

ЛЕКЦИЯ 3. ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

В данной лекции рассмотрим физические свойства кристаллов, описание кристаллических структур и попытки приближенного понимания или описания физических свойств исходя из кристаллической структуры, т.е. качественную связь структура - свойства.

Физические свойства описываются тензорами. Для описания физических свойств нужно вводить координатную систему. В кристаллографии координатная система недекартова, а в кристаллофизике она декартова.

Скаляры – это тензоры нулевого ранга, векторы – тензоры первого ранга, а начиная со второго ранга начинаются собственно тензоры. Слово «тензор» было предложено немецким ученым Вольдемаром Фохтом, который является отцом кристаллофизики, от слова *tension* - напряжение (напряжение - это тензор второго ранга). Тензор можно представить себе, как многомерную матрицу, размерность которой – это ее ранг.

Рассмотрим декартовую кристаллографическую систему координат x, y, z или, как на рисунке 1, x_1, x_2, x_3 .

Упругие постоянные.

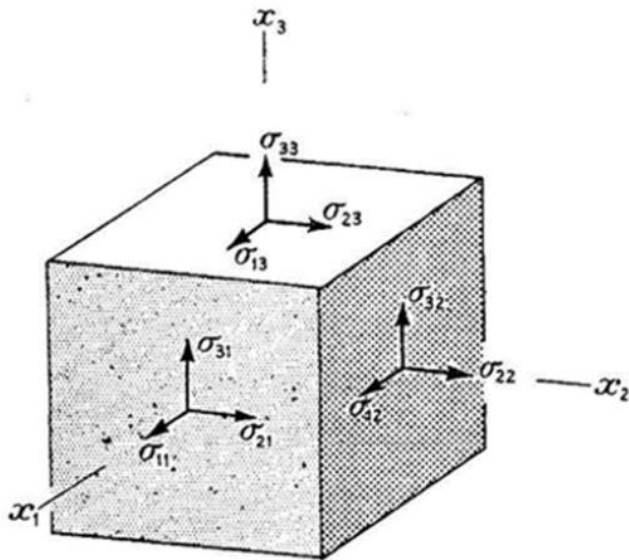


FIG. 5.1. The forces on the faces of a unit cube in a homogeneously stressed body.

- Обобщенный закон Гука:
 $\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl}$,
 где σ_{ij} тензор напряжений,
 e_{kl} - тензор деформаций.

- В обозначениях Фохта:
 $\sigma_i = C_{ij} e_j$

- Кубические кристаллы, деформация вдоль оси x (e_1):

$$\sigma_1 = C_{11} e_1$$

$$\sigma_2 = C_{12} e_1$$

Рисунок 1. Упругие постоянные

Можно определить тензор напряжений из следующих компонент. Можно растягивать кристалл вдоль оси X и это компонента σ_{11} , вдоль оси Y – σ_{22} , оси Z – σ_{33} . Также возможны сдвиговые напряжения: σ_{12} и др.

Деформации тоже оказываются тензорами второго ранга (матрица 3×3). Эти матрицы симметричны: σ_{13} и σ_{31} - это одно и то же. В напряжении и деформации у этих тензоров есть симметрия относительно главной диагонали.

Обобщенный закон Гука представлен на рисунке 1, где напряжение пропорционально деформации. Коэффициент пропорциональности – это некий такой переключатель – тензор упругих постоянных. Тензор деформации безразмерный.

Тензоры второго ранга можно преобразовать к одноиндексовому представлению, которые называем обозначениями Фохта: σ_{11} - σ_1 , σ_{22} - σ_2 , σ_{33} - σ_3 . σ_{31} -(ось1+ось3) - действует на угол, противоположащей оси 2, т.е. деформирует угол β ; σ_{21} -деформирует угол γ , σ_{32} - угол α .

Произведение тензора на тензор - это сумма произведения компонентов. Например, мы хотим посчитать σ_1 . Она будет равна $C_{11} * e_1 + C_{12} * e_2 + C_{13} * e_3 + \dots + C_{16} * e_6$.

Возьмем кристалл, деформируем его на 1% вдоль оси X, но эта деформация дает напряжение не только вдоль оси X, но также и вдоль осей Y и Z. Деформируем в одном направлении, а напряжение чувствуется и в других направлениях.

Матрица 6×6 – матрица упругих постоянных, дает понимание стабильности кристалла относительно деформаций. В некоторых случаях кристалл может спонтанно деформироваться, переходя в другую фазу. Например, SiO_2 (стишовит) при высоких давлениях спонтанно деформируется, переходя в структуру CaCl_2 . Возникающая механическая нестабильность приводит к тому, что некоторые из звуковых волн распространяясь в кристалле смещают атомы, и атомам хорошо в смещенном деформированном состоянии, понижается при этом энергия и получается новая фаза.

Положительная определенность матрицы упругих постоянных является условием механической стабильности кристалла, это когда детерминант матрицы положительный и все вложенные детерминанты положительны, а также положительны детерминанты, которые произойдут при смене системы координат. Если все эти детерминанты оказываются положительными, то кристалл механически стабилен, и он будет возвращаться в исходную структуру при любой небольшой деформации.

В контексте кристаллофизики интересен вектор поляризации и связанное с ним свойство пьезоэлектричество, под которым понимают изменение электрической поляризации кристалла при изменении температуры (рисунок 2).

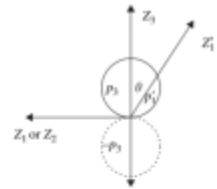
Пироэлектричество

$$P_i = D_i = p_i \delta T \text{ [C/m}^2\text{]}$$

$$D'_i = a_{ij} D_j$$

$$\delta T' = \delta T. \text{ Тензор нулевого ранга (скаляр)}$$

Турмалин,
точечная
группа $3m$



Пироэлектричество исчезает в
центросимметричных кристаллах

$${}^{(p')} = \begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} = -(p).$$

Из принципа
Неймана $\begin{pmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$

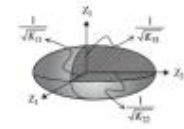
$$p_1 = p_2 = p_3 = 0$$

Рисунок 2. Тензоры 1 ранга. Пироэлектричество

Температура – это скаляр. Поляризация - это вектор. Пироэлектричество - тензор 1-го ранга. Самый известный пироэлектрический кристалл – турмалин, что обусловлено отсутствием центра симметрии.

Тензором второго ранга являются, например, диэлектрические постоянные, которые показывают во сколько раз ослабляется внешнее электрическое поле внутри кристалла. Внутри кристалла происходит смещение зарядов – это могут быть смещение электронной плотности, могут быть смещение ионов, и электроны могут быть смещены даже очень быстро колеблющимся электрическим полем, для смещения ионов подходят только низкие частоты, поэтому диэлектрические постоянные зависят от частоты. При низких частотах смещаются и электроны, и ионы, а при высоких частотах - только электроны.

На рисунке 3 представлена структура тензора.



