

COORDINATION NUMBERS OF ATOMS AND STRUCTURE OF METALS

V. N. SEREZHKIN,
V. A. BLATOV

The basic methods of crystal structures description and their classification using the structure type concept are considered. The features of the main structural types of metals and their connection with close packings of equal spheres are discussed. A number of problems of crystal chemistry of metals are formulated, which cannot be solved with the close packing model.

Рассмотрены основные методы описания кристаллических структур и их классификации с использованием понятия структурного типа. Обсуждены особенности строения важнейших структурных типов металлов и их связь с плотнейшими упаковками равных шаров. Сформулированы проблемы кристаллохимии металлов, которые не могут быть решены в рамках модели плотнейшей упаковки.

© Сережкин В.Н., Блатов В.А., 1999

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА АТОМОВ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

В. Н. СЕРЕЖКИН, В. А. БЛАТОВ

Самарский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Как отмечалось в статьях [1, 2], в структуре любых химических соединений важнейшими характеристиками атомов являются их координационные числа (КЧ) и координационные полиэдры. Относительная простота и наглядность этих понятий, первое из которых указывает число атомов X, химически связанных с некоторым атомом А, а второе характеризует способ пространственного размещения атомов X вокруг атома А, обусловили их широкое применение в кристаллохимии и координационной химии. Для атомов некоторого элемента А характерные значения КЧ и формы координационных полиэдров в структуре веществ зависят от многих факторов, главным образом от валентного (электронного) состояния самих атомов А и природы координированных атомов X. Например, атомы двухвалентной меди по отношению к атомам кислорода могут проявлять КЧ = 4, 5, 6 или 7, из которых наиболее часто встречается КЧ = 6 и соответственно координационный полиэдр в виде искаженного в той или иной степени октаэдра из шести атомов кислорода, в центре которого находится атом меди. В структуре металлической меди атомы меди проявляют КЧ = 12, которому отвечает координационный полиэдр в виде так называемого кубооктаэдра [2]. Так как далее будет обсуждаться проблемы кристаллохимии металлов, кратко остановимся на основных закономерностях структуры металлов и познакомимся с некоторыми дополнительными терминами и понятиями, которые используются при обсуждении строения кристаллов.

ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ МЕТАЛЛОВ

Как известно, основной строительной единицей кристалла является элементарная ячейка, представляющая собой простейший кирпичик, из бесконечного множества которых построено любое кристаллическое вещество. Все такие кирпичики в структуре определенного вещества идентичны и соприкасаются друг с другом одинаковыми гранями, формируя теоретически бесконечную кристаллическую решетку. В качестве примера на рис. 1 изображены фрагменты двумерных кристаллических решеток, элементарные ячейки которых имеют форму соответственно квадрата (рис. 1, а) и прямоугольника (рис. 1, б). В трехмерном случае элементарная ячейка

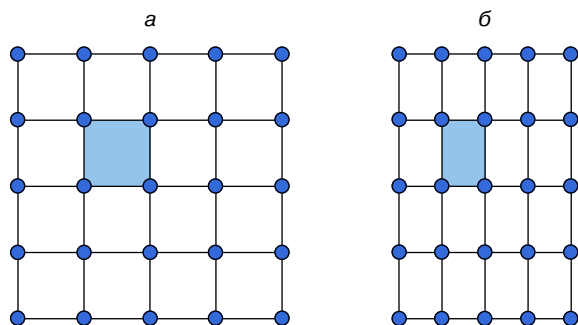


Рис. 1. Фрагменты двумерных кристаллических решеток, элементарные ячейки которых имеют форму соответственно квадрата (а) или прямоугольника (б)

представляет собой параллелепипед, ребра которого имеют длину a , b и c , а углы между ребрами – величину α , β и γ (рис. 2). В зависимости от соотношений между абсолютными значениями ребер ячейки и углов между ними, а также симметрии кристаллического вещества все кристаллы разделяются на семь кристаллических систем или сингоний (табл. 1): от триклинной (характеризуется наименее симметричной ячейкой, для которой $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) до кубической (имеет наиболее симметричную элементарную ячейку с параметрами $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

