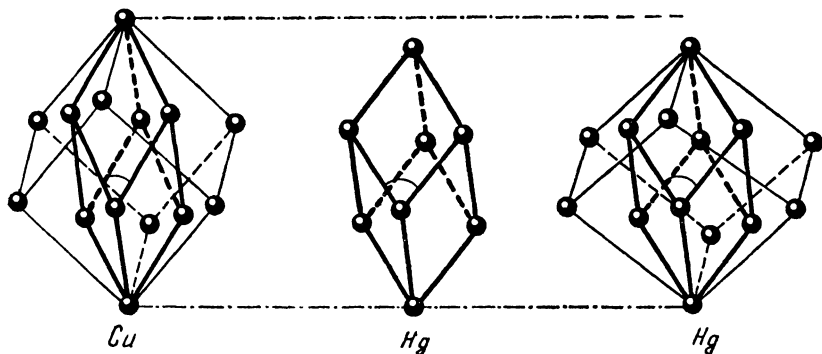


Рис. 25. Структура ртути в сравнении со структурой меди

точное положение между структурными типами Cu и α -Fe (см. рис. 24).

Структуру кристаллической Hg также можно получить из структурного типа Cu, если сжать ее вдоль тройной оси. Координационное число становится 6+6: шесть ближайших соседей расположены двумя тройками выше и ниже по оси L_3 , шесть более удаленных лежат в той же плоскости (рис. 25).

Если предыдущие случаи еще можно рассматривать как близкие к плотнейшим упаковкам, характерным для типичных металлов, то следующие ниже не удастся трактовать с этих позиций. Первый пример относится к структуре белого олова (β -Sn), которую можно рассматривать как структуру алмаза, сжатую вдоль оси четвертого порядка так, что соответствующий параметр решетки уменьшается почти в два раза (рис. 26). В результате этого «сжатия» координационный тетраэдр сильно сплющивается, и кроме четырех атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще два атома вдоль оси

L₄. Четыре кратчайших расстояния Sn—Sn равны 3,03 Å, два следующих 3,18 Å и еще четыре соседа располагаются на расстояниях 3,76 Å, не очень отличающихся от самых коротких. Итак, координационное число Sn может быть представлено в виде 4+2+4.

Своеобразной ромбической (псевдотетрагональной) структурой отличается кристаллический галлий. Формально в нем можно выделить искаженные графитоподобные слои, однако в отличие от графита кратчайшие расстояния между атомами в слое (в среднем 2,6 Å) лишь немного меньше, чем между «слоями» (в среднем 2,75 Å). За счет соседних слоев КЧ становится равным 7, и структуру в общем нельзя рассматривать как слоистую. Постепенно исчезают ярко выраженные признаки слоистости или цепочечности в рядах, намечающих переход от типично ковалентных структур к полуметаллическим: P—Bi и S—Te (Po). В табл. 14 дана сводка кратчайших расстояний в структурах элементов Vб подгруппы.

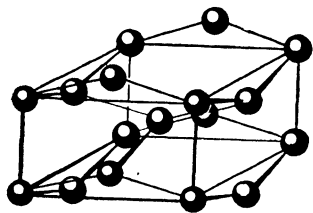


Рис. 26. Структура β -Sn (белого олова)

Таблица 14

Межатомные расстояния (Å) в слоистых структурах некоторых элементов Vб подгруппы

Кристалл	R_1 внутри слоя	R_2 между слоями	R_2/R_1
As	2,51	3,15	1,25
Sb	2,87	3,37	1,17
Bi	3,10	3,47	1,12

Можно видеть, что разница в расстояниях внутри слоя и между слоями постепенно уменьшается и в случае полуметаллического Bi составляет лишь 12%.

В ряду S—Te (Po) происходит переход от типично молекулярной структуры ромбической серы (молекула S₈ с расстоянием S—S внутри молекулы 2,11, а между ними 3,27 Å) до структуры полуметаллического полония, близкой к структурному типу ртути (КЧ=6), описанной выше как искажение плотнейшей кубической упаковки (см. рис. 24).

7. ОСТАТОЧНАЯ (ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

А. Дисперсионные силы

В 1878 г. Я. Ван-дер-Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами. Силы Ван-дер-Ваальса действуют также во всех кри-

сталлах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками. Такие элементы не могут образовать ковалентные связи из-за того, что переход к валентному состоянию требовал бы затраты слишком большой энергии¹.

Однако известно, что при низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок. В твердом состоянии они имеют кубическую гранцентрированную структуру (только изотопы гелия кристаллизуются также и в плотнейшей гексагональной структуре, и в кубической объемноцентрированной).

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

Электрическое поле мгновенного диполя индуцирует мгновенный диполь в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит взаимная ориентация двух диполей соседних атомов, как показано схематически на рис. 27. Такая ориентация всегда приводит к тому, что возникают слабые силы притяжения. В твердых телах с такими связями отсутствуют ограничения, накладываемые направленностью или требованием электронейтральности, и поэтому предпочтительной является по возможности наиболее плотная упаковка.

В отличие от кулоновских сил, которые убывают с расстоянием пропорционально $1/R^2$, дисперсионные силы спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален $1/R^6$. Силы отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, их потенциал можно аппроксимировать функцией $1/R^{12}$. Следовательно, потенциал некоторой частицы в поле других частиц можно выразить в следующем виде:

$$U_d = - \sum_i \frac{av_i}{R_i^n} + \sum_i \frac{bv_i}{R_i^p}, \quad (22)$$

¹ В 60-х годах были открыты соединения тяжелых инертных газов типа XeF₂, XeF₄, XeO₄, благодаря чему представления о валентности были расширены.

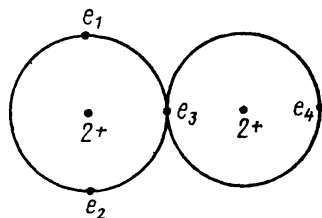


Рис. 27. Схема синхронизации движений электронов в двух соседних атомах гелия

где ν_i — координационное число данного атома по отношению к тому, который находится на расстоянии R_i от него. Если это расстояние выразить через кратчайшее R , то $R_i = k_i R$, где коэффициент k_i однозначно определяется номером координационной сферы и типом кристаллической структуры. Тогда предыдущее уравнение можно переписать в виде

$$U_d = -\frac{S_m a}{R^m} + \frac{S_p b}{R^p}, \quad (23)$$

где $S_t = \sum_i \frac{\nu_i}{k_i^t}$ ($t = m$ или p). Эти суммы обычно называются *решеточными*, или *структурными суммами*. В табл. 15 они приведены для некоторых кубических структур (A1 — кубическая гранецентрированная, A2 — объемноцентрированная, P — простая кубическая, A4 — алмазная, B1 — NaCl, B2 — CsCl, B3 — ZnS).

Таблица 15

Структурные суммы S_t

t	A1	A2	P	A4	B1	B2	B3
4	25,338	22,639	16,532	10,183			
5	16,968	14,758	10,377	6,289		12,253	
6	14,454	12,253	8,402	5,113	6,595	8,709	4,354
8	12,802	10,355	6,946	4,331	6,145	8,201	4,104
9	12,492	9,894					
10	12,311	9,564	6,426	4,092			
12	12,132	9,116	6,202	4,039			
15	12,040	8,683	6,069				

Примечание. Суммы в трех последних столбцах приведены для взаимодействия разных по знаку ионов.

Можно видеть, что с ростом t , т. е. степеней R в уравнении (23), решеточная сумма быстро приближается к значению, равному первому координационному числу (КЧ): 12 — для A1, 6 — для B1, 4 — для B3 и т. п. Отсюда следует, что для приближенной и быстрой оценки ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристалле можно воспользоваться значениями КЧ. Кажущееся противоречие для объемноцентрированной структуры A2, в которой первое КЧ равно 8, легко устраняется, если учесть, что на расстояниях всего на 15% дальше, чем первые соседи, находится еще шесть атомов (см. рис. 23, з). Поэтому эффективное КЧ в этой структуре можно принять равным 9, основываясь на данных табл. 15.

Остается теперь найти значение параметра a в уравнении (22) для дисперсионной энергии U_d (b можно исключить с помощью условия равновесия). Рассмотрим для простоты случай двух одинаковых атомов на расстоянии R друг от друга. Потенциальная энергия взаимодействия мгновенного диполя μ с атомом, имеющим

поляризуемость α , равна $\Phi_d = -\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$. Поляризуемость атома пропорциональна $v_{ат}$ (см. гл. II), $\alpha \approx 4,2r_0^3$, а дипольный момент $\mu = er_0$. Вспомним, кроме того, что $I \approx \frac{e^2}{2r_0}$ (гл. II). Подставляя эти оценки в выражение для Φ_d , получим приближенно

$$\Phi_d \approx -\frac{4r_0^3 \cdot r_0^2 e^2}{R^6} = -\frac{\alpha^2 I}{2R^6}; \quad a \approx -\frac{\alpha^2 I}{2}$$

Более точные квантовомеханические выкладки Лондона дали следующее выражение для одинаковых атомов:

$$\Phi_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6}; \quad a = -\frac{3\alpha^2 I}{4}, \quad (24)$$

а для взаимодействия между двумя частицами с поляризуемостями α_1 и α_2 и потенциалами ионизации I_1 и I_2 соответственно

$$a = -(3/2) I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2 / (I_1 + I_2). \quad (25)$$

Теперь ясна причина, по которой подобные силы называются дисперсионными: они определяются теми же факторами, которые обуславливают дисперсию поляризуемости и дисперсию показателя преломления. Очевидно также, что дисперсионные силы должны быть велики для молекул или атомов с большой поляризуемостью.

В табл. 16 приведены результаты расчетов энергии сцепления в тех молекулярных кристаллах, в которых атомы или молекулы

Таблица 16

Энергия сцепления молекулярных кристаллов (молекулы без постоянного дипольного момента), ккал/моль

Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$	Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$
He	0,07	—	N ₂	1,59	1,86
Ne	0,39	0,46	O ₂	1,46	2,06
Ar	1,77	1,87	Cl ₂	7,0	6,4
Kr	3,0	2,85	CH ₄	2,42	2,70
Xe	3,8	3,85	CO	1,82	2,09

не имеют постоянных диполей, т. е. связаны либо только дисперсионными, либо преимущественно дисперсионными силами. Лишь в кристалле CO между молекулами действуют еще очень слабые диполь-дипольные силы, которые более подробно, будут рассмотрены во второй части этого раздела.

Из табл. 16 видно, что дисперсионные взаимодействия слабы, их энергия не превышает нескольких килокалорий. Молекулярные кристаллы, типичные представители которых даны в этой таблице, легко превращаются в пар. Впрочем, таких кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только дисперсионными си-

лами, очень немного. Поэтому по отношению к этим силам более важно подчеркнуть, что они носят универсальный характер и присутствуют всегда, чаще всего в качестве второстепенного вклада.

Представим себе, например, ионный кристалл K^+Cl^- , в котором тем или иным путем погашены кулоновские силы притяжения и соответствующее им отталкивание. Такой кристалл тем не менее сам по себе еще не распадется на отдельные ионы. Он будет существовать как аналог твердого аргона, ибо K^+ и Cl^- имеют аргоноподобное строение и между ними продолжают действовать дисперсионные силы. По этой причине в энергии ионной решетки присутствует еще дополнительный ван-дер-ваальсов вклад, который можно оценить в принципе почти так же, как и для молекулярного кристалла. Поскольку взаимная координация разносортных ионов различна, то решеточные суммы следует вычислять отдельно для взаимодействий между одинаковыми и неодинаковыми ионами. Результаты подобных вычислений для структур типа NaCl, CsCl и ZnS приведены в табл. 17, где через S_t обозначены суммы для разных, а через S_t' — для одинаковых ионов.

Как следует из таблицы, S_t приближаются к значениям первых координационных чисел, особенно с ростом t : различные ионы кон-

Таблица 17

Решеточные суммы для некоторых структурных типов AX

Структурный тип	S_6	S_6'	S_8	S_8'
NaCl (B1)	6,595	1,807	6,146	0,800
CsCl (B2)	8,709	3,545	8,201	2,148
ZnS (B3)	4,354	0,762	4,104	0,253

тактируют друг с другом уже в первой координационной сфере. Однако, S_t' обычно гораздо меньше КЧ. Относительное увеличение S_t' для структуры типа CsCl объясняется сближением второй координационной сферы с первой (см. рис. 23, з). Как и следовало ожидать, сумма $S_t + S_t'$ для структуры типа NaCl совпадает с S_t простой кубической структуры, а для ZnS (сфалерит) — структуры алмазного типа (ср. с табл. 15).

Используя соотношения типа (23), можно рассчитать теперь, каков будет вклад ван-дер-ваальсовых сил в энергию ионной решетки. Из-за гораздо меньших межатомных расстояний в щелочных галогенидах, чем в кристаллах инертных газов с подобным же электронным строением, ван-дер-ваальсовы взаимодействия в первых значительно больше, чем во вторых (табл. 18)¹.

На этом основании можно было бы думать, что поправка за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий в значениях энергии решетки велика и достигает почти 10%, например для CsI. Однако

¹ Несмотря на то что первое координационное число в инертных газах (12) вдвое больше, чем в щелочных галогенидах (6).

это не совсем так. Дело в том, что при включении дисперсионного члена в уравнение энергии решетки эмпирическое значение параметра отталкивания n (или ρ) изменяется и компенсирует значительную часть добавки, оставляя от нее только около 20%. Поэтому к рассчитанной энергии решетки KCl (см. табл. 8) придется добавить не — 7,5, а только — 1,5 ккал. Если учесть еще и энер-

Таблица 18

Сравнение ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах инертных газов и изоэлектронных им щелочногалогидных кристаллов

Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$-U_D, \text{ ккал}$	Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$-U_D, \text{ ккал}$
Ne	3,150	0,46	NaF	2,317	4,8
Ar	3,755	1,89	KCl	3,147	7,5
Kr	4,045	2,74	RbBr	3,445	8,7
Xe	4,38	3,92	CsI	3,95	12,5

гию колебаний решетки при 0 К, равную $(9/8) mR\theta$ (m — число ионов в формуле, R — газовая постоянная, θ — характеристическая температура Дебая) и составляющую для KCl примерно 1,0 ккал, то поправка составит только около — 0,5 ккал. Это объясняет, почему гораздо более простое приближение, рассмотренное в разд. 1, оказывается тем не менее достаточно точным.

Б. Диполь-дипольные взаимодействия: ориентационные и индукционные силы

Рассмотренное выше взаимодействие между мгновенными диполями атомов всегда сопровождается химической связью. Однако нетрудно представить себе и ситуацию, когда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями. Например, молекула CO во многом подобна молекуле N_2 : они изоэлектронны (всего 14 электронов, из них 10 валентных), имеют тройную связь, близкие энергии диссоциации (256 и 228 ккал соответственно) и межатомные расстояния (1,13 и 1,09 Å), но в отличие от N_2 молекула CO имеет небольшой постоянный дипольный момент, составляющий $\mu = el = 0,1$ деб (10^{-18} эл. ст. ед.). Энергию взаимодействия между диполями $\mu_1 = el_1$ и $\mu_2 = el_2$, находящимися на расстоянии R , значительно превышающем размеры самих диполей ($R > l_1, l_2$), произвольно ориентированных друг по отношению к другу, можно найти по приближенной формуле, применив закон Кулона к четырем соответствующим зарядам:

$$\varphi_{оп} = - \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2), \quad (26)$$

где θ_1 и θ_2 — углы наклона полярных осей диполей к линии между ними. Максимальная энергия взаимодействия $+2\mu_1\mu_2/R^3$ дости-

гается, когда диполи расположены на одной прямой, а одноименные заряды обращены друг к другу ($\sin \theta_1 = \sin \theta_2 = 0$, $\cos \theta_1 = -\cos \theta_2 = 1$). Энергия становится минимальной, когда диполи расположены на одной прямой, но их разноименные заряды обращены друг к другу ($\sin \theta_1 = \sin \theta_2 = 0$, $\cos \theta_1 = \cos \theta_2 = -1$): $-2\mu_1\mu_2/R^3$.

Очевидно, в первом случае диполи будут отталкиваться друг от друга, а во втором — притягиваться. Это должно способствовать ориентации диполей в пространстве друг относительно друга. Поэтому силы, действующие между диполями, называются *ориентационными* (Кеезом, 1912). Если они больше по величине, чем энергия теплового движения, то полярные частицы в кристаллах будут ориентированы по отношению к другим полярным частицам и взаимная потенциальная энергия двух диполей, находящихся на расстоянии R друг от друга, равна

$$\Phi_{\text{ор}} = \frac{\mu_1\mu_2}{R^3} \cos \lambda \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}. \quad (27)$$

Здесь θ — угол между направлением R и осью первого диполя, λ — угол между направлением электрического поля, создаваемого первым диполем, и осью второго диполя. При повышении температуры, т. е. при $\varphi < kT$, они начинают вращаться сначала в определенных направлениях, пока, наконец, при достаточно высокой температуре это вращение внезапно не становится хаотичным. В этом случае средняя энергия взаимодействия двух произвольно ориентированных диполей, тепловое движение которых подчиняется бальцмановскому распределению, становится равной

$$\bar{\Phi}_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTR^6}, \quad (28)$$

где k — константа Больцмана.

Поскольку дипольный момент СО очень мал, ориентационный эффект, пропорциональный μ^4 , составляет только малую долю от дисперсионных сил и, поэтому сцепление в кристалле СО можно было с полным правом рассматривать как преимущественно дисперсионное (см. табл. 16).

Для кристаллов галогеноводородов HF, HCl, HBr и HI положение иное, поскольку дипольные моменты значительно больше: 1,91; 1,03; 0,78 и 0,38 деб соответственно. Рассмотрим более подробно случай кристалла HCl, который при температурах выше 100 К существует в плотнейшей кубической гранецентрированной структуре. Логично допустить, что в этой структуре все молекулы вращаются, и тогда энергию их взаимодействия друг с другом можно оценить по формуле (28), принимая во внимание, что расстояние между двенадцатью ближайшими соседями $3,78 \text{ \AA}$ ($R > d = 1,28 \text{ \AA}$, d — межатомное расстояние в молекуле):

$$U_{\text{ор}} = -N \frac{12}{2} \cdot \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kTR^6} = -4N\mu^4/kTR^6.$$

Для $T=100$ К находим $U_{ор}=1,4$ ккал. Следующие шесть соседей находятся на расстоянии $R\sqrt{2}$, и, следовательно, энергия взаимодействия с ними будет в $2(\sqrt{2})^6=16$ раз меньше. Окончательная величина (1,5 ккал) существенно меньше, чем теплота сублимации высокотемпературной формы кристалла HCl, равная 4,15 ккал.

Однако в этих расчетах мы не учли еще один эффект, который связан с появлением и взаимодействием индуцированных диполей. В 1920 г. П. Дебай показал, что диполь μ_1 может индуцировать в другой молекуле диполь с поляризуемостью α_2 . Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними, которое выражается следующим уравнением при усреднении энергии по всем направлениям диполей:

$$\Phi_{и} = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)/R^6. \quad (29)$$

Если молекулы одинаковы, то $\Phi_{и} = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6}$. Индукционное взаимодействие ближайших соседей в кристалле HCl с поляризуемостью молекул $\alpha=363$ А³ равно $-U_{и}=+12N\alpha\mu^2/R^6=0,3$ ккал. В сумме *ориентационные и индукционные* силы обеспечивают энергию взаимодействия 1,8 ккал, что все еще существенно меньше теплоты сублимации. Оставшаяся часть взаимодействия, по-видимому, приходится на дисперсионные силы. По формуле (22) найдем для дисперсионного взаимодействия ближайших соседей в кристалле HCl (принимая потенциал ионизации этой молекулы $I=12,6$ эВ) величину 2,6 ккал. Таким образом, только все виды ван-дер-ваальсового взаимодействия (дисперсионное, ориентационное и индукционное) в сумме $(-[U_{д}+U_{ор}+U_{и}])=2,6+1,5+0,3=4,4$) дают правильную оценку теплоты сублимации кристалла HCl при температуре плавления (4,15 ккал/моль).

Как уже говорилось выше, при 98,4 К в HCl происходит структурный переход, который может быть связан с прекращением вращения молекул. При этом кубическая гранецентрированная структура переходит в ромбическую, параметр c которой приблизительно на 15% больше, чем a (b имеет среднюю величину). Вообще говоря, для гранецентрированной плотнейшей упаковки возможен переход к двум сверхструктурам при упорядочении диполей и сохранении условия $a \approx b \approx c$: одна из них — тетрагональная, вторая — ромбическая (рис. 28). Очевидно, осуществляется второй вариант упорядочения диполей. Кроме того, расчеты показывают, что в первой сверхструктуре ближайшие цепочки диполей параллельны и это очень снижает стабильность структуры, она менее выгодна, чем исходная со случайной ориентацией (вращением) диполей. Во второй из них (ромбической) ближайшие цепочки диполей антипараллельны, что обеспечивает притяжение между ними и дополнительную стабилизацию. В результате того, что диполи вытянуты вдоль оси c , возникает растяжение структуры в этом направлении.

Если для кристалла HCl диполь-дипольные взаимодействия да-

ют почти половину всей энергии взаимодействия, то для НВг и НІ, дипольные моменты которых гораздо меньше, энергия этих взаимодействий составляет только несколько процентов от дисперсионной энергии. Тем не менее важно подчеркнуть, что структурная роль их остается существенной. Из-за того что эти силы не

являются центральными, а зависят от взаимной ориентации диполей, они приводят к фазовым переходам при понижении температуры и замедлении вращения молекул: ГЦК-структура НВг переходит в ромбическую при 100 К, а НІ — при 126 К.

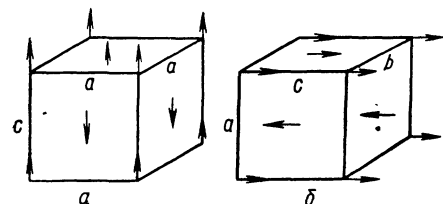


Рис. 28. Дипольные сверхструктуры для ГЦК-решетки:
а — тетрагональная; б — ромбическая

В случае кристалла НF, дипольный момент молекул которого, наоборот, значительно

больше, чем НСІ, положение совершенно иное. Диполь-дипольные взаимодействия в этом кристалле очень велики, однако расстояния между молекулами уже становятся сравнимыми по величине с длиной внутримолекулярной связи, и это приводит к качественно новому эффекту, который описывается понятием *водородной связи* (см. разд. 9).

3. АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

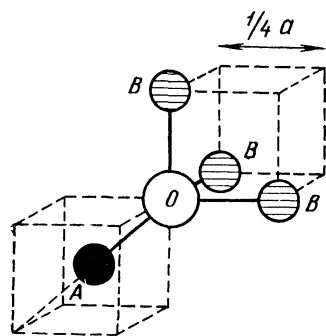


Рис. 29. Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре шпинели:
А — тетраэдрический, В — октаэдрический катионы

Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия играют значительную роль не только в молекулярных кристаллах. Они возникают всегда, когда в структуре существуют занятые атомами узлы с низкой локальной симметрией. Атом или ион, находящийся в такой позиции, будет подвергаться деформации, связанной с его поляризуемостью. Поскольку поляризуемость анионов гораздо больше, чем катионов (см. гл. II разд. 7), то в ионной модели часто ограничиваются рассмотрением только анионной поляризации. К примеру, в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ кислород O^{2-} находится в окружении трех ионов Al^{3+} и одного Mg^{2+} (рис. 29). Ясно, что внешняя электронная оболочка O^{2-} должна быть сдвинута в направлении от Mg к трем Al, что приводит к появлению диполя μ на месте иона O^{2-} . Этот диполь будет взаимодействовать с некоторым i -ионом, находящимся на расстоянии R_i от него, с энергией $z_i\mu/R_i^2$ (z — заряд иона). В кристаллической структуре с такими поляризованными анионами полная энергия анионной по-

ляризации суммируется по всем возможным парным ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиям. Расчеты показывают, что для нормальной структуры (см. ниже) кислородной шпинели энергия анионной поляризации составляет около 6% полной энергии решетки. Почти 2% — вклад поляризации кислорода в энергию решетки рутила TiO_2 (для фторидов ZnF_2 , MnF_2 со структурой типа рутила он составляет около 0,4%). Для корунда Al_2O_3 добавка к энергии решетки за счет анионной поляризации не больше 0,7%.

Однако доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными легко поляризующимися анионами (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). По этой причине они часто обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона в высшей степени асимметрично, что способствует его поляризации. Так, в структуре типа CdI_2 (рис. 30) каждый ион йода окружен шестью ионами йода в той же плоскости и тремя ионами йода в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются три иона кадмия в том же пакете. Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей, ориентированных перпендикулярно к плоскости слоя.

Громоздкое суммирование взаимодействий ион-диполь и диполь-диполь в таких структурах может быть заменено некоторой добавкой ΔA к постоянной Маделунга A (де Хаан, 1969). В табл. 19 приведены такие поправки к постоянным Маделунга слоистых структур типа CdI_2 (C6) и CdCl_2 (C19), зависящие от осевого отношения c/a . Можно видеть, что поправка ΔA составляет от 13 до 20% к величине A . Суммарная постоянная Маделунга для таких структур близка к среднему значению $5,2 \pm 0,1$. Любопытно отметить, что эта величина превышает 5,04 — значение константы Маделунга для такой типично ионной структуры, как структура типа флюорита CaF_2 . Это означает, что образование слоистых структур приводит к сильной электростатической стабилизации соединений с легко поляризующимися анионами. Обратим внимание также на то, что среди слоистых структур не встреча-

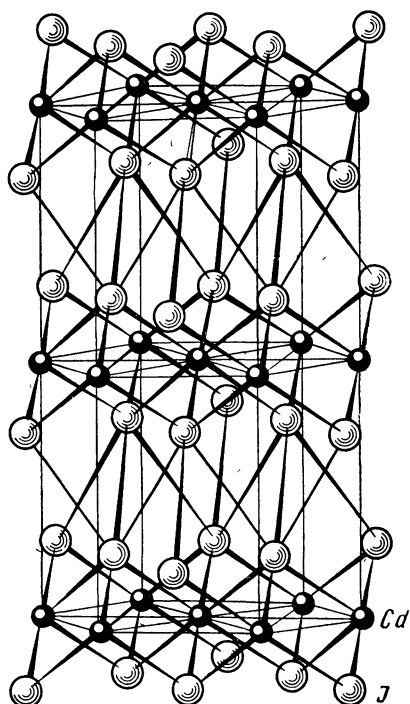


Рис. 30. Слоистая структура CdI_2

ются фториды из-за низкой поляризуемости иона F^- и, наоборот, очень часты гидроксиды благодаря тому, что близкий по размеру к F^- гидроксил-ион OH^- обладает постоянным диполем. Например, LiF кристаллизуется в структуре типа $NaCl$, а $LiOH$ — в слоистой тетрагональной структуре, MgF_2 — в структуре типа рутила, а брусит $Mg(OH)_2$ — в гексагональной слоистой структуре типа CdI_2 , AlF_3 — в структуре типа ReO_3 , $Al(OH)_3$ — в слоистой

Таблица 19

Постоянные Маделунга для слоистых структур типа С 19 и С 6

Кристалл	NI_2	NI_2	CdI_2	$Cd(OH)_2$	$Ca(OH)_2$
Структурный тип	С 19	С 19	С 6	С 6	С 6
c/a	1,683	1,665	1,616	1,344	1,366
A	4,431	4,335	4,388	4,636	4,644
ΔA	0,9	0,7	0,8	0,6	0,6
$A + \Delta A$	5,3	5,1	5,2	5,2	5,2

структуре гидраргиллита и т. п. Дополнительная стабилизация слоистых структур гидроксидов достигается за счет образования водородных связей $O-H \dots O$ (см. следующий раздел).

Важным видом химического взаимодействия является электростатическое притяжение некоторого заряда (например, иона) и молекулы с постоянным дипольным моментом. Подобные взаимодействия ответственны за гидратацию ионов в водном растворе и в конечном счете за растворимость ионных кристаллов. В кристаллогидратах также сохраняются фрагменты структуры, в которых преобладает притяжение типа ион-диполь: так, в эпсомите $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ вокруг иона Mg^{2+} располагаются по октаэдру шесть молекул воды, а седьмая не входит в его ближайшее окружение.

Энергию взаимодействия ион — диполь можно оценить по формуле

$$\varphi_{и-д} = -z\mu \cos \theta / R^2, \quad (30)$$

где θ — угол между осью диполя и направлением центр диполя — ион с расстоянием R между ними. Нетрудно видеть, что притяжение возникает при $\theta < 90^\circ$, а отталкивание — при $\theta > 90^\circ$, когда одноименные заряды иона и диполя оказываются обращенными друг к другу. Если диполь начинает хаотическое вращение при высоких температурах, то эта формула преобразуется и приобретает вид

$$\varphi_{и-д} = -z^2\mu^2 / 3NkTR^4. \quad (31)$$

Слабые взаимодействия сохраняются и между некоторым диполем и поляризуемой нейтральной частицей. Этот случай может встретиться, например, при химической адсорбции газа поверхностью кристалла. Если диполь фиксирован в пространстве, то энергию взаимодействия диполя μ и частицы с поляризуемостью α можно представить выражением

$$\varphi_{д-н} = -\mu^2\alpha(1 + 3 \cos^2 \theta)/2R^6, \quad (32)$$

а если диполь вращается, то

$$\varphi_{д-н} = -\mu^2\alpha/R^6. \quad (33)$$

Таким образом, взаимодействие диполя и нейтральной частицы всегда имеет характер притяжения независимо от ориентации диполя.

9. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атом водорода (дейтерия, трития) обладает двумя особыми свойствами. Его атомный радиус (0,25 Å) очень мал, и у него нет внутренних электронов. В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая сильного отталкивания.

Такое сближение действительно осуществляется, если партнером водорода является небольшой по размеру электроотрицательный атом (F, O, N, Cl). Действительно, молекулы HF полимеризуются в газовой фазе и соединяются в короткие (из 4—5 молекул) изогнутые цепочки, углы между звеньями которых равны приблизительно 144° ¹. Силы Ван-дер-Ваальса недостаточны для того, чтобы быть ответственными за полимеризацию таких легких молекул, как HF. Очевидно, какие-то другие, бóльшие по величине, силы должны удерживать молекулы друг возле друга.

В подобных случаях, когда атом водорода связывается с двумя другими атомами, возникает так называемая *водородная связь*. Она была обнаружена еще в 1912 г. в органических соединениях, но ее природа могла быть понята только с возникновением квантовой механики. Не вызывает сомнения, что водородная связь в значительной степени ионная, поскольку партнерами водорода являются самые электроотрицательные атомы, которые таким образом несут отрицательный заряд, а водород — положительный. Однако если бы водородная связь была чисто электростатической, то атом водорода должен был бы находиться точно посередине между теми двумя атомами, которые он связывает. Но это имеет место только в случае твердого HF, в котором связь более чем на 60% ионная, и в кристаллах с комплексным анионом HF₂⁻, таких как NaHF₂, NH₄HF₂ и т. п. В последнем кристалле, помимо водородных связей F—H—F, имеются и водородные связи N—H...F, в которых короткое плечо обозначено сплошной линией, а длинное — точками.

Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита (рис. 31). Каждый из них окружен по тетраэдру четырьмя другими атомами кислорода на расстоянии около 2,8 Å (рис. 31). В результате это-

¹ В кристаллическом HF угол FHF равен приблизительно 120° .

го структура льда очень рыхлая¹: в ней имеются крупные пустоты. Для сравнения можно указать на структуру твердого сероводорода H_2S , которая описывается плотнейшей кубической гранцентрированной упаковкой, где в результате вращения молекулы псевдосферические и каждая молекула окружена двенадцатью ближайшими соседями. В этом кристалле связи чисто ван-дер-ваальсовы, о чем свидетельствуют и очень низкая точка замерзания (почти на 100° ниже, чем для воды), и малая диэлектрическая постоянная (10 по сравнению с 81 для воды).

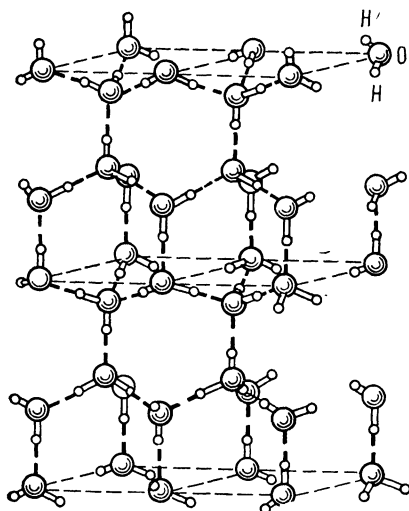


Рис. 31. Структура льда. Водородные связи показаны пунктиром

атому кислорода, который находится в состоянии гибридизации sp^3 (рис. 32). Две валентные орбитали используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализуются

направленный характер водородной связи в структуре льда становится понятным, если обратиться к схеме распределения электронной плотности в молекуле воды. Наблюдаемый угол $H-O-H$ в молекуле воды составляет $104,5^\circ$; он близок к тетраэдрическому углу, и поэтому молекулу воды можно представить в виде тетраэдра вокруг атома кислорода, который находится в состоянии гибридизации sp^3 (рис. 32). Две валентные орбитали используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализуются две неподеленные L -пары электронов. Такая схема связывания в молекуле воды используется для объяснения ее дипольного момента (1,84 деб), который векторно складывается из четырех диполей — двух на связях $O-H$ и двух на линиях ядро кислорода — L -пара. Тетраэдрическая конфигурация молекулы воды приводит к связям, направленным по тетраэдру к ближайшим соседям, подобно тому как тетраэдрическая sp^3 -гибри-

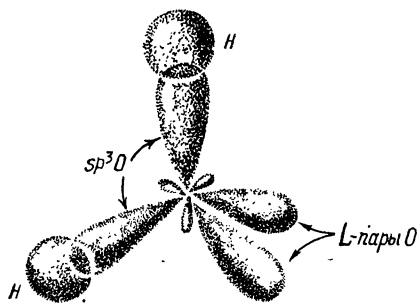


Рис. 32. sp^3 -гибридизация кислорода в молекуле воды

дизация атома углерода объясняет строение алмаза.

Следовательно, каждая водородная связь в структуре льда использует одну из неподеленных пар двух связанных ею атомов кислорода. Это ведет, в свою очередь, к делокализации электронов в водородной связи, что сближает ее с ковалентной связью.

¹ Как известно, плотность льда меньше плотности воды.

Расчеты показывают, что энергия делокализации приблизительно равна энергии электростатического взаимодействия. Типичные значения энергии водородной связи приводятся ниже (ккал/моль) O—H...O 3—7; C—H...O 3; O—H...N 4—7; N—H...O 3—4; N—H...N 3—5; N—H...F ~5; C—H...N 3—5; F—H...F 6—8. Можно видеть, что большинство этих энергий лежит в интервале 2—8 ккал/моль, что составляет около 1/10 от средней энергии электростатической или ковалентной связи (ср. с таблицами 8, 11, 12). Значительный диапазон, в котором находятся энергии водородных связей, объясняется их зависимостью от индивидуальных структурных характеристик, в первую очередь от длины связи и ее короткого и длинного плечей. Существует также зависимость между последними; для случая водородной связи O—H...O она приводится на рис. 33. Видно, что расстояние O—H увеличивается при уменьшении расстояния O...O. На коротком расстоянии O...O около 2,4 Å протон оказывается практически в центре связи. При этом связь сильно отличается от нормальной O—H-связи, длина которой составляет 0,98 Å.

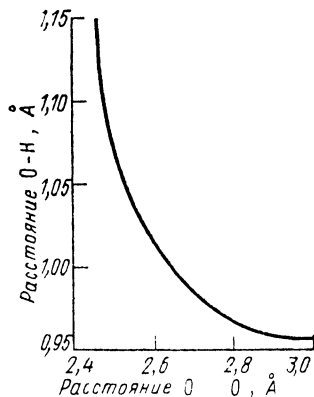


Рис. 33. Расстояние O—H как функция расстояния O...O

Частота колебаний O—H (ν , см⁻¹) зависит от длины плеча O—H следующим образом:

$$0,519 \cdot 10^{-4} \Delta \nu = 0,978 - r(\text{O—H}),$$

а энергия водородной связи пропорциональна относительному смещению частоты колебаний

$$\Delta E (\text{ккал}) = -0,6 \cdot 10^2 \Delta \nu / \nu.$$

Как и предполагал Л. Полинг еще в 30-х годах, благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере.

10. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

Большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, рассмотренное в предыдущих разделах, является отчасти результатом недостаточно глубокой разработки этой области знания. На самом деле природа химической связи едина — это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек.

В этой связи следует указать на те функции потенциальной энергии химической связи, которые носят обобщенный характер.

Среди них наиболее важны:
 обобщенная функция Ми

$$U = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^p} \quad (p > m) \quad (34)$$

и обобщенный потенциал Морзе

$$U = -a \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + b \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right) \quad (\rho > \sigma). \quad (35)$$

Возможна и комбинация между собой этих основных функций.
 Например:

$$U = -\frac{a}{R^m} + b \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right). \quad (36)$$

Если в (34) $m=1$, $p=5-12$, то получается уравнение Борна—Ланде (8), при $m=6$, $p=12$ — уравнение Леннард—Джонса. Если положить $m=1$ в уравнении (36), то будем иметь уравнение Борна—Майера (8).

Условие $m < p$ или $\rho > \sigma$ обозначает, что второй член в этих уравнениях, выражающий потенциал отталкивания, изменяется с расстоянием быстрее, чем первый, описывающий притяжение. Поэтому на коротких расстояниях преобладает отталкивание, на больших — притяжение. Общий вид потенциальной функции связи

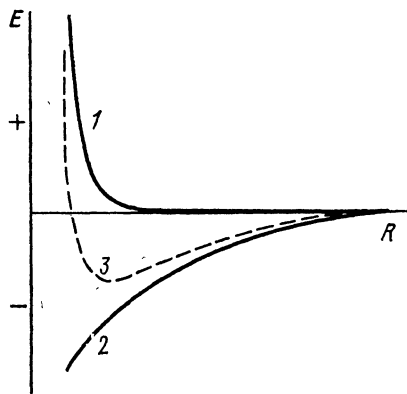


Рис. 34. Общий вид функции потенциальной энергии в зависимости от межъядерного расстояния:
 1 — отталкивание, 2 — притяжение,
 3 — результирующая кривая

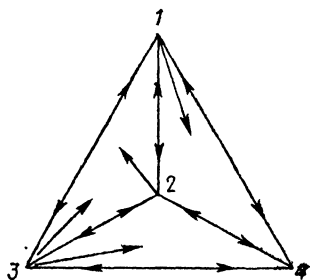


Рис. 35. Тетраэдр, образованный четырьмя крайними типами химической связи:
 1 — ионной, 2 — ковалентной,
 3 — металлической, 4 — остаточной. Стрелками обозначены взаимные переходы

изображен на рис. 34. Качественно он в одинаковой степени может быть отнесен к любому виду химической связи.

Итак, один из наиболее существенных выводов — отсутствие принципиальных различий между отдельными видами связи и

возможность непрерывного перехода между всеми предельными случаями: ионной, ковалентной, металлической и остаточной (ван-дер-ваальсовой) связями.

Существуют наглядные способы изображения таких взаимных переходов. Они могут быть представлены в виде тетраэдра (рис. 35), в вершинах которого помещены крайние представители, по ребрам — переходы между двумя типами, а на гранях и внутри объема тетраэдра — сложные смешанные типы связи, о которых еще будет упоминаться в дальнейшем.

На схеме, приведенной ниже, можно показать и положение отдельных видов химической связи в бинарных соединениях типа АВ, в которых А и В — элементы из любой группы Периодической системы:

	А	В	I	II	III	IV	V	VI	VII
I	Металлы						Ионные кристаллы		
II					Полуметаллы				
III					Ковалентные кристаллы				
IV									
V									
VI	Ионные кристаллы						Молекулярные кристаллы		
VII									

Имея дело с более сложными, чем бинарные, соединениями, обычно приходится сталкиваться с комбинацией отдельных типов связи в одном и том же кристалле. Например, в минерале апофиллите $KCa[Si_4O_{10}]_2F \cdot 8H_2O$ восемь молекул воды координируют ион K^+ , взаимодействуя с ним по типу ион-диполь, высокоионные связи смешанного типа присутствуют в ближайшем окружении Са, которое составляют $2H_2O$, $4O^{2-}$ и $1F^-$. С другой стороны, слоистый кремнекислородный радикал из четырехчленных колец $[Si_4O_{10}]^{4-}$ характеризуется существенно ковалентными связями $Si-O$ (см. гл. IV). Между радикалом и молекулами воды в катионном окружении действуют сильные водородные связи.

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

ЛИТЕРАТУРА

- Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 20—66.
 Коулсон Ч. Валентность. — М., 1965. — 426 с.
 Бокй Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 161—218.
 Зоркий П. М. Архитектура кристаллов. — М., 1968. — 175 с.
 Файф У. Введение в геохимию твердого тела. — М., 1967. — 230 с.

АТОМ В КРИСТАЛЛЕ

Задолго до того, как свойства многоэлектронных атомов были достаточно точно рассчитаны методами квантовой механики (см. гл. II), сведения об их строении были получены путем экспериментального изучения химических соединений, в том числе кристаллических. Однако полного совпадения свойств свободных атомов и атомов в кристалле не произошло, да его и нельзя требовать. Рассмотрим причины, по которым возникает такое закономерное различие, а также свойства атомов, которые обнаруживаются при исследовании кристалла.

1. ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

А. Атомные радиусы

После открытия М. Лауэ (1912) в течение последующих лет были подвергнуты рентгеноструктурному анализу десятки кристаллов, в основном минералов и металлов. Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В. Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле. Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние. Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S—S в пирите FeS_2 ($r_s = 2,05/2 = 1,02 \text{ \AA}$). Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS , O из ZnO и т. п.). Всего Брэгг определил таким путем размеры около 40 атомов, что дало основание для ряда сопоставлений. Так, оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов ($r_F = 0,67$; $r_O = 0,65$; $r_{Cl} = 1,05$; $r_S = 1,02 \text{ \AA}$) значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов ($r_{Na} = 1,77$; $r_{Mg} = 1,42$; $r_{Sr} = 1,95 \text{ \AA}$ и т. д.). Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Косселя, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее. Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра +9. Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.

К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает принципу максимального перекрывания электрон-

ных плотностей валентных оболочек Слейтера — Полинга. Значит, можно ожидать, что *атомные радиусы* должны быть близки к орбитальным радиусам атомов, которые как раз и измеряют расстояние от ядра до максимума электронной плотности валентной оболочки. Действительно, брэгговский радиус атома Na 1,77 Å близок к его орбитальному радиусу (1,71 Å), радиус Al 1,35 Å почти равен орбитальному (1,31 Å), радиус S немного больше орбитального (1,02 и 0,81 Å соответственно). Используя результаты теоретических вычислений r_0 , которые были закончены к 1964 г., а также межатомные расстояния, измеренные для 1200 кристаллов самых различных типов, Слейтер построил свою систему атомных радиусов (табл. 20). Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å).

По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены

Таблица 20

Полуэмпирические атомные радиусы Слейтера

№	Элемент	$r_a, \text{Å}$	№	Элемент	$r_a, \text{Å}$	№	Элемент	$r_a, \text{Å}$
1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	H	0,25	33	As	1,15	64	Gd	1,80
3	Li	1,45	34	Se	1,15	65	Tb	1,75
4	Be	1,05	35	Br	1,15	66	Dy	1,75
5	B	0,85	37	Rb	2,35	67	Ho	1,75
6	C	0,70	38	Sr	2,00	68	Er	1,75
7	N	0,65	39	Y	1,80	69	Tu	1,75
8	O	0,60	40	Zr	1,55	70	Yb	1,75
9	F	0,50	41	Nb	1,45	71	Lu	1,75
11	Na	1,80	42	Mo	1,45	72	Hf	1,55
12	Mg	1,50	43	Tc	1,35	73	Ta	1,45
13	Al	1,25	44	Ru	1,30	74	W	1,35
14	Si	1,10	45	Rh	1,35	75	Re	1,35
15	P	1,00	46	Pd	1,40	76	Os	1,30
16	S	1,00	47	Ag	1,60	77	Ir	1,35
17	Cl	1,00	48	Cd	1,55	78	Pt	1,35
19	K	2,20	49	In	1,55	79	Au	1,35
20	Ca	1,80	50	Sn	1,45	80	Hg	1,50
1	Sc	1,60	51	Sb	1,45	81	Tl	1,90
2	Ti	1,40	52	Te	1,40	82	Pb	1,80
3	V	1,35	53	I	1,40	83	Bi	1,60
24	Cr	1,40	55	Cs	2,60	84	Po	1,90
25	Mn	1,40	56	Ba	2,15	88	Ra	2,15
26	Fe	1,40	57	La	1,95	89	As	1,95
27	Co	1,35	58	Ce	1,85	90	Th	1,80
28	Ni	1,35	59	Pr	1,85	91	Pa	1,80
29	Cu	1,35	60	Nd	1,85	92	U	1,75
30	Zn	1,35	61	Pm	1,85	93	Np	1,75
31	Ga	1,30	62	Sm	1,85	94	Pu	1,75
32	Ge	1,25	63	Eu	1,85	95	Am	1,75

друг с другом ковалентной или металлической связью. Этот факт иллюстрируется рис. 36, на котором видно, что в металлическом

лития соседние атомы находятся на таком расстоянии, которое приблизительно равно удвоенному значению r_0 .

Однако, как подчеркнул Слейтер, общая природа химической связи допускает использование той же системы и для кристаллов с любым типом химической связи. На рис. 37 изображено наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, находящихся друг от друга на расстоянии длины связи в ионном кристалле LiF (1,99 Å при 0 К). Можно видеть, что валентные орбитали атомов ($2s$ Li и $2p$ F) накладываются своими максимумами: сумма орбитальных радиусов (1,98 Å) и сумма атомных радиусов Слейтера (1,95 Å) почти точно соответствуют наблюдаемому межатомному расстоянию.

Среднее отклонение межатомных расстояний, рассчитанных с использованием радиусов из табл. 20, от экспериментальных, составляет для кристаллов самого различного типа $\pm 0,12$ Å. Значит, точность этой системы не очень высока и принцип аддитивности радиусов имеет свои естественные ограничения. Можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее. Так были построены системы ковалентных (Хаггинс, 1926; Гольдшmidt, 1927–1929), тетраэдрических радиусов для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз – сфалерит – халькопирит (Полинг, Хаггинс, 1934) и другие системы. Многие из них имеют сейчас только историческое значение, и мы не будем останавливаться на их выводе подробно. Покажем только на одном — двух примерах, что должно суще-

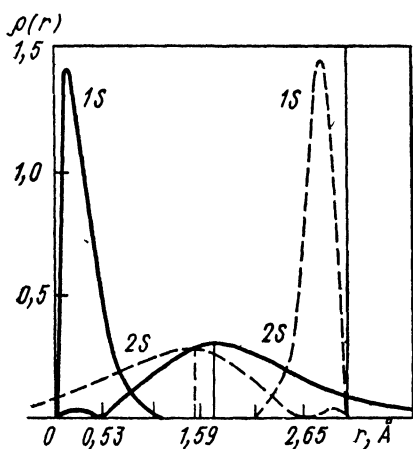


Рис. 36. Наложение радиальных электронных плотностей двух атомов лития на расстоянии друг от друга, равно межатомному расстоянию в кристалле металлического лития

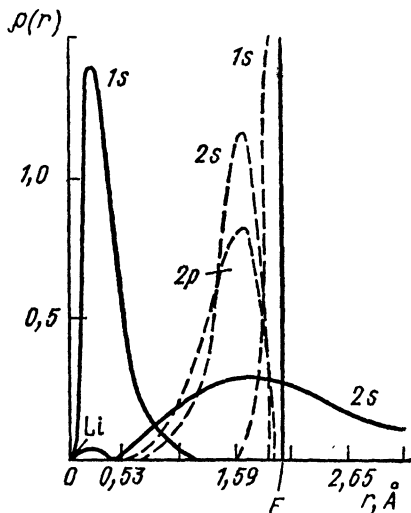


Рис. 37. Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, находящихся на расстоянии друг от друга, равно кратчайшему межатомному расстоянию в кристалле LiF

ствовать небольшое различие между *ковалентными* и *металлическими радиусами*. Так, для Sn находим ковалентный радиус как половину межатомного расстояния Sn—Sn в сером олове α -Sn: $r_k = 2,80/2 = 1,40$ Å. Таков же тетраэдрический радиус Sn, так как серое олово имеет структуру алмаза. Однако металлический радиус Sn следует определить как половину кратчайшего межатомного расстояния в белом олове β -Sn: $r_m = 3,03/2 = 1,51$ Å. В табл. 20 в качестве атомного радиуса r_a олова фигурирует промежуточное значение 1,45 Å.

Для меди нетрудно найти значение металлического радиуса из межатомного расстояния в металле: $r_m = 2,56/2 = 1,28$ Å. Тетраэдрический ковалентный радиус меди можно определить из межатомных расстояний в кристаллах со структурой типа сфалерита CuCl, CuBr, CuI; он оказывается равным 1,35 Å. Это значение приводится в системе r_a Слейтера (см. табл. 20). Для Zn r_m и r_k гораздо ближе: 1,33 и 1,31 Å ($r_a = 1,35$ Å).

Следует также помнить о влиянии кратности связи на ковалентные радиусы:

Радиус (Å)	B	C	N	O	Si	P	S
в простой связи	0,88	0,772	0,70	0,66	1,17	1,10	1,04
в двойной связи	0,76	0,665	0,60	0,55	1,07	1,00	0,94
в тройной связи	0,68	0,602	0,55	0,50	1,00	0,93	0,87

Зависимость ковалентного радиуса атома r_k от степени двое-связности k может быть представлена полуэмпирическим уравнением Полинга:

$$r = r_1 - (r_1 - r_2) \frac{3k}{2k + 1},$$

где r_1 — ковалентный радиус для простой (ординарной связи), r_2 — для двойной. Это уравнение действует в тех случаях, когда связь частично двойная. Например, как уже отмечалось, кратность связи C—C в графите составляет 4/3, т. е. $k = 1/3$. Из приведенного уравнения с помощью значений r_1 и r_2 для C получаем $r = 0,708$ Å. Экспериментальное значение радиуса углерода в графите 0,71 Å.

Б. Ионные радиусы

Вернемся снова к рис. 37 и обратим внимание, что валентный $2s$ -электрон Li расположен на столь диффузной орбитали (см. рис. 36), что при наложении электронных плотностей Li и F, отстоящих на длину связи, он оказывается целиком в области валентной оболочки последнего. Другими словами, этот электрон неизбежно подвергается гораздо большему воздействию (возмущению) со стороны атома F, чем остова собственного атома Li. Это возмущение перестраивает $2s$ -орбиталь Li таким образом, что она становится больше похожей на $2p$ -орбиталь F, чем на исходную. Правильно будет сказать, что она центрируется в кристалле скорее вокруг ядра атома F, чем атома Li, т. е. принадлежит в большей степени первому, чем второму. Это и есть не что иное,

как перенос электрона от катиона к аниону или образование ионов Li^+ и F^- .

Кроме того, заметим, что на рис. 37 появляется некоторый минимум электронной плотности по линии связи $\text{Li}^+ - \text{F}^-$, который естественно рассматривать как границу между ионами или место их соприкосновения. Если принять эту точку зрения, то окажется что ион Li^+ значительно (примерно вдвое) меньше по размеру, чем ион F^- .

Итак, распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и попытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума (см. разд. 4).

Обычным результатом рентгеноструктурного анализа являются координаты атомов в кристалле, т. е. данные о межатомных расстояниях, которые следует затем каким-то способом разделить на доли отдельных ионов. Из этих экспериментальных данных можно получить лишь сведения о различии размеров атомов или ионов и о степени их постоянства в пределах некоторой группы соединений. Исключение составляют гомоатомные соединения, т. е. кристаллы простых веществ, для которых задача определения атомного радиуса решается просто (см. предыдущий раздел).

Ясно, что польза концепции радиусов зависит от того, насколько широко может быть применен принцип аддитивности радиусов, т. е. можно ли радиусы ионов, определенные для одного вещества (или группы веществ), переносить на другие вещества (или группы веществ). Давно было замечено, что размерам ионов в кристаллах можно приписать постоянные эффективные радиусы лишь в первом приближении. Этот вывод следует из сопоставления межатомных расстояний в таких парах простых бинарных кристаллов, в которых либо анион не меняется ($\text{AB} - \text{CB}$), откуда можно найти разность радиусов катионов A и C , либо катион общий ($\text{AB} - \text{AD}$), откуда можно получить разность радиусов анионов B и D . Если ограничиться для примера группой щелочных галогенидов (исключая соли лития), то нетрудно найти, что различие радиусов K и Na составляет 0,30—0,33 Å, а радиусов F и Cl — 0,45—0,50 Å. Подобным образом в группе оксидов и халькогенидов щелочноземельных металлов со структурой типа NaCl разность радиусов Ca и Mg изменяется в пределах 0,23—0,30 Å, а радиусов O и S колеблется от 0,37 до 0,50 Å. Из этих примеров очевидно, что едва ли есть смысл определять значение радиуса иона с точностью больше, чем 0,05 Å, или требовать от системы радиусов предсказания на основе принципа аддитивности межатомных расстояний в среднем со значительно лучшей точностью. Другой вывод из тех же наблюдений заключается в том, что, располагая только суммой экспериментальных данных по меж-

атомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов — *ионные радиусы*. Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х годах, когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.

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

Однако критерий Ланде не был вначале применен столь широко, поскольку через некоторое время появились более обоснованные вычисления ионных радиусов. В 1926 г. В. М. Гольдшмидт использовал для этих целей данные финского ученого А. Вазашерны (1923), который разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям рефракции ионов. Последние он нашел из допущения, что протон, лишенный электронной оболочки, не дает вклад в рефракцию водного раствора, следовательно, ее можно отнести целиком за счет аниона. Так, Вазашерна установил, что радиус O^{2-} равен 1,32 \AA , а радиус F^{-} 1,33 \AA . Для В. М. Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести полную систему ионных радиусов, которая в последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась (В. Захарисен, 1931; Е. Кордес, 1940; Л. Аренс, 1952; Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, 1954; и др.). Наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Пруитта (1970) (табл. 21).