Диэлектрические постоянные

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j.$$

Диэлектрический тензор для кубических кристаллов сводится к скаляру

<i>Triclinic crystals</i> Classes 1 and $\bar{1}$ Six coefficients	$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{12} & K_{22} & K_{23} \\ K_{13} & K_{23} & K_{33} \end{pmatrix}$
<i>Monoclinic crystals</i> Classes 2, m , and $2/m$ Four coefficients	$\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & K_{13} \\ 0 & K_{22} & 0 \\ K_{13} & 0 & K_{33} \end{pmatrix}$
<i>Orthorhombic crystals</i> Classes 222, $mm2$, and mmm Three coefficients	$\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & K_{22} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} \end{pmatrix}$
<i>Uniaxial crystals</i> Classes 3, $\bar{3}$, 32, $3m$, $\bar{3}m$, 4, $\bar{4}$, 4/m, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$, 4/mmm, 6, $\bar{6}$, 6/m, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, and 6/mmm Curie groups ∞ , ∞m , ∞/m , $\infty 2$, and ∞/mmm Two coefficients	$\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} \end{pmatrix}$
<i>Cubic crystals</i> Classes 23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$ and $m\bar{3}m$ Curie groups $\infty\infty\infty$ and $\infty\infty\infty m$ One coefficient	$\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & K_{11} \end{pmatrix}$

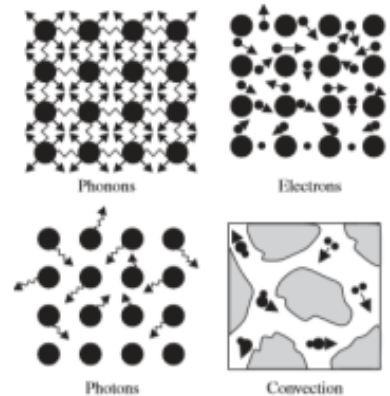
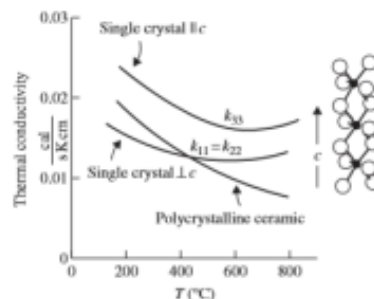
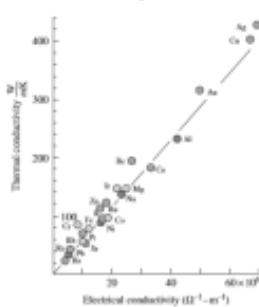
Рисунок 3. Тензоры 2 ранга. Диэлектрические постоянные

Тензорами второго ранга являются также теплопроводность и тепловое расширение (рис. 4).

Теплопроводность -

Количественная мера скорости переноса тепла по градиенту температуры

$$h_i = -k_{ij} \left(\frac{dT}{dz_j} \right) \quad k_{ij} = k_{ji}. \text{ Симметричный тензор}$$



Механизмы теплопроводности в твердых телах

Рисунок 4. Тензоры 2 ранга. Теплопроводность

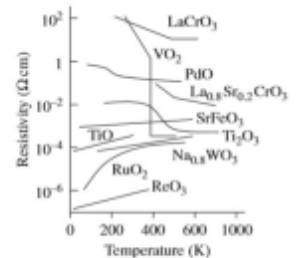
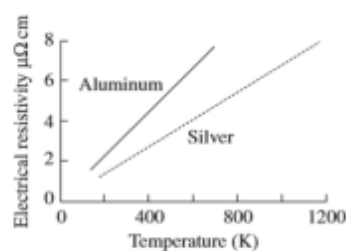
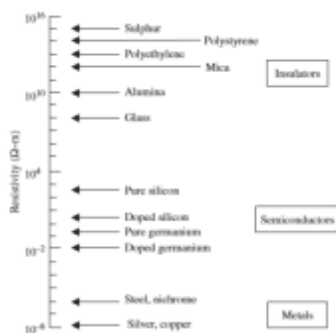
Классическая теплопроводность имеет две компоненты. Первая – фононная. Колебания решетки – наиболее универсальный механизм теплопроводности, действует в металлах, диэлектриках. Волны смещение атомов способны переносить тепло. Вторая компонента теплопроводности – это электрон, она действует на металлах. Но бывает и третья компонента, например, в ионных проводниках часть тепла может переноситься диффундирующими ионами.

Есть еще два механизма переноса тепла – это тепловой излучение или радиационная теплопроводность, где перенос осуществляется фонами; и конвекция – эффективный механизм переноса тепла, в основном, в газообразной и жидкой средах.

Следующие тензоры 2 ранга – это электрическое сопротивление и электропроводность (рисунок 5).

Электрическое сопротивление и электропроводность - симметричные тензоры

$$E_i = \rho_{ij} J_j \quad J_i = \sigma_{ij} E_j$$



Электропроводность металлов падает с ростом температуры, электропроводность полупроводников и диэлектриков – растет с температурой

Рисунок 5. Тензоры 2 ранга. Электрическое сопротивление и электропроводность

Электросопротивление и электропроводность – тоже симметричный тензор, пропорциональность между силой тока и электрическим полем, которое действует на материал.

Показатель преломления - это тоже тензор 2-го ранга.

Тензоры 3-го ранга представлены на рисунке 6. Классический пример – пьезоэлектричество. В третьем ранге $3^3=27$ независимых компонентов.

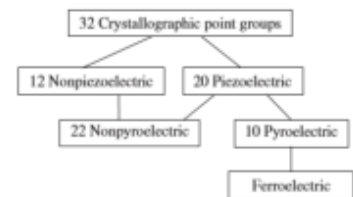
Пьезоэлектричество

$$P'_i = a_{ij}d_{jkl}a_{ml}a_{nl}X'_{mn} = d'_{imn}X'_{mn} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$3^3 = 27$ Компонент тензора, но в силу симметричности тензора напряжений имеем только 18 независимых компонент

$$(d') = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & -d_{14} & d_{15} & -d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & -d_{24} & d_{25} & -d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & -d_{34} & d_{35} & -d_{36} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_{11} & -d_{12} & -d_{13} & +d_{14} & -d_{15} & +d_{16} \\ +d_{21} & +d_{22} & +d_{23} & -d_{24} & +d_{25} & -d_{26} \\ -d_{31} & -d_{32} & -d_{33} & +d_{34} & -d_{35} & +d_{36} \end{pmatrix}$$

Для полярных сегнетоэлектрических керамик и других материалов с точечной группой ∞m , пьезоэлектрическая матрица содержит 5 компонент, 3 из которых независимы



Пьезоэлектрическая матрица для точечной группы 2 имеет только 8 ненулевых компонент!

Примеры: сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и сульфат триглицина TGS = $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$

Рисунок 6. Тензоры 3 ранга. Пьезоэлектричество

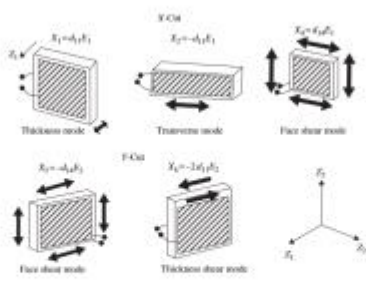
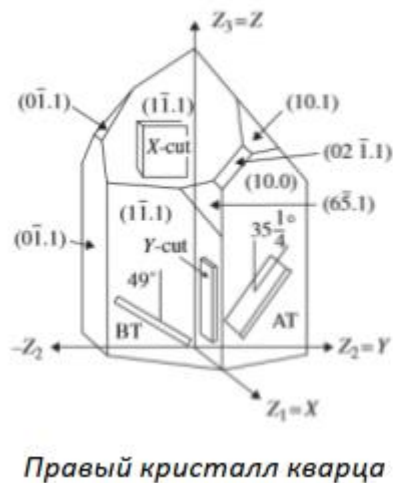
Прикладывая деформацию к кристаллу, получаем вектор электрической напряженности, вектор поляризации. Пропорциональность между тензором второго ранга – вектором деформации и вектором электрического поля – вектором поляризации и есть тензор третьего ранга.

Пьезоэлектрические кристаллы всегда неметаллы, потому что в металле был бы обыкновенный перенос заряда и вся эта поляризация исчезла бы. Пьезоэффект возникает только в определенных симметриях. Из 32 точечных кристаллографических групп пьезоэффект возможен только в 20 группах (рисунок 7).

Point groups $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/mmm$, $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, 432 , $m\bar{3}m$, ∞/m , ∞/mn , $\infty\infty$, $\infty\infty m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	Point group 32	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (2)
Point group 1	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$ (18)	Point group $3m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ -d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (4)
Point group 2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (8)	Point group $4, 6, \infty$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (4)
Point group m	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$ (10)	Point group $\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & -d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (3)
Point group $mm2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (5)	Point group $4mm, 6mm, \infty m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (3)
Point group 222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (3)	Point group $422, 622, \infty 2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (1)
Point group 3	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (6)	Point group $\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (2)
		Point group $\bar{6}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (2)
		Point group $\bar{6}m2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (1)

Рисунок 7. Пьезоэлектрические матрицы для кристаллографических и предельных точечных групп

Пьезоэлектрические материалы исключительно важны для технологий. Так, кварц входит в кварцевые часы, в противоракетные комплексы, например, С-300 . Что делают с кварцем? Под определенными углами из кристалла кварца особым образом выпиливаются пластинки (рис.8), которые имеют собственные частоты, и внешнее электрическое поле, если попадает в резонанс с собственной частотой пластинок, открывает множество возможностей, в частности, можно сделать кварцевые часы.



Кварц

- 5 ненулевых пьезоэлектрических коэффициентов

Электроиндуцированные моды колебаний X- и Y-срезов кварца

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ -d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & -2d_{11} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Правый кристалл кварца

Рисунок 8. Тензоры 3 ранга: кварц

Прямым аналогом пьезоэлектричества является пьезомагнетизм - тензор 3-го ранга. Структура тензора точно такая же, как и для пьезоэлектрического, и возникает это явление для магнитоупорядоченных веществ, например, в антиферромагнитном (имеет нулевую намагниченность) при низких температурах CoF_2 (рисунок 9).

Пьезомагнетизм

магнитный аналог пьезоэлектричества

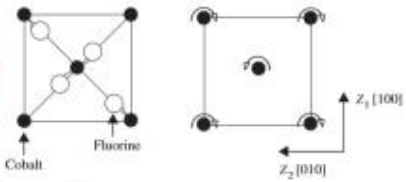
$$I'_i = \pm |a| a_{ij} I_j = \pm |a| a_{ij} Q_{jkl} X_{kl}$$

$$= \pm |a| a_{ij} a_{mk} a_{nl} Q_{jkl} X'_{mn} = Q'_{imn} X'_{mn}$$

$Q'_{imn} = \pm |a| a_{ij} a_{mk} a_{nl} Q_{jkl}$. тензор третьего ранга



фторид кобальта (CoF_2)



Кристаллическая и магнитная структура ниже $T_N = 38 K$

- 1, 1
- 2, m, 2/m
- 2', m', 2'/m'
- 222, mm2, mmm

$$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & Q_{14} & Q_{15} & Q_{16} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} & Q_{24} & Q_{25} & Q_{26} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} & Q_{34} & Q_{35} & Q_{36} \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & Q_{45} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{54} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{pmatrix}$$

4, 3, 2/m

422, 4mm, 42m, 4/mmm, 622, 6mm, 6m2, 6/mmm, oC2

4'22, 4'mm', 4'2m', 4'2'm', 4'/mmm'

42'2', 4m'2', 42'm', 4/m'm', 62'2', 6m'2', 6m'2', 6/m'm', oC2', oC'm'

0, 0, 0/m'

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & Q_{24} & Q_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -Q_{25} & Q_{24} & 0 \\ Q_{21} & -Q_{21} & 0 & 0 & 0 & Q_{26} \\ 0 & 0 & 0 & Q_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Эффект отсутствует в немагнитных группах симметрии

Рисунок 9. Тензоры 3 ранга: пьезомагнетизм

При деформации вещества возникает вектор намагниченности - это и есть пьезоэлектрический эффект.

Как и в пьезоэлектрическом случае, изначально кристалл не имел никакого вектора электрической поляризации, но под деформацией симметрия нарушается и возникают условия для возникновения результирующего вектора электрической или магнитной поляризуемости.

Тензоры четвертого ранга - упругие тензоры. Есть и обратный тензор – тензор податливости. Его единица измерения обратны единицам давления (Па⁻¹).

Электрострикция подразумевает, что прикладывание электрического поля приводит к деформации кристалла. Она является тензором 4 ранга (рисунок 10).

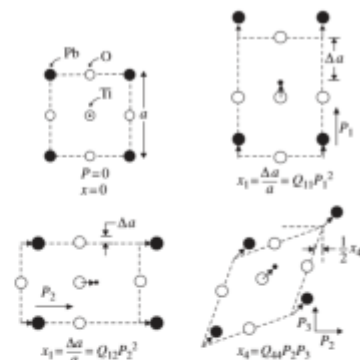
Электрострикция

$$x_{ij} = d_{ijk}E_k + M_{ijkl}E_kE_l \quad \text{полярный тензор 4го ранга}$$

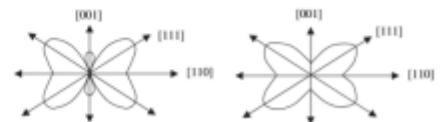
$$x_{ij} = Q_{ijkl}P_kP_l$$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{12} & Q_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1^2 \\ P_2^2 \\ P_3^2 \\ P_2P_3 \\ P_3P_1 \\ P_1P_2 \end{pmatrix}$$

$$2Q_{44} = Q_{11} - Q_{12}$$



Электрострикция кубических перовскитов, показывающая физическую природу коэффициентов Q_{11} , Q_{12} and Q_{44}



CaF₂. Elastic compliance and electrostrictive coefficients show similar anisotropy with the largest coefficients in body diagonal directions.

Рисунок 10. Тензоры 4 ранга: электрострикция

Аналогична магнитоэлектрика – прикладываем магнитное поле и вещество деформируется (рисунок 11). Чемпионом по магнитоэлектрике является терфенол D – сплав редкоземельных металлов с железом, тер-тербий,

fe - феррум (железо), а D означает диспрозий. Это вещество интересно, потому что оно может развивать достаточно большое напряжение, когда прикладываем магнитное поле. Оно резко реагирует на магнитные поля. Может использоваться для регистрации даже очень слабых магнитных полей. Он также преобразует энергию магнитного поля в механическую энергию.

Магнитострикция

$$\begin{aligned}
 x'_{ij} &= a_{ik}a_{jl}x_{kl} = a_{ik}a_{jl}N_{klmn}I_mI_n \\
 &= a_{ik}a_{jl}N_{klmn}(\pm|a|a_{om}I'_o)(\pm|a|a_{pn}I'_p) \\
 &= N'_{ijop}I'_oI'_p \quad \text{Полярный} \\
 N'_{ijop} &= a_{ik}a_{jl}a_{om}a_{pn}N_{klmn} \cdot \text{тензор 4го} \\
 & \quad \text{ранга}
 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} & N_{14} & N_{15} & N_{16} \\ N_{21} & N_{22} & N_{23} & N_{24} & N_{25} & N_{26} \\ N_{31} & N_{32} & N_{33} & N_{34} & N_{35} & N_{36} \\ N_{41} & N_{42} & N_{43} & N_{44} & N_{45} & N_{46} \\ N_{51} & N_{52} & N_{53} & N_{54} & N_{55} & N_{56} \\ N_{61} & N_{62} & N_{63} & N_{64} & N_{65} & N_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1^2 \\ I_2^2 \\ I_3^2 \\ I_2I_3 \\ I_3I_1 \\ I_1I_2 \end{pmatrix}$$

Сильный эффект в кобальтовых сплавах, а также в терфеноле-D.



В сильном магнитном поле меняется доменная структура и намагниченность совпадает с направлением поля

Современные актюаторы развивают силу более 50 МПа и деформации до 0.6%, а магнитостриктивные сенсоры в сотни раз чувствительнее, чем полупроводниковые датчики деформации

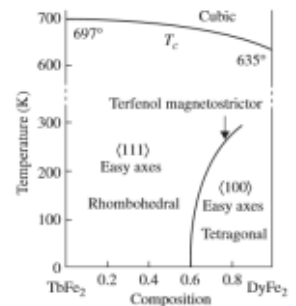


Рисунок 11. Тензоры 4 ранга: магнитострикция

Тензоры 6 ранга - это нелинейные упругие свойства, которые возникают при изменении упругого отклика с ростом деформации или напряжения (рисунок 12).

Нелинейные упругие свойства

$$X_{ij} = c_{ijkl}x_{kl} + c_{ijklmn}x_{kl}x_{mn} + \dots$$

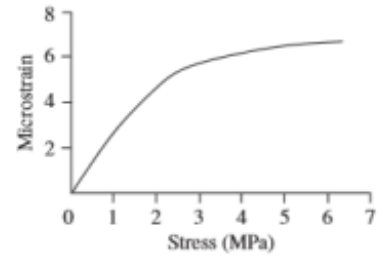
$$c'_{ijklmn} = a_{io}a_{jp}a_{kq}a_{lr}a_{ms}a_{nt}c_{opqrst} \text{ тензор 6го ранга}$$

$$3^6 = 729 \text{ коэффициентов}$$

Коммутация сокращает число компонент с 729 до 216, из которых 56 независимы.



Вулканизированная резина



Symmetry	Second order	Third order
Triclinic (1, 1)	21	56
Monoclinic (2, m, 2/m)	13	32
Orthorhombic (222, mm2, mmm)	9	20
Trigonal (3, 3)	7	20
(32, 3m, 3m)	6	14
Tetragonal (4, 4, 4/m)	7	16
(422, 4mm, 42m, 4/mmm)	6	12
Hexagonal (6, 6, 6/m)	5	12
(6m2, 622, 6mm, 6/mmm)	5	10
Cubic (23, m3)	3	8
(432, 43m, m3m)	3	6

число независимых упругих постоянных второго и третьего порядка

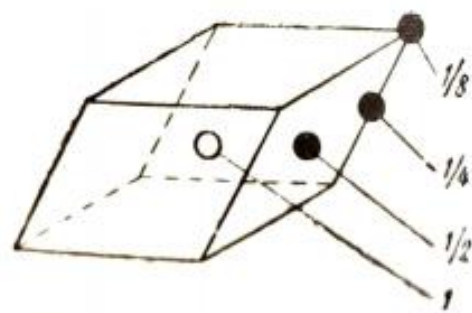
Рисунок 12. Тензоры 6 ранга. Нелинейные упругие свойства

Нелинейность этой функции, деформация напряжения, она связана с нелинейными упругими постоянными, которые, в свою очередь, описываются тензорами 6 ранга. У данного тензора 729 компонент – 3^6 , независимыми являются всего лишь 56 для триклинных кристаллов.

Далее переходим к описанию кристаллических структур, некоторых базовых структурных типов и связи структуры со свойствами.

Как рассчитать число атомов в модели кристаллической структуры? Например, на рисунке 13 представлена модель структуры цинковой обманки – сфалерита.

- Атом внутри ячейки считается как 1 атом, на грани – как $\frac{1}{2}$ атома, на ребре – как $\frac{1}{4}$, а в вершине ячейки – как $\frac{1}{8}$ атома.



- Упражнение: посчитайте число атомов Zn (маленькие шары) и S (крупные шары) в ячейке сфалерита.

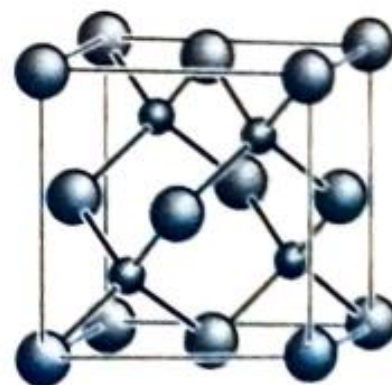
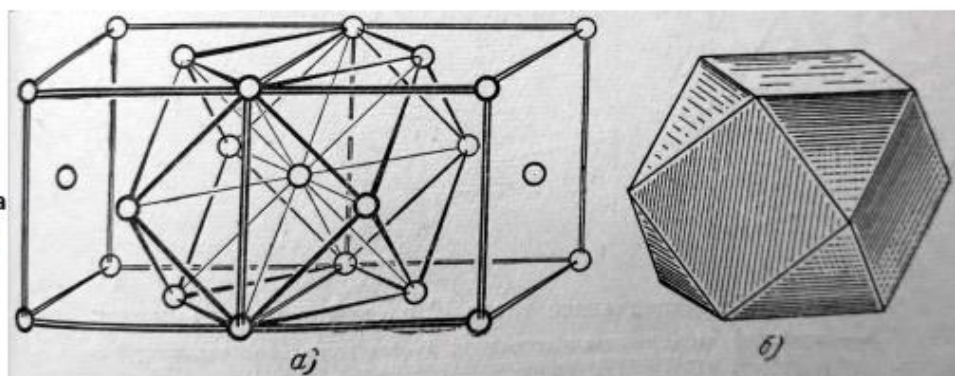


Рисунок 13. Как рассчитать число атомов в ячейке?

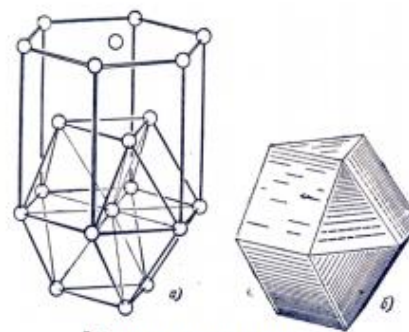
В ней число атомов цинка и число атомов серы равно. Но очевидно, что больших шариков больше, чем маленьких. В данном случае мы показываем одну элементарную ячейку. Атомы, которые находятся в вершинах элементарной ячейки принадлежат не только этой элементарной ячейке, а восьми. Поэтому этой ячейке принадлежит только один атом – $\frac{1}{8} * 8 = 1$. Те атомы, которые лежат на гранях принадлежат двум ячейкам, поэтому надо делить их число на 2 – таких атомов $\frac{1}{2}$. Те атомы, которые лежат на ребрах, принадлежат 4 ячейкам, поэтому их число надо делить на 4 – $\frac{1}{4}$. Тогда мы получим истинное число атомов в данной элементарной ячейке.

На рисунке 14 представлено изображение кубической плотноупакованной структуры.

Кубическая
плотнейшая упаковка
(структурный тип Cu)



- Координационное число (КЧ) = число ближайших соседей.
- Координационный полиэдр – фигура, в вершинах которой ближайшие соседи данного атома.
- В плотнейших упаковках КЧ = 12.
- В КПУ – архимедов кубоктаэдр. В ГПУ – гексагональный кубоктаэдр.



Гексагональная
плотнейшая упаковка
(структурный тип Mg)

Рисунок 14. Координационное число и координационный полиэдр

Сфокусируемся на одном атоме (который посередине), вокруг него 12 ближайших соседей, и если мы этих ближайших соседей соединим и построим многогранник вокруг нашего центрального, получится координационный полиэдр атома. Координационное число (КЧ) – это число соседей, оно равно 12, а координационный полиэдр – это фигура, которую образуют ближайшие атомы, составляющие координационное число. В нашем примере это кубоктаэдр или кубический кубоктаэдр. Кубический кубоктаэдр также называют архимедовым кубоктаэдром.

Если взять гексагональную плотнейшую упаковку, там координационное число тоже будет равно 12 и координационный полиэдр будет кубоктаэдром, но уже другим – гексагональным.

Если посмотреть на множество известных кристаллических структур можно увидеть, что координационные полиэдры бывают очень и очень разнообразные, но некоторые из них более распространены, чем другие (рисунок 15).




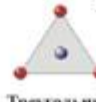
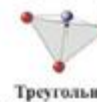


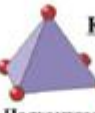








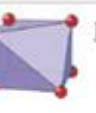
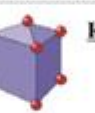







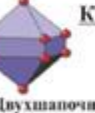




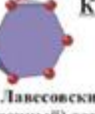




<p>КЧ=1</p>  <p>Гантель (из 1 сорта атомов) I_2, FeS_2</p> <p><i>a</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Гантель Cu_2O, CO_2</p> <p><i>б</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Уголок H_2O</p> <p><i>в</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольник $[CO_3], [BO_3]$</p> <p><i>г</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольный зонтичный полиэдр CdI_2, MoS_2</p> <p><i>д</i></p>
<p>КЧ=4</p>  <p>Квадрат $[CuO_4], PtS$</p> <p><i>e</i></p>	<p>КЧ=4</p>  <p>Тетраэдр $[SiO_4], [BO_4], [PO_4], [SO_4]$</p> <p><i>ж</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Полустопаэдр (тетрагональная пирамида) NiS - миллерит</p> <p><i>з</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Треугольная бипирамида K_2ZrF_6</p> <p><i>и</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Октаэдр (тетрагональная бипирамида) $TiO_2, FeS_2, NiAs, Al_2O_3$</p> <p><i>й</i></p>
<p>КЧ=6</p>  <p>Треугольная призма $NiAs, MoS_2$</p> <p><i>к</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Улощенный октаэдр (куб, усеченный по телесной диагонали) As_2O_3, арсенолит</p> <p><i>л</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Шестиугольник с квадратной гранью $(Mn, Fe)_2O_3$ (биксбитинг)</p> <p><i>м</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочный октаэдр $PbBi_2S_4$</p> <p><i>н</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Усеченная квадратная антипризма Ni_3B_2</p> <p><i>о</i></p>
<p>КЧ=7</p>  <p>Пентагональная бипирамида $PaCl_3$</p> <p><i>п</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Куб, усеченный по 1-ой вершине ZrO_2 (бадделент)</p> <p><i>р</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочная треугольная призма $CaMg[B_2O_7]$</p> <p><i>с</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб (тетрагональная призма) CaF_2 (флюорит)</p> <p><i>т</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб Томпсона (квадратная антипризма) $Al_2B_3[SiO_4]$ (гранаты)</p> <p><i>у</i></p>
<p>КЧ=8</p>  <p>Додокаэдр Симазса $ZrSiO_4$ (циркон)</p> <p><i>ф</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Двухшапочная треугольная призма Ca (в ряде боратов)</p> <p><i>х</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Тетрагональная бипирамида с 2-ми расщепленными вершинами Th, P_4</p> <p><i>ц</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Одношапочный куб Томпсона $Ca_2[B_3O_{11}(OH)_2]$</p> <p><i>ч</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Трехшапочная треугольная призма $La[IO_3]$</p> <p><i>ш</i></p>
<p>КЧ=10</p>  <p>Двухшапочная тетрагональная призма CaC_2</p> <p><i>щ</i></p>	<p>КЧ=10</p>  <p>Дважды косоусеченный октаэдр $MnAl_3$</p> <p><i>ъ</i></p>	<p>КЧ=11</p>  <p>Усеченный икосаэдр Fe, Al_{11}</p> <p><i>ы</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Кубоктаэдр Cu, Ag</p> <p><i>ь</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональный кубоктаэдр Mg, He</p> <p><i>э</i></p>
<p>КЧ=12</p>  <p>Лавесовский (усеченный) тетраэдр $MgCu_2, MgZn_2$ (фазы Лавеса)</p> <p><i>ю</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональная антипризма Cs (в берилле)</p> <p><i>я</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Икосаэдр AlB_{12}</p> <p><i>ая</i></p>	<p>КЧ=12-16</p>  <p>Полиэдр Франса-Каспера (Интерметаллиды с близкими r)</p> <p><i>аб</i></p>	<p>КЧ=14</p>  <p>Ромбододекаэдр $\alpha-Fe, BiF_3$</p> <p><i>ав</i></p>

Рисунок 15. Наиболее распространенные координационные полиэдры

Часто можно видеть тетраэдрическую, то есть координационное число 4, треугольную, то есть координационное число 3, гантельную, то есть координационное число 2, уголковую координацию (тоже двойная), зонтичную координацию, где 3 соседа, но они не в плоскости лежат с нашим

центральным атомом, квадратную координацию – координационное число 4, а число 6 очень часто характеризуется октаэдрической координацией. Координационное число 8 - либо кубическая координация, либо додекаэдрическая или так называемый куб Томсона. И так далее.

Посмотрим на некоторые структурные типы. На рисунке 16 представлен молибденит.

- КЧ(Mo) = 6 (тригонально-призматическая координация).
- КЧ(S) = 3 (тригональная зонтичная координация).
- Асимметричная координация S возможна из-за ее высокой поляризуемости. Слоистые структуры стабилизированы высокополяризуемыми атомами.
- Тригональные призмы MoS_6 образуют слои. Между слоями – ван-дер-ваальсова связь.
- Однослойный MoS_2 – важнейший двумерный материал.

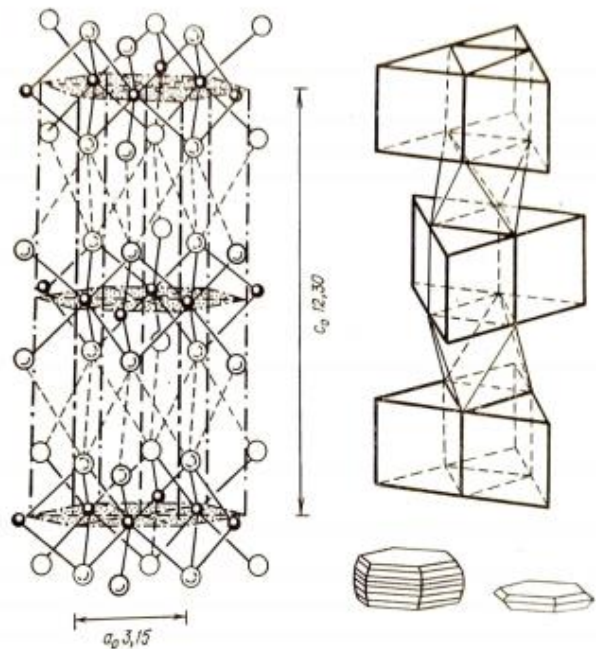


Рисунок 16. Структурный тип молибденита MoS_2

Молибдениту пророчат огромное технологическое будущее. Полиэдрическая модель является абстракцией более высокого порядка - чем сложнее наша структура, тем более высокого порядка нужна абстракция, чтобы понять ее свойства.

Молибденит – это не очень сложная структура, поэтому полиэдрического представления здесь более чем достаточно. Атомы молибдена имеют координационное число 6 и находятся в центрах тригональных призм, которые образуют бесконечные слои, между которыми пустое пространство. Таким образом, это слоистая структура. В этой слоистой

структуре очень легко будет отщепляться слои друг от друга. Кристаллы будут иметь пластинчатую или чешуйчатую форму.

В результате получится очень мягкий материал. Действительно, молибденит пишет по бумаге. Из молибденита можно выделить одиночный элементарный слой, и у этих слоев очень интересные свойства. Связи внутри этих слоев – это сильные эквивалентные связи, а между слоями – слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

У каждого атома серы три соседа молибдена в зонтичной координации. Такая асимметрия зонтичная координация возможна только благодаря тому, что сера высокополяризуемый ион, обладающий неподеленными электронными парами.

Еще один интересный структурный тип – тип куприта Cu_2O (рисунок 17).

- КЧ(Cu) = 2 (линейная координация).
- КЧ(O) = 4 (тетраэдрическая координация).
- Уникальная «3D-катенановая» топология – два непересекающихся тетраэдрических каркаса, вставленных друг в друга.

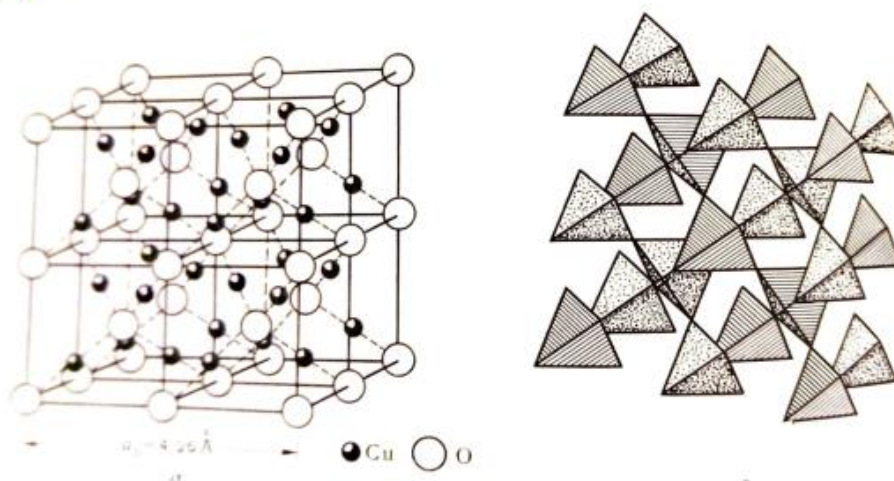


Рисунок 17. Структурный тип куприта Cu_2O

Каждый атом меди имеет двух соседей - 2 атома кислорода, медь находится в гантельной линейной координации. Каждый атом кислорода имеет четырех соседей – эти соседи - атомы меди образуют тетраэдр.

На рисунке 17 (справа) видно, что медно-кислородные тетраэдры соединяются по общим вершинам и образуют высокосимметричный каркас, но если присмотреться, то таких каркасов, таких систем тетраэдров здесь два, и они не пересекаются.

Известны молекулы такого рода, их называют катенанами, которые как звенья цепи вдеты друг в друга, но при этом нигде не пересекаются, не имеют общих ковалентных связей.

Еще один важный структурный тип структурный – ReO_3 (рисунок 18).

- КЧ(Re) = 6 (октаэдрическая координация).
- КЧ(O) = 2 (линейная координация).

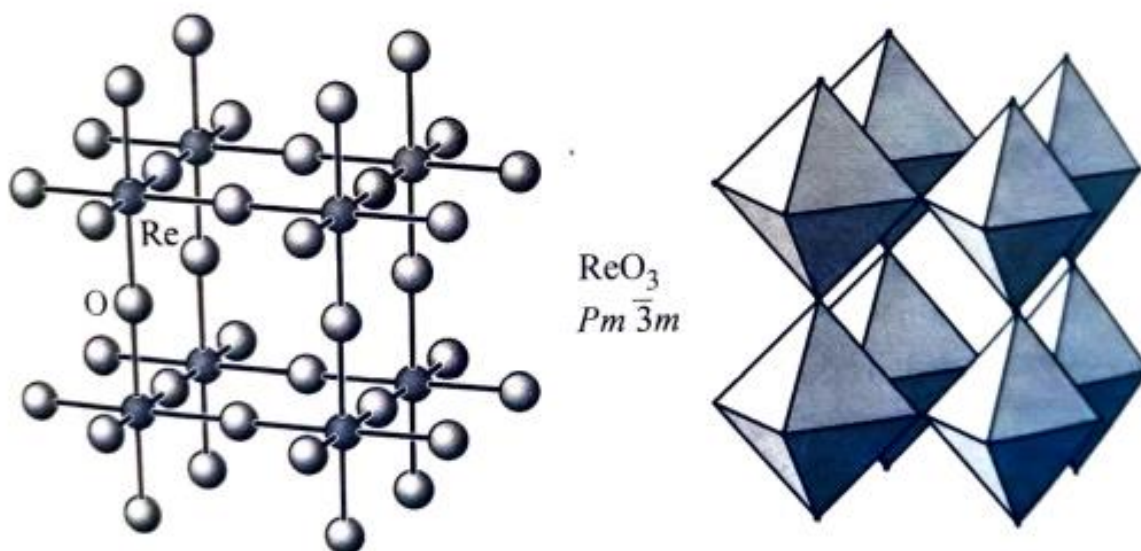


Рисунок 18. Структурный тип ReO_3

В полиэдрическом представлении видны рений-кислородные октаэдра, а между ними пустота. Эти пустоты образуют каналы в трех направлениях. Эти каналы можно заполнить другими атомами, например, атомами кальция в структурном типе перовскита (рисунок 19).

- Структура типа ReO_3 , начиненная атомами Ca.
- $\text{KЧ}(\text{Ti}) = 6$, октаэдрическая координация.
- $\text{KЧ}(\text{Ca}) = 12$, кубоктаэдрическая координация.
- Очень часты искаженные (некубические) варианты этой структуры. Сегнетоэлектрический тетрагональный BaTiO_3 ($P4mm$). Ромбический ($Pnma$) MgSiO_3 -перовскит составляет $\sim 40\%$ объема Земли.

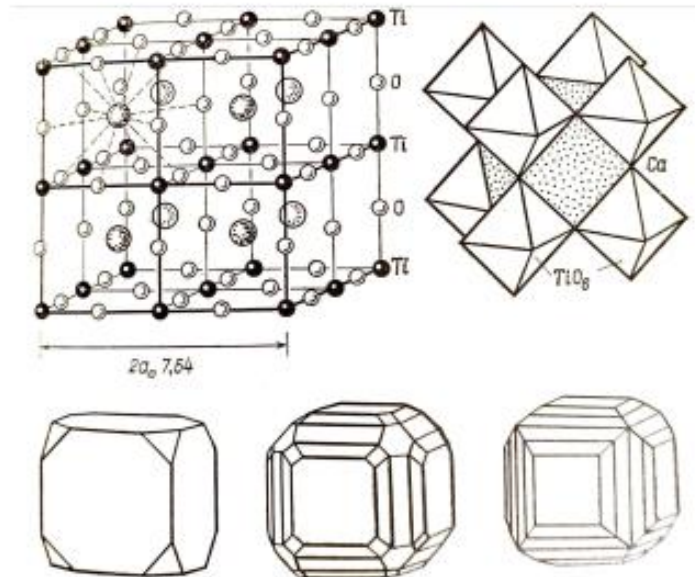
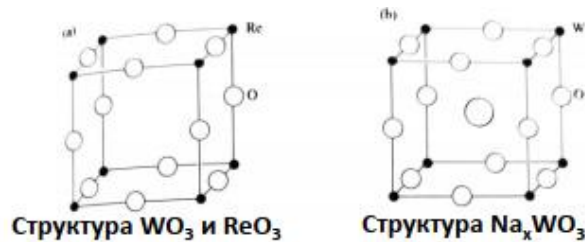


Рисунок 19. Структурный тип перовскита CaTiO_3

В этом ранее пустом пространстве располагаются атомы кальция, а атомы титана образуют с атомами кислорода октаэдры. Структурный тип перовскита очень важен. Координационное число атома кальция здесь будет 12, но если мы делаем искаженный вариант структуры перовскита, то координационное число может понижаться, например, до 8. Эти искаженные некубические варианты перовскитной структуры очень важны, например, тетрагональный BaTiO_3 - это знаменитейший сегнетоэлектрик. У титаната бария есть и другие искажения перовскитной структуры – это очень богатая система, в которой возникают гигантские величины диэлектрических постоянных, связанных с легкостью смещения атомов из их средних позиций.

Есть история промежуточная, так называемая натрий вольфрамовая бронза (рисунок 20).



- Частичное внедрение Na^+ в структуру WO_3 приводит к восстановлению части W^{6+} до W^{5+} .
- Na_xWO_3 – одна из «вольфрамовых бронз» (которые имеют густой цвет, металлический блеск, являются металлами или полупроводниками). С изменением x меняется цвет «вольфрамовой бронзы»

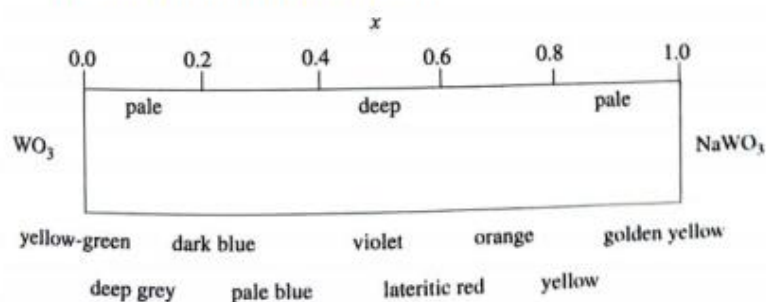


Рисунок 20. Промежуточный случай между структурами перовскита и ReO_3

Существуют целые семейства сложных оксидов на основе оксида вольфрама с переменным составом, которые называют вольфрамовыми бронзами. Цвет соединений меняется от светло-желтого до темно-синего и даже черного. Оксид вольфрама WO_3 имеет структуру ReO_3 . Он обладает желтым цветом без металлического блеска. Если мы внесем атомы натрия в его пустоты, в зависимости от их концентрации будет меняться цвет - если внесем мало, получим светло-желтый цвет, если все позиции заняты натрием - золотисто-желтый с металлическим блеском, промежуточное число атомов натрия - фиолетовый и др. цвета. Когда вносим атомы натрия, часть атомов вольфрама переходит из 6-валентного в 5-валентное состояние. Сосуществование 5- и 6-валентного вольфрама дает множество интересных электронных эффектов.

Структурный тип никелина NiAs представлен на рисунке 21. Атомы никеля находятся в октаэдрической координации, атомы мышьяка – в тригонально-призматической координации. Полиэдрическое представление позволяет очень много понять – никельцентрированные октаэдры делят друг с другом грани. Обычно такое разделение граней невыгодно энергетически, оно выгодно только тогда, когда атомы, в данном случае атомы никеля, образует какую-то связь. Действительно, здесь возникает одномерная металлическая связь.

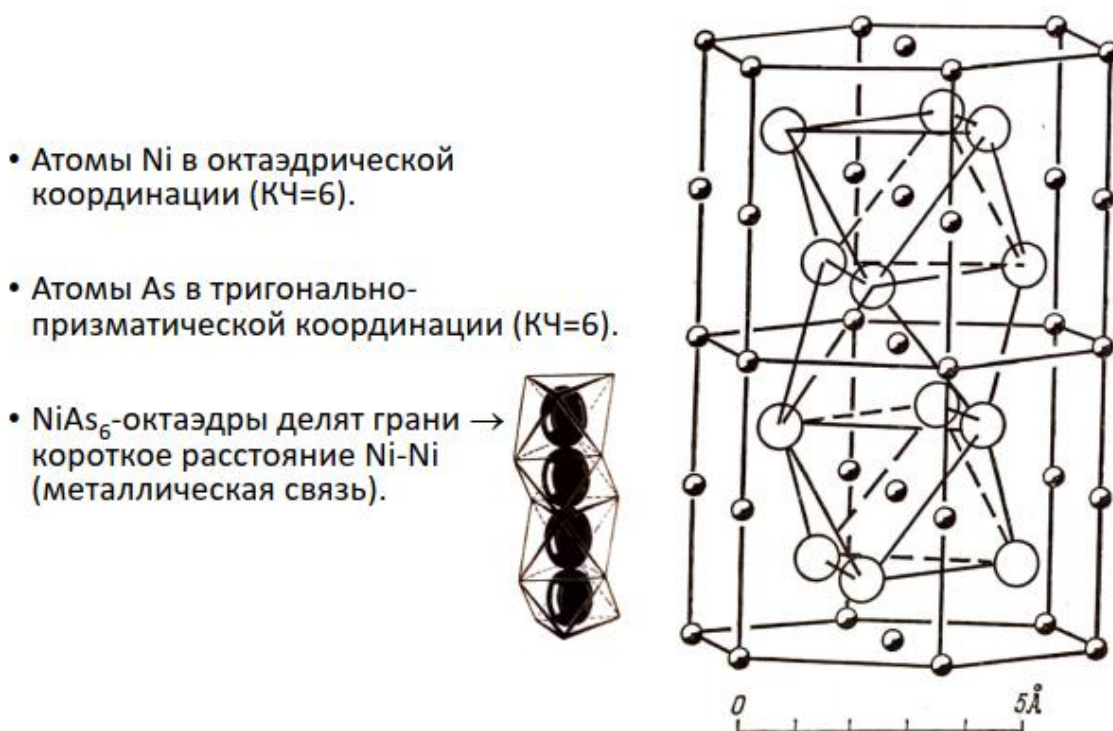


Рисунок 21. Структурный тип никелина NiAs

Говоря о соединении полиэдров можно видеть разные варианты – сочленение по общей вершине, по общему ребру или по общей грани. В случае общей грани расстояние между центрами полиэдров минимально, намного меньше, чем при сочленении по общей вершине.

На рисунке 22 представлено иерархическое, более абстрактное описание сложных структур – цеолитов. На рисунке лишь фрагмент структуры, на самом деле они очень громоздки и сложные. Вот такой фрагмент с множеством атомов на языке вторичных структурных единиц представляем

как просто кубик, потому что мы кремнекислородные тетраэдры в вершинах куба, оставляем их центры, а все остальное вычеркиваем. Зная где в структуре находятся кремнекислородные тетраэдры можно восстановить изначальную структуру.

- Часто используется для цеолитов.
- Каждый $(Al, Si)O_4$ -тетраэдр заменяем на точку.
- Соединяем точки.
- Полученную конструкцию можно разбить на фрагменты («детали лего») – secondary building units. А из них – собирать новые структуры!

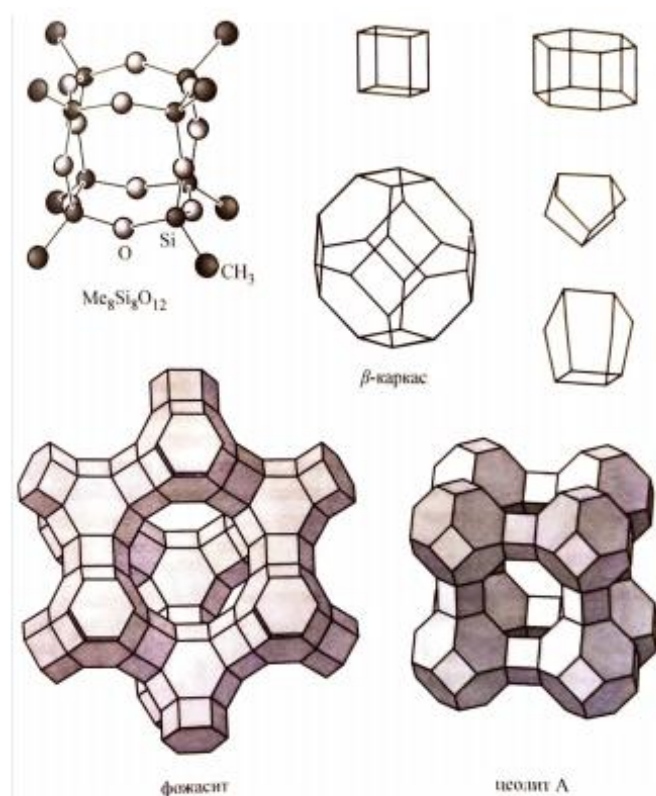


Рисунок 22. Иерархическое описание сложных структур: от полиэдров к secondary building units

Вот в таком представлении структура цеолитов таких, как фожазит и цеолит А, будет выглядеть очень просто, и одного взгляда на них достаточно, чтобы понять, что в этих структурах есть большие пустые каналы, образующие трехмерную сеть, в которые можно поместить какие-то гостевые атомы, молекулы или ионы. В этих каналах будет наблюдаться диффузия этих атомов. Глядя на размер этих пустот и каналов можно оценить, какого размера атомы, ионