

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по кристаллохимии

Упаковки из равновеликих шаров.
Плотнейшие шаровые упаковки

к.х.н., доц. Д. А. Королев

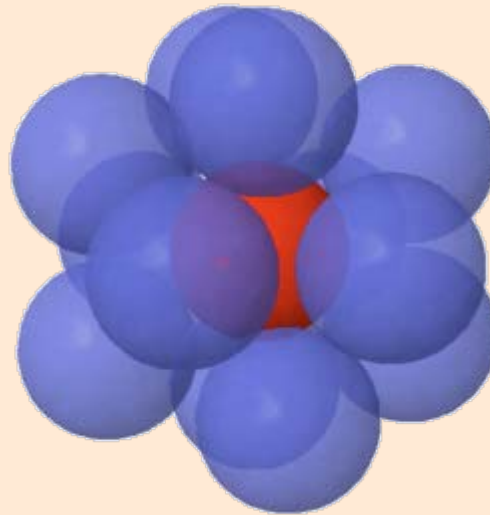
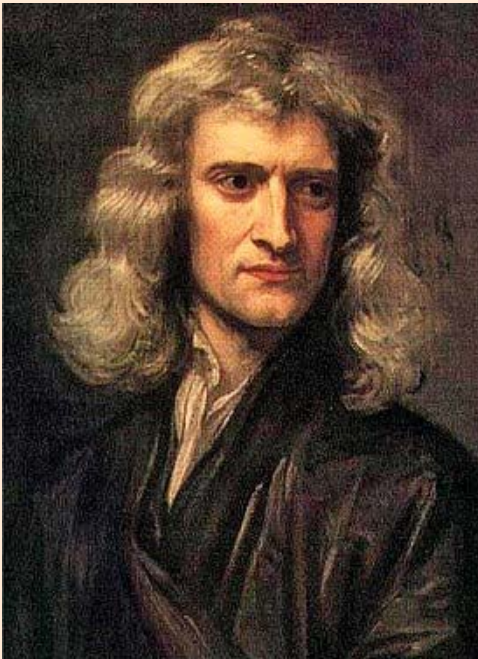
Постановка проблемы



- **Роберт Гук (1665) и Христиан Гюйгенс (1678).**
Идея о кристаллах как телах, состоящих из шарообразных частиц. Дальнейшее развитие этого подхода.

Постановка проблемы

Спор Ньютона и Грегори (1694 г.)

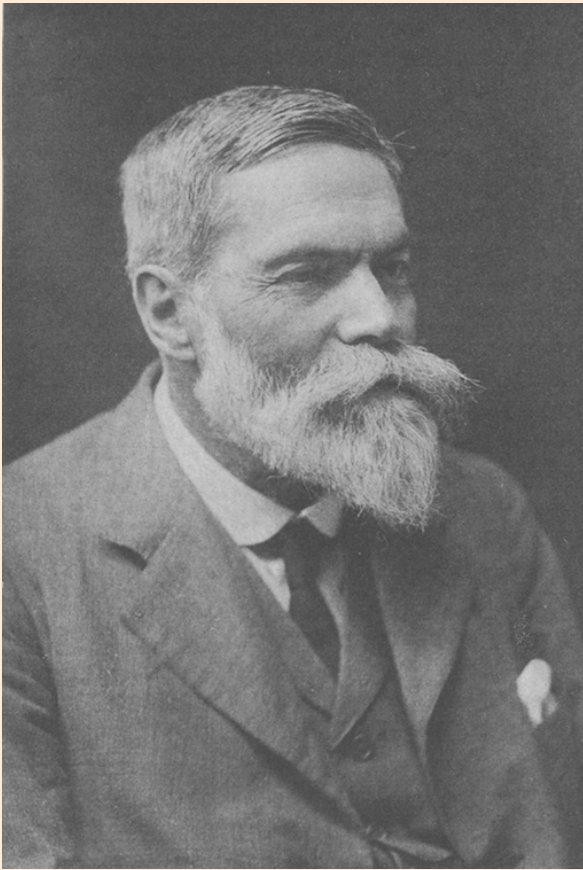


12!

Каково максимальное число
шаров, окружающих
центральный шар в
трехмерном пространстве?

13!

Постановка проблемы



- **У. Барлоу (1883–1898).**
Кубическая и
гексагональная
плотнейшие шаровые
упаковки, предсказание
структур NaCl, CsCl, ZnS
и др.

Общие замечания

Контактное число – число ближайших шаров, соприкасающихся с рассматриваемым шаром. Контактное число в теории плотнейших упаковок является аналогом понятия координационного числа.

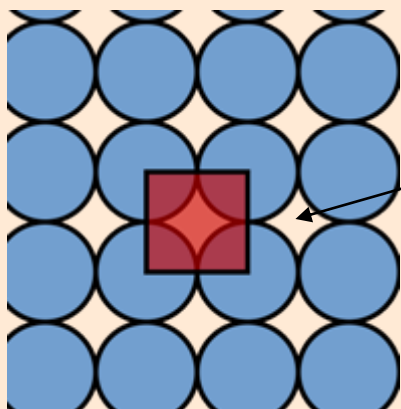
Основной характеристикой упаковки из равновеликих шаров (кругов) является *коэффициент заполнения (плотность упаковки)*, который определяется как отношение занимаемого шарами (кругами) объема (площади) по отношению к объему (площади) ячейки упаковки:

$$f_p = \frac{Z V_i}{V_{яч}} \quad \text{или} \quad \frac{Z S_i}{S_{яч}}$$

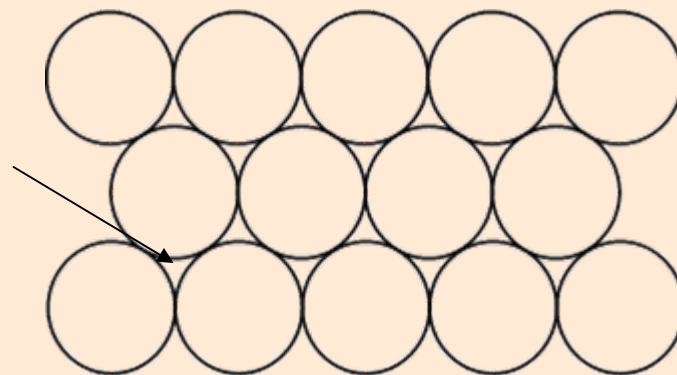
где Z – число шаров (кругов) приходящихся на ячейку; $V_i (S_i)$ – объем (площадь), занимаемый шарами (кругами); $V_{яч} (S_{яч})$ – объем (площадь) ячейки.

Упаковки кругов на плоскости: тетрагональный плотный и гексагональный плотнейший слои

Для начала рассмотрим возможное заполнение плоскости кругами. Слой кругов можно уложить двумя способами – *плотным* (контактное число 4) и *плотнейшим* (у каждого круга в слое 6 соседей). Пространство между шарами называется *лункой*.



лунка



$$f_p = \frac{1 \cdot \pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4} \cong 0.7854$$

$$f_p = \frac{1/2 \cdot \pi R^2}{4R^2 \sqrt{3}/4} = \frac{\pi}{6} \sqrt{3} \cong 0.9069$$

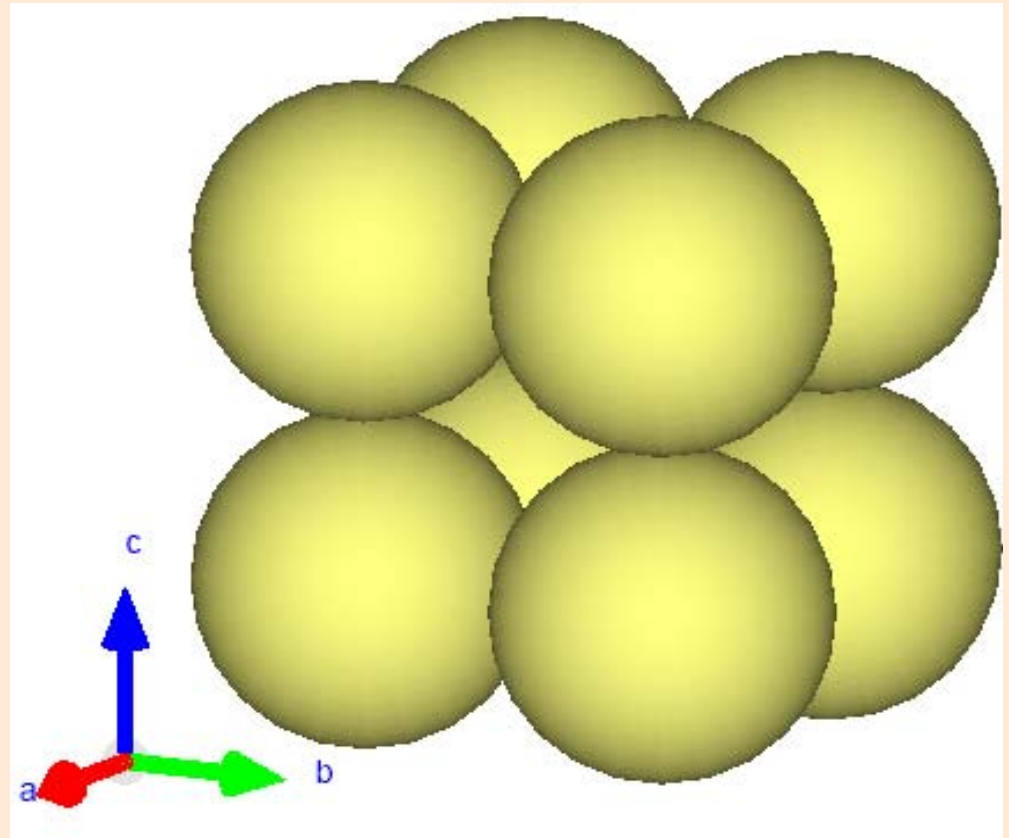
На основе этих двумерных моделей легко перейти к трехмерным и рассмотреть возможные способы заполнения пространства шарами.

Простые кубическая и гексагональная плотные шаровые кладки

В кубической кладке ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; пр. гр. $Pm\bar{3}m$ центры шаров расположены по вершинам примитивной кубической ячейки, плотность упаковки составляет ($a = 2R$):

$$f_p = \frac{1 \cdot 4/3\pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} \cong 0.5236$$

Контактное число равно шести,
полиэдр – октаэдр.

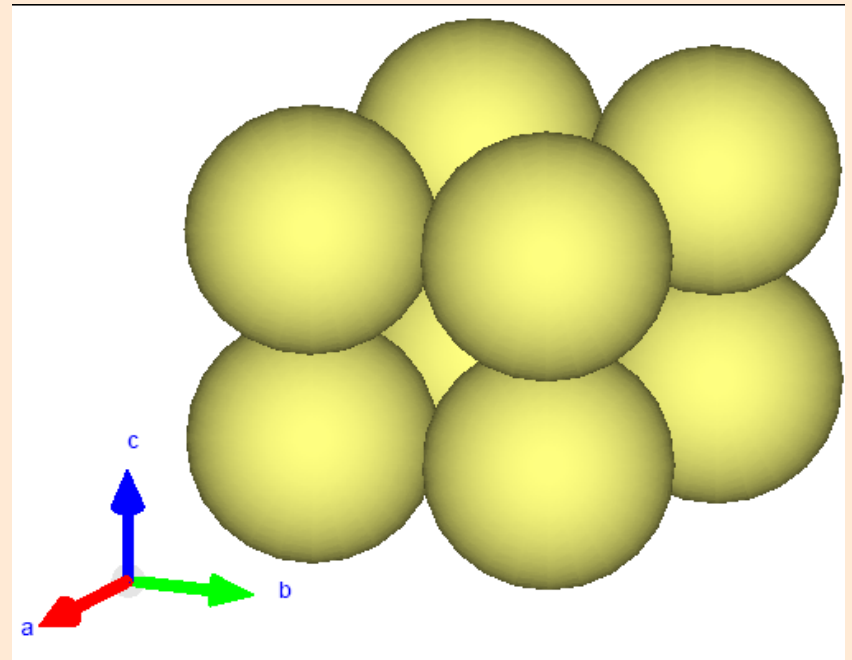


Простые кубическая и гексагональная плотные шаровые кладки

Для гексагональной кладки шаров элементарной ячейкой является примитивная гексагональная ($a = b = c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; пр. гр. $P6/mmm$, $Z = 1$), плотность упаковки определим, выразив объем гексагональной ячейки $(\sqrt{3}/2)a^2c$ через параметр $a = c = 2R$:

$$f_p = \frac{1 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{яч}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(\sqrt{3}/2)a^2c} =$$
$$= \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(\sqrt{3}/2)8R^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{9} \cong 0.6043$$

Контактное число шара равно восьми, полиэдр гексагональная дипирамида.



Кубическая объемноцентрированная кладка

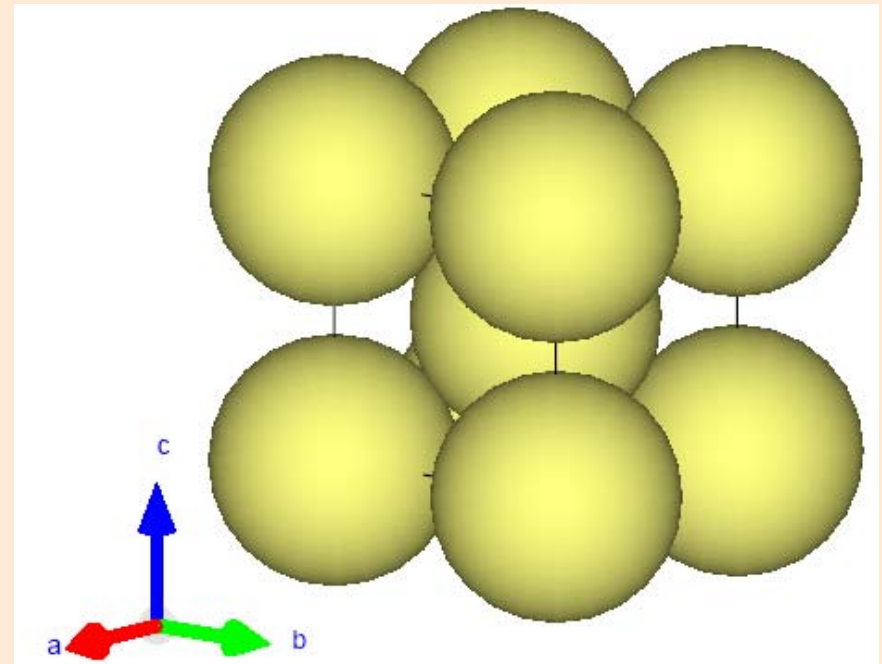
Объемноцентрированная кладка (ОЦК) получается в том случае, когда шары второго слоя укладываются в лунки между шарами так, что слои простой кубической кладки раздвигаются между собой, и контакт между всеми шарами обеспечивается только вдоль телесной диагонали кубической ячейки (рис. (в)), т. е.

$$a\sqrt{3} = 4R$$

$$Im\bar{3}m$$

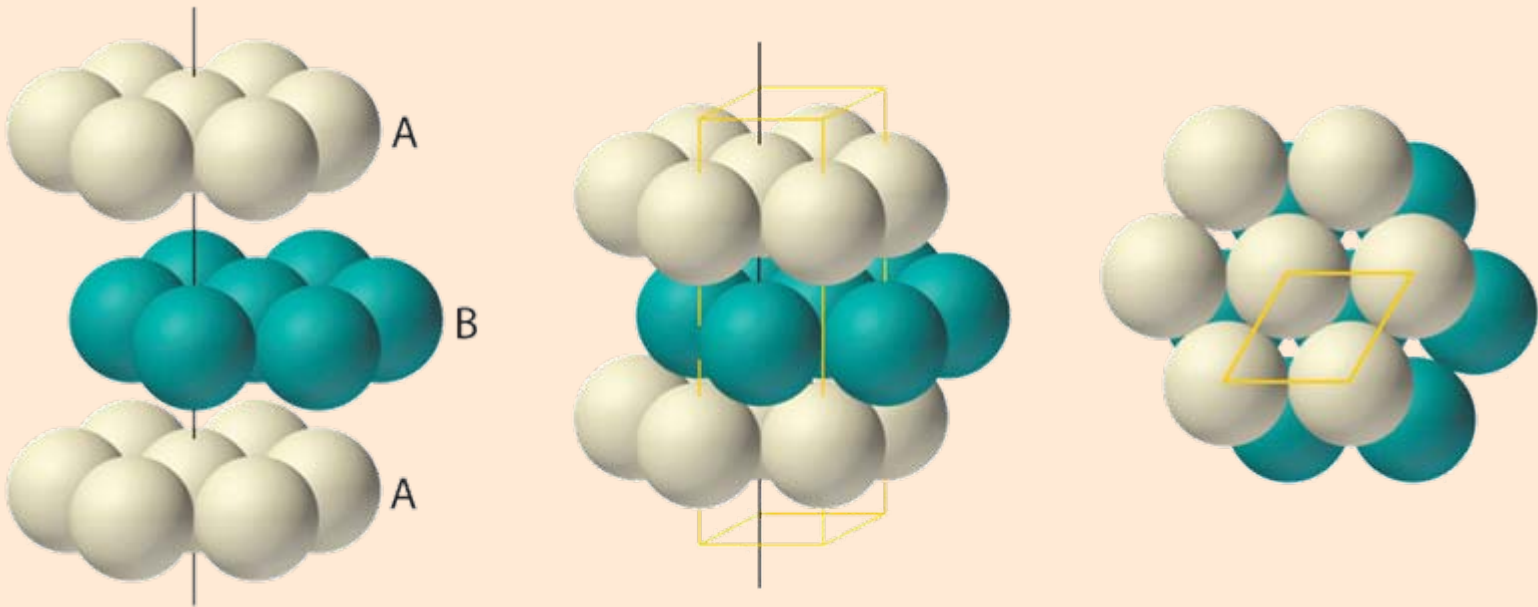
($Z = 2$), это обстоятельство разительным образом отличает кладку от плотнейшей трехслойной кубической упаковки, где расстояния между шарами в слое и между слоями одинаковы.

$$\begin{aligned} f_p &= \frac{2 \cdot 4/3\pi R^3}{V_{яч}} = \frac{2 \cdot 4/3\pi R^3}{(4/\sqrt{3})^3 R^3} = \\ &= \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \cong 0.6798 \end{aligned}$$



Двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

Двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) строится на основе плотнейшего гексагонального слоя шаров. Для выполнения в пространстве принципа плотнейшей упаковки необходимо, чтобы шары второго слоя (слой *B*, рис) легли в лунки между шарами первого слоя (слой *A*). При этом шарами второго слоя оказывается закрытой ровно половина лунок между шарами первого слоя (рис). Накладывая третий слой так, что он будет повторять первый, получаем период упаковки.

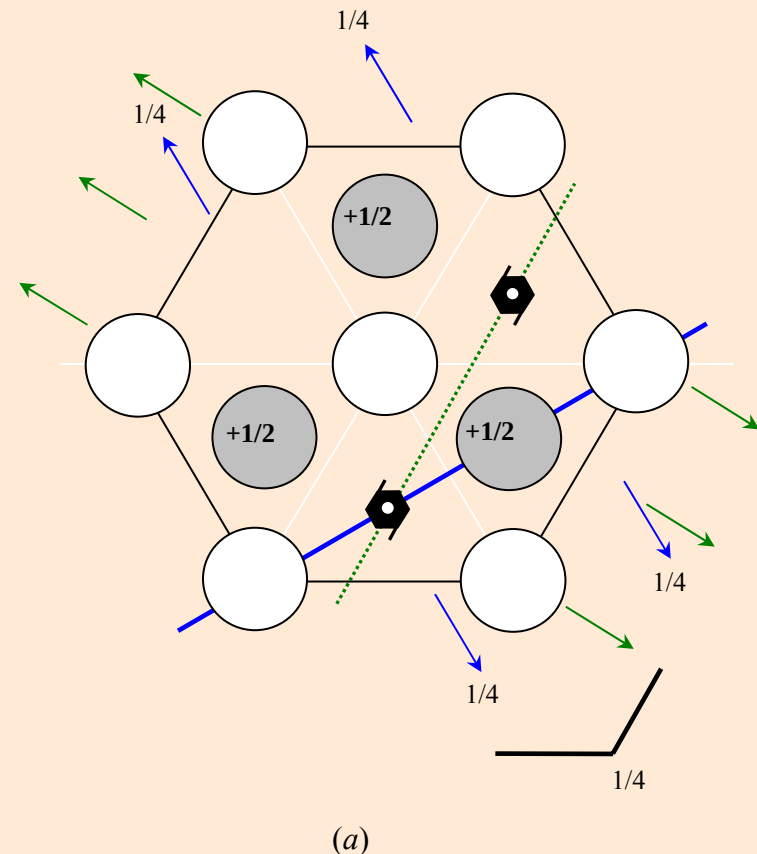


Двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

Таким образом, в ГПУ третий слой идентичен первому, четвертый слой – второму и т.д. Шары в каждом слое двухслойной гексагональной упаковки всегда находятся между одинаковыми слоями, шары такого вида называются **g-шарами**. Плотность упаковки составляет 0.7405.

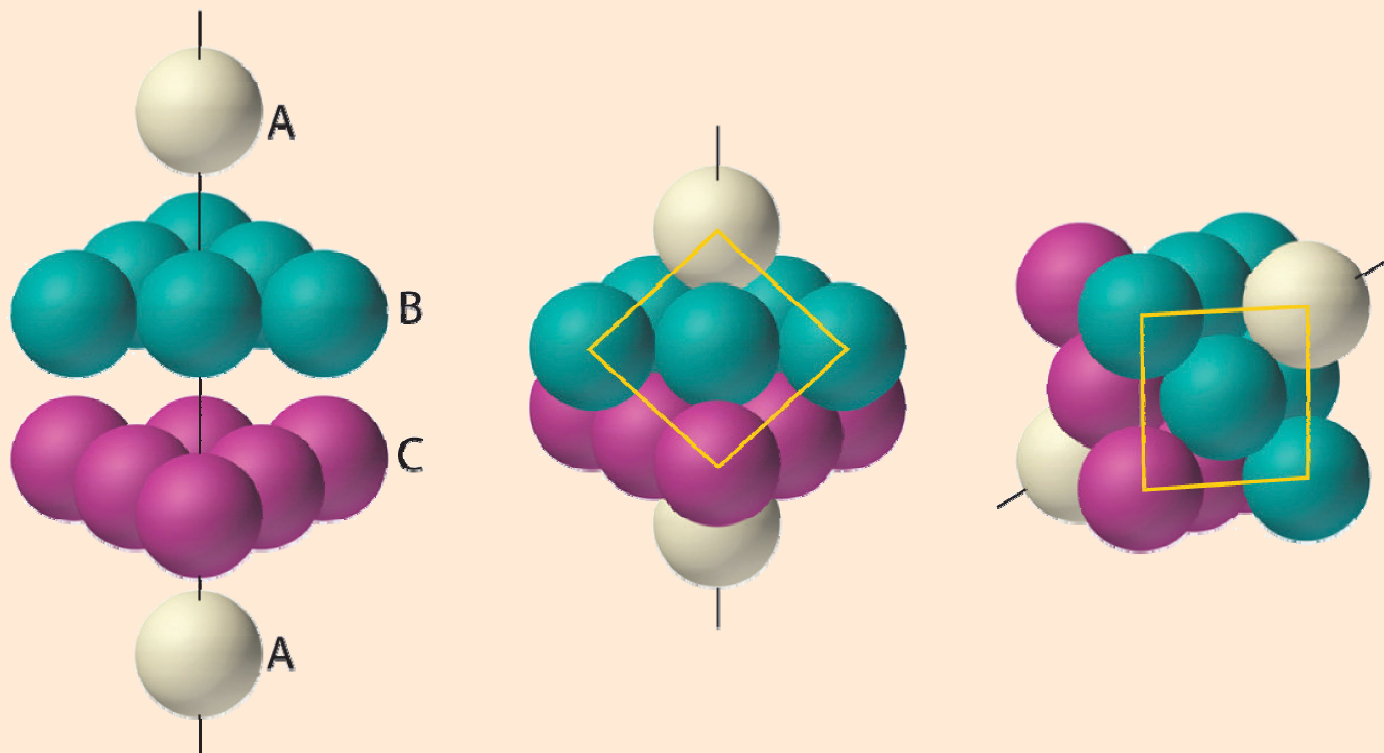
Определение пространственной группы ГПУ

Как видно из рис., ячейка является примитивной гексагональной. Винтовая ось 6_3 обнаруживается по первому направлению, перпендикулярно ей лежит зеркальная плоскость (на высоте $\frac{1}{4}$ периода). Второе направление содержит ось второго порядка, расположенную на высоте $\frac{1}{4}$ от плоскости чертежа и зеркальную плоскость, перпендикулярную ей. По третьему направлению обнаруживается ось второго порядка и перпендикулярная ей плоскость с (рис).



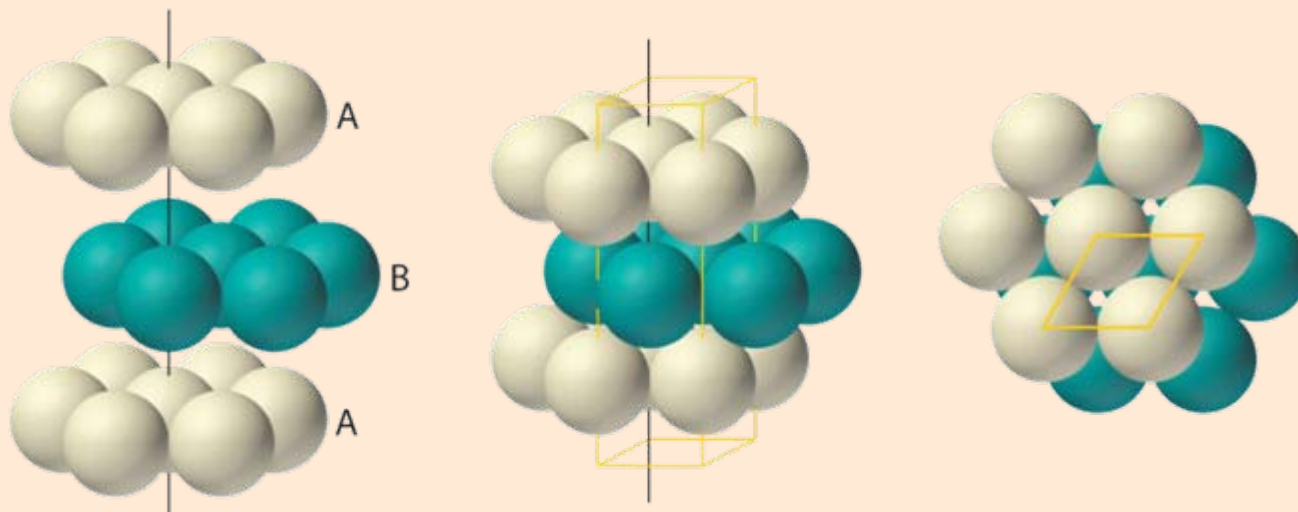
Плотнейшая трехслойная кубическая упаковка

При построении ГПУ третий слой шаров накладывался сообразно первому слою. При этом половина лунок шаров первого слоя оставалась открытой. Однако третий слой шаров может быть наложен иначе – так, чтобы все лунки шаров первого слоя оказались закрытыми (рис). Этот случай отвечает **трехслойной кубической плотнейшей упаковке (КПУ)**, в которой каждый шар расположен между двумя разными слоями, шары такого типа называются **к-шарами**. Плотность упаковки составляет 0.7405.

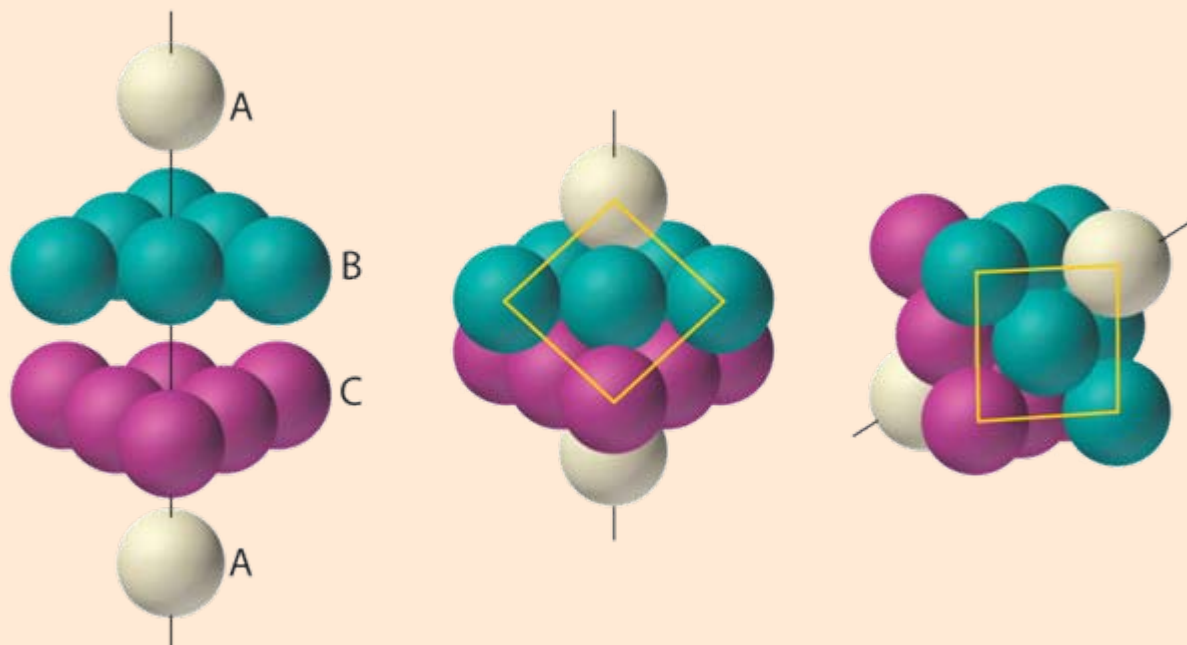


Сравнение ГПУ и КПУ

ГПУ

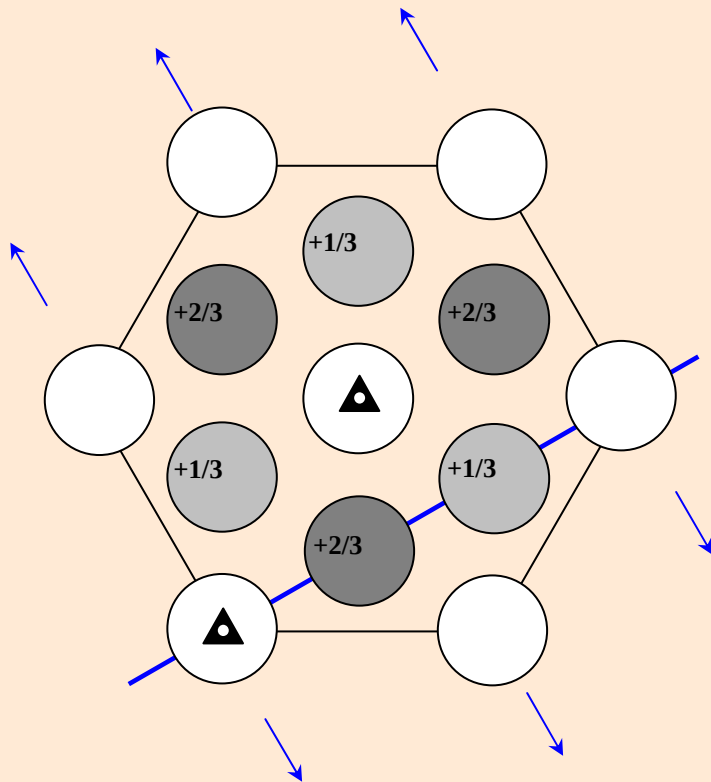


КПУ



Плотнейшая трехслойная кубическая упаковка

Определение пространственной группы КПУ



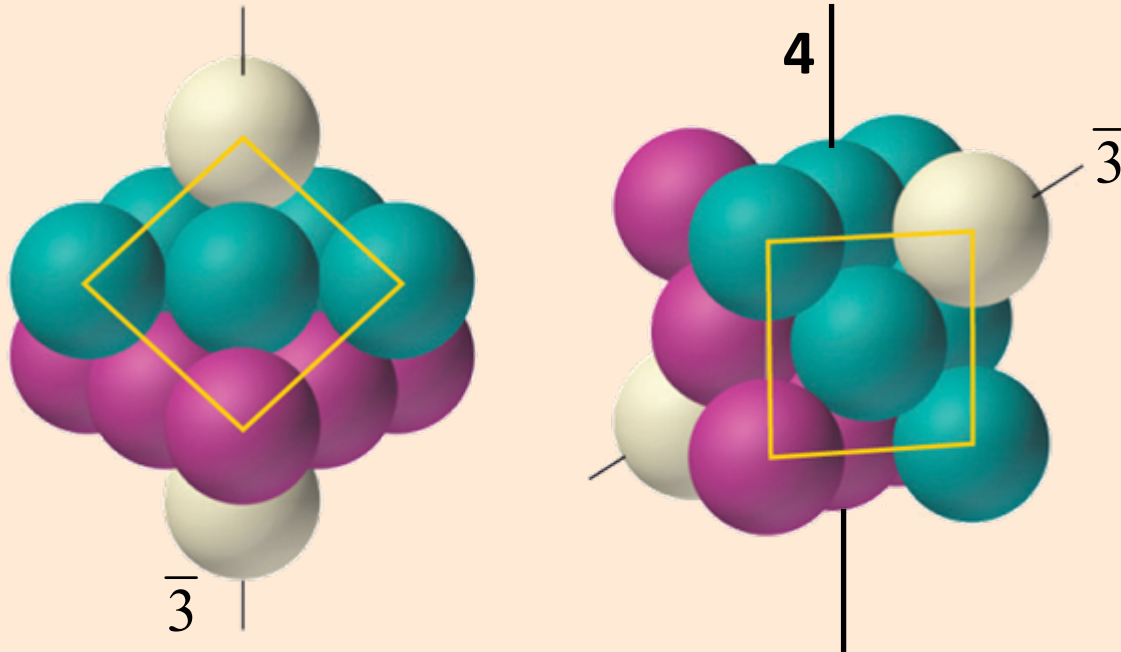
(б)

Определимся с типом ячейки трехслойной упаковки. На рис. показана дважды центрированная гексагональная ячейка в ромбоэдрических осях, т.е. *R*-ячейка. Найдем элементы симметрии по трем направлениям. По первому направлению видна инверсионная ось третьего порядка, по второму направлению явно присутствует ось второго порядка и перпендикулярная ей зеркальная плоскость (рис.).

Плотнейшая трехслойная кубическая упаковка

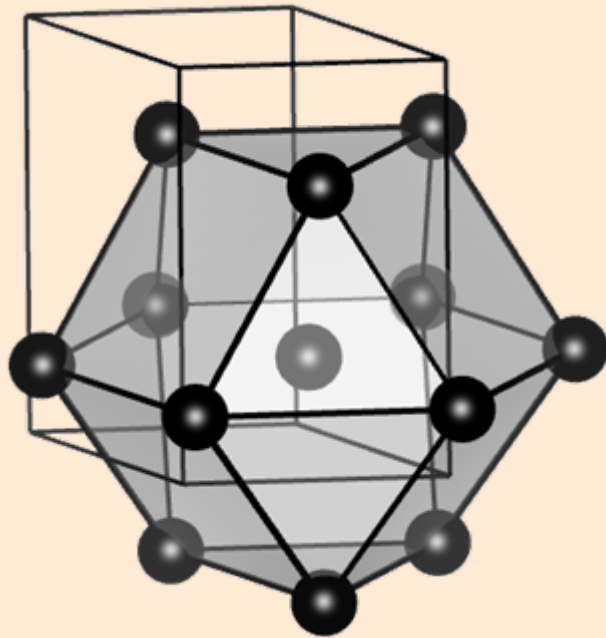
Определение пространственной группы КПУ

Все элементы симметрии, обнаруженные нами, приводят к пространственной группе $R\bar{3}m$. На первый взгляд здесь возникает противоречие между названием упаковки – трехслойной кубической и пространственной группой – ромбоэдрической. Это противоречие снимается, если принять во внимание ориентацию ячейки (и всей рассматриваемой упаковки) вдоль оси третьего порядка и то, что группа является подгруппой кубической группы $Fm\bar{3}m$.

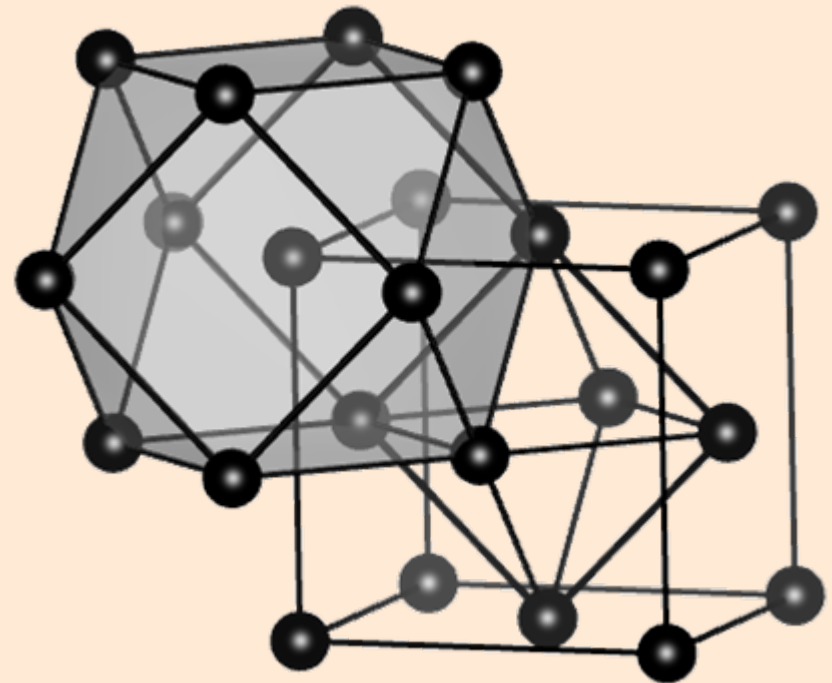


Полиэдры в ГПУ и КПУ

Каждый шар в рассмотренных плотнейших упаковках соприкасается с двенадцатью шарами, но полиэдры для гексагональной и кубической упаковок будут разные.



гексагональный кубооктаэдр
в ГПУ



архимедов кубооктаэдр
в КПУ

Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок

кг-обозначение

Пространственное построение плотнейшей упаковки может быть выполнено последовательным накладыванием плотнейших шаровых слоев. При этом возможно лишь такое взаимное наслаивание последних, что образующиеся шаровые слои окажутся или слоем *к*, или слоем *г*-шаров.

В общем случае каждая плотнейшая упаковка описывается последовательностью букв *г* и *к* в соответствии с чередованием слоев в упаковке.

Периоды упаковки принято отделять вертикальной чертой, так как в записи посредством букв *г* и *к* **возможность выделения периода сразу не очевидна**. Так, например, упомянутым двухслойной гексагональной и трехслойной кубической плотнейшим упаковкам отвечают символы ...|*гг*|*гг*|*гг*|... и ...|*ккк*|*ккк*|*ккк*|... соответственно.

Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок

ABC-обозначение

Период упаковки может быть легко установлен, если символ упаковки переписать с помощью других обозначений. Для этого удобно пользоваться тремя буквами *A*, *B*, *C*, отражающими положения шаров в конкретном слое. Всего в пространственной упаковке мыслимы три совокупности позиций (три сетки) *A*, *B* и *C*, сдвинутые относительно друг друга на некоторое расстояние.

Рассмотрим упаковку, запись которой дана в *k2*-обозначениях ...*гкгкгкгкгкгк*.... Для того чтобы определить период этой упаковки, перейдем к *ABC*-обозначению:

...	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	<i>г</i>	<i>к</i>	...
...	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	...

Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок

Определение числа слоев в упаковке

1. ...*g g g k g k g g g k g k*...
2. ...*g g g g k k k g g g g k k k*...
3. ...*g g k k g k g g k k g k* ...
4. ...*g g k g g k g g k g g k*...

Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок

Определение числа слоев в упаковке

1. ...*g g g k g k g g g k g k*... ...|*ABABCB*|*ABABCB*... $n = 6$
2. ...*g g g g k k k g g g g k k k*... ...|*ABABACB*|*ABABACB*... $n = 7$
3. ...*g g k k g k g g k k g k*|*ABACBCACABCB*|*ABACB*... $n = 12$
4. ...*g g k g g k g g k g g k*... ...|*ABACACBCB*|*ABACAC*... $n = 9$

Числовые символы Жданова, сетка Рамсдела.

Пространственные группы плотнейших упаковок

Для обозначения плотнейших упаковок кроме k_2 - и ABC -обозначений могут быть использованы также числовые символы Жданова. Их смысл станет понятен, если использовать сетку Рамсдела, в которой обозначено расположение шаров плотнейшей упаковки в тех или иных слоях. Сетка Рамсдела также удобна при определении пространственных групп плотнейших упаковок.

Всего пространственных групп, в соответствии с теоремой Белова [Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, М. 1947], задействованных при описании плотнейших упаковок восемь (табл. 1.). Одна из них, – $Fm\bar{3}m$ – обслуживает только кубическую трехслойную упаковку. Другая группа – $P6_3/mmc$ отвечает двухслойной гексагональной упаковке, а оставшиеся группы (кроме $P3m$, $R3m$ и $R\bar{3}m$) являются подгруппами группы $P6_3/mmc$.

Пространственные группы плотнейших упаковок

Пространственная группа	Характерные элементы симметрии и особенности упаковки
$P3m$	Нет центра инверсии и зеркальной плоскости перпендикулярной оси главного порядка
$P\bar{3}m$	Есть центр инверсии
$P\bar{6}m2$	Есть только зеркальная плоскость перпендикулярная главной оси
$P6_3mc$	Есть сдвиг на половину периода в плоскости c (или под действием оси 6_3). Четное число слоев в упаковке.
$P6_3/mmc$	Есть центр инверсии и зеркальная плоскость перпендикулярная главной оси
$R3m$	Период упаковки разбивается на три минимальных периода, нет центра инверсии
$R\bar{3}m$	Период упаковки разбивается на три минимальных периода, есть центр инверсии
$Fm\bar{3}m$	Трехслойная кубическая упаковка

Определение пространственной группы упаковки

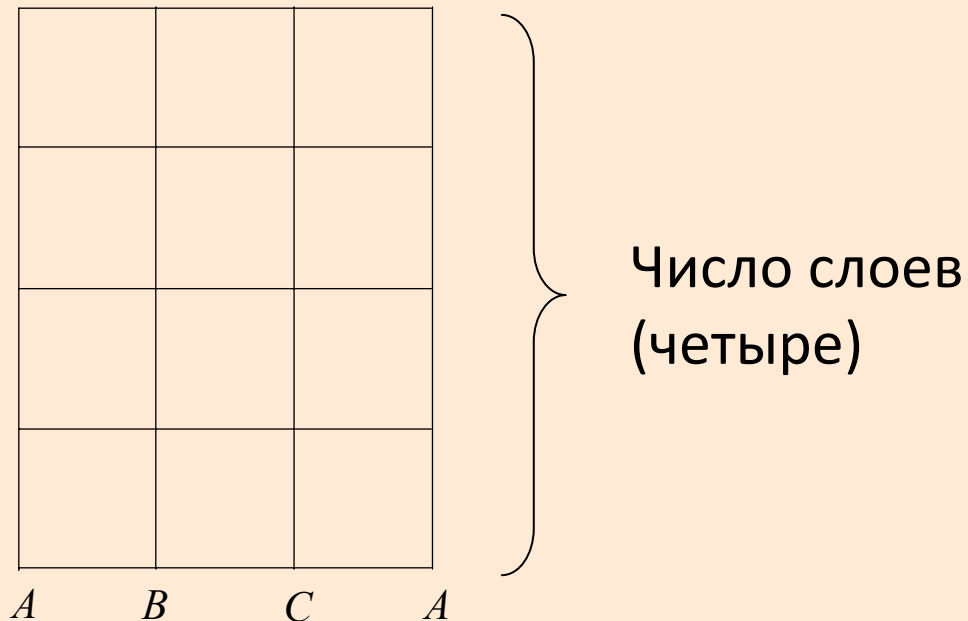
Пример 1. Топазовая упаковка задается последовательностью символов ...гкгкгкгкгк..., найдите числовой символ Жданова упаковки, постройте сетку Рамсдела и определите пространственную группу упаковки.

1. Сначала необходимо определить число слоев в упаковке аналогично тому, как мы это делали ранее (число слоев $n = 4$)

... г к г к г к г к г к г к г к ...
... | **A B C B** | A B C B A B C B A B ...

Определение пространственной группы упаковки

2. Нарисовать сетку Рамсдела. В сетке Рамсдела по одному направлению откладываются положения шаров в слое – ABC , а в перпендикулярном направлении – количество слоев упаковки (в нашем случае – четыре клетки).



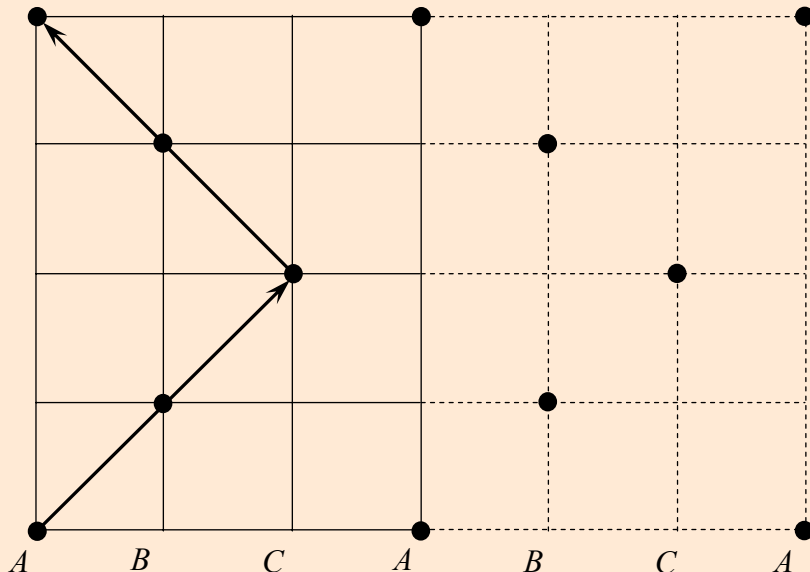
Определение пространственной группы упаковки

3. После того как сетка нарисована, располагают шары в положениях ABC , отвечающих последовательности шаров в упаковке.

Как и всегда, начиная построение из шара в положении A , проходим период упаковки и заканчиваем также шаром в положении A .

Стрелками на сетке помечают движения из слоя в слой.

...| $ABCB$ | $ABCBAB$...



В результате получается ломаная линия, состоящая из отрезков, направленных противоположно друг другу. Для топазовой упаковки получается два непрерывных движения вправо (в одном направлении) и два движения влево (в противоположном направлении).

Определение пространственной группы упаковки

4. Посчитав число ходов вправо и влево, можно записать числовой символ Жданова топазовой упаковки как

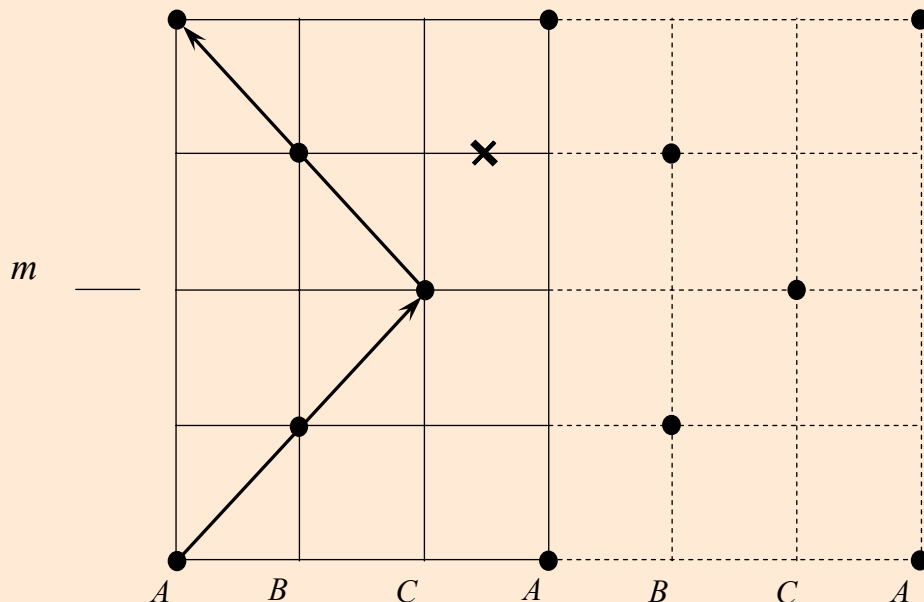
$$...2\bar{2}...$$

Цифра со штрихом сверху означает число ходов ломаной в противоположном направлении. Просуммировав по модулю числа, стоящие на четной и нечетной позициях символа Жданова получаем 4, что соответствует числу слоев упаковки.

Манипуляцию со сложением полезно проводить для самопроверки.

Определение пространственной группы упаковки

5. Исходя из положения шаров в сетке легко находится зеркальная плоскость, перпендикулярная оси главного порядка и центр инверсии. При поиске центра инверсии нужно быть особенно внимательным и проверить его существование как можно для большего количества шаров, не забывая о том, что нарисованная сетка всегда может быть продолжена, что позволит отыскать недостающий шар при выполнении операции инверсии (см. рис., пунктирная сетка).



Положение центра инверсии на сетке помечено крестиком. Таким образом, пространственной группой топазовой упаковки является $P6_3/m2/m2/c$.

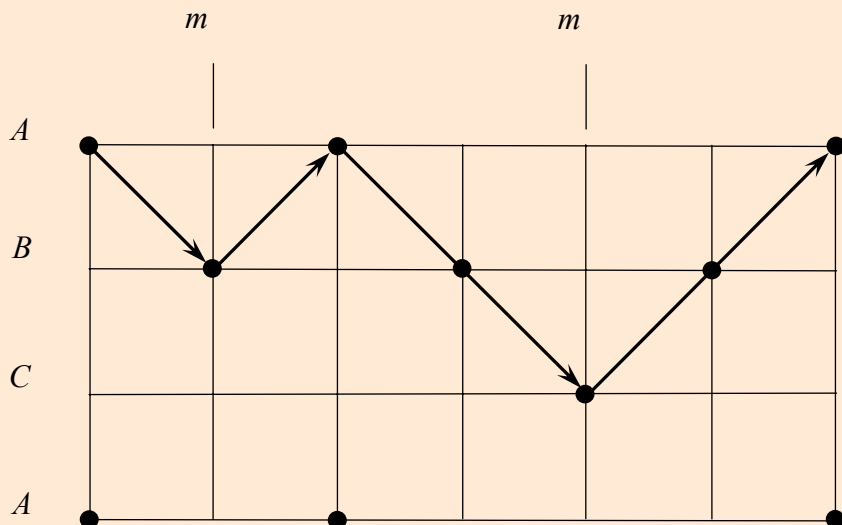
Определение пространственной группы упаковки

**Пример 2. Упаковка задана последовательностью
...гггкккгггккк.... Определите пространственную группу упаковки.**

Число слоев в этой упаковке равно шести:

...г г г к к г г г к к ...
...|АВАВСВ|АВАВСВ...

Числовой символ Жданова ...1 $\bar{1}$ 2 $\bar{2}$...



Центра инверсии нет,
обнаруживаем только
зеркальную плоскость,
расположенную
перпендикулярно слоям
упаковки (рис.).
Пространственная группа
упаковки $P\bar{6}m2$

Определение пространственной группы упаковки

Пример 3. Упаковка задана последовательностью ...gggkkkgggkkk.... Определите пространственную группу упаковки.

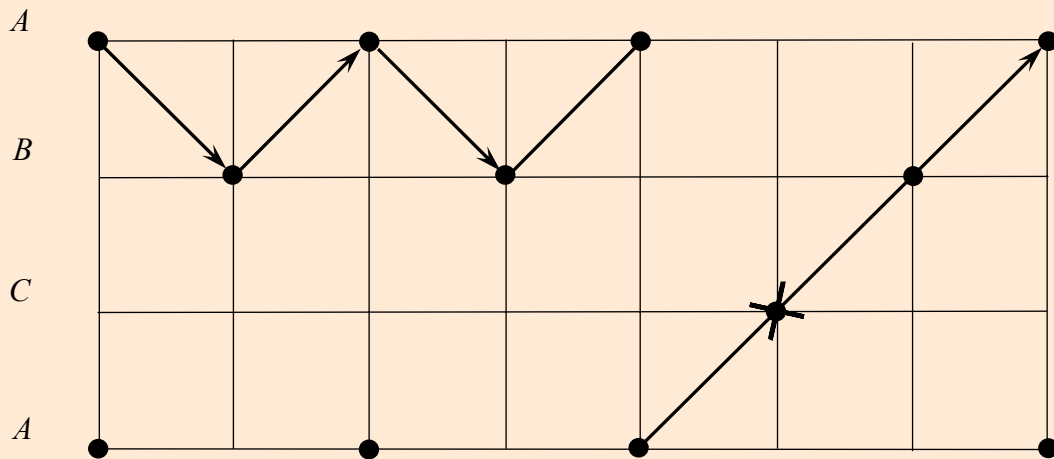
Определяем число слоев упаковки:

...g g g g k k k g g g k k k...

...|ABABACB|ABABACB...

Получили семь слоев, рисуем сетку Рамсдела.

Числовой символ Жданова упаковки ...1 $\bar{1}$ 1 $\bar{4}$...



Пространственная
группа упаковки

$P\bar{3}m$

Определение пространственной группы упаковки

Пример 4. Упаковка задана последовательностью ...ггккгкгкккгк....

Определите пространственную группу упаковки.

Число слоев в этой упаковке равно двенадцати:

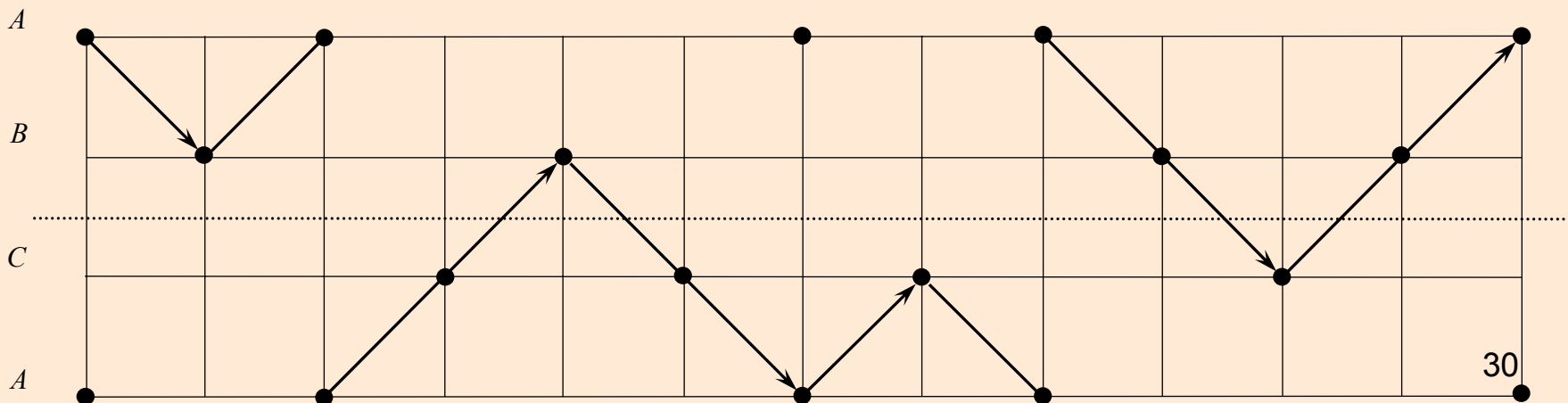
...г г к к г к г к к г к г к г...

...|АВАСВСАСВ|АВАСВ...

Числовой символ

Жданова ...1 $\bar{3}$ 2 $\bar{1}$ 3 $\bar{2}$...

На сетке Рамсдела нет ни зеркальной плоскости, перпендикулярной слоям упаковки, ни центра инверсии. Можно ошибочно отнести эту упаковку к группе $P3m$, но внимательное рассмотрение укажет на наличие плоскости с вертикальным скольжением на половину периода упаковки или на ось 6_3 (рис. , плоскость с обозначена точками). Поэтому правильным ответом будет пространственная группа $P6_3mc$



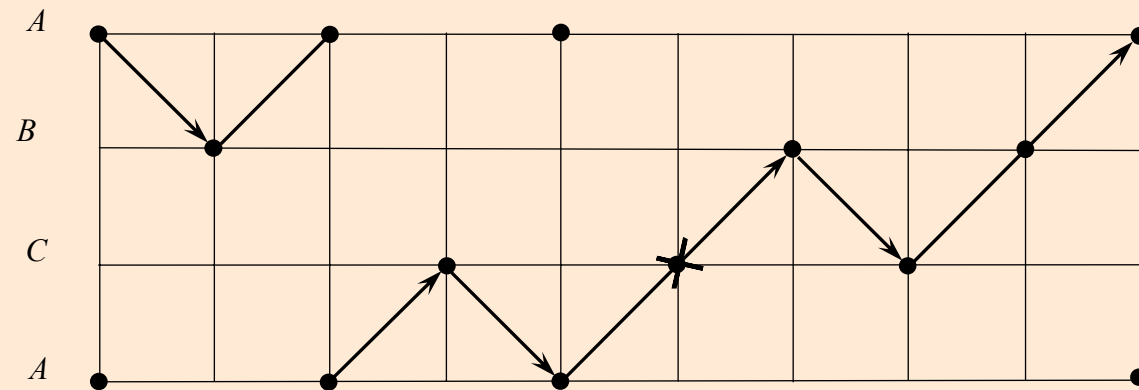
Определение пространственной группы упаковки

Упаковки с ромбоэдрической симметрией

Пример 5. Упаковка задана последовательностью ...ггкггкггкггк....
Определите пространственную группу упаковки.

Упаковка ...ггкггкггкггк..., содержащая 9 слоев ...
|АВАСАСВСВ|АВАСАС..., называется *тетрадимитовой*.

Символ Жданова ... $\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{2}$... или $(\bar{1}\bar{2})_3$



Положение шаров в сетке указывает на наличие центра инверсии (рис., отмечен крестиком), поэтому пространственной группой будет $R\bar{3}m$

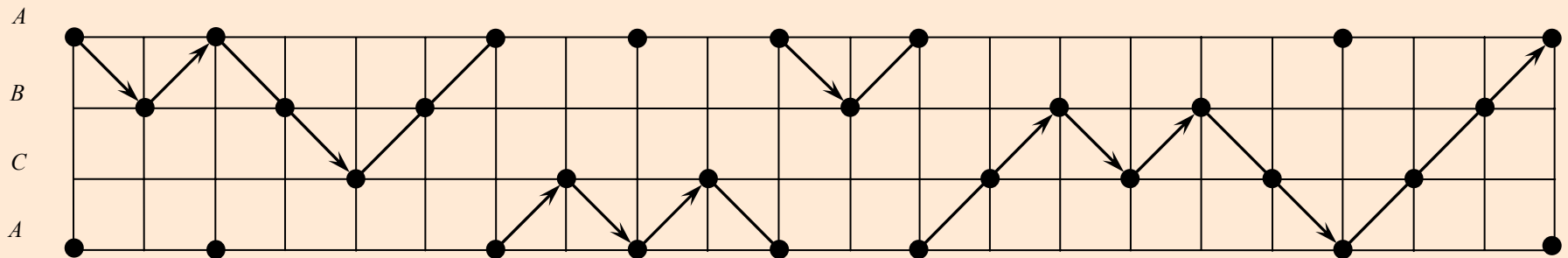
Определение пространственной группы упаковки

Упаковки с ромбоэдрической симметрией

Пример 6. Упаковка с ромбоэдрической группой $R3t$ встречается впервые для 21-слойной упаковки.

...2 2 2 К 2 КК 2 2 2 К 2 КК 2 2 2 К 2 КК 2 2 2 К 2 КК...
 ...|АВАВСВАСАСАВАСВСВСАСВ|АВАВСВА...

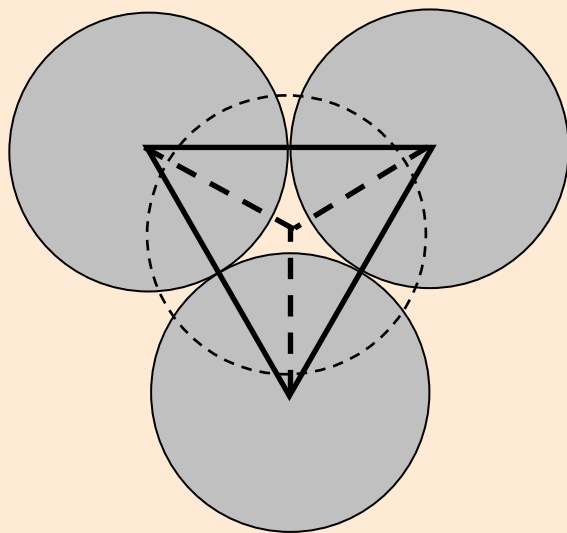
$$\dots 1 \bar{1} 2 \bar{3} 1 \bar{1} 2 \bar{3} 1 \bar{1} 2 \bar{3} \dots \equiv (\dots 1 \bar{1} 2 \bar{3} \dots)_3$$



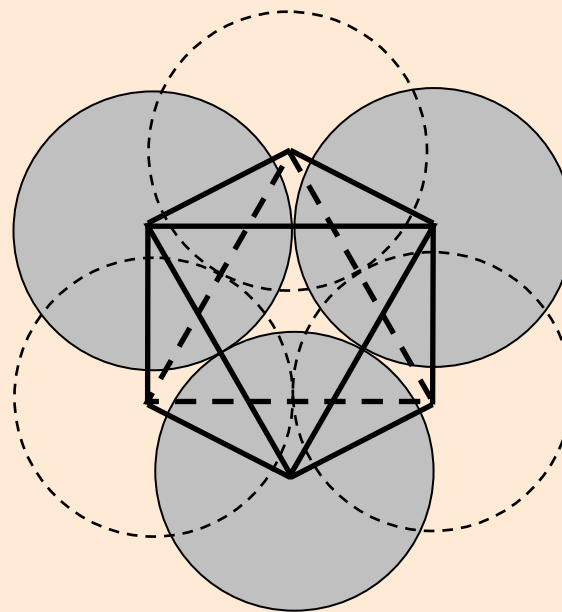
Пустоты в плотнейших упаковках

Между слоями плотнейшей шаровой упаковки образуется два типа пустот. Один тип пустот возникает между четырьмя шарами, центры которых располагаются по вершинам тетраэдра. Такая пустота называется *тетраэдрической* (T) и образуется (рис. , а) или тремя шарами нижнего слоя и одним шаром верхнего, или, наоборот, тремя шарами верхнего и одним шаром нижнего слоя. Кроме тетраэдрических пустот, между любыми двумя слоями плотнейшей упаковки имеются более обширные пустоты, которые образуются шестью шарами, три из которых принадлежат одному, а три оставшиеся – другому слою шаров. Центры этих шаров лежат в точках, отвечающих шести вершинам октаэдра и потому называются *октаэдрическими* (O) (рис., б).

Пустоты в плотнейших упаковках



(a)



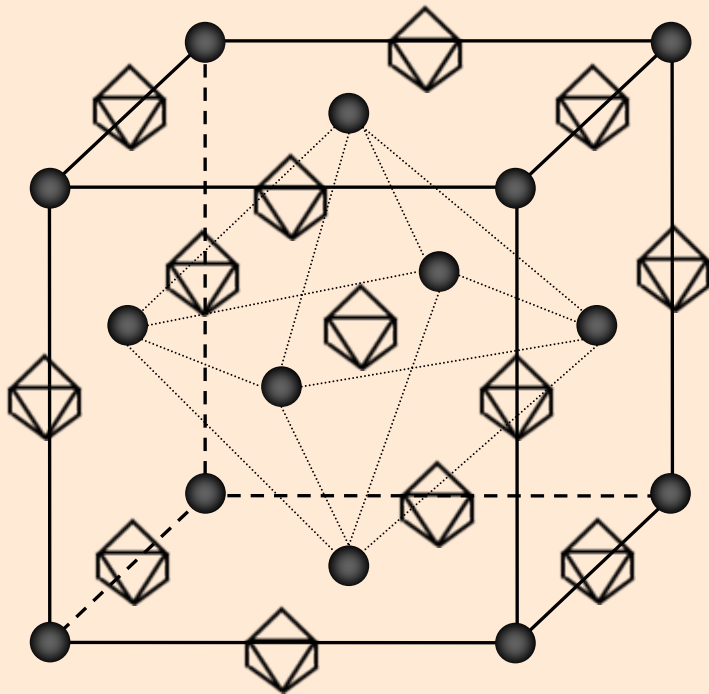
(б)

Формирование тетраэдрической (a) и октаэдрической (б) пустот в плотнейших упаковках.

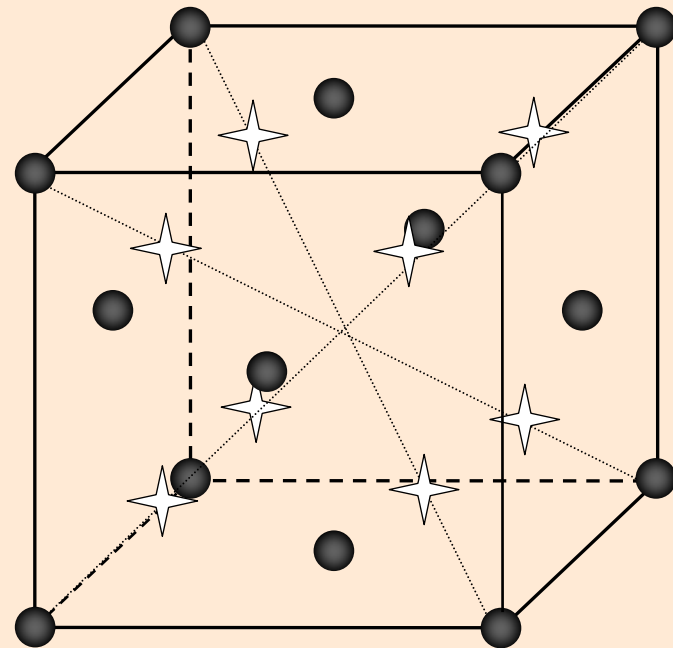
Посчитав число шаров и число пустот, приходящихся на ячейку (кубическую или гексагональную), легко увидеть, что **количество октаэдрических пустот равно числу шаров, а количество тетраэдрических пустот в два раза больше числа шаров** (рис.). Эти соотношения справедливы для любой плотнейшей упаковки.

Пустоты в плотнейших упаковках

Расположение окта- и тетрапустот в КПУ



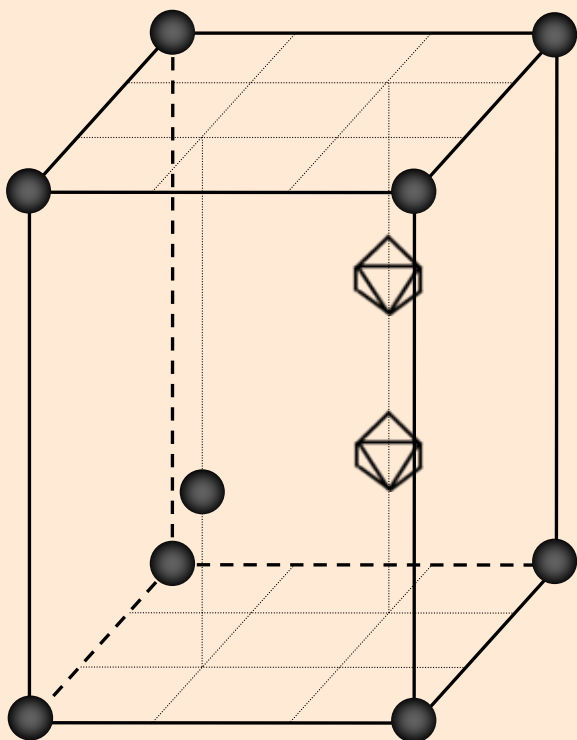
4 шара
 $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ *O*-пустоты



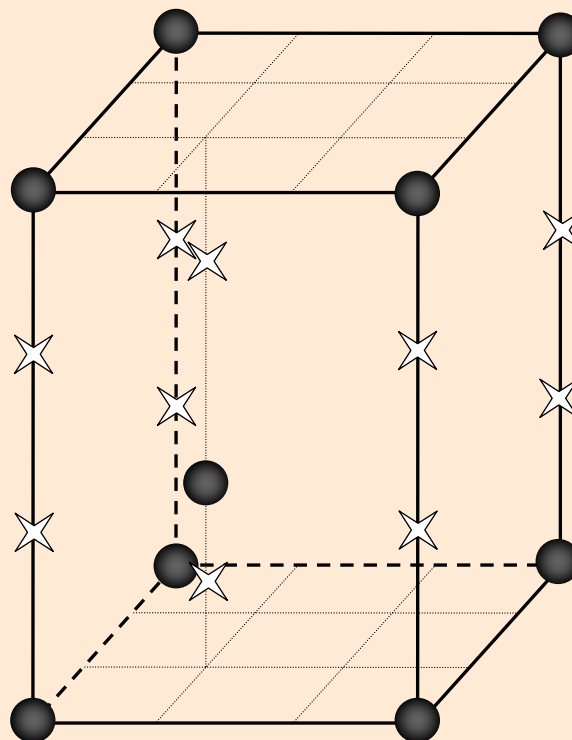
4 шара
8 *T*-пустот

Пустоты в плотнейших упаковках

Расположение окта- и тетрапустот в ГПУ



2 шара
2 *O*-пустоты



2 шара
 $8 \cdot 1/4 + 2 = 4$ *T*-пустоты

Пустоты в плотнейших упаковках

Задача 1. В соединении AB_2X_4 , атомы А занимают тетраэдрические пустоты, атомы В – октаэдрические, атомы Х образуют плотнейшую упаковку. Определите какую долю пустот занимают атомы А и В?

Перепишем формулу соединения в виде $A_{1/4}B_{1/2}X$, отсюда следует что атомы В занимают половину октаэдрических пустот (1:1). Поскольку на каждый шар ПШУ приходится 2 тетраэдрических пустоты, атомы А будут занимать 1/8 часть тетраэдрических пустот.

Задача 2. Определите, какую часть октаэдрических пустот занимают атомы титана в структуре перовскита $CaTiO_3$, если атомы кальция и кислорода образуют плотнейшую упаковку?

В этом примере два типа атомов формируют плотнейшую упаковку, поэтому можно записать общую формулу соединения как TiX_4 , где Х – частицы, образующие плотнейшую упаковку. Отсюда следует, что на один шар плотнейшей упаковки приходится $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот, занимаемых титаном (т.е. $Ti_{1/4}X$).

Пустоты в плотнейших упаковках

Задача 3. Определите формулу соединения, если атомы А занимают $3/4$ октаэдрических пустот, атомы В – $1/4$ тетраэдрических пустот, атомы Х образуют плотнейшую упаковку.

Обозначим количество атомов Х за N, тогда атомов А будет $3N/4$, а атомов В – $2N/4$. Составим формулу соединения в виде $A_{3N/4}B_{2N/4}X_N$, домножим на $4/N$ и получим конечный ответ – $A_3B_2X_4$.

Задача 4. Определите формулу соединения, если атомы А занимают все октаэдрические пустоты, атомы В – $1/8$ тетраэдрических пустот, атомы Х образуют плотнейшую упаковку.

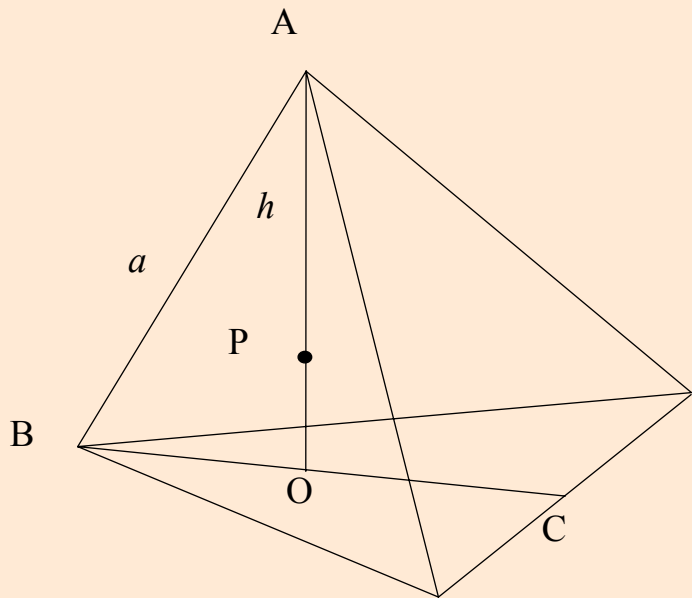
Решение – по аналогии с Задачей 3.

Ответ: A_4BX_4

Количественные характеристики плотнейших упаковок

Высота слоя плотнейшей двухслойной гексагональной упаковки.

Соотношение c/a ячейки упаковки



Задача состоит в том, чтобы определить соотношение h/a . По теореме Пифагора из $\triangle ABO$ (рис.):

$$a^2 = h^2 + BO^2.$$

$$BC = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$BO = \frac{\sqrt{3}}{3} a$$

$$h/a = \sqrt{2/3} \approx 0.8165$$

$$c = nh$$

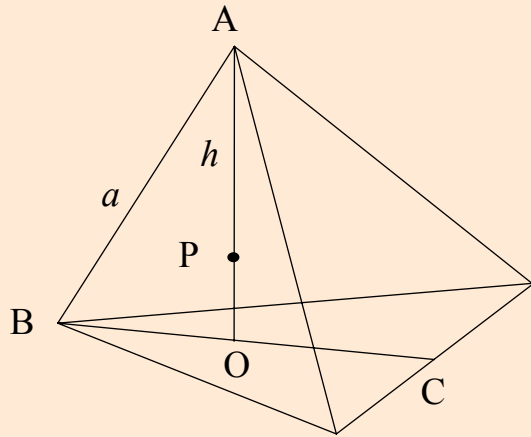
$$c/a = 0.8165n$$

Для ГПУ ($n=2$)

$$c/a = 1.633$$

Количественные характеристики плотнейших упаковок

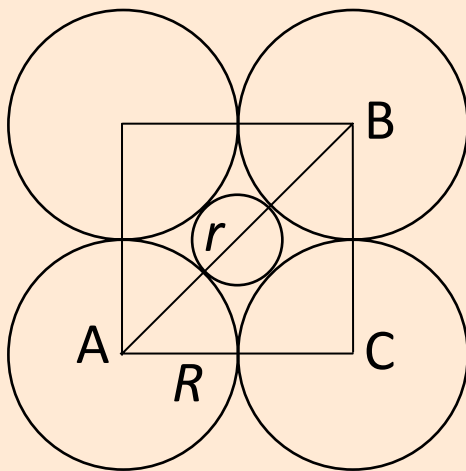
Определение размеров тетраэдрической и октаэдрической пустот



Шар радиуса r вписан в тетраэдрическую пустоту, т. P – центр этого шара. Сторона AB тетраэдра равна $a = 2R$, $AP = R + r$ и $AP = 3/4h$ (R – радиус шара, формирующего плотнейшую упаковку). Получаем для радиуса шара, вписанного в тетраэдрическую пустоту:

$$3/4 \cdot 2R \cdot \sqrt{2/3} = R + r$$

$$r = 0.225R$$



Из прямоугольного треугольника ABC :

$$4(R + r)^2 = 8R^2$$

$$r = 0.414R$$