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него Л. Полинг (1927) дал другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как $Na^{+}F^{-}$, $K^{+}Cl^{-}$, $Rb^{+}Br^{-}$, $Cs^{+}I^{-}$, состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональными эффективным зарядам ядра, действующим на внешние элект-

Эф фективные ионные радиусы

Ион	КЧ	$r_{и}$	Ион	КЧ	$I_{и}$	Ион	КЧ	$r_{и}$
1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ac ³⁺	6	1,12	Br ³⁺	4, кв	0,59	Cr ⁵⁺	4	0,35
Ag ⁺	2	0,67	Br ⁵⁺	3	0,21		6	0,49
	4	1,00	Br ⁷⁺	4	0,25		8	0,57
	4, кв	1,02		6	0,39	Cr ⁶⁺	4	0,26
	5	1,09	C ⁴⁺	4	0,15		6	0,32
	6	1,15		6	0,16	Cs ¹⁺	6	1,67
	7	1,22	Ca ²⁺	6	1,00		8	1,74
	8	1,28		7	1,06		9	1,78
Ag ²⁺	4, кв	0,79		8	1,12		10	1,81
	6	0,94		9	1,18		11	1,85
Ag ³⁺	4, кв	0,67		10	1,23		12	1,88
	6	0,75		12	1,34	Cu ¹⁺	2	0,46
Al ³⁺	4	0,39	Cd ²⁺	4	0,78		4	0,60
	5	0,48		5	0,87		6	0,77
	6	0,53		6	0,95	Cu ²⁺	4, кв	0,57
Am ²⁺	7	1,21		7	1,03		4	0,57
	8	1,26		8	1,10		5	0,65
	9	1,31		12	1,31		6	0,73
Am ³⁺	6	0,98	Ce ³⁺	6	1,01	Cu ³⁺	6	0,54(нс)
	8	1,09		7	1,07	Dy ²⁺	6	1,07
Am ⁴⁺	6	0,85		8	1,14		7	1,13
	8	0,95		9	1,20		8	1,19
As ³⁺	6	0,58		10	1,25	Dy ³⁺	6	0,91
As ⁵⁺	4	0,33		12	1,34		7	0,97
	6	0,56	Ce ⁴⁺	6	0,87		8	1,03
As ³⁻	—	1,91		8	0,97		9	1,08
At ⁷⁺	6	0,62		10	1,07	Er ³⁺	6	0,89
Au ⁺	6	1,37		12	1,14		7	0,95
Au ³⁺	4, кв	0,68	Cf ³⁺	6	0,95		8	1,00
	6	0,85	Cf ⁴⁺	6	0,82		9	1,06
Au ⁵⁺	6	0,57		8	0,92	Eu ²⁺	6	1,17
B ³⁺	3	0,01	Cl ¹⁻	6	1,81		7	1,20
	4	0,11	Cl ⁵⁺	3	0,12		8	1,25
	6	0,27	Cl ⁷⁺	4	0,08		9	1,30
Ba ²⁺	6	1,35		6	0,27		10	1,35
	7	1,38	Cm ³⁺	6	0,97	Eu ³⁺	6	0,95
	8	1,42	Cm ⁴⁺	6	0,85		7	1,01
	9	1,47		8	0,95		8	1,07
	10	1,52	Co ²⁺	4	0,58(вс)		9	1,12
	11	1,57		5	0,67	F ¹⁻	2	1,29
	12	1,61		6	0,65(нс)		3	1,30
Be ²⁺	3	0,16		6	0,75(вс)		4	1,31
	4	0,27		8	0,90		6	1,33
	6	0,45	Co ³⁺	6	0,55(нс)	F ⁷⁺	6	0,08
Bj ³⁺	5	0,96		6	0,61(вс)	Fe ²⁺	4	0,63(вс)
	6	1,03	Co ⁴⁺	4	0,40		4, кв	0,64
	8	1,17		6	0,53(вс)		6	0,61(нс)
Bi ⁵⁺	6	0,76	Cr ²⁺	6	0,73(нс)		6	0,78(вс)
Bk ³⁺	6	0,96		6	0,80(вс)		8	0,92(вс)
Bk ⁴⁺	6	0,83	Cr ³⁺	6	0,62	Fe ³⁺	4	0,49(вс)
	8	0,93	Cr ⁴⁺	4	0,41		5	0,58
Br ¹⁻	6	1,96		6	0,55		6	0,55(нс)
	6	0,65(нс)		6	0,76		5	0,63

1	2	3	1	2	3	1	2	3
	8	0,78(BC)		8	0,92			
Fe ⁴⁺	6	0,59	Lu ³⁺	6	0,86	Ni ³⁺	6	0,69
Fe ⁶⁺	4	0,25		8	0,98		6	0,56(НС)
Fr ¹⁺	6	1,80		9	1,03	Ni ⁴⁺	6	0,60(НС)
Ga ³⁺	4	0,47	Mg ²⁺	4	0,57	No ²⁺	6	0,48(НС)
						Np ²⁺	6	1,10
	5	0,55		5	0,66	Np ³⁺	6	1,01
	6	0,62		6	0,72	Np ⁴⁺	6	0,87
Gd ⁸⁺	6	0,94		8	0,89		8	0,98
	7	1,00	Mn ²⁺	4	0,66(BC)	Np ⁵⁺	6	0,75
	8	1,05		5	0,75(BC)	Np ⁶⁺	6	0,72
	9	1,11		6	0,67(НС)	Np ⁷⁺	6	0,71
Ge ²⁺	6	0,73			0,83(BC)	O ²⁻	2	1,35
Ge ⁴⁺	4	0,39		7	0,90(BC)		3	1,36
	6	0,53		8	0,96		4	1,38
H ¹⁺	1	0,10	Mn ³⁺	5	0,58		6	1,40
H ¹⁻		1,36		6	0,58(НС)		8	1,42
Hf ⁴⁺	4	0,58			0,65(BC)	OH ¹⁻	2	1,32
	6	0,71	Mn ⁴⁺	4	0,39		3	1,34
	7	0,76		6	0,53		4	1,35
	8	0,83	Mn ⁵⁺	4	0,33		6	1,37
Hg ¹⁺	3	0,97	Mn ⁶⁺	4	0,26	Os ¹⁺	6	0,63
	6	1,19	Mn ⁷⁺	4	0,25	Os ⁵⁺	6	0,58
Hg ²⁺	2	0,69		6	0,46	Os ⁹⁺	5	0,49
	4	0,96	Mo ³⁺	6	0,69		6	0,55
	6	1,02	Mo ⁴⁺	6	0,65	Os ⁷⁺	6	0,53
	8	1,14	Mo ⁵⁺	4	0,46	Os ⁸⁺	4	0,39
Ho ³⁺	6	0,90		6	0,61	P ³⁻		1,86
	8	1,02	Mo ⁶⁺	4	0,41	P ³⁺	6	0,45
	9	1,07		5	0,50	P ⁵⁺	4	0,17
	10	1,12		6	0,59		5	0,29
I ¹⁻	6	2,20		7	0,73		6	0,38
I ⁵⁺	3	0,44	N ³⁻	4	1,48	Pa ³⁺	6	1,04
	6	0,95	N ³⁺	6	0,16	Pa ⁴⁺	6	0,90
I ⁷⁺	4	0,42	N ⁵⁺	6	0,13		8	1,01
	6	0,53	Na ¹⁺	4	0,99	Pa ⁵⁺	6	0,78
In ³⁺	4	0,62		5	1,00		8	0,91
	6	0,80		6	1,02		9	0,95
	8	0,92		7	1,12	Pb ²⁺	4, пир	0,98
Ir ³⁺	6	0,68		8	1,18		6	1,19
Ir ⁴⁺	6	0,63		9	1,24		7	1,23
Ir ⁵⁺	6	0,57		12	1,39		8	1,29
K ¹⁺	4	1,37	Nb ²⁺	6	0,71		9	1,35
	6	1,38	Nb ³⁺	6	0,72		10	1,40
	7	1,46	Nb ⁴⁺	6	0,68		11	1,45
	8	1,51		8	0,79		12	1,49
	9	1,55	Nb ⁵⁺	4	0,48	Pb ⁴⁺	4	0,65
	10	1,59		6	0,64		5	0,73
	12	1,64		7	0,69		6	0,78
La ³⁺	6	1,03		8	0,74		8	0,94
	7	1,10	Nd ²⁺	8	1,29	Pd ¹⁺	2	0,59
	8	1,16		9	1,35	Pd ²⁺	4, кв	0,64
	9	1,22	Nd ³⁺	6	0,98		6	0,86
	10	1,27		8	1,11	Pd ³⁺	6	0,74
	12	1,36		9	1,16	Pd ⁴⁺	6	0,62
				12	1,27	Pm ³⁺	6	0,97
La ¹⁺	6	0,90	Ni ²⁺	4	0,55		8	1,09
Li ¹⁺	4	0,59		4, кв	0,49		9	1,14

1	2	3	1	2	3	1	2	3
Po ⁴⁺	6	0,94	Sm ²⁺	7	1,22		6	0,89
	8	1,08		8	1,27		8	0,98
Po ⁶⁺	6	0,67		9	1,32	Tm ²⁺	6	1,03
Pr ³⁺	6	0,99	Sm ³⁺	6	0,96		7	1,09
	8	1,13		7	1,02	Tm ³⁺	6	0,88
	9	1,18		8	1,08		8	0,99
Pr ⁴⁺	6	0,85		9	1,13		9	1,05
	8	0,96		12	1,24	Tu ³⁺	6	0,88
Pt ²⁺	4 кв	0,60	Sn ²⁺	8	1,22		8	0,99
	6	0,80	Sn ⁴⁺	4	0,55	U ³⁺	6	1,03
Pt ⁴⁺	6	0,63		5	0,62	U ⁴⁺	6	0,89
Pt ⁵⁺	6	0,57		6	0,69		7	0,96
Pu ³⁺	6	1,00		7	0,75		8	1,00
Pu ⁴⁺	6	0,86		8	0,81		9	1,05
	8	0,96		8	1,18		12	1,17
Pu ⁵⁺	6	0,74	Sr ²⁺	6	1,21	U ⁵⁺	6	0,76
Pu ⁶⁺	6	0,71		7	1,26		7	0,84
Ra ²⁺	8	1,48		8	1,26	U ⁶⁺	2	0,45
	12	1,70		9	1,31		4	0,52
Rb ¹⁺	6	1,52		10	1,36		6	0,73
	7	1,56		12	1,44		6	0,81
	8	1,61	Ta ³⁺	6	0,72		7	0,86
	9	1,63	Ta ⁴⁺	6	0,68	V ²⁺	6	0,79
	10	1,66	Ta ⁵⁺	6	0,64	V ³⁺	6	0,64
	11	1,69		7	0,69	V ⁴⁺	5	0,53
	12	1,72		8	0,74		6	0,58
	14	1,83	Tb ³⁺	6	0,92		8	0,72
Re ⁴⁺	6	0,63		7	0,98	V ⁵⁺	4	0,36
Re ⁵⁺	6	0,58		8	1,04		5	0,46
Re ⁶⁺	6	0,55		9	1,10		6	0,54
Re ⁷⁺	4	0,38	Tb ⁴⁺	6	0,76	W ⁴⁺	6	0,66
	6	0,53		8	0,88	W ⁵⁺	6	0,62
Rh ³⁺	6	0,67	Tc ⁴⁺	6	0,65	W ⁶⁺	4	0,44
Rh ⁴⁺	6	0,60	Tc ⁵⁺	6	0,60		5	0,51
Rh ⁵⁺	6	0,55	Tc ⁷⁺	4	0,37		6	0,60
Ru ³⁺	6	0,68		6	0,56	Xe ⁸⁺	4	0,40
Ru ⁴⁺	6	0,62	Te ²⁻	6	2,21		6	0,48
Ru ⁵⁺	6	0,57	Te ⁴⁺	3	0,52	Y ³⁺	6	0,90
Ru ⁷⁺	4	0,38		4	0,66		7	0,96
Ru ⁹⁺	4	0,36		6	0,97		8	1,02
S ²⁻	6	1,84	Te ⁰⁺	4	0,43		9	1,08
S ⁴⁺	6	0,37		6	0,56	Yb ²⁺	6	1,02
S ⁶⁺	4	0,12	Th ¹⁺	6	0,94		7	1,08
	6	0,29		8	1,05		8	1,14
Sb ³⁺	4, пир	0,76		9	1,09	Yb ³⁺	6	0,87
	5	0,80		10	1,13		7	0,93
	6	0,76		11	1,18		8	0,99
Sb ⁵⁺	6	0,60		12	1,21		8	0,99
Sb ³⁻		2,08	Ti ²⁺	6	0,86	Zn ²⁺	9	1,04
Sc ³⁺	6	0,75	Ti ³⁺	6	0,67		4	0,60
	8	0,87	Ti ⁴⁺	4	0,42		5	0,68
				5	0,53		6	0,74
Se ²⁻	6	1,98		6	0,61		8	0,90
Se ⁴⁺	6	0,50		8	0,74	Zr ⁴⁺	4	0,59
Se ⁶⁺	4	0,28		8	1,50		5	0,66
	6	0,42	Tl ¹⁺	6	1,59		6	0,72
Si ⁴⁺	4	0,26		8	1,59		7	0,78
	6	0,40		12	1,70		8	0,84
			Tl ³⁺	4	0,75		9	0,89

Примечание. Сокращения в таблице: кв — квадрат, пир — пирамида, вс — высокоспиновые, нс — низкоспиновые состояния.

ронные оболочки. С учетом экранирования эффективный заряд ядра $Z^* = Z - S$, где Z — заряд ядра (порядковый номер элемента), S — константа экранирования, зависящая от числа и типа внутренних электронов. Так, для неоподобных Na^+ и F^- $S = 4,52$. Тогда отношение радиусов Na^+ и F^- равно $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{F}^-} = (9 - 4,52)/(11 - 4,52) = 4,48/6,48 = 0,69$. Учитывая, что $R(\text{Na}-\text{F}) = 2,31$, нетрудно найти $r_{\text{Na}^+} = 0,95$, $r_{\text{F}^-} = 1,36$ Å. Этим путем Полинг определил «одновалентные» радиусы r_1 многих ионов, т. е. такие радиусы, которыми они обладали бы в структуре типа хлористого натрия, состоящей из одновалентных ионов. Затем он ввел поправку на сжатие в кристаллическом поле катиона или расширение аниона с зарядом z

$$r_z = r_1 z^{-2/(n-1)}. \quad (37)$$

Такое соотношение между «кристаллическим» r_z и «одновалентным» r_1 радиусами следует из уравнения Борна — Ланде (10). Например, для Ca^{2+} $r_1 = 1,18$, $r_2 = 0,99$ Å при показателе отталкивания $n = 9$.

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде. Это совпадение не могло не произвести большого впечатления на современников и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую объективную реальность. При этом постепенно была забыта точка зрения самих создателей первых систем ионных радиусов, которые рассматривали их как некоторые эффективные величины. Так, Гольдшмидту принадлежат следующие слова: «Ясно, что определяемый радиус есть эффективный, или кажущийся, а не действительный». Полинг утверждал: «Функция распределения электронов в ионе не имеет определенной границы... Поэтому нельзя приписать иону какой-то характерный для него размер. Кажущийся радиус иона зависит от того, какое физическое свойство рассматривается, и будет различным для разных свойств».

Тем не менее до сих пор остается справедливым и высказывание А. Е. Ферсмана: «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии». Действительно, располагая набором величин порядка сотни — числа элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадной информации.

Чтобы правильно пользоваться системой ионных радиусов (см. табл. 21), необходимо запомнить следующие основные правила.

Во-первых, как давно было замечено, радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ=6, то для других КЧ следует ввести такие приближенные поправки: умножить их на 1,03 для перехода к КЧ=8 и на 0,93—0,95 для перехода к КЧ=4 (Гольдшмидт, 1926). В табл. 21 приводятся эмпирические значения радиусов ионов для разных КЧ. Так, для Si^{2+} радиус увеличивается почти на 0,3 Å, или на 20%, при изменении КЧ от 6 до 12. Для анионов подобная зависимость гораздо слабее, но ее нельзя не учитывать. На рис. 38 показана

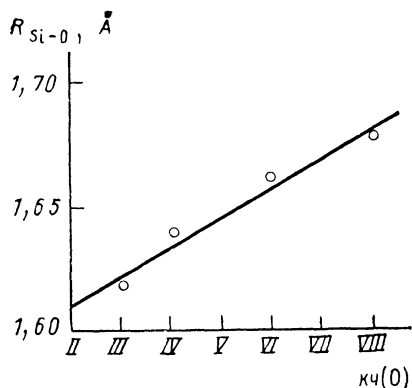


Рис. 38. Зависимость межатомного расстояния Si—O от координационного числа кислорода

зависимость расстояния Si—O от КЧ(O) при неизменном КЧ (Si)=4, т. е. предположительно при постоянном радиусе последнего. Из рисунка видно, что радиус O^{2-} почти линейно зависит от КЧ и при увеличении его на 1 $r_{\text{O}^{2-}}$ увеличивается приблизительно на 0,02 Å. Такая ситуация отражает лишь кажущуюся большую способность аниона к сохранению своего размера, а на самом деле оно обязано жесткости связи Si—O, тогда как изменение длин других связей M—O условно относится почти целиком за счет изменения размера катионов с меньшим зарядом z . Это вынужденное закрепление за анионом почти постоянного радиуса является следствием описания ионов как сферических образований, в то время как в цепочке связей типа Si—O—M ион кислорода неизбежно поляризуется, его электронная оболочка в высшей степени несферична. Вообще анионы лишь в очень грубом приближении могут быть изображены правильными сферами, если их катионное окружение неоднородно. Такая качественная картина находит подтверждение в картах распределения электронной плотности (см. ниже, разд. 4).

Радиус иона весьма сильно зависит от его заряда в соответствии с соотношением (37). Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается. Так, для Mn^{2+} он равен 0,97 (КЧ=6), для Mn^{4+} — 0,68 (КЧ=6), для Mn^{6+} — 0,41 (КЧ=4) и Mn^{7+} — 0,40 Å (КЧ=4). Если сопоставить эти данные с табл. 2 (гл. II), где приведены орбитальные радиусы внешних электронных оболочек ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} , то нетрудно сделать вывод, что радиусы катионов с небольшим зарядом значительно превышают их орбитальные радиусы, но при увеличении заряда катиона эти значения асимптотически сближаются, т. е. электростатическое поле

кристалла стягивает ионы вплоть до соприкосновения максимум электронной плотности их оболочек.

Необходимо иметь в виду влияние ковалентности на межатомные расстояния, а значит, и радиусы ионов. Это влияние было давно отмечено Гольдшмидтом на примере галогенидов серебра. В табл. 22 приведены межатомные расстояния в этих соединениях по сравнению с суммой ионных радиусов. В качестве критерия ковалентности используется потенциал ионизации галоида I_X . Можно видеть, что с ростом ковалентности (уменьшением I_X) разность между наблюдаемой длиной связи и суммой радиусов ионов увеличивается.

Гораздо позже Р. Шэннон (1974, 1976) предложил использовать в качестве вещества сравнения аналогичное соединение более электроположительного металла. Например, для соединений Ag таковыми будут соединения Na. В последнем столбце табл. 22 приводится отношение $\xi = R^3(\text{Ag}-\text{X})/R^3(\text{Na}-\text{X})$. Оно резко уменьшается от фторидов к йодидам, указывая на прогрессивное со-

Таблица 22

Влияние ковалентности на размеры атомов в галоидах серебра

Кристалл	I_X , эВ	Тип структуры	Наблюдаемое расстояние Ag—X, Å	$r_{\text{Ag}^+} + r_{\text{X}^-}$	Δ , %	ξ
AgF	17,42	NaCl	2,46	2,48	1	1,20
AgCl	13,01	NaCl	2,77	2,96	7	0,95
AgBr	11,84	NaCl	2,88	3,11	8	0,90
AgI	10,44	ZnS	2,99	3,35	12	0,82

кращение длины связи в более ковалентном соединении Ag с уменьшением ЭО лиганда.

По этим причинам авторы системы ионных радиусов, приведенных в табл. 21, отнесли их только к наиболее ионным кристаллам — фторидам и кислородным соединениям.

На рис. 39 показана периодическая зависимость атомных и ионных ($KЧ=6$) радиусов от порядкового номера элемента. Одна из наиболее характерных черт этой зависимости — уменьшение размеров катионов от начала к концу каждого периода. Крутое падение размеров ионов от низковалентных (щелочные металлы) к высокозаряженным (N^{5+} , Cr^{6+} и т. п.) нарушается лишь в семействах переходных металлов, где уменьшение радиусов более медленное. Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов TR^{3+} было названо В. М. Гольдшмидтом *лантаноидным сжатием*: радиусы тяжелых лантаноидов (Lu^{3+}) почти на 0,2 Å меньше, чем радиусы легких (La^{3+}). Размер иона Y^{3+} оказывается тождественным радиусу Ho^{3+} , т. е. по геометрическим свойствам он ближе к тяжелому TR, которые поэтому иногда называют «иттриевой» группой в отличие от более легких лантаноидов «цериевой» группы.

Основное значение лантаноидного сжатия состоит в том, что элементы VI периода оказываются очень близкими по размеру к их аналогам по группам V периода. Так, Hf^{4+} на 0,02 Å мельче, чем Zr^{4+} , W^{6+} на 0,01 Å больше Mo^{6+} , Ta^{5+} и Nb^{5+} практически одинакового размера. Этот эффект сближает также размеры тяжелых платиноидов (Os, Ir, Pt) с более легкими (Ru, Rh, Pd), Au

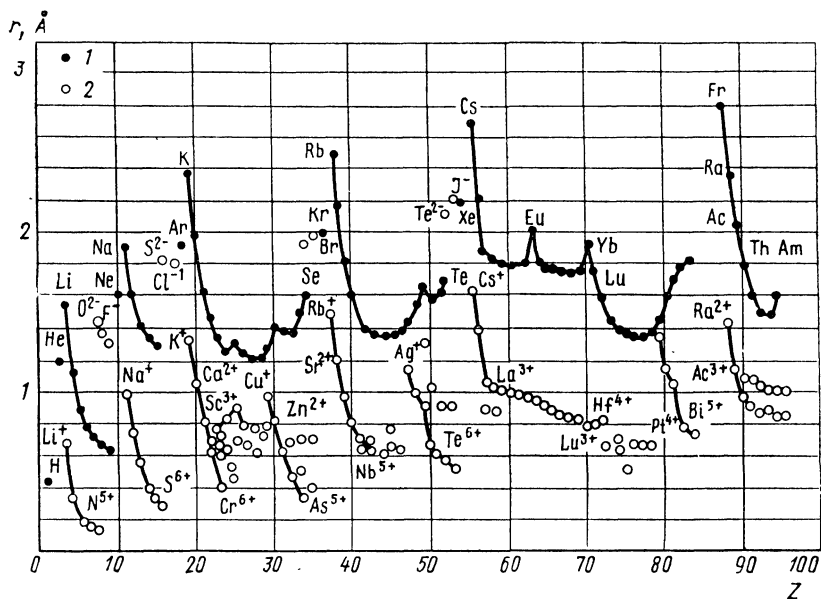


Рис. 39. Периодическая зависимость атомных (1) и ионных (2) радиусов от порядкового номера элемента Z

и Ag и т. д. Он играет большую роль в изоморфизме этих элементов (см. гл. VIII).

Влияние кристаллического поля на радиусы ионов переходных металлов будет рассмотрено в разд. 3.

В. Соотношение между атомными и ионными радиусами

По Дж. Слейтеру (1964), атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, но между ними не существует никакого противоречия. Говоря «различные вещи», он имел в виду, что атомные радиусы — расстояния от ядра до максимума перекрытия электронных плотностей ближайших соседей, а ионные радиусы, наоборот, до минимума в электронной плотности по линии связи. Однако, несмотря на это, обе серии пригодны для приближенного определения межатомных расстояний в кристаллах самого разного типа, так как атомные радиусы электроположительных ионов приблизительно на $0,85 \pm 0,1$ Å больше, чем ионные радиусы соответствующих катионов, в то время как атомные радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину

меньше, чем радиусы анионов (см. рис. 39). Отсюда ясно, что сумма атомных и ионных радиусов для каждой данной пары элементов практически одинакова. Например, сумма ионных радиусов Na^+ и Cl^- составляет $1,02 + 1,81 = 2,83 \text{ \AA}$, а сумма атомных радиусов Na и Cl — $1,80 + 1,00 = 2,80 \text{ \AA}$.

Г. Ван-дер-ваальсовы радиусы

Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояния между ними определяются так называемыми *ван-дер-ваальсовыми радиусами*. Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то такие радиусы близки к соответствующим ионным радиусам. В табл. 23 приведены найденные Л. Полингом в 1939 г.

Таблица 23

Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов (Å)

Атом	Полинг, 1939	Зефилов, Зоркий, 1964—1980	Атом	Полинг, 1939
H	1,2	1,15	As	2,0
He	1,50	—	Se	2,0
C	—	1,71	Br	1,95
N	1,5	1,50	Kr	2,02
O	1,40	1,29	Sb	2,2
F	1,35	1,40	Te	2,2
Ne	1,57	—	I	2,15
P	1,9	—	Xe	2,19
S	1,85	1,84		
Cl	1,80	1,90		
Ar	1,88	—		

размеры некоторых электроотрицательных атомов, для которых характерны ван-дер-ваальсовы взаимодействия. К ним добавлены половины межатомных расстояний в кристаллах инертных газов (см. табл. 18), которые измеряют, очевидно, ван-дер-ваальсовы радиусы последних. Сравнение данных таблиц 23 и 21 показывает, что они действительно близки к ионным радиусам (ср. O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек. Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает верхний уровень, к которому стремятся ван-дер-ваальсовы радиусы.

По Полингу, точность ван-дер-ваальсовых радиусов составляет $0,05$ — $0,10 \text{ \AA}$. Их сумма с ошибкой такого порядка величины определяет типичное значение ван-дер-ваальсова контакта атомов. Полинг подчеркнул, что в молекулярных кристаллах ван-дер-ваальсовы радиусы атомов, связанных друг с другом ковалентной связью, зависят от угла между линией связи и направлением, в

котором измеряется ван-дер-ваальсов контакт. Например, в кристалле йода ковалентный радиус атома I внутри молекулы I₂ 1,34 Å, а межмолекулярные контакты свидетельствуют об изменении ван-дер-ваальсового радиуса I в пределах от 1,78 до 2,20 Å. Таким образом, этот атом можно представить себе как сильно искаженную сферу, «срезанную» со стороны ковалентного партнера¹.

Позже на основе значительно большего экспериментального материала (Зефилов, Зоркий, Порай-Кошиц, 1964—1980) было статистически показано, что для определения ван-дер-ваальсовых радиусов правильнее использовать не условие аддитивности $R_{AB} = r_A + r_B$, а среднегеометрическое соотношение $R_{AB} = 2\sqrt{r_A r_B}$. Определенные таким образом ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов даны в табл. 23. В целом, за исключением кислорода и хлора, они весьма близки к радиусам Полинга. Среднегеометрическое значение длины связи, очевидно, совпадает с суммой радиусов, если A=B, и меньше его, если A≠B. Например, для расстояния N...Cl $r_N + r_{Cl} = 3,40$ Å, а $2\sqrt{r_N r_{Cl}} = 3,38$ Å. Такая разница объясняется тем, что между различными атомами обычно возникает некоторое дополнительное притяжение, так как они часто несут на себе противоположные заряды (скажем, положительный на N и отрицательный на Cl в соответствии с их ЭО).

2. СЖАТИЕ АНИОНА И РАСШИРЕНИЕ КАТИОНА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Представим себе, что некий свободный ион перенесен в подготовленную для него пустоту в ионном кристалле. Останется ли электронное строение этого иона без всяких изменений? В электронном строении иона произойдут определенные изменения.

Действительно, катион в кристалле попадает в центр отрицательного потенциала, создаваемого всеми другими ионами структуры, а анион — в подобное поле положительного потенциала. Вследствие этого все электроны катиона, включая самые внутренние (см. подробнее разд. 5), будут как бы «выталкиваться» кристаллическим полем наружу, т. е. дестабилизироваться (уменьшать свою энергию), а электроны аниона, наоборот, будут как бы «втягиваться» полем вовнутрь. Это означает, что катион в кристалле будет увеличиваться в размере («расширяться») по сравнению со свободным состоянием, а анион, наоборот, уменьшаться («сжиматься»).

Этот эффект, предсказанный К. Фаянсом еще в 1924 г., позже неоднократно был подтвержден квантовомеханическими расчетами поведения иона в модельном электростатическом потенциале. Его приходится учитывать при анализе распределения дифференциальной электронной плотности ионного кристалла (см. разд. 4).

¹ В органической кристаллохимии эта модель называется моделью Стюарта.

Еще одним важным следствием стабилизации аниона и дестабилизации катиона в электростатическом поле является принципиальная возможность существования многозарядных анионов в кристалле. Как было отмечено в гл. II, ни один атом не обладает сродством ко второму и тем более третьему электронам, т. е. в свободном состоянии невозможны анионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т. п. Однако в электростатическом поле, которое «сжимает» анион, т. е. стабилизирует все его орбитали, включая и самые внешние, это становится возможным. Во всяком случае, квантовомеханические расчеты допускают стабильное существование O^{2-} в чисто ионном кристалле. Поэтому нельзя отрицать в некоторых случаях вероятность удержания атомом кислорода более одного электрона, которые он отрывает от соседних катионов, т. е. реальности эффективных зарядов аниона от -1 до -2 (см. разд. 5).

Другого происхождения стабилизация, которую испытывает ион переходного металла с незаполненной d -оболочкой в кристаллическом поле. Рассмотрим кратко электростатический вариант теории кристаллического поля, развитый Г. Бете (1929). В этом варианте для простоты кристаллическое окружение переходного атома представляется лишь анионами первой координационной сферы, которые считаются точечными отрицательными зарядами (а анионные группировки — диполями).

В изолированном ионе переходного металла пять d -орбиталей энергетически эквивалентны (пятикратно вырождены). Все электроны имеют одинаковую вероятность размещения на любой из этих орбиталей, но они стремятся занять их таким образом, чтобы число неспаренных электронов, т. е. электронов с параллельными спинами, было максимальным (правило Гунда).

Напомним также, что d -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями (см. рис. 3). Две из них, которые обозначаются символами d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, ориентируются вдоль декартовых осей координат. Три других орбитали, обозначаемые d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , концентрируются между осями. Поэтому в кристаллическом окружении они по-разному взаимодействуют с лигандами и перестают быть вырожденными по энергии — возникает расщепление d -уровней. Преимущественное заполнение электронами самых нижних по энергии орбиталей приводит к дополнительной стабилизации соединений переходных металлов.

Например, при октаэдрической координации электроны на разных d -орбиталях в различной степени отталкиваются лигандами, как показано на рис. 40. Легко представить, что электроны, размещающиеся на орбитали $d_{x^2-y^2}$ (рис. 40, а), будут сильнее отталкиваться отрицательными зарядами анионов (черные кружки), чем те, которые заполняют орбиталь d_{xy} (рис. 40, б). Поэтому энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали повышается относительно больше, чем энергия d_{xy} -орбитали. В результате происходит расщепление уровней на две группы, обозначаемые t_{2g} (три орбитали — d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) и e_g (две орбитали — d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Рис. 40, 41 показывают принципиальное различие в воздействии на d -орбитали октаэдри-

ческого (рис. 40) и кубического или тетраэдрического (рис. 41) окружений. Во втором случае схема расщепления d -уровней иная: более низкую по энергии группу e составляют две орбитали ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$), а более высокую t_2 — три орбитали (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}). В полях некубической симметрии (ромбической, моноклинной и др.) происходит дальнейшее расщепление d -уровней (рис. 42).

Если разность энергий двух групп орбиталей обозначить Δ , то

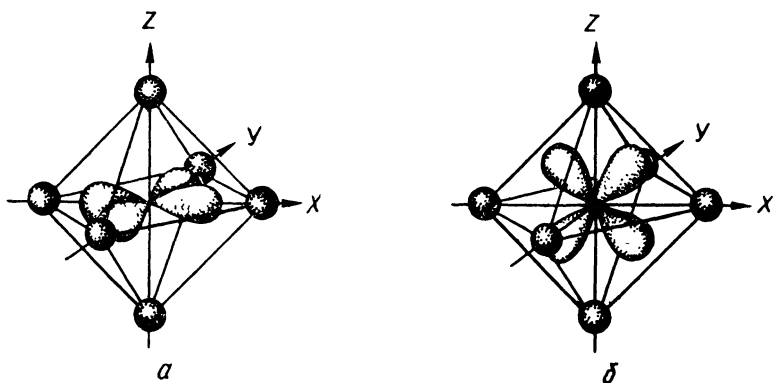


Рис. 40. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов

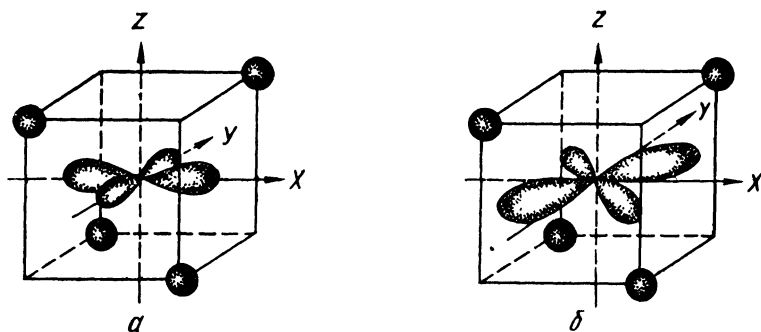


Рис. 41. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

в октаэдрическом поле t_{2g} -орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на $-2/5\Delta$, e_g -орбитали повышают ее на $3/5\Delta$, в тетраэдрическом (кубическом) окружении e -орбитали понижают свою энергию на $-3/5\Delta$, а t_{2g} -орбитали повышают ее на $2/5\Delta$ (за нуль энергии принимается средневзвешенная энергия d -орбиталей).

Таким образом, распределение по уровням d -электронов переходного металла в кристалле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами (обозначим его энергией через λ) заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Гунда, а расщепле-

ние уровней в кристаллическом поле Δ благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней, даже если это приводит к спариванию между электронами.

В октаэдрическом поле ионы с конфигурациями d^1 , d^2 и d^3 (например Ti^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+}) удовлетворяют обеим тенденциям одновременно при размещении всех электронов по одному на трех нижних t_{2g} -орбиталях. Соответствующие энергии стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП) будут $-2/5 \Delta$, $-4/5 \Delta$ и $-6/5 \Delta$. Однако ионы с конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 и d^7 , примерами которых являются Cr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , имеют две возможности. Если расщепление Δ мало, $\Delta < \pi$ (слабое поле), то электроны по-прежнему стремятся сохранить максимальное число параллельных спинов (так называемое *высокоспиновое состояние*), а если Δ велико, $\Delta > \pi$ (сильное поле), то энергетически выгодно как можно большему числу электронов разместиться на нижних t_{2g} -орбиталях (*низкоспиновое состояние*). Ионы с конфигурациями d^6 , d^9 , d^{10} (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) имеют только один вариант распределения, так как t_{2g} -орбитали полностью заняты парами электронов.

В табл. 24, 25 приведена сводка электронных конфигураций и ЭСКП в октаэдрическом и тетраэдрическом (кубическом) полях.

Таблица 24

Стабилизация переходных элементов в октаэдрическом кристаллическом поле

Число d -электронов	Слабое поле			Сильное поле		
	электронная конфигурация	ЭСКП	μ	электронная конфигурация	ЭСКП	μ
1	t^1e^0	$-2/5 \Delta$	1,73	t^1e^0	$-2/5 \Delta$	1,73
2	t^2e^0	$-4/5 \Delta$	2,83	t^2e^0	$-4/5 \Delta$	2,83
3	t^3e^0	$-6/5 \Delta$	3,87	t^3e^0	$-6/5 \Delta$	3,87
4	t^3e^1	$-3/5 \Delta$	4,90	t^4e^0	$-8/5 \Delta$	2,83
5	t^3e^2	0	5,92	t^5e^0	-2Δ	1,73
6	t^4e^2	$-2/5 \Delta$	4,90	t^6e^0	$-12/5 \Delta$	0
7	t^5e^2	$-4/5 \Delta$	3,87	t^6e^1	$-9/5 \Delta$	1,73
8	t^6e^2	$-6/5 \Delta$	2,83	t^6e^2	$-6/5 \Delta$	2,83
9	t^6e^3	$-3/5 \Delta$	1,73	t^6e^3	$-3/5 \Delta$	1,73
10	t^6e^4	0	0	t^6e^4	0	0

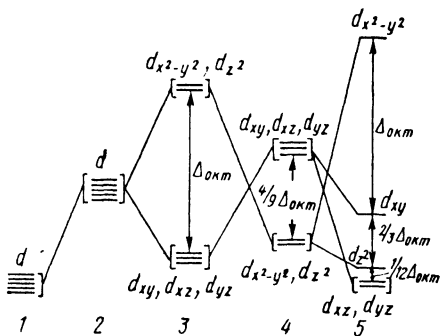


Рис. 42. Расщепление d -уровня кристаллическим полем разной симметрии: 1 — свободный ион, 2 — ион в сферическом поле, 3 — ион в октаэдрическом поле, 4 — ион в тетраэдрическом поле, 5 — ион в квадратном поле

В таблицах указаны также ожидаемые значения спинового магнитного момента μ (в магнетонах Бора). Можно видеть, что при числе d -электронов от 4 до 7 μ в слабом октаэдрическом поле значительно больше, чем в сильном поле. Именно поэтому соединения таких переходных металлов со слабым кристаллическим полем называются высокоспиновыми, а с сильным кристаллическим

Таблица 25

Стабилизация переходных элементов в тетраэдрическом кристаллическом поле

Число d -электронов	Электронная конфигурация	ЭСКП	μ
1	$e^1 t^0$	$-3/5 \Delta$	1,73
2	$e^2 t^0$	$-6/5 \Delta$	2,83
3	$e^2 t^1$	$-4/5 \Delta$	3,87
4	$e^2 t^2$	$-2/5 \Delta$	4,90
5	$e^2 t^3$	0	5,92
6	$e^3 t^3$	$-3/5 \Delta$	4,90
7	$e^4 t^3$	$-6/5 \Delta$	3,87
8	$e^4 t^4$	$-4/5 \Delta$	2,83
9	$e^4 t^5$	$-2/5 \Delta$	1,73
10	$e^4 t^6$	0	0

полем — низкоспиновыми. Для тетраэдрического окружения примеры низкоспиновых соединений неизвестны вследствие того, что величина стабилизации для него гораздо меньше, чем для октаэдрического окружения ($\Delta_{\text{тетр}} \approx 4/9 \Delta_{\text{окт}}$).

Величину энергии расщепления уровней обычно определяют в ходе исследования оптических спектров кристаллов, поскольку электронные переходы $t_2 \rightarrow e$ ответственны за поглощение в видимой области света и, следовательно, определяют окраску кристаллов¹. Из этих исследований нашли, например, что Δ для гидратов двухвалентных ионов первого переходного ряда изменяется от 7800 см^{-1} для иона Mn^{2+} до 11 000 см^{-1} для иона Cr^{2+} (это составляет от 24 до 33 ккал/г-ат). Вообще же с повышением валентности величина Δ существенно увеличивается и составляет для гидратов трехвалентных ионов того же ряда уже около 20 000 см^{-1} (около 60 ккал). Кроме того, Δ обычно возрастает примерно на 30% по мере перехода от первого переходного ряда ко второму и далее приблизительно на ту же величину при переходе от второго к третьему ряду.

Сила поля, т. е. величина Δ , зависит также от типа и природы лигандов, окружающих центральный ион переходного металла. Лиганды могут быть расположены в ряд по увеличению Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- <$

¹ По этой причине ионы переходных элементов иногда называют ионами-хромософорами.

$\langle \text{NO}_3^- \rangle < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SiO}_4^{4-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2-} \ll \text{CN}^- \approx \text{S}_2^{2-}$.
 Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате — высокоспиновые конфигурации переходных металлов, последние — сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат магнитные свойства и межатомные расстояния. В галогенидах, оксидах и солях кислородных кислот большинство $3d$ -переходных металлов (за исключением Co^{3+} и Ni^{3+}) образует высокоспиновые состояния. В халькогенидах возможны и низкоспиновые состояния. Так, пирротин FeS ферромагнитен, что указывает на высокоспиновое состояние Fe в нем, а пирит FeS_2 диамагнитен, что свидетельствует о низкоспиновом состоянии Fe (все шесть d -электронов спарены на t_{2g} -орбиталях).

В дополнение к этому и расстояния $\text{Fe}-\text{S}$ различны в этих кристаллах при одинаковом $\text{KЧ}=6$: в пирротине 2,45, в пирите — 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) переходного металла в сильном кристаллическом поле. В табл. 21 приведены значения эффективных радиусов переходных ионов в высокоспиновом (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях, а на рис. 43, а и 43, б показаны эмпирические радиусы двух-

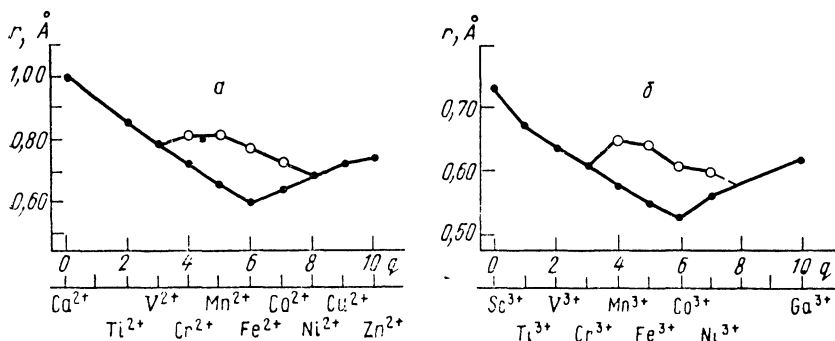


Рис. 43. Эффективные ионные радиусы переходных элементов IV периода:
 а — двухвалентных, б — трехвалентных, q — число d -электронов. Пустые кружки относятся к высокоспиновому состоянию иона

и трехвалентных $3d$ -элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях. Можно видеть, что минимумы на нижних кривых приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т. е. на ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях. С другой стороны, максимумы на верхних кривых приходятся на Mn^{2+} и Fe^{3+} , т. е. ионы с пятью d -электронами, которые в высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их d -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях.

Энергетические свойства (устойчивость) кристаллов с переходными элементами также сильно зависят от их стабилизации кристаллическим полем. На рис. 44 приведена зависимость экспериментальных значений энергий решеток галогенидов двухвалентных металлов от порядкового номера Z . Значения U для соединений Ca, Mn, и Zn с 0, 5 и 10*d*-электронами с нулевой ЭСКП соединяются гладкой кривой. Можно было бы ожидать, что значения U для остальных переходных металлов попадут на эту кривую, однако они оказываются значительно выше ее. Отклонения логично объяснить в первую очередь действием ЭСКП, тем более что максимальные отклонения характерны для соединений V^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} (3, 8 и 9*d*-электронов), для которых максимальны и ЭСКП в слабом октаэдрическом поле. Если отнести отклонения от интерполяционной кривой целиком за счет ЭСКП, то для фторидов двухвалентных металлов получаются следующие значения (ккал/моль): TiF_2 —17, VF_2 —23, CrF_2 —30, MnF_2 —0, FeF_2 —22, CoF_2 —25, NiF_2 —35, CuF_2 —27. Однако эти эмпирические оценки ЭСКП нельзя считать точными, поскольку и радиусы (см. рис. 43) переходных металлов обнаруживают немонотонную зависимость от порядкового номера Z .

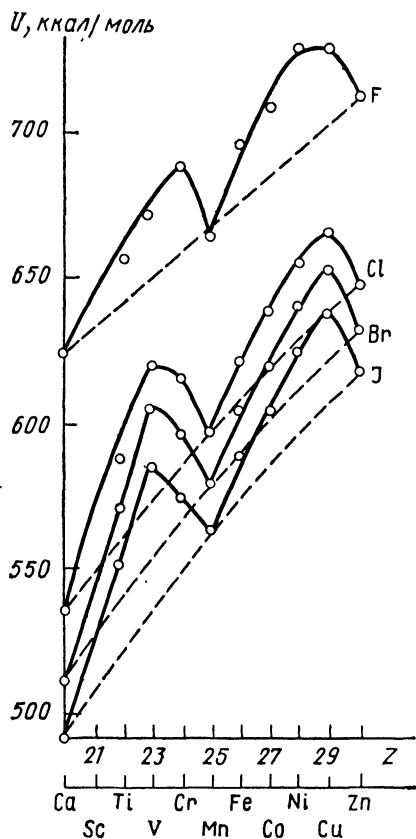


Рис. 44. Энергии решеток галогенидов двухвалентных металлов IV периода в зависимости от атомного номера Z

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ» РАДИУСЫ АТОМОВ

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

Однако рентгеноструктурный анализ способен, кроме этого, дать и сведения о распределении электронной плотности, в том

числе о распределении валентных электронов в кристалле. Более того, он является единственным прямым экспериментальным методом для изучения картины распределения электронной плотности благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются именно электронами при прохождении через кристалл.

Конечно, эта задача предъявляет к рентгеноструктурному эксперименту чрезвычайно высокие требования в смысле точности измерения интенсивностей отражений, введения всех возможных поправок при получении из них структурных амплитуд, анализа допустимых погрешностей и т. д. Только в последние одно — два десятилетия удалось преодолеть многочисленные трудности, стоявшие на этом пути, и изучение распределения электронной плотности сделалось одним из важнейших разделов современной рентгенографии.

Одним из первых выводов, который был получен при анализе распределения электронов в области между атомами в кристалле, был вывод о том, что реально существуют принципиальные различия в характере такого распределения для основных классов кристаллов: ионных, ковалентных и металлических.

Среди ионных кристаллов наиболее частым объектом изучения был галит NaCl. На рис. 45 изображено сечение полной элек-

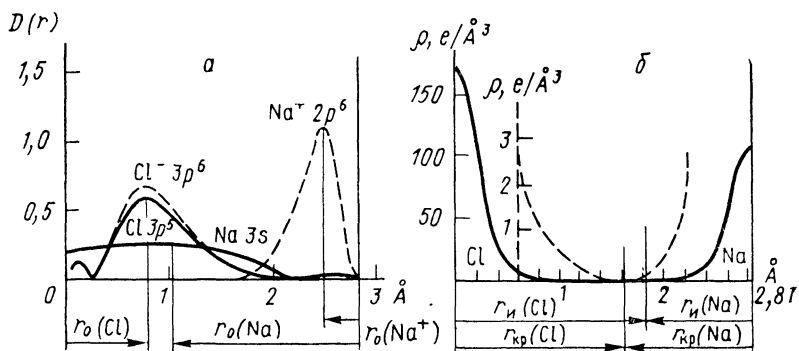


Рис. 45 Сопоставление теоретического распределения радиальной плотности $D(r)$ внешних валентных орбиталей ионов Na^+ и Cl^- (пунктирные линии) и нейтральных атомов Na и Cl (сплошные линии) (а) и полученного экспериментально распределения $\rho(r)$ между этими атомами (б). Средняя область дана пунктиром в увеличенном масштабе. r_0 — орбитальные, $r_{и}$ — эффективные ионные, $r_{кр}$ — кристаллические ионные радиусы. Видно, что положения минимума на рисунках а и б близко совпадают

тронной плотности между ионами Na^+ и Cl^- в этом кристалле (для сравнения показано также наложение электронных плотностей свободных ионов, помещенных на расстоянии длины связи $R = 2,82 \text{ Å}$). Можно видеть, что между ионами имеется хорошо выраженный минимум электронной плотности, где она падает почти до нуля, точнее, составляет лишь $0,07 \pm 0,02 e \text{ Å}^{-3}$. Расстояние от

ядра атома до минимума электронной плотности часто называют радиусом наилучшего разделения. Мы, однако, предпочитаем более короткий термин «кристаллический радиус» (в «Современной кристаллографии», т. 2 (1979) применяется термин «физический радиус»).

В таблицах 26 и 27 приведены усредненные по наиболее надежным экспериментальным данным кристаллические радиусы $r_{кр}$ ионов в галогенидах и оксидах по сравнению с классическими

Таблица 26

Сравнение кристаллических радиусов ионов $r_{кр}$ в галогенидах

с ионными $r_{и}$ и атомными r_a радиусами (Å)

Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a	Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a
Li ⁺	0,74	0,94	1,45	Ca ²⁺	1,00	1,26	1,80
Na ⁺	1,02	1,17	1,80	F ⁻	1,33	1,16	0,50
K ⁺	1,38	1,49	2,20	Cl ⁻	1,81	1,64	1,00
Rb ⁺	1,49	1,63	2,35	Br ⁻	1,96	1,80	1,15
Cs ⁺		1,86	2,60	I ⁻	2,20	2,05	1,40
Mg ²⁺	0,72	0,90	1,50				

Таблица 27

Сравнение кристаллических радиусов $r_{кр}$ в оксидах и силикатах

с ионными $r_{и}$ и атомными r_a радиусами (Å)

Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a	Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a
Li ⁺	0,74	0,83	1,45	Co ²⁺	0,74	1,09	1,35
Mg ²⁺	0,72	0,92	1,50	Ni ²⁺	0,69	1,08	1,35
Ca ²⁺	1,00	1,32	1,80	Al ³⁺	0,53	0,81	1,25
Sr ²⁺	1,18	1,27	2,00	Ti ⁴⁺	0,61	0,94	1,40
Ba ²⁺	1,35	1,49	2,15	Si ⁴⁺	0,40	0,95	1,16
Mn ²⁺	0,83	1,15	1,40	O ²⁻	1,40	1,10--1,30	0,60
Fe ²⁺	0,78	1,12	1,40				

* Для КЧ=6.

ионными радиусами $r_{и}$ (см. табл. 21) и атомными радиусами r_a (см. табл. 20).

Ошибки приведенных в таблицах экспериментальных значений $r_{кр}$ находятся в интервале $\pm 0,05$ — $0,10$ Å. Учитывая это, можно тем не менее сделать определенный вывод, что $r_{кр}$ щелочных и щелочноземельных катионов приблизительно на $0,2$ Å больше, а анионов — на эту же величину меньше, чем классические ионные радиусы $r_{и}$. Это указывает на расширение катионов и сжатие анионов в кристаллическом потенциале, природу которого мы рассмотрели в предыдущем разделе.

Впрочем, можно отметить, что $r_{кр}$ переходных металлов, Al³⁺ и Ti⁴⁺ еще больше (на $0,3$ — $0,4$ Å) отличаются от $r_{и}$. Это, вероят-

но, отражает и влияние ковалентности на радиусы ионов, в результате которого их размеры приближаются к атомным радиусам r_a (см. табл. 20).

Особенно отчетливо проявляется приближение размера многозарядного иона к его атомному радиусу на примере Si^{4+} . Замечая, что ковалентный радиус Si близок к его орбитальному радиусу (1,16 и 1,07 Å), можно построить график зависимости размера атома Si от его заряда, учитывая еще и промежуточные значения орбитальных радиусов Si^+ (1,08) и Si^{2+} (0,90 Å) (рис. 46)¹.

Исследования РЭП обнаружили отклонения от сферичности для ионов в типичных ионных кристаллах (рис. 47). Существуют

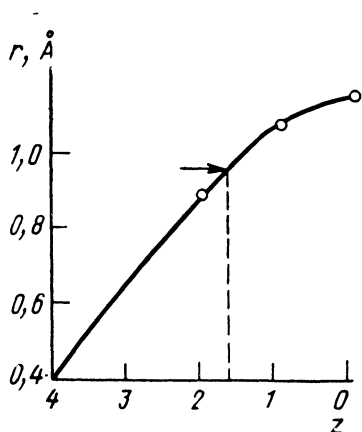


Рис. 46. Зависимость радиуса кремния от его заряда. Стрелкой показано экспериментальное значение, соответствующее эффективному заряду около +1,5

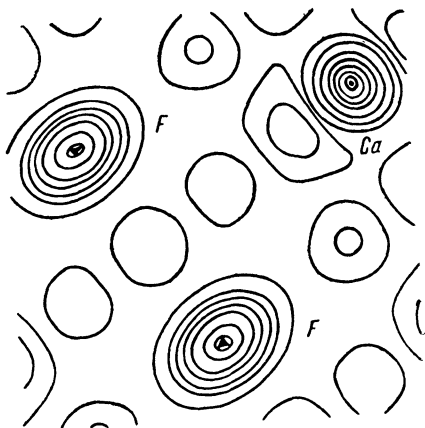


Рис. 47. Электронная плотность флюорита CaF_2

и более простые, но более надежные доказательства такой несферичности. К ним относятся факты неравенства за пределами экспериментальных ошибок интенсивностей рефлексов (600) и (442), измеренных от монокристаллов со структурой типа NaCl : LiF и LiH . Действительно, эти рефлексы с четными индексами соответствуют одному и тому же углу отражения θ и их структурные амплитуды пропорциональны сумме атомных факторов рассеяния $f(\sin \theta/\lambda)$:

$$F_{600} = F_{442}.$$

Экспериментально обнаруженное отсутствие этого равенства свидетельствует об искажениях симметрии ионов, которые не учитываются теоретическими значениями f , рассчитанными для свободных (сферически симметричных) ионов.

¹ К обсуждению этого графика мы еще раз вернемся в следующем разделе.

На рис. 48, б показано сечение (110) ДЭП¹ для кристалла CoO, построенное с интервалом 0,2 Å⁻³ по данным прецизионного рентгеноструктурного эксперимента таким образом, что положение Co соответствует пересечению осей. Картина ДЭП весьма сложна. На ней наблюдаются пики положительной электронной плотности высотой ~0,6 e Å⁻³ на расстоянии 0,5 Å от центра катиона в направлении [111] и пики отрицательной плотности глубиной около -1,2 e Å⁻³ в направлении [100] на расстоянии 0,4 Å от

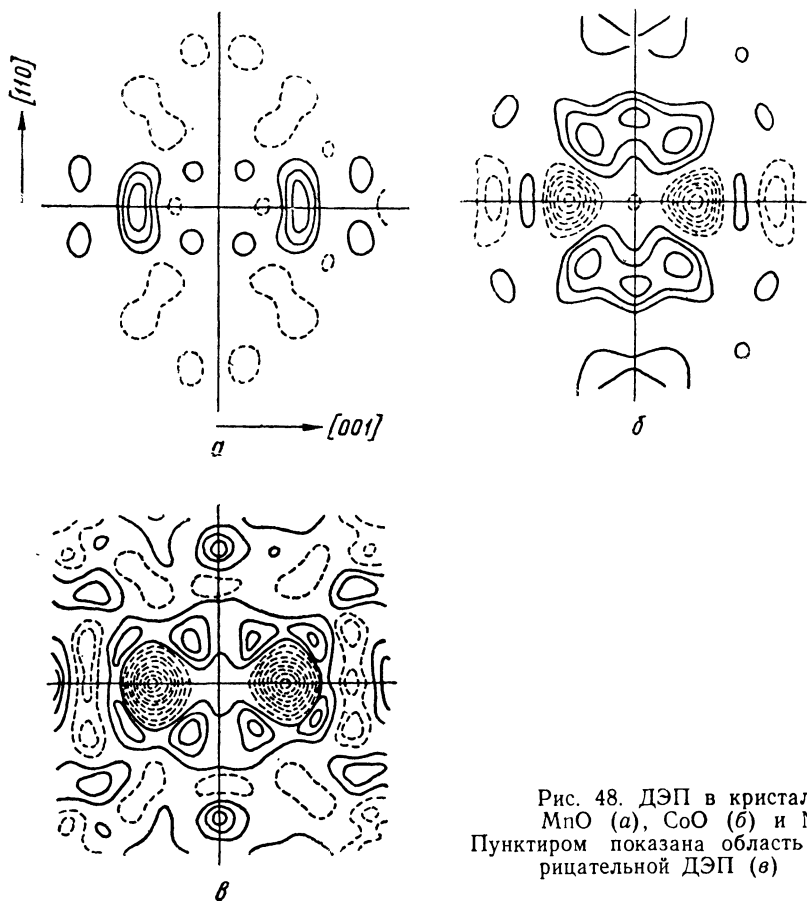


Рис. 48. ДЭП в кристаллах MnO (а), CoO (б) и NiO. Пунктиром показана область отрицательной ДЭП (в)

центра катиона. Положение этих пиков таково, что они целиком располагаются еще в пределах самого катиона ($r_{кр}=1,09$; $r_{и}=-0,74$ для Co^{2+}) и отражают картину распределения электронов в его валентной оболочке, особенно влияние кристаллического поля на симметрию d -орбиталей.

¹ Деформационная электронная плотность (ДЭП) — разность между наблюдаемым распределением и суммарной плотностью сферически симметричных атомов, колеблющихся таким же образом, как и атомы в кристалле.

В отличие от этого сложного распределения ДЭП, установленного и для других оксидов переходных металлов (NiO , MnO — см. рис. 48), подобные сечения для MgO не обнаружили пиков электронной плотности высотой более $0,2 e \text{ \AA}^{-3}$, что указывает на почти полную сферичность иона магния в MgO .

Сечения ДЭП, построенные для кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 49), отчетливо показывают значительную ковалентность связи Si-O . Деформация электронного облака очень сложна и характеризует-

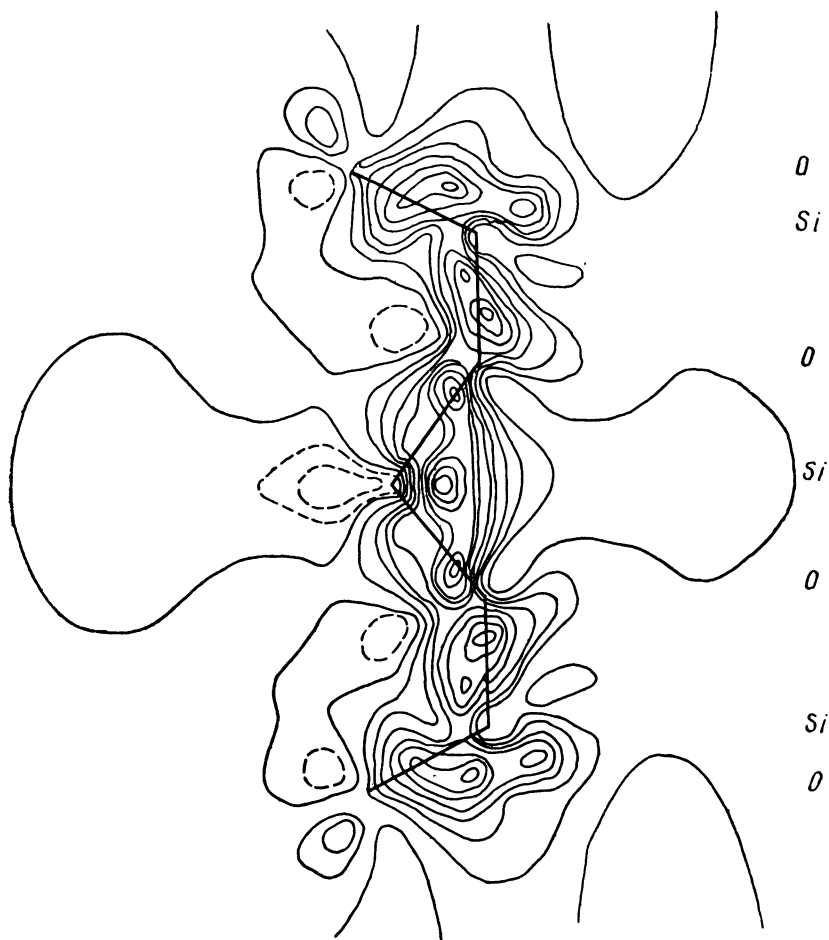
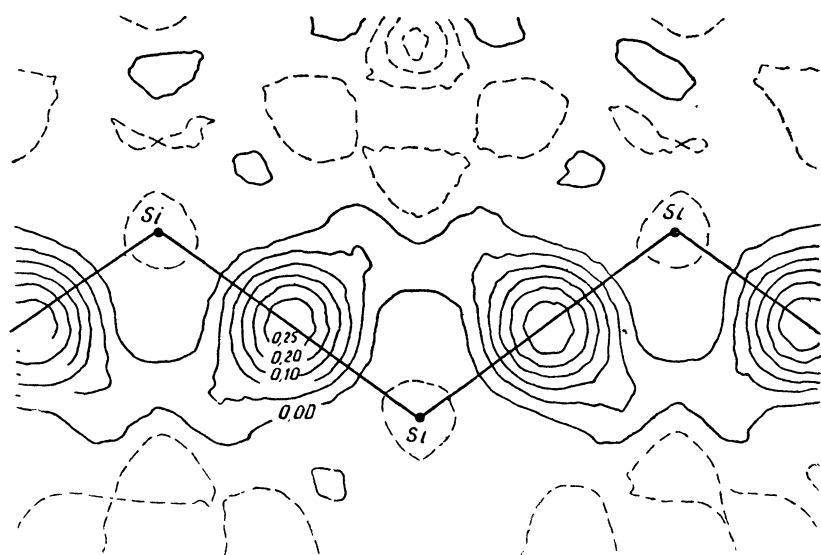


Рис. 49. ДЭП вдоль цепочки связей Si-O-Si кварца

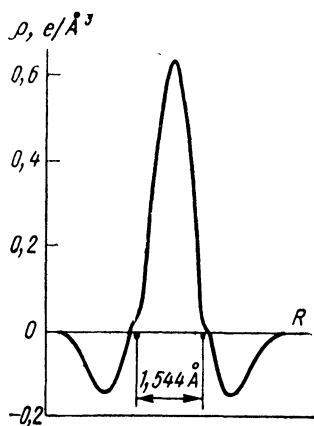
ся делокализацией электронов вдоль цепочек O-Si-O со смещением центра тяжести ковалентного пика в сторону атомов кислорода. Можно заметить также и делокализацию ковалентных электронов атомами кислорода, расположенными по обе стороны от

атома кремния. Такая картина может быть истолкована как свидетельство частично двойного характера связи Si—O.

Распределение валентной электронной плотности в халькоге-
нидах, особенно в полупроводниках со структурой типа сфалерита,



a



б

Рис. 50. Сечение ДЭП в кристалле кремния (а); избыточная плотность валентных электронов вдоль направления связи С—С в кристалле алмаза (б)

а также в пирите FeS_2 и никелине NiAs указывает на сложную поляризацию электронных облаков вокруг атомов, отражающую возрастающую роль направленных ковалентных связей. В тетраэдрических соединениях со структурой алмаза (сфалерита) неод-

нократно устанавливали «мостики» — накопления электронной плотности вдоль линии связи. Особенно отчетливо и достоверно этот факт установлен на примере алмаза и других элементов IV группы. На рис. 50,а изображена деформационная электронная плотность (ДЭП) кристалла кремния в плоскости Si—Si-связей. Хорошо видны островки положительной плотности как раз посередине между соседними атомами. На рис. 50,б видно, что посередине связи С—С в алмазе возникает максимум валентной электронной плотности, достигающей величины $0,64 e \text{ \AA}^{-3}$. Если провести интегрирование внутри объема, ограниченного нулевым контуром на карте ДЭП, то можно найти, что величина электронного заряда ковалентного пика для каждой из четырех тетраэдрических связей равна $0,1 e$. Таким образом, полную деформацию каждого из атомов С можно оценить в $0,2 e$.

Типичной картиной распределения электронной плотности в металлах являются сферически симметричные остовы в равномерно распределенном электронном газе, как видно на примере Al (рис. 51). Вместе с тем карты ДЭП для ряда переходных металлов (Fe, Cu) обнаруживают заметные отклонения от сферичности — избыточную электронную плотность по линиям связи между атомами, достигающую величины $0,2 e \text{ \AA}^{-3}$. Это указывает на определенную долю направленного взаимодействия в таких металлах (ср. с гл. III, разд. 6).

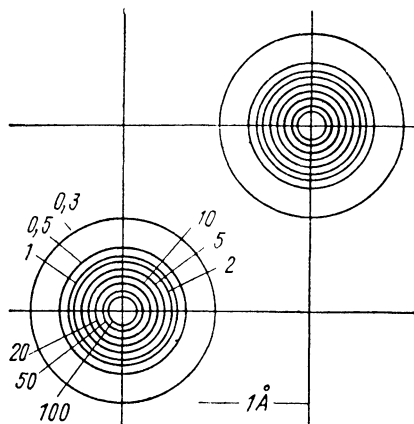


Рис. 51. Электронная плотность ($e/\text{Å}^3$) металлического алюминия в плоскости (110)

4. ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

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

ших окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют *эффективным зарядом атома*. Таким образом, эффективный заряд Si в берилле оказался близким к +1,5, Al — к +1,6, O — к -1,0. В 1929 г. В. Л. Брэгг оценил заряд Si в диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ величиной около +2. Конечно, эти работы имеют сейчас чисто исторический интерес, так как техника и методика рентгеноструктурного анализа в те времена далеко еще не достигла необходимого для таких исследований уровня. Однако интуиция такого крупнейшего ученого, как В. Л. Брэгг, не подвела его и на этот раз, и, как мы увидим позже, он получил весьма реалистичные оценки эффективных зарядов атомов в силикатах.

Через несколько десятилетий вновь, уже на другом методическом уровне, вернулись к этой проблеме. Первыми объектами исследований РЭП с этой целью стали ионные кристаллы. Так, Р. Брилл неоднократно в разное время, в 50-е и 60-е годы, обращался к примеру NaCl. В конечном счете путем интегрирования электронной плотности в области иона Na (при условии проведения границы между ионами по минимуму электронной плотности между ними) он нашел заряд +0,98. Подобным образом он нашел заряд +0,88 на Li в LiF, +1,72 на Mg и -1,80 на O в MgO. В 1966 г. финские исследователи установили для LiF, что эффективный заряд Li $+0,93 \pm 0,02$, а F $-0,52 \pm 0,08$. В последнем примере не выполняется *условие электронейтральности* (равенство зарядов катиона и аниона); он отражает повышенные трудности в оценке заряда аниона из-за его диффузности и деформации (несферичности). По этой причине, например, в селлаите MgF_2 со структурой типа рутила удается оценить только заряд Mg (+1,9), но из-за деформации и диффузности иона F можно указать лишь, что около 0,5e делокализованы по элементарной ячейке.

В 80-е годы особенно интенсивно изучается РЭП в окислах и силикатах. По данным финских ученых, средний эффективный заряд кислорода в оксидах щелочноземельных металлов составляет $-1,0 \pm 0,5$, но заряды катионов заметно растут в ряду от Mg к Ba. Японские исследователи определили следующие значения зарядов катионов для MnO, CaO и NiO: +1,51, +1,40 и 0,91 соответственно.

Вероятно, особенно точными оказались результаты рентгеноструктурного изучения эффективных зарядов атомов в кварце SiO_2 , берлините AlPO_4 и корунде Al_2O_3 , полученные недавно швейцарскими и американскими учеными. Так, из ДЭП кварца для Si и O были определены заряды +1,22 и -0,61 соответственно, для изоструктурного ему берлинита: Al +1,4, P +1,0, O -0,6. В корунде атомы Al и O характеризуются соответственно следующими значениями зарядов: +1,32 и -0,88. Интересно сопоставить их с определением зарядов атомов в диаспоре $\text{AlO}(\text{OH})$, сделанным в другой работе: Al +1,47(26), O(1) -1,08(16), O(2) -0,59(13) (в скобках указаны ошибки). Если средние заряды Al и O для корунда и диаспора близки, то заряды O(1) и O(2) в

последнем весьма различны из-за того, что атом O(2) участвует в образовании более ковалентной связи O—H: эффективный заряд H составляет лишь +0,20(5).

Используя данные прецизионных рентгеноструктурных экспериментов, проведенных в начале 80-х годов, группа исследователей из Минералогического института Токийского университета изучила РЭП в некоторых природных и синтетических силикатах: сподумене $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ортопироксенах $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, фаялите Fe_2SiO_4 , а также модификациях высокого давления со структурой шпинели: $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$. Они нашли, что эффективные заряды двухвалентных металлов в этих силикатах находятся между +1 и +2, Li +0,7, Al +3,4, Si +2,2—2,6, средний эффективный заряд атомов кислорода составляет $-1,3 \pm 0,1$. Сопоставляя эти оценки с теми, которые были намечены В. Л. Брэггом почти на 60 лет раньше, можно еще раз поразиться верности его предвидения.

Хотя рентгеноструктурные данные и являются единственным прямым экспериментальным способом, которым можно определить такие характеристики атома в кристалле, как его заряд и размер, они все еще остаются очень трудоемкими, дорогостоящими и сложными для интерпретации. Поэтому часто прибегают к другим, косвенным, методам определения эффективных зарядов атомов.

Характерные особенности РЭП в молекуле или кристалле (характер химической связи) влияют на самые различные физические и химические свойства соединения. Важно подчеркнуть, что с этим обстоятельством связана принципиальная возможность использовать очень большое число методов для определения эффективных зарядов атомов. Для полуэмпирической оценки эффективных зарядов привлекаются термодимические свойства (теплоты образования, сублимации и т. п.), дипольные моменты молекул, диамагнитная восприимчивость, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие константы, рефракция, термическое расширение, ИК-спектры поглощения и отражения, химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов, константы сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, химические сдвиги в мессбауэровских спектрах, время аннигиляции позитронов. Для полупроводниковых соединений к этому набору добавляется изучение характера микрокливажа, ширины запрещенной зоны, эффекта Холла.

Этот неполный перечень демонстрирует огромное разнообразие подходов к обсуждаемой проблеме. Изложить их сколько-нибудь полно и вместе с тем сжато не представляется возможным. Поэтому ограничимся в дальнейшем анализом только двух наиболее развитых и распространенных методов: термодимического и рентгеноспектрального (рентгеноэлектронного).

Но вначале следует поставить вопрос о точности методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления меж-

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

Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов. Для иллюстрации этого утверждения приведем сводку зарядов Zn и S в сфалерите ZnS, полученных разными методами (табл. 28). Эти данные указывают на согласие различных методов определения зарядов в пределах обычной погрешности 0,1—0,2 e , которая свойственна большинству методов, хотя в табл. 28 собраны заряды по крайней ме-

Таблица 28

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

Атом	Эффективный заряд, e	Метод
Zn	0,52	метод Сцигети (диэлектрические свойства)
»	0,85	ИК-спектры поглощения
»	0,68	пьезоэлектрические константы
»	0,51	тепловая ионизация примесей
»	0,8	спектры ЭПР примесных ионов
S	—0,85, —0,66, —0,55	различные способы анализа рентгеновских эмиссионных спектров
	Ср.: 0,67 (Zn), —0,67 (S)	

ре двух основных типов, различных по физическому смыслу. Один из них может быть назван статическим (или химическим), второй — динамическим (или физическим). Способы определения зарядов второго типа основаны на динамике кристаллической решетки (диэлектрические, упругие свойства, ИК-спектры и т. п.). В этой связи ниже мы акцентируем внимание на первом (химическом) типе зарядов, непосредственно связанных с распределением электронной плотности и энергией взаимодействия атомов в кристалле.

Термохимические данные (энергии диссоциации молекул) лежат в основе первоначального способа определения шкалы ЭО Л. Полинга (см. гл. III, разд. 4). Ясно поэтому, что термохимические свойства самым непосредственным образом отражают основные черты химической связи и в первую очередь — степень ионности связи и эффективные заряды атомов.

Рассмотрим, например, трактовку теплоты сублимации кри-

сталла с этих позиций (Урусов, 1966). Как было показано в гл. III (21), энергия атомизации молекулы E' и кристалла E могут быть представлены в виде следующих алгебраических сумм:

$$E' = E_{и'} + E_{к'} + \Delta E' + E_{в'},$$

$$E = E_{и} + E_{к} + \Delta E + E_{в}.$$

Тогда для теплоты сублимации L получаем

$$L = E' - E = (E_{и'} - E_{и}) + (E_{к'} - E_{к}) + (\Delta E' - \Delta E) + (E_{в'} - E_{в}). \quad (38)$$

Если допустить, что в молекуле и кристалле межатомные расстояния и эффективные заряды атомов достаточно близки друг другу (хотя известно, что и те и другие несколько больше в кристаллах, чем в молекулах), то можно пренебречь небольшим вторым и третьим членами уравнения (38) и записать приближенно:

$$L \simeq (E_{и'} - E_{и}) + (E_{в'} - E_{в}) = \Delta E_{и} - \Delta E_{в}. \quad (39)$$

Подставляя вместо $E_{и}$ и $E_{и'}$ выражения вида (21), после несложных преобразований и некоторых упрощений, получим

$$\varepsilon \simeq 0,055 \sqrt{(L - \Delta E_{в}) R / (A - A')}. \quad (40)$$

Здесь ε — степень ионности ($z\varepsilon$ — эффективный заряд атома), L и $\Delta E_{в}$ выражены в ккал/моль, R — кратчайшее межатомное расстояние в кристалле, A — константа Маделунга кристалла, A' — константа Маделунга молекулы. Последние легко рассчитываются, если известна геометрия молекулы. Например, для линейной молекулы M^+X^- $A' = 1$ и для $M^{2+}X^{2-}$ $A' = 4$. Для линейной конфигурации $M_2^{2+}X_2^-$ $A' = 3,5$, но с уменьшением угла XMX до прямого A' уменьшается до 3,3. Для плоского правильного треугольника $M^{3+}X_3^-$ $A' = 7,27$, для плоского квадрата $M^{4+}X_4^-$ $A' = 12,17$, а для тетраэдра $A' = 12,33$. Геометрический смысл константы Маделунга кристалла был рассмотрен ранее (см. гл. III, разд. 1).

Для существенно ионных кристаллов с координационными структурами выражение (39) можно еще более упростить, пренебрегая сравнительно малой величиной ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Например, для LiF $L = 65$ ккал, тогда как $E_{в}$ не более 4 ккал, для $SrBr_2$ $L = 73$ ккал, а $E_{в}$ порядка 20 ккал и т. д. Таким образом, это дополнительное условие вносит ошибку менее 10% (в значения ε менее 5%).

Рассчитанные в таком приближении эффективные заряды атомов в некоторых кристаллах приведены в табл. 29.

Учитывая все сделанные выше допущения, нельзя ожидать, чтобы ошибки значений $z\varepsilon$ в табл. 29 были меньше 10%. Тем не менее эти значения весьма разумны, что доказывается сравнением с другими данными. Так, в табл. 29 для ZnS заряды +0,72 на Zn и -0,72 на S , что хорошо согласуется со средними значениями из табл. 28 (+0,67 и -0,67 соответственно). Из данных табл. 28 можно заключить также о высокой степени ионности щелочных

галогенидов, два представителя которых приведены для примера в таблице, а также близости заряда кислорода к -1 в оксидах двухвалентных металлов, что отвечает рентгенографическим данным. В пределах ожидаемых ошибок ($\pm 10\%$) находится и согласие эффективных зарядов атомов в SiO_2 и Al_2O_3 с данными анализа РЭП, которые были рассмотрены выше. Это позволяет сделать вывод, что теплоты сублимации существенно ионных кристаллов ($\epsilon > 0,5$) действительно определяются в основном дальнедействующими кулоновскими силами.

Особый случай, для которого достижима в принципе высокая точность оценки «термохимических» эффективных зарядов атомов,

Таблица 29

Эффективные заряды атомов в кристаллах, рассчитанные по теплотам сублимаций

Кристалл	Структурный тип	L , ккал/моль	Эффективные заряды
NaCl	NaCl	54,5	$\pm 0,79$
RbCl	NaCl	49,4	$\pm 0,84$
TlI	CsCl	32,4	$\pm 0,68$
LiH	NaCl	55,1	$\pm 0,59$
AgBr	NaCl	49,0	$\pm 0,75$
MgO	NaCl	136,8	$\pm 1,08$
CaO	NaCl	137,1	$\pm 1,25$
CdO	NaCl	60,5	$\pm 0,75$
MnO	NaCl	120,1	$\pm 1,03$
PbS	NaCl	60,2	$\pm 0,84$
TiO ₂	TiO ₂	146,2	1,60; $-0,80$
MgF ₂	TiO ₂	80,0	1,24; $-0,62$
Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	201,4	1,23; $-0,82$
CaF ₂	CaF ₂	106,0	1,38; $-0,69$
SrCl ₂	CaF ₂	78,9	1,36; $-0,68$
CdF ₂	CaF ₂	74,4	1,16; $-0,58$
ZrO ₂	CaF ₂	177,0	1,68; $-0,84$
MoO ₃	ReO ₃	97,0	1,50; $-0,50$
AgI	ZnS	47,0	$\pm 0,79$
ZnO	ZnO	83,0	$\pm 0,88$
ZnS	ZnS, куб.	47,0	$\pm 0,72$
CdS	ZnS, гекс.	34,8	$\pm 0,64$
HgS	ZnS, куб.	25,8	$\pm 0,56$
SiO ₂	β -SiO ₂	135,0	1,68; $-0,84$
BeF ₂	β -SiO ₂	55,0	1,08; $-0,54$
PbCl ₂	PbCl ₂	44,0	1,06; $-0,54$
CdI ₂	CdI ₂	32,9	1,14; $-0,57$
AlCl ₃	AlCl ₃	26,0	1,20; $-0,40$

относится к интерпретации по формуле (40) теплот сублимаций молекулярных кристаллов. Отдельные молекулы в этих кристаллах обычно слабо связаны друг с другом, на что указывают небольшие теплоты сублимации и низкие температуры плавления и испарения. По этой же причине молекулы в кристалле практически не изменяют ни конфигурации, ни длин связей по сравнению с молекулами пара, т. е. предположение о неизменности характе-

ра связей внутри молекулы в процессе возгонки справедливо, а значит, уравнение (39) становится в этом случае точным. Однако пренебречь ван-дер-ваальсовыми силами связи теперь уже нельзя, ибо их вклад сравним по величине, а иногда и больше, чем кулоновский. Например, связь между молекулами SnI_4 в кристалле, вероятно, на 90% осуществляется силами Ван-дер-Ваальса и только на 10% — дальнедействующими взаимодействиями между эффективными зарядами на атомах. Если оценить межмолекулярную ван-дер-ваальсову энергию ΔE_v либо с помощью вычислений по формулам (25—29), приведенным в гл. III, либо полуэмпирическим путем, то можно определить параметр ионности ϵ и эффективные заряды атомов ze . В табл. 30 приводятся результаты

Таблица 30

Эффективные заряды атомов в молекулярных кристаллах

Кристалл	Структурный тип	L , ккал/моль	$L - \Delta E_v$, ккал/моль	$A - A'$	R , Å	ze
SiF_4	SiF_4	7,8	5,8	0,163	1,56	1,64; —0,41
XeF_2	XeF_2	12,3	11,3	0,299	1,98	0,94; —0,47
XeF_4	XeF_4	15,3	13,3	0,526	1,93	1,54; —0,38
$\beta - \text{CBr}_4$	SnI_4	11,4	1,0	0,113	2,26	1,00; —0,25
TiCl_4	то же	10,6	3,4	0,113	2,18	1,78; —0,44
TiI_4	»	(18)	9,0	0,113	2,58	1,49; —0,37
SnCl_4	»	10,5	3,3	0,113	2,30	1,80; —0,45
SnBr_4	»	13,0	2,6	0,113	2,44	1,65; —0,41
SnI_4	»	18,1	2,1	0,113	2,64	1,54; —0,38
ZrCl_4	»	23,7	16,5	1,428	2,53	1,20; —0,30
ZrBr_4	»	25,7	15,4	1,428	2,66	1,18; —0,29
ZrI_4	»	29,0	13,0	1,428	2,85	1,12; —0,28

таких вычислений для некоторых тетраэдрических молекулярных кристаллов, а также XeF_2 . Из таблицы видно, что в отличие от координационных (и слоистых) кристаллов, приведенных в табл. 29, для которых обычно $\epsilon > 0,5$, для всех молекулярных кристаллов $\epsilon < 0,5$, т. е. степень ковалентности их выше. Как и следовало ожидать, эффективные заряды атомов уменьшаются в рядах $\text{SnCl}_4 - \text{SnBr}_4 - \text{SnI}_4$ и $\text{ZrCl}_4 - \text{ZrBr}_4 - \text{ZrI}_4$.

Обращают на себя внимание относительно высокие значения зарядов атомов во фторидах ксенона. Можно отметить, что и квантово-химические расчеты допускают заряд F в XeF_2 порядка —0,5. Дополнительное подтверждение существенной доли ионности в этих кристаллах будет дано ниже на основе рентгеноэлектронного метода (ЭСХА).

Этот метод, разработанный в 60-х годах группой шведских ученых под руководством К. Зигбана, позволяет измерять непосредственно энергии связи внутренних электронов атома в кристалле. Монохроматическое рентгеновское (обычно $\text{MgK}\alpha$ или $\text{AlK}\alpha$) или ультрафиолетовое излучение выбивает из образца фотоэлектроны. Их кинетическая энергия измеряется в электронном спектрометре.

Затем определяется энергия связи E_{nl} -электрона на уровне nl (n — главное, l — орбитальное квантовое число)-атома в исследуемом веществе в соответствии с очевидным соотношением

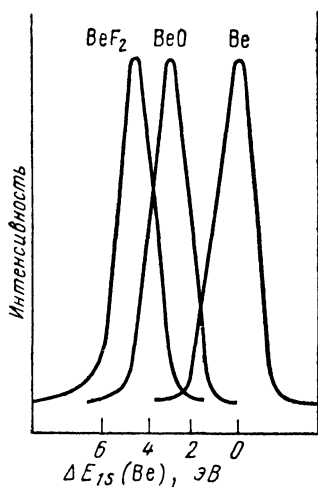
$$E_{nl} = E_x - E_{\text{кин}},$$

где E_x — энергия падающего излучения.

Хотя определение собственно энергетического положения электронных уровней является главной задачей метода, наибольший интерес химиков и кристаллохимиков привлекает измерение химических сдвигов ΔE_{nl} :

$$\Delta E_{nl} = E_{nl} - E'_{nl},$$

где E'_{nl} — энергетическое положение nl -уровня в кристалле сравнения (обычно в кристалле простого вещества). Еще в первых работах было установлено, что химические сдвиги ΔE_{nl} достаточно велики, чтобы их можно было



измерить для самых глубоких внутренних уровней. На рис. 52 показаны относительные смещения $1s$ -уровня Be (Bels), которые достигают 2,8 эВ (64 ккал) в BeO и 4,9 эВ (113 ккал) в BeF₂ относительно металлического бериллия.

Методами квантовой механики можно рассчитать, каковы будут смещения внутренних уровней при удалении внешних электронов — ионизации атома. Так, для Be^+ , в котором удален $2s$ -электрон, расчеты показывают, что $1s$ -уровень понижает свою энергию на 11 эВ, а для Be^{2+} , в котором удалены оба $2s$ -электрона, на 25,5 эВ. Эти смещения гораздо больше измеренных на опыте, что могло бы свидетельствовать о слабой ионизации Be в BeO и BeF₂ — положительный заряд на этом атоме должен быть меньше $+0,5 e$ даже в BeF₂. Однако это рассуждение не учитывает, что катион находится в кристалле в поле отрицательного маделунговского потенциала, который «выталкивает» электроны, т. е. увеличивает их энергию (эффект расширения катиона). Тогда общее смещение ΔE_{nl} следует представить в виде

$$\Delta E_{nl} = \left(C - \frac{\alpha}{R} \right) z e, \quad (41)$$

где C — сдвиг nl -уровня, рассчитанный для свободного иона, α/R — маделунговский потенциал в позиции данного иона (см. следующий раздел). С использованием (41) получим для BeO ($\alpha=1,64$) заряд атома Be $+0,6 e$, а для BeF₂ ($\alpha=1,48$) — $+0,9 e$.

По данным разных авторов, сдвиг $2p$ -уровня Si в кварце составляет 4,0—4,8 эВ относительно элементарного кремния. Расче-

ты эффективных зарядов по уравнению (41) со значениями $C = 9,9$ эВ и $\alpha = 1,35$ дают $z_e(\text{Si}) = 1,2-1,4e$. Отметим хорошее согласие этих оценок с полученными более объективным методом — из распределения электронной плотности в кристалле кварца. Наиболее высокие заряды Si отмечены во фторсилкатах, например в Na_2SiF_6 $z_e(\text{Si}) = 2,7-2,9$. В силикатах заряд Si меньше, чем в кварце, как следует из химических сдвигов $\Delta E_{2p}(\text{Si})$, которые всегда меньше 4 эВ. Здесь действует взаимное влияние связей, которое подчиняется следующему правилу: *чем более ионной является связь A—X в A—X—B, тем более ковалентна связь X—B и наоборот*. Отсюда становится понятным, почему наименьшими химическими сдвигами (и наименьшими зарядами) Si характеризуются силикаты щелочных металлов (например, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или эвкрипит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$): высокая степень ионности связи Na—O (Li—O) повышает ковалентность связей Si—O.

Метод ЭСХА позволил определить большое число эффективных зарядов атомов в различных соединениях — молекулах и кристаллах с относительно легкими элементами: углеродом, кремнием, серой, хлором и др. Более широко может быть использовано для тех же целей измерение химических сдвигов в рентгеновских эмиссионных спектрах (РЭС). Например, энергия $K_{\alpha 1,2}$ -дублета, возникающего в результате внутриатомного электронного перехода $2p \rightarrow 1s$, равна разности энергий соответствующих уровней

$$E_{K\alpha} = E_{1s} - E_{2p},$$

и, следовательно, сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации атома будет равен разности соответствующих сдвигов $1s$ - и $2p$ -уровней:

$$\Delta E_{K\alpha} = (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ион}} - (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ат}} = \Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}.$$

Поскольку ΔE_{1s} и ΔE_{2p} — величины одного порядка, то их разность $\Delta E_{K\alpha}$ мала, обычно на порядок меньше смещений материнских уровней. Тем не менее химические сдвиги в рентгеновских спектрах испускания были обнаружены даже раньше, чем в рентгеноэлектронных спектрах. Современная аппаратура позволяет измерять очень незначительные сдвиги, порядка тысячных долей эВ. Количественная теоретическая интерпретация этих сдвигов была дана в начале 60-х годов (В. И. Нефедов, Ч. Коулсон). Существенно, что в сдвиг ΔE рентгеновской линии не дает вклад маделунговский потенциал, поскольку он действует почти одинаково на оба внутренних уровня, между которыми совершается переход. Поэтому химический сдвиг РЭС целиком обязан только внутриатомным перестройкам под действием ионизации. Для состояния сравнения, которым считают свободный атом, $\Delta E_{K\alpha}$ рассчитываются методами квантовой механики. Таким путем найдены зависимости ΔE от z для многих элементов (В. И. Нефедов, О. И. Сумбаев, А. Т. Шуваев, В. С. Урусов). На рис. 53 показан сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов III периода. Подобные зависимости установлены и для элементов IV и V периодов (Урусов, 1975). Сравнение измеренных $\Delta E_{K\alpha}$ с теоретическими поз-

воляет определить эффективный заряд атома. Например, из графика (рис. 53) при $\Delta E_{K\alpha} = 0,60$ эВ для Si в SiO_2 получается заряд около +1,4, что соответствует наблюдаемому размеру Si (рис. 46). Для силикатов в согласии с предыдущими наблюдениями методом ЭСХА и правилом взаимного влияния связей заряды Si меньше +1,4 и для островных силикатов падают до +1,2.

Многочисленные факты указывают на то, что заряд кислорода в большом количестве оксидов и кислородных соединений близок

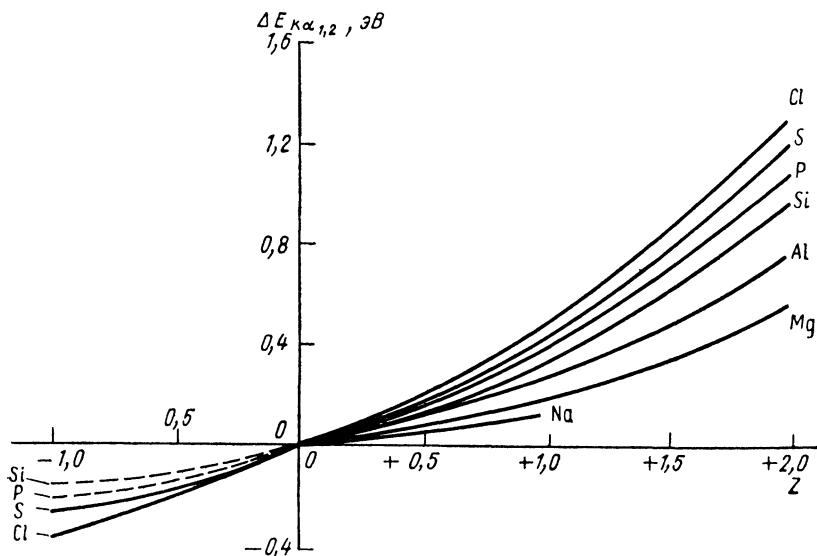


Рис 53 Сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов III периода

к -1 и изменяется в пределах от $-0,7$ (SiO_2) до $-1,1$ (Na_3PO_4). Таким образом, можно думать, что кислород (и другие анионы) играет как бы «буферную» роль в кристаллах с катионами разного сорта.

Химические сдвиги РЭС очень чувствительны к изменениям координационного числа атома. Это особенно хорошо изучено на примере кислородных соединений Al. Среднее значение $\Delta E_{K\alpha}$ (Al) при КЧ=4 равно 0,24 эВ, при КЧ=6 — 0,38 эВ, что по соответствующей кривой рис. 53 отвечает зарядам +0,9 и +1,2 и ожидаемому увеличению степени ионности связи при увеличении КЧ.

5. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ АТОМА В КРИСТАЛЛЕ

Как было отмечено в разд. 1 гл. III, первым шагом в расчетах константы Маделунга кристалла является вычисление электростатического потенциала ϕ в позиции данного иона. Следовательно, нетрудно определить парциальную константу Маделунга A_i :

для i -позиции таким образом, что полная константа Маделунга кристалла A будет складываться из парциальных констант A_i согласно равенству

$$A = \frac{1}{2} \sum_i^m A_i. \quad (42)$$

Так, для кристалла типа NaCl $A_{\text{Na}^+} = A_{\text{Cl}^-} = 1,748$, для кристалла типа сфалерита ZnS $A_{\text{Zn}^{2+}} = A_{\text{S}^{2-}} = 6,552$. Если заряды и координационные числа ионов различны, то различны и парциальные константы Маделунга. Например, для флюорита CaF_2 $A_{\text{Ca}^{2+}} = 6,537$, $A_{\text{F}^-} = 1,758$, для бадделиита ZrO_2 $A_{\text{Zr}^{4+}} = 23,974$, $A_{\text{O}_1^{2-}} = 6,471$, $A_{\text{O}_2^{2-}} = 6,928$ (в бадделиите два сорта ионов кислорода, один из которых имеет КЧ=3, а другой 4).

Можно ввести и приведенную парциальную константу Маделунга α_i , разделив A_i на квадрат заряда иона z_i^2 . Тогда все значения α оказываются обычно в интервале 1,3–1,8. Так, для бадделиита: $\alpha_{\text{Zr}^{4+}} = 1,498$, $\alpha_{\text{O}_1^{2-}} = 1,618$, $\alpha_{\text{O}_2^{2-}} = 1,732$.

Теперь запишем очевидное выражение для электростатического потенциала i -иона

$$\varphi_i = -\frac{A_i}{R} = -\frac{\alpha_i z_i^2}{R}. \quad (43)$$

Для бинарного соединения $M_k X_l$ верно соотношение

$$(k+l) z_M z_X = k z_M^2 + l z_X^2 = \sum_i^{k+l} z_i^2. \quad (44)$$

Следовательно, имеем

$$U = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i = -\frac{1}{2} \sum \frac{\alpha_i z_i^2}{R} = -\frac{(k+l) z_M z_X \alpha}{2R}, \quad (45)$$

где $\alpha = \frac{2A}{m z_M z_X}$, $m = k+l$ — число ионов в формульной единице.

Вспомним также, что константа Маделунга уменьшается с уменьшением КЧ (см. табл. 7, гл. III), как и межатомное расстояние (разд. 1 этой главы). Поэтому отношение α/R есть величина почти постоянная в широком ряду кристаллов.

В 1933 г. А. Ф. Капустинский заметил, что если во всех случаях использовать вместо R сумму «стандартных» ионных радиусов для КЧ=6, то α будет сохранять среднее значение, близкое к 1,75, т. е. к константе Маделунга для структуры типа NaCl, в которой оба иона имеют КЧ=6. Так было введено приближенное уравнение энергии решетки Капустинского

$$U = -\frac{\alpha m z_M z_X}{2(r_M + r_X)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -256 \frac{m z_M z_X}{r_M + r_X} \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right), \quad (46)$$

где $\alpha=1,75$, r_M и r_X — радиусы ионов для КЧ=6. Этим уравнением в 1935 г. воспользовался А. Е. Ферсман, чтобы обосновать возможность разделения полной энергии решетки на аддитивные ионные вклады — энергетические коэффициенты ионов EK :

$$-U \text{ (ккал)} = 256 (kEK_M + lEK_X).$$

При допущении $k=l=1$, $z_M=z_X=z$, $r_M=r_X=r$ из последних двух выражений А. Е. Ферсман получил следующее простое определение EK отдельного иона:

$$EK = z^2/2r. \quad (47)$$

Кристаллы, для которых приближенно выполняются указанные выше весьма жесткие условия¹, довольно редки: А. Е. Ферсман указывал только на KF , $CsCl$, SrO и PbO . Для этих соединений можно более или менее строго рассчитывать EK отдельных ионов. Таким путем были получены опорные величины EK для F^- и O^{2-} (соответственно 0,37 и 1,55). Далее А. Е. Ферсман определил EK остальных ионов из экспериментальных или теоретических значений U и создал периодическую систему EK .

Как видим, способ получения системы EK напоминает тот, который незадолго до этого использовали В. М. Гольдшмидт и Л. Полинг для создания известных уже нам (см. разд. 2) систем ионных радиусов. Действительно, В. М. Гольдшмидту были нужны рефрактометрические оценки радиусов F^- и O^{2-} для получения эмпирической системы ионных радиусов из экспериментально измеренных межатомных расстояний, а Л. Полинг в качестве начального шага разделил межатомные расстояния в кристалле NaF в обратной пропорции к силам, действующим на внешние электроны в изоэлектронных (неоноподобных) оболочках Na^+ и F^- .

Таким образом, EK А. Е. Ферсмана, подобно ионным радиусам и поляризуемостям, можно с полным правом рассматривать в ряду тех эффективных величин, с помощью которых некоторое свойство кристалла (в данном случае его энергия) представляется в виде простой суммы отдельных ионных вкладов.

Однако А. Е. Ферсман понимал, что EK не точно соответствуют условию аддитивности. С одной стороны, как он писал в третьем томе «Геохимии», «аддитивность энергии отдельных элементов при выводе энергии решетки в целом представляет исключительное явление по своей простоте и по методологическому удобству». С другой стороны, «подсчеты показывают, что аддитивность соблюдается не очень точно, а результаты сложения отклоняются в иных случаях на 10—20% (очень редко больше) в разные стороны. Эти отклонения могут быть объяснены лишь взаимным влиянием ионных полей...»

¹ В 1937 г. ученик Ферсмана А. А. Сауков показал, опираясь на равенство (44), что первые два условия необязательны.

Оказывается, что сохранить основу идеи А. Е. Ферсмана можно и при отказе от условия равенства радиусов катиона и аниона (Урусов, 1983). Представим кратчайшее межатомное расстояние в кристалле в виде

$$R = r_M + r_X = 2r_M \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_M}\right) = 2r_X \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right),$$

где $\Delta r = r_X - r_M$ (разность радиусов аниона и катиона). Учтывая, что $\Delta r/r < 1$ почти во всех случаях, уравнение Капустинского (46) может быть преобразовано следующим образом:

$$\begin{aligned} -U &= 256 \frac{mz_M z_X}{r_M + r_X} = 256 \left[\frac{kz_M^2}{2r_M \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_M}\right)} + \frac{lz_X^2}{2r_X \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right)} \right] = \\ &= 256 \left[\frac{kz_M^2 (1 - \Delta r/2r_M + \dots)}{2r_M} + \frac{lz_X^2 (1 + \Delta r/2r_X + \dots)}{2r_X} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что с точностью до малых членов разложения в степенные ряды можно определить энергетические коэффициенты ионов в форме

$$EK'_M \simeq \frac{z_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right); \quad EK'_X \simeq \frac{z_X^2}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right). \quad (48)$$

Первые члены в этих выражениях совпадают с определением А. Е. Ферсмана (47), вторые являются новыми и представляют собой поправку на различие размеров ионов в кристалле. Если радиус аниона X больше радиуса катиона M, $r_X > r_M$, $\Delta r = r_X - r_M > 0$, то $EK'_M < EK_M$, $EK'_X > EK_X$, т. е. исправленные значения для катионов обычно меньше ферсмановских, а для анионов — больше. Так, например, для NaCl ($r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$, $\Delta r = 0,83 \text{ \AA}$) получаем, что EK'_{Na^+} (0,30) на 40% меньше, чем EK_{Na^+} (0,51), а EK'_{Cl^-} (0,34) на 20% больше, чем EK_{Cl^-} (0,28). Однако $\sum EK' \simeq \sum EK$.

Заметим, что EK' катиона и аниона в этом кристалле почти равны друг другу, в отличие от EK . Это кажется более разумным из общих соображений, если учесть одинаковые заряды и окружение обоих ионов.

Важно отметить, что не обязательно обращаться к упрощенному уравнению Капустинского, чтобы обосновать возможность разделить энергию решетки на ионные доли. Можно начать анализ с более точного уравнения Борна — Майера (10). Как было показано ранее, электростатическую (маделунговскую) часть энергии решетки можно представить в виде

$$-U = \frac{kA_M + lA_X}{2(r_M + r_X)}.$$

Здесь r_M и r_X — эффективные радиусы ионов для данной структуры. Отсюда электростатические энергии катиона и аниона трудно выразить следующим образом:

$$-U_M = \frac{A_M}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right) = \frac{\alpha_M z_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right),$$

$$-U_X = \frac{A_X}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right) = \frac{\alpha_X z_X^2}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right).$$

Если связь в кристалле не чисто ионная, надо вместо зарядов ионов использовать эффективные заряды атомов $q = ze$

$$-U_M = \frac{\alpha_M q_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right), \quad (49)$$

$$-U_X = \frac{\alpha_X q_X^2}{2r_X} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right).$$

Сумма отдельных ионных вкладов дает эффективную ионную энергию $E_{\text{и}}$ в энергии атомизации кристалла E (21).

В последнее десятилетие работами различных групп исследователей доказано, что энергия отталкивания может быть достаточно строго разделена на составляющие отдельных ионов в так называемой модели «сжимаемого иона». В ней энергия сжатия иона выглядит следующим образом:

$$W_i = B_i \exp(-r_i/\rho_i), \quad (50)$$

где ρ_i — параметр «мягкости» i -иона. Энергия отталкивания в U представляется как сумма отдельных энергий сжатия: $W = \sum_i W_i$.

Существенно также, что параметры мягкости ρ_i оказались переносимыми из одного кристалла в другой с тем же ионом. На этом основании можно предсказать, например, многие свойства кристаллов со структурой перовскита, используя характеристики ионов (B_i , r_i , ρ_i), полученные для кристаллов с более простыми структурами типа NaCl, CsCl, ZnS и CaF₂. Параметры мягкости ρ_i в общем пропорциональны поляризуемости α_i и обнаруживают систематические тенденции в зависимости от положения иона в Периодической системе.

Энергия переноса заряда ΔE по определению состоит из отдельных атомных вкладов. Значит, остается разделить только ковалентную энергию $E_{\text{к}}$. Нет точного критерия, как это сделать. Однако предположение о делении ее поровну между связанными атомами кажется разумным.

Таким образом, догадка А. Е. Ферсмана о возможности приписать иону (атому) в кристалле некоторый определенный энергетический пай в целом выдержала проверку временем. Однако перенос этого пая от одного кристалла к другому требует введения существенных поправок на влияние кристаллического окружения.

6. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ИОНА (АТОМА) В КРИСТАЛЛЕ

Известной формулой Лоренц — Лорентца поляризуемость (рефракция R) некоторого вещества связана с показателем преломления n :

$$R = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (4/3) \pi N \alpha. \quad (51)$$

Рефракция R выражается в единицах объема V (см³/моль). Поляризуемость связана с экспериментально измеренной рефракцией соотношением

$$\alpha = \frac{3R}{4\pi N} = 3,9630 \cdot 10^{-25} R.$$

Ее удобно выражать в Å^3 на атом или молекулу. Путем измерения показателя преломления и находят обычно поляризуемость кристалла. Затем можно определить поляризуемость отдельных атомов (ионов) соотношением аддитивности

$$\alpha = \sum_i \alpha_i.$$

Для ковалентного кристалла или металла отыскание экспериментальных значений α_i не представляет трудностей, как и установление их радиуса. Еще в 50-х годах было обнаружено, что существует прямая пропорциональность между поляризуемостями атомов в ковалентных и металлических кристаллах и кубом ковалентного радиуса: $\alpha_k = d r_k^3$. Среднее значение постоянной d для наиболее надежных измерений α_k и r_k составляет 5,8 (Бацанов, 1976). Вспомним, что существует приблизительное равенство между поляризуемостями свободных атомов и их объемами (см. гл. II разд. 7): $\alpha \simeq v_{\text{ат}} = 4,3 r_0^3$. Поскольку обычно $\alpha > v_{\text{ат}}$, то можно заключить, что $\alpha_k \simeq \alpha \simeq v_{\text{ат}}$. На близость поляризуемости и объема молекулы (атома) было впервые указано еще Г. Лорентцем в 1879 г.

Совершенно иное положение с ионными кристаллами. Их поляризуемость обычно гораздо меньше суммы поляризуемостей свободных ионов. Так, экспериментальная поляризуемость (в расчете на ионную пару) кристалла LiF составляет 0,915 Å^3 , тогда как поляризуемость свободного иона F⁻ равна 2,24 Å^3 , (см. табл. 6), т. е. аддитивная оценка более чем вдвое преувеличила бы истинное значение поляризуемости. «Экспериментальное» значение поляризуемости иона F⁻ в ионных кристаллах, по данным разных авторов, составляет 0,76—1,07 Å^3 , намного меньше поляризуемости свободного иона. Еще более разительный пример с кристаллом LiH, экспериментальное значение поляризуемости которого (1,66 Å^3) во много раз меньше аддитивного (около 30 Å^3 для суммы ионных поляризуемостей и около 25 Å^3 для суммы атомных поляризуемостей).

Качественное объяснение этого несоответствия дается *правилом Фаянса* (1924): поляризуемость уменьшается в поле положительных зарядов и увеличивается в поле отрицательных зарядов. Первое относится к аниону в кристалле, а второе — к катиону. Это правило близко соответствует эффектам «сжатия» аниона и «расширения» катиона в кристаллическом поле (см. разд. 3). Как показывают детальные расчеты, поляризуемость катиона мало зависит от электростатических полей, особенно для мелких и высокозаряженных катионов. Можно ожидать поэтому, что поляризуемости свободных катионов (см. табл. 6) будут хорошо воспроизводить поляризуемости катионов в ионном кристалле. Это относится даже к такому крупному и «мягкому» катиону, как Cs^+ .

По-другому обстоит дело с анионами, которые обладают очень подвижной внешней электронной оболочкой, слабо связанной с внутренним остовом. К примеру, энергия связи электронов внешней оболочки F^- составляет 3,45 эВ (средство к электрону). Эта энергия много меньше энергии связи внешних электронов Cs^+ , равной 23,4 эВ (второй потенциал ионизации цезия).

Если фиксировать значения поляризуемостей катионов на их величинах для свободного состояния (см. табл. 6), то можно найти следующие значения поляризуемостей иона F^- в кристаллах LiF , NaF , KF , RbF и CsF , используя экспериментальные α последних: 0,89; 1,04; 1,20; 1,25 и 1,30 Å^3 . В этом ряду значения поляризуемостей иона F^- существенно возрастают с увеличением размера катиона или, что то же самое, с увеличением межатомных расстояний в кристалле.

Это наблюдение заставляет ввести предположение (Вильсон, Куртис, 1970), что изменение поляризуемости аниона α_i пропорционально сжимающей силе f_i , действующей на него в кристалле:

$$\alpha_i = k\alpha_i^0 f_i.$$

Интегрирование этого выражения дает

$$\ln \alpha_i = \ln \alpha_i^0 - kf_i, \quad (52)$$

где α_i^0 — поляризуемость аниона в свободном состоянии. Сила, действующая на любой ион в ионном кристалле, как следует из уравнения (9), выражается в виде $f_i = A/R^2$. Отсюда для поляризуемости некоторого i -иона в ряду кристаллов с одной и той же структурой, но разными межатомными расстояниями получаем $\ln \alpha_i = \ln \alpha_i^0 - b/R^2$, где $b = KA$.

На рис. 54 показана зависимость анионной поляризуемости от R^{-2} для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов. Можно видеть, что $\ln \alpha_i$ действительно практически линейно зависят от R^{-2} . Экстраполяция на очень большие расстояния ($R^{-2} \rightarrow 0$) дает следующие оценки α_i^0 : 1,83; 4,67; 6,13 и 9,16 для «свободных» F^- , Cl^- , Br^- и I^- соответственно. Сравнение этих значений с приведенными ранее в табл. 6 обнаруживает их близость, хотя полученные линейной экстраполяцией оценки несколько меньше результатов лучших теоретических расчетов.

Вероятно, оставшаяся небольшая разница должна быть объяснена влиянием ковалентности связи даже в этих практически ионных кристаллах. Действительно, различие в поляризуемостях аниона и нейтрального атома велико. Сравните, например, $\alpha(\text{H}^-) = 31,4$ и $\alpha(\text{H}) = 0,66 \text{ \AA}^3$; $\alpha(\text{F}^-) = 2,2$ и $\alpha(\text{F}) = 0,6 \text{ \AA}^3$. Особенно велика эта

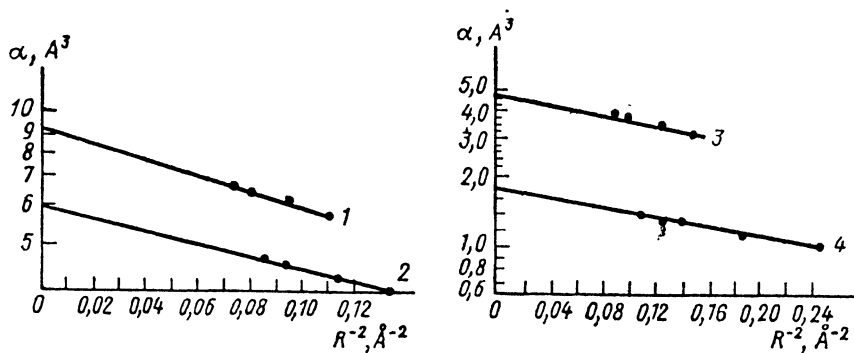


Рис. 54. Поляризуемость анионов в щелочных галогенидах как линейная функция силы электростатического поля:
 1 — йодиды, 2 — бромиды, 3 — хлориды, 4 — фториды

разница для катионов: например, $\alpha(\text{Li}^+) = 0,028$; $\alpha(\text{Li}) = 24,3 \text{ \AA}^3$. Следовательно, даже очень малая доля ковалентности связи должна внести существенные коррективы в распределение общей поляризуемости кристалла между катионом и анионом.

Так, сейчас не может вызывать сомнений, что поляризуемость гидридов щелочных металлов, которая всегда гораздо меньше суммы ионных или атомных поляризуемостей (табл. 31), является

Таблица 31

Поляризуемости кристаллов гидридов щелочных металлов и атома водорода (\AA^3)

Кристалл	α	$\Sigma\alpha_{\text{ат}}$	$\Sigma\alpha_{\text{ион}}$	$\alpha_{\text{H}} = \alpha - \alpha_{\text{кат}}$
LiH	1,66	24,94	30,23	1,63
NaH	1,91	24,27	30,34	1,76
KH	2,98	44,07	30,99	2,20
RbH	3,69	47,97	31,62	2,36
CsH	5,03	60,27	32,64	2,72

результатом совместного влияния электростатических полей и ковалентности связи. Объяснить столь громадное несовпадение экспериментальных и рассчитанных значений α можно только с помощью предположения, что катионы в гидридах имеют небольшие поляризуемости, близкие к ионным, тогда как поляризуе-

мость водорода резко уменьшается относительно свободного Н⁻ как за счет сжатия аниона в электростатическом поле решетки, так и за счет уменьшения радиуса водорода вследствие того, что его эффективный заряд находится между 0 и -1. Фиксируя значения α катионов для их свободного состояния, как в случае щелочных галогенидов, можно найти α_{H} в гидридах (см. табл. 31). Экстраполяция функции $\ln \alpha_{\text{H}}(R^{-2})$ дает значение поляризуемости «свободного» иона Н⁻ 4,2 Å³ много меньше теоретического значения 30,2 Å³. Если принять, что зависимость поляризуемости водорода от степени ионности связи очень резкая (Бацанов, 1976, рис. 7), то найденное нами значение отвечает степени ионности около 0,65.

Как следует из формулы Лоренц — Лорентца (51), рефракция кристалла зависит от его мольного объема (или плотности). Действительно, при увеличении давления и сжатии кристалла его рефракция уменьшается на 10^{-4} — $10^{-6}\%$ на 1 атм. Для двух полиморфных модификаций вещества рефракция той из них будет меньше, чья плотность выше (мольный объем меньше). Табл. 32 подтверждает сказанное. Часто увеличение плотности связано с увеличением КЧ. И хотя при этом увеличиваются межатомные расстояния, т. е. как бы растут эффективные размеры атомов и должна расти их поляризуемость, увеличение компактности их упаковки оказывает преобладающее влияние на общую поляризацию кристалла. Сопоставление рефракций трех кристаллов со структурой рутила SiO₂ (стишовит) — GeO₂ (тетр) — TiO₂ (рутил) показывает, что R растет в этом ряду более чем вдвое. Если допустить, что эти кристаллы ионные, то такое изменение рефрак-

Таблица 32

Рефракции (см³) полиморфных модификаций некоторых веществ

Модификация	V	КЧ	R
TiO ₂ } рутил брукит анатаз	18,82	6; 3	12,82
	20,52	6; 3	12,95
	19,40	6; 3	13,17
GeO ₂ } тетр. гекс.	16,66	6; 3	8,5
	28,02	4; 2	9,6
SiO ₂ } стишовит кварц коэсит	14,01	6; 3	6,02
	22,69	4; 2	7,19
	20,64	4; 2	7,02
CsCl } α (B2) β (B1)	42,21	8	15,10
	50,32	6	16,19
MnS } зел. (B1) роз. (B3)	21,46	6	14,6
	26,60	4	16,7

ции можно связать с электростатическим уменьшением рефракции иона O²⁻ при уменьшении среднего межатомного расстояния. Этот эффект, несомненно, имеет место, однако из-за непол-

ной ионности трудно указать, какова доля рефракции катиона в общей рефракции кристалла.

В 1947 г. С. Д. Четвериков обнаружил, что показатель преломления силикатов алюминия ($KЧ(Al) = 6$) выше, чем алюмосиликатов ($KЧ(Al) = 4$). В связи с этим, например, рефракция кианита $Al_2[SiO_4]O$, в котором Al располагается в октаэдрах, меньше, чем силлиманита $Al[AlSiO_5]$, в котором половина Al занимает тетраэдрические положения: 17,6 и 18,8 см³ соответственно. Происхождение этой разницы также можно связать в основном с электростатическим подавлением поляризуемости кислорода, поскольку эффективный заряд Al в октаэдрической позиции значительно больше, чем в тетраэдрической (см. разд. 5).

Приведенные выше факты показывают, что кристаллохимическая интерпретация данных по рефрактометрии кристаллов представляет сложную и сейчас еще недостаточно полно решенную задачу.

ЛИТЕРАТУРА

- Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. — М., 1975. — 333 с.
Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 67—87.
Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 134—148.
Марфуни А. С. Введение в физику минералов. — М., 1974. — С. 57—93, 230—258.
Оргел Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов). — М., 1964. — 210 с.
Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. — М., 1976. — 295 с.

СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ И ИЗОБРАЖЕНИЯ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА

1. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА. 14 ТИПОВ ЯЧЕЕК БРАВЭ

В 1813 г. У. Волластон предложил заменить элементарные многогранники («ядра») Гаюи шарообразными частицами или даже просто их центрами — математическими точками, вокруг которых действуют силы притяжения и отталкивания между частицами в кристалле. Эта идея была углублена в 1824 г. Л. Зебе-ром, который особенно подчеркнул параллелепipedное расположение шариков-атомов в пространстве. В 1835 г. М. Франкегейм изложил понятие о пространственной решетке и вывел 15 типов таких решеток. Позже, после выхода в свет работы О. Бравэ (1850), он признал, что одна и та же моноклинная решетка была им ошибочно рассмотрена дважды и отнесена к двум разным решеткам. Введение в науку самого термина «решетка» принадлежит ученику Р. Ж. Гаюи Г. Делафосу, который рассматривал полиэдрические «молекулы» своего учителя как наименьшие параллелепипеды — ячейки такой решетки.

Так, из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ — бесконечная *пространственная решетка*. Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости — не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются *узлами решетки*, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некопланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций — трансляционную

Совокупность узлов, располо-

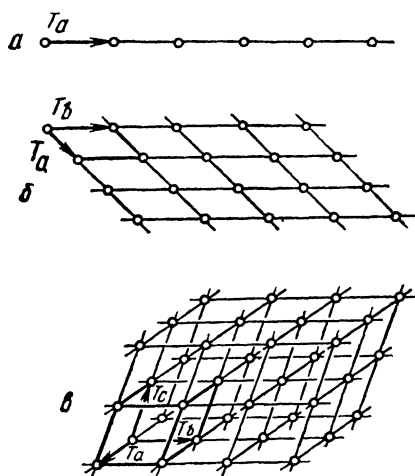


Рис. 55. Узловой ряд (а), узловая сетка (б), пространственная решетка (в). T — трансляция

женных на прямой, соединяющей любые два узла решетки, называется *узловым рядом* (рис. 55, а), а в плоскости, определяемой тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, — *узловой сеткой* (рис. 55, б). Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются *ячейками решетки* (рис. 55, в). Ячейка называется *примитивной*, если узлы располагаются только в вершинах ячейки (как на рис. 55, в).

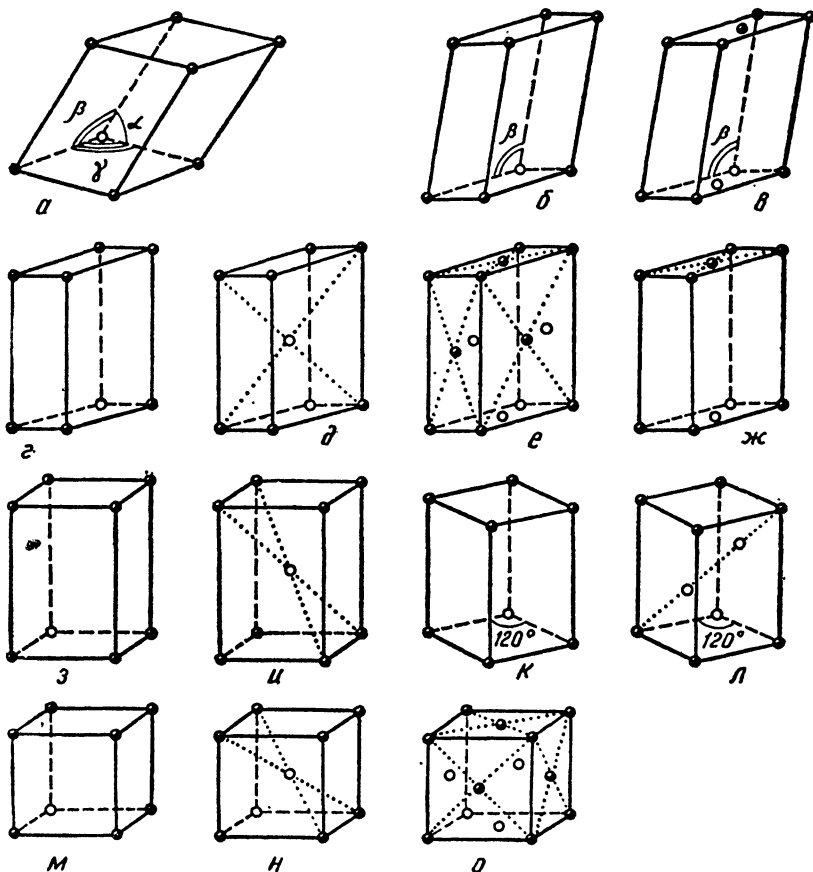


Рис. 56. 14 ячеек Бравэ — 14 решеток Бравэ

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

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих

простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

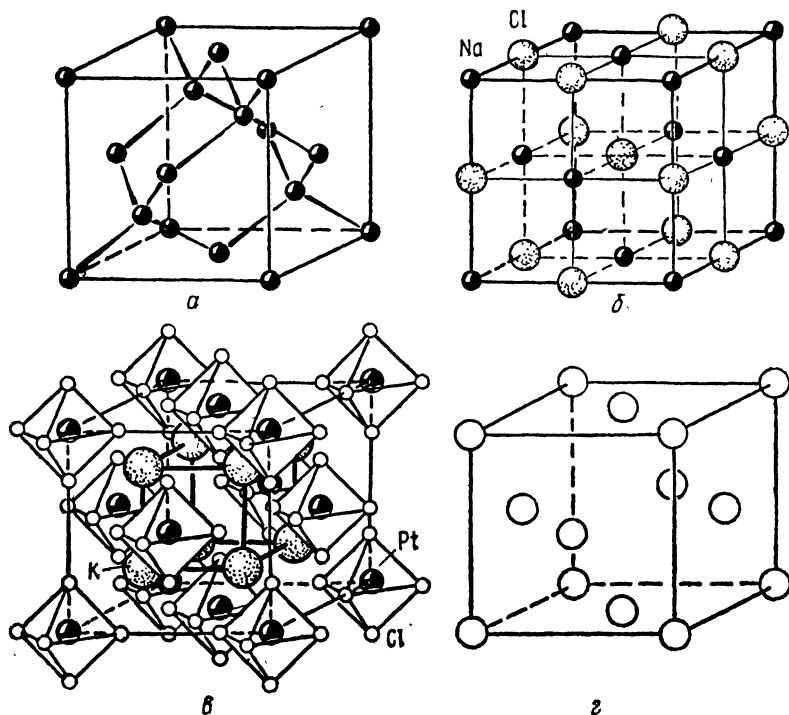


Рис. 57. Трехмерная периодичность в структурах алмаза (а), хлористого натрия (б) и хлорплатината калия K_2PtCl_6 (в) описывается одной и той же кубической решеткой (г)

При этих условиях возможных типов кристаллических решеток оказывается всего 14 (рис. 56). Они называются *решетками Бравэ*, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел. Обозначать различные ячейки Бравэ принято латинскими буквами: примитивную — *P*, базоцентрированную — *A*, *B*, *C*, гранецентрированную — *F* и объемноцентрированную — *I*. *P*-ячейки могут принадлежать всем системам симметрии. Для решетки *триклинной* симметрии обычно выбирают *P*-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90° (рис. 56, а). В *моноклинной* системе, кроме *P*-ячейки, существует еще *C*-ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней (рис. 56, б, в). Симметрия *ромбической* решетки и ее узлов (*mmm*) допускает существование всех четырех ячеек Бравэ:

P , I , F , C (рис. 56, $г-ж$). Решеток Бравэ в *тетрагональной* системе две: $P(=C)$ и $I(=F)$ (рис. 56, $з, и$).

В отличие от других в *гексагональной* системе имеются две разные по симметрии решетки — $\frac{6}{m} \bar{m} \bar{m}$ и $3\bar{m}$. Первая из них может быть представлена примитивной P -ячейкой Бравэ, в основании которой лежит ромб с углом 120° ¹. Другая гексагональная решетка — *тригональная* — с симметрией $3\bar{m}$ может иметь, наоборот, только непримитивную ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Дополнительные узлы могут занимать только позиции с симметрией $3\bar{m}$, т. е. располагаются на осях 3-го порядка. Примитивная ячейка такой решетки — ромбоэдр, поэтому соответствующую решетку Бравэ обычно называют *ромбоэдрической* и обозначают R . Ее можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной диагонали P -ячейки на высотах $1/3$ и $2/3$ (рис. 56, $к, л$).

В *кубической* системе имеются три типа ячеек Бравэ — P , I и F (рис. 56, $м-о$). Ими завершается полный набор из 14 ячеек.

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Нельзя смешивать понятия «*кристаллическая структура*» и «*кристаллическая решетка*». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй — к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ.

Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Бравэ может описывать весьма различные на первый взгляд кристаллические структуры. В качестве примера на рис. 57 показаны кристаллические структуры четырех веществ — меди Cu , алмаза C , хлористого натрия $NaCl$ и хлорплатината калия K_2PtCl_6 . Все эти структуры имеют одну и ту же кубическую гранецентрированную F -ячейку. Структура алмаза описывается двумя такими ячейками, сдвинутыми друг относительно друга на $1/4$ телесной диагонали куба. В структуре $NaCl$ две F -ячейки сдвинуты друг относительно друга на половину трансляции вдоль ребра ячейки. Структуру K_2PtCl_6 можно описать как целую систему кубических F -ячеек Бравэ, «вставленных» одна в другую или сдвинутых друг относительно друга. Например, атомы калия расположены в узлах двух F -ячеек, сдвинутых друг относительно друга на половину трансляции вдоль ребра ячейки и вставленных

¹ Обычно ячейки гексагональной сингонии изображаются для наглядности не одной, а тремя ячейками Бравэ, слагающими вместе гексагональную призму.

в F-ячейку, по узлам которой располагаются атомы платины. Размещение последних воспроизводит структуру меди (рис. 57, в).

2. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ Е. С. ФЕДОРОВА

В решетках Бравэ в связи с обязательным присутствием центра симметрии в элементарном параллелепипеде нет полярных направлений. Это приводило к трудностям теории в объяснении электрических, оптических и других физических свойств кристаллов. Оставалось сделать еще один и очень важный шаг для завершения геометрической картины строения кристалла, и он был сделан в конце прошлого века в работах Е. С. Федорова, который в 1890 г., более чем за два десятилетия до первых прямых определений атомного строения кристалла, открыл строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой вывод *пространственных групп* А. Шенфлис, который признал приоритет Е. С. Федорова.

Предшественником этих ученых был Л. Зонке. Его главная заслуга состоит в том, что он в 1879 г. ввел понятие о *правильных системах точек*, которое прочно вошло в теоретическую кристаллографию. Под правильной системой точек, вслед за Л. Зонке, понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Он нашел 65 пространственных групп симметрии для таких систем.

Решение Зонке оказалось неполным, так как он учел возможность самосовмещения правильных систем только с помощью различных движений, т. е. симметричных преобразований первого рода. Он не принял во внимание симметричные преобразования второго рода, связанные с операциями отражения.

Неполноту вывода Л. Зонке отметил Е. С. Федоров еще в 1885 г. Он назвал системы Зонке «простыми» и приступил к выводу своих пространственных групп, названных им «двойными» системами. Чтобы получить из «простых» групп «двойные», нужно было дополнительно ввести какой-либо один элемент симметрии второго рода. В выводе Федорова в роли такого элемента выступили плоскости симметрии (зеркальные и скольжения), а в независимом от него выводе А. Шенфлиса — центр инверсии¹. Оба вывода привели к знаменитым 230 пространственным группам симметрии², которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов — кристаллохимии.

¹ Н. В. Белов считал, что «федоровский прием более нагляден, прием Шенфлиса — более исчерпывающий».

² Набор элементов симметрии пространственного узора образует в математическом смысле группу, откуда и происходит термин «пространственная группа».

Все остальные группы симметрии, описывающие кристаллическое строение, оказываются подгруппами 230 пространственных групп. Так, 65 «простых» систем Зонке можно рассматривать как подгруппы движений, а 14 решеток Бравэ — как подгруппы переносов. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из так называемых «точечных групп» симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т. е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Стоит отметить также, что среди многих и многих тысяч кристаллических структур, надежно определенных сейчас рентгеноструктурными методами, не встречено ни одной, которая противоречила бы теории Е. С. Федорова. Можно быть уверенным, что этого не произойдет и в будущем.

Интересен тот факт, что распространенность пространственных групп среди исследованных кристаллических структур очень неодинакова. Половина всех структур описывается всего 12 группами, и среди них наиболее часто встречается $P2_1/c$ (26% кристаллов имеет эту группу). С другой стороны, около двух десятков пространственных групп еще не имеет своих представителей в изученных до сих пор многих тысячах кристаллических структур. Можно думать, что по крайней мере некоторые из них будут со временем обнаружены, хотя основные статистические закономерности сохраняются уже довольно долго вне зависимости от общего числа расшифрованных структур.

Один из наиболее простых и наглядных выводов пространственных групп, так называемый «классный метод», был предложен Н. В. Беловым в 1951 г. Он заключается в комбинировании 32 кристаллографических точечных групп симметрии с трехмерными решетками. При сочетании каждой из 32 точечных групп со всеми допустимыми ею трансляционными комплексами, т. е. решетками Бравэ, получаются 73 пространственные группы, в которых целиком сохраняется как осевой, так и плоскостной комплекс точечных групп. Такие пространственные группы были названы Е. С. Федоровым *симморфными*. Из точечной группы mmm , например, получаются симморфные пространственные группы $Pmmm$, $Cmmm$, $Immm$ и $Fmmm$. Следует иметь в виду, что различие в расположении элементов симметрии относительно трансляционных векторов решетки может вести к разным пространственным группам. Так, различны группы $P4_2m$ и $P4m2$, поскольку в первом случае кратчайший горизонтальный вектор совпадает с осью 2-го порядка, а во втором — с нормалью к плоскости симметрии. Подобным образом различными будут группы $Cmm2$ и $Cm2m$, $\bar{P}31m$ и $\bar{P}3m1$ и т. д.

Для получения несимморфных групп надо в каждой симморфной последовательно заменить порождающие элементы макросимметрии на их микроэквиваленты. Например, заменой зеркальных плоскостей симметрии (m) на плоскости скользящего отражения

(a, b, c, d, n) из $P\bar{m}m$ получим Pm , $Pbam$, $Pbca$ и т. п. Несимморфные группы Е. С. Федоров подразделил на 54 *гемисимморфные* и 103 *асимморфные*. В первых полностью сохраняется лишь осевой комплекс их точечных групп, во вторых — ни осевой, ни плоскостной комплекс полностью не сохраняются.

Обратная задача, переход от пространственной группы к соответствующей точечной, решается значительно проще. Нужно заменить все плоскости скользящего отражения зеркальными, а все винтовые оси — поворотными соответствующего порядка. Затем все элементы симметрии переносятся параллельно самим себе до их пересечения в одной точке. Тогда, например, группы $Pban$, $Cmca$, $Imma$, $Fddd$ обратятся в одну точечную: mmm . Если в пространственной группе параллельно друг другу проходят оси разных порядков, то при переходе к точечной группе они сольются в одну, а именно в старшую из них. Например, оси 2, 3 и 6 сольются в ось 6 и т. п.