В общем случае даже при одинаковой форме элементарных ячеек кристаллы различаются своей симметрией, которая определяется пространственным размещением атомов в ячейке. Например, идентичные атомы (то есть центры шаров, символизирующих атомы металла) могут размещаться одновременно в вершинах и центрах всех боковых граней кубической ячейки. Такая ячейка (рис. 3, а) и соответствующая ей кристаллическая решетка, которая состоит из бесконечного множества примыкающих друг к другу ячеек, называются гранецентрированной кубической (ГЦК). Если идентичные атомы размещаются одновременно в вершинах и центре кубической ячейки (рис. 3, б), то ячейка и соответствующая решетка называются объемноцентрированной (ОЦК). Размещение атомов, указанное на рис. 3, в, соответствует элементарной ячейке, лежащей в основе гексагональной решетки

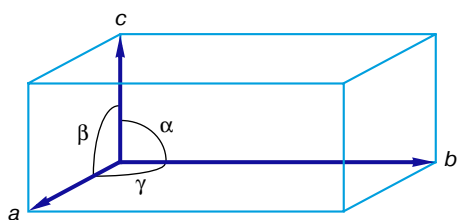


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла

Таблица 1. Характеристики элементарных ячеек для различных сингоний

Сингония (система)	Параметры элементарной ячейки	
	линейные	угловые
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

с плотнейшей упаковкой шаров (ГПУ). Как свидетельствуют имеющиеся экспериментальные данные, взаимное размещение атомов в структуре подавляющего большинства металлов отвечает реализации одного из указанных трех типов решеток.

Известно, что симметрия любого кристаллического вещества описывается одной из 230 теоретически возможных пространственных групп симметрии. Каждой пространственной группе соответствует краткий символ, содержащий закодированную определенным образом информацию о симметрии кристалла. В частности, взаимное пространственное

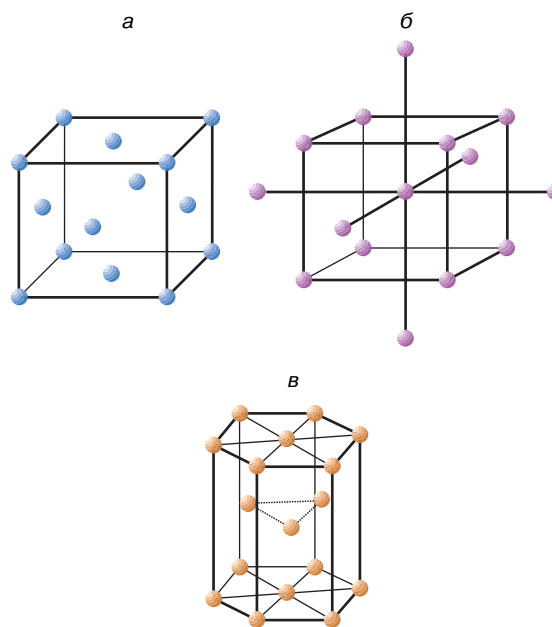


Рис. 3. Элементарные ячейки кристаллических структур металлов: а – ГЦК – гранецентрированная кубическая; б – ОЦК – объемноцентрированная кубическая; в – ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка. Для ОЦК-структуры показаны все атомы первой координационной сферы центрального атома ячейки

размещение атомов в ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-решетках отвечает соответственно пространственным группам $Fm\bar{3}m$, $P6_3/mmc$ и $Im\bar{3}m$. Отметим, что вывод 230 пространственных групп симметрии и соответствующих им правильных систем точек, описывающих законы, которым подчиняется взаимное размещение идентичных атомов в структуре кристаллических веществ, был впервые осуществлен в 1890 году российским ученым академиком Е.С. Федоровым.

Вещества, кристаллы которых относятся к одной и той же пространственной группе симметрии, имеют одинаковое число атомов в элементарной ячейке, располагающихся по однотипным позициям правильных систем точек с одинаковыми или близкими координатами, называют изоструктурными и считают принадлежащими к одному и тому же структурному типу. Таким образом, в кристаллах изоструктурных веществ (например, состава $AХ_2$ и BY_2) КЧ эквивалентных атомов (А и В, Х и Y) идентичны, а координационные полиэдры подобны. Понятие структурного типа полезно при систематизации кристаллоструктурных данных, так как позволяет кратко и четко определить сходство строения соединений разного химического, но одинакового стехиометрического состава. Структурные типы обычно называют по имени одного из представителей, в некоторых случаях по названию минералов. Например, структурный тип флюорита — CaF_2 , структурный тип перовскита — $CaTiO_3$ и т.д. В настоящее время установлена структура кристаллов около 200 тыс. соединений, которые принадлежат к нескольким десяткам тысяч структурных типов. Даже простые вещества по своей структуре относятся к 53 [3] разным структурным типам.

Одними из наиболее известных являются структурные типы Cu, Mg и α -Fe (в зарубежной литературе соответственно Cu, Mg и α -W), взаимное размещение атомов в элементарных ячейках которых эквивалентно соответственно ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-решеткам. В частности, при обычных условиях относятся к структурному типу меди (имеют ГЦК-решетку или, иначе говоря, принадлежат к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ с четырьмя атомами в элементарной ячейке, располагающимися по четырехкратной правильной системе точек $4a$ с координатами, выраженными в долях соответствующих ребер элементарной ячейки, 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2 и 0, 1/2, 1/2) кристаллы Al, Ca, Co, Ni, Sr, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, As и Th. Например, при обычных условиях медь и алюминий имеют ГЦК-решетку соответственно с $a = 3,615$ и $4,050 \text{ \AA}$, где a — параметр элементарной ячейки, изображенной на рис. 3, a , выраженный в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). В тех же условиях железо образует ОЦК-решетку с $a = 2,866 \text{ \AA}$ (так называемая α -модификация железа, устойчивая вплоть до 769°C , рис. 3, б), а магний — ГПУ (рис. 3, в) с $a = 3,210 \text{ \AA}$, $c = 5,200 \text{ \AA}$. В зависимости от давления и температуры один и тот же металл в общем случае может иметь разную кристалличес-

кую структуру. Например, если при давлении, равном 1 атм, медь и магний вплоть до температуры плавления существуют только в виде соответственно ГЦК- и ГПУ-решеток, то железо обладает сложным полиморфизмом. Так, в интервале $917\text{--}1394^\circ\text{C}$ существует γ -Fe с ГЦК-решеткой и $a = 3,656 \text{ \AA}$, в интервале от 1394°C до температуры плавления 1535°C — δ -Fe с ОЦК-решеткой и $a = 2,930 \text{ \AA}$, а при высоких давлениях существует и ϵ -Fe с ГПУ-решеткой.

ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

Из трех кристаллических решеток, наиболее часто реализующихся в структуре металлов, две, а именно ГПУ и ГЦК, отвечают так называемым плотнейшим шаровым упаковкам. В связи с этим отметим, что в настоящее время в кристаллохимии наиболее широко распространена модель структуры кристалла, в рамках которой атомы рассматриваются как жесткие (недеформируемые) сферы фиксированного радиуса r ; а структура кристалла в целом трактуется как упаковка таких сфер. Напомним, что упаковкой называется такое взаимное пространственное размещение некоторых тел (в обсуждаемом случае жестких сфер), при котором у них отсутствуют общие внутренние точки. Из бесчисленного множества различных упаковок в кристаллохимии наиболее важную роль играют трехмерно-периодические плотнейшие шаровые упаковки. Любая упаковка характеризуется определенным коэффициентом упаковки Δ , численное значение которого определяется отношением объема всех тел, образующих упаковку, к объему всего пространства, занимаемого телами. В случае теоретически бесконечного кристаллического вещества величина Δ равна отношению объема шаров, содержащихся в одной элементарной ячейке, к объему элементарной ячейки ($V_{\text{яч}}$). Если в одной элементарной ячейке кристалла содержится Z одинаковых сферических атомов радиуса r с объемом $V_{\text{III}} = 4r^3/3$, то $\Delta = V_{\text{III}}Z/V_{\text{яч}}$. Плотнейшие упаковки характеризуются максимально возможным значением Δ_{max} (для двумерной плотнейшей упаковки (рис. 4) $\Delta_{\text{max}} = \pi/\sqrt{12} = 0,9069\dots$, для трехмерного пространства $\Delta_{\text{max}} = \pi/\sqrt{18} = 0,7405\dots$). Вместе с тем до сих пор математически строго не доказано отсутствие упаковок, имеющих плотность, превышающую Δ_{max} , однако «многие математики верят и все физики знают», что это так [4, с. 20].

Плотность ГЦК-решетки не зависит от конкретных значений параметров элементарной ячейки (определяемых величиной a). Гексагональную упаковку можно назвать плотнейшей только при условии соблюдения определенного соотношения между параметрами c и a , а именно при c/a , кратном величине $\sqrt{2/3}$. Минимально допустимым значением c/a как раз и характеризуется ГПУ: для нее

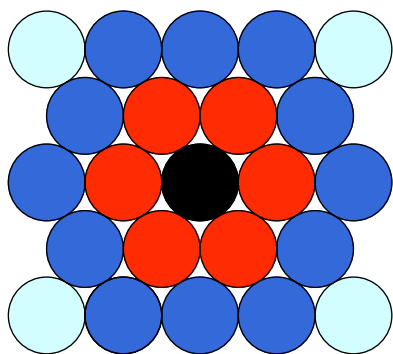


Рис. 4. Фрагмент плотнейшей упаковки кругов (шаров) на плоскости. Красным и синим цветом выделены соответственно шары, относящиеся к первой и второй координационным сферам центрального атома (выделен черным цветом)

$c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,633\dots$ Количество разных плотнейших упаковок бесконечно, но любую плотнейшую упаковку можно представить в виде стопки налагающихся друг на друга плотноупакованных шаровых слоев, аналогичных изображенному на рис. 4, причем шары каждого последующего слоя попадают в углубления между шарами предыдущего слоя. Расстояние между слоями равно $\sqrt{2/3}r$. Любая плотнейшая упаковка может быть описана при помощи гексагональной элементарной ячейки, хотя этот вариант не всегда отвечает пространственной симметрии кристаллической решетки. Например, ГЦК-упаковку одинаковых шаров формально можно описать как гексагональную с $c/a = 3\sqrt{2/3}$, хотя истинная ее симметрия выше. Принято отличать плотнейшие упаковки друг от друга количеством слоев n , укладываемых перпендикулярно параметру c гексагональной элементарной ячейки, описывающей соответствующую кристаллическую решетку, для которой $c/a = n\sqrt{2/3}$. Таким образом, ГПУ является двухслойной, а ГЦК – трехслойной упаковкой. Среди структурных типов металлов есть два представителя плотнейших упаковок с $n > 3$ – это структуры лантана ($n = 4$) и самария ($n = 9$). До сих пор неясно, почему природа выбрала именно эти упаковки и чем они выгоднее упаковок с другими значениями n .

Плотнейшие упаковки можно различать не только геометрически, как это было сделано выше, но и топологически, принимая во внимание способ взаимного расположения шаров. Для этого необходимо ввести понятие дальних координационных сфер атомов. В статье [2] было дано определение координационной сферы как совокупности атомов или групп атомов, непосредственно присоединенных к рассматриваемому атому. Далее будем называть такую координационную сферу первой. Во всех плотнейших шаровых упаковках первая координа-

ционная сфера любого атома содержит двенадцать аналогичных атомов ($KЧ = 12$). Каждый атом первой координационной сферы, в свою очередь, окружен двенадцатью атомами, среди которых есть исходный центральный атом, часть других атомов первой координационной сферы и дополнительные атомы, не принадлежащие к ней (рис. 4). Все такие дополнительные атомы, с которыми связан центральный посредством атомов первой координационной сферы, образуют его вторую координационную сферу и т.д. Вообще k -я координационная сфера образована атомами, которые связаны с атомами $k - 1$ -й координационной сферы, без учета всех атомов $k - 2$ -й сферы. Оказывается, что многие плотнейшие упаковки отличаются составом уже второй координационной сферы. Так, для двухслойной ГПУ число атомов во второй координационной сфере (N_2) равно 44, в девятислойной один из двух симметрично независимых атомов имеет во второй координационной сфере 43, а другой 44 соседа. Для четырехслойной упаковки, в которой также имеются два сорта атомов, значения N_2 равны соответственно 42 и 44 и, наконец, для ГЦК-решетки $N_2 = 42$. Таким образом, девяти- и четырехслойная плотнейшие упаковки являются в определенной степени переходными между двухслойной ГПУ и трехслойной ГЦК. Можно показать, что для ГЦК число атомов в k -й координационной сфере определяется формулой $N_k = 10k^2 + 2$, а для двухслойной ГПУ $N_k = 10,5k^2 + 2$, если k четное, и $N_k = 10,5k^2 + 1,5$, если k нечетное. Величины N_k для всех плотнейших упаковок одинаковых шаров с иным n находятся в узком интервале между $N_k(\text{ГЦК})$ и $N_k(\text{ГПУ})$. Они характеризуют топологическую плотность структуры, так как показывают, сколько химически связанных атомов объединяет вокруг себя рассматриваемый атом структуры. Таким образом, из всех плотнейших упаковок топологически наиболее плотной является двухслойная ГПУ-решетка.

НЕКОТОРЫЕ НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ МЕТАЛЛОВ

Частая реализация ОЦК-решетки в структурах металлов до сих пор не имеет общепринятого объяснения. ОЦК-решетка геометрически не является плотнейшей (для нее $\Delta = 0,6801\dots$) и с этой точки зрения менее оптимальна, чем плотнейшие упаковки, хотя ее топологическая плотность выше, чем для ГПУ, и выражается формулой $N_k = 12k^2 + 2$. В частности, $KЧ$ любого атома в ОЦК-структуре равно 14, причем 8 атомов его первой координационной сферы образуют с ним самые короткие связи (равны $a\sqrt{3}/2$, где a – ребро куба), а 6 других находятся на расстоянии, равном a (то есть являются центрами 6 соседних элементарных ячеек, имеющих общие грани с исходной, рис. 3, б). Однако необходимо помнить, что описание плотнейших упаковок основано на представлении атомов жесткими

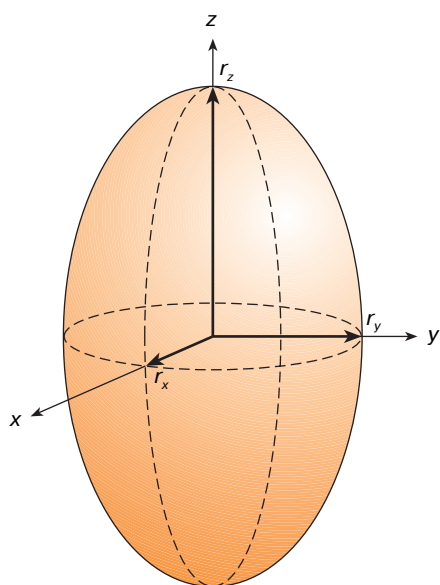


Рис. 5. Эллипсоид вращения с $r_x = r_y < r_z$, полученный вращением эллипса вокруг его длинной оси, совмещенной с координатной осью z

сферами определенного радиуса. Эта модель не всегда справедлива даже для самих плотноупакованных структур. Например, в структурах металлов с ГПУ-решеткой указанное выше идеальное соотношение c/a , как правило, не соблюдается точно и варьируется от 1,57 (структура Be) до 1,89 (структура Cd). Коэффициент шаровой упаковки для таких структур всегда меньше Δ_{\max} . Считается, что форма атомов в них отклоняется от сферической под воздействием поля соседних атомов и больше соответствует эллипсоиду вращения (рис. 5). Роль ОЦК-решетки также может быть объяснена с учетом деформации атомов в кристалле, однако в этом случае деформация является более сложной. Далее перечислим некоторые закономерности, характерные для кристаллохимии металлов и не согласующиеся с моделью плотнейшей упаковки, интерпретация которых будет дана в следующей статье. Обращаем внимание читателя на ключевую роль ОЦК-решетки в приведенных закономерностях:

- при нормальных условиях около 20% металлов имеют ОЦК-решетку, не являющуюся плотнейшей;
- если металл обладает термическим полиморфизмом (то есть образует несколько различных структур при разных температурах), то при атмосферном давлении наиболее высокотемпературной является ОЦК-модификация. Это приводит к тому,

что в предрасплавленном состоянии уже почти две трети металлов имеют ОЦК-структуру;

- барический полиморфизм (способность изменять кристаллическую структуру при изменении давления) у металлов более сложен. Полиморфные превращения одних металлов, в частности стронция или бериллия, при повышенном давлении характеризуются переходом плотноупакованная (ГЦК или ГПУ) структура \rightarrow ОЦК, в то время как для других металлов, например цезия, направление перехода обратное.

В заключение отметим, что в рамках модели плотнейших шаровых упаковок так и не удалось связать особенности электронного строения атомов металлов с кристаллической структурой (ГЦК, ГПУ или ОЦК), реализуемой при стандартных условиях. Об этом, в частности, свидетельствует заключение, гласящее, что “выбор тем или иным элементом при данных термодинамических условиях одного из этих трех типов структур объяснить весьма и весьма нелегко” [5, с. 121].

ЛИТЕРАТУРА

1. Зоркий П.М. О фундаментальных понятиях химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 9. С. 47–56.
2. Блатов В.А., Серезжин В.Н. Координационные числа атомов // Там же. 1997. № 7. С. 91–97.
3. Парте Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир, 1993. 143 с.
4. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. Т. 1. 413 с.
5. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.

* * *

Виктор Николаевич Серезжин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Самарского государственного университета. Область научных интересов – кристаллохимия и координационная химия. Автор более 200 научных статей и учебного пособия.

Владислав Анатольевич Блатов, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Самарского государственного университета. Область научных интересов – теоретическая кристаллохимия и компьютерная химия. Автор 60 научных статей.