Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Т.В. Богдан

ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ И КЛАДКИ

Учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия»

Москва 2015

Принцип заполнения пространства шарами разного размера оказался плодотворным в описании строения веществ, состоящих из структурных единиц шарообразной формы (атомов, ионов, молекул), связанных между собой ненаправленными связями (металлической, ионной или ван-дерваальсовой).

Цель данного пособия – ознакомить студентов с концепцией шаровых упаковок и кладок в применении к описанию структур кристаллических веществ с металлической и ионной связями.

Материал изложен в объеме соответствующего раздела общего курса «Кристаллохимия», читаемому автором на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Введение 4
Упаковки шаров на плоскости....5
Трехмерные шаровые упаковки и кладки 5
Простая кубическая кладка (ПКК)....6
Простая гексагональная кладка (ПГК) 7
Плотнейшие шаровые упаковки 7
Двухслойная ПШУ....11
Трехслойная ПШУ 13
Объемоцентрированная кубическая кладка....13
Коэффициент плотности упаковки 14
Пустоты в шаровых упаковках и кладках 15

Введение

Принцип заполнения пространства шарами разного размера оказался плодотворным в описании строения веществ, состоящих из структурных единиц (атомов, ионов, молекул), шарообразной формы, связанных между собой *ненаправленными* связями: металлической, ионной или ван-дерваальсовой. Это – структуры металлов и интерметаллидов с металлической связью, координационные и слоистые структуры ионных соединений, а также островные молекулярные кристаллы, состоящие из молекул шарообразной формы.

Упаковки шаров на плоскости

Существует 2 способа расположения шаровых рядов на плоскости: плотным образом (шары касаются друг друга таким образом, что у каждого шара в слое будет 4 соседа) или плотнейшим (ряды шаров сдвинуты друг относительно друга, при этом у каждого шара в слое будет 6 соседей). Плотный слой называют также тетрагональным, а плотнейший – гексагональным (рис. 1), что отражает их симметрию: в тетрагональном слое через шар проходит ось четвертого порядка, а в гексагональном – шестого.

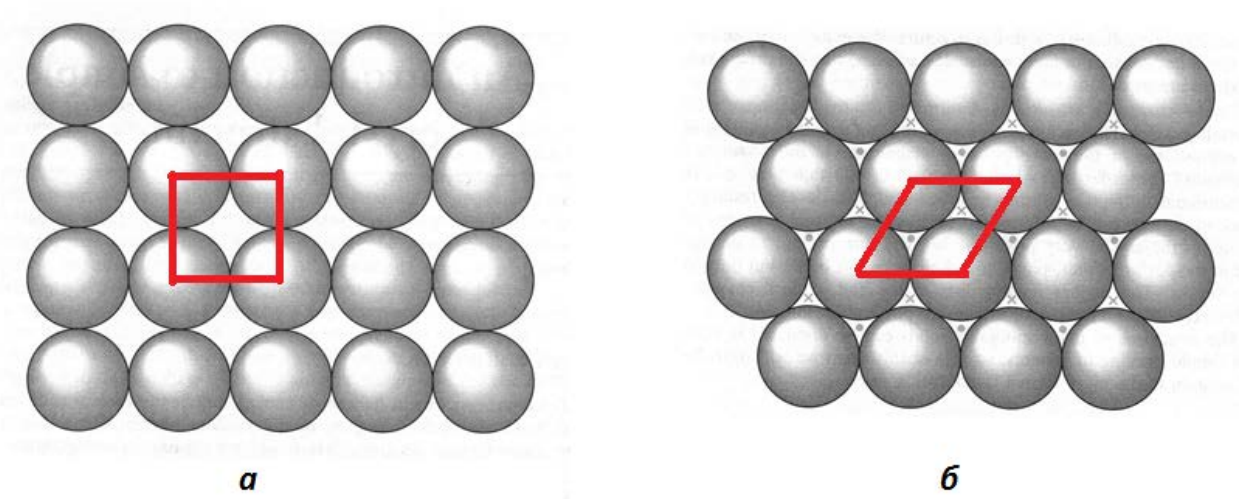


Рис. 1. Расположение шаров на плоскости:
а) тетрагональный (плотный) слой;
б) гексагональный (плотнейший) слой.
Выделены элементарные ячейки слоев.

Трехмерные шаровые упаковки и кладки

При переходе к трехмерным шаровым упаковкам существует два способа наложения слоев друг на друга: плотный (шар на шар) или плотнейший (шары верхнего слоя попадают в лунку между шарами нижнего слоя). Накладывая слои такими способами, мы получим следующие виды варианты расположения шаров в трехмерном пространстве:

1) Простая кубическая кладка (тетрагональные слои накладываются плотным образом).

2) Простая гексагональная кладка (гексагональные слои накладываются плотным образом).

3) Плотнейшая шаровая упаковка разной слойности (гексагональные слои накладываются плотнейшим образом, при этом расстояние между шарами в слое и между слоями одинаковое)[1].

4) Объемноцентрированная кубическая кладка («раздвинутые» тетрагональные слои накладываются плотнейшим образом, при этом расстояние между шарами разных слоев оказывается короче, чем расстояние между шарами в слое).

Простая кубическая кладка (ПКК)

Элементарная ячейка простой кубической кладки (ПКК) (рис. 2) описывается пространственной группой $Pm\bar{3}m$, Z=1, **a** = **b** = **c**, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Атомы находятся в вершинах примитивной кубической ячейки. Координационное число шара в ПКК равно 8, координационный полиэдр – октаэдр. ПКК образуют атомы в кристаллической структуре α–полония, а также в фазах высокого давления фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

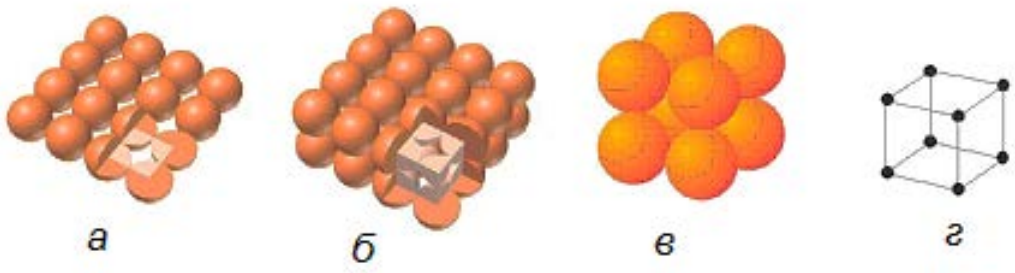
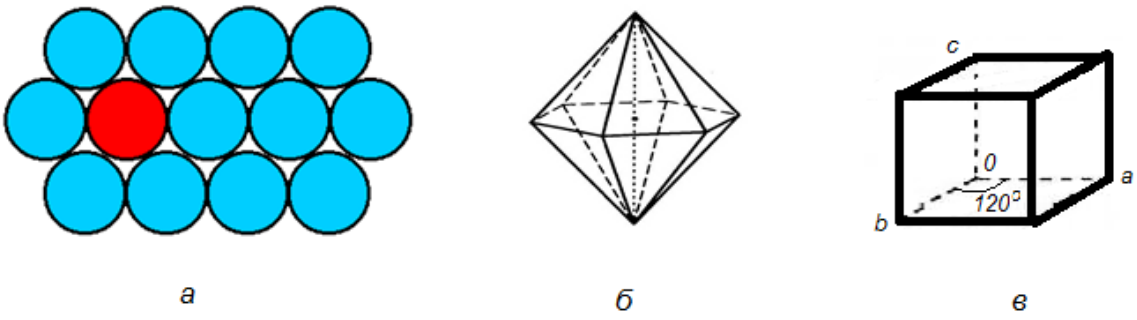


Рис. 2. Расположение шаров в простой кубической кладке:
а) тетрагональный слой, выделена элементарная ячейка слоя;
б) плотное наложение тетрагональных слоев приводит к простой кубической кладке, выделена элементарная ячейка трехмерной структуры; в) перспективный вид элементарной ячейки: шары касаются друг друга по координатным направлениям;
г) перспективный вид элементарной ячейки, шары малого радиуса в вершинах ячейки.

[1]Плотнейшее наложение тетрагональных слоев приводит к гранецентрированной кубической кладке (ГЦК), которая представляет собой вариант ПШУ (трехслойной) (см. далее).

Простая гексагональная кладка (ПГК)

Элементарная ячейка простой гексагональной кладки (ПГК) (рис. 3) описывается пространственной группой P6/mmm, Z = 1. Элементарная ячейка представляет собой ромбическую призму, в основании которой лежит ромб с углом 120°. Соотношения между параметрами элементарной ячейки следующие: **a** = **b** = **c**, α = β = 90°, γ = 120°. Координационное число шара в ПГК равно 8, координационный полиэдр – гексагональная бипирамида



а б в

Рис. 3. Простая гексагональная кладка: а) координационное окружение шара в плотнейшем слое (6 соседей); б) координационный полиэдр – гексагональная бипирамида; в) перспективный вид элементарной ячейки.

(каждый шар имеет 6 соседей в слое и по одному из верхнего и него слоя).

Плотнейшие шаровые упаковки

Плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ) получаются при наложении гексагональных слоев плотнейшим образом: шары верхнего слоя попадают в лунки между шарами нижнего слоя. При рассмотрении элементарной ячейки гексагонального слоя (см. рис. 1, *б*) видно, что на ячейку (ромб с углом 120°) приходится один шар и две лунки. Таким образом, количество лунок в два раза больше, чем количество шаров, и при наложении второго гексагонального слоя на первый слой будет занята только половина лунок. Следовательно, есть два равноценных варианта наложения верхнего слоя на нижний, в каждом из которых будет занята только половина лунок (рис. 4).

Если обозначить расположение шаров в нижнем слое буквой А, то два различных варианта расположения шаров верхнего слоя, отличные от слоя А, обозначают буквами В и С (рис. 4). Буквы А, В, С задают все возможные варианты плотнейшего (шар в лунку) расположения гексагональных слоев. Если шары в нижнем слое расположены по мотиву А, а второго слоя – по

мотиву B, то расположение третьего слоя можно задать только двумя способами: по мотиву A (при этом лунки, не закрытые слоем B, остаются свободными) или по мотиву C (шары располагаются над лунками, не закрытыми слоем B). Таким образом, буквами A, B и C можно охарактеризовать любую последовательность слоев в ПШУ.

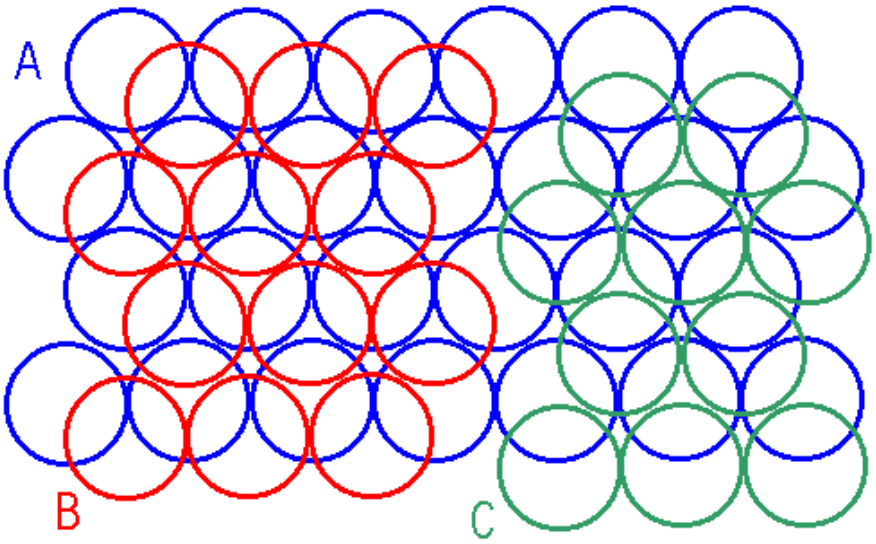


Рис. 4. Два варианта наложения гексагональных слоев в ПШУ: верхние слои (B и C) накладываются на нижний слой (A), в каждом случае занята ½ часть лунок.

Слойность упаковки определяется числом плотнейших слоев в периоде, перпендикулярном плоскости слоя. В двухслойной ПШУ (гексагональной плотнейшей упаковке, ГПУ) реализуется последовательность слоев ABABAB..., в трехслойной ПШУ (кубической плотнейшей упаковке, КПУ) – ABCABCABC.... (рис.5).

Возможны другие варианты комбинации слоев, приводящие к образованию многослойных ПШУ. Например, последовательность слоев **ABAC**ABAC... задает четырехслойную ПШУ, которая реализуется в кристаллической структуре лантана, а последовательность **ABACACBCB**ABACACBCB... – девятислойную ПШУ в структуре самария.

Существует другой способ обозначения слоев в шаровых упаковках. Так, буквой «г» обозначают так называемые «*гексагональные*» слои, расположенные между одинаковыми слоями, а буквой «к» обозначают «*кубические*» слои, расположенные между разными слоями. [1]

[1] В системе обозначений «г, к» название «*гексагональный слой*» говорит об окружении слоев, которое реализуется в *гексагональной плотнейшей упаковке* (двухслойной ПШУ). Название «*кубический слой*» в системе обозначений «г, к» также говорит об окружении слоев, реализуемом в *кубической плотнейшей упаковке* (трехслойной ПШУ). На самом деле, в системе обозначений «г, к» и гексагональные и кубические слои являются гексагональными в том смысле, что если их рассматривать изолированно, как на рис. 1, *б*, то

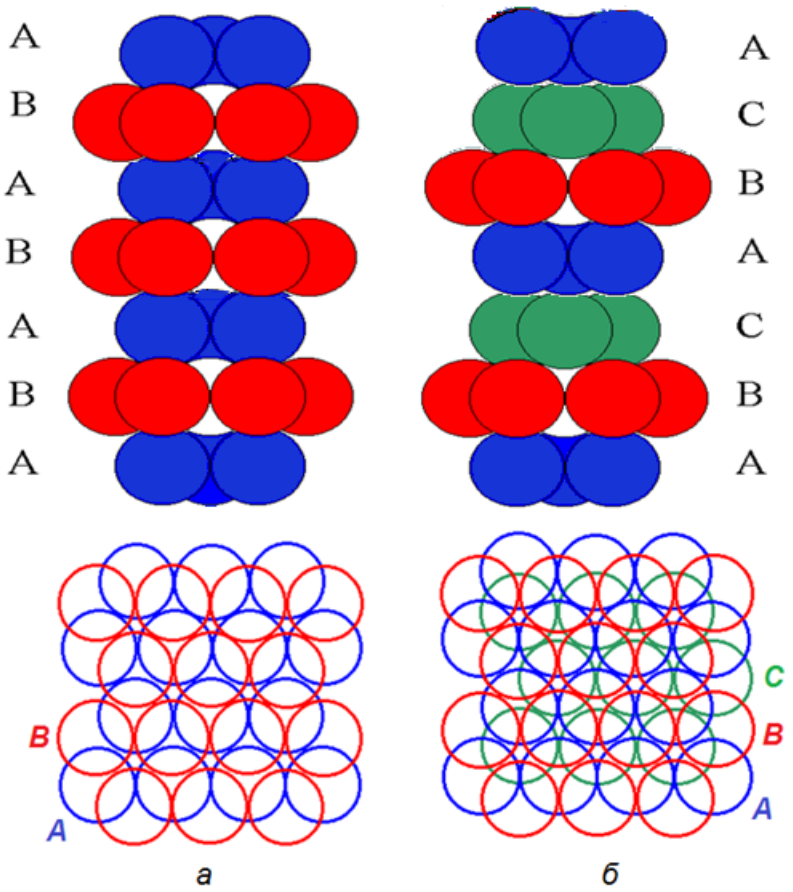


Рис.5. Расположение слоев в двухслойной ПШУ (последовательность слоев АВАВ...) (*а*) и трехслойной ПШУ (последовательность слоев АВСАВС...) (*б*).

В двухслойной ПШУ есть чередование слоев А и В, каждый слой окружен одинаковыми слоями, и все слои будут *гексагональными*:

АВ АВ АВ…

г г г г г ...

В трехслойной ПШУ каждый слой окружен разноименными слоями, поэтому все слои будут *кубическими*:

АВС АВС …

к к к к к к …

Четырехслойная ПШУ в данных обозначениях будет выглядеть как простое чередование букв «г»и «к»:

АВАС АВАС... или **АВСВ АВСВ…**

через каждый шар будет проходить ось 6 порядка. Здесь и в дальнейшем слои в системе обозначений «г, к» мы будем обозначать *курсивом.*

к г к г к г к г … г к г к г к г к …

Для шестислойной ПШУ и десятислойной ПШУ *кубические* и *гексагональные* слои чередуются по-другому:

(к к г к к г) к к г	**(г г к г г к г г к)к**
(ABCBAC)ABC…	**(ABACACBCB)A…**

Как мы видим, недостатком данной системы обозначений является то, что периодичность повторения букв «г» и «к» напрямую не связана со слойностью упаковки. Однако в данной системе обозначений есть указание на координационное окружение шаров в слоях.

Координационное число шара в ПШУ равно 12, независимо от слойности упаковки (6 соседей в слое, три сверху и три снизу). Но координационные полиэдры шара в гексагональных и кубических слоях будут разные (рис. 6). Шар в *кубическом* слое находится в центре кубооктаэдра – полиэдра с точечной группой $m\bar{3}m$, содержащий 12 вершин и 14 граней: 6 квадратных, как у куба, и 8 треугольных, как у октаэдра. Шары верхнего и нижнего слоев относительно центрального шара располагаются с поворотом друг относительно друга на 60^0, таким образом, через центральный шар проходит поворотная ось третьего порядка и центр инверсии. В гексагональных слоях шары верхнего и нижнего слоев над и под центральным шаром располагаются строго друг под другом, поэтому через центральный шар, кроме поворотной оси третьего порядка, проходит плоскость зеркального отражения (что говорит о наличии инверсионной оси $\bar{6}$). Шар в *гексагональном* слое находится внутри антикубооктаэдра или гексагонального кубооктаэдра (гексагонального аналога кубооктаэдра) – полиэдра с точечной симметрией $\bar{6}m2$, имеющего 12 вершин и 14 граней.

Таким образом, в двухслойной ПШУ (гексагональной плотнейшей упаковке) координационные полиэдрами будут только антикубооктаэдры, а в трехслойной (кубической плотнейшей упаковке) – только кубооктаэдры. Во многослойных ПШУ координационное окружение шаров будет разным, в зависимости от слоя, в котором шар находится.

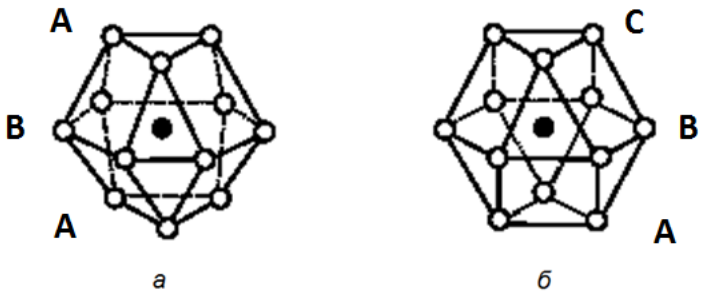


Рис. 6. Координационное окружение в *гексагональных* (*а*, антикубооктаэдр) и *кубических* (*б*, кубооктаэдр) слоях.

Двухслойная ПШУ

Элементарная ячейка двухслойной ПШУ (ГПУ) представляет собой ромбическую призму, в основании которой лежит ромб с углом 120°, в центре одной из двух тригональных призм, на которые элементарная ячейка делится плоскостью, проходящей через малую диагональ основания, находится еще один атом (рис. 7). Поскольку в ПШУ расстояния между шарами в слое и между слоями одинаковые, то параметр гексагональной ячейки ***c*** можно определить как удвоенную высоту тетраэдра с ребром ***a***. Таким образом, соотношения между параметрами элементарной ячейки идеальной двухслойной ПШУ будут следующие: ***a*** = ***b***, ***c***/***a*** = $2\sqrt{2/3}$ (***c*** ≈ 1.63***a***), α = β = 90°, γ = 120°.

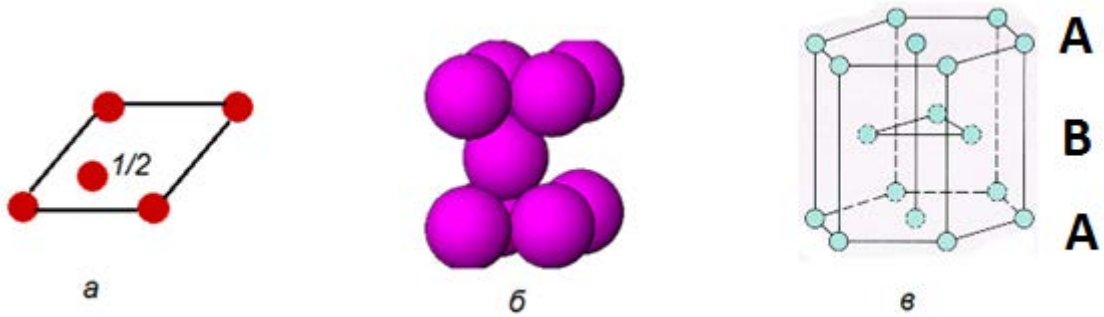


Рис. 7. Двухслойная ПШУ: а) проекция элементарной ячейки ;
б) расположение шаров в лементарной ячейке, перспективный вид;
в) фрагмент структуры.

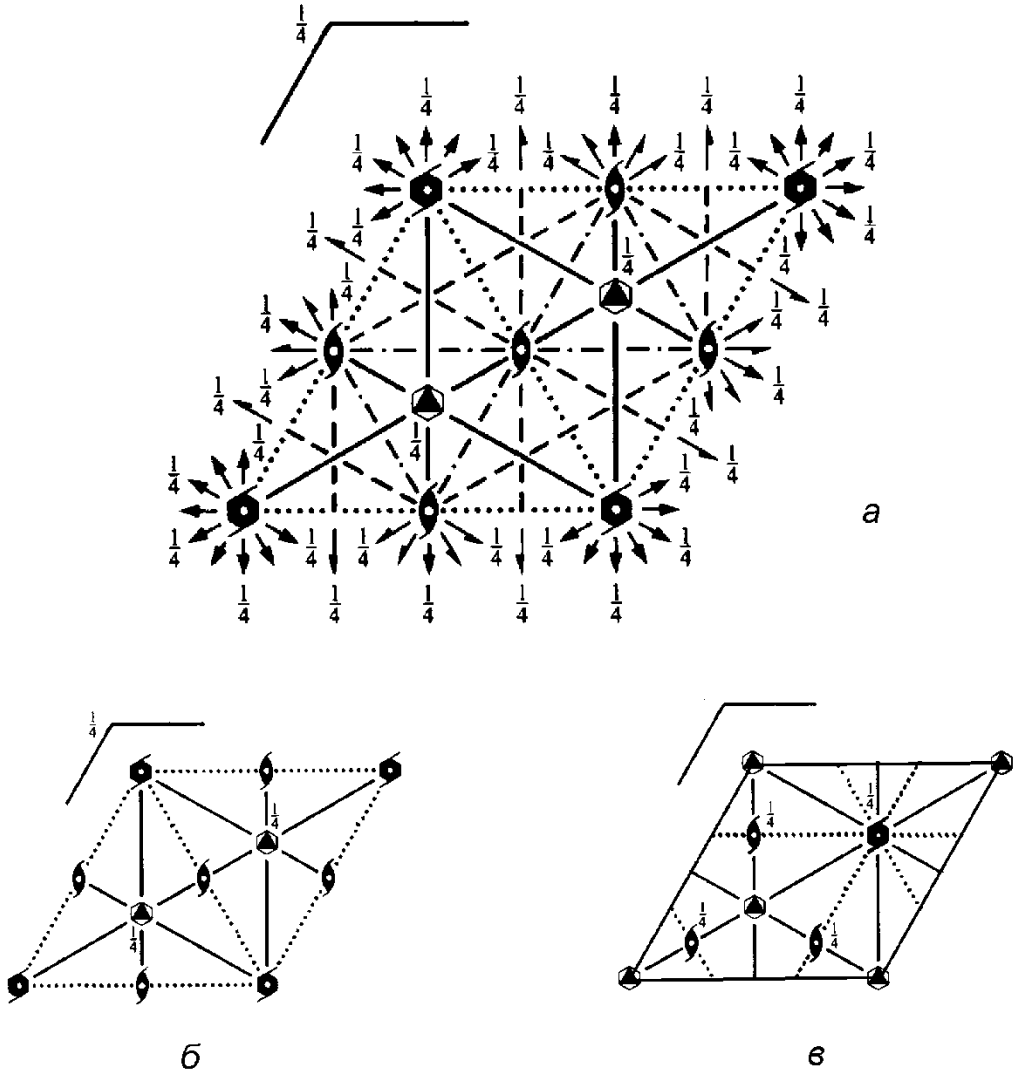


Рис. 8. Пространственная группа $P6_3/mmc$: а) график группы, показаны *все* элементы симметрии; б) график группы, показаны *порождающие* элементы симметрии; в) график группы, начало координат смещено в особую точку оси $\bar{6}$.

Элементарная ячейка описывается пространственной группой $P6_3/mmc$, Z=2. Расположение элементов симметрии в пространственной группе показано на рис. 8. Шары занимают позицию с симметрией $\bar{6}m2$, поэтому, чтобы увидеть расположение элементов симметрии в элементарной ячейке, надо поместить начало координат графика группы в эту позицию (рис. 8, *в*).

Трехслойная ПШУ

Элементарная ячейка трехслойной ПШУ (КПУ) представляет собой гранецентрированную кубическую ячейку (ГЦК) – с шарами в вершинах ячейки и на серединах всех граней, поэтому для обозначения мотива расположения атомов в трехслойной ПШУ часто используют сокращение ГЦК. Ячейка описывается пространственной группой $Fm\bar{3}m$, Z=4 (рис. 9). Плотнейшие слои в кубической гранецентрированной ячейке располагаются перпендикулярно объемным диагоналям ячейки.

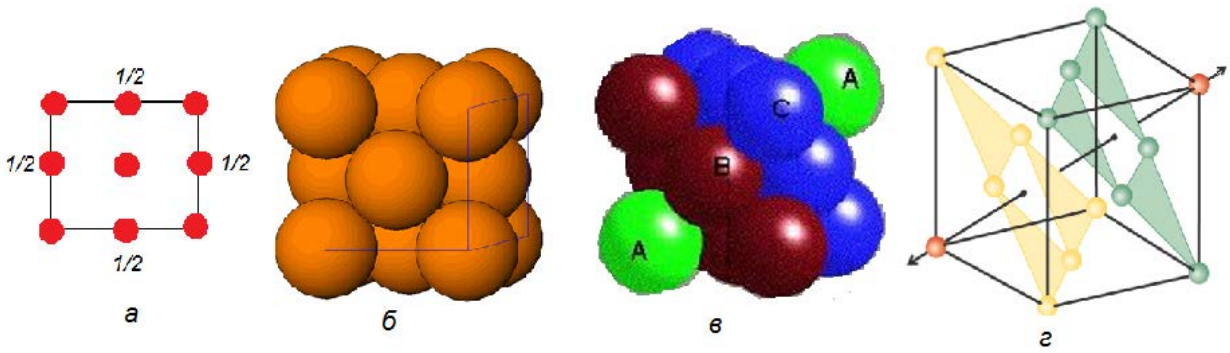


Рис. 9. Трехслойная ПШУ: а) проекция элементарной ячейки; б) перспективный вид ячейки; в) расположение плотнейших слоев в ГЦК-ячейке; г) плотнейшие слои проходят перпендикулярно объемной диагонали куба.

Объемоцентрированная кубическая кладка

Элементарная ячейка объемоцентрированной кубической кладки (ОЦК) представлена на рис. 10. Ячейка описывается пространственной группой $I\,m\bar{3}m$, Z = 2 (рис. 10). Кладку можно представить как плотнейшее наложение тетрагональных слоев с той особенностью, что шары в слоях немного раздвинуты: расстояние между шарами в слое оказывается примерно на 15% больше, чем между слоями. Каждый шар окружен 8 шарами на коротком расстоянии d_1 и 6 шарами на более длинном d_2. (d_1 = 0.86 d_2). С учетом того, разница между расстояниями d_1 и d_2 невелика, координационное число шара в ОЦК определяют как (8+6), при этом

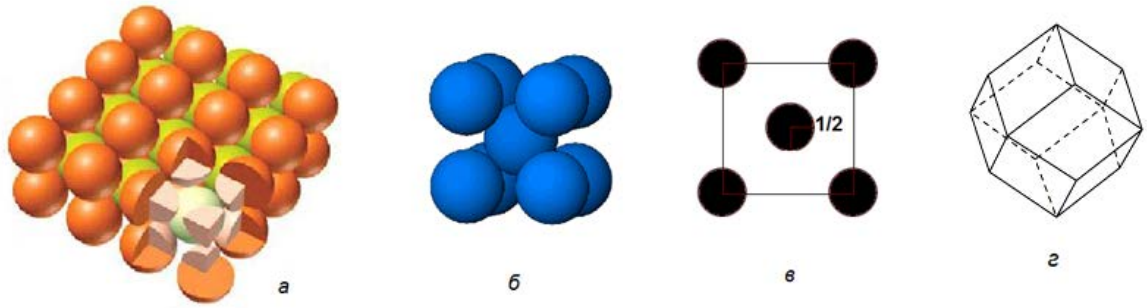


Рис. 10. Объемноцентрированная кубическая кладка: а) шары в тетрагональных слоях раздвинуты; б) перспективный вид элементарной ячейки; в) проекция элементарной ячейки;
г) координационный полиэдр – ромбододекаэлр.

координационным полиэдром является ромбододекаэдр (полиэдр, содержащий 12 граней в форме ромба).

Коэффициент плотности упаковки

Плотность заполнения пространства шарами в разных видах упаковок разная. Коэффициент плотности упаковки *k* определяется следующим образом:

$k = 4/3\ \pi\ R^3 * N / V$, где R – радиус шара, V – объем элементарной ячейки.

Самой плотной упаковкой является ПШУ(независимо от слойности), где *k* = 74.05%, далее следует ОЦК – 68.0%, потом ПГ – 60.5% и ПК – 52.4%.

Если кристаллическая структура вещества описывается в рамках концепции шаровых упаковок, то из определяемых экспериментально параметров элементарной ячейки можно определить радиусы образующих шаровые упаковки атомов, ионов, молекул («шаров»).

В ПКК, ПГК и ГПУ касание шаров осуществляется вдоль ребра *a* элементарной ячейки (рис. 12), и радиус шара определяется как половина ребра элементарной ячейки: R = *a*/2. В ОЦК шары касаются по объемной диагонали кубической ячейки, на диагональ куба приходится 4 радиуса шара: $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. В КПУ (ГЦК-ячейка) касание шаров происходит по диагонали грани кубической ячейки, на диагональ грани приходится 4 радиуса шара ($R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$).

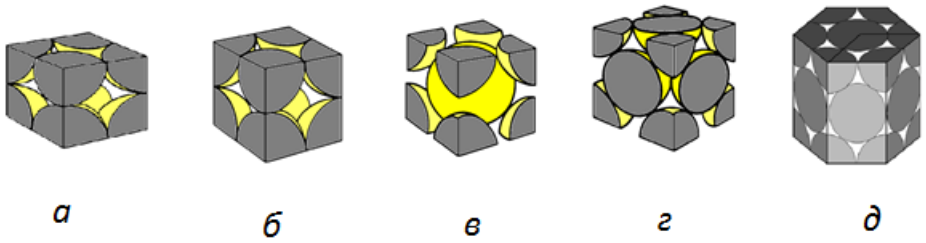


Рис. 12. Элементарные ячейки в шаровых упаковках и кладках: а) простая гексагональная кладка; б) простая кубическая кладка; в) объемоцентрированная кубическая кладки; г) кубическая плотнейшая упаковка (гранецентрированная кубическая ячейка); д) фрагмент гексагональной плотнейшей упаковки, выделена элементарная ячейка.

Пустоты в шаровых упаковках и кладках

В рассмотренных выше шаровых упаковках и кладках имеются пустоты – свободное пространство между шарами. Размер каждой пустоты можно определить как радиус шара, который может поместиться в пространство между шарами и касается их. Название пустоты происходит по названию образуемого шарами полиэдра, внутри которого находится пустота.

В ПКК в центре ячейки имеется одна кубическая пустота (рис. 13, *а*). Коэффициент плотности упаковки в ПКК (0.52) указывает, что в ячейке примерно половина пространства заполнена шарами. По объемной диагонали кубической ячейки помещаются 2 радиуса шара и диаметр кубической пустоты. Из соотношений $a=2R$ и $a\sqrt{3} = 2R+2r$ можно определить радиус кубической пустоты $r = 0.73R$.

В ПГК имеются 2 тригонально-призматические пустоты, по размеру $r = 0.154R$ (рис. 13, *б*).

В ПШУ имеется 2 вида пустот: тетраэдрические и октаэдрические. При наложении в лунку между шарами нижнего слоя шара верхнего слоя под ним появляется тетраэдрическая пустота. Над лункой, не занятой верхним слоем образуется октаэдрическая пустота.

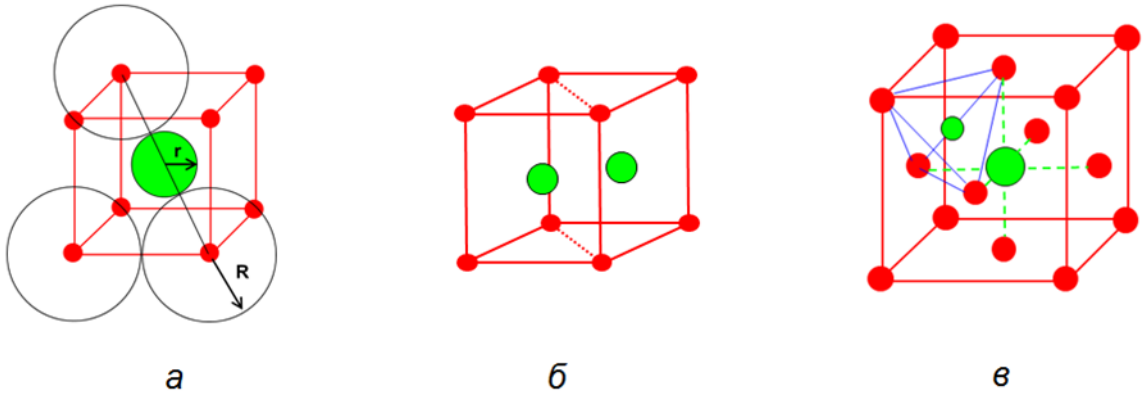


Рис. 13. Пустоты: а) одна кубическая пустота в элементарной ячейке простой кубической кладки; б) две тригонально-призматические пустоты в ячейке простой гексагональной кладки; в) октаэдрическая (в центре ячейке) и тетраэдрическая пустота (в центре октанта) в кубической гранецентрированной ячейке.

Размеры тетраэдрических и октаэдрических пустот проще всего определить из ГЦК-ячейки трехслойной ПШУ (рис. 13, *в*), в ПШУ другой слойности размеры пустот будут такими же. Октаэдрические пустоты в ГЦК-ячейке находятся в центре ячейки и на серединах всех ребер (рис. 15). Размер пустоты $r_{окт}$, находящейся в центре ячейки, можно определить из следующих соотношений: a=2r+2R и $a\sqrt{2}$=4R: $r_{окт}$ = 0.441R. Это выражение справедливо для всех октаэдрических пустот в ПШУ.

Кроме того, в любой ПШУ на 1 шар приходится 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрические пустоты.

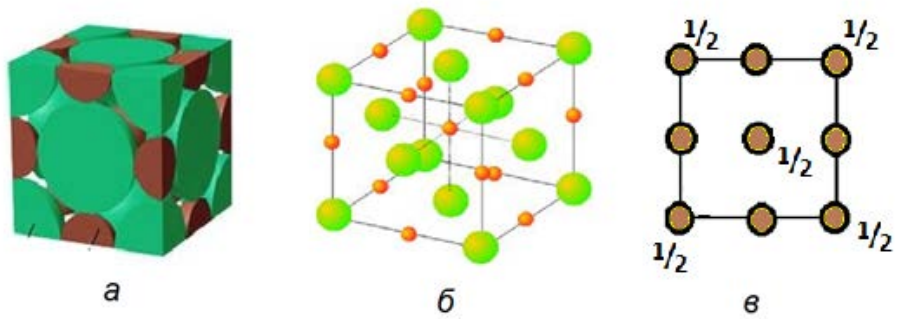


Рис.14. Октаэдрические пустоты в гранецентрированной кубической ячейке: а) вид элементарной ячейки с заполненными октаэдрическими пустотами на серединах ребер; б) положение октаэдрических пустот в ячейке (на серединах всех ребер и в центре ячейки); в) координаты октаэдрических пустот (ВНИМАНИЕ: на рисунке *в* шары, образующие ГЦК-ячейку, не показаны!)

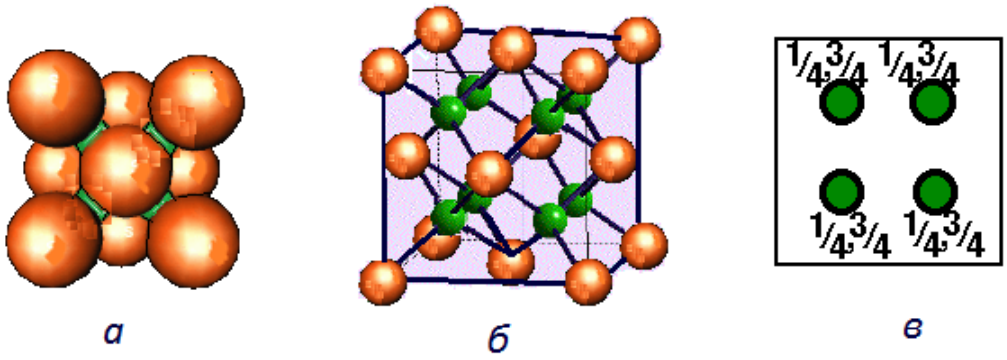


Рис. 15. Тетраэдрические пустоты в гранецентрированной кубической ячейке: а) вид элементарной ячейки с заполненными тетраэдрическими пустотами; б) положение тетраэдрических пустот в ячейке (в центрах октантов); в) координаты тетраэдрических пустот (ВНИМАНИЕ: шары, образующие ГЦК-ячейку, на рисунке *в* не показаны!).

Тетраэдрические пустоты в ГЦК-ячейке находятся в серединах октантов (малых кубов, на которые делится элементарная ячейка плоскостями, проходящими через середины ребер) (рис. 16). На диагонали октанта помещаются 2 радиуса шара и диаметр тетраэдрической пустоты. Из соотношений $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ = 2R+2r и $a\sqrt{2}$ = 4R радиус тетраэдрической пустоты $r_{тетр}$ составит 0.225R.

Расположение пустот в гексагональной ячейке двухслойной ПШУ показано на рис. 16. Тетраэдрические пустоты находятся над и под атомом, находящимся на высоте ½ в центре одной из двух тригональных призм, составляющих ячейку, а также по две тетраэдрических пустоты на каждом ребре ячейки. Тетраэдры, образующие пустоты, сочленяются поочередно через общие вершины и общие основания. Центр тетраэдрической пустоты смещен к основанию, поскольку находится на пересечении всех высот тетраэдра и делит высоту тетраэдра на отрезки в пропорции 3:1. Ребро ***c*** элементарной ячейки равно удвоенной высоте тетраэдра с ребром ***a.*** Два тетраэдра из шаров соединяются вершинами в атоме, находящемся внутри ячейки на высоте ½, тогда центры тетраэдрических пустот под и над этим атомом будут на высоте ⅛ и ⅞. На вертикальных ребрах ячейки два тетраэдра объединяются основаниями. Таким образом, на ребре ***c*** координаты тетраэдрических пустот будут ½ ±⅛ (⅝ и ⅜), и расстояние между центрами тетраэдрических пустот составляет только ¼ от координатной трансляции ***c***.

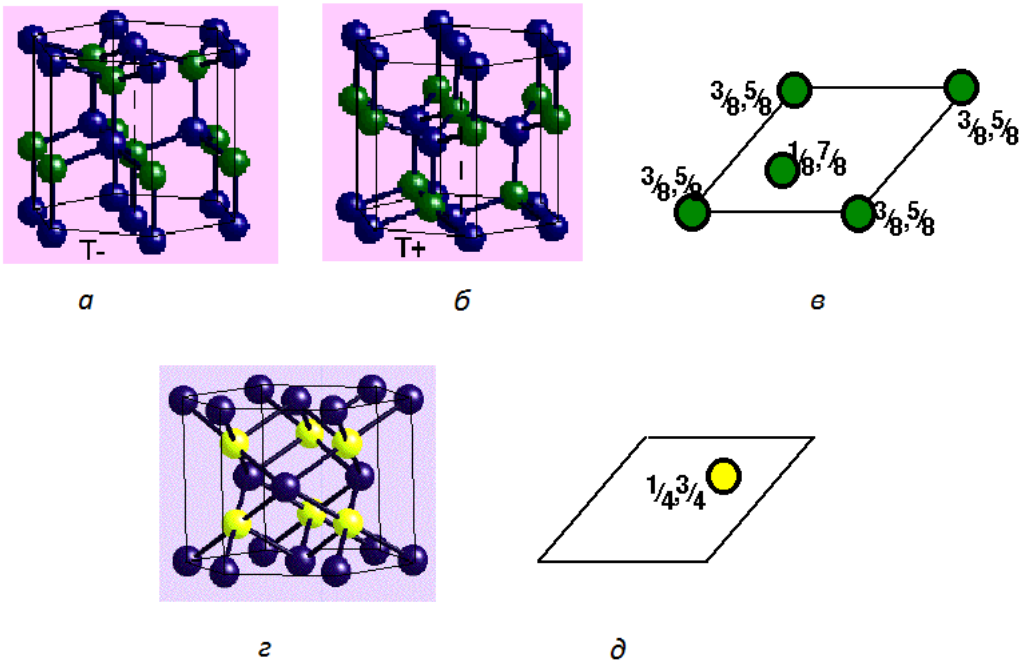


Рис. 16. Пустоты в гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной ПШУ). а) и б) вид элементарной ячейки с заполненными тетраэдрическими пустотами, на каждом рисунке заполнена половина тетраэдрических высот, а) «Т-» – заполненные тетраэдры направлены вершинами вниз, б) «Т+»– заполненные тетраэдры направлены вершинами вверх ; в) координаты тетраэдрических пустот; г) вид элементарной ячейки с заполненными октаэдрическими пустотами; д) координаты октаэдрических пустот.
ВНИМАНИЕ: шары, образующие ячейку, на рисунках *в* и *д* не показаны!.

При заселении тетраэдрических пустот атомами это расстояние ¼***c*** оказывается слишком маленьким, чтобы в обоих тетраэдрах могли свободно разместиться атомы, и поэтому в кристаллических структурах на основе ГПУ заполняется только часть тетраэдрических пустот: либо тетраэдры обращенные вершинами вверх, либо тетраэдры, обращенные вершинами вниз (см. рис. 16 *а* и *б*). Октаэдрические пустоты в ячейке, отвечающей двухслойной ПШУ, находятся внутри свободной тригональной призмы на высоте ¼ и ¾.

В ОЦК-ячейке существуют искаженно-тетраэдрические и искаженно-октаэдрические (тетрагонально-бипирамидальные) пустоты. «Октаэдрические» пустоты находятся на серединах всех граней и на серединах всех ребер. Размер октаэдрической пустоты в ОЦК-ячейке меньше, чем в тетраэдрической. Тетраэдрические пустоты находятся на гранях ячейки, по четыре на каждой грани (рис. 17). Они образованы парой атомов на ребрах ячейки и парой атомов, расположенных на высоте ½ в исходной и соседней ячейках.

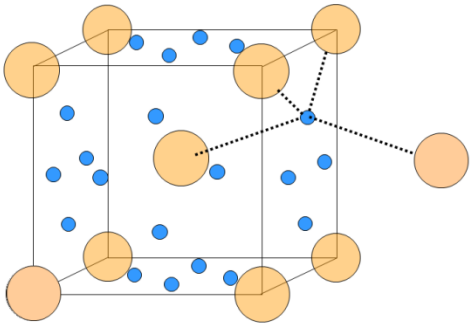


Рис. 17. Тетраэдрические пустоты в ОЦК- ячейке (по четыре на каждой грани). Для иллюстрации образования тетраэдрической пустоты Показан центральный атом из соседней ячейки.

Иногда в ОЦК ячейке также выделяют тригонально-бипирамидальные пустоты, образующиеся при соединении пары тетраэдров через общие грани. Примечательным оказывается тот факт, что все пустоты в ОЦК-ячейке имеют общие грани и образуют систему сквозных каналов. Это приводит к тому, что при заселении части пустот атомами, последние могут свободно мигрировать между всеми пустотами.