С точки зрения теории пространственных групп симметрии правильной системой точек (или системой эквивалентных точек) называют их совокупность, полученную размножением исходной точки операциями симметрии пространственной группы. Любая операция группы, совмещающая одну из точек системы с другой, приведет в итоге всю систему к самосовмещению. Основной характеристикой правильной системы точек служит *симметрия позиции*, т. е. комплекс тех элементов симметрии, которые проходят через точку и, следовательно, не размножают ее. Такой комплекс может состоять только из элементов макросимметрии (закрытых элементов симметрии), и поэтому он оказывается одной из 32 точечных групп симметрии, являясь подгруппой пространственной группы.

Точки, не находящиеся ни на одном из элементов макросимметрии (точечная группа 1), занимают так называемые *общие положения*. Их окружение асимметрично. Если в пространственной группе точка находится на одном из элементов макросимметрии, то такая точка повторяется не так часто, как точка общего положения, а окружение ее другими точками становится симметричным. В этом случае говорят о *частном положении* точки. Нужно иметь в виду, что точки, расположенные на элементах микросимметрии (винтовых осях и плоскостях скользящего отражения), занимают не частное, а общее положение (симметрия 1). Кроме того, элементы микросимметрии, в отличие от элементов макросимметрии, допускают размещение на них частиц любой симметрии. Так, перпендикулярно плоскому треугольному боратному аниону $[BO_3]^{3-}$ через его центр не может проходить поворотная ось 2-го порядка, тогда как для винтовой оси, перпендикулярной к нему, допустим любой порядок. Подобным образом, тетраэдрически координированный атомами кислорода кремний в радикале $[SiO_4]^{4-}$ не может совпадать с центром инверсии. Группа симметрии позиции должна быть такой же, как группа симметрии частицы, либо быть подгруппой группы симметрии частицы. Например, в кристобалите тетраэдр SiO_4 занимает положение с тетра-

эдрической симметрией $\overline{43m}$, а в большинстве силикатов симметрия положений SiO_4 ниже: 2, m или 1. В этом заключается одно из кристаллохимических проявлений принципа Кюри: явление (объект) может существовать в среде (пространстве), обладающей его характеристической симметрией или симметрией одной из ее подгрупп.

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

Кратности позиций в конкретной пространственной группе накладывают некоторые ограничения на стехиометрический состав кристалла, имеющего данную группу. Рассмотрим один пример. Две пространственные группы — $P3_112$ и $P3_212$ — описывают энантиоморфные кристаллические структуры наиболее распространенного минерала α -кварца SiO_2 . В них присутствуют три правильные системы точек a , b , c со следующими кратностями и координатами: $3(a) \ x\bar{x} \frac{1}{3}(\frac{2}{3})$; $3(b) \ x\bar{x} \frac{5}{6}(\frac{1}{6})$; $6(c) \ xyz$. Атомы кремния, которые находятся в состоянии тетраэдрической sp^3 -гибридизации, должны выбрать те из частных положений, симметрия которых является подгруппой группы симметрии тетраэдра. Этому условию отвечает позиция a с симметрией 2 (ось 2-го порядка), являющейся подгруппой группы симметрии тетраэдра. Поэтому для атомов кислорода остаются только общие положения xyz с кратностью 6. Следовательно, в элементарной ячейке находятся три формульные единицы SiO_2 ($Z=3$).

Если атомы сохраняют в кристалле высокую (сферическую) симметрию, то они стремятся занять высокосимметричные позиции. Поэтому простые (одноатомные, бинарные и т. д.) металлические и ионные кристаллы обладают обычно высокой симметрией. Если сортов атомов много, то таких позиций не хватает и кристалл «выбирает» другую пространственную группу с более низкой симметрией. В этом заключается кристаллохимическое объяснение приближенного закона Федорова — Грота (см. гл. I, разд. 2).

Для описания пространственной группы пользуются чертежом,

координатами системы точек общего положения или символом. Аксонометрическая проекция является наиболее наглядным способом изображения. Однако составить такой чертеж и читать его довольно трудно. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные плоскости. Пример такой проекции для группы $P2_1/c$ представлен на рис. 58.

Симметрию пространственной группы можно передать с помощью символов Германа — Могена. Для этого элементы симметрии соответствующего класса

точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Бравэ).

Символ Германа — Могена может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Например, группе $P2_1/c$ можно придать другую установку, когда компонента трансляции плоскости скольжения будет проходить не в направлении $[001]$, а в направлении $[100]$. Тогда вместо символа $P2_1/c$ та же пространственная группа получает символ $P2_1/a$ или $P2_1/b$ (рис. 58). Поэтому в литературе, в том числе в справочнике «Интернациональные таблицы рентгеновской кристаллографии», рядом с символом Германа — Могена приводится символ Шенфлиса, который не

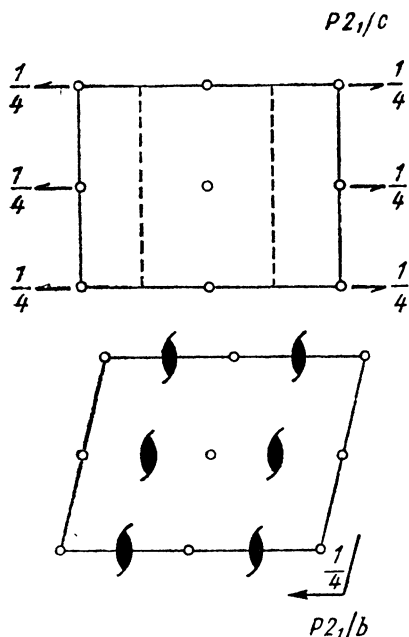


Рис. 58. Графики пространственной группы $P2_1/c$ в двух установках

зависит, от выбора координатной системы. Например, $P2_1/c = P2_1/a = C_{52h}$ или $C2mt = Amm2 = C_{2v}^{14}$. Верхний индекс символа Шенфлиса обозначает лишь номер данной группы в пределах сходственного класса симметрии конечной фигуры (точечной группы), который обозначается буквой и подстрочным индексом.

3. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

Если представить атомы одного сорта в виде шаров одинакового размера, то легко допустить, что в кристалле они стремятся быть упакованными максимально плотно. Как следует из гл. III, это во всяком случае справедливо для ионных, молекулярных и металлических кристаллов.

Существуют две основные плотнейшие шаровые упаковки —

кубическая и гексагональная. В первой из них по оси 4-го порядка друг на друга накладываются квадратные слои тетрагональной симметрии. Соотношение числа шаров и лунок в слое 1 : 1 (рис. 59, а). Если укладывать каждый следующий слой на предыдущий так, чтобы шары опускались в лунки между шарами предыдущего слоя, то получим *плотнейшую упаковку* (рис. 59, б): каждый шар в ней будет иметь 12 соседей (4 шара в том же слое, 4 сверху и 4 снизу), а коэффициент заполнения пространства достигнет максимальной величины (74,05%). Симметрия этой

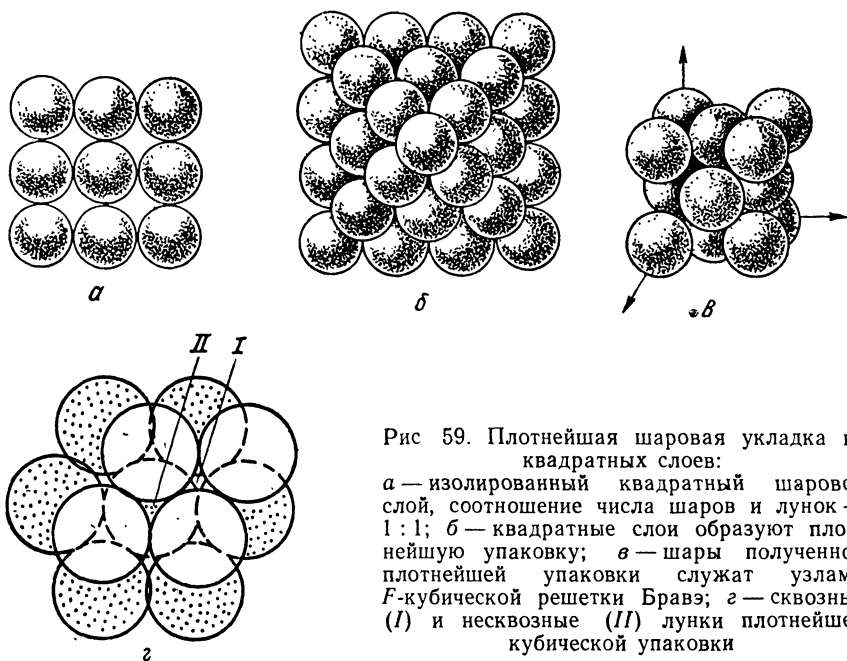


Рис 59. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:
а — изолированный квадратный шаровой слой, соотношение числа шаров и лунок — 1 : 1; б — квадратные слои образуют плотнейшую упаковку; в — шары полученной плотнейшей упаковки служат узлами *F*-кубической решетки Бравэ; з — сквозные (I) и несквозные (II) лунки плотнейшей кубической упаковки

укладки кубическая, а шары расположены в узлах *F*-гранецентрированной кубической решетки Бравэ (рис. 59, в).

Перпендикулярно осям 3-го порядка в кубической упаковке можно заметить слои гексагональной симметрии, в которых каждый шар окружен шестью ближайшими шарами (рис. 60). Соотношение числа шаров и лунок в нем не 1 : 1, а 1 : 2 (каждая лунка окружена тремя шарами, а каждый шар — шестью лунками). Если начинать укладку шаров с такого слоя, то, как заметил около 100 лет тому назад В. Барлоу, возникают две альтернативные возможности. Дело в том, что при наложении на исходный второго слоя, лунки оказываются различными: половина лунок — сквозные, под ними нет шаров первого слоя, другая половина — несквозные, под ними находятся шары первого слоя (см. рис. 59, з). Если шары третьего и всех последующих слоев укладывать только в сквозные лунки, то результат будет идентичным предыдущему: повторение мотива наступит в четвертом слое.

Обозначив слои буквами А, В, С, закономерность кубической упаковки можно выразить последовательностью букв ... АВСАВСАВС ... (см. рис. 59, б). Таким образом, кубическая упаковка — трехслойная. Однако результат будет принципиально иным, если заполнять шарами лишь несквозные лунки. Тогда повторение мотива наступит уже в третьем слое, который расположится точно над исходным. Буквенный символ такой двухслойной упаковки ... АВАВАВ ... В ней имеется только одна ось 3-го порядка, т. е. симметрия ее гексагональная. Число ближайших соседей каждого шара в такой упаковке опять равно 12: шесть в том же слое

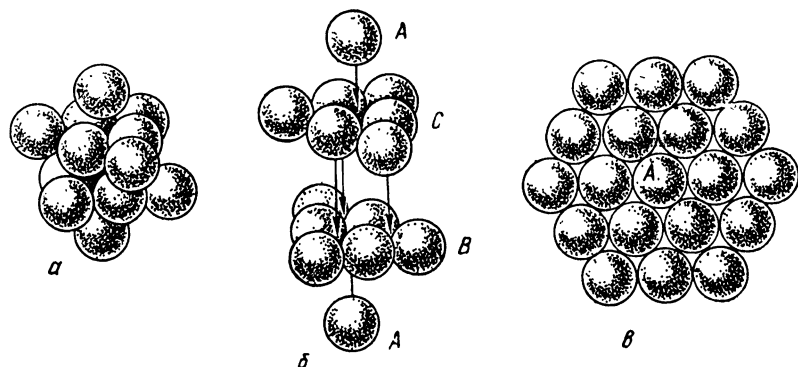


Рис 60. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на слои, перпендикулярные оси L_3 , т. е. на гексагональные (плотнейшие) слои (б); изолированный плотнейший слой (в); соотношение числа шаров и лунок в слое равно 1: 2

и по три снизу и сверху. Очевидно, коэффициент заполнения пространства остается тем же, как и для кубической упаковки, а именно 74,05%, т. е. это второй тип плотнейшей упаковки.

Каждый слой гексагональной упаковки лежит между двумя одинаково расположенными слоями, т. е. через него проходит плоскость симметрии. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой «г». В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя слоями, ориентированными неодинаково (слой А между С и В, слой В между А и С и т. д.). Такие слои обозначают буквой «к». Подобные обозначения очень удобны для многослойных плотнейших упаковок, которые возникают, если использовать в некотором определенном порядке оба принципа укладки шаров — как в «сквозные», так и в «несквозные» лунки. Закономерно чередуя различным образом слои «г» и «к», можно получить, как впервые указал Л. Полинг в 1928 г., бесконечное множество упаковок. Например, упаковка ...гкжкгк... четырехслойная. По симметрии все многослойные плотнейшие упаковки гексагональные с P - или R -решетками Бравэ, и для них возможно всего 8 пространственных групп (Белов, 1939).

Описание кристаллических структур с помощью концепции плотнейших упаковок шаров одинакового размера более всего

адекватно для кристаллов типичных металлов или благородных газов, в которых химические связи (металлическая и ван-дер-ваальсова) ненаправленны и ненасыщаемы. Действительно, большинство типичных металлов кристаллизуется либо в кубической (например, Cu), либо в гексагональной (например, Mg), либо в обеих этих упаковках (например, Co), либо образуют более многослойные упаковки (например, структура La описывается четырехслойной плотнейшей упаковкой). В твердом He — гексагональная плотнейшая упаковка атомов, а в кристаллах остальных инертных газов — кубическая.

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения, которое имеет на самом деле. Однако свойство ненаправленности в пространстве имеет также типично ионная связь, хотя в этом случае приходится иметь дело с «шарами» разных зарядов и размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которые обычно описывают отрицательно заряженные частицы (анионы), образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие «шары» (обычно катионы) окажутся в пустотах этой упаковки. При наложении плотнейших слоев друг на друга образуются два главных типа пустот — тетраэдрические и октаэдрические (рис. 61). На каждый шар приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты.

Рамки применения теории плотнейших упаковок сильно расширяются благодаря тому, что наиболее распространенные бли-

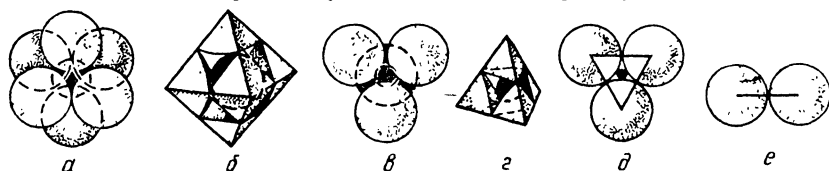


Рис. 61. Генезис пустот в плотнейших упаковках:

a, б — октаэдрическая; *в, г* — тетраэдрическая; *д* — тригональная; *е* — двукоординатная

жайшие окружения катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в кристаллах комплексных соединений, октаэдрическое и тетраэдрическое. Частота их встречаемости, по всей видимости, близка к 90%. Таким образом, можно считать, что чаще всего катионы попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов. Конечно, размеры катионов далеко не всегда точно отвечают размерам пустот в идеальной плотнейшей упаковке анионов: $r_{\text{тетр}} = 0,225 r_{-}$, $r_{\text{окт}} = 0,414 r_{-}$, где r_{-} — радиус аниона. Обычно размер катиона больше в связи с тем, что он не может «болтаться» в пустоте, и, следовательно, анионная упаковка несколько раздвигается, т. е., строго говоря, перестает быть плотнейшей. Критерием деформации плотнейшей упаковки можно считать

объем, приходящийся на один анион. Например, в идеальном случае объем, приходящийся на один атом кислорода в существенно ионных кристаллах, составляет 15 \AA^3 , но вполне допустимы отклонения на 10—15%.

В целом ряде случаев более удобно в качестве матрицы, составляющей плотную упаковку, выбрать не анионы, а катионы. Известным примером является структура флюорита CaF_2 (рис. 62), в которой ионы F^- можно рассматривать как занимаю-

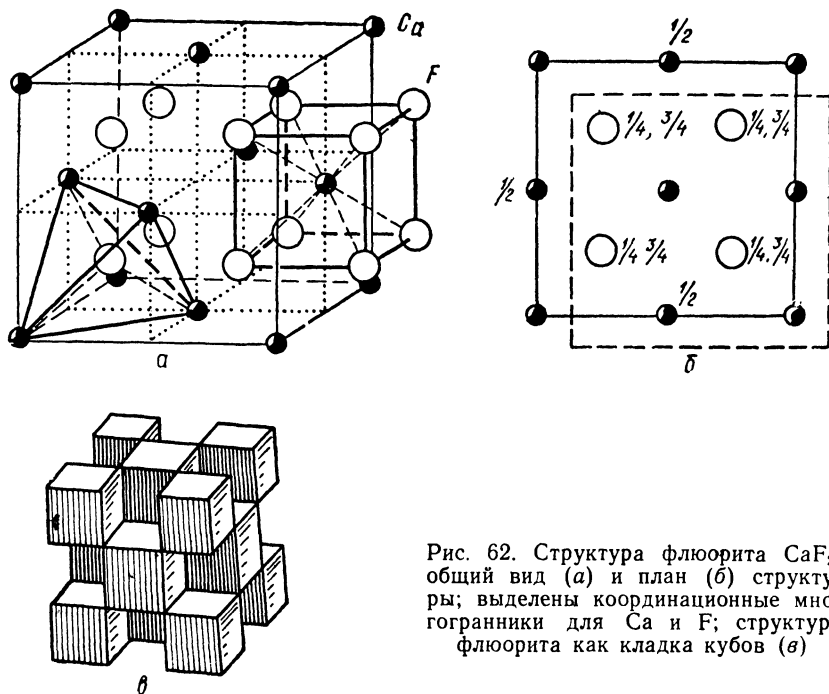


Рис. 62. Структура флюорита CaF_2 : общий вид (а) и план (б) структуры; выделены координационные многогранники для Ca и F; структура флюорита как кладка кубов (в)

щие все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки катионов Ca^{2+} . Подобное описание допускают в тригональный тисонит LaF_3 , и ромбический YF_3 , в которых катионный мотив отвечает искаженной гексагональной плотнейшей упаковке.

Даже типичные «тетраэдрические» кристаллы типа ZnS с существенно ковалентной связью между атомами могут быть формально рассмотрены как плотно упакованные структуры. В этом случае безразлично, какие из атомов (Zn или S) выбрать в качестве «шаров» плотнейшей упаковки, а какими из них заселить половину тетраэдрических пустот. С равным успехом эти кристаллы можно описать как две плотнейшие упаковки атомов Zn и S соответственно, сдвинутые друг относительно друга на $1/4$ телесной диагонали ячейки Бравэ.

Из сказанного должно быть ясно, что принципы теории плотнейших упаковок в большинстве случаев скорее представляют

собой полезную основу для формального описания кристаллической структуры, чем отражают реальную картину строения кристалла. В этой связи, вероятно, более общее значение должен иметь так называемый «закон 12 соседей» Н. В. Белова (1972) — эмпирическое обобщение, согласно которому ведущие атомы данной структуры (безразлично — анионы или катионы) стремятся окружить себя двенадцатью ближайшими одноименными соседями. Это правило можно рассматривать как следствие стремления частиц в кристалле к предельно равномерному распределению в пространстве, при котором каждая из них имеет максимально допустимое число равноудаленных одинаковых соседей (Борисов, Подберезская, 1984).

4. КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИЭДР И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

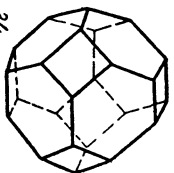
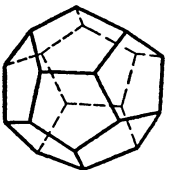
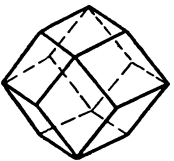
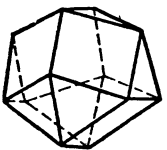
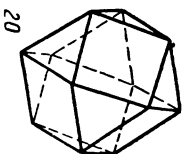
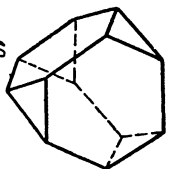
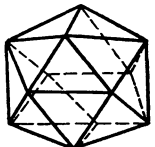
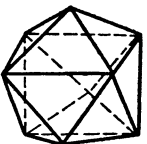
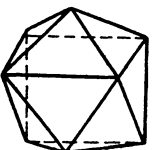
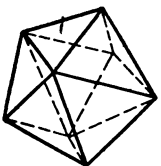
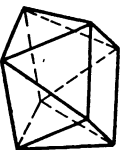
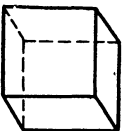
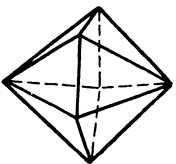
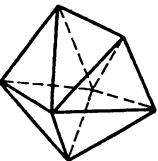
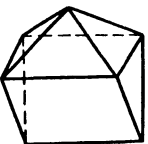
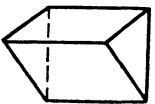
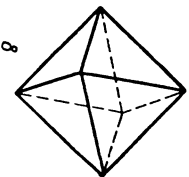
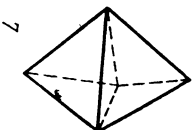
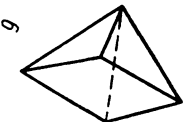
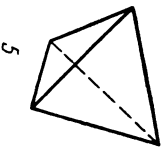
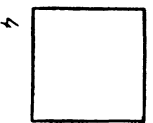
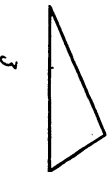
Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход, который можно назвать стереохимическим,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

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

В плотнейших шаровых упаковках нам уже встречались КЧ-12 (КП — кубоктаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, встречаются и другие: 12 (икосаэдр), 8 (куб), 6 (тригональная призма), 4 (квадрат) и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структуре СаО и СаСО₃ октаэдрическое (КЧ=6), кубическое окружение (КЧ=8) характеризует координацию Са в флюорите СаF₂, Са в перовските СаTiO₃ имеет КЧ=12 (кубоктаэдр), Са в гелените СаAl₂SiO₇ имеет КЧ=8 и КП — тригональная Архимедова антипризма (скрученный куб), а в гранате гроссуляре СаAl₂Si₃O₁₂ также КЧ=8, но КП — додекаэдр. Ряд часто встречающихся КП приведен на рис. 63.

Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но пятивершинников может быть два — тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида (полуоктаэдр), шестивершинников может быть 7, семивершинников — 34 и т. д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными граня-



ми. Если все расстояния от центра КП до его вершин равны, то он может быть вписан в сферу. Поэтому для обозначения ближайшего окружения часто используется термин *координационная сфера*.

Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле. Степень искажения можно характеризовать среднеквадратичным отклонением

$$\delta = \sum_{i=1}^{\nu} \Delta d_i^2 / (\nu - 1), \text{ где } \nu \text{ — КЧ, } \Delta d_i \text{ — расстояние между верши-$$

нами реального и идеального КП (вместо Δd_i можно использовать $\Delta \theta_i$ — отклонение валентных углов от их идеальных значений).

Согласно модели заряженных сфер отталкивание между лигандами определяет форму КП, если существует выбор между различными КП при одном и том же КЧ. Размещение лигандов на координационной сфере определяется условием минимума энергии отталкивания лигандов. Если использовать, например, обратностепенной закон отталкивания b/R^n , то можно показать, что наиболее устойчивыми конфигурациями окружения являются: для КЧ=4 тетраэдр (единственная трехмерная фигура в этом случае), для КЧ=5 тригональная бипирамида, для КЧ=6 октаэдр, для КЧ=9 трехшапочная тригональная призма и для КЧ=12 икосаэдр. Все эти КП имеют треугольные грани с наиболее равномерным распределением лигандов по координационной сфере, что и обеспечивает минимум энергии отталкивания.

Для КЧ=8 существует проблема выбора между следующими КП: кубом, додекаэдром, тетрагональной архимедовой антипризмой и др. С точки зрения отталкивания лигандов, как показывают расчеты, наименее выгоден куб. Если лиганды одинаковы, то наиболее предпочтительна тетрагональная антипризма, а если они различны, то — додекаэдр, так как он имеет два разных сорта вершин (в одних сходятся четыре ребра, а в других — три). Эти предсказания, основанные на простой модели, неплохо оправ-

Рис. 63. Различные типы координационных полиэдров:

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

дываются для кристаллов комплексных соединений, в структурах которых имеются достаточно прочные и изолированные группировки атомов.

Однако разница между энергиями отталкивания лигандов для разных КП-изомеров чрезвычайно мала: она составляет десятые и даже сотые доли процента от общей энергии отталкивания лигандов. Поэтому другие факторы (симметрию валентных орбиталей центрального атома, условия упаковки отдельных атомных групп в кристалле и т. п.) следует принимать во внимание при объяснении стабильности той или иной конфигурации КП (Асланов, 1985).

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

$$k \text{ КЧ}(M) = l \text{ КЧ}(X). \quad (53)$$

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

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

$$pk + qm + \dots = rl. \quad (54)$$

Обычно при описании структуры сообщают значения КЧ катионов (причины этого станут понятны из разд. 6). Тогда, используя соотношение (54), нетрудно определить КЧ анионов. Например, в перовските CaTiO_3 атомы Ca имеют $\text{КЧ}=12$, а Ti — 6. Из (54) получим, что $\text{КЧ}(\text{O})=6$ (4 атома Ca и 2 атома Ti). В энстатите MgSiO_3 атомы Mg занимают октаэдрические ($\text{КЧ}=6$), а Si — тетраэдрические ($\text{КЧ}=4$) позиции. Отсюда находим для $\overline{\text{КЧ}}(\text{O})$ среднее значение $3\frac{1}{3}$. Действительно, атомы O занимают существенно различные положения в структуре пироксенов. В бесконечной пироксеновой цепочке с формулой $[\text{SiO}_3]_\infty$ на радикал $[\text{SiO}_3]^{2-}$ приходится один «мостиковый» атом O, который соединяет между собой соседние SiO_4 -тетраэдры¹. Его $\text{КЧ}=3$ (два Si и один Mg). Из двух «концевых» атомов O в пироксеновой цепочке

¹ Точнее говоря, два мостиковых кислорода, каждый из которых принадлежит данному тетраэдру наполовину.

один — «апикальный» (выступающий из плоскости, в которой лежат основания тетраэдров) с КЧ-4 (один Si и три Mg), а второй имеет $\overline{\text{КЧ}}=3$ (один Si и два Mg). Среднее $\overline{\text{КЧ}}=3\frac{1}{3}$ в полном соответствии с формулой (54).

Задача выбора КЧ и КП далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Мы уже сталкивались с подобным случаем в гл. III при рассмотрении объемноцентрированной кубической структуры типа $\alpha\text{-Fe}$ или W (разд. 6). Кроме 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба, атом Fe имеет еще 6 соседей на расстоянии, которое лишь на 15% больше кратчайшего. Поэтому КЧ в такой структуре можно обозначить условно суммой 8+6, а КП для него — ромбододекаэдр (см. рис. 23, з). С другой стороны, расчеты решеточных сумм для такой структуры (см. табл. 15) указывают на то, что эффективное КЧ в этом случае скорее всего равно 9.

Особенно сложные ситуации возникают при выборе КЧ и КП крупных катионов, которые сильно «расталкивают» и деформируют плотную упаковку анионов. Рассмотрим в качестве одного из примеров барит BaSO_4 . Если координация серы представляет собой лишь слегка искаженный кислородный тетраэдр со средним расстоянием $\text{S—O}=1,50$ Å, то вокруг Ba образуется сложный КП с низкой симметрией и следующим набором межатомных расстояний: 2,76 Å (1×); 2,78 Å (1×); 2,82 Å (2×); 2,84 Å (2×); 2,91 Å (2×); 3,08 Å (2×); 3,30 Å (2×), после чего следующий атом кислорода удаляется сразу на 4,08 Å. Таким образом, двенадцать соседей Ba^{2+} находятся от него на расстояниях, заключенных в интервале 2,76—3,30 Å с «разбросом» в пределах 20%. Среднее межатомное расстояние Ba—O составляет около 3,0 Å и близко к сумме ионных (3,01 Å) и атомных (2,75) радиусов. Если отложить межатомные расстояния на гистограмме (число связей — расстояние), то большой «зазор» между значениями 3,30 и 4,08 Å может служить критерием выбора КЧ (Брюнер, Шварценбах, 1971).

Несколько критериев выбора КЧ в случае крупных и мало-зарядных катионов основано на «электростатическом правиле валентностей» Полинга, рассмотрим их в следующей главе.

Для детального кристаллохимического анализа структуры довольно часто бывает нужно выделить и более крупные ее фрагменты, что связано с определением КЧ во второй, третьей и других координационных сферах (второго, третьего и т. д. КЧ) вокруг данного атома. Во второй координационной сфере в случае ионных кристаллов обычно находятся ионы того же сорта, что и центральный. Например, второе КЧ иона Na^+ в NaCl составляют 12 ионов Na^+ на расстоянии $R\sqrt{2}$ от центрального, а иона Cl^- — 12 ионов Cl^- на том же расстоянии от него. Вокруг иона Ca^{2+} во флюорите CaF_2 находим 12 ближайших ионов Ca^{2+} на расстоянии

$\frac{4}{\sqrt{6}} R$. В структуре сфалерита ZnS во второй координационной сфере как Zn , так и S имеются 12 атомов того же сорта. Подобным образом в структуре алмаза после ближайшего тетраэдрического окружения каждого атома C ($C-C=1,54 \text{ \AA}$) расположены следующие 12 атомов углерода на расстояниях, больших ближайшего на 64% ($2,52 \text{ \AA}$).

Приведенные примеры показывают, что правило «12 соседей» успешно описывает распределение атомов в структурах без обособленных группировок¹. Если их можно выделить (см. следующий раздел), то оно не применимо. Так, в слоистой структуре графита каждый атом C имеет в том же слое трех ближайших соседей на расстоянии $1,42 \text{ \AA}$, шесть — на расстоянии $2,46$ и три — на расстоянии $2,84 \text{ \AA}$. Межслоевые контакты ($3,39 \text{ \AA}$) делают атомы C на два сорта: один с двумя соседями, другой с двенадцатью соседями в соседних слоях.

5. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ КРИСТАЛЛА. МОТИВ СТРУКТУРЫ

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

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

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в

¹ Этому правилу, однако не подчиняется целый ряд обычных структурных типов. Среди них, например, кубическая структура типа $CsCl$, в которой второе КЧ равно 6. В идеальной ($c/a=1,633$) гексагональной структуре типа $NiAs$ второе КЧ для атомов металла составляет всего 2, тогда как для металлоида оно равно 12.

кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют *анизодесмическими* (или *гетеродесмическими*). Типичным примером являются молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В неорганических кристаллах прочные структурные группировки составляют комплексные анионы типа SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} или молекулы CO_2 , I_2 и т. п.

Эти группировки пространственно ограничены во всех трех измерениях; структуры, в которых они отчетливо выделяются, называют *островными* (например, ангидрит CaSO_4 или кальцит CaCO_3). Островные группировки иногда обнаруживают более сложное строение: например, в *кольцевом* силикате берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \text{SiO}_4$ -тетраэдры образуют шестерные кольца, которые объединяются (тетраэдрами BeO_4 и октаэдрами AlO_6) в гексагональные трубки.

Если в кристалле островные группировки нейтральны, то мы имеем дело с *молекулярным* кристаллом. Молекулярные структуры типичны для органических кристаллов и некоторых простых неорганических веществ (I_2 , рис. 16, HCl и т. п.). Сложные неорганические вещества редко кристаллизуются в молекулярных структурах. Один из немногих примеров таких структур приведен на рис. 64.

Протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства k , в которых они ограничены. Следовательно, число $m=3-k$ указывает на число измерений пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны. Изодесмическим структурам соответствует $k=0$, $m=3$. Такой кристалл можно рассматривать как единую гигантскую структурную группировку. По мере увеличения k и уменьшения m образуются последовательно *слоистые* ($k=1$, $m=2$), *цепочечные* или *ленточные* ($k=2$, $m=1$) и *островные* ($k=3$, $m=0$) структуры. Представителей кристаллических структур со всеми этими мотивами можно найти в структурной минералогии силикатов (см. гл. VI, разд. 6).

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

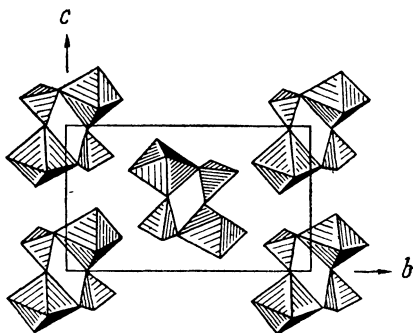


Рис. 64. Кристаллическая структура леонгардита $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из дискретных центросимметричных молекул с двумя Mg -октаэдрами и двумя S -тетраэдрами в каждой

Гибридными называются структуры, в которых упорядоченно чередуются слои разной химической природы (Органова, Дриц, 1972). Например, в структуре валлерита чередуются сульфидные слои состава $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S}_2$ и бруситовые слои $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$.

Среди слоистых минералов весьма распространены *смешанно-слоистые* структуры, в которых чередуются слои разного типа. Так, в слоистых силикатах могут переслаиваться слюдистые, хлоритовые и монтмориллонитовые пакеты. В минералах серии бастнезит — синхизит установлено различное чередование слоев состава LnF , CO_3 и CaCO_3 . Ленточно-слоистыми структурами обладают глинистые минералы — сепиолиты и палыгорскиты. *Смешаннорядные* ленточно-цепочечные силикаты, обнаруженные в 70-х годах, представляют собой промежуточное звено между цепочечными (пироксенами) и ленточными (амфиболами) структурами.

Особенно характерны гибридные мотивы для структур минералов и неорганических кристаллов со *смешанными анионными радикалами*. Так, тригональная структура минерала стилуэлита $\text{CeB}[\text{SiO}_4]\text{O}$ представляет собой сочетание островного и цепочечного мотивов: винтовые цепочки из VO_4 -тетраэдров, протягивающиеся вдоль оси c , инкрустированы с внешней стороны одиночными SiO_4 -тетраэдрами.

6. ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР (МЕТОД ПОЛИНГА — БЕЛОВА)

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно этому подходу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами). Вместе с тем число сортов анионов в кристалле чаще всего меньше, чем катионов, и это обеспечивает анионам возможность создать более однородную укладку. Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых (рис. 65). Всю структуру можно представить как состоящую из бесконечного числа слоев тетраэдров и октаэдров. В сплошном слое из таких многогранников половина тетраэдров смотрит вершиной вверх, а половина — вниз (рис. 65).

Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными. Таким образом, от шара плотнейшей упаковки (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры (см. рис. 61).

Этим простым методом может быть изображено большое число важнейших структурных типов. Так, структура Li_2O , в которой мелкие ионы Li^+ заполняют все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, представляется

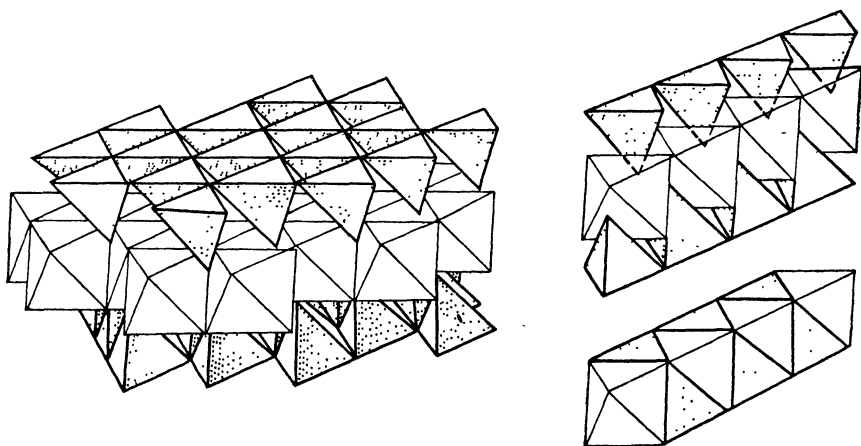


Рис. 65. Слой из октаэдров и тетраэдров; соотношение числа тетраэдров и октаэдров — $2 \cdot 1$

укладкой непрозрачных (цветных) тетраэдров, переложенных прозрачными (пустыми) октаэдрами (рис. 66).

В противоположность этому в полиэдрической модели структурного типа галита NaCl при том же взаимном расположении полиэдров прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 67).

В структуре типа пирротина FeS — никелина NiAs октаэдры сочленяются друг с другом гранями и оставляют свободными тетраэдрические пустоты, также имеющие общую грань (рис. 68). Такие октаэдры, разделяющие общие грани, образуют бесконечные колонки (стержни), которые проходят через всю структуру (рис. 68, б).

Послойное чередование пустых и занятых октаэдров приводит к семейству слоистых структур, некоторые из полиэдрических моделей которых приведены на рис. 69. Это различные политипы CdI_2 (более подробно о политипах см. гл. VII).

В послевоенные годы значительный прогресс в трактовке кристаллических структур полиэдрическим методом Полинга связан с работами Н. В. Белова. В его знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз». М., 1947) этот метод решительно применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку. Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в моделях Н. В. Белова в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (кубы, тригональные призмы, различные восьми- и двенадцатигранники), причем с различной степенью искажения соот-

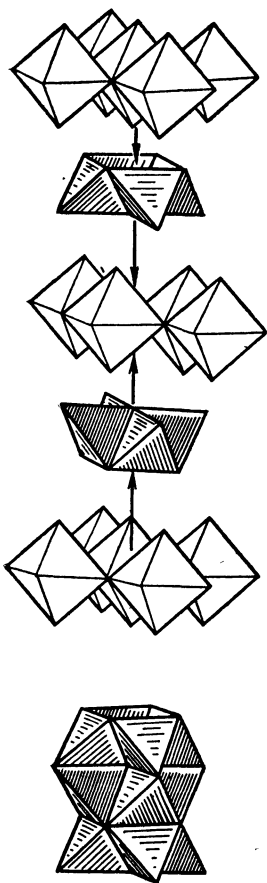


Рис. 66 Полиэдрическая модель структуры Li_2O

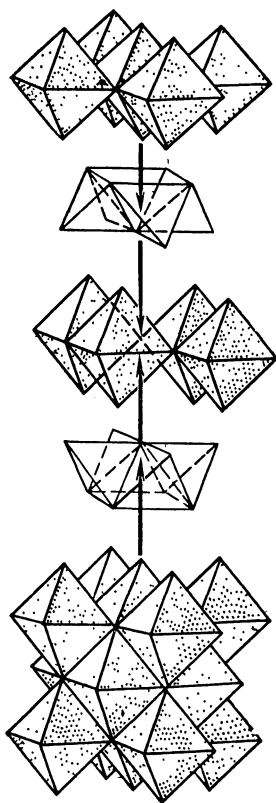
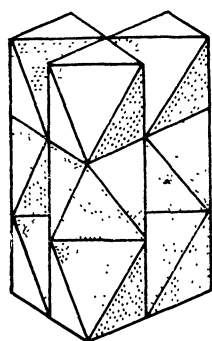


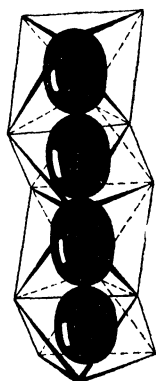
Рис. 67. Полиэдрическая модель структуры каменной соли (галита) NaCl

ветвующего правильного многогранника. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др. (рис. 70, 71).

В частности, широко распространенный структурный тип флюорита CaF_2 представляется в методе Белова укладкой из заполненных и пустых кубов вокруг катионов, чередующихся по принципу трехмерной шахматной доски (см. рис. 62, в). При сравнении рис. 62, в с рис. 66 бросается в глаза несхожесть катионных мотивов структур CaF_2 и Li_2O , хотя их шариковые модели совершенно идентичны, так как в Li_2O с антифлюоритовой структурой



a



b

Рис 68. Полиэдрическая модель структуры пирротина (FeS) — никелина (NiAs) (*a*); колонка октаэдров, скрепленная связями металл—металл через общие грани (*b*)

по сравнению со структурой флюорита катионы просто меняются местами с анионами.

На рис. 72 представлена полиэдрическая модель молибденита MoS_2 . Хорошо видны слои из тригональных призм, заполненных (заштрихованных) через одну, переложенных пустыми (прозрачными) слоями из тетраэдров и октаэдров. Это указывает на то, что атомы серы не образуют сплошной плотнейшей упаковки — плотнейшие слои из атомов S уложены по закону ...AABB... Поскольку атомы Mo заполняют лишь половину тригональных призм

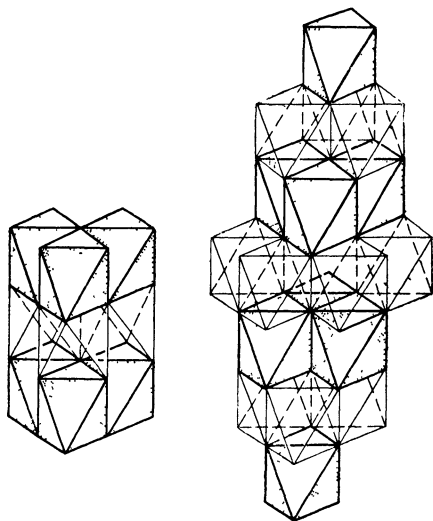


Рис 69. Полиэдрические модели различных модификаций CdI_2

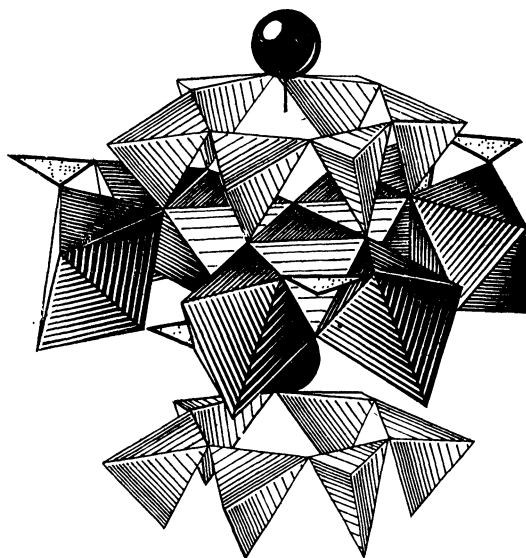


Рис 70. Фрагмент структуры турмалина $\text{NaMg}_3(\text{OH})_3[\text{BO}_3]_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Хорошо видны шестерные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, над которыми «висят» атомы Na (шары). Тройки Mg-октаэдров (светлая штриховка) окружены по периферии шестью Al-октаэдрами (темная штриховка) Треугольники $[\text{BO}_3]$ отмечены точками

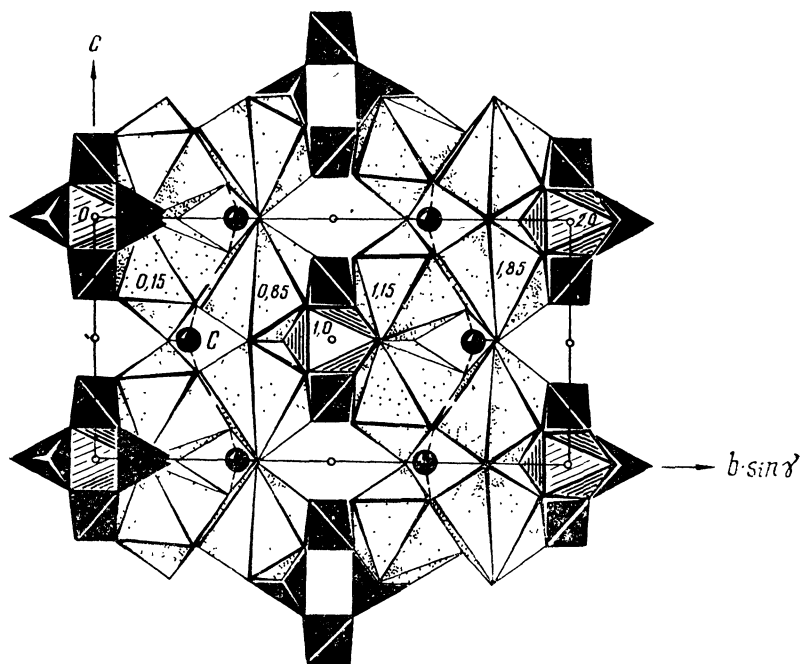


Рис. 71. Структура боркарита $\text{CaMg}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. Стенки из искаженных томсоновских кубов вокруг атомов Са объединяются в каркас Mg-октаэдрами, связанными четверными кольцами из тетраэдров $\text{VO}_2(\text{OH})_2$. Видны также атомы углерода (шары) в треугольниках из атомов кислорода

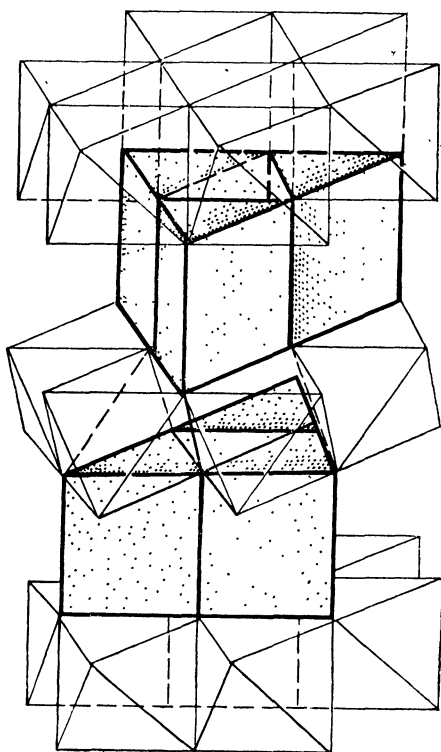


Рис. 72. Полиэдрическая модель структуры молибденита MoS_2

в каждом призматическом слое, то состав $\text{Mo} : \text{S} = 1 : 2$.

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

7. СТРУКТУРНЫЙ ТИП. ИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, АНТИИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, ИЗОТИПНОСТЬ, ГОМЕОТИПНОСТЬ. СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС

Определение *структурного типа* только на первый взгляд кажется тривиальным; на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия *изоструктурности*, которое относится к двум-или группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl, $Fm\bar{3}m$ (B1). Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения *антиизоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, ThO₂ и Li₂O имеют структуру типа флюорита CaF₂, но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в Li₂O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO₂, а атомы лития — те же позиции, что атомы кислорода в ThO₂. Поэтому структуру типа Li₂O принято называть антифлюоритовой. В отличие от структурного типа флюорита антифлюоритовой структурой могут обладать и неионные вещества, например Mg₂Sn.

Оба рассмотренных выше примера (структуры типа NaCl и CaF₂) относятся к кубическим структурам, в которых атомы занимают только частные положения, не имеющие степеней свободы. В таких случаях изоструктурность совпадает с *изотипностью*, т. е. все изоструктурные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений x , y и z , отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться или не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели MgAl₂O₄ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) атомы кислорода занимают положение с координатами uuu . Значение u меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление d -уровней пе-

реходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (эффект Яна — Теллера) и тетрагонализации структуры шпинелей с Cu^{2+} и Ni^{2+} (например, CuCr_2O_4 и NiCr_2O_4 : тетраэдрическое окружение меди сплюснутое, а никеля — вытянутое).

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

В тех случаях, когда параметры структуры различаются более существенно, изотипность может исчезнуть. Часто встречающийся пример такого рода дают структуры пирита FeS_2 и твердой углекислоты CO_2 (рис. 73). Обе эти структуры относятся к простран-

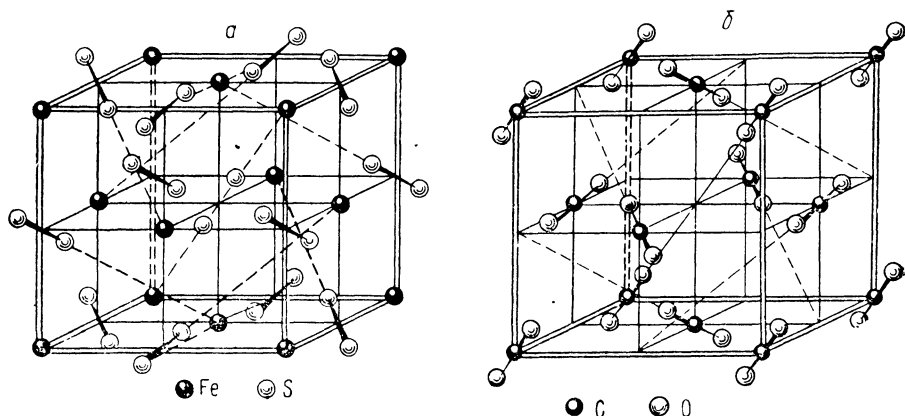


Рис 73. Структурный тип пирита FeS_2 (а); структурный типа CO_2 (б)

ственной группе $Pa\bar{3}$. Атомы в них занимают одинаковые правильные системы точек с координатами $(000; 0, 1/2; 1/2)$ и $\pm (u; u; 1/2+u; 1/2-u, u)$, но значения u весьма различны: 0,39 и 0,11 соответственно. В структуре FeS_2 атомы железа и центры тяжести молекулярных групп S_2 занимают разные позиции кубической гранецентрированной решетки с координатами исходных точек $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$ соответственно. Отсюда ясно, что структура FeS_2 сходна со структурой NaCl и КЧ атомов Fe по отношению к S равно 6, как в структуре NaCl . В структуре CO_2 центры тяжести молекул CO_2 занимают одно положение с координатами исходной точки $(0, 0, 0)$. Атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Поэтому КЧ(C) = 2, КЧ(O) = 1 и кристаллическая двуокись углерода имеет типичную молекулярную структуру. Общими между обеими структурами остаются лишь симметрия и мотив расположения молекулярных группировок S_2 и CO_2 — по тройным непересекающимся осям (рис. 73).

По рассмотренным причинам пирит и CO_2 нельзя отнести к одному структурному типу.

Еще один пример подобного рода. В структурных типах PbCl_2 и HgCl_2 с группой симметрии $Pbnm$ атомы заселяются по одним и тем же правильным системам точек, но их координаты очень различаются. В результате структура PbCl_2 — типичная координационная, с высокими КЧ катиона и аниона (9:4; 5), а структура HgCl_2 образована слоями из линейных молекул HgCl_2 (КЧ=2:1).

Итак, обе пары кристаллов FeS_2 и CO_2 , PbCl_2 и HgCl_2 принадлежат к разным структурным типам, но к одному *структурному классу*, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек (Зоркий, 1967).

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит NaCl ($Fm\bar{3}m$), CaC_2 ($I4/mmm$), пирит FeS_2 ($Pa\bar{3}$), кальцит CaCO_3 ($P\bar{3}c$), можно описать как построенные на основе одного структурного типа — NaCl , если считать за одну частицу группировки C_2 , S_2 ; CO_3 . Такие структуры называют иногда *гомеотипными*, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей L_3 (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита) и заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора — треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

В противоположность этому мы сейчас не можем считать изоли или гомеотипными гексагональные кристаллы металлического Mg и цинкита ZnO . А ведь именно этот пример использовал в 1894 г. Ф. Ринне при введении понятия изотипии. Он основывался на необыкновенном сходстве кристаллических форм этих двух различных химических соединений. Знание кристаллических структур легко объясняет это сходство: оно возникает как результат гексагональной плотнейшей упаковки атомов магния в первом случае и ионов кислорода во втором. Но КЧ в этих структурах совершенно различны: 12 и 4 соответственно. Это обстоятельство заставляет отнести указанные кристаллы к двум разным структурным типам: металлического магния и вюртцита. Каждый из них имеет, в свою очередь, большое число представителей. Таким образом, изотипность является одним из тех полятий, содержание которых изменилось при переходе к новым методам исследования.

8. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

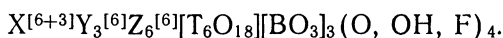
Очень желательно дать некоторую кристаллохимическую информацию в химической формуле вещества. Для этого справа

вверху от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках КЧ. Слева от формулы ставят знаки

1, 2, 3, или $\infty, \infty, \infty,$ указывающие соответственно на це-

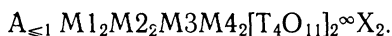
почечный, слоистый или координационный (каркасный) мотивы структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид ${}^3\infty\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[1]}\text{S}^{+2\text{Ba}}$. Иногда распространенные группировки атомов (анионные или катионные радикалы) заключают в квадратные скобки. Тогда можно опустить в них указания на КЧ, считая их известными заранее. В сокращенном виде кристаллохимическая формула барита будет следующей: $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4]$, а структурного типа барита $\text{A}^{[12]}[\text{TX}_4]$, где $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{T}=\text{S}, \text{Cl}, \text{B}, \text{Mn}$; $\text{X}=\text{O}, \text{F}$.

Если в кристаллической структуре несколько различных позиций (различных систем эквивалентных точек) занято одними и теми же химическими элементами, есть несколько способов отразить это обстоятельство в кристаллохимической формуле. Так, по Ф. Махачки, кристаллохимическая формула силикоборатов группы турмалина должна иметь следующий вид:



Здесь $\text{X}=\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$; $\text{Y}=\text{Mg}, \text{Li}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}$; $\text{Z}=\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$; $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{B}$. Радикал $[\text{T}_6\text{O}_{18}]$ обозначает шестичленные кольца из тетраэдров, а $[\text{BO}_3]$ — треугольник из атомов кислорода вокруг бора.

В структуре амфиболов существует 5 неэквивалентных катионных позиций. Это можно показать в кристаллохимической формуле следующим образом:



Здесь A — позиции с КЧ=12 (8+4), вакантные или занятые частично Na, K ; $\text{M}_1\text{—M}_4$ — октаэдрические позиции: $\text{M}_4=\text{Ca}$; $\text{M}_1\text{—M}_3=\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti}^{4+}$; $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$; $\text{X}=\text{OH}^-, \text{F}, \text{Cl}$. Радикал $[\text{T}_4\text{O}_{11}]^\infty$ обозначает бесконечную в направлении $[100]$ ленту из тетраэдров.

Предлагались и несколько иные варианты кристаллохимических формул (П. Ниггли, А. К. Болдырев и др.). К сожалению, единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам пока не существует.

Иногда используются (и встречаются в этой книге) краткие обозначения структурных типов по классификации международного структурного справочника «Structure Reports»: A — структуры элементов, B — структуры соединений типа AB , C — структуры соединений AB_2 , D — структуры соединений A_nB_m , E — структуры соединений с более чем двумя сортами атомов, но без радикалов, F — структуры с двух- или трехатомными радикалами, G — структуры с четырехатомными радикалами, H — с пяти-

атомными радикалами, L — структуры сплавов, S — силикатов.

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

9. МЕТОД ПЛОСКИХ АТОМНЫХ СЕТОК (СТРУКТУРНЫХ МОЗАИК)

Хотя, вообще говоря, описание кристаллической структуры, которое было дано выше, и является достаточно полным, оно тем не менее не исчерпывающее и оставляет место для целого ряда альтернативных возможностей такого описания, подчеркивающих некоторые специфические черты атомного строения кристалла. В последних двух разделах этой главы рассматриваются некоторые из таких возможностей.

Один из наиболее удобных и распространенных способов изображения кристаллических структур заключается в проектировании их на некоторую плоскость, обычно координатную. Проекция, полученная этим путем, представляет собой сетку (мозаику) из многоугольников, которым соответствуют грани (или их сечения) многогранников (полиэдров), а их вершинам — атомы или атомные группировки. В частном случае такие сетки могут соответствовать слоям плотнейшей шаровой упаковки; плотноупакованный атомный слой изображается сеткой, состоящей из равносторонних треугольников.

Геометрическая теория плоских мозаик имеет большую историю. Она начинается с исследований И. Кеплера (XVII в.); именно он впервые нашел, что плоскость можно покрыть без промежутков правильными прямоугольниками (треугольниками, квадратами, 6-, 8- и 12-угольниками) и их комбинациями одиннадцатью разными способами, которые известны как 11 сеток Кеплера (рис. 74). Бóльшее число возможностей разбиения плоскости на многоугольники возникает, если отказаться от условия правильности многоугольников. Такие разбиения должны подчиняться одной из 17 плоских групп симметрии, как было показано Е. С. Федоровым в 1900 г. На этой основе А. В. Шубников в 1916 г. смог построить 60 систем планатомов, т. е. покрытий плоскости многоугольниками без промежутков так, чтобы в каждой вершине сходились равные или симметричные пучки прямых (ребер многоугольников). Вершины многоугольников при этом условии оказываются точками одной правильной системы (системами эквивалентных точек). Уточнение построений Шубникова в более поздних работах В. Фишера (1968), Б. Грюнбаума и Г. Шеферда (1978) позволило построить в конечном счете 53 сетки из многоугольников. Если ввести в рассмотрение несколько видов многоугольников с равным числом сторон (например, три вида треугольников — равносторонний, равнобедренный и разносторонний), то можно выделить дополнительно еще около 300 плоских

сеток (Смирнова, Урусов, 1985). Они представляют собой различные виды деформации исходных «шубниковских» планатомов.

Для обозначения плоской сетки используются так называемые

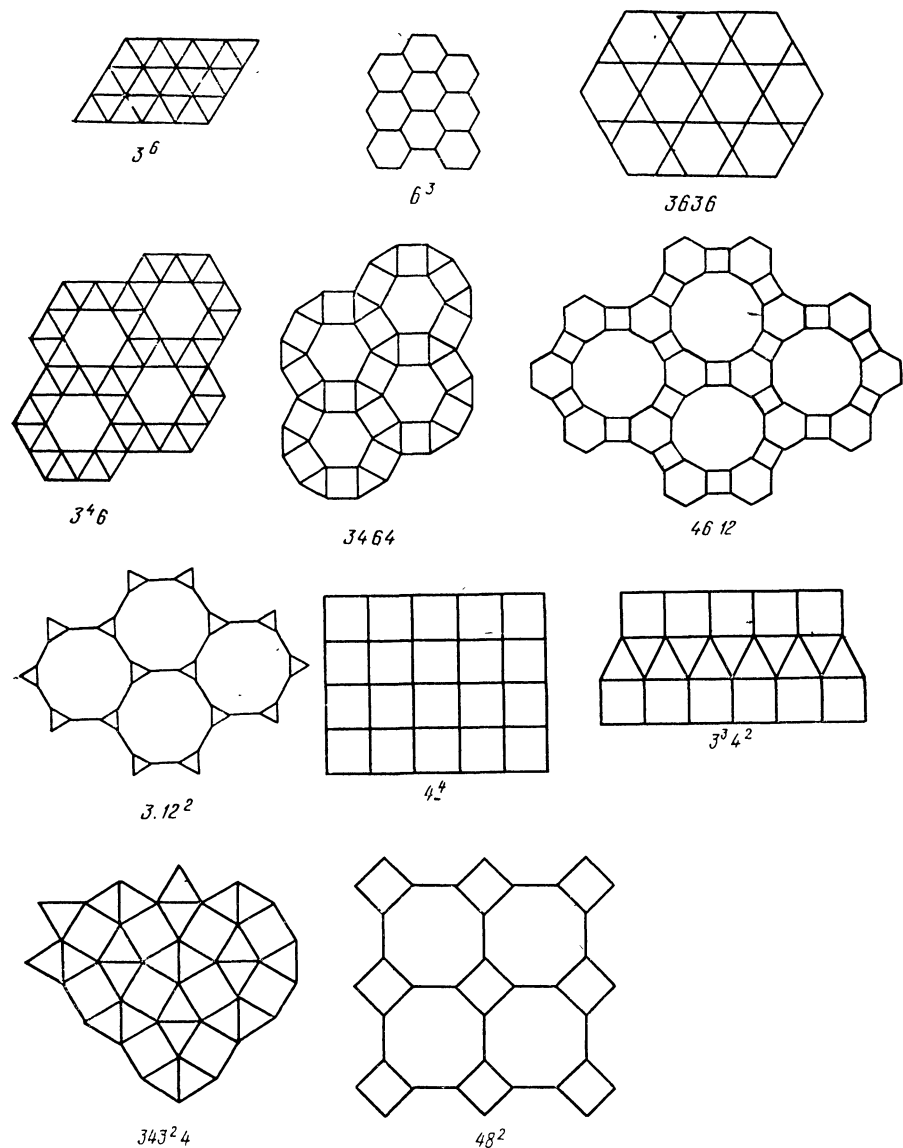


Рис. 74. Плоские сетки Кеплера (Шубникова)

символы Шлефли. В них указывается число вершин в многоугольнике и число самих многоугольников, окружающих каждый

неэквивалентный узел в рассматриваемой сетке: цифра 3 обозначает треугольник (не обязательно правильный), 4 — соответствует квадрату или четырехугольнику, 5 — пятиугольнику, 6 — шестиугольнику и т. д. Число одинаковых многоугольников указывается индексом, записанным справа сверху. Например, плотноупакованный атомный слой представляет собой сетку 3^6 , состоящую из равносторонних треугольников (см. рис. 74). Такие слои образуют, например, в направлении оси 3-го порядка атомы в кристаллах элементов Cu, Zn, Hg, C (алмаз), ионы Na^+ и Cl^- в галите, NH_4^+ и Cl^- в NH_4Cl (структурный тип CsCl), Zn и S в вюрцитите и сфалерите, Ca и F во флюорите и др. Вообще так выглядят обычно проекции структур гексагональных и кубических (в направлении оси 3) минералов и неорганических кристаллов. В этих структурах катионы и анионы лежат в разных плоскостях, что может быть указано на проекции цифрами — высотами атомов в долях соответствующего параметра элементарной ячейки (рис. 75).

Цифры и символы упаковки могут быть использованы и в записи последовательности слоев 3^6 в виде формулы. Например, последовательность укладки сеток 3^6 в кубической структуре типа CsCl в проекции на плоскость (111) можно изобразить формулой $\text{Cs}_0^A\text{Cl}_{17}^B\text{Cs}_{33}^C\text{Cl}_{50}^A\text{Cs}_{67}^B\text{Cl}_{83}^C$, где нижние индексы указывают высоты в сотых долях ребра c гексагональной ячейки, а верхние индексы обозначают последовательность слоев в терминах теории плотнейших упаковок. В отличие от равномерной укладки слоев катионов и анионов в этом случае аналогичная формула сфалерита $\text{Zn}_0^A\text{S}_{25}^A\text{Zn}_{33}^B\text{S}_{58}^B\text{Zn}_{67}^C\text{S}_{92}^C$ свидетельствует о том, что атомы Zn и S образуют по отдельности плотнейшие кубические упаковки ABC, но слои Zn и S, имеющие разные упаковочные символы, расположены слишком близко друг к другу¹.

Сетка 3^6 не обязательно должна состоять из равносторонних треугольников. Так, треугольники в сетках 3^6 плоскостей (110) объемно-центрированной кубической структуры не являются равносторонними: углы при их вершинах равны приблизительно 55, 55 и 70°. При укладке этих сеток вдоль направления [110] узлы одной сетки не лежат над центрами треугольников сеток, расположенных выше и ниже, как требуется при плотной упаковке треугольных сеток.

¹ Графический вариант представления последовательности плоских атомных сеток называется методом штрих-диаграмм, или линейных диаграмм (Смирнова, 1967). Например, для гексагональных и кубических структур (представленных в гексагональном аспекте — в направлении оси 3-го порядка) сетки, параллельные плоскости (0001), задаются координатами точек и расстояниями между сетками (в долях параметра c). На рис. 76 изображены линейные диаграммы целого ряда простых структур, которые легко сравнивать друг с другом. Например, можно описать сплав Гейссlera AlMnCu_2 (структурный тип $\alpha\text{-Fe}$ как плотнейшую кубическую упаковку атомов Al с заполненными октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. Нетрудно видеть, что во флюорите CaF_2 заполнены все тетраэдрические пустоты, а в сфалерите ZnS — только половина из них («носиками» в одну сторону).

Распространенными в кристаллических структурах сетками, помимо 3^6 , являются гексагональная сетка 6^3 или сетка типа «кагомэ» 3636 (см. рис. 74). Сетка из квадратов обозначается 4^4 , а символ 3^434 обозначает последовательность вокруг общей вершины двух треугольников, четырехугольника, треугольника, четырехугольника. Например, шпинелевый катионный мотив, которому подчиняется расположение атомов Al в $MgAl_2O_4$, образует сетку 3636 .

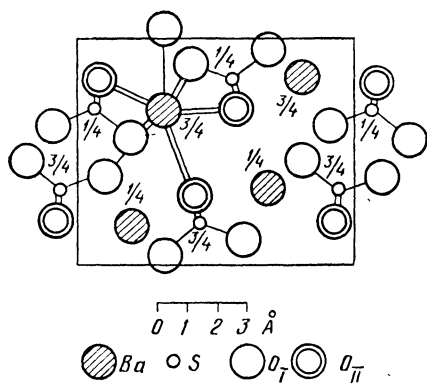


Рис. 75. Проекция структуры барита $BaSO_4$ вдоль $[010]$. На высотах $y = 1/4$ и $3/4$ проходят параллельные чертежу плоскости симметрии, в которых располагаются атомы Ba, S, O_I (последние обозначены простыми кружками). Двойными кружками обозначены атомы O_{II} , которые лежат на $1,18 \text{ \AA}$ выше и ниже этих плоскостей

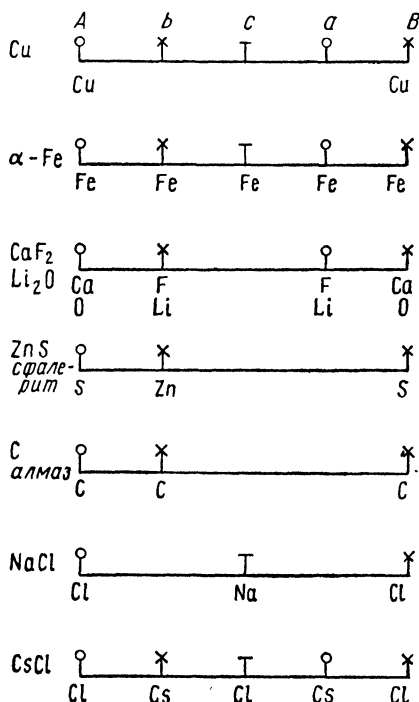


Рис. 76. Представление ряда структурных типов методом линейных диаграмм. А, В — плотноупакованные слои; c — октаэдрические, a, b — тетраэдрические пустоты. Одинаковая величина отрезков означает, что сетки построены аналогичным образом, а разные значки (крестик, черта, кружок) указывают на смещение сеток друг относительно друга в направлении осей x, y и z соответственно

Сетку 3636 образуют атомы кислорода в перовските $CaTiO_3$, кристобалите и тридимите SiO_2 , глазерите $K_3Al(SO_4)_2$, атомы серы в шандите $Ni_3Pb_2S_2$ и вообще анионы в структурах минералов с параметром $a \sim 5-6 \text{ \AA}$. Катионы в этих структурах занимают позиции внутри треугольников и шестиугольников и над (под) ними. Атомными сетками типа 4^4 можно изобразить в проекции вдоль оси 4-го порядка кубические структуры Cu, куприта Cu_2O , флюорита CaF_2 , тетрагональные $AuCu, PtS, PbO$ (глет) и др. Формула укладки сеток 4^4 в PtS , например, имеет вид $Pt_0S_{25}Pt_{50}S_{75}$, где подстрочные индексы указывают высоту (в со-

тых долей ребра c (a) элементарной ячейки), на которой располагается слой, занимаемый указанным на строке атомом.

Значительно более разнообразны структуры, которые можно представить как комбинации различных по геометрии атомных сеток. Например, так называемые кубические фазы Лавеса типа $MgSi_2$ можно рассматривать в направлении оси 3-го порядка как сетки 3636, разделенные пачками в три слоя, состоящих из треугольников 3^6 . Если же смотреть на эту структуру в направлении, перпендикулярном плоскости (110), то ее можно изобразить как чередование сеток 3^6 и сеток 3535 из связанных вершинами пентагонов с промежуточными треугольниками.

10. ПАРАЛЛЕЛЕДРЫ ФЕДОРОВА. ОБЛАСТИ ДИРИХЛЕ — ВОРОНОГО. СФЕНОИДЫ

В конце прошлого века Е. С. Федоров создал теорию параллеледров — одинаковых выпуклых многогранников, заполняющих пространство в параллельном положении и имеющих попарно равные и параллельные грани. Последние могут быть как четырех-, так и шестиугольными. По числу граней выделяются четыре основных типа параллеледров с тремя (куб), четырьмя (гексагональная призма), шестью (ромбододекаэдр) и семью (кубооктаэдр) парами параллельных граней (рис. 77).

Параллеледры можно получить, если мысленно увеличивать в объеме узлы решетки до тех пор, пока они не соприкоснутся.

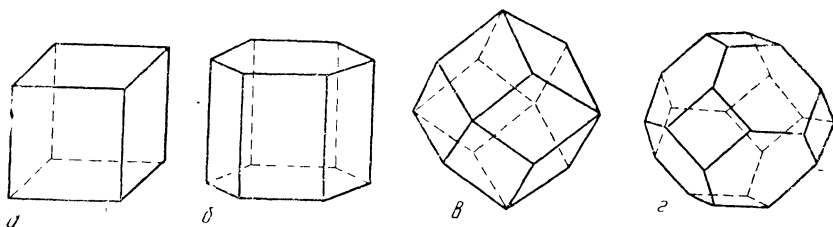


Рис. 77. Основные параллеледры Е. С. Федорова: a — куб; b — гексагональная призма; v — ромбододекаэдр; z — кубооктаэдр

Тогда между ними появится плоская грань, а при дальнейшем расширении узлов эти грани пересекутся в вершинах. Если проделать такую процедуру с простой кубической решеткой (P -ячейка Бравэ, см. рис. 56 a), то пространство без промежутков заполнится кубами. Если то же сделать для кубической F -ячейки (см. рис. 56, n), то возникает плотная укладка ромбододекаэдров. Кубической I -ячейке (см. рис. 56, m) соответствует заполнение пространства кубооктаэдрами. Гексагональная P -ячейка (рис. 56, n) дает заполнение пространства гексагональными призмами, которые образуют укладку типа «пчелиных сот».

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

На этом основании Е. С. Федоров сформулировал свой закон «кристаллографических пределов», согласно которому все кристаллы делятся на два типа: кубический и гексагональный. К первому относятся все те кристаллические тела, пространство которых выполняется без остатка параллелоэдрами, производными от куба, кубооктаэдра и ромбодекаэдра, а ко второму — те, пространство которых заполняется параллелоэдрами, производными от гексагональной призмы.

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

Идея Федорова оказалась очень плодотворной и в дальнейшем в том или ином виде неоднократно возрождалась. Один из способов разбиения пространства состоит в следующем. Исходным яв-

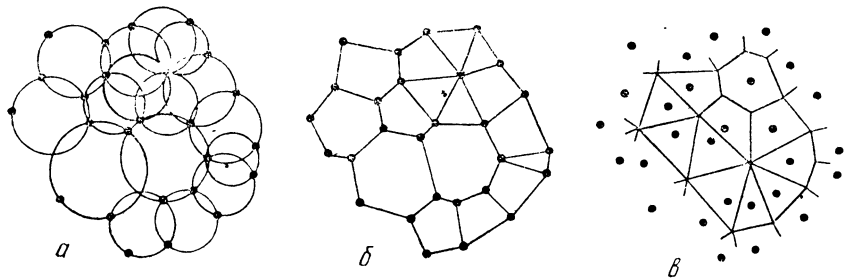


Рис. 78. Построение многогранников Делоне (б) и Дирихле (в) вокруг системы узлов (а)

ляется некоторый решетчатый комплекс пространственной (в частном случае — плоской) группы. Внутри него соединяют прямыми какую-либо точку (узел решетки) со всеми соседними точками. Затем строят плоскости, нормальные к каждой из таких прямых и разрезающие их посередине (рис. 78, в). Эти плоскости ограничивают некоторую выпуклую часть пространства, которая носит название области Дирихле для данной точки комплекса, по

имени немецкого математика П. Дирихле (1848). Для пространства такие области были впервые построены русским математиком Г. Ф. Вороным, и поэтому они обычно называются *областями Дирихле — Вороного*.

Другой способ разбиения пространства был предложен известным геометром Б. Н. Делоне. Разбиение Делоне производится так, что при соединении отрезками ближайших точек системы образуется совокупность смежных друг с другом выпуклых многогранников (см. рис. 78, б). Довольно легко доказать, что грани многогранников Дирихле перпендикулярны ребрам *многогранника Делоне* и наоборот. Каждой вершине разбиения Делоне соответствует многогранник Дирихле.

В физике твердого тела области Дирихле—Вороного принято называть ячейками Вигнера—Зейтца, или «сферами действия». Можно показать, что вершины многогранника Дирихле являются точками

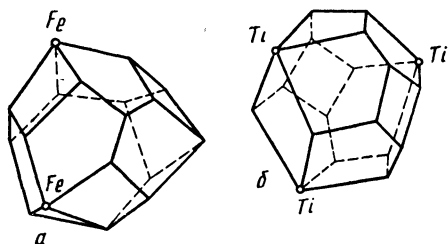


Рис. 79. Многогранники Дирихле вокруг атомов серы в пирите (а) и кислорода в рутиле (б)

пространства, наиболее удаленными от точек системы. Если эти точки составляют некоторую правильную систему в кристаллической решетке, занятую в кристалле атомами определенного сорта, то можно ожидать, что наиболее устойчивыми положениями атомов другого сорта будут вершины многогранника Дирихле. Действительно, на рис. 79 показано, что в вершинах многогранников Дирихле для систем точек, соответствующих центрам атомов S и O в структурах пирита FeS_2 и рутила TiO_2 , располагаются катионы (Галиулин, 1985).

Наконец наиболее примитивным элементом, с помощью которого можно заполнить без промежутков все кристаллическое пространство, служит *сфеноид* — неправильный тетраэдр¹.

В свое время на тетрагональные тетраэдры (плоские углы $54,75^\circ$, $54,75^\circ$, $70,5^\circ$, двугранные углы 60° , 60° , 90°) обратил внимание Е. С. Федоров и в связи с их свойством выполнять пространство выделил их в качестве «особых сфеноидов». Позже Н. В. Белов подчеркнул, что объемноцентрированную структуру можно целиком сложить из таких тетраэдров в шести положениях. Действительно, объемноцентрированную упаковку легко получить из кубической плотнейшей, сжимая ее вдоль одной из четверных осей при одновременном растяжении вдоль двух других. При такой деформации кубический октаэдр исходной упаковки превращается в тетрагональный октаэдр объемноцентрированной упаковки. У такого тетрагонального октаэдра появляются замечательные свойства: его тетрагональная ось в точности равна экваториальному

¹ Тетраэдром называют обычно правильный тетраэдр.

ребру и, кроме того, в отличие от кубического прототипа его можно получить простым складыванием четырех тетраэдров. Та же деформация сжимает тетраэдры плотнейшей кубической упаковки параллельно сохраняющейся четверной оси и расширяет в двух других направлениях, превращая их в «особые сфеноиды» Федорова. В итоге двум октаэдрам и четырем тетраэдрам в исходной упаковке будут отвечать 12 «особых сфеноидов» в элементарной ячейке. Их можно собрать в 3 тетрагональных октаэдра, которые в трех ориентациях полностью займут пространство. В свою очередь, каждый такой октаэдр легко собирается из двух уплощенных тетрагональных пирамид, приложенных основаниями друг к другу.

Таким образом, получается ряд многогранников (в порядке уменьшения их объема), из которых без промежутков выкладывается пространство: куб — 3 тетрагональных октаэдра — 6 тетрагональных пирамид — 12 тетрагональных тетраэдров (особых сфеноидов):

Если сфеноиды складывать по общему короткому ребру (двугранный угол 60°), то 6 сфеноидов укладываются в тупой ромбоэдр (рис. 80), диагональ которого равна его ребру. Еще Р. Ж. Гаюи знал, что 4 таких ромбоэдра укладываются в ромбо-

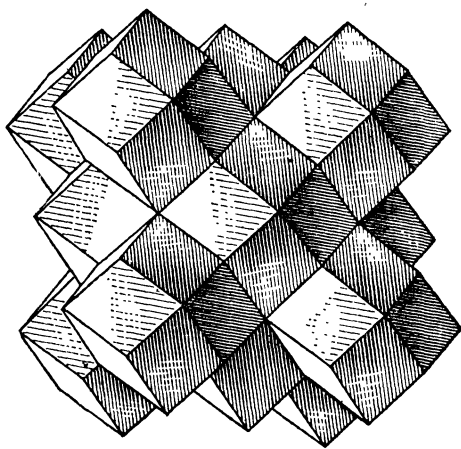


Рис. 80. Ромбоэдры, сложенные из шести сфеноидов, в структуре хизлевудита Ni_3S_2 . Заселены атомами никеля три из шести тетраэдров в каждом ромбоэдре

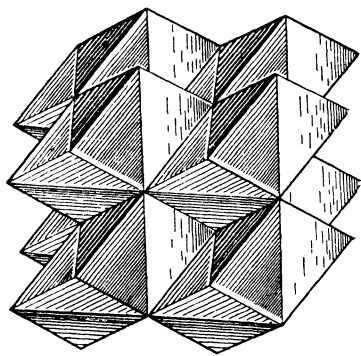


Рис. 81. Структура BiF_3 , в которой атомы висмута заселяют центры всех ромбододекаэдров, сложенных из четырех тупых ромбоэдров и выполняющих пространство

додэкаэдр (см. рис. 80). Последний, таким образом, состоит из 24 сфеноидов, и мы получаем другой ряд многогранников: ромбододекаэдр — 4 ромбоэдра — 6 тетрагональных октаэдров — 24 особых сфеноидов.

Н. В. Белов дал ряд интересных примеров устройства кристаллических структур из особых сфеноидов (1947). Так, ближайшее

окружение атомов в α -Fe или β -W (первая и вторая координационные сферы 8+6) образуют ромбододекаэдр. Его можно разделить на 24 элементарных особых сфеноида. Кубический мартенсит — пример объемноцентрированной структуры железа, в которой атомы углерода статистически распределены по всем сфеноидам. В Cr_3Si заселена половина сфеноидов (два из каждых четырех, составляющих три октаэдра элементарной ячейки); в Ni_3S_2 сфеноиды заселяются по другому принципу: три из шести тетраэдров, составляющих чередующиеся ромбоэдры (см. рис. 80). В куприте Cu_2O заселены центры половины всех возможных ромбоэдров элементарного куба, т. е. по два коротких ребра каждого сфеноида. В структуре VIF_3 катионами заселены центры всех F-ромбододекаэдров, выполняющих пространство (рис. 81).

ЛИТЕРАТУРА

Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 88—108.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 236—242.

Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. — М., 1986. — 229 с.

Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микроструктурология. — М., 1976. — 235 с.

Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров-Тисменко Ю. К. Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии. — М., 1983. — 158 с.

МОРФОТРОПИЯ И СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ

1. ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ И СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НИМИ

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

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

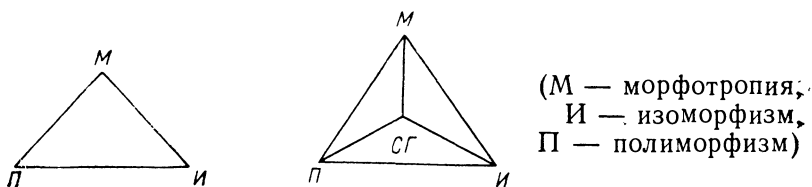
По существу, только морфотропия вполне соответствует духу закона Гаюи: химически различные вещества обладают и различным кристаллическим строением. Кристаллохимические закономерности, объединяемые понятиями изоморфизма и полиморфизма, ограничивают действие закона Гаюи. *Изоморфизм* — взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Например, сфалерит ZnS и метациннабарит HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твердого раствора замещения) состава $(Zn, Hg)S$ с различным соотношением количеств Zn и Hg . *Полиморфизмом* называют изменение кристаллической структуры некоторого вещества при изменении термодинамических условий. Например, при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой — в кубической сфалеритовой. Низкотемпературная форма HgS — тригональная киноварь.

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

Относительные размеры структурных единиц изменяются и под

действием внешних факторов. Так, давление относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона. Поэтому полиморфизм можно рассматривать как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В. М. Гольдшмидтом, *автоморфотропией*. Следует помнить, однако, что эта трактовка не является исчерпывающей и не объясняет, например, полиморфизм простых веществ. Она, скорее, может служить иллюстрацией мысли Гольдшмидта о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии.

Наличие таких связей и взаимных переходов категорий кристаллохимии можно изобразить в виде треугольника



Современные знания в области кристаллохимии позволяют, по-видимому, дополнить его четвертой вершиной до тетраэдра. Этой четвертой вершиной служит СГ — *структурная гомология*, которую можно определить как существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда. Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры. Типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для пирротинов $Fe_{n-1}S_n$ ($n \geq 8$), уранинитов UO_{2+x} , оксидов титана Ti_nO_{2n-1} ($n=4-9$), молибдена Mo_nO_{3n-1} (фазы Магнели).

В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают. В качестве примера подобно-го совпадения можно указать на ряд фаз Лавеса $MgCu_2$ — $MgNi_2$ — $MgZn_2$, близко родственных по структуре. В некоторых типах полиморфизма структуры модификаций связаны друг с другом четкими гомологическими отношениями (см. гл. VII). Структурная гомология часто является также условием изоморфных замещений (см. гл. VI, разд. 8 и гл. VIII). Это в конечном счете ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии».

2. ИЗ ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОТРОПИИ

В 1870 г. П. Грот обратил внимание на то, что под влиянием

закономерного замещения химических составных частей некоторого ряда соединений в определенном месте наступает изменение кристаллической формы. Он обобщил эти наблюдения введением понятия морфотропии (буквально — поворот формы). Чтобы пояснить, о чем идет речь, приведем еще один типичный пример морфотропии. В ряду карбонатных минералов магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$, родохрозит $MnCO_3$, кальцит $CaCO_3$ кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит $CaCO_3$, стронцианит $SrCO_3$ и виверит $BaCO_3$ — в структуре типа арагонита. Значит, именно карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода.

В дальнейшем особенно мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливала и обрабатывала огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота (1906—1919). В Берлине в те же годы плодотворно работал К. Ф. Раммельсберг, ученик и преемник Митчерлиха. Норвежский ученый В. Брёгер описал морфотропию в минеральных рядах, а в Англии А. Туттон провел очень точные исследования соотношений углов между гранями и оптических свойств с составом сульфатов.

Количественное изучение закономерностей морфотропии сильно продвинулось вперед благодаря введению понятия топических осей почти одновременно разными учеными: Ф. Бекке (1893), В. Мутманном (1894) и А. Туттоном (1893). Топические оси характеризовали размеры кристаллического тела, имеющего форму параллелепипеда и содержащего 1 моль вещества. Эти величины позволили разобраться в многочисленных примерах морфотропии, которые до того, по выражению А. Е. Арцруни (1893), как бы «складывались в чулан для ненужных и разнородных вещей».

Однако применение топических осей в химической кристаллографии продолжалось недолго, ибо появление рентгеноструктурного анализа (1912) сделало возможным прямое определение параметров элементарной ячейки кристаллического вещества. Основные закономерности морфотропии, которые вошли в современную теоретическую кристаллохимию, установлены в первые десятилетия после этого открытия и принадлежат в основном В. М. Гольдшмидту и его сотрудникам (1923—1927), П. Ниггли и его сотрудникам, особенно Ф. Лавесу (1930) и др. На их достижения опираются разработки современных исследователей.

3. КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРНОГО ТИПА

А. Правила Магнуса — Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)

Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа. Очевидно, те же правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер измене-

ния структуры при заданном изменении состава, т. е. указать место и тип морфотропного перехода.

На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел пять правил, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры существенно ионных кристаллов: 1) расстояние катион — анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ — их отношением; 2) сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона; 3) устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП; 4) высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов; 5) число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

Первое из этих правил суммирует более ранние правила Магнуса (1922) — Гольдшмидта (1926), согласно которым КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов. Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в табл. 33 для раз-

Таблица 33

Минимальные отношения ионных радиусов для разных КЧ

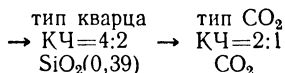
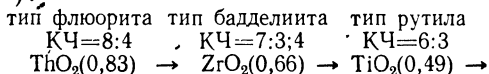
КЧ	КП	r_+/r_-	g
12	кубооктаэдр	1,000	2,000
9	центрированная по вертикальным граням тригональная призма	0,732	1,732
8	куб	0,732	1,732
8	квадратная антипризма	0,645	1,645
7	октаэдр с одной центрированной гранью	0,592	1,592
6	октаэдр	0,414	1,414
4	тетраэдр	0,215	1,215
3	треугольник	0,155	1,155

ных КЧ. Там же приведены значения $g = R/r_-$, где R — расстояние от центра полиэдра до его вершины (т. е. расстояние катион — анион), а r_- равно половине ребра полиэдра, т. е. расстояния анион — анион. Ясно, что значения g не зависят от выбора эффективных ионных радиусов. Можно отметить также, что $g = (r_+/r_-) + 1$.

Это правило намечает правильную тенденцию к уменьшению КЧ с уменьшением отношения r_+/r_- , но «критические» значения из табл. 33 не имеют смысла точных границ. Например, среди щелочных галогенидов со структурой типа NaCl (КЧ=6, октаэдр) целый ряд веществ (например, CsF, RbF, KF, RbCl) по этому критерию должны были бы кристаллизоваться в структуре типа CsCl (КЧ=8, куб) или даже давать плотнейшие упаковки одинаковых по размеру сфер (КЧ=12), а многие другие (например, LiCl, LiBr, LiI) — в структуре с КЧ=4.

Подобным образом этот подход предсказывает $KЧ=8$ для BaO , SrO , CaO , которые на самом деле имеют структуру типа $NaCl$. Среди оксидов щелочноземельных металлов только периклаз MgO «выбирает» разрешенную для него критериями Магнуса — Гольдшмидта структуру $NaCl$. Однако в других кислородных соединениях магний размещается не только в октаэдрах, но и в полиэдрах с иными $KЧ$: 8 (пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$) и 4 (благородная шпиль $MgAl_2O_4$).

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



Дело обстоит не так просто в других морфотропных рядах. Выше уже говорилось, что в ряду $BaO - SrO - CaO - MgO$ только структура периклаза находится в соответствии с правилами Магнуса — Гольдшмидта, а CaO должен находиться на границе устойчивости структурного типа $NaCl$. Радиус Cd^{2+} близок к радиусу Ca^{2+} , поэтому монтепонит CdO имеет структуру типа $NaCl$ в соответствии с правилами устойчивости. Но цинкит ZnO при радиусе Zn^{2+} несколько большем, чем радиус Mg^{2+} , кристаллизуется в структуре типа вюртцита ($KЧ=4$) в противоречии с ожидаемой устойчивостью структуры типа $NaCl$.

Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры с низкими $KЧ$ типа сфалерита — вюртцита ZnS или куприта Cu_2O ($4:2$) стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер. На рис. 82 приведена диаграмма Филлипса, где поля устойчивости структур типа $NaCl$ и ZnS разделены линией, отвечающей степени ионности $0,785$. По этой причине правила устойчивости существенно ковалентных кристаллов будут рассмотрены отдельно.

Особое место в морфотропных рядах занимают слоистые структуры. Они возникают обычно при высокой поляризуемости аниона, когда его несимметричное ближайшее окружение индуцирует

анионный диполь и дает дополнительную энергию взаимодействия — энергию анионной поляризации (см. гл. III, разд. 8). Действительно, фториды и оксиды редко образуют слоистые структуры из-за низкой поляризуемости аниона, но хлориды, бромиды, сульфиды и особенно йодиды и теллуриды обычны в слоистых кристаллических структурах (например, структурные типы CdI_2 , $CdCl_2$, MoS_2 , $FeCl_3$ и т. п.). Особенно характерна слоистость для гидроксидов в связи с тем, что гидроксил OH^- имеет постоянный диполь: брусит $Mg(OH)_2$, гиббсит $Al(OH)_3$, хэггит $V_2O_2(OH)_3$ и т. п. Бруситовые и гиббситовые слои, связывающие в трехэтажных пакетах кремнекислородные слои, являются причиной хорошо известной способности слюд расщепляться на тонкие пластинки.

Для гидроксидов типа АХ Ф. Гунд теоретически предвидел возможность образования слоистых структур, и в 1933 г. была экспериментально найдена тетрагональная слоистая структура $LiOH$. Эффективный размер гидроксил-иона OH^- очень близок к радиусу F^- . Поэтому отношение r_+/r_- для $LiOH$ и LiF практически одинаковы и предсказание типа структуры в этом случае становится неоднозначным. Иначе говоря, наличие постоянных диполей, склонность к поляризуемости анионов, зависимость радиусов ионов от многих факторов и частичная ковалентность химической связи являются причинами, осложняющими простое применение правил Магнуса — Гольдшмидта.

Второе правило Полинга — так называемое электростатическое правило валентностей — считается наиболее важным из пяти, поэтому рассмотрим его отдельно в разд. 4. Третье и четвертое правила Полинга тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах. Так, расстояния между центрами октаэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как 1:0,71:0,58, а тетраэдров соответственно 1:0,53:0,33. При столь значительном сближении резко возраста-

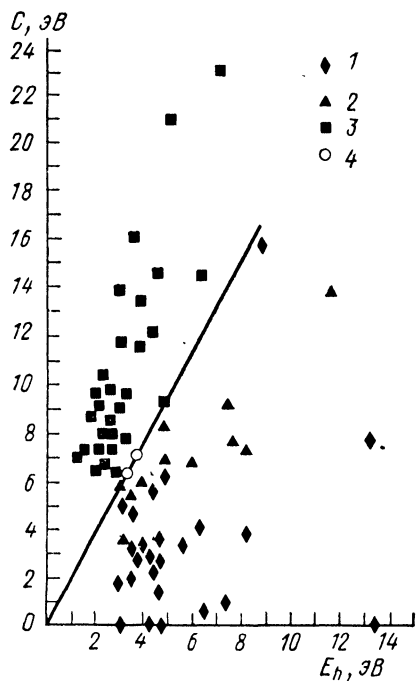


Рис. 82. Диаграмма Филлипса в координатах ионной C и ковалентной E_h составляющих ширины запрещенной зоны. Структуры:

1 — алмаз, сфалерит, 2 — вюрцит, 3 — поваренная соль $NaCl$, 4 — $NaCl/ZnS$

ют силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой. По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами. Более крупные TiO_6 -октаэдры могут иметь по два (рутил), три (брукит) и четыре (анатаз) общих ребра, но только рутил является стабильной модификацией TiO_2 .

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

Если КП вокруг катионов с большим зарядом все-таки вынуждены иметь общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длины общих ребер КП. Известно, что стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет 2,7—2,9 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного (или ван-дер-ваальсового) радиуса кислорода. Но длина ребер октаэдров в корунде Al_2O_3 , которые окаймляют общешестленные между ними грани, уменьшается почти до 2,5 Å.

Электростатическая природа этих эффектов иллюстрируется рис. 83, а, где показана зависимость электростатической энергии решетки рутила TiO_2 как функции отношения осей c/a тетраго-

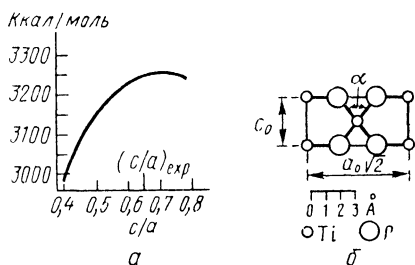


Рис. 83. Электростатическая энергия структуры типа рутила как функция величины отношения c/a (а); сечение элементарной ячейки рутила (110) (б). Изменение угла α обуславливает изменение величины c/a

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

На рис. 83, б показано, что увеличение c/a достигается при уменьшении угла α в результате отталкивания между Ti^{4+} и соответствующего стягивания ионов кислорода на общем ребре. Отношению $c/a=0,721$ отвечало бы очень короткое расстояние O—O около 2,4 Å. Отталкивание между ионами кислорода, резко возрастающее при их сближении, препятствует этому, и устанавливается компромиссное расстояние O—O , составляющее около 2,5 Å.

Третье и четвертое правила Полинга, строго говоря, относятся только к КП вокруг ионов с заполненной оболочкой типа инертно-

го газа. Незаполненные оболочки ионов переходных металлов составляют возможность для металл — металл валентных взаимодействий, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Поэтому многие переходные металлы в соединениях типа AX склонны кристаллизоваться в структуре типа NiAs, в которой октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани (см. рис. 68). Следующий морфотропный ряд иллюстрирует сказанное: MgS—FeS—CoS—MnS—CaS. Найнинджерит MgS имеет структуру типа NaCl, а пирротин FeS и джайпурит CoS с очень близкими отношениями r_+/r_- — структуру типа NiAs. Ольдгамит CaS с большим значением r_+/r_- тем не менее снова «предпочитает» структуру NaCl. Образование непрерывных «стержней» со связями Me—Me, проходящими через всю структуру, хорошо объясняет магнитные (ферромагнетик) и электрические (проводник) свойства пирротина (см. рис. 68, б). Такие связи типичны для переходных металлов с незаполненными электронными оболочками, и поэтому они часто образуют структуру пирротина. Интересно, однако, что алабандин MnS имеет структуру типа NaCl, а две нестабильные модификации MnS — структуры типа сфалерита и вюрцита. Отсутствие структуры типа NiAs для MnS находит объяснение в том, что Mn^{2+} обладает наполовину заполненной d^5 -оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию, и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d -электроны за счет образования связей металл — металл.

Пятое правило Полинга иногда называют «правилом экономичности» (парсимонии). Оно имеет столь большое число исключений, что, по мнению Н. В. Белова, от него приходится отказаться. Примерами таких исключений являются четыре (!) неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции Fe^{III} в синтетическом гранате $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$ и т. п.

Итоговое эмпирическое обобщение многочисленных наблюдений над атомным строением существенно ионных кристаллов выражено В. М. Гольдшмидтом в форме «основного закона кристаллохимии»: структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Б. Правила Юма — Розери, Гримма — Зоммерфельда, Пирсона и др. (ковалентные кристаллы)

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

В качестве меры направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число \bar{n} самых наружных занятых электронных оболочек. По мере увеличения \bar{n} атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность. Однако это свойство зависит не только от \bar{n} , но и от разности электроотрицательностей атомов — партнеров $\Delta\chi$. По мере возрастания $\Delta\chi$ связи становятся все более ионными, т. е. ненаправленными, вне зависимости от величины \bar{n} . На диаграмме \bar{n} — $\Delta\chi$ (рис. 84) четыре важнейших структурных типа MX — B2 (CsCl) B1 (NaCl), B3 (сфалерит), B4 (вюртцит) — занимают свои поля. Правее и выше (большие \bar{n} и $\Delta\chi$) находится область стабильности B2 (CsCl) — структуры с высокими КЧ (8:8) и ионностью связи, левее и ниже других (малые \bar{n} и $\Delta\chi$) — область стабильности B3 (сфалерит) с низкими КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи. На рис. 85 показаны аналогичные соотношения для структурных типов MX_2 .

Ранее (см. гл. III) уже упоминалось правило Юма — Розери, согласно которому КЧ в структурах простых ковалентных веществ (IV—VII группы Периодической системы) равно $8 - N$, где N — номер группы. В отношении бинарных соединений MX с существенно ковалентной связью X. Гримм и А. Зоммерфельд в 1926 г. отметили особую устойчивость структуры типа сфалерита

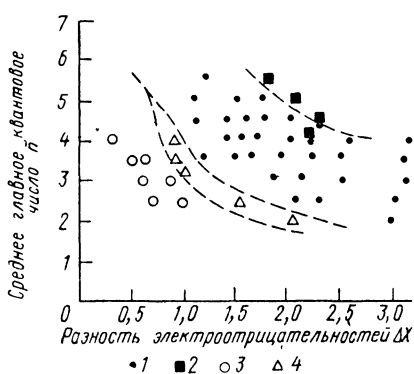


Рис. 84. Диаграмма Музера — Пирсона для соединений MX :

1 — структура NaCl (B1); 2 — структура CsCl (B2); 3 — структура сфалерита; 4 — структура вюртцита

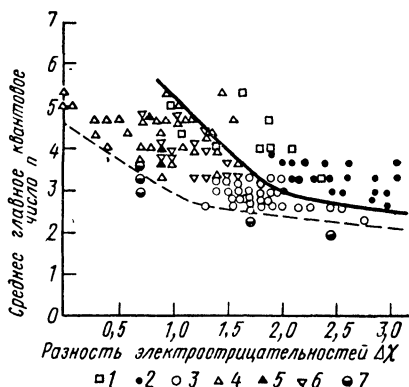


Рис. 85. Диаграмма Музера — Пирсона для MX_2 . Структурные типы: 1 — котуннит PbCl_2 , 2 — флюорит, 3 — рутил, 4 — CdI_2 , 5 — MoS_2 , 6 — CdCl_2 , 7 — GeS_2 и различные модификации SiO_2 . КЧ катионов уменьшаются от 9 до 4 в этом ряду

(вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$. Другими словами, атомы M и X так расположены в Периодической системе, что атом M на столько клеток предшествует атомам IV группы Si , Ge , Sn , на сколько клеток позади них расположен атом X ¹.

¹ Правило Гримма — Зоммерфельда не выполняется для соединений переходных металлов. Так, TiC и ScN имеют структуру типа NaCl , а не ZnS .

В более общей форме правило Гримма — Зоммерфельда можно выразить как $n_e/m=4$, где n_e — число валентных электронов, а m — число атомов на формулу соединения. Отношение n_e/m можно назвать также «концентрацией валентных электронов». Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными σ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона. Примечательно, что величина межатомного расстояния в таких изоэлектронных рядах ($\Sigma Z = \text{const}$) почти не зависит от того, в какой группе данного пе-

Таблица 34

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

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

риода находятся атомы М и Х (табл. 34). Оно хорошо передается суммой ковалентных радиусов.

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

$$n_e/l = 8 - b,$$

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

Обобщенному правилу Пирсона для сложных соединений можно придать следующий вид:

$$\frac{n_e + n_{XX} - n_{MM}}{l} = 8.$$

Здесь n_e — сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения, n_{XX} — число электронов, участвующих в связях анион — анион, n_{MM} — число электронов, образующих

связи катион — катион или остающихся на неподеленных L -парах. Например в галените PbS из четырех валентных электронов Pb два остаются в качестве неподеленной пары. Значит, $n_e = 6 + 4 = 10$, $n_{XX} = 0$, $n_{MM} = 2$, $l = 1$, и правило выполняется. Для кристалла In_2Te_3 $n_e = 24$, $n_{XX} = n_{MM} = 0$, $l = 3$, и правило Пирсона также действует.

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Б. Партэ (1972):

$$b_L/m = (n_e/m) - 4,$$

где b_L — число неподеленных пар и

$$n_e/l = 8(k/l)b_{MM} + b_{XX},$$

где k — число катионов, l — число анионов, b_{MM} и b_{XX} — числа связей катион — катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион — анион. При $n_e/m = 4$ $b_L = 0$ и первое правило Партэ переходит в правило Гримма — Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур. При $4 < n_e/m \leq 6$ появляются дефектные тетраэдрические структуры. Например, $ZnIn_2S_4$ ($n_e/m = 4,57$) имеет дефектную тетрагональную структуру типа халькопирита $CuFeS_2$ ($Cu_2Fe_2S_4$), в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций. Если $n_e/m > 6$, то образуются молекулярные структуры.

Свое второе правило Партэ применил к так называемым полианионным и поликатионным соединениям, в которых помимо частично ионных связей катион — анион возникают и предельно ковалентные связи анион — анион и катион — катион. При $n_e/l = 8$ образуются нормальные валентные соединения, взаимодействия анион — анион и катион — катион отсутствуют ($b_{XX} = b_{MM} = 0$). Это условие отвечает, очевидно, возможности для аниона создать устойчивую восьмиэлектронную оболочку, т. е. стать подобным соседнему инертному газу, хотя это, конечно, не означает, что все 8 валентных электронов принадлежат безраздельно аниону. Тип связи по той классификации, которая была дана в гл. III, в этом случае ближе всего к донорно-акцепторной разновидности ковалентного взаимодействия.

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

В другом случае, когда $n_e/l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно-акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион — катионных связей. Типичным примером является миллерит NiS ($n_e/l = 16$, если считать валентной всю незавершенную d -подоболочку никеля). В структуре миллерита КЧ никеля 5, а КП — полуктаэдр. Такие полуктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные «пустые» внутри каналы тригонального

сечения (рис. 86). По образному выражению Н. В. Белова, атомы Ni «выглядывают» из оснований полуоктаэдров и осуществляют взаимодействие Ni—Ni.

Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными *d*-оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона. Именно на это обстоятельство обратил внимание Н. В. Белов, который предложил так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей (1973—1976). Согласно этим правилам, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму. Так, в предыдущем примере с миллеритом образование Ni—Ni-связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. В этой структуре КЧ Ni и S равны 5. Мысленно завершим сначала оболочку аниона до S^{2-} , для чего потребуется временно «занять» два валентных электрона у каждого Ni. Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако S^{2-} , окруженный пятью Ni^{2+} , способен дать только четыре донорные электронные пары вместо требующихся пяти. Это вынуждает атомы металлов образовывать кластеры из троек Ni, чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек. Свообразные «объемные» кластеры образуются атомами Ni, находящимися в тетраэдрическом окружении в структурах хизлеудита Ni_3S_2 , орегонита Ni_2FeAs_2 и пентландита Ni_9S_8 . В последнем, например, металлический кластер создается путем «прилипания» восьми NiS_4 -тетраэдров к пустому октаэдру, внутри которого и размещается 8-ядерный кластер.

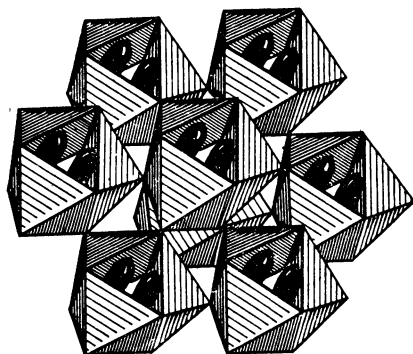


Рис. 86. Ромбоэдрическая упаковка троек из Ni-полуоктаэдров в миллерите, атомы Ni «выглядывают» из их оснований в пронизывающие структуру каналы и объединяются в металлические тройки

Типична кластеризация атомов Fe в пирротине Fe_7S_8 , кубаните $CuFe_2S_3$. Fe в пирротине получает недостающие ему для построения 18-электронной оболочки электроны путем обобществления граней соседних FeS_6 -октаэдров, которые образуют цепочечные кластеры. В минералах таллахите $Cu_9Fe_8S_{16}$, мойхуките $Cu_9Fe_9S_{16}$ образуются смешанные Cu-, Fe-кластеры.

Другое «число» Белова — 13 (14). Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой

d^5 -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп — Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+} . Поэтому для Fe^{3+} достаточно только четырех донорных пар электронов, что и осуществляется в халькопирите $Cu^I Fe^{III} S_2$, где Fe^{III} находится в тетраэдрической координации. Н. В. Белов считал, что стремление к 13 электронам объясняет частое для Cu^{II} и Ag^{II} $KЧ=2$. Добавление двух пар донорных электронов к собственным девяти d -электронам этих металлов достаточно для достижения 13-электронной оболочки.

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита FeS_2 (см. рис. 73) и слоистыми структурами типа молибденита MoS_2 (см. рис. 72) и CdI_2 (см. рис. 69) для существенно ковалентных халькогенидов. В. М. Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединения MX_2 кристаллизуются в слоистой структуре, если металлический радиус атома M относительно велик, а если он меньше $1,35 \text{ \AA}$, то стабильной становится структура пирита. Он считал, что большие металлические атомы легче отдают сере электроны для завершения ее электронной оболочки, а малые — с трудом, что заставляет атомы серы объединяться в молекулярную гантель S_2 .

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

Наоборот, относительный избыток валентных электронов катиона ведет к появлению катионных группировок. Такова структура «антипирита» (по Н. В. Белову) $InSe$, в которой гантели In_2 находятся внутри тригональных призм из атомов Se . Кристаллохимическая формула этого соединения $[In_2]Se_2$, а его структура аналогична слоистой структуре молибденита MoS_2 (см. рис. 72), в которой на местах одиночных атомов Mo размещаются двухъядерные кластеры In_2 .

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

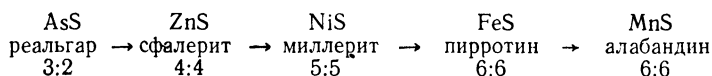
Как упоминалось в гл. III, L -пары выступают как некие аналоги отрицательно заряженных лигандов, занимающие определен-

ное пространство. Их эффективный объем соизмерим с объемом таких мелких анионов, как F^- или O^{2-} . По этой причине L-пары отталкиваются друг от друга и от других отрицательно заряженных лигандов, стремясь занять по возможности наиболее удаленное положение. Их можно изобразить в качестве достраивающих КП лигандов, например, тройная «зонтичная» координация As, Sb, Bi может формально рассматриваться как тетраэдрическая YLX_3 , где Y — As, Sb, Bi, X — S и ее аналоги, L — неподеленная пара, занимающая четвертую вершину тетраэдра. Если атомы Y имеют $KЧ=5$ и КП — полуоктаэдр, то L-пара направлена от основания полуоктаэдра в мнимую шестую вершину октаэдра, и координацию можно изобразить в виде YLX_5 .

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

Сульфосоли с островными изолированными группами YS_3 зонтичного строения — так называемые тетраэдрические сульфосоли, к ним относятся, например, блеклые руды: теннантит $Cu_{12}As_8S_{12}$ и тетраэдрит $Cu_{12}Sb_8S_{12}$. В сфалеритоподобном каркасе блеклых руд по сравнению со сфалеритом часть атомов серы «пропущена» и четверть тетраэдров замещается на условные тетраэдры YLS_3 . На элементарную ячейку блеклых руд приходится 32 тетраэдра, восемь из которых дефектные YLS_3 ; формула такой ячейки имеет вид $Cu_{24}Y_8L_8S_{24}$. Мнимые L-вершины собраны в структуре в тетраэдрические четверки и образуют в каркасе крупные полости, по две на ячейку (Белов, Годовиков, Бакакин, 1982).

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



Структура реальгара AsS состоит из изломанных кольцевых молекул As_4S_4 , в которых каждый атом As связан не только с двумя атомами S, но и с другим атомом As. Итак, $KЧ(As)=3$, $KЧ(S)=2$ в полном соответствии с правилом Юма — Розери. Структура ZnS — типичный пример действия правила Гримма — Зоммерфельда. Структуры миллерита NiS и пирротина FeS подчиняются «числовому закону 18» Н. В. Белова, а алабандин MnS со структурой типа NaCl — «числовому закону 13».

В. Правила «электронной концентрации» для интерметаллических соединений

Если рассмотреть серию соединений некоторого типичного металла, например Mg, с элементами всех групп Периодической системы, то можно сделать определенные выводы относительно кристаллических структур, характерных для каждого из столбцов табл. 35.

Правее линии Цинтля, проходящей между III и IV группами, находятся соединения, построенные по обычным валентным пра-

Таблица 35

Состав и структурные типы соединений MgX_n

Группы X	I	II	III	IV	V	VI	VII
Примеры соединений Mg	Mg_2Cu $MgCu_2$	$MgZn_2$ $MgCd_2$ $MgCd$	Mg_4Al_3 Mg_3Tl_2 $MgTl$	Mg_2Si	Mg_3Bi_2	MgO $MgTe$	MgF_2 MgI_2
Кристаллические структуры	электронные соединения			анти-флюорит	анти- La_2O_3	$NaCl$ ZnS	рутил CdI_2

вилам и кристаллизующиеся в структурах, типичных для ионно-ковалентных соединений. Слева от линии Цинтля находятся интерметаллические соединения, состав которых обычно не подчиняется валентным правилам и структуры которых определяются «электронной концентрацией» — отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке структуры.

В 1926 г. В. Юм-Розери заметил, что образование тех или иных структур интерметаллических соединений и сплавов подчиняется определенным закономерностям, связанным с электронной концентрацией; β -фазы с объемноцентрированной кубической решеткой и β' -фазы с примитивной кубической решеткой (тип $CsCl$) образуются при электронной концентрации, близкой к $3/2$, фазы типа γ -латуней — при $\sim 21/13$, а ϵ -фазы с гексагональной плотноупакованной структурой — при $\sim 7/4$. Некоторые затруднения возникают в связи с оценкой числа валентных электронов атомов переходных металлов и редкоземельных элементов с переменной валентностью. В большинстве случаев приходится считать это число равным 0, иногда 1 или 2. Например, в сплавах Mn—Zn числа валентных электронов Mn—0, Zn—2, β -фаза существует при составе $MnZn_3$ и электронной концентрации 1,50, γ -фаза при содержании Zn от 78 до 84 ат. % и электронной концентрации — 1,56—1,68 (идеальное значение для γ -фазы 1,62), ϵ -фаза возникает при составе $MgZn_7$ (1,75).

В 1934 г. Г. Джонс объяснил эти факты на основе зонной теории энергетической структуры металлов. В соответствии с ней

электроны проводимости, обладающие некоторым импульсом \vec{p} , ведут себя аналогично рентгеновским лучам с длиной волны $\lambda = h/p$, которые распространяются в направлении вектора \vec{p} . Следовательно, они отражаются от атомных плоскостей при выполнении соотношения Брэгга — Вульфа ($n\lambda = 2d \cos \alpha$). Это означает, что в данном кристалле отсутствуют электроны с «запрещенными» энергиями, удовлетворяющими указанному соотношению.

Валентные электроны с наименьшим импульсом и наибольшей длиной волны должны испытывать отражение от плоскостей с наибольшими значениями межплоскостного расстояния d (и наибольшей ретикулярной атомной плотностью). Для объемно-центрированной решетки (структура β -фазы) это плоскости ромбододекаэдра (110). Расчеты показывают, что отражение электронов от плоскостей (110) наступает при достижении числа электронов в ячейке, равного 3, или предельной электронной концентрации 1,5. Когда она превысит 1,5, т. е. наступит переполнение первой зоны, должен произойти переход в структуру типа γ -латуни.

Фазы Лавеса AB_2 (например, $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$) образуются при электронной концентрации около 1,3. Они имеют очень компактные кристаллические структуры: $KЧ(A) = 16(4A + 12B)$, $KЧ(B) = 12(6B + 6A)$. Интересно, что расстояния между атомами одного сорта $A-A$ или $B-B$ в этих фазах обычно даже несколько меньше, чем в кристаллах соответствующих химических элементов. По Н. В. Белову (1947), для фаз Лавеса с плотной упаковкой сферических частиц характерно отношение объемов атомов $A : B = 2 : 1$, т. е. отношение радиусов $r_A : r_B = \sqrt[3]{2} : 1 = 1,26$. И действительно, фазы Лавеса образуются при соотношении атомных радиусов A и B в узком интервале 1,1–1,3.

4. ЛОКАЛЬНЫЙ БАЛАНС ВАЛЕНТНОСТЕЙ (ВТОРОЕ ПРАВИЛО ПОЛИНГА)

Второе правило Полинга — один из фундаментальных принципов кристаллохимии: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы:

$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / v_i, \quad (55)$$

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

Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно. Рассмотрим его на примере перовскита $CaTiO_3$. Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен двумя Ti^{4+} ($KЧ=6$) и четырьмя Ca^{2+} ($KЧ=12$), валентные усилия которых равны $v_{Ti} = 4/6 = 2/3$ и $v_{Ca} = 2/12 = 1/6$. Сумма $\sum_i v_i = 2 \left(\frac{2}{3} \right)$

$+ 4 \left(\frac{1}{6} \right) = 2$ точно соответствует заряду аниона.

Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур. Оно может служить также для контроля правильности определения кристаллической структуры. Л. Полинг считал, что для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от предсказаний его правила не превышают $\pm 10\%$ и встречаются редко, но они могут быть больше для полученных в лаборатории кристаллов, среди которых нередки метастабильные и просто неустойчивые.

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

Еще в конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (цоизит, баделлит), что «недо-сыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», наоборот, более длинными. Позже появились попытки (Пятенко, 1970—1972; Браун, Шэннон, 1973), количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием в форме

$$v = k/R^\lambda, \quad (56)$$

где λ — эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Параметр k находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду:

$$k = z_i^+ / \sum_j (1/R_{ij}^\lambda)^j.$$

В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%.

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

Решение этой задачи можно найти, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора. Все шесть расстояний В—О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией $\bar{3}m$. Следовательно, $v(\text{В})$ остается равным 5/6. Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ два расстояния Cd—О1 равны 2,25 Å, а остальные шесть расстояний Cd—О2 составляют 2,73 Å. С учетом того, что в зависимости (55) величина λ для Cd равна 6, найдем, что валентное усилие в связи Cd—О1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd—О2 только 0,16. С этими v_i сумма валентных усилий на О1 составит $4 \cdot 0,52 = 2,08$, а на О2— $2(0,16) + 2(5/6) = 1,99$. Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.

Любопытно, что если место Cd в структуре пирохлора занимает более электроотрицательный атом Hg, для которого $\lambda = 7$, перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше ($\Delta R = 0,36$ Å вместо 0,48 Å). Наоборот, в случае более электроположительных атомов Ca ($\lambda = 3$) в А-позиции локальный баланс достигался бы лишь при $\Delta R \sim 1$ Å. Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими стерическими препятствиями, и кристаллизация $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в структурном типе пирохлора оказывается невозможной. Постоянное присутствие в природных пирохлорах Na и Ca компенсируется одновременным замещением О на F, что требует меньших значений v катионов.

Хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, можно думать, что условие локального баланса валентностей должно быть еще более сильным для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $v_{\text{Zn}} = 1/2$ и $\sum v = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$, что равно валентности S, как требует правило.

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

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

$$R_1 - R_k = 0,30 \lg k,$$

где R_1 — длина связи с кратностью $k = 1$. В табл. 36 приведены результаты расчета порядков связей в структуре Sb_2Se_3 (Тайдес-

велл и др., 1957) при выборе $R_1(\text{Sb—Se}) = 2,63 \text{ \AA}$. Можно видеть, что кристаллографически различные атомы Sb и Se обнаруживают постоянные валентности 3 и 2, равные приблизительно сумме кратностей связей для каждого из них, причем некоторый вклад в локальный баланс дают и соседи, расположенные от центрального атома примерно на 40% дальше, чем ближайшие.

Условие локального баланса валентностей может служить хорошим критерием выбора КЧ в тех случаях, когда приходится

Таблица 36

Локальный баланс валентностей в кристалле Sb_2Se_3

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

* Цифра в скобках — число одинаковых связей.

иметь дело с сильно искаженным КП и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний. Приведем пример использования такого критерия. Нетрудно проверить, что вошедшая в справочники и учебники кристаллохимическая формула фергюссонита $\text{Y}^{[8]}\text{Nb}^{[4]}\text{O}_4^{[3]}$ при КЧ (Nb) = 4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила Полинга. Однако Ю. А. Пятенко показал (1972), что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ(Nb) = 6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ(Nb) = 4 (табл. 37). Этот выбор, конечно, меняет и среднее КЧ(O): оно становится 3,5 вместо 3.

Г. Донней и Р. Альманн (1970) предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения v_i для разных КЧ, отложенные против соответствующих значений ионного радиуса r_i (см. табл. 21). Сказанное иллюстрируется рис. 87 для K^+ и O^{2-} . Полученные таким

Таблица 37

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

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

способом $r_{\text{макс}}$ равны 1,88 и 1,45 Å соответственно. Значит, расстояние K—O=3,33 Å является критическим рубежом, который ограничивает первую координационную сферу. Замечено также, что эти критические значения в среднем на 0,25 Å меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов (см. гл. IV, разд. 1, г) и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

5. ФАКТОР ТОЛЕРАНТНОСТИ И МОДЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ГОЛЬДШМИДА

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

Если кристалл состоит из КП разного сорта, то ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом. Пример решения такой задачи привел В. М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита. Она имеет кубическую или псевдокубическую ячейку (рис. 88). Ионы А расположены в ее вершинах, В — в центре, а X — в центре граней; КЧ (А)=12 (кубооктаэдр), КЧ (В)=6 (октаэдр), КЧ (Х)=6(4А+2В). Если ячейка кубическая, то расстояние А—Х должно быть в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В—Х, т. е.

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

Поскольку большинство перовскитов некубические, то Гольдшмидт заменил это условие более общим:

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

где t — фактор толерантности (приспособляемости), учитываю-

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

Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется дру-

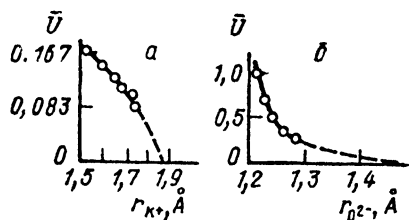


Рис. 87. Зависимость среднего валентного усилия \bar{v}_i в КП от ионного радиуса K^+ (а) и O^{2-} (б). Экстраполяция к нулю дает предельное значение радиуса

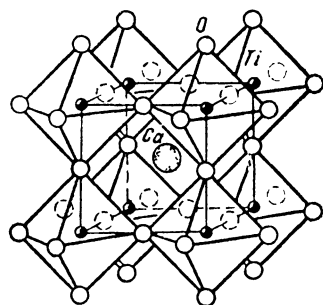


Рис. 88. Структура перовскита CaTiO_3

гими структурными типами соединений ABX_3 . В табл. 38 показана смена структурных типов в ряду ильменит→перовскит→кальцит→арагонит→ RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

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

Морфотропные ряды, подобные указанным в табл. 38, указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм, см. гл. VIII), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм, см. гл. VII). Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.

Идею Гольдшмидта нетрудно распространить и на другие типы соединений. Рассмотрим в качестве нового примера кристаллы стехиометрического типа AB_2X_4 . Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели, в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А четверть тетраэдров

плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода. В идеальной структуре шпинели расстояние В—Х равно $(1/4)a$, а расстояние А—Х = $(1/8)a\sqrt{3}$. Следовательно, для нее справедливо следующее соотношение:

$$r_A + r_X = 0,87(r_B + r_X) \text{ или } r_T + r_X = 0,87(r_0 + r_X),$$

где r_T и r_0 — радиусы катионов в тетраэдрах и октаэдрах соответственно. Из-за изменения кислородного параметра u в структуре

Таблица 38

Смена структурных типов ABX_3 с изменением фактора толерантности t

Минерал	t	Структурный тип: КЧ
$MgTiO_3$ гейкилит	0,76	ильменит 6:6:4
$FeTiO_3$ ильменит	0,78	
$MnTiO_3$ пирофанит	0,80	
$CaTiO_3$ перовскит	0,86	перовскит 12:6:6
$SrTiO_3$ таусонит	0,91	
$BaTiO_3$	0,99	
$MgCO_3$ магнезит	1,20	кальцит 6:3:3
$MnCO_3$ родохрозит	1,26	
$CaCO_3$ кальцит	1,35	
$CaCO_3$ арагонит	1,35	арагонит 9:3:4
$SrCO_3$ стронцианит	1,47	
$BaCO_3$ витерит	1,56	
	1,56	
$RbNO_3$	1,65	$RbNO_3$ 12:3:5
$CsNO_3$	1,75	

шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t(r_0 + r_X).$$

Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных)

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

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

Наоборот, при $t \geq 1,2$, что достигается, если $r_A \geq r_B$, соединения типа AB_2O_4 приобретает структуру фенакита Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях. Кажущееся противоречие с этим выводом представляет виллемит Zn_2SiO_4 ($r_B > r_A$), но следует учесть, что тетраэдрическая координация цинка стабилизируется его стремлением оказаться в sp^3 -гибридном состоянии и дать четыре направленных связи.

По существу, на той же гольдшмидтовской идее соизмеримости структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела (две главы, по Н. В. Белову). В первую («брэгговскую») главу попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку (большой частью кубическую) из атомов О, ОН, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II} , Fe^{III} , Ti, а тетраэдрические — атомами Si и Al. Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1$ Å) катионами длиной 2,7—2,9 Å хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) — тетраэдров длиной 2,55—2,75 Å.

«Вторая глава» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем Н. В. Белова, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r \geq 1$ Å). В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7—3,8 Å и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится диортогруппа $[Si_2O_7]$ — два связанных «мостиком» тетра-

эдра. Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 Å, т. е. действительно соизмерима с ребром (Ca, Na, TR)O₆-октаэдра.

Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа. Например, известны перовскиты KIO₃, CaTiO₃, LaAlO₃, KNiF₃; шпинели MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, Co₃S₄, K₂Cd(CN)₄, нитраты (LiNO₃), карбонаты (MgCO₃) и бораты (ScBO₃) со структурой кальцита и т. д. Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление о кристаллохимических аналогах, или модельных структурах (1926).

Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты. Например, в структуре оливина кристаллизуются Mg₂SiO₄, Ca₂GeO₄ и Na₂BeF₄. Значение модельных структур состоит в том, что с ними часто гораздо легче экспериментировать, чем с моделируемыми объектами. Так, фторбериллаты гораздо более легкоплавки и растворимы, чем силикаты. Германаты из-за большего размера Ge по сравнению с Si находятся ближе к критическому значению фактора толерантности и легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях. Вспомним о диморфизме GeO₂ (структуры кварца и рутила) и Mg₂GeO₄ (структуры оливина и шпинели), который является прототипом (моделью) переходов кварца SiO₂ в стишовит и оливина (Mg, Fe)₂SiO₄ в силикатную шпинель при высоких давлениях. Подробнее об этом см. в гл. VII.

6. ОБОБЩЕНИЕ ПОНЯТИЯ МОРФОТРОПИИ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ

Кристаллохимия силикатов — наиболее разработанный раздел структурной минералогии. Строение силиката, как впервые показал Ф. Махачки (1928), зависит от отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния O/Si в формульной единице. Если O/Si ≥ 4, то могут образоваться изолированные SiO₄-тетраэдры, а если O/Si < 4, то они должны соединяться между собой общими вершинами (мостиками), образуя большое разнообразие конденсированных (полимерных) форм кремнекислородных радикалов.

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

В табл. 39 приводится ряд важнейших кремнекислородных радикалов от изолированных SiO₄-тетраэдров до трехмерного каркаса SiO₂ в зависимости от O/Si.

Покажем теперь, что множество силикатов можно представить как типичный морфотропный ряд, если за основу взять не «классическое» отношение O/Si, а отношение суммы двухвалентных эквивалентов электроположительных катионов (обозначим ее обобщенно М) к числу атомов кремния M/Si. Для этой цели удобно выразить химическую формулу силиката в виде (M_xSi_y)O₂, так

что $M/Si = x/y$. Например, формула форстерита будет $MgSi_{0,5}O_2$, энстатита $Mg_{2/3}Si_{2/3}O_2$ и т. д. Отношение M/Si в таком ряду меняется от 2 для ортосиликатов до 0 для кварца (см. табл. 39). В такой записи силикаты $(M_xSi_y)O_2$ образуют морфотропный ряд, в котором выделяется действительная химическая причина перестройки кристаллической структуры — изменение кислотно-основ-

Таблица 39

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

O/Si	Формула анионного радикала	Форма радикала	M/Si
4:1	$[SiO_4]^{4-}$	изолированный тетраэдр	2:1
7:2	$[Si_2O_7]^{6-}$	диортогруппа	3:2
3:1	$[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_{12}]^{8-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$	кольца	1:1
3:1	$\infty [SiO_3]^{2-}$	цепь	1:1
11:4	$\infty [Si_4O_{11}]^{6-}$	лента	3:4
5:2	$\infty [Si_4O_{10}]^{4-}$	слой	1:2
2:1	$\infty [SiO_2]$	каркас	0:1

ных свойств катионов, связанных с кислородом. Действительно, средняя электроотрицательность катионов, как нетрудно убедиться, изменяется с M/Si , а именно: она тем меньше, чем больше это отношение¹.

Другое преимущество такого подхода заключается в том, что он представляет возможность вскрыть характер изменения вдоль морфотропного ряда некоторых важных свойств. Как было отмечено в гл. IV (разд. 5), эффективный заряд атома кремния в силикатах несколько увеличивается от островных к каркасным структурам. Это наблюдение соответствует упомянутому ранее (с. 127) правилу взаимного влияния связей: чем более ионный характер имеет связь $M-X$ в системе $M-X-L$, тем более ковалентна связь $X-L$ ($O-Si$). Параллельно увеличивается средняя длина связи $Si-O$ от 1,61 до 1,64 Å (рис. 89).

Обычно отмечается увеличение доли мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один SiO_4 -тетраэдр, от 0 до 4 в рассматриваемом ряду силикатов. К этому следует добавить и зависимость среднего КЧ кислорода от отношения M/Si : оно уменьшается от 4 (или более) до 2 при уменьшении M/Si до нуля, сопровождаясь уменьшением среднего расстояния $Si-O$ (см. рис. 89).

¹ Вообще атом кремния устойчиво сохраняет тетраэдрическую координацию до тех пор, пока другие катионы в структуре более электроположительны. Если он сам оказывается в роли наименее электроотрицательного катиона, как, например, в SiP_2O_7 , он меняет координацию на октаэдрическую.

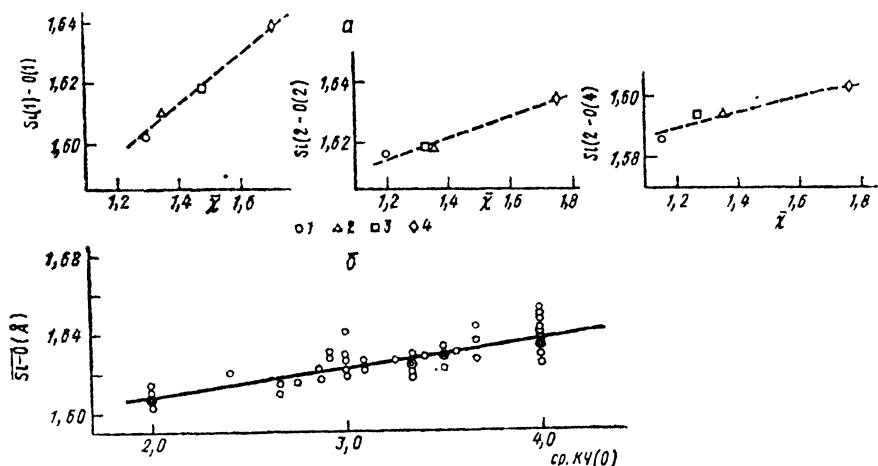


Рис. 89. Связь среднего расстояния Si—O со средней электроотрицательностью $\bar{\chi}$ катионов в амфиболах (а):
 1 — тремолит, 2 — марганцевый куммингтонит, 3 — глаукофан, 4 — грюнерит;
 зависимость расстояния Si—O от среднего КЧ кислорода (б)

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

7. СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ

Морфотропия, как ясно из сказанного выше, описывает резкое изменение кристаллической структуры при закономерном (но дискретном) изменении химического состава. С другой стороны, кристаллохимия знает много примеров родства кристаллических структур соединений даже тогда, когда их химическая конституция не имеет близкого сходства. Крайним случаем такого родства является тождество — изоструктурность соединений разных классов (NaCl, MgO, PbS, SnSb, TiN со структурой типа NaCl и т. п.). Модельные структуры Гольдшмидта возникли как следствие такого тождества строения (TiO_2 и MgF_2 , Zn_2SiO_4 и Li_2BeF_4 , $CaMgSi_2O_6$ и $NaLiBe_2F_6$, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ и $Na_3Al_2[LiF_4]_3$ и т. п.).

Еще большее число наблюдений может быть охвачено понятием структурной гомологии — родственности кристаллического строения некоторого гомологического ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными формами. Роль этого понятия в кристаллохимии нельзя недооценивать.

Гомология, как известно, занимает важное место в биологии, химии, математике и других науках. В кристаллографии это понятие ввел итальянский ученый К. М. Виола (1904) и развил Е. С. Федоров в 1907 г. при рассмотрении генеалогии различных кристаллических структур (их решеток) в результате деформации

исходных тетрагональной или гексагональной структур (закон кристаллографических пределов, см. с. 172). Это учение Федорова было развито и систематически изложено в 1961 г. В. И. Михеевым (точечные группы гомологии) и В. В. Нардовым и др. (пространственные группы гомологии).

В кристаллохимии к представлениям о гомологии обращались неоднократно (Е. С. Макаров, 1947; А. Магнели, 1953; В. Пирсон, 1957; П. И. Крипякевич, 1963; Н. Л. Смирнова, 1961; И. Лима-де-Фариа, 1969; и др.). Е. С. Макаров, в частности, указал на родственность структур в ряду CdI_2 — $NiAs$ — Ni_2In . Действительно, характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку. В структуре CdI_2 атомы Cd занимают половину октаэдрических пустот через слои, в структуре $NiAs$ заняты все октаэдрические пустоты, а в структуре Ni_2In вторая половина атомов никеля Ni_2 занимает центры тригональных призм из атомов Ni_1 , находящихся в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов In .

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

Дефектные и заполненные структуры часто образуют гомологические серии на основе некоторой исходной структуры. Так, пирротины с общей формулой $Fe_{1-x}S$ являются дефектными производными структуры $NiAs$ (троилит FeS). Фазы Fe_9S_{10} , $Fe_{10}S_{11}$ и другие гексагональные, а фаза состава Fe_7S_8 (клинпирротин) является моноклинным искажением этой структуры (рис. 90). Ураниниты UO_{2+x} ($x \leq 0,38$), образующиеся за счет частичного окисления $U^{IV} \rightarrow U^{VI}$, обладают структурой, которую можно описать условно как промежуточную между флюоритовой и структурой типа CO_2 за счет образования уранильных групп UO_2^{2+} . При составах $UO_2-U_4O_9$ структура фаз кубическая, в области составов $U_4O_9-U_3O_8$ — тетрагональная, гексагональная или ромбическая. Ряд заполненных структур приводит от струк-

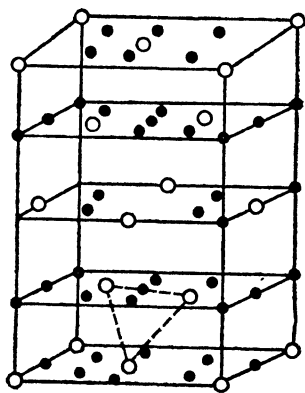


Рис. 90. Сверхструктура вакантных узлов в клинопирротине Fe_7S_8 . Изображены только нечетные плоскости атомов железа; четные плоскости, не содержащие дырок, а также плоскости атомов серы для упрощения опущены. Эта сверхструктура соответствует наибольшему взаимному удалению вакансий

туры типа ReO_3 к структуре типа перовскита в случае натрий-вольфрамовых бронз. Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре CaTiO_3 (связанные вершинами октаэдр), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе NaWO_3 структура становится перовскитоподобной.

Искаженные структуры также можно поставить в гомологическое соответствие с исходной структурой. Так, структуры CrS (монокл.), MnP (ромб.), NiP (ромб.) являются результатом той или иной деформации исходной структуры типа NiAs (гекс.). Структура SnS является ромбически, а SnSe — ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т. д.

Много примеров гомологических соотношений дает структурная минералогия силикатов. Так, В. Брэгг (1965) обратил внимание на близкое соответствие между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов. Он рассматривал слюды как следующий этап превращения пироксена в амфибол в результате соединения пироксеновых кремнекислородных цепочек сначала в ленты (амфибол), а затем в слои (слюды). Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы:

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

Именно это структурное родство и объясняет существование гибридных построек — биопириболов (от «биотит + пироксен + амфибол»), обнаруженных около 10 лет назад методами электронной микроскопии высокого разрешения (Веблен и др., 1977).

С помощью структурной гомологии удобно описывать явления полимеризации или конденсации кремнекислородных радикалов, например, в ряду радикалов $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ (власовит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ (эканит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ (делхаалит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ (карлстонит) — $[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}]$ (жисмондин), построенных из различным образом сочлененных между собой четверных колец SiO_4 -тетраэдров (Пушаровский, 1986).

Интересный пример гомологии выявлен в структурах титано-силикатных аналогов слюд (Егоров-Тисменко и др., 1986). Члены этой гомологической серии состоят из блоков структур ломоносовита $\text{Na}_5\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{PO}_4]\text{O}_2$ и Na, Fe -ортофосфата $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$ (структурный тип сульфогалита), переслаивающихся друг с другом в разных количественных соотношениях.

8. ПРОИЗВОДНЫЕ И ВЫРОЖДЕННЫЕ СТРУКТУРЫ

В общем случае систему эквивалентных точек можно разделить на две или большее число подгрупп или, наоборот, две или несколько правильных систем точек, описывающих структуру, можно слить в одну. В первом случае, который можно объединить

термином «производные структуры», симметрия обычно понижается, а размеры ячейки увеличиваются, во втором случае, которому соответствует понятие «вырожденных структур», симметрия становится более высокой. Если состав фазы с производной структурой тот же, что и с исходной, то такой процесс принято называть образованием сверхструктуры. Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора (см. гл. VII). Большое внимание в этом разделе будет уделено тем структурным гомологам, которые возникают как производные структуры при мысленно упорядоченном замещении атомов в исходной структуре. Такой ряд, например, образуют минералы с тетраэдрической координацией атомов: С (алмаз) — ZnS (сфалерит) — $CuFeS_2$ (халькопирит) — Cu_2FeSnS_4 (станнин). Симметрия в этом ряду понижается от кубической до тетрагональной. Подобный ряд дают и гексагональные сульфидные аналоги: С (лонсдейлит) — ZnS (вюрцит) — $CuFe_2S_3$ (кубанит) — $Cu_3Fe_2SnS_6$ (гексастанин).

Гомологические соотношения легко прослеживаются и в группе дисульфидов: FeS_2 (пирит) — $CoAsS$ (кобальтин) — $NiSbS$ (ульманит). Другая модификация дисульфида железа (марказит) также дает ряд производных структур: FeS_2 (марказит) — $FeAs_2$ (леллингит) — $FeAsS$ (арсенопирит). Структуры марказита и леллингита ромбические, но с разным отношением c/b : $\sim 0,615$ и $\sim 0,485$ соответственно. Структура арсенопирита — моноклинно искаженная форма этого структурного типа. Другие варианты искажения структуры марказита можно обнаружить в структурах $IrSe_2$ и $CoSb_2$. Еще один пример весьма распространенных гомологических соотношений в классах сульфидов и сульфосолей дают производные галенита PbS (структура $NaCl$): PbS (галенит) — $AgBiS_2$ (матильдит) — $Pb_3Bi_2S_6$ (лиллианит) — $Pb_2Bi_2S_5$ (козалит) — $PbBi_2S_4$ (галенобисмутит). Последние члены этого ряда имеют кристаллические структуры, построенные из различным образом деформированных октаэдров, вплоть до образования из них тригональных призм.

Особенно благоприятной для построения на ее основе различных производных (вторичных) мотивов является структура типа флюорита как во фторидном (CaF_2), так и оксидном (ZrO_2 , CeO_2) рядах. Близкородственными структуре флюорита являются тригональный тисонит LaF_3 и ромбический $\beta-YF_3$. В этих структурах в роли ведущих, выстраивающих плотную упаковку, выступают не анионы, как обычно, а катионы. Катионные каркасы построены из сеток Z^6 по плоскостям (111) во флюорите, по плоскостям (002) в тисоните и (020) в $\beta-YF_3$. Во флюорите они образуют кубическую (трехслойную) плотнейшую упаковку, а в LaF_3 и YF_3 — гексагональную (двухслойную) укладку. Последние две структуры можно считать «заполненными» по отношению к флюориту.

Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур, иногда даже на первый взгляд неожиданных, дал Н. В. Белов. Он включил в рассмотрение флюорит, пирохлоры

с общей формулой $A_2B_2X_7$, сенармонтит Sb_2O_3 и арсенолит As_2O_3 , биксбит $(Mn, Fe)_2O_3$ и целый ряд редкоземельных окислов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3), а также Tl_2O_3 . Общую формулу пред-

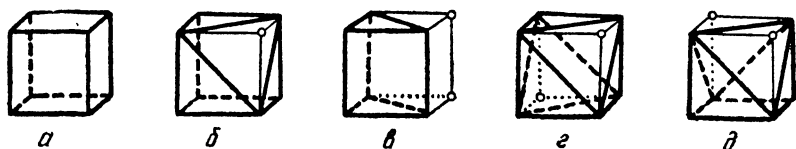


Рис. 91. Многогранники, возникающие из куба за счет усе­чения вершин (удаления анионов):

a — куб, *b* — семивершинник, *в* — тригональная призма, *г* — уплощенный октаэдр, *д* — шестивершинник с одной квадратной гранью

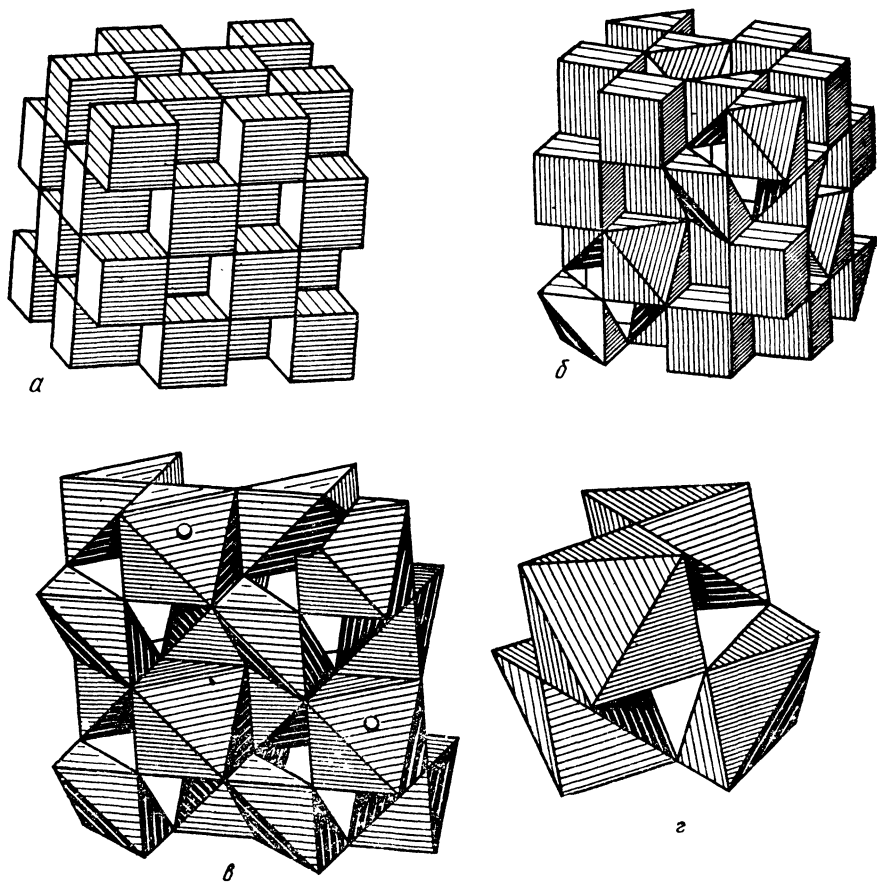
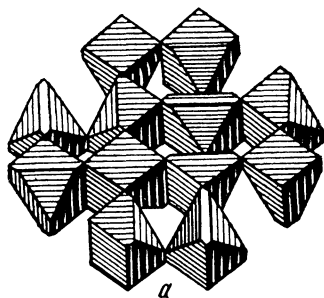


Рис. 92. Удвоенная элементарная ячейка флюорита, представленная 32 кубами (*a*); структура пирохлора (*b*); структура сенармонтита — арсенолита (*в*); пустой октаэдр внутри октанта этой структуры (*г*)

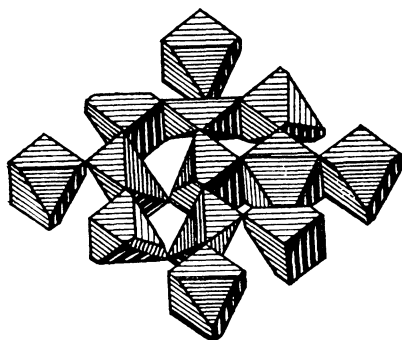
ставителей этого семейства он предложил записать в виде A_4X_{8-x} . Для флюорита $x=0$, для пирохлоров $x=1$, для остальных оксидов $x=2$. Таким образом, все члены этого ряда являются дефектными структурами (вычитания) по отношению к флюориту, причем из кубической упаковки (структура CaF_2) выпадает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

Исходным КП является куб, за счет «усечения» вершин которого можно получить различные другие КП (рис. 91). Такое «усечение» вершин и происходит фактически при вычитании анионов из флюоритоподобной структуры. Если последняя строится из кубов, расположенных по принципу трехмерной шахматной доски (рис. 92, а), то в структуре пирохлоров в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдр (см. рис. 91, з). В сохранившихся кубах располагаются атомы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах — Nb, Ta, Ti (рис. 92, б).

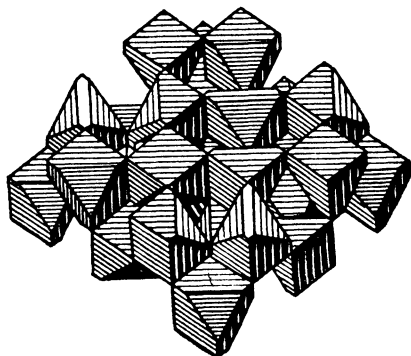
В структуре сенармонита Sb_2O_3 — арсенолита As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров, которые ориентированы четырьмя различными способами (см. рис. 92, в). Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр (см. рис. 92, з). Атомы Sb (As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра. Поэтому более частое изображение структуры сенармонита — арсенолита: укладка из октаэдрических «молекул» $[Sb_4O_6]$ или



а



б



в

Рис. 93. Слон элементарной ячейки биксбиита:

а — слой, в котором все кубы усечены по диагонали грани; б — слой, в котором половина кубов усечена по пространственной диагонали, а другая половина — по диагонали куба; в — половина (два слоя) элементарной ячейки

[As₄O₆]-октаэдров из шести атомов O и «прилипших» к каждому из них по четырем граням атомов Sb или As.

В структуре биксбита (Mn, Fe)₂O₃ только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива CaF₂ усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней (рис. 93). При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью. Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани, а в следующем — половина по телесной диагонали и половина по диагонали грани. Интересно, что и в этой структуре каждая четверка усеченных кубов окружает крупный правильный пустой октаэдр. Постоянное присутствие такой структурной детали в производных флюорита приводит к характерной спайности по октаэдру для всего рассматриваемого семейства.

На первый взгляд нити родства, протянутые между различными структурами, происходящими от флюоритового мотива, могут показаться искусственными, результатом разгадки чисто геометрической головоломки. Однако это не так, в чем легко убедиться. Родство структур CaF₂ и LaF₃, YF₃ сказывается в образовании между ними твердых растворов Ca_{1-x}TR_xF_{2+x}. Этот случай был назван В. М. Гольдшмидтом изоморфизмом с заполнением пространства (ср. — заполненные структуры) из-за появления в пустых кубах структуры флюорита добавочных ионов F⁻. Подобным образом становятся объяснимыми и обычные твердые растворы ZrO₂(CeO₂, UO₂) — TR₂O₃, которые, однако, приводят к образованию дефектных структур (вакансии в кислородных позициях). Многие другие наблюдения, с которыми мы столкнемся позже в гл. VIII, получают логичное истолкование на основе структурной гомологии.

ЛИТЕРАТУРА

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М., 1947. — 236 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М., 1976. — 341 с.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 134—148.

Земан И. Кристаллохимия. — М., 1969. — 151 с.

ПОЛИМОРФИЗМ И ПОЛИТИПИЗМ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

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

2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Хотя отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минералогам еще в конце XVIII в., представления о полиморфизме проникали в науку с большим трудом. Так, из обнаружения фактов существования в природе двух кристаллических разновидностей карбоната кальция — кальцита и арагонита (Клапрот, 1798), двух разновидностей дисульфида железа — пирита и марказита, двух разновидностей двуоксида титана — рутила и анатаза не было сделано никаких выводов общего характера. Это объясняется глубоким влиянием закона Р. Ж. Гаюи, согласно которому каждому веществу должна быть свойственна определенная кристаллографическая форма. Так, Гаюи ссылался на наличие стронция в арагоните, чтобы доказать «принудительный» характер изменения формы карбоната кальция под влиянием примеси. Подобные аргументы в 1811 г. выдвинул Гаюи в споре с К. Л. Бертолле, который в своих работах приводил отдельные известные в начале XIX в. случаи различия форм одного вещества.

Честь открытия полиморфизма принадлежит Э. Митчерлиху, который экспериментальным путем обнаружил диморфизм кристаллов фосфорнокислого натрия (1821), а затем фосфора и серы (1823). Однако Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением, располагая еще очень незначительным материалом. К 1844 г. было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через четыре года Л. Пастер сообщает о тридцати подобных случаях. Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М. Франкенгейму, который в 30-х годах XIX в. дал закону Гаюи современную формулировку: каждому химическому соединению соответствует одна кристаллическая форма при данных температуре и давлении. Забытые надолго заслуги Франкенгейма получили высокую оценку в трудах В. И. Вернадского по истории кристаллографии.

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

В нашем веке рентгеноструктурный анализ отчетливо выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов. Достижения первых десятилетий этого нового этапа развития учения о полиморфизме суммировал В. М. Гольдшмидт, который особенно подчеркнул связи между полиморфизмом, морфотропией и изоморфизмом (см. гл. VI). Если морфотропия — резкое изменение кристаллической структуры при изменении химического состава в закономерных рядах соединений, а изоморфизм связан, наоборот, с сохранением структуры при изменении (в определенных пределах) химического состава, то полиморфизм, по Гольдшмидту, можно назвать автоморфотропией. Действительно, постепенное изменение термодинамических условий влечет за собой изменение объемных, линейных и, возможно, угловых констант элементарных ячеек. Однако до определенного момента эти деформации не нарушают устойчивости кристаллической структуры, она остается как бы изоморфной сама по себе. Наконец, при увеличении напряжений наступает предел устойчивости данной кристаллической постройки, она перестраивается в процессе автоморфотропии, которая является, по Гольдшмидту, сущностью полиморфизма.

В 1877 г. О. Леманн разделил полиморфные превращения на два основных типа: энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые). Это деление, как понимал и сам Леманн, имеет смысл, когда переходы рассматриваются при изменении только температуры, но при постоянном давлении, обычно атмосферном¹. Если некоторая структурная модификация при атмосферном давлении существует как метастабильная при всех температурах, то она будет связана с устойчивой фазой монотропным переходом. При этом можно превратить метастабильную фазу в устойчивую, тогда как обратный переход неосуществим. Однако эти две модификации могут стать энантиотропными при других давлениях, когда появится поле равновесного существования первой модификации.

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

3. КЛАССИФИКАЦИОННАЯ ПРОБЛЕМА

Огромный экспериментальный материал, накопленный сейчас при изучении полиморфизма, требует систематизации и классификации. Существует несколько схем классификации типов полиморфизма, из которых наиболее известна структурная классификация М. Бюргера (1951). Как в схеме Бюргера, так и в более поздних классификациях (Г. Б. Бокий, 1954; Р. Эванс, 1964; А. С. Поваренных, 1966; и др.) основой для выделения различных

¹ Первая большая серия исследований поведения некоторых веществ под действием давления до 3000 атм была выполнена к 1930 г. Г. Тамманом. Эти работы были повторены и значительно расширены благодаря применению более совершенной экспериментальной техники П. Бриджменом в 30—40-х годах.

видов полиморфизма служат степень и характер изменения структуры в процессе перехода: меняются или не меняются первое КЧ, структурный тип, структурный мотив и т. п. В них обычно находится место и для политипных модификаций, которые рассматриваются на равных правах с полиморфными. Хотя с чисто структурной точки зрения политипизм можно рассматривать как одномерный полиморфизм, политипные модификации возникают, вероятно, в процессе роста (см. разд. 7) и для них нельзя указать полей существования на фазовой диаграмме. Поэтому в физико-

Т а б л и ц а 40

Классификация полиморфизма

Тип	Подтип или вид	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	сер. Sn → бел. Sn графит → алмаз кварц → стшовит
	б) дисторсионный переход	B1 → B2 α—Fe → γ—Fe
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	сфалерит → вюрцит рутил → брукит → анатаз кварц → кристобалит → → тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	α—β — модификации кремнезема
III. Превращения типа порядок-беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu, Au) → CuAu колумбит FeNb ₂ O ₆ → ик- сиолит 3(Fe, Nb)O ₂ микроклин → санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	магнетит (переход Вер- вея), CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига		перовскиты
V. Изоструктурные переходы		Ce, EuO, SmS, SmSe, Fe ₂ O ₃ , MnS ₂

химическом отношении полиморфизм и политипизм совершенно различны и должны рассматриваться отдельно (см. разд. 7).

Учитывая эти замечания, можно представить сводную структурную классификацию типов и разновидностей полиморфизма, которая приведена в табл. 40.

Тип I (с изменением первого КЧ) присутствует во всех схемах и в согласии с рассмотрением Бюргера в нем выделяются два вида: *реконструктивные* и *дисторсионные* переходы. К рекон-

руктивным относятся также превращения, в которых для перехода от структуры одной модификации к другой необходимы разрыв связей и полная перестройка структуры. Таковы переходы графит → алмаз, кальцит → арагонит, кварц → стишовит (тип рутила) и т. п.

Разрыв всех связей в первой координационной сфере требует большой затраты энергии (порядка энергии связи), и, следовательно, энергетический барьер такого процесса очень высок. Поскольку энергия связей, которые нужно разорвать, обычно гораздо больше, чем разность энергий обеих полиморфных модификаций, то для таких превращений необходима большая энергия активации и они обычно протекают медленно. Поэтому метастабильный арагонит не является минералогической редкостью, а алмаз, как известно, не испытывает никаких самопроизвольных изменений в условиях земной поверхности. Известно, однако, что желтую ромбическую форму йодида ртути HgI_2 можно легко перевести в стабильную красную тетрагональную модификацию даже простым механическим воздействием (царапанием)¹. Тем не менее структурная перестройка и в этом случае достаточно глубокая: в красной модификации HgI_2 атомы Hg занимают по-слойно четверть тетраэдрических пустот искаженной плотнейшей кубической (трехслойной) упаковки атомов I, а в желтой (тип CdI_2) — половину (через слой) октаэдрических пустот четырехслойной упаковки атомов I.

Изменение координационного числа при полиморфном превращении может осуществляться и за счет простого растяжения или сжатия всей структуры в некотором направлении. Это деформационные, или дисторсионные, переходы. Так, превращение при

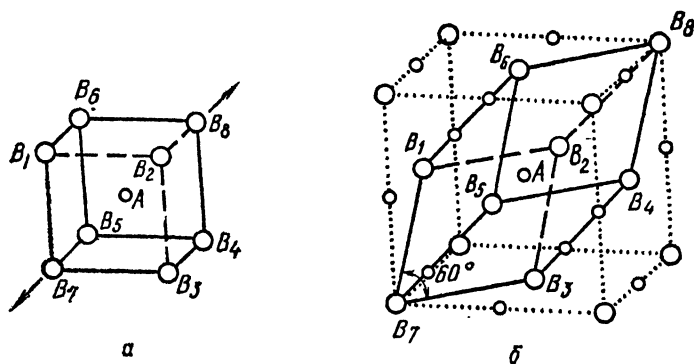


Рис. 94. Превращение структуры типа CsCl в структуру типа NaCl путем растяжения вдоль L_3

460°С CsCl из структуры B2 с КЧ=8:8 в структуру типа NaCl (B1) с КЧ=6:6 можно представить как растяжение B2 вдоль тройной оси и сжатие в перпендикулярном направлении (рис. 94).

¹ Этот способ был обнаружен М. Франкенгеймом еще в 1839 г.

В результате такого растяжения атомы B_7 и B_8 удаляются от центрального атома A и его координация постепенно приближается к шестерной. Если такую деформацию производить до тех пор, пока не получится ромбоэдрическая ячейка с острым углом между ребрами, равными 60° , нетрудно перейти к кубической решетке B_1 , как показано на рис. 94, б. Это не просто мысленный геометрический способ перехода от структуры B_2 к B_1 , а реальный физический процесс, как показано в последние годы путем прямого рентгенографического изучения подобных превращений.

Механизм превращения объемноцентрированной кубической модификации $\alpha\text{-Fe}$ с КЧ=8 в гранецентрированную кубическую $\gamma\text{-Fe}$ (при 920°C) во многом подобен только что рассмотренному. На рис. 95 показано, что в кластере из четырех ячеек $\alpha\text{-Fe}$ можно выбрать тетрагональную гранецентрированную ячейку, основание которой в $\sqrt{2}$ раз больше высоты. Ее растяжение и

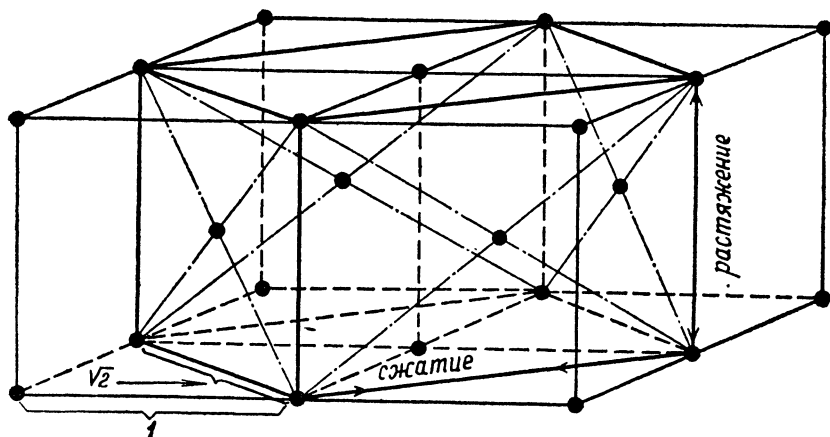


Рис. 95. Механизм превращения объемноцентрированной кубической структуры в гранецентрированную

сжатие в соответствующих направлениях, показанных стрелками, приводят к кубической гранецентрированной ячейке $\gamma\text{-Fe}$. Другой механизм был рассмотрен Г. В. Курдюмовым в 1930 г. Согласно ему диагональ грани $[101]$ структуры $\gamma\text{-Fe}$ наследуется от телесной диагонали $[111]$ $\alpha\text{-Fe}$. Таким образом, три атома Fe , находящиеся на этой диагонали, сохраняют свои позиции. Остальные атомы должны сместиться на небольшие расстояния, чтобы занять позиции гранецентрированной структуры. Деформационные переходы не требуют преодоления высокого энергетического барьера, и поэтому они протекают относительно быстро.

При изменении только способа взаимной упаковки КП (II тип полиморфизма) ближайшие группировки атомов в структуре сохраняются. Однако и в этом типе возможно разделить превращения на реконструктивные и дисторсионные. В первом случае мо-

гут оказаться необходимыми разрыв связей в первой координационной сфере и перестройка структуры. Такие переходы совершаются медленно, и полиморфные модификации не связаны непрерывно одна с другой и могут не иметь ничего общего в отношении симметрии. Примеры таких превращений: 1) любая пара модификаций SiO_2 в ряду кварц — тридимит — кристобалит; 2) вюртцит — сфалерит ZnS ; 3) пирит — марказит FeS_2 ; 4) сенармонтит — валентинит Sb_2O_3 ; 5) арсенолит — клодетит As_2O_3 .

Структуры всех форм кремнезема, кроме стишовита, представляют собой трехмерные каркасы из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами. Структуры высокотемпературных модификаций трех основных форм — кристобалита, тридимита и кварца — изображены на рис. 96. В кристобалите и тридимите мостиковые связи Si-O-Si линейны, а в модификациях кварца они образуют

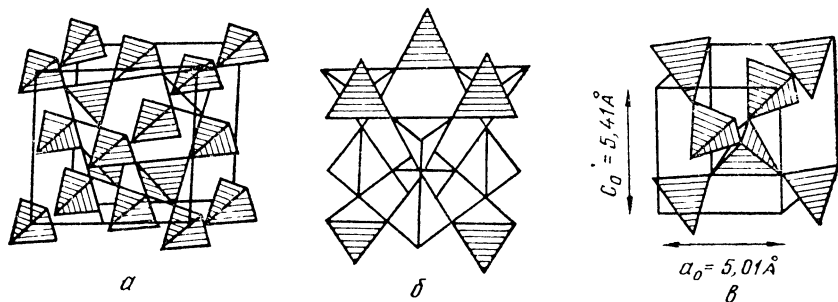


Рис. 96. Укладка SiO_4 -тетраэдров в высокотемпературных β -модификациях кремнезема: кристобалите (а), тридимите (б) и кварце (в)

тупой угол ($\sim 140^\circ$). Структуры кристобалита и тридимита можно рассматривать как построенные из слоев тетраэдров. В первом из них каждый слой повернут по отношению к нижележащему на 120° , так что одинаковая ориентировка повторяется через три слоя и элементарная ячейка имеет кубическую симметрию (см. рис. 96, а). В тридимите каждый следующий слой представляет собой зеркальное отражение предыдущего (см. рис. 96, б). Структура тридимита имеет гексагональную симметрию и тройные оси тетраэдров параллельны оси c ¹. Однако в гексагональной структуре β -кварца вдоль оси c направлены двойные оси тетраэдров (см. рис. 96, в).

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

¹ Структуры высокотемпературных β -тридимита и β -кристобалита отличаются друг от друга примерно как вюртцит от сфалерита.

Иное положение с α - β -превращениями кварца, тридимита и кристобалита. Они протекают без разрушения каких-либо связей, только в результате небольшого разворота отдельных тетраэдров друг относительно друга. Такие превращения называются переходами со смещением или искажением (дисторсионные или деформационные). Рис. 97 иллюстрирует, по М. Бюргеру, соотношение между реконструктивными и деформационными превращениями

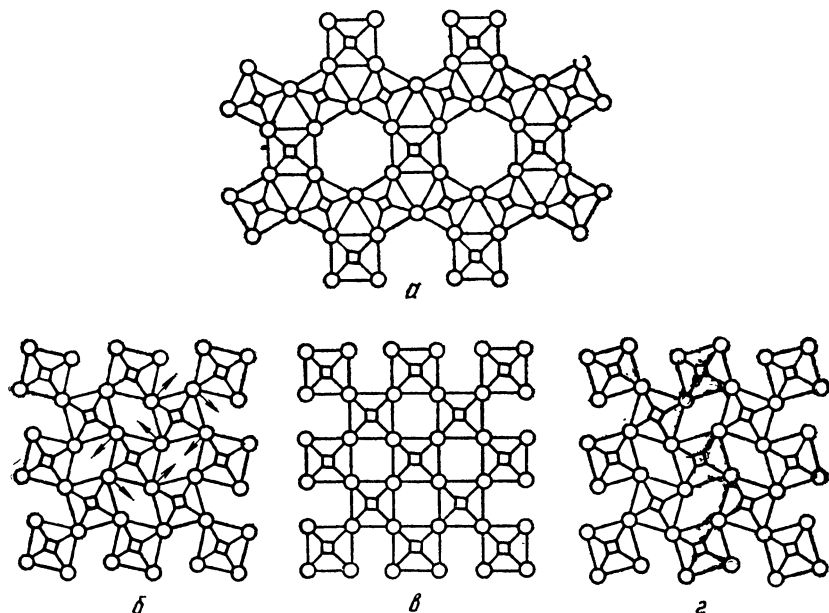


Рис. 97. Превращение верхней структуры (а) в любую из нижних требует разрыва связей первой координационной сферы, в то время как взаимные превращения структур б, в, и г сопровождаются только искажениями

без изменения первого КЧ. Ясно, что деформационные превращения происходят гораздо легче и быстрее, чем реконструктивные. Так, например, β -кварц не сохраняется при температуре ниже 573°C и быстро переходит в α -кварц¹.

Большое число полиморфных превращений обязано разнообразным процессам упорядочения (см. III тип в табл. 40). Наиболее известны среди них полиморфные переходы с образованием сверхструктуры благодаря упорядочению атомов, замещающих друг друга в кристаллической структуре. Классический пример — переход ниже критической точки (температуры Кюри) 408°C сплава Cu, Au (1:1) с кубической гранцентрированной струк-

¹ Монокристалл α -кварца при нагревании выше 573°C без разрушения приобретает структуру β -кварца.

турой и случайным размещением Cu и Au по узлам в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов (рис. 98). Хорошо известный из минералогии пример — упорядочение Al и Si в структуре К-полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклинному микроклину.

В минералах группы колумбита (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ со структурой так называемого трирутилового типа параметр *c* увеличен в 3 раза по сравнению с рутиловым из-за упорядоченного размещения катионов (рис. 99, а). При повышенных температурах возникает неупорядоченная структура иксиолита (Ta, Nb, Fe, Mn)O₂ типа α—PbO₂ (см. рис. 99, б). Таким образом, упорядочение катионов в колумбите дает сверхструктуру по отношению к иксиолиту.

К превращениям типа порядок-беспорядок логично отнести и те, которые возникают в результате вращательного или

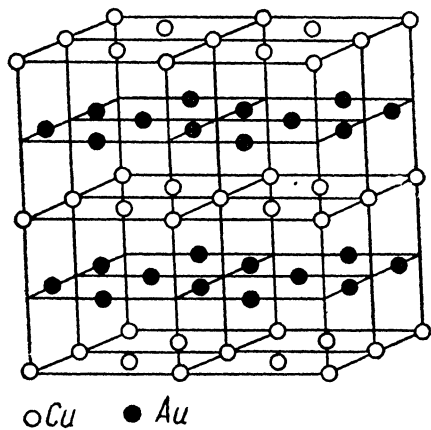


Рис. 98. Послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu

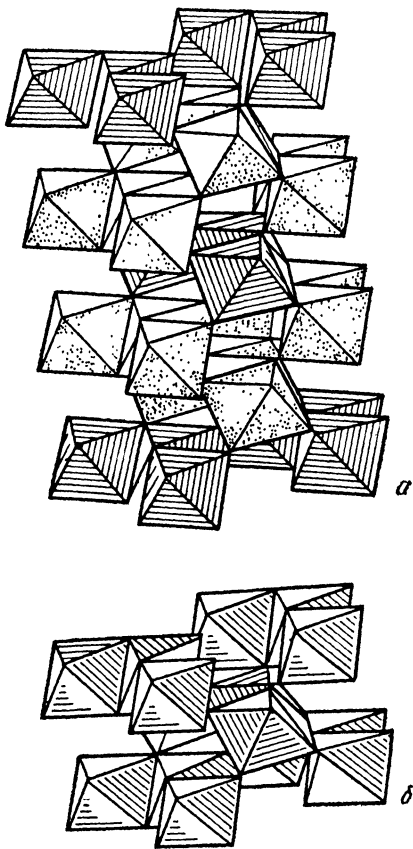


Рис. 99. Кристаллическая структура колумбита (а) и α—PbO₂ (б)

крутильного разупорядочения отдельных молекул или радикалов. Давно известны (Дж. Бернал) явления вращения молекул при повышении температуры в органических кристаллах (парафинах, спиртах), сопровождающиеся структурным переходом с повышением симметрии. Подобный случай был рассмотрен в гл. III (разд. 7) на примере молекулярного кристалла HCl.

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

К типу III (см. табл. 40) можно отнести также весьма своеобразный способ изменения структуры кристалла, который возникает в результате упорядоченного распределения валентных электронов в соединениях атомов со смешанной валентностью. Характерный пример — магнетит $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ с кубической структурой обращенной шпинели. При повышенных температурах в октаэдрических позициях, занятых равными количествами двух- и трехвалентного железа, невозможно разделить валентные состояния Fe^{II} и Fe^{III} из-за быстрого электронного обмена между ними. Однако ниже 120 K октаэдрические позиции расщепляются на несколько сортов, по которым атомы Fe^{II} и Fe^{III} распределяются порознь друг от друга: возникает полиморфное превращение, называемое переходом Вервея, в сверхструктуру низкой (триклинной?) симметрии.

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

Переходы IV типа, в которых не изменяются структурный тип и число атомов в ячейке, а в результате незначительных подвижек атомов изменяется симметрия ячейки при малом изменении ее объема, можно назвать полиморфными переходами типа сдвига или смятия. Известный пример — переходы в кристаллах со структурой типа перовскита. На рис. 100 показаны формы элементарных ячеек четырех фаз титаната бария BaTiO_3 , стабильных при разных температурах. К таким превращениям приводит небольшое смещение атомов Ti в направлениях, показанных на рис. 100 стрелками. Так, при переходе от кубической к тетрагональной ячейке (120°C) атомы Ti смещаются всего на $0,6\text{ \AA}$ вдоль оси

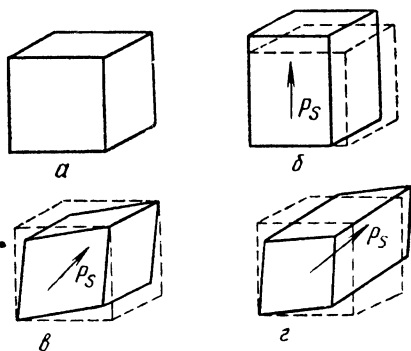


Рис. 100. Смятие кубической ячейки перовскита (а) в направлениях, указанных стрелками (б, в, г)

4-го порядка. Отношение c/a в тетрагональной ячейке равно 1,01, а изменение объема составляет только 0,1%. В результате таких атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация, и поэтому многие соединения с некубической структурой перовскитового типа являются сегнетоэлектриками.

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

Разными методами обнаружен скачок объема приблизительно на 10% при давлении около 500 кбар в гематите Fe_2O_3 . Структура типа корунда при этом сохраняется. Такое изоструктурное фазовое превращение можно объяснить с позиций теории кристаллического поля переходом Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (см. гл. IV, разд. 3). Низкоспиновое состояние становится более стабильным, когда расщепление d -уровней в кристаллическом поле Δ становится под действием давления больше, чем энергия спаривания электронов λ . В точке перехода $\Delta = \lambda$. Уменьшение объема связано с тем, что ионный радиус Fe^{3+} (нс) много меньше, чем Fe^{3+} (вс): 0,65 и 0,55 Å соответственно (см. табл. 21). Изоструктурный переход той же природы недавно обнаружен для гауерита MnS_2 .

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПОЛИМОРФИЗМ

К полиморфным превращениям могут приводить *фазовые переходы первого и второго рода*. Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачком таких термодинамических функций, как энтропия, объем и т. п. Кристаллическая структура также изменяется скачком при таких переходах. К фазовым переходам первого рода относятся многие примеры полиморфизма I, IIa, IV и V типов (см. табл. 40).

При фазовых переходах второго рода скачок испытывают производные термодинамических функций (теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение и т. д.). Кристаллическая структура при фазовом переходе второго рода изменяется непрерывно. К таким полиморфным превращениям обычно относятся превращения типа порядок-беспорядок (см. тип III в табл. 40).

Для фазовых переходов как первого, так и второго рода симметрия кристалла меняется скачком в точке перехода: непрерывное изменение симметрии невозможно. Впрочем, V тип полиморфных превращений представляет особый случай, когда симметрия не меняется вообще. Кроме того, нужно отметить и существенное различие в изменении симметрии при фазовых переходах первого и второго рода. При фазовых переходах первого рода может не существовать никакой определенной связи между структурами исходной и конечной фаз (например, графит — алмаз)¹. Характерной особенностью фазового перехода второго рода является то, что группа симметрии одной из фаз является подгруппой группы симметрии другой фазы. При упорядочении атомов теряются лишь некоторые из элементов симметрии, остальные остаются и образуют подгруппу. Более симметричная фаза соответствует, как правило, высокотемпературной модификации.

Хорошо изученный пример дает упорядочение сплавов в системе Cu—Zn. Сплав CuZn (β -латунь) при высоких температурах имеет ОЦК-структуру (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Атомы Cu и Zn в ней распределены статистически, занимая с равной вероятностью любые узлы ОЦК-решетки. При постепенном понижении температуры происходит упорядочение структуры, так что атомы Cu располагаются преимущественно в вершинах кубической ячейки, а атомы Zn — в ее центре. Наконец, в точке перехода $T=480^\circ\text{C}$ упорядочение завершается, и вершины заняты только атомами Cu, а центры — только атомами Zn (см. рис. 94, а). Структура утрачивает трансляции, соединяющие вершины кубов с их центрами, и теперь представляет собой две примитивные кубические ячейки («разного цвета»), вставленные друг в друга со сдвигом на половину телесной диагонали. Новая пространственная группа — $Pm\bar{3}m$, т. е. в результате фазового перехода симметрия понижается. Объем и периоды ячеек обеих фаз в точке перехода одинаковы. Часто такое понижение симметрии сопровождается кратным увеличением одного или нескольких параметров ячейки. Вообще же упорядоченную структуру, образующуюся из неупорядоченного твердого раствора, принято называть «сверхструктурой» безотносительно к тому, сопровождается или не сопровождается упорядочение увеличением ребер элементарной ячейки.

В ряде случаев переходы типа порядок-беспорядок могут быть переходами первого рода. В отличие от сплава Au—Cu состава

¹ Для IV и IIb типов полиморфизма обычно нетрудно проследить структурно-гомологические связи между модификациями.

1:1 сплав состава 1:3 упорядочивается по механизму фазовых переходов первого порядка, т. е. скачком.

Для еще более сложных случаев возможно сочетание признаков фазовых переходов первого и второго рода (Бюргер, 1963). Не исключено, что к таким превращениям относится переход моноклинный санидин $K(Al, Si)_4O_8$ — триклинный микроклин $KAlSi_3O_8$, обязанный различному распределению Al и Si в алюмокремнекислородном каркасе полевого шпата. По последним данным (Сендеров, 1985) процесс упорядочения начинается при высоких температурах постепенно, затем происходит резкий скачок в степени порядка, вызывающий изменение симметрии, а затем низкотемпературная фаза с понижением T продолжает упорядочиваться непрерывно вплоть до достижения максимальной степени порядка.

5. ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ПОЛИМОРФИЗМА

Правилom, из которого, правда, имеется довольно много исключений, можно считать повышение симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций. Некоторые примеры такого повышения симметрии приведены в табл. 41. Его причины весьма различны со структурной точки зрения, хотя почти всегда оно сопровождается возрастанием объема при нагревании кристалла, его термическим расширением. Наиболее эффективный способ увеличения объема состоит в уменьшении КЧ. Примеры полиморфных переходов с уменьшением КЧ многочисленны: α -CsCl (8:8) \rightarrow β -CsCl (6:6), α -GeO₂ (6:3) \rightarrow β -GeO₂ (4:2), α -BaCl₂ (9:4,5) \rightarrow β -BaCl₂ (8:4), арагонит (9:3) \rightarrow кальцит CaCO₃ (6:2)¹, многие металлы при повышении температуры испытывают переход от ГЦК- и ГПУ-структур (12) к ОЦК-структуре (8).

Тенденция к уменьшению КЧ имеет довольно много исключений. Например, высокотемпературная ($>2700^\circ\text{C}$) кубическая модификация ZrO₂ имеет флюоритовую структуру (8:4), а низкотемпературная (бадделит) — моноклинную (7:3; 4). Таким образом, повышение симметрии с ростом T — более общее явление, чем уменьшение КЧ. Это можно понять как стремление кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, по возможности более равномерно между отдельными связями.

С другой стороны, смена симметрии скачком на более низкую при понижении T часто вызывает противодействие кристалла, которое проявляется в двойниковании. Таково происхождение дофинейских двойников, образующих при α - β -превращении кварца, таковы альбитовые или периклиновые полисинтетические двойники, образующиеся при переходе моноклинного (неупорядоченно-

¹ В скобках даны КЧ кальция и кислорода, КЧ углерода не изменяется (3).

го) в триклинный (упорядоченный) полевой шпат, и многие другие. Плоскость двойникования как бы частично восполняет исчезновение ряда элементов симметрии в низкотемпературной модификации.

Таблица 41

Примеры повышения симметрии с повышением T

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

Среди других структурных изменений при повышении температуры, сопровождающихся повышением симметрии, поворот групп атомов (тридимит, кристобалит), вращение радикалов (NH_4NO_3), неупорядоченное распределение атомов в общих позициях струк-

туры (матильдит $(Ag, Bi)_2S_2$) в высокотемпературных модификациях. Вообще, как мы подчеркивали выше, различные процессы упорядочения обычно ведут к потере некоторых элементов симметрии в структуре и, следовательно, ее понижению даже тогда, когда сингония не меняется ($CuZn$).

В противоположность случаю повышения температуры увеличение давления сопровождается уменьшением объема кристалла. При достаточно высоком давлении сжатие кристалла приводит, как правило, к более высокой координации в первой и последующих координационных сферах. Примеры увеличения первого КЧ в полиморфных превращениях, происходящих при высоких давлениях, даны в табл. 42.

Кажущееся противоречие фактам, приведенным в этой таблице, представляет увеличение под действием давления поля ста-

Таблица 42

Увеличение первого КЧ при повышении давления

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

бильности киновари HgS (2:2) относительно метациннабарита (4:4) или аналогичный переход при 7 кбар HgSe из структуры типа сфалерита в структуру киновари. Это тот случай, когда первое КЧ оказывается не вполне адекватной характеристикой структуры. Дело в том, что в структуре киновари (рис. 101), которую можно рассматривать как построенную из параллельных оси *c* спиральных атомных цепочек, два расстояния Hg—S в спиралах по 2,39 Å, однако имеются еще две пары довольно близких соседей: 2×3,10 и 2×3,30 Å. Таким образом, координационное окружение в киновари можно описать как искаженный октаэдр, и поэтому структура киновари на 6% более плотная, чем метациннабарита с тетраэдрической координацией (4×2,53 Å). Становится понятным, почему при 344°С киноварь превращается в метациннабарит с неожиданным на первый взгляд увеличением КЧ.

Более правильной, чем КЧ, характеристикой относительной

плотности структуры являются упаковочные коэффициенты, которые определяют долю занятого атомами кристаллического пространства. Эту долю легко найти, когда атомы одинакового размера и формы (металлы, ковалентные кристаллы простых веществ и т. п.). Тогда отношение объема сферических атомов к полному объему ячейки есть коэффициент компактности структуры γ : $\gamma = 0,74$ для плотнейших шаровых упаковок (КЧ=12); 0,68 для ОЦК-структуры (8), 0,52 для простой кубической (6), 0,34 для структуры типа алмаза (4).

Затруднения возникают для кристаллов, состоящих из атомов разных сортов. Например, для структуры типа CsCl (8:8) $\gamma = 0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и 0,73 — при максимально допустимом их различии. Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых

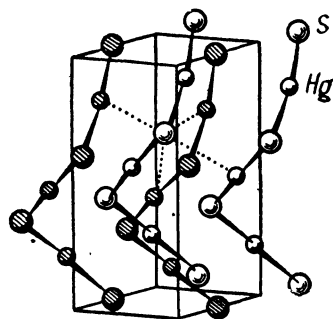


Рис. 101. Структура киновари HgS

размерах атомов разного сорта $\gamma = 0,52$, то для максимально возможного из геометрических соотношений различия размеров $\gamma = 0,79$. По этой причине был введен (Лиу, 1981) более объективный критерий компактности гетероатомной структуры, так называемый индекс упаковки $\alpha: V = \alpha R^3$, где V — мольный объем (в $\text{см}^3/\text{моль}$), R — ближайшее расстояние катион — анион (в Å). Индекс упаковки α является функцией не только КЧ, но в общем случае также функцией отношения периодов вдоль кристаллографических осей, угла между осями и координат атомов в структуре (например, кислородного позиционного параметра для таких кубических структур, как структура шпинели или граната). α изменяется от 0,4259 для наиболее плотно упакованных металлов с кубической гранцентрированной или гексагональной плотной упаковкой до 17,16 для гораздо более рыхлой молекулярной структуры «сухого льда» CO_2 .

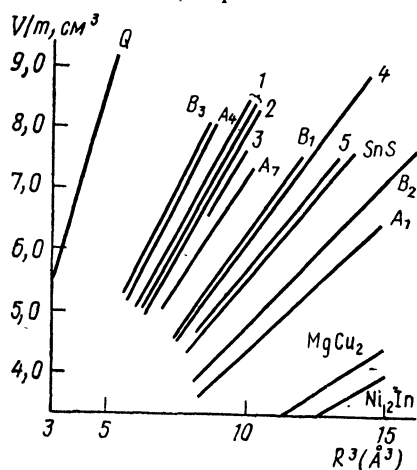


Рис. 102. Средний атомный индекс упаковки — угол наклона прямых в координатах $V/m - R^3$. A_1 — беспараметрические структуры с гранцентрированной кубической ячейкой; A_4 — алмаз; A_7 — мышьяк; B_1 — NaCl; B_2 — CsCl; B_3 — сфалерит; 1 — рутилоподобные структуры; 2 — $\alpha - \text{PbO}_2$; 3 — бадделит; 4 — флюорит; 5 — коттунит; Q — кварц

Подобные рассуждения полезны главным образом из-за своей наглядности, но они не имеют общего характера. Во многих случаях причины изменения плотности упаковки атомов в кристалле можно понять только после детального анализа исходной и конечной структур. Рассмотрим в качестве примера важный для глубин мантии Земли переход при высоких давлениях порядка 100 кбар форстерита Mg_2SiO_4 из структуры оливинового типа в структуру типа шпинели. Несмотря на значительное уменьшение объема ($\sim 9\%$), первые КЧ не изменяются: магний занимает октаэдрические, а кремний — тетраэдрические позиции как в оливине $\alpha-Mg_2SiO_4$, так и в шпинельной модификации — рингвудите $\gamma-Mg_2SiO_4$ (существует еще промежуточная искаженная шпинелеподобная модификация $\beta-Mg_2SiO_4$). Однако вторые (катионные) координационные сферы различны. В оливине атомы Si располагаются в центре тригональных призм, образованных шестью атомами Mg. Вокруг призмы находятся еще 3 атома Mg, что приводит к КЧ Si относительно Mg, равному 9. В структуре шпинели атомы Si занимают центры усеченных тетраэдров из 12 атомов Mg. Таким образом, переход оливин \rightarrow шпинель связан с увеличением КЧ Si от 9 до 12.

Еще более характерно изменение взаимной координации одноименных атомов. Так, в оливине среднее КЧ Mg относительно других Mg (двух сортов — Mg1 и Mg2) равно 3¹, а в шпинели 6. Следовательно, рассматриваемый переход сопровождается значительным увеличением КЧ в катионной подрешетке. Именно более плотная катионная упаковка и является основной причиной повышения плотности γ -модификации.

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

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

¹ Вокруг Mg1 располагаются 2Mg1 и 2Mg2, а вокруг Mg2 — 2Mg1.

нию кристаллических оболочек с повышением симметрии от поверхности в недра Земли: гранито-метаморфический слой коры с преобладанием полевых шпатов — триклинная оболочка, гранулит-базальтовый слой с клинопироксенами в качестве главных минеральных фаз — моноклинная оболочка, верхняя мантия (оливины) — ромбическая оболочка, переходный слой и нижняя мантия (силикатные шпинель, перовскит, периклаз MgO) — кубическая оболочка.

Известно, что среди минералов (около 3000 минеральных видов) значительно больше половины видов встречается только в самой поверхностной и самой тонкой оболочке Земли — земной коре. Неоднократно, начиная с 1860 г., повторявшаяся симметричная статистика минералов (Шафрановский, 1982, 1983) показывает, что на долю моноклинных и триклинных видов приходится около 40%, а вместе с ромбическими — больше 60%. Это подтверждает вывод о том, что при обычных температурах и давлениях резко преобладают кристаллические постройки низкой и средней категорий симметрии.

6. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРАМИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

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

$$G_1(T, P) = G_2(T, P).$$

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

$$F_1(T) = F_2(T);$$

$$E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2 \text{ или } \Delta E - T\Delta S = 0,$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия кристалла. При абсолютном нуле устойчива полиморфная форма с наименьшей внутренней энергией. При повышении температуры модификация с более высокой энтропией может сделаться более стабильной. Это произойдет при температуре перехода T_{tr} , когда $\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr}(S_2 - S_1) = T_{tr}\Delta S_{tr}$. Отсюда следует, что для всех превращений, которые совершаются при росте T , ΔS и ΔE имеют положительные значения. Другими словами, в соответствии с принципом Лешателье фазовые превращения при повышении температуры должны сопровождаться поглощением тепла. Это означает, что структурная перестройка проходит таким образом, чтобы новообразованная структура допускала тепловые колебания атомов с большей энергией при меньшем напряжении

связей. Это осуществляется при увеличении объема кристалла и часто сопровождается уменьшением КЧ. Типичный пример дает CsCl (8:8), который при нагревании до 450°С переходит в структуру типа NaCl (6:6) с увеличением объема на 8,85 см³/моль (~17%), возрастанием энтропии на 1,06±0,04 э.е.¹ и поглощением тепла около 700 кал/моль.

При высоком давлении равенство свободных энергий полиморфных модификаций представляется в виде: $\Delta E_{tr} - T_{tr}\Delta S_{tr} + P_{tr}\Delta V_{tr} = 0$. Эти превращения всегда связаны с уменьшением объема фазы высокого давления ($\Delta V_{tr} < 0$). Оно должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) снижением энтропии. Сжатие приводит, как мы видели в предыдущем разделе, к более высокой координации в первой или более далеких координационных сферах. Понижение энтропии связано с уменьшением объема (сокращением свободы колебаний атомов) и частично с повышением степени упорядоченности структуры.

Теоретическое предсказание изменений термодинамических свойств при полиморфном переходе представляет очень трудную задачу, поскольку эти изменения оказываются малой разностью двух больших чисел. Например, энергия решетки α -CsCl 155,4 ккал/моль, а β -CsCl — 154,7 ккал/моль. Поэтому обычные методы расчета энергий сцепления атомов, рассмотренные в гл. III, не обеспечивают, как правило, необходимой точности оценок ΔE полиморфного перехода. Однако разработаны специальные приемы (разные параметры отталкивания для разных модификаций, учет взаимодействий не только пар, но многих частиц одновременно и т. п.), которые позволили в последние десятилетия успешно решить эту задачу для наиболее ионных кристаллов — щелочных галогенидов — и предсказать для них давление перехода $V1 \rightarrow V2$ в хорошем согласии с опытом.

Имеются успехи в анализе полиморфизма еще по крайней мере для двух других крайних случаев. Один из них — объяснение относительной стабильности ГЦК-структуры тяжелых инертных газов по сравнению с ПГУ-структурой, идентичной по плотности упаковки. Тщательные расчеты дисперсионной энергии показали, что первая действительно на несколько сотых килокалории на моль более выгодна, чем вторая.

Известно, что большинство типичных металлов полиморфно, причем плотнейшие упаковки (ГЦК и ПГУ) характерны для более низких температур, а ОЦК-структура — для относительно высоких (щелочные, щелочноземельные металлы, многие лантаноиды, Sc, Y, Ti, Zr, Hf). Однако существуют металлы, которые во всем диапазоне температур, вплоть до плавления, сохраняют свой структурный тип без изменения. Таковы металлы семейства меди Cu, Ag, Au (ГЦК), платиноиды Rh, Pd, Ir, Pt (ГЦК) и Ru, Os (ПГУ). С точки зрения более простых моделей химической связи в металлах ГЦК- и ПГУ-структуры (при идеальном отно-

¹ Энтропийная единица — кал/моль·град.

шении $c/a=1,633$) энергетически равноправны. Однако имеются попытки доказать, что ван-дер-ваальсов вклад в энергию сцепления, например меди и золота, стабилизирует ГЦК-структуру на 0,2–1,0 ккал/моль относительно ПГУ-структуры.

Еще более трудная задача встанет перед исследователем, который сделал бы попытку найти ΔE_{tr} полиморфного перехода для веществ со смешанным типом связи, например промежуточным между ионным и ковалентным. Эта задача практически еще не имеет решения. Известны отдельные попытки связать энергию полиморфного перехода с характером (степенью ионности) химической связи. Рис. 103 (Навроцкая, 1980) показывает, что энергия перехода меняет знак при степени ионности (по Филлипсу) около 0,78 (ср. с рис. 82). Соединения с $\epsilon > 0,78$ кристаллизуются в структурном типе NaCl (B1), а с $\epsilon < 0,78$ — в структурных типах сфалерита и вюртцита ZnS (B3 и B4).

Изменения объема $\Delta V/V$ при полиморфном переходе можно оценить в рамках ионной модели и связать их с отношением радиусов r_+/r_- . На рис. 104 (Джемисон, 1977) показано, что экспе-

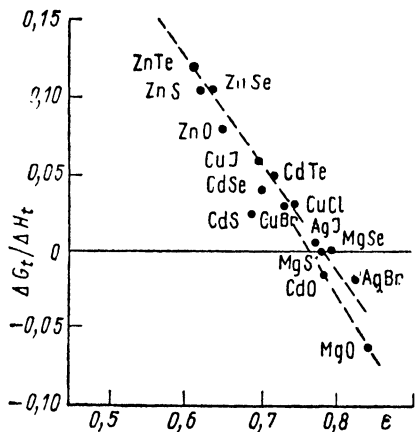


Рис. 103. Изменение знака энергии полиморфного превращения B1→B2 при степени ионности $\epsilon=0,78$

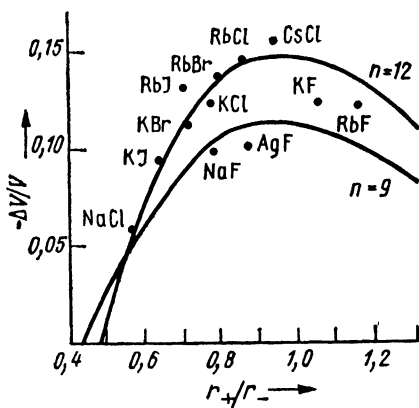


Рис. 104. Относительное изменение объема для перехода B1→B2 как функция отношения радиусов r_+/r_-

риментальные значения $\Delta V/V$ для B1 → B2 перехода в целом согласуются с теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью уравнения Борна — Ланде (8) при $n=9$ и 12. Из этого рисунка можно сделать вывод, что вещества, для которых $r_+/r_- < 0,5$, не будут под давлением переходить из структуры B1 в B2, так как изменение объема становится положительным, а фаза более высокого давления не может иметь больший объем. Это относится, например, ко всем галогенидам Li, кроме LiF ($r_+/r_- = 0,57$), для которого есть сведения о превращении в структуру B2 при огромном давлении 900 кбар. Периклаз MgO ($r_+/r_- = 0,51$) по этому критерию находится на самой границе допустимости

V1 → V2-перехода, и ситуация для него пока неясна. Другие окислы щелочноземельных металлов CaO, SrO и BaO могут при высоких давлениях иметь структуру V2: действительно, предполагается (Навроцкая, 1980), что CaO существует стабильно в этой структуре при $P > 650$ кбар, а BaO — при $P > 145$ кбар.

Заметно больше успехов в теоретическом понимании природы изменения энтропии при полиморфном превращении. Начало им было положено предложением Дж. Слейтера (1939) представить энтропию фазового перехода ΔS_{tr} в виде двух основных составляемых:

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_p + \Delta S_v,$$

где ΔS_p — изменение энтропии при изменении объема и постоянном давлении, ΔS_v — разность энтропий двух фаз при их постоянном объеме, т. е. энтропия атомной перестройки структуры. Позже было показано (Бассетт и др., 1968), что ΔS_p можно связать с относительным изменением объема $\Delta V/V_1$ и тепловыми свойствами кристалла следующим образом: $\Delta S_p = \gamma_1 C_{v1} (\Delta V/V_1)$, (57) где γ_1 , C_{v1} и V_1 — параметр Грюнайзена, теплоемкость при постоянном объеме и мольный объем кристалла в исходном состоянии. Среднее значение $\gamma = 1,5 \pm 0,2$ для разных веществ, $C_v \approx C_p$.

По формуле (57) можно оценить, например, энтропии перехода оливиновой модификации ряда ортосиликатов в шпинелевую и модифицированную шпинелевую. Среднее значение C_p для этих веществ ~ 30 кал/моль·град. Результаты расчетов и опытов при-

Таблица 43

Экспериментальные и вычисленные энтропии переходов оливин → шпинель для ортосиликатов

Переход	$-\frac{\Delta V}{V_1}$	$\Delta S_{\text{эксп}}$, э. е.	$\Delta S_{\text{выч}}$, э. е.
оливин → шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,094	-5,59 ± 1,0	-4,2
Fe ₂ SiO ₄	0,094	-4,77 ± 0,2	-4,2
Co ₂ SiO ₄	0,088	-3,14 ± 0,3	-3,9
Ni ₂ SiO ₄	0,080	-1,39 ± 0,7	-3,6
Mg ₂ GeO ₄	0,077	-2,79 ± 0,5	-3,4
оливин → модифицированная шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,074	-4,15 ± 1,0	-3,3
Co ₂ SiO ₄	0,065	-2,16 ± 0,3	-2,9
модифицированная шпинель → шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,022	-1,44 ± 0,8	-1,0
Co ₂ SiO ₄	0,024	-0,98 ± 0,3	-1,1

ведены в табл. 43; они показывают неплохое согласие, если учесть большие ошибки экспериментальных оценок.

Для различных модификаций SiO₂ среднее значение парамет-

ра Грюнайзена γ близко к 1, а теплоемкость около $10 \text{ кал/моль} \times \text{град}$. Отсюда для переходов SiO_2 без изменения координации атомов $\Delta S_{tr} = \Delta S_p \approx 10(\Delta V/V_1)$. Результаты расчета по этой формуле приводятся в табл. 44. Они удовлетворительно согласуются с опытом.

Таблица 44

Экспериментальные и теоретические энтропии переходов между модификациями SiO_2

Переход	$\Delta V/V_1$	$\Delta S_{\text{эксп.}}$, э. е.	$\Delta S_{\text{выч.}}$, э. е.
α — кварц \rightarrow β — кварц	0,009	0,18	0,1
α — кристобалит \rightarrow β — кристобалит	0,064	0,60	0,6
α — триммит \rightarrow β — триммит	0,033	0,18	0,3
α — кварц \rightarrow коэсит	-0,09	-0,72	-0,9

Для кристаллов с низкими температурами Дебая (галогениды, гидриды и др.) пригодно классическое выражение для теплоемкости $C_V \approx C_p \approx 3Nk$, где Nk — универсальная газовая постоянная (~ 2 э. е.), m — число атомов в формульной единице. Тогда вместо (57) можно записать

$$\Delta S_p = 9m(\Delta V/V_1). \quad (58)$$

На рис. 105 показана линейная зависимость ΔS_{tr} ($B1 \rightarrow B2$) хлоридов щелочных металлов от $\Delta V/V_1$. Наклон этой прямой соответствует 20 э. е., а по формуле (58) получается 18 э. е. Однако прямая на рис. 105 отсекает на оси абсцисс отрезок около 2 э. е. Эту часть энтропии, одинаковую для всех хлоридов, независимо от давлений перехода, которые изменяются от 1 атм (CsCl) до 300 кбар (NaCl), следует, очевидно, связать с ΔS_V . Эта составляющая появляется, когда полиморфный переход сопровождается перестройкой атомной конфигурации, выражающейся прежде всего в изменении КЧ. В рассматриваемом примере КЧ увеличиваются от 6 до 8.

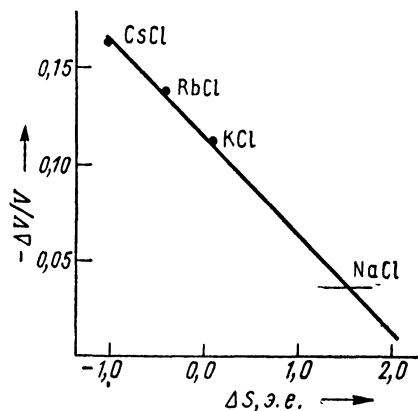


Рис. 105. Связь энтропии перехода $B1 \rightarrow B2$ с относительным изменением объема

Существует возможность простым способом установить связь ΔS_V с изменением КЧ в полиморфном превращении (Урусов, 1986). Если представить потенциал взаимодействия в кристалле в виде

$$U(R) = -\frac{A}{R} + \nu\varphi(R), \quad (59)$$

где $\nu=KЧ$, $\varphi(R)$ — неявное обозначение потенциала всех короткодействующих сил, то f — силовую постоянную отдельной связи в кристалле — можно связать, как было показано М. Борном (1954), с модулем сжатия K :

$$K = \frac{\nu R_0^2}{3V} f; \quad f = \frac{3KV}{\nu R_0^2}.$$

При условии равенства объемов двух модификаций и близости значений K/R_0^2 ¹ имеем для отношения силовых постоянных в двух фазах

$$f_1/f_2 \simeq \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

и для отношения частот колебаний в них

$$\omega_1/\omega_2 = \sqrt{\nu_2/\nu_1}.$$

Как известно, колебательная энтропия осциллятора пропорциональна логарифму частоты колебаний. Тогда для изменения колебательной энтропии при переходе $1 \rightarrow 2$ получим

$$\Delta S_V = 3Nk m \ln \sqrt{\nu_2/\nu_1} \quad (60)$$

и для $B1 \rightarrow B2$ ($\nu_1=6$; $\nu_2=8$; $m=2$) найдем

$$\Delta S_V = 6Nk \ln 1,15 = 1,7 \text{ э. е.},$$

что близко совпадает с эмпирической оценкой этой величины (около 2 э. е., см. рис. 105).

С помощью полученной таким путем полуэмпирической зависимости

$$\Delta S(B1 \rightarrow B2) = \Delta S_P + \Delta S_V \simeq 18(\Delta V/V_1) + 1,7$$

Таблица 45

Экспериментальные (298 К) и рассчитанные энтропии перехода $B1 \rightarrow B2$ для некоторых галогенидов (э. е.)

Кристалл	$-\Delta V/V_1$	ΔS_{tr}^0 выч	ΔS_{tr}^0 эксп
KBr	0,09	0,1	0,12
KI	0,08	0,3	0,34
RbBr	0,12	-0,5	-0,34
RbI	0,13	-0,6	-0,33
NH ₄ Cl	0,19	-1,7	-1,87
NH ₄ Br	0,19	-1,7	-2,32

¹ При равных V межатомные расстояния в $B2$ больше, чем в $B1$, на 9%, а K в точке перехода больше примерно на 20%. Следовательно, $K/R_0^2 \approx \text{const}$.

можно оценить энтропию полиморфного перехода других галогенидов из структуры типа NaCl в структуру типа CsCl. Рассчитанные ΔS_{tr} сравниваются с экспериментальными в табл. 45, из которой видно неплохое согласие двух рядов значений.

Очевидно, основное звено в построении количественной модели полиморфизма, которое еще является делом будущего, находится на пути кристаллохимической трактовки изменения термодинамических свойств кристалла в процессе превращения. Такого типа модель, которую можно назвать структурно-термодинамической, уже создана для явлений изоморфизма, о чем пойдет речь в гл. VIII.

7. ПОЛИТИПИЗМ

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

Это явление было открыто Г. Баумгауэром в 1912 г. при изучении карбида кремния SiC. Сейчас для этого вещества известны многие десятки политипных модификаций. Во всех этих модификациях гексагональная элементарная ячейка имеет параметр $a=3,078$ Å, тогда как переменный параметр c всегда кратен одной и той же величине 2,518 Å — толщине элементарного слоя. Высота элементарных ячеек различных политипов SiC изменяется от $c \simeq 5$ Å у двухслойного политипа $2H$ до $c \simeq 1500$ Å у 594-слойного ромбоэдрического политипа $594R$. Наиболее же обычна шестислойная гексагональная модификация $6H$.

Политипизм иногда рассматривают как особый одномерный полиморфизм. Но помимо этого не очень существенного структурного отличия от полиморфизма политипизм имеет и свои физико-химические особенности. В противоположность полиморфным модификациям, которые обладают своими полями устойчивости и образуются при разных T и P , для политипов пока невозможно точно указать границы их существования. Кроме того, обычно одновременно кристаллизуется смесь нескольких политипов, которые могут образовывать сростания друг с другом даже в одном монокристалле. Более того, в отличие от полиморфных модификаций политипы имеют почти точно совпадающие физические свойства. Так, плотность всех политипов SiC составляет 3,217 г/см³, а показатели преломления N_0 и N_e (для изучения Na) колеблются от 2,6467 до 2,6487 и от 2,6889 до 2,6930 соответственно. Поскольку плотность всех политипов одинакова, то, вероятно, давление не может обуславливать их переходы друг в друга. В раз-

ности энергий Гиббса двух политипных модификаций $P\Delta V$ исчезает из-за одинакового объема обеих фаз ($\Delta V \approx 0$).

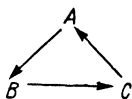
По отношению к другому фактору равновесия (температуре) нельзя сделать столь же определенного заключения, поскольку энтропии различных политипов все же несколько различаются. Максимальной энтропией и наименьшей свободной энергией при данной T должна характеризоваться наиболее разупорядоченная структура, конфигурационная энтропия которой $S \sim kN \ln 2$, где k — постоянная Больцмана, N — общее число слоев в структуре. С этой точки зрения существование упорядоченных политипов вообще представляется аномальным. Пока нет единого объяснения этого феномена. Можно думать, что существует некоторое небольшое различие внутренних энергий разных политипов, но с этих позиций трудно понять образование политипов с большим периодом c , особенно для таких существенно ковалентных кристаллов, как SiC, в которых дальнедействующие электростатические силы очень слабы. Как структура воспроизводит себя, повторяя чередование слоев с большой точностью после длинного и как будто случайного их набора? Возможно, что более реальна та гипотеза образования политипов, которая связывает их с механизмом роста кристалла на винтовых дислокациях (Верма, 1957). В этом случае различные политипы вообще нельзя рассматривать как термодинамически стабильные фазы.

В связи с тем что структуры всех политипов слоистые, их удобно описывать с помощью теории плотнейших упаковок. Например, две полиморфные модификации сульфида цинка ZnS (сфалерит и вюрцит) обычно описываются соответственно как кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки атомов серы, половина тетраэдрических пустот которых занята атомами Zn. Гексагональная структура вюрцита двухслойная ...АВАВАВ..., а кубическая структура сфалерита — трехслойная ...АВСАВСАВС... . Соседние слои плотнейшей упаковки следуют друг за другом в направлении [001] в гексагональной элементарной ячейке и [111] — в кубической.

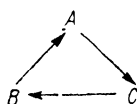
Этим классическим способом удобно обозначать и различные политипы. Так, наиболее распространенный шестислойный политип будет выражаться повторяющейся последовательностью букв ...АВСАСВ... Этот политип, обычный для SiC и ZnS, обозначается также символом Рамсделла 6H, где число указывает период повторяемости слоев вдоль оси c , а H — гексагональную ячейку. В тех же обозначениях символ 15R соответствует 15-слойному политипу с примитивной ромбоэдрической элементарной ячейкой. Структуры нескольких распространенных политипов ZnS с этими обозначениями изображены на рис. 106.

Имеется еще много других обозначений тех же политипов (символы Хегга, последовательность интервалов по Отту, операторы Наборро — Франка и др.). Рассмотрим только более удобные и более широко известные числовые символы Г. С. Жданова и буквенные обозначения Л. Полинга. Символ Жданова состоит

из пары чисел: первое обозначает число слоев, которые следуют друг за другом в последовательности



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



Например, классическая последовательность ABCB... будет в символах Жданова обозначаться цифрами 22. В обозначениях Полинга каждый слой характеризуется ориентировкой слоев, находящихся по обе стороны от него: k и g (см. гл. V). Соотношения

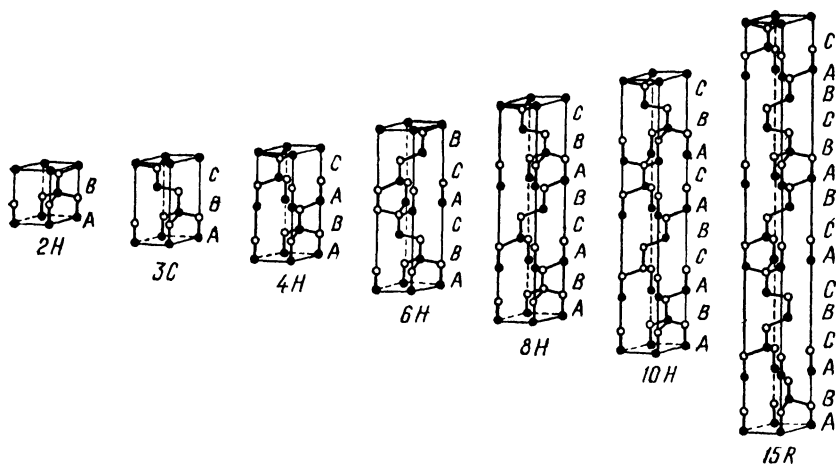


Рис. 106. Различные поли типы ZnS (SiC)

между различными обозначениями некоторых поли типов приводятся в табл. 46.

Подстрочный индекс 3 в обозначениях Жданова и Полинга относится к ромбоэдрическим структурам поли типов. Для длиннопериодических структур удобнее обозначения Рамсделла и Жданова. Иногда используют также долю «гексагональности» поли типа h , имея в виду относительное количество (в процентах) слоев в структуре, находящихся в гексагональной ориентировке. Так, для кубической модификации 3C $h=0$, гексагональной 2H $h=100$, а для 6H $h=33$, 15R $h=40$ и т. д.

Поли типизм особенно характерен для кристаллов со слоисты-

ми структурами (CdI_2 , CdBr_2 , PbI_2 , NbSe_2 , TaSe_2 и др.). Так, хорошо известен политипизм CdI_2 , имеющего более сотни различных политипов. Самой распространенной структурной модификацией этого соединения является политип $4H$. Как и в случаях SiC и ZnS , для CdI_2 обычным является присутствие в кристалле

Таблица 46

Различные обозначения некоторых политипов

Символ Рамселла	Классическая последовательность слоев	Символы Жданова	Обозначения Полинга
$2H$	AB	11	(г) ₂
$4H$	ABCВ	22	(гк) ₂
$6H$	ABCACВ	33	(гкк) ₂
$15R$	ABCВACABСВCACВ	(23) ₃	(гкгкк) ₃
$21R$	ABCACВACABСВACВССABACВ	(34) ₃	(гкгкккк) ₃

в синтаксических срастаниях нескольких политипов одновременно. Кроме того, часто встречаются случаи статистической неупорядоченности слоев, а полностью упорядоченные политипы с большими периодами c являются скорее исключениями.

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

В основном керамистами изучено несколько политипов гексагонального тримита, которые представляют собой чередование двухэтажных слоев SiO_4 -тетраэдров тримита и трехэтажных «слоев» кристобалита (см. рис. 97). Слоистая гексагональная структура графита допускает существование в ней участков ромбоэдрической симметрии («трехслойной» в отличие от «двухслойной» обычного графита). Подобным образом наряду с обычной двуслойной гексагональной модификацией $2H$ молибденита MoS_2 в природе встречается трехслойная ромбоэдрическая модификация $3R$.

Широко проявляется политипизм в структурах слоистых силикатов: слюд, хлоритов, глинистых минералов. Эти силикаты построены из различных сочетаний между собой двумерных тетраэдрических и октаэдрических сеток (рис. 107). Первые состоят из сцепленных вершинами тетраэдров, в которых находятся атомы Si, Al, иногда Fe^{III} . Вторые построены из соединенных боко-

выми ребрами октаэдров, которые заселяются либо полностью (триоктаэдрические сетки), либо только 2/3 из них (диооктаэдрические сетки) атомами Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Mg, Zn, Li и др. Центры этих многогранников образуют гексагональный мотив. Различные



Рис. 107. Сочетание в слоистом силикате пирофиллите корундового слоя из октаэдров с двумя слоями из тетраэдров. Треть атомов O в среднем слое не связана с атомами Si в тетраэдрах

способы сочленения сеток и их взаимной ориентировки практически эквивалентны результату поворота слоев на углы, кратные 60° (в большинстве случаев кратные 120°). На этом основана систематика политипов слоистых силикатов (Смит и Иодер, 1956; Радослович, 1959; Звягин, 1961; и др.). В ней обозначения политипов содержат буквы и цифры: буквы Tk, M, T, H, O обозначают сингонию (триклинную, моноклинную, тригональную, гексагональную и ромбическую (ортогональную), а цифры перед ними обозначают период повторяемости слоев. Буквы имеют также подстрочные индексы 1 или 2, которые относятся к структурам с моноклинной осью *a* или *b* соответственно. Так, символ 2M₁ обозначает политипную модификацию слюды с моноклинной симметрией, образованную поворотом слоев относительно исходного политипа 1M на 120° (или 240°), и моноклинной осью *a*.

В природе наиболее часто встречаются модификации 1M, 2M₁ и 3T из шести возможных структур слюды: для мусковита характерна модификация 2M₁, для биотита и флогопита — 1M.

При структурно-химической трансформации слоистых минералов, проходящей под действием гидротермальных растворов, наследуется политипная модификация: в Mg — карбонатной среде по мусковиту 2M₁ образуется флогопит 2M₁, по мусковиту 1M — флогопит 1M, по диккиту 2M₁ — серпентин 2M₁, по каолиниту 1Tk — серпентин 1M (3T) и т. п. (Франк-Каменецкий и др., 1983). Это означает, что изменение химического состава октаэдрических сеток не влечет за собой смещения (поворота) тетраэдрического слоя относительно октаэдрического.

ЛИТЕРАТУРА

- Бокй Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 219—235.
 Верма А., Кришна П. Поллиморфизм и политипизм в кристаллах. М., 1969. — 273 с.
 Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 262—296.
 Мейер К. Физико-химическая кристаллография. — М., 1972. — 480 с.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

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

От изоморфизма следует отличать *изоструктурность*, если ей отвечает отсутствие изоморфных замещений, несмотря на одинаковые кристаллические структуры. Уже известный нам пример *изоструктурности* дают три минерала со структурой хлористого натрия — галит NaCl, периклаз MgO, галенит PbS.

2. КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

С историей изучения изоморфизма мы уже познакомились в гл. I. Приведем некоторые дополнительные сведения.

К началу XIX в. в кристаллографической науке торжествовала концепция Р. Ж. Гаюи, основное положение которой предписывало каждому кристаллическому веществу свойственную лишь ему «полиэдрическую молекулу» (т. е. структуру). Основным противником этой крайней точки зрения в теории был другой французский ученый, К. Л. Бертолле, обращавший внимание на известные минералам XVIII в. факты непостоянства состава кристаллов и совпадения их форм при разных составах. Но этот спор, в котором победителем казался для современников Гаюи, не мог быть решен окончательно до тех пор, пока на помощь теоретическому умозрению и эмпирическому наблюдению минералогам не пришла лабораторная практика химика.

Опыты по кристаллизации дали к началу прошлого века тот необходимый фактический материал, который привел к открытию изоморфизма. На точную экспериментальную основу эти опыты были впервые поставлены французским химиком Николя Лебланом (1742—1806) и петербургским академиком Товием Ловицем (1757—1804). Большая часть их достижений оказалась надолго забытой, и только в нашем столетии они смогли получить достойную оценку.

Н. Леблан, известный открытием способа производства искусственной соды, много времени отдал экспериментам в области кристаллизации. Его интересовало главным образом влияние условий на форму кристаллов, выпадающих из растворов. Но одновременно он делает наблюдение, что при кристаллизации из сложного по составу раствора можно получить однородные смеси сложного состава. В 1802 г. он писал: «Некоторые сульфаты прекрасно комбинируются между собой, и притом во всех пропорциях. К ним относятся сульфаты меди и железа, образующиеся всегда в ромбоэдрах... Данное направление наблюдений, в котором, кажется, не сделано ни одной работы, сулит, без сомнения, открытие интересных явлений и намечает новую область для исследований». Ясно, что Леблан действительно стоял на пороге открытия изоморфизма. Однако ни Леблану («великому неудачнику», как его назвал В. И. Вернадский), ни его ближайшим последователям не удалось сделать этого открытия из-за давления идей Гаюи. Чтобы пояснить ситуацию, приведем одну цитату из первой работы Э. Митчерлиха, посвященной изоморфизму (1819): «Бернгарди¹ нашел, что если к сернокислому цинку примешать немного сернокислого железа, то кристаллизуется соль, содержащая много цинкового купороса и мало железного купороса, имеющая, однако, кристаллическую форму железного купороса; далее, если смешать с сернокислым цинком лишь восьмую или шестнадцатую часть медного купороса, то образуется соль, имеющая форму медного купороса. Он и Гаусман, который повторил и подтвердил его опыты, и гораздо позднее Бедан² заключили из этого явления, что одно вещество должно иметь столь значительную силу кристаллизации, что, будучи смешано с другим, — хотя бы это последнее и очень превосходило его по массе, — оно все таки сообщает и навязывает ему свою форму. Отсюда они затем объясняли сходство соединений углекислых солей; они думали, что

¹ Немецкому ученому И. Я. Бернгарди (1770—1850), по мнению В. И. Вернадского, «ничего не удалось сделать крупного, законченного, но как в кристаллографии, так и в ботанике он стоял далеко впереди своего времени, всюду прокладывая новые пути, высказывая новые мысли и оказывая несомненное влияние на ход современного ему научного развития». Цитируемая Митчерлихом работа Бернгарди относится к 1807 г.

² Французского ученого Ф. С. Бедана принято считать непосредственным предшественником Э. Митчерлиха, его работы по сокристаллизации относятся к 1818 г. Другим прямым его предшественником был немецкий минералог И. Н. Фукс, выдвинувший в 1815 г. представление о «замещающем элементе» (см. гл. I).

во всех находится немного углекислой извести, которая может давать форму целому, хотя бы ее имелось 1%».

Только Э. Митчерлиху удалось, наконец, избавиться от гипноза этих идей, когда в 1819 г. он пришел к следующему выводу: те тела изоморфны, которые: 1) при аналогичном химическом составе имеют подобную кристаллическую форму и 2) способны образовать смешанные кристаллы в произвольных, непостоянных отношениях. От первой части этого вывода происходит и название «изоморфизм», которое было дано Митчерлихом открытому им явлению в 1821 г.

Экспериментальной основой для открытия изоморфизма были, как известно, многочисленные опыты Митчерлиха над сокристаллизацией мышьяковокислых и фосфорнокислых солей калия и аммония. Менее известно, однако, что одновременно он проверил свои заключения, экспериментируя с солями Ba, Sr, Pb, Cu, Mn, Fe, Co, Zn и Ni.

Из этого перечня ясно, что Митчерлих имел дело только с изовалентным изоморфизмом типа: $K^+ - NH_4^+$, $Ba^{2+} - Sr^{2+}$, $Fe^{2+} - Co^{2+}$ и т. д. Но уже через несколько лет (1826) догадка И. Гесселя о том, что единственный известный тогда полевой шпат (лабрадор) представляет собой изоморфную смесь двух полевых шпатов состава $NaAlSi_3O_8$ (альбит) и $CaAlSi_2O_8$ (анортит), могла бы привести к обнаружению гетеровалентного изоморфизма: $NaSi - CaAl$. Однако эта работа, как и многие другие исследования этого ученого, оставалась неизвестной вплоть до конца XIX в.

Близко подошли к установлению гетеровалентного изоморфизма Т. Шерер, который ввел в 1849 г. понятие «полимерного» изоморфизма, имея в виду случаи замещения в кристалле одного атома двумя или несколькими другими атомами, и Р. Герман, который в 1855 г. пытался сформулировать законы «колебания состава смесей». Верные соображения о возможности гетеровалентных замещений содержались и в магистерской диссертации Д. И. Менделеева (1855—1856). О его вкладе в познание изоморфизма и особенно роли изоморфизма в открытии им Периодического закона уже говорилось в гл. I.

Окончательное становление этих представлений связано с именем австрийского минералога Г. Чермака, который в 1865—1871 гг. объяснил сложный и переменный состав таких породообразующих минералов, как плагиоклазы, пироксены и амфиболы, взаимными замещениями не отдельных атомов, а атомных пар ($NaSi - CaAl$, $MgSi - AlAl$ и т. п.).

Вторая половина прошлого века ознаменована интенсивным изучением зависимости физических свойств изоморфной смеси от ее состава. Была обнаружена линейная зависимость от состава угла между осями и показателя преломления (Дюфе, Малляр, Шустер, Вырубов и др.). М. Шустер предложил (1880), например, использовать ориентацию осей оптической индикатриссы для определения состава полевых шпатов. Г. Н. Вырубов указал на

линейную связь угла оптических осей смешанного кристалла с его составом, Бодлендер — на пропорциональность между составом и вращением плоскости поляризации.

И. В. Ретгерс установил (1889) пропорциональность между удельным весом (удельным объемом) и составом (закон Ретгерса). Он пришел к следующему общему положению: два вещества только тогда действительно изоморфны, когда физические свойства их смешанных кристаллов являются непрерывными (обычно линейными) функциями их химического состава (рис. 108).

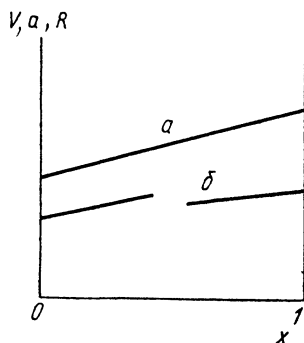


Рис. 108. Иллюстрация к правилам Ретгерса и Вегарда:
a — изоморфизм, *б* — изодиморфизм

В. Мутманн (1894) рассмотрел связь молекулярного объема, равного отношению молекулярного веса к удельному весу, с составом и нашел, что в изоморфной серии вместе с увеличением молекулярного веса наблюдается увеличение молекулярного объема, но только если члены ряда принадлежат одной группе Периодической системы.

Случаи, когда вместо непрерывной зависимости удельного объема от состава наблюдаются два отрезка, примыкающих к чистым компонентам и смещенных друг относительно друга (см. рис. 108), Ретгерс назвал изодиморфизмом. Очевидно, здесь образуется не один, а два ряда смешанных кристаллов, каждый со своей кристаллической формой. Изодиморфизм возникает, когда чистые

компоненты обладают разной кристаллической структурой.

П. Грот в 90-х годах прошлого века настойчиво указывал на то, что объем, занимаемый атомами, есть главное свойство, допускающее или запрещающее взаимное замещение. Он проводил такое сравнение: при постройке здания можно заменить кирпичи камнями совсем других физических и химических свойств, но только при условии, что по форме и по величине эти камни будут сравнимы с основными кирпичами.

Границы справедливости этого в целом верного замечания в те же годы были обнаружены Ф. Ринне, который ввел понятие изотипии — совпадения объема и формы кристалла при отсутствии изоморфных замещений (например, гексагональные кристаллы ZnO и Mg , CdS и AgI , кубические KCl и PbS и т. д.)¹.

Попытки объединить те химические элементы, которые чаще других образуют друг с другом изоморфные смеси, в группы или

¹ В прошлом веке появилось и понятие гомотипии (гомеоморфизма), обозначающее близость кристаллических форм соединений. Так, Д. И. Менделеев считал гомеоморфными ромбические арагонит $CaCO_3$, селитру KNO_3 и бурнонит $PbCuSbS_3$ или тетрагональные халькопирит $CuFeS_2$ и браунит $Mn^{II}Mn^{IV}O_8[SiO_4]$ (см. гл. V. разд. 7).

ряды были начаты еще Митчерлихом. Т. Грэм и Ф. Отто, по-видимому, впервые в 1847 г. собрали химические элементы, преимущественно изовалентные, в одиннадцать групп по признаку их изоморфизма в простых телах и соединениях. Большая часть этих групп совпадает полностью или частично с расположением элементов по группам в будущей системе Менделеева. Однако вторая группа содержала длинный перечень разнородных элементов (например, Са, Си, Н, Zr и т. д.). Д. И. Менделеев подверг критическому пересмотру эту часть таблицы Грэма и разделил его вторую группу на несколько частей, собрав вместе более сходные элементы. А. Е. Арцруни разместил (1893) элементы по десяти изоморфным рядам, пытаясь соблюдать признак изовалентности, однако, с точки зрения современного исследователя, некоторые его ряды необоснованно расширены. Чисто историческое значение имеют теперь и 18 изоморфных рядов В. И. Вернадского (1909). Однако в той же работе Вернадский выдвинул идею о подвижности границ внутри ряда в зависимости от термодинамических условий: «изоморфные ряды перемещаются и изменяются под влиянием температуры и давления». Он едва ли не впервые обратил внимание на важность изучения явлений распада изоморфных смесей, посвятив этому вопросу специальную работу «О пустых промежутках в изоморфных смесях» (1909), к сожалению, оставшуюся незамеченной современниками.

Эта мысль возникла у Вернадского, несомненно, под влиянием успехов физической химии в изучении кристаллического состояния. Я. Г. Вант-Гофф в 1890 г. вводит представление о твердых растворах, а В. Розебомом, В. Нернстом и другими исследователями создается учение о фазовых равновесиях. В 1901 г. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный с помощью физико-химического анализа изучили область распада твердых растворов в системе NaCl—KCl и положили начало учению об устойчивости изоморфных смесей.

Дальнейшая история изучения изоморфизма относится к кристаллохимическому периоду и будет изложена в разд. 4.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗОМОРФИЗМА

Изоморфизм делится на два типа: *изовалентный* и *гетеровалентный*. В изовалентном изоморфизме можно найти только два подтипа: 1) собственно изоморфизм, если компоненты смеси изоструктурны; 2) *изодиморфизм*, если компоненты обладают различными структурами.

Гораздо сложнее и разветвленное классификация гетеровалентного изоморфизма. Всю совокупность гетеровалентных замещений можно разбить на два основных подтипа: 1) без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке (собственно гетеровалентный изоморфизм); 2) с изменением числа атомов (гетеровалентный изодиморфизм). Оба этих подтипа объединяются обязательным условием баланса (или компенсации) валентностей при изо-

морфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет провести выделение видов и разновидностей гетеровалентного изоморфизма. Так, среди замещений с сохранением числа атомов имеются три вида: а) сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (например, $\text{ZnS}-\text{GaAs}$, $\text{K}_2\text{BeF}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{KNbO}_3-\text{KMgF}_3$); б) замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (например, $2\text{SnO}_2-\text{FeNbO}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$, $2\text{PbS}-\text{AgBiS}_2$, $2\text{ZnS}-\text{CuFeS}_2$); в) замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных положениях с одинаковой суммарной валентностью (например, ряд плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксены $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$).

Замещения с изменением числа атомов в ячейке распадаются на два основных вида: а) с вычитанием (образованием вакансий); б) с внедрением (заселением интерстиций) — «с заполнением пространства», по В. М. Гольдшмидту.

Такие изоморфные замещения с вычитанием, как $2\text{Li}^+ \leftarrow \leftarrow \text{Mg}^{2+} + v_{\text{Li}} (\text{LiCl}-\text{MgCl}_2)$, $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Al}^{3+} + v_{\text{Mg}}$ (в биотите), $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Sc}^{3+} + v_{\text{Fe}}$ (в вольфрамите), приводят к образованию вакантных позиций v в кристаллической структуре, чтобы удовлетворить требованиям электронейтральности кристалла. Классическим представителем изоморфных замещений с внедрением (заполнением пространства) является флюорит CaF_2 с редкими землями (и иттрием), в котором замещение идет по схеме: $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \leftarrow \text{Y}^{3+} + [\text{F}^-]$, где $[\text{F}^-]$ обозначает внедренный в кубическое междоузлие ион $[\text{F}^-]$. Знание способов и механизмов кристаллохимической компенсации при гетеровалентном изоморфизме играет большую роль в управляемом синтезе необходимых для современной техники монокристаллов с примесями.

Следует подчеркнуть, что нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее, это две стороны одного и того же процесса. Действительно, замещение $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Li}^+$ в области системы $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$, богатой MgCl_2 , осуществляется, вероятно, за счет внедрения дополнительного атома Li (компенсатора) в свободную октаэдрическую пустоту ромбоэдрической ячейки MgCl_2 (рис. 109)¹. Подобным образом замещение $2\text{Al}^{3+} \leftarrow \leftarrow 3\text{Mg}^{2+}$ в мусковите есть замещение с заполнением пространства в отличие от замещения с вычитанием $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Al}^{3+}$ в биотите. Своеобразным видом замещений с внедрением компенсаторов валентности в крупные пустоты некоторых каркасных, кольцевых и слоистых структур, главным образом силикатов и алюмосиликатов, являются замещения типа $\text{Si}^{4+} \leftarrow \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ в кварце, $\text{Be}^{2+} \leftarrow \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Na}^+$ (или $\text{Li}^+ + \text{Cs}^+$) в берилле, $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Na}^+$ в катаплите и цеолитах.

¹ Очевидное родство между структурами a и b обуславливает реализацию непрерывных замещений в системах $\text{LiCl}-\text{MeCl}_2$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

Гетеровалентные замещения с сохранением числа атомов в структуре часто бывают собственно изоморфными, т. е. компоненты смеси либо изоструктурны, либо принадлежат к родственным структурным типам. Примерами полной изоструктурности компонентов являются замещения в системах циркон $ZrSiO_4$ — ксенотим YPO_4 , сфалерит ZnS — $GaAs$ (сопряженный катион-анионный

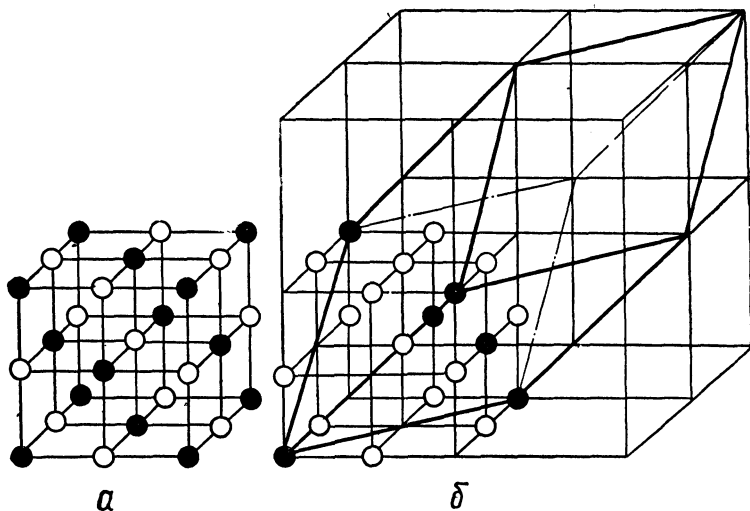


Рис. 109. Связь между элементарными ячейками $LiCl$ (а) и $MgCl_2$ (б). В последней свободен каждый второй катионный слой в направлении тройной оси элементарного ромбоэдра

изоморфизм). Примерами второго рода служат системы $3SnO_2$ — $FeNb_2O_6$, $2ZnS$ — $CuGaS_2$. При обычных условиях Nb -тапиолит $FeNb_2O_6$ имеет полирутиловую структуру с утроенным параметром c , но при высоких температурах (выше $1300^\circ C$) она переходит в структуру типа рутила TiO_2 — касситерита SnO_2 (очевидно, с неупорядоченным расположением атомов Fe^{3+} и Nb^{5+} в одних и тех же рутиловых октаэдрах). Галлит $CuGaS_2$ имеет тетрагональную структуру халькопирита, которая, будучи родственной кубической структуре сфалерита, отличается от нее лишь упорядоченным распределением тетраэдров меди и галлия. Нетрудно видеть, что в этих примерах структура одного из компонентов смеси является производной от структуры другого.

В отличие от замещений с сохранением числа атомов гетеровалентный изоморфизм с изменением числа атомов практически всегда относится к изодиморфизму. Редкие исключения из этого правила связаны с теми случаями, которые можно рассматривать как промежуточные между изо- и гетеровалентным изоморфизмом (например, непрерывные замещения анионов CO_3^{2-} — SO_4^{2-} в канкрините $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6(CO_3, SO_4) \cdot (OH)_2$). Однако твердые растворы в системе K_2CO_3 — K_2SO_4 — типичный случай изодимор-

физма. Другой пример изоструктурности компонентов гетеро-валентной смеси дают непрерывные анионные замещения в системе $KCl-KVH_4$, обусловленные, вероятно, вращением и псевдосферической формой комплексного аниона VH_4^- .

Кроме тех взаимных замещений между отдельными атомами и их изолированными группами, которые были рассмотрены выше, иногда выделяют и более сложные случаи «аномального» изоморфизма (Никитин, 1944; Франк-Каменецкий, 1969, 1971). Они относятся к замещениям между протяженными в одном (смешанноцепность), в двух (смешаннослойность) и в трех (смешанноблочность) измерениях структурными элементами. Особенно распространены такие замещения в цепочечных структурах биополимеров (смешанноцепность), слоистых силикатах (смешаннослойность) и т. д. «Аномальный» изоморфизм часто сопровождается структурные преобразования в твердом состоянии с четким «наследованием» структурных элементов в продуктах реакции. Он образует постепенные переходы к ориентированным срастаниям эпитаксической природы.

4. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА

Основы современных представлений об изоморфизме были созданы в первой половине нашего века и опираются на рентгеноструктурное изучение атомного строения смешанных кристаллов. Первые систематические исследования в этом направлении привели шведского ученого Л. Вегарда в 1921 г. к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Вегарда):

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2, \quad (61)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли, a_1 и a_2 — параметры ячейки чистых компонентов. Под символом a можно понимать любой из параметров ячейки или любое среднее межатомное расстояние. На первый взгляд правило Вегарда совершенно идентично правилу Ретгерса (см. рис. 108), которое можно записать в виде

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (62)$$

где V , V_1 и V_2 — мольные объемы твердого раствора и чистых компонентов соответственно. Нетрудно убедиться, однако, на примере кубического кристалла ($V = ka^3$), что уравнения (61) и (62) не тождественны.

Соответствие измерений правилу Вегарда является очень удобным приемом, чтобы установить самое существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается довольно редко. Наоборот, весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической поправки

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_1 x_2 \delta, \quad (63)$$

где δ — некоторый параметр, который может иметь как знак плюс (для положительных отклонений), так и знак минус (для отрицательных отклонений). В табл. 47 на примере системы NaCl—KCl показано, что измеренные экспериментально межатомные расстояния заметно отклоняются от правила Вегарда ($R = x_1 R_1 + x_2 R_2$), меньше — от правила Ретгерса ($R^3 = x_1 R_1^3 +$

Таблица 47

Межатомные расстояния в твердых растворах NaCl — KCl

NaCl, мол. доля	$R, \text{ \AA}$	Отклонения от правил		
		Вегарда	Ретгерса	$\delta = 0,05 \text{ \AA}$
0,0000	3,1458	—	—	—
0,1002	3,1177	0,0045	0,0015	0,0000
0,2997	3,0593	0,0111	0,0039	0,0006
0,3835	3,0327	0,0118	0,0036	0,0000
0,4999	2,9956	0,0127	0,0038	0,0002
0,5037	2,9942	0,0125	0,0036	0,0000
0,5981	2,9628	0,0118	0,0032	-0,0002
0,6990	2,9286	0,0105	0,0027	0,0000
0,8243	2,8852	0,0080	0,0038	0,0007
0,9003	2,8578	0,0053	0,0018	0,0008
1,0000	2,8200	—	—	—

$+ x_2 R_2^3$) и согласуются в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0,0005 \text{ \AA}$) с уравнением (63) при $\delta = 0,05 \text{ \AA}$.

В более сложных случаях отклонения от правила Вегарда могут иметь знакопеременный характер. Такое поведение параметров ячейки обычно указывает на изменение положения изоморфной примеси в структуре.

После создания систем эффективных радиусов атомов и ионов (1920—1927) появилась возможность для целого ряда обобщений в области кристаллохимии изоморфизма. Они принадлежат главным образом В. М. Гольдшмидту, а также Х. Гримму, В. Юм-Розери, А. Е. Ферсману и другим исследователям.

Заслугой В. М. Гольдшмидта является формулировка основных эмпирических правил изоморфизма. Среди них наиболее известно следующее эмпирическое правило: изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если (ионные) радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15% (от меньшего значения).

Гольдшмидт относил это правило к «прозрачным», т. е. существенно ионным, кристаллам. Аналогом его для металлических и ковалентных кристаллов можно считать правило 15%-ной разницы атомных диаметров В. Юм-Розери (1934).

Опыт показывает, что если разница атомных радиусов превышает предельное значение 15%, существование широких областей твердых растворов становится очень маловероятным, когда же она меньше 15%, важное значение могут приобрести другие факторы, которые могут помешать ожидаемой высокой растворимости. Так, Л. Даркен и Р. Гурри (1953) установили на большом эмпирическом материале по изучению взаимной растворимости в металлических сплавах, что область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается разностью электроотрицательностей $\pm 0,4$ и 15%-ной разницей атомных радиусов.

Дальнейшие уточнения размерных критериев были сделаны В. С. Соболевым (1948) и А. С. Поваренных (1964). Они наметили корреляцию между типом диаграммы плавкости, по Розебоому, и относительной разницей размеров $\Delta r/r_1$ или $\Delta R/R_1$ (r — радиусы ионов, R — межатомные расстояния). Так, по А. С. Поваренных, если $\Delta R/R_1 < 4-5\%$, то изоморфные замещения непрерывны при всех температурах. При $4-5\% < \Delta R/R_1 < 8-10\%$ изоморфизм совершенный (непрерывный) только при средних и высоких T ($> 100-400^\circ \text{C}$). При $8-10\% < \Delta R/R_1 < 14-16\%$ изоморфизм ограниченный, с понижением T происходит распад изоморфных смесей. Если $14-16\% < \Delta R/R_1 < 20-25\%$, изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах, а при $\Delta R/R_1 > 20-25\%$ заметных замещений обычно не наблюдается.

В. М. Гольдшмидт, А. Е. Ферсман и их последователи хорошо понимали, что, хотя близость размеров замещающих друг друга атомов или ионов — очень важное и обязательное условие, оно не является достаточным. Так, А. Е. Ферсман писал: «Вообще явление замещения... представляет одно из самых замечательных проявлений сходства радиусов, но и оно много более сложно, чем простое применение равенства радиусов или их отклонения (не свыше 10—15% от среднего)». Одно из главных дополнительных условий изоморфизма, по мнению этих исследований, близость поляризационных свойств ионов. Так, ионы благородногазового строения (Na^+ , Ca^{2+} и т. п.) не замещаются или замещаются с трудом ионами типа «купро» (с 18-электронной оболочкой), даже если их размеры очень близки (Cu^+ , Hg^{2+} , ... соответственно). И позже, когда кислотно-основные свойства ионов стали характеризовать не поляризуемостями, а электроотрицательностями, много раз было замечено (Файф, 1951; Рамберг, 1952; Поваренных, 1964; Нокколдс, 1966), что с увеличением разности ЭО уменьшаются изоморфные возможности данной пары ионов. Например, почти одинаковые по ионным радиусам Na^+ и Cu^+ практически не изоморфны из-за большего значения $\Delta\chi = 0,9$.

Другим важным эмпирическим обобщением явились представления о направленности, «полярности» изоморфизма. Так, в случае изовалентных замещений *правило полярности* Гольдшмидта гласит: ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристал-

лическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r=0,98 \text{ \AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r=1,33 \text{ \AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl . В дальнейшем мы рассмотрим это правило более подробно (см. разд. 6).

В случае гетеровалентных замещений действует другое правило полярности Гольдшмидта: ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно.

По отношению к процессам кристаллизации правила полярности удобно выразить с помощью коэффициента распределения $K = c_{\text{кр}}/c_{\text{ж}}$, где $c_{\text{кр}}$ — концентрация изоморфной примеси в кристалле, $c_{\text{ж}}$ — в жидкой фазе (растворе или расплаве). Если $K > 1$, то примесь «захватывается», а если $K < 1$, то «допускается» кристаллом. Из правил полярности следует, что ион с меньшим радиусом или большим зарядом должен «захватываться», а ион с большим радиусом или меньшим зарядом «допускается» кристаллом.

В. В. Щербина обратил внимание на то, что пределы замещений очень ограничиваются в случае изодиморфизма — различия кристаллических структур компонентов. Например, изоморфизм Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r/r_1 = 16\%$) обычен для изоструктурных силикатов (полевые шпаты), фосфатов (апатиты), карбонатов (арагонит) и т. п., но отсутствует в природных сульфатах, поскольку гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — моноклинный кристаллогидрат, а безводный целестин SrSO_4 имеет ромбическую структуру типа барита BaSO_4 . В последнем примесь стронция в том или ином количестве присутствует всегда при той же разнице размеров ионов ($\Delta r/r_1 = 15\%$).

В 1937 г. В. В. Щербина предположил, что селен (промежуточный по размеру между серой и теллуrom) играет в сульфидах «посредническую» роль: изоморфно замещая серу, он увеличивает параметры решетки и способствует вхождению еще более крупного теллура, которому самостоятельно трудно войти в структуру сульфида из-за слишком большого различия в размерах серы и теллура. Это предположение в дальнейшем было оправдано экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами.

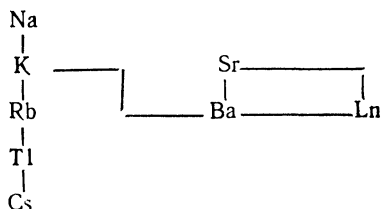
Детальную разработку современного ему учения об изоморфизме сделал А. Е. Ферсман (1933—1937). На основе работ В. Гольдшмидта, Х. Гримма и др. он пришел к новым важнейшим обобщениям. В частности, он обратил внимание на то, что именно в диагональных направлениях Периодической системы увеличение радиуса иона на 6—10% сопровождается одновременным увеличением заряда. Это обеспечивает наиболее благоприятные условия для гетеровалентного изоморфизма. Продолжая историческую линию Митчерлих—Грэм—Менделеев—Арцруни—Вернадский, он обосновал *диагональные ряды изоморфизма*, носящие его имя (1933):

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}					
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}				
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}			
Rb^+	Sr^{2+}	γ^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}		
Cs^+	Ba^{2+}	Ln^{3+}	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re^{7+}	
	Ra^{2+}	Ac	Th (U)				

Стрелки в этой схеме указывают на направленность (полярность) изоморфизма.

Преимущественно диагональное направление стрелок (справа налево и вверх в соответствии с правилом полярности) заменяется на вертикальное особенно для таких пар, как Zr—Hf, Nb—Ta, Mo—W. Это следствие «лантаноидного сжатия» — уменьшения радиусов Ln-элементов с ростом Z приблизительно на $0,2 \text{ \AA}$, в результате которого размеры указанных выше пар атомов оказываются чрезвычайно близки (см. гл. IV). По этой причине Hf, например, вообще не образует в природе собственных минералов и был обнаружен в рудах циркония.

В итоге А. Е. Ферсман построил так называемые «звезды изоморфизма», которые показывают в обобщенной форме изоморфные связи между элементами (1934). Например, для K она имеет следующий вид:



Наиболее тесные изоморфные отношения K обнаруживает со своими ближайшими соседями (Na, Rb, Ba) и менее прочные — с более далекими. (Sr, Tl, Cs, Ln). Из анализа подобных «звезд» следует и правило *кристаллохимической компенсации*: если Ba^{2+} замещается на Ln^{3+} , то лучшей компенсацией избыточной валентности является одновременное замещение другого иона Ba^{2+} на K^+ : $2Ba^{2+} \leftarrow Ln^{3+} + K^+$.

И Гольдшмидт, и особенно Ферсман неоднократно подчерки-

вали энергетическое обоснование правил изоморфизма: на фоне стремления смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет решетку», т. е. является «энергетически выгодным». Обосновывая свой закон диагональных рядов, Ферсман писал: «...энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же (по размеру. — В. У.) ион и того же знака, но более высокого заряда».

Хотя, как мы еще увидим дальше, в этих рассуждениях многое ошибочно, они тем не менее ведут к правильным выводам. Классики теории изоморфизма вполне отдавали себе отчет в сложности задачи. Так, А. Е. Ферсман писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов... Однако анализ этой проблемы с точки зрения энергетики пока невозможен и частично наталкивается на ряд противоречий».

За прошедшие с тех пор, как написаны эти слова, 50 с лишним лет были не только созданы возможности такого анализа, но и устранены многие из его противоречий. Современные количественные модели изоморфизма и будут предметом следующих разделов.

5. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕОРИИ ИЗОМОРФИЗМА

Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$. Более точно поведение изоморфной смеси (состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента) управляется термодинамическими функциями смешения — разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\begin{aligned}\Delta G_{см}(x_1, x_2) &= \Delta G_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta G_1 - x_2\Delta G_2 = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}, \\ \Delta H_{см}(x_1, x_2) &= \Delta H_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta H_1 - x_2\Delta H_2, \\ \Delta S_{см}(x_1, x_2) &= \Delta S_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta S_1 - x_2\Delta S_2.\end{aligned}\quad (64)$$

Здесь $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ — *теплота и энтропия смешения* соответственно.

Обратимся к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка физического смысла конфигурационной части энтропии смешений $\Delta S_{см}$. Эта мера неупорядо-

ченности системы может быть рассчитана из уравнения Больцмана

$$\Delta S_{\text{конф}} = k \ln W, \quad (65)$$

где k — постоянная Больцмана; W — число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической структуры. W рассчитывается с помощью обычных правил математической комбинаторики. Если распределение атомов чисто случайное, то $\Delta S_{\text{конф}}$ равна энтропии идеальной смеси, например для двухкомпонентной системы (любого агрегатного состояния) $\Delta S_{\text{ид.конф}}^{\text{ид}} = -kN (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$.

Здесь kN — универсальная газовая постоянная (N — число Авогадро).

На рис 110 изображена энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума

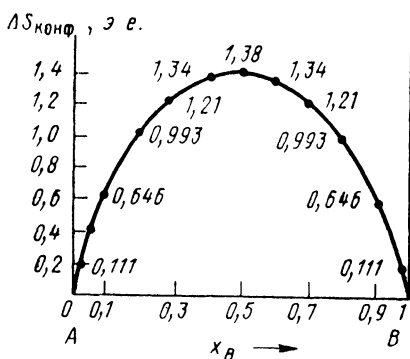


Рис 110. Конфигурационная энтропия идеального раствора

и достигает максимума (1,38 э. е.) при равенстве концентраций компонентов. Существенно, отметить, что при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой $\Delta S_{\text{конф}}$ становится очень крутым и производная $d\Delta S/dx$ в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты». Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микrokосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микrokосмосе, отражается общий состав космоса».

Из уравнения (64) следует, что энтропийный член $T\Delta S_{\text{см}}$ вносит в свободную энергию смешения $\Delta G_{\text{см}}$ отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, т. е. увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в большинстве случаев.

Итак, в идеальной системе нет сил, противодействующих смешению. Однако в реальных ситуациях такие силы обычно возникают, и они связаны с различием химических и физических свойств компонентов смеси. Чем больше такие различия (например, различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов), тем больше силы, искажающие кристал-

лическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{см}$, соответствующий эндотермическому эффекту (поглощению тепла) при образовании смешанного кристалла.

На рис. 111 показано несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения и зависимости от состава двухкомпонентной системы в субсолидусной области (т. е. при повышен-

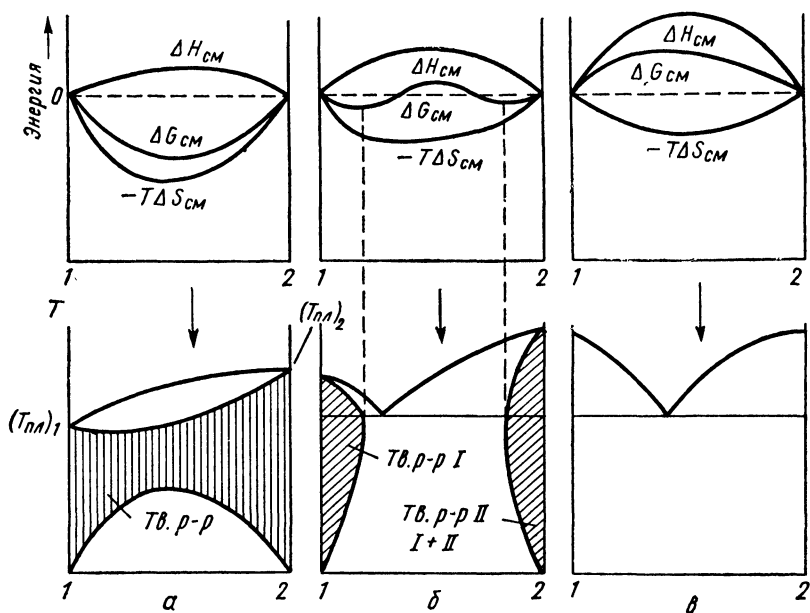


Рис. 111. Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния

ных температурах) и соответствующие им типы диаграмм состояния. Вариант *а* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} < T\Delta S_{см}$ и, следовательно, $\Delta G_{см} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмесимости (куполообразная незаштрихованная площадь на нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант *б* ($\Delta G_{см}$ имеет ω -образную форму с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой $\Delta G_{см}$. Вариант *в* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} > T\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояний с простой эвтектикой без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Заметим, что $\Delta H_{см} > 0$ во всех вариантах и

возрастает от a к b . Следовательно, можно утверждать: чем больше $\Delta H_{\text{см}}^1$, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, т. е. тем уже пределы изоморфизма при одной и той же T . Поскольку при уменьшении величины $\Delta H_{\text{см}}$ пределы смесимости расширяются, то при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ переходим к ситуации, когда на диаграмме состояния I типа (см. рис. 110, а) твердые растворы устойчивы до очень низких температур, т. е. купол распада практически исчезает.

Таким образом, два фактора — энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}$, понижающая свободную энергию на величину — $T\Delta S_{\text{см}}$ и всегда способствующая смесимости, и энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$, в большинстве случаев повышающая свободную энергию и поэтому препятствующая взаимной растворимости компонентов смеси, — вступают в конкуренцию между собой. Результат их «борьбы» выражается в той или иной, но вполне определенной области существования изоморфной смеси.

Основной задачей термодинамического анализа изоморфных смесей является расчет областей несмесимости, т. е. теоретическое предсказание пределов изоморфизма в зависимости от T (и, если возможно, от P). Необходимые для такого расчета термодинамические функции смешения $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ могут быть найдены несколькими способами: 1) путем экспериментального определения прямыми, например калориметрическими, методами; 2) расчетом из экспериментальных диаграмм состояния; 3) расчетом на основе статистико-термодинамической и кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей. Первые два пути отличаются трудоемкостью и отсутствием общности, а следовательно, ограниченными предсказательными возможностями (второй способ представляет собой в значительной мере решение обратной задачи). Наше внимание поэтому должно быть обращено на последний, теоретический, путь решения поставленной задачи.

В дальнейшем мы ограничимся в большинстве случаев анализом растворов с энтропией смешения $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид,конф}}$, которые называются идеальными (если $\Delta H_{\text{см}} = 0$), регулярными (если $\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q$ и энергия смешения² Q не зависит от состава) или субрегулярными (если Q зависит от состава).

Решение задачи о распаде твердых растворов в рамках теории регулярных растворов ($\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид,конф}}$ и $Q = \text{const}$) было дано еще в 1937 г. Р. Беккером. Полученная им кривая распада в координатах $T/T_{\text{кр}} - x$ изображена на рис. 112. Под симметричным куполом находится область сосуществования двух твердых растворов, составы которых при данной T определяются положением точек на кривой распада. Критическая температура $T_{\text{кр}}$ связана

¹ Мы пользуемся здесь и далее предположением, что $\Delta H_{\text{см}}$ зависит лишь от состава, но не зависит от T , что соответствует правилу Коппа — Неймана (правилу аддитивности теплоемкостей).

² Величина Q имеет несколько других, более удачных, названий: параметр взаимодействия (в теории регулярных растворов), энергия взаимодействия (в квазихимической теории).

с энергией смешения Q простым соотношением

$$T_{кр} = Q/2kN \text{ или } T_{кр} = Q/4, \quad (67)$$

если Q выразить в калориях на моль. Ясно, что знание Q позволяет предсказать в этом приближении область несмесимости для любой бинарной системы.

Первая попытка наметить связь между физико-химическим и кристаллохимическим пониманием изоморфизма принадлежит В. С. Соболеву (1948). Он отметил, что сопоставление результатов физико-химического и кристаллохимического исследования твердых растворов «в конечном счете должно привести к постановке задачи расчета и построения физико-химических диаграмм на основании простейших кристаллохимических свойств изучаемых веществ». В его работе была установлена приближенная корреляция между типом диаграммы состояния (положением областей распада твердых растворов по отношению к кривым плавкости — ликвидусу и солидусу) и относительным различием радиусов замещающих друг друга ионов $\delta r = (r_2 - r_1)/r_1$ ($r_2 > r_1$): при $\delta r < 10 \div 15\%$ диаграммы состояния относятся к I типу, по Розе-

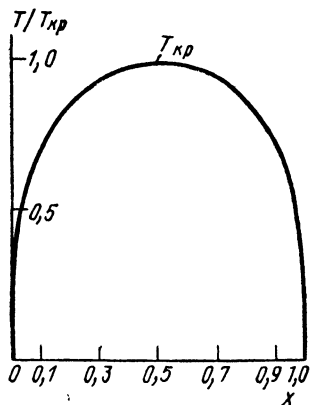


Рис. 112. Кривая распада регулярного раствора

бому (непрерывный ряд твердых растворов); при $10 \div 15\% < \delta r < 25 \div 40\%$ диаграммы состояния принадлежат обычно к III типу (непрерывный ряд твердых растворов с минимумом), при понижении T происходит распад твердых растворов, причём пределы растворимости убывают с увеличением δr ; если $\delta r > 25 \div 40\%$, то смесимость становится ограниченной уже при температурах плавления (диаграммы V типа), а при $\delta r > 40\%$ следует ожидать простого эвтектического типа диаграммы состояния.

6. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИЗОМОРФИЗМА

Из сказанного выше ясно, что основной задачей теории оказывается оценка теплоты смешения $\Delta H_{см}$ (или энергии смешения Q), и именно в этом смысле мы будем называть теорию энергетической. При обычных давлениях $P \approx 0$, когда можно пренебречь работой против внешнего давления $P\Delta V_{см}$ и $\Delta H_{см}$ становится практически равной изменению внутренней энергии $\Delta U_{см}$, теплоту смешения можно определить несколькими способами, в принципе совершенно эквивалентными:

$$\Delta H_{см}(x_1, x_2) \simeq \Delta U_{см}(x_1, x_2) = \begin{cases} U_{тв. п-п} - x_1 U_1 - x_2 U_2, & (68, а) \\ E_{тв. п-п} - x_1 E_1 - x_2 E_2, & (68, б) \\ \Delta H_{тв. п-п} - x_1 \Delta H_1 - x_2 \Delta H_2, & (68, в) \end{cases}$$

где U — энергия решетки; E — энергия атомизации; ΔH — теплота образования или теплота растворения кристаллов твердого раствора и чистых компонентов. Энергия решетки U имеет, однако, достаточно строгий смысл и определенную величину только для предельно ионных кристаллов, и, следовательно, применимость способа (68, а) ограничивается, по существу, лишь щелочно-галоидными твердыми растворами. Полностью отсутствуют теоретические пути для непосредственного расчета теплот образования или теплот растворения, и, значит, способ (68, в) является чисто экспериментальным (калориметрическим). Таким образом, общая энергетическая теория смешения может быть построена лишь на основе схемы (68, б), по которой $\Delta H_{см}$ выражается как разность энергии атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов соответствующего состава. Напомним, что энергия атомизации E есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа атомов (а не ионов, как в определении энергии решетки). E является универсальной характеристикой энергии связи атомов в кристалле вне зависимости от типа химической связи и (в отличие от U) может быть всегда определена экспериментальным путем (см. гл. III, разд. 4).

Могут возникнуть сомнения в точности такого рода расчетов. Ведь теплоты смешения — малые величины порядка нескольких килокалорий или даже десятых долей килокалорий, тогда как ошибка лучших теоретических расчетов энергий решеток U того же порядка, а энергий атомизации E при современном состоянии теории может быть еще больше. Действительно, такой расчет был бы невозможен, если бы не то обстоятельство, что принципиальные ошибки теории практически одинаковы для значений U и E как твердого раствора, так и механической смеси чистых веществ и с большой степенью точности погашаются в разностном выражении типа (68а), (68б). Поэтому результат расчета $\Delta H_{см}$ определяет прежде всего качественный вид функции смешения и иногда количественно согласуется с опытом. В более сложных случаях количественное совпадение с опытом может быть достигнуто введением в эту функцию эмпирических или полуэмпирических параметров, которые извлекаются из кристаллофизических данных (например, сжимаемости кристалла и других свойств).

Первые попытки решить теоретически задачу об изменении энергии при образовании твердого раствора были предприняты еще в 1923 г. Х. Гриммом и К. Герцфельдом. Эти расчеты по схеме (68а), основанные на использовании уравнения Борна—Ланде (10) для энергии решетки U , были еще очень несовершенными. Однако из них следовало, что энтальпия смешения изовалентного ионного твердого раствора $\Delta H_{см}$ — небольшая положительная величина, не превышающая 1 ккал/моль, что качественно согласовалось со старыми калориметрическими измерениями В. Оствальда (1882).

В течение нескольких последующих десятилетий эта теория

неоднократно улучшалась, и после работ финских (Вазашерна, 1949; Хови, 1950; Хнетала, 1963) и американских (Дуглас, 1966; Финчер, Барш, 1969) ученых достигла очень высокого уровня. Для ионных твердых растворов (смешанные кристаллы щелочных галогенидов) оказалось возможным рассчитывать $\Delta H_{\text{см}}$ в полном согласии с опытом, а также предсказывать условия их стабильности.

Однако большое разнообразие твердых растворов других типов, не относящихся к чисто ионным (оксиды, силикаты, сульфиды и т. п.), оставалось вне поля зрения исследователей. Необходимо было отказаться от строгого следования теории энергии решетки, чтобы охватить и эти группы изоморфных смесей.

Такой шаг был сделан в конце 60-х годов (Урусов, 1968—1977), когда вместо энергии решетки U было использовано универсальное понятие энергии атомизации E в соответствии со схемой (686). Энергия атомизации чистых компонентов и твердого раствора представляется в следующей общей форме:

$$E = -\frac{A\varepsilon^2}{R} + \rho(R), \quad (69)$$

где ε и R — степень ионности связи и межатомное расстояние любого из чистых компонентов или твердого раствора, $\rho(R)$ — неявное обозначение всех короткодействующих эффектов в энергии взаимодействия (энергии отталкивания, ковалентной энергии, энергии Ван-дер-Ваальса и др.). Такого представления оказывается достаточно, благодаря использованию в дальнейшем условий равновесия кристаллической структуры и некоторых кристаллофизических свойств.

Для дальнейших расчетов наиболее существенными являются два следующих предположения относительно структуры и химической связи твердого раствора:

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 = R_1 (1 + x_2 \Delta R / \bar{R}_1) = R_2 (1 - x_1 \Delta R / R_2),$$

$$\Delta R = R_2 - R_1, \quad R_2 > R_1; \quad (70)$$

$$\varepsilon = x_1 \varepsilon_1 + x_2 \varepsilon_2 = \varepsilon_1 + x_2 \Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - x_1 \Delta \varepsilon.$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1. \quad (71)$$

Первое из этих предположений есть не что иное, как широко известное правило Вегарда для изменения межатомных расстояний с составом раствора, второе — аналогичное правило аддитивности для характера химической связи.

Не вдаваясь в детали довольно громоздких вычислений, которые используют разложение энергии в ряды относительно малого параметра $\Delta R / R \ll 1$, приводим здесь только окончательный результат для теплоты смешения изморфной смеси в обобщенной и упрощенной форме:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [a (\Delta \varepsilon)^2 + b (\Delta r)^2]. \quad (72)$$

Здесь Δr — разность радиусов замещающих друг друга ионов;

a и b — некоторые положительные параметры. Величина в квадратных скобках может быть названа параметром взаимодействия Q

$$Q = a(\Delta\epsilon)^2 + b(\Delta r)^2. \quad (73)$$

Вспоминая общее правило о том, что чем больше положительная величина теплоты смешения $\Delta H_{см}$ (или Q), тем меньше пределы взаимной смесимости при данной температуре, находим в уравнениях (72) и (73) количественное теоретическое выражение для широко известных эмпирических обобщений: большая разница в радиусах замещающих друг друга ионов, так же как и большое различие в характере химической связи, препятствует широкому изоморфному смешению. Из гл. IV известно, что ионно-ковалентный характер химической связи может быть приближенно оценен с помощью величины разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ элементов-партнеров связи. Значит, различие характеров химической связи компонентов изоморфной смеси AX и BX можно оценить с помощью разности электроотрицательностей замещающих друг друга атомов:

$$\Delta\epsilon \sim \chi_A - \chi_B.$$

Поэтому общий вывод формулируется следующим образом: изоморфная взаимозаменяемость (ее пределы при данной T) тем меньше, чем больше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов (при прочих равных условиях).

На основе уравнений (66) и (72) с помощью условия минимума свободной энергии системы может быть решена задача количественного расчета пределов изоморфной смесимости в зависимости от температуры. Если параметр Q постоянен во всем ряду составов (регулярный раствор), то для определения пределов изоморфизма может быть использовано уравнение Беккера, которое связывает критическую температуру распада $T_{кр}$ и Q уравнением (67).

На самом деле не всегда удается применить этот вариант. В частности, необходимо с высокой степенью точности знать разность степеней ионности химической связи в компонентах $\Delta\epsilon$ (так как эта величина входит в уравнение для Q в квадрате). Эти данные существуют сейчас только для очень ограниченного числа случаев, но есть надежда, что быстрое развитие современных физических (особенно радиоспектроскопических) методов расширит эти сведения уже в недалеком будущем. К счастью, из-за квадратичной зависимости Q от $\Delta\epsilon$ можно вообще пренебречь первым членом в уравнении (73) при малых значениях $\Delta\epsilon \ll 0,05$, что соответствует наиболее распространенным в природе и лаборатории изоморфным смесям

$$Q \approx a(\Delta r)^2. \quad (74)$$

Раскроем теперь значение параметра a в явной форме: для кристалла типа $(M, L)_k X_l$ с расстоянием $(M, L) - X = R$

$$Q = cz_M z_X m \nu \left(\frac{\Delta r}{R} \right)^2 = cz_M z_X \frac{m \nu}{R^2} (\Delta r)^2, \quad (75)$$

где $m = k + l$, ν — координационное число; c — эмпирический параметр, c составляет 33 ккал для галогенидов, 25 — для оксидов и кислородных соединений, 15 — для халькогенидов (за исключением дисульфидов типа пирита, для которых $c = 40$ ккал).

Расчеты по уравнениям (72) и (75) хорошо согласуются с экспериментальными измерениями энтальпий смешения не только в случае смешанных кристаллов щелочных галогенидов (табл. 48).

Для твердых растворов более сложных, чем бинарные $(M, L)_k X_l$, составов нужно использовать так называемое псевдо-

Таблица 48

Экспериментальные и теоретические значения энтальпий смешения (кал/моль) для эквимольных составов ($x_1 = x_2 = 0,5$) некоторых твердых растворов

Твердый раствор	$\Delta H_{см}$, теор	$\Delta H_{см}$, эксп
CsCl — CsBr	218	263
TlCl — TlBr	175	198
NaCl — KCl	1050	1090
KCl — RbCl	195	194
SrO — BaO	2000	2240 (± 300)
CaO — SrO	1400	1570 (± 300)
PbSe — PbTe	490	240 (± 100)
InAs — InSb	3500	1600 (± 1000)
BaSO ₄ — PbSO ₄	390	400 (± 50)
SrTiO ₃ — BaTiO ₃	500	570 (± 80)

бинарное приближение, в котором, например, комплексный ион SO_4^{2-} (в изоморфной смеси барита $BaSO_4$ и англезита $PbSO_4$) или TiO_3^{2-} (в смеси перовскитов $SrTiO_3$ — $BaTiO_3$) считается за одну частицу, радиус которой находят из предположения о ее псевдосферической форме.

Важно отметить, что параметр взаимодействия Q становится зависимым от состава смеси, так как в этом уравнении участвует среднее межатомное расстояние, которое, по правилу Вегарда, является функцией состава. Поэтому и размерный параметр $\left(\frac{\Delta r}{R} \right)^2$ в уравнении (75) изменяется с составом, и если $R_1 < R_2$, то он принимает наибольшее значение при $R \rightarrow R_1 (x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0)$ и наименьшее при $R \rightarrow R_2 (x_2 \rightarrow 1; x_1 \rightarrow 0)$. Асимметрия этого размерного параметра зависит от относительной величины Δr и может быть в качестве критерия охарактеризована отношением $\Delta r/R_1$. Тогда для каждой системы можно определить «абсолютную» максимальную температуру распада T_m по уравнению

$$T_M = \frac{c}{4} z_M z_{Xm} v \left(\frac{\Delta r}{R_1} \right)^2. \quad (76)$$

Ясно, что возможные для рассматриваемой системы значения температуры, при которых твердый раствор начнет распадаться на две фазы, будут всегда меньше T_M , и поэтому можно использовать ее как некоторую точку отсчета.

В рассматриваемом случае необходимо отказаться от приближения обычных регулярных растворов и перейти от симметричной кривой распада Беккера к более точному решению. Такое асимметричное решение представлено на номограммах рисунков 113 и 114, где x_1 — мольная доля компонента с меньшим межатом-

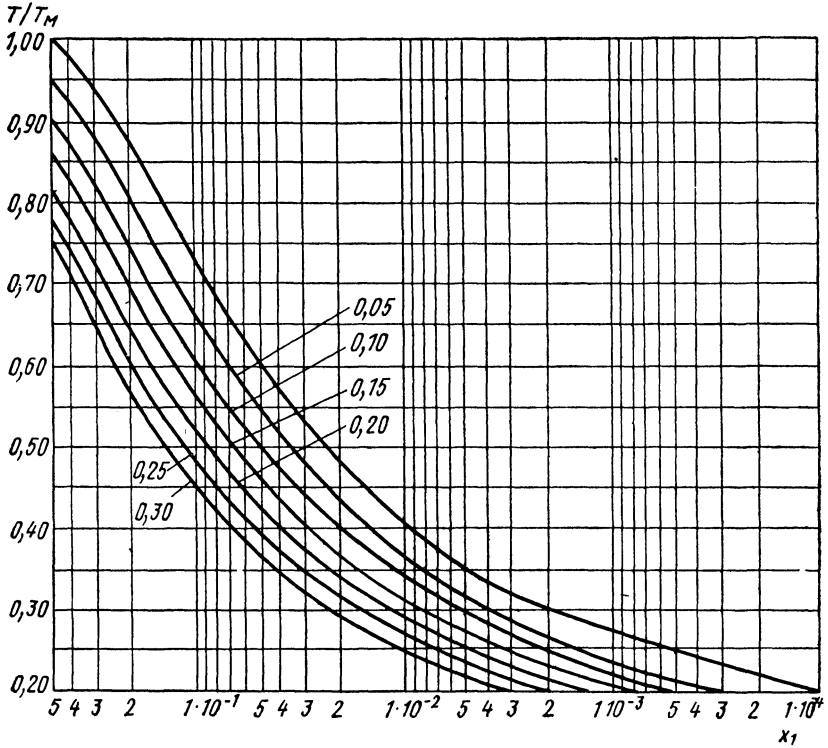


Рис. 113. Номограмма для определения пределов растворимости x_1 компонента с меньшими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$ (цифры у кривых). Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

ным расстоянием R_1 в компоненте с большим межатомным расстоянием R_2 ; x_2 — мольная доля компонента с большим расстоянием R_2 в компоненте с меньшим R_1 .

Номограммы на рис. 113 и 114, построенные в логарифмическом масштабе по оси концентраций, облегчают задачу интерполяции для отыскания промежуточных значений температуры и

концентраций. Использование приведенных номограмм достаточно просто: сначала рассчитывается T_m по уравнению (76), затем нужно найти отношение к ней интересующей нас температуры — T/T_m и из графиков рис. 113 и 114 отыскать соответствующие данной температуре T пределы изоморфной смесимости x_1 и x_2 . Этот более сложный вариант общей теории может быть назван

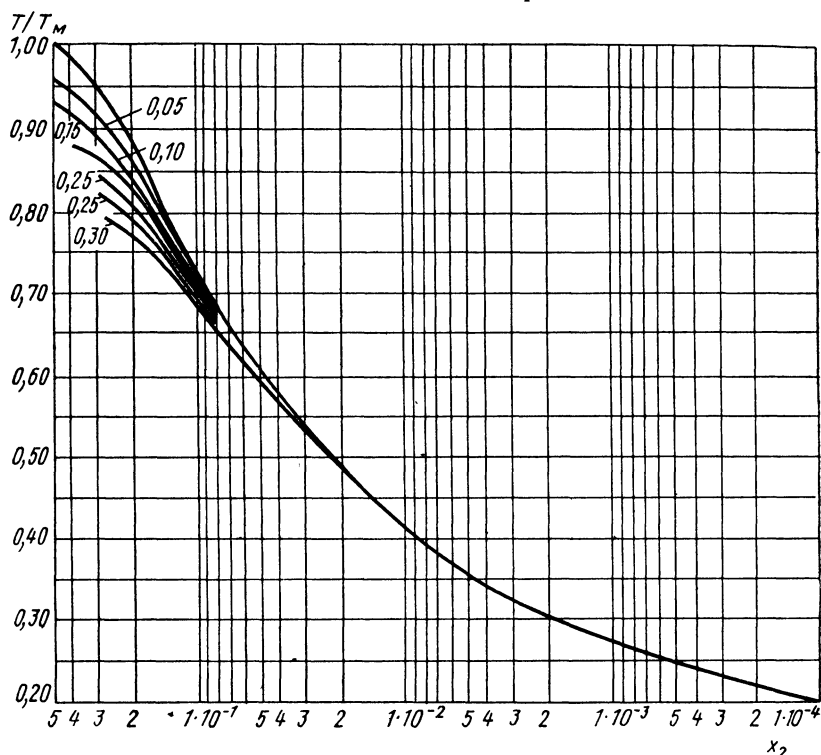


Рис. 114. Номограмма для определения пределов растворимости x_2 компонента с большими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$. Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

приближением асимметричных регулярных твердых растворов. Действительно, легко видеть, что растворимость компонента с меньшим атомным размером (межатомным расстоянием R_1 , радиусом r_1) в компоненте с большим атомным размером при каждой температуре всегда больше, чем наоборот, причем это различие тем больше, чем больше отношение $\Delta R/R_1$.

Рассмотрим здесь несколько примеров оценки пределов изоморфизма в зависимости от T на основе развитой выше теории. На рис. 115 сравниваются теоретические и экспериментальные пределы изоморфизма при T от 500 до 900° С в системе магнезит $MgCO_3$ — кальцит $CaCO_3$. Эти соединения рассматриваются как бинарные, и в качестве исходных межатомных расстояний приняты суммы расстояний $Me-O$ и $C-O$ (1,285 Å): $R(Mg-CO_3) =$

$=3,386$ и $R(\text{Ca}-\text{CO}_3)=3,644$ А. Тогда $\frac{\Delta R}{R_1} = \frac{\Delta r}{R_1} = 0,076$, из формулы (76) получаем $T_m=1730$ К ($c=26$ ккал, $\nu=6$), а температуры 500; 600; 700; 800 и 900° С дают ряд значений $T/T_m=0,45$;

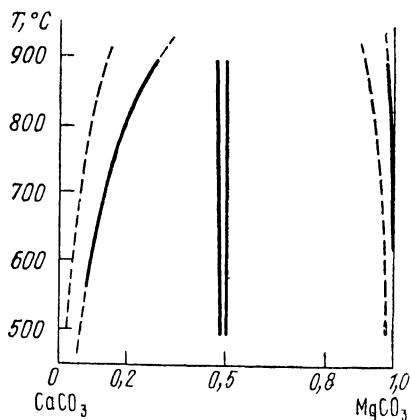


Рис. 115. Экспериментальные и теоретические (пунктир) пределы изоморфных замещений в системе кальцит — магнезит

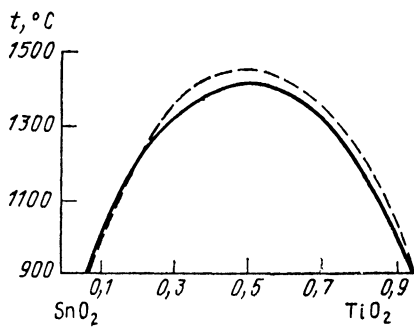


Рис. 116. Экспериментальные и теоретические кривые распада в системе рутил — касситерит

0,50; 0,56; 0,62; 0,68; для этих значений T/T_m интерполяцией между кривыми, соответствующими $\Delta R/R_1=0,05$ и 0,10, находим на рис. 113 и 114 пределы изоморфизма x_1 и x_2 . Согласие с опытными данными (см. рис. 115) можно рассматривать как удовлет-

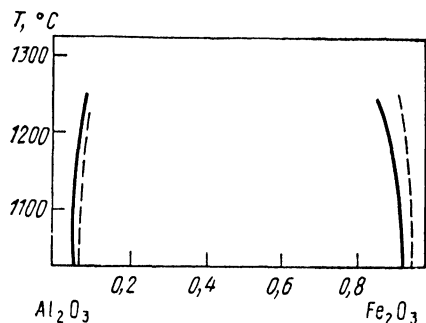


Рис. 117. Экспериментальные и теоретические пределы изоморфных замещений в системе корунд — гематит

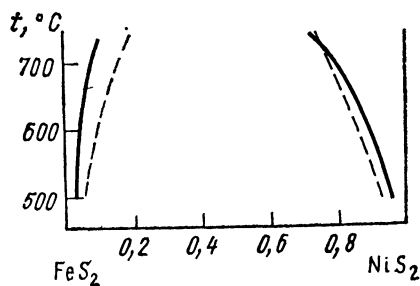


Рис. 118. Экспериментальные и теоретические пределы смесимости в системе пирит — ваэсит

ворительное, так как в этой системе положение усложняется образованием соединения доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ и твердых растворов на его основе (т. е. вероятным упорядочением атомов Mg и Ca в структуре твердых растворов и, следовательно, неполной применимостью приближения регулярных растворов).

На рис. 116—118 в качестве других примеров приведены результаты расчетов областей несмесимости на диаграммах состояния систем рутил TiO_2 — касситерит SnO_2 , корунд Al_2O_3 — гематит Fe_2O_3 , пирит FeS_2 — вазсит NiS_2 . Хорошее согласие теории с экспериментом является подтверждением справедливости основных предпосылок кристаллохимической модели изоморфной смесимости, положенных в основу энергетической теории.

Значительные успехи были достигнуты советской школой кристаллохимиков-органиков под руководством А. И. Китайгородского в энергетическом анализе образования и стабильности органических твердых растворов (1960—1975). Расчеты энергий взаимодействия между молекулами проводились с использованием атом-атомных потенциалов вида $U = -AR^{-6} + B \exp(-aR)$ с параметрами A , B и a , подобранными на основе опыта для невалентных взаимодействий $\text{H} \dots \text{H}$, $\text{C} \dots \text{H}$, $\text{C} \dots \text{C}$, $\text{Bг} \dots \text{H}$, $\text{Bг} \dots \text{C}$ и т. п.

На основе таких расчетов и данных опыта было установлено, что в молекулярных органических кристаллах, где структурные единицы (молекулы) обладают собственной симметрией, обычно различной для компонентов смеси, условия смесимости усложняются по сравнению с неорганическими кристаллами. Основное правило взаимной растворимости для органических кристаллов: растворимость молекулы A в кристалле B имеет место в том случае, если коэффициент геометрического подобия молекул больше 0,8 и если при замещении молекулы B молекулой A не происходит существенного нарушения упаковки молекул. Коэффициент подобия оценивается так: нужно оптимальным образом совместить молекулы, оконтуренные межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) радиусами; затем вычислить объемы молекул, которые перекрываются (g) и которые не перекрываются (Γ). Если коэффициент подобия $\gamma = 1 - \Gamma/g$ отличается от 1 более чем на 20%, то взаимная растворимость маловероятна. Очевидно, это основное правило Китайгородского является аналогом правила 15%-ного различия радиусов Гольдшмидта (для ионных кристаллов) и Юм-Розери (для металлов и интерметаллов).

Таким образом, близость формы молекул является необходимым условием растворимости, но оно не единственное. Первое дополнительное правило требует, чтобы при вхождении в кристалл «гостевой» молекулы не разрывались межмолекулярные водородные связи, что потребует слишком большой затраты энергии и наложит запрет на образование смешанного кристалла. Интересно отметить, что обратная ситуация вполне допустима. Второе дополнительное условие относится к запрету на замещение молекул, обладающих дипольным моментом, на молекулы без дипольного момента. Если молекулы с дипольным моментом ориентированы в кристалле, то существует сильное диполь-дипольное взаимодействие, которое нарушается при появлении примесной молекулы без дипольного момента.

Меньше всего продвинулось кристаллохимическое направление

в изучении энергетических свойств металлических сплавов. Наиболее крупные успехи в последнее время здесь получены методом псевдопотенциала, рассмотрение которого выходит за рамки этой книги.

7. ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С СОВРЕМЕННОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

Оба основных условия изоморфизма — близость размеров составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характеров химической связи) — выражены в энергетическом уравнении (73). Действительно, чем больше Δr , или $\Delta \epsilon$, или оба этих различия вместе, тем больше величина Q , а значит, выше $T_{кр}$ и тем меньше возможность широких или заметных пределов изоморфных замещений.

Таким образом, можно считать, что главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов. Структурная деформация происходит из-за различия размеров (Δr), а электронная — из-за различия ($\Delta \epsilon$) в строении электронных оболочек замещающих друг друга атомов и возникающего вследствие этого «возмущения».

Кроме классического часто используемого примера пары Na—Cu, который уже приводился выше, рассмотрим еще несколько примеров определяющего влияния электронной деформации. Именно различием электронного строения атомов и разным характером образуемых ими химических связей нужно объяснить отсутствие или чрезвычайную ограниченность изоморфизма таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности пар, как K^+ и Ag^+ ($\Delta r=18\%$, $\Delta \chi=1,1$), Ca^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r=5\%$, $\Delta \chi=0,6$), Ca^{2+} и Hg^{2+} ($\Delta r=8\%$, $\Delta \chi=0,9$), Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta r=12\%$, $\Delta \chi=0,4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений Na^+ и K^+ ($\Delta r=36\%$, $\Delta \chi=0,1$), K^+ и Rb^+ ($\Delta r=12\%$, $\Delta \chi=0,0$), Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r=16\%$, $\Delta \chi=0,1$), Sr^{2+} и Ba^{2+} ($\Delta r=15\%$, $\Delta \chi=0,1$), Zn^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r=19\%$, $\Delta \chi=0,1$), с той же или большей разностью в размерах Δr , но с меньшей разностью $\Delta \chi$.

Еще один энергетический эффект появится, если смешиваются твердые вещества, обладающие разными кристаллическими структурами, т. е. в случае изодиморфизма. Этот эффект очень близко связан с энергией полиморфного превращения. Действительно, если, например, основной кристалл имеет структуру типа ZnS с $KЧ=4$, а примесь вне твердого раствора кристаллизуется в структуре $NaCl$ или $NiAs$ с $KЧ=6$, то процесс растворения можно представить в виде нескольких последовательных этапов: сначала нужно перевести кристалл примесного компонента в струк-

туру типа ZnS, т. е. мысленно «заставить» его совершить полиморфный переход, затратив на это некоторую энергию, а лишь затем позволить ему заместить основной компонент в кристалле типа ZnS, на что потребуется поглощение энергии, связанной с геометрическим и электронным видами деформации смешанного кристалла. Если найти такую группу изоморфных замещений, где оба последних эффекта были бы минимальными, то можно было бы проследить в наиболее «чистом» виде роль эффекта перестройки структуры. Подобный ряд замещений дают такие двухвалентные примесные элементы в сфалерите ZnS, как Mn, Fe^{II}, Co, Ni, сульфиды которых имеют структуру либо типа NaCl (алабандин MnS), либо типа NiAs (пирротин FeS и джайпурит CoS), либо миллерита NiS с КЧ=5. Во всех случаях для вхождения в сфалерит необходимо структурное превращение «гостевого» компонента с уменьшением КЧ («принудительный» полиморфизм).

В табл. 49 показано, как энергия полиморфного превращения с изменением КЧ от 6 до 4 сульфида двухвалентного металла влияет на пределы его изоморфного вхождения в сфалерит. Мож-

Таблица 49

Энергия предпочтения октаэдрической координации в сульфидах и растворимость Me в сфалерите

Me ^{II}	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
ΔE , ккал	-1,2	-3,0	-4,9	(-10)	+10
r (VI), Å	0,82	0,77	0,73	0,70	0,74
r (IV), Å	0,69	0,63	0,60	0,56	0,60
Предел растворимости MeS в сфалерите при повышенной T , мол. %	43 (600°C)	40 (900°C)	33 (850°C)	неск. % (?)	—

но видеть, что предел растворимости действительно определяется в таком типе изоморфизма энергией изменения КЧ (энергией предпочтения октаэдрической координации ΔE , гл. IV разд. 3): самые широкие пределы обнаруживает Mn^{II} с минимальной энергией предпочтения октаэдрической координации, несмотря на самую большую разность ионных радиусов Mn²⁺ и Zn²⁺ (как октаэдрических, так и тетраэдрических).

Теперь мы столкнулись уже с достаточным кругом примеров, когда 15%-ный критерий различия радиусов Гольдшмидта оказывался недействительным. И вообще следует иметь в виду, что этот критерий не только не является достаточным, но подчас даже не является и необходимым. Это связано с тем, что согласно ему различие размеров рассматривается как собственное внутреннее свойство данной пары элементов и полностью игнорируется влияние химического (кристаллического) окружения. Если воспринимать правило «15%» слишком буквально, то нужно было бы

ожидать одной и той же способности к взаимным замещениям данной пары элементов А и В, в какой бы системе это ни происходило. Однако уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма¹. Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В. М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе $MgO-CaO$ взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO — только 3,1 мол. % при 2900 К. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600°С становится совершенно незначительной. Однако Д. П. Григорьев заметил (1946), что в системе форстерит Mg_2SiO_4 — монтичеллит $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол. % форстерита), а кальциевый фторамфибол $Ca_7[Si_4O_{11}]_2F_2$ и тремолит $Mg_5Ca_2[Si_4O_{11}]_2F_2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов уже при 1300—1400°С.

Несколько позже В. С. Соболев (1949) еще раз отметил, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью. Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма $Al-Fe^{III}$ в окислах $Al_2O_3-Fe_2O_3$ и непрерывного — в кальциевых гранатах $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. Г. Б. Бокий в 1954 г. указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе $LiMnPO_4-NaMnPO_4$ по сравнению с $LiCl-NaCl$, поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояний существенно больше из-за меньшего эффективного размера Cl^- по сравнению с $MnPO_4^-$.

Энергетическая теория дает естественное объяснение этим наблюдениям. Вернемся к размерному параметру этой теории $\Delta R/R$. Легко видеть, что величина $\Delta R/R = \frac{\Delta r}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r}$ зависит не только от разности (и суммы) радиусов замещающих друг друга атомов r_1 и r_2 , но и от размера общей структурной единицы r . Действительно, чем больше r , тем меньше $\Delta R/R$ для данной пары элементов и тем шире должны быть пределы изоморфных замещений при одной и той же T .

Экспериментальные данные (табл. 50) полностью подтверждают ожидаемое увеличение пределов взаимных замещений с ростом радиуса общего аниона в бинарных системах $NaF-KF$, $NaCl-KCl$, $NaBr-KBr$, $NaI-KI$. Для фторидной системы можно дать только грубо оценочное экспериментальное значение $T_{кр}$ (приведено в скобках), поскольку эта система эвтектическая с узкими областями изоморфной смесимости. Все остальные сис-

¹ Еще в 1904 г П. Грот знал, что при изоморфном замещении изменение кристаллической структуры тем меньше, чем сложнее состав соединения, в котором происходит замещение.

темы дают непрерывные твердые растворы при высоких температурах, устойчивость которых в области более низких температур растет от хлоридов к йодидам.

Рассмотрим влияние размера общей структурной единицы на примере изоморфизма пары Са—Ва в некоторых системах из

Таблица 50

Сравнение экспериментальных и рассчитанных критических температур распада Na — К-твердых растворов

Системы	$\Delta R/R$	$T_{кр}$, эксп, °С	$T_{кр}$, выч, °С
NaF — KF	0,155	(1200)	1130
NaCl — KCl	0,116	500	530
NaBr — KBr	0,104	395	420
NaF — KI	0,092	240	285

солей кислородных кислот, большей частью встречающихся в природе в виде минералов. В табл. 51 приводятся размерные параметры, критические температуры распада $T_{кр}$ и экспериментальные пределы растворимости при 1000—1200°С. Разность радиусов ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} составляет 32%, больше верхнего предела, по Гольдшмидту. Однако твердые растворы отсутствуют

Таблица 51

Пределы изоморфных смесимостей Са и Ва в некоторых кислородных соединениях

Система I—II	Размерный параметр и КЧ	$T_{кр}$, К	Экспериментальные пределы взаимной растворимости второго компонента при 1000—1200°С, мол. %
СаО — ВаО	0,138; 6	4500	Отсутствуют
СаСО ₃ * — ВаСО ₃	0,097; 9	3600	0—15 и 80—100
Са ₅ (РО ₄) ₃ F — Ва ₅ (РО ₄) ₃ F	0,095; 7,9	3100	0—6 и 64—100
СаWO ₄ — ВаWO ₄	0,075; 8	2000	0—5 и 90—100
СаTiO ₃ — ВаTiO ₃	0,061; 12	2000	0—20 и 50—100
Са(NO ₃) ₂ — Ва(NO ₃) ₂	0,066; 12	1600	0—45 и 90—100
Са ₂ SiO ₄ — Ва ₂ SiO ₄	(0,05); 8	1200	0—54
СаAl ₂ Si ₂ O ₈ — ВаAl ₂ Si ₂ O ₈	0,053; 7	1200	0—10 и 70—100

* Арагонит.

только в системе СаО—ВаО с размерным параметром $\Delta R/R=0,14$. По мере увеличения размера общего для обоих компонентов аниона (например, $r(O^{2-})=1,36$ А, $r(CO_3^{2-})=2,4$ А) размерный параметр уменьшается (почти в 3 раза для силикатов по сравнению с оксидами), резко падает $T_{кр}$ и растут, следовательно, пределы изоморфизма. Предсказания энергетической теории находятся в полном качественном (и полуколичественном) согласии с данными опытов (см. табл. 51).

Итак, изоморфизм Mg—Ca и Ca—Ba становится широким и даже непрерывным благодаря влиянию усложнения состава (и структуры) на величину энергии смешения, несмотря на большую разницу радиусов ионов (порядка 30—40%). Однако изоморфизм пары Mg—Ba едва ли можно вообще предполагать, опираясь на критерий Гольдшмидта и правила Соболева: $\Delta r = 0,66 \text{ \AA}$, что составляет почти 90% от меньшего радиуса. Тем не менее экспериментально установлено, что при 1000°C в системе санборнит $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ — гиллеспит $\text{MgBaSi}_4\text{O}_{10}$ в первом растворяется до 10 мол. % второго компонента. На основе сказанного выше это легко объясняется большим эффективным размером общего для обоих соединений радикала $\text{Ba}(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{2-}$. Приведенные выше многочисленные примеры не оставляют сомнения в справедливости теоретического заключения, основанного на простом анализе величины размерного параметра: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать *правилом содействия (ассистирования)*.

Известное правило полярности Гольдшмидта—Ферсмана гласит: ион с меньшим радиусом или бóльшим зарядом входит как примесь в кристаллическую структуру легче, чем ион с бóльшим радиусом или меньшим зарядом. Твердые растворы обычно образуются с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{см}} > 0$), т. е. замещение в общем случае не увеличивает, а уменьшает энергию межатомных взаимодействий в кристалле. Однако затраты энергии действительно неодинаковы при замещении крупного атома мелким, а мелкого — крупным, высокозаряженного иона — менее заряженным и наоборот, так как энергия смешения Q зависит от состава смеси. Это очевидно из анализа концентрационной зависимости размерного параметра $\Delta R/R = \Delta R/(x_1 R_1 + x_2 R_2)$. При малом количестве компонента 2 ($x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0$), $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_1$, а при малом количестве компонента 1 ($x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1$) $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_2$. Если $R_2 > R_1$, то $\Delta R/R_1 > \Delta R/R_2$, и поскольку Q пропорциональна $(\Delta R/R)^2$, то затраты энергии при вхождении крупного атома 2 в структуру с более мелким хозяином 1 больше, чем при вхождении мелкого атома 1 в структуру с хозяином 2. Асимметрия Q тем больше, чем больше ΔR . Очень упрощает анализ полярности существование правила аддитивности для параметра взаимодействия

$$Q = x_1 Q_2 + x_2 Q_1, \quad (77)$$

где $Q_1 = a' (\Delta R/R_1)^2$; $Q_2 = a' (\Delta R/R_2)^2$. В результате асимметрии Q возникает асимметрия взаимной растворимости изоморфных компонентов: более мелкий компонент растворяется в более крупном до более высокого предела, чем в обратном случае. Расчеты пределов изоморфизма во многих системах в согласии с экспериментальными измерениями всегда приводят к полярности замещений указанного типа.

Существенно, что правило аддитивности (77) действует и для гетеровалентных изоморфных смесей, как было обнаружено непо-

средственными калориметрическими исследованиями твердых растворов LiCl—MgCl_2 . Разница заключается в том, что для гетеро-валентных смесей асимметрия еще больше, чем для изовалентных, так что энергия смешения может даже изменить свой знак в зависимости от состава. Так, для системы LiCl—MgCl_2 $Q_{\text{LiCl}} = +1,9$ ккал/моль, $Q_{\text{MgCl}_2} = -1,9$ ккал/моль. Это означает, что растворимость Mg^{2+} в LiCl выше, чем Li^+ в MgCl_2 , в полном соответствии с диаграммой состояния, а также с правилом полярности. Заметим также, что величина Q непосредственно связана с коэффициентом распределения K_D изоморфной примеси в процессе кристаллизации из расплава или раствора. Поэтому асимметрия Q включает в себе принципиальное объяснение явлениям «захвата» ($K_D > 1$) и «допуска» ($K_D < 1$) в терминологии Гольдшмидта.

Напомним теперь явную форму для множителя a' в уравнении (75)

$$a' = cmvz_M z_X, \quad (78)$$

где m — число атомов в соединении M_mX_n ; v — координационное число; z_M, z_X — формальные ионные заряды (валентности); c — эмпирический параметр, пропорциональный квазиупругой константе V/β (V — объем моля, β — сжимаемость). Из уравнения (78) следует, что при увеличении валентностей атомов, т. е. произведения $z_M z_X$, увеличивается a' , а значит, Q и $T_{\text{кр}}$. Поэтому при увеличении валентностей пределы замещений заметно сужаются, что впервые подметил А. С. Поваренных на эмпирическом материале. Рассмотрим для подтверждения несколько систем. Так, если в системе CaO—SrO ($mz_M z_X = 8$, $\Delta R/R = 0,07$) непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре 1000°C и ниже, то в системе $\text{SnO}_2\text{—TiO}_2$ ($mz_M z_X = 24$, $\Delta R/R = 0,05$) ниже 1350°C уже происходит распад, Al_2O_3 и Fe_2O_3 ($mz_M z_X = 30$, $\Delta R/R = 0,04$) при 1300°C растворяют только около 10 вес. % другого компонента, а MoO_3 и WO_3 ($mz_M z_X = 48$, $\Delta R/R = 0,01$) дают очень узкие области твердых растворов, по 3 мол. % с обеих сторон при 750°C . Добавим к этому, что четырехвалентные Mo и W в системе $\text{MoO}_2\text{—WO}_2$ образуют при той же температуре непрерывные твердые растворы. Все эти примеры указывают на ведущую роль фактора валентности, подавляющего в указанных парах эффект значительного уменьшения размерного параметра.

Параметр c зависит от характера химической связи таким образом, что для наиболее ионных соединений он составляет 30—35 ккал, а для наиболее ковалентных 5—10 ккал. Это означает, что теплота смешения существенно ковалентных твердых растворов значительно меньше, чем существенно ионных, при прочих равных условиях, и, следовательно, пределы замещений при одной и той же T шире. Так, в системе MgO—CaO заметная смешимость обнаружена только при очень высоких температурах (выше 2000°C), а в системе MgS—CaS она достигает нескольких десятков процентов с обеих сторон уже при 1000°C . К тому же координационное число в халькогенидах обычно меньше, чем

в оксидах и кислородных соединениях. Поэтому в природных условиях многие сульфиды (сфалерит, галенит, халькопирит, блеклые руды и т. д.) отличаются большим количеством разнообразных примесей, несмотря на относительно низкие температуры образования, и для них очень характерны структуры распада твердых растворов.

Если уменьшение изоморфной смесимости с понижением температуры, являющееся основой для объяснения ферсмановской «автолизии» («самоочистки» минералов в ходе посткристаллизационной термической истории), хорошо описывается энергетической теорией, то вопрос о влиянии давления на изоморфизм разработан гораздо слабее. Однако в последнее время эта проблема привлекает к себе пристальное внимание в связи с усилением интереса к глубинным процессам в мантии Земли и синтезом новых материалов с помощью техники высоких давлений.

Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм. В соответствии с принципом Лешателье рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. На рис. 119 показаны увеличение поля стабильности твердого раствора форстерита Mg_2SiO_4 (структура оливина) в Mg_2GeO_4 (структура шпинели) и уменьшение устойчивости

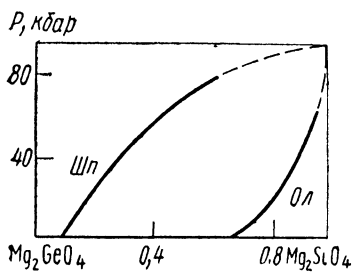


Рис. 119. Изотермический разрез (542°С) системы $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$

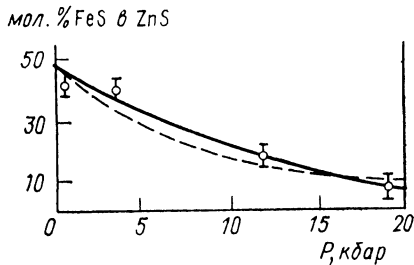


Рис. 120. Зависимость предельной концентрации FeS в ZnS от давления при 500°С. Теоретическая кривая — штриховая линия

твердого раствора на основе Mg_2SiO_4 при увеличении P . Это становится понятным, если вспомнить, что структура шпинели на 9% более плотная, за счет увеличения КЧ во второй координационной сфере.

Если КЧ компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими КЧ за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими КЧ. Так, предел растворимости виллемита Zn_2SiO_4 (структура фенакита, КЧ (Zn)=4) в более плотном ортосиликате кобальта Co_2SiO_4 (структура оливина, КЧ (Co)=6) увеличивается при

30 кбар почти в 3 раза по сравнению с растворимостью при 1 атм, а растворимость Co_2SiO_4 в Zn_2SiO_4 , связанная с уменьшением КЧ, падает почти в 5 раз. Подобный пример дает система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$. При обычных давлениях и $T=500^\circ\text{C}$ растворимость GeO_2 (тип рутила, КЧ (Ge)=6) в гораздо менее плотной структуре кварца (КЧ (Si)=4) составляет 26 мол.%, а при повышении P до 70 кбар она падает до 13%. На рис. 120 видно, что увеличение P до 20 кбар уменьшает в 5 раз растворимость FeS в ZnS , потому что она сопровождается уменьшением КЧ (Fe) от 6 к 4 (уменьшением плотности упаковки).

Таким образом, изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее КЧ повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее КЧ уменьшается.

Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. Для анализа влияния давления на собственно изоморфизм, на первый взгляд, достаточно рассмотреть знак отклонения от правила Ретгерса: ($\Delta V_{\text{см}} = V(x) - x_1 V_1 - x_2 V_2$).

В соответствии с принципом Лешателье отрицательные отклонения от этого правила (объем изоморфной смеси меньше объема механической смеси чистых компонентов того же состава $\Delta V_{\text{см}} < 0$) должны увеличивать стабильность и пределы смесимости при высоких P , а положительные (объем изоморфной смеси больше объема механической смеси $\Delta V_{\text{см}} > 0$) — уменьшать их: работа против внешнего давления $P\Delta V_{\text{см}}$ принимает в первом случае отрицательные значения, а во втором — положительные.

Этот эффект действительно имеет место, но роль его ограничивается, по-видимому, сравнительно небольшими давлениями. При повышении давления и сжатии кристаллической решетки условия смещения компонентов изменяются. Дело в том, что параметр c в уравнении (78) пропорционален отношению мольного объема V и сжимаемости β : $c \sim V/\beta$. Следовательно, параметр взаимодействия $Q \sim V/\beta$ должен весьма существенно зависеть от давления. Точнее, он должен увеличиваться с ростом давления, так как сжимаемость уменьшается при увеличении P быстрее, чем объем V , ибо не существует бесконечно сжимаемых твердых тел. Опыт показывает, что при давлении до 500 кбар V/β увеличивается в 3—10 раз для разных кристаллов. Отсюда следует, что Q увеличивается с P и поэтому пределы замещений должны сужаться ($T_{\text{кр}}$ повышается). На самом деле ситуация несколько сложнее и давление изменяет также величину размерного параметра ($\Delta r/R$). Поправка на этот эффект (Киркинский, Фурсенко, 1980) не изменила, однако, основного вывода первоначального варианта теории влияния давления на изоморфизм (Урусов, 1977).

Большинство экспериментальных данных, имеющих в настоящее время, подтверждает вывод об уменьшении смесимости с ростом давления. Так, в 1950 г. Боуэн и Таттл экспериментально нашли, что сольвус в системе альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — ортоклаз KAlSi_3O_8 повышается на $6^\circ/\text{кбар}$ в гидротермальных условиях. В 1972 г. этот вывод был подтвержден и усилен в работе Г. Сека,

некоторые результаты которой показаны на рис. 121. Можно видеть, что критические температуры сольвуса поднимаются почти на 150° при увеличении давления от 1 до 10 кбар.

Экспериментально изучена смесимость форстерита Mg_2SiO_4 и монтичеллита $CaMgSiO_4$ при 2, 5 и 10 кбар. На рис. 122 сопоставлены границы твердых растворов в этой системе при 2 и 10 кбар. Можно видеть, что взаимная растворимость для 10 кбар на несколько мольных процентов меньше при $T > 1100^\circ C$. Легко найти из этих данных, что при 2 кбар взаимная смесимость ком-

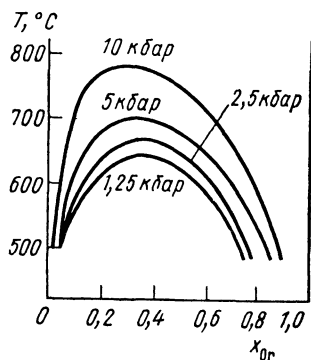


Рис. 121. Смещение сольвуса под давлением в системе альбит — ортоклаз (Or)

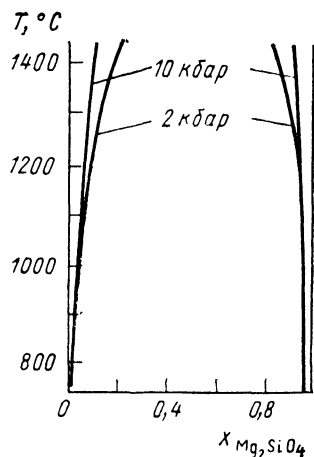


Рис. 122. Границы твердых растворов в системе $Mg_2SiO_4-CaMgSiO_4$ при $P=2$ и $P=10$ кбар

понентов соответствует $T_{кр} \approx 2100 K$, а при 10 кбар $T_{кр} \approx 2300 K$, таким образом, значение Q увеличивается почти на 10%.

Наиболее точные и подробные данные о влиянии давления на растворимость в твердом состоянии существуют для системы $NaCl-KCl$. На рис. 123 показано положение купола распада при различных давлениях, а на рис. 124 отражено изменение пределов взаимной смесимости при $550^\circ C$ в зависимости от давления. Из рис. 123 можно видеть, что критическая температура распада твердых растворов галит — сильвин возрастает почти на 200° при увеличении давления от 1 атм до 20 кбар.

Таким образом, давление оказывает на изоморфную смесимость противоположное температуре влияние, т. е. ограничивает ее и приводит к распаду смесей. Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатома отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру. Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое

можно назвать правилом *депрессии (подавления)* изоморфизма (не изодиморфизма!) с ростом P .

Подобные рассуждения остаются справедливыми только до тех пор, пока не принимаются во внимание возможные кристаллографически правильные (когерентные) сращения фаз распада. Недавние экспериментальные исследования поведения под давлением твердых растворов рутил TiO_2 — касситерит SnO_2 (Урусов, Кузнецов, 1986) привели к противоречию с только что ска-

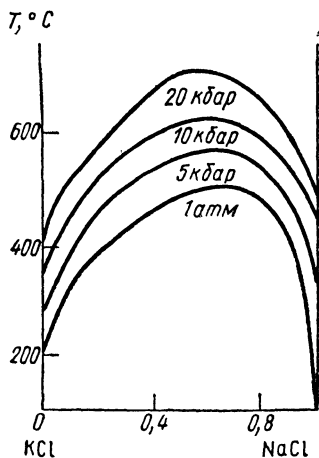


Рис. 123. Положение сольвуса в системе NaCl — KCl при различных давлениях

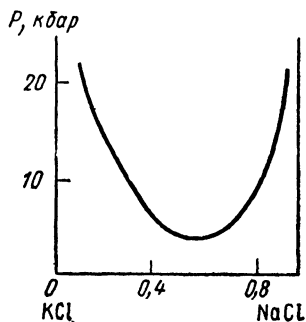


Рис. 124. Пределы смешимости NaCl и KCl при 550°C в зависимости от давления

занным: повышение давления препятствует когерентному распаду. Этот «парадокс» объясняется вкладом упругого сопряжения фаз по тем кристаллографическим направлениям, по которым они более всего сходны. В целом проблема влияния давления на изоморфизм оказывается более сложной, чем казалось еще несколько лет назад, и требует дальнейшего анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 219—235.
 Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости. — М., 1977. — 220 с.
 Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М., 1973. — 278 с.
 Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. — М., 1983. — 277 с.

[об основном законе кристаллохимии]

Кристаллохимия, возраст которой приближается к столетию, — все еще молодая наука. Она продолжает бурно развиваться, испытывая сильное влияние со стороны квантовой химии и физики твердого тела, но не сливаясь с ними. В свою очередь, кристаллохимия активно перерабатывает и затем вносит современные представления о строении вещества в сопредельные области знания — минералогию, геохимию, материаловедение и др.

Эволюция понятий кристаллохимии до некоторой степени напоминает историю развития ее предшественницы — химической кристаллографии. В течение всего прошлого века химическая кристаллография развивалась по пути отказа от точного следования *закону Р. Ж. Гаюи*: каждому химическому соединению должна соответствовать своя кристаллическая форма. Такие обобщения, как изоморфизм и полиморфизм, привели к современной формулировке этого закона, согласно которой вещество (или группа родственных веществ) имеет определенное кристаллическое строение только в некотором интервале температуры, давления, состава.

Подобным образом кристаллохимия развивается путем отрицания первоначальной формы *основного закона кристаллохимии В. М. Гольдшмидта* (1926): строение кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Этот закон резюмирует эмпирические знания, накопленные структурной кристаллохимией за первое десятилетие. Позже появились попытки (Поваренных, 1964; и др.) модернизировать эту формулировку заменой размеров структурных единиц на межатомные расстояния, а поляризационных свойств атомов — на строение их валентных электронных оболочек и степень ионности связи. Основной закон кристаллохимии в таком варианте отражал понимание ограниченной структурной роли отношения радиусов ионов и подчеркивал существенное значение характера химической связи.

Вместе с тем давно было замечено, что такое важное свойство кристалла, как энергия сцепления атомов, непосредственно связано с атомной конфигурацией (структурой). Эту связь А. Ф. Капустинский выразил в форме так называемого *второго принципа кристаллохимии* (1934): энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов.

Однако в этом принципе еще не проводится последовательно та мысль, что сама атомная структура кристалла определяется

энергией межатомного взаимодействия. А именно из множества способов распределения атомов в пространстве, подчиняющихся одной из 230 пространственных групп симметрии, кристалл данного вещества «выбирает» то, которое отвечает минимуму энергии взаимодействия при данных условиях (температуре, давлении и т. п.). Сейчас можно уверенно объединить принципы Гольдшмидта и Капустинского в один *основной закон кристаллохимии*, имеющий следующую форму: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов (их групп, молекул), зависящей от числа структурных единиц, их размеров и электронного строения их валентных оболочек. Такое понимание основного закона кристаллохимии сближает ее с соседними областями науки (физикой и химией твердого тела, физической химией, геохимией и др.), поскольку все они объединяются в цельное знание о строении и свойствах вещества общими законами термодинамики.

Еще в 1934 г. А. Е. Ферсман писал: «... совершенно ясно, что построение (кристаллохимии. — В. У.), в самой широкой постановке, должно дать возможность теоретически, из данного количества определенных атомов, при данной термодинамической обстановке (особенно температуре, давлении) предсказывать не только ту решетку, которая должна получиться, но и все свойства этой решетки, т. е. свойства полученного химического соединения или минерала. Но это цель, до которой пока еще очень далеко». Действительно, в последние десять—двадцать лет кристаллохимия подошла вплотную к задаче теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств неорганического кристалла исходя из поиска минимума энергии взаимодействия атомов. Несколько раньше эта задача была принципиально решена для молекулярных органических кристаллов. Эти приемы используют гибкие и удобные формы потенциалов межатомного взаимодействия, разработанные кристаллохимией, и основаны на возможностях, которые предоставляет современная вычислительная техника. Нет сомнения, что уже в ближайшем будущем учебники теоретической кристаллохимии должны будут включать эту новую главу, которая сейчас еще находится в периоде становления. В таком подходе, который намного расширит прогностические возможности нашей науки и ее практические приложения, видится ближайшая перспектива развития кристаллохимии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Очерк истории кристаллохимии	5
1. Истоки основных идей (XVI—XVIII в.)	5
2. Химическая кристаллография (XIX в.)	7
3. Кристаллохимия в XX в.	16
4. Кристаллохимия среди других наук о веществе. Задачи современной кристаллохимии	23
Глава II. Свойства атомов	26
1. Форма и протяженность электронных оболочек	26
2. Электронные конфигурации элементов. Периодическая система элементов Менделеева	29
3. Орбитальные радиусы атомов и ионов	34
4. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	38
5. Валентное состояние атома	42
6. Орбитальные электроотрицательности	45
7. Поляризуемость атомов и ионов	47
8. Кислотно-основные свойства атомов и ионов	49
Глава III. Силы и энергия сцепления атомов в кристалле	52
1. Ионная модель и энергия решетки).	52
2. Ковалентная связь. Теория направленных валентностей	56
3. Донорно-акцепторная связь	62
4. Связи, промежуточные между ионными и ковалентными. Степень ионности связи	64
5. Металлическая связь. Зонная энергетическая структура кристалла	70
6. Переход от металлической к ковалентной связи	74
7. Остаточная (ван-дер-ваальсова) связь	76
А. Дисперсионные силы	76
Б. Диполь-дипольные взаимодействия: ориентационные и индукционные силы	81
8. Анионная поляризация. Ион-дипольные взаимодействия	84
9. Водородная связь	87
10. Общий взгляд на природу химической связи в кристаллах	89
Глава IV. Атом в кристалле	92
1. Эффективные радиусы атомов и ионов	92
А. Атомные радиусы	92
Б. Ионные радиусы	95
В. Соотношение между атомными и ионными радиусами	104
Г. Ван-дер-ваальсовы радиусы	105
2. Сжатие аниона и расширение катиона электростатическим потенциалом. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	106
3. Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов	112
4. Эффективные заряды атомов в кристалле	119
5. Потенциальная энергия атома в кристалле	128
6. Поляризуемость иона (атома) в кристалле	133

Глава V. Способы описания и изображения атомного строения кристалла	138
1. Пространственная решетка. 14 типов ячеек Бравэ	138
2. Пространственные группы симметрии Е. С. Федорова	142
3. Плотнейшие шаровые упаковки	146
4. Координационный полиэдр и координационное число	151
5. Структурные единицы кристалла. Мотив структуры	156
6. Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга — Белова)	158
7. Структурный тип. Изоструктурность, антиизоструктурность, изотипность, гомеотипность. Структурный класс	163
8. Кристаллохимические формулы	165
9. Метод плоских атомных сеток (структурных мозаик)	167
10. Параллелоэдры Федорова. Области Дирихле—Вороного. Сфеоиды	171
Глава VI. Морфотропия и структурная гомология	176
1. Основные категории теоретической кристаллохимии и соотношения между ними	176
2. Из истории изучения морфотропии	177
3. Критерии устойчивости структурного типа	
А. Правила Магнуса — Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)	178
Б. Правила Юма-Розери, Гримма — Зоммерфельда, Пирсона и др. (ковалентные кристаллы)	183
В. Правила «электронной концентрации» для интерметаллических соединений	190
4. Локальный баланс валентностей (второе правило Полинга)	191
5. Фактор толерантности и модельные структуры Гольдшмидта	195
6. Обобщение понятия морфотропии на примере кристаллохимии силикатов	199
7. Структурная гомология	201
8. Производные и вырожденные структуры	203
Глава VII. Полиморфизм и политипизм	208
1. Определения	208
2. Исторические сведения	208
3. Классификационная проблема	210
4. Фазовые переходы и полиморфизм	218
5. Изменение симметрии при изменении температуры и давления. Координационные правила полиморфизма	220
6. Связь термодинамических свойств со структурами полиморфных модификаций	226
7. Политипизм	232
Глава VIII. Изоморфизм	237
1. Определения	237
2. Краткие исторические сведения	237
3. Классификация изоморфизма	241
4. Эмпирические правила изоморфизма	244
5. Основные физико-химические и термодинамические принципы теории изоморфизма	249
6. Основы количественной энергетической теории изоморфизма	253
7. Правила изоморфизма с современной точки зрения	262
Заключение (об основном законе кристаллохимии)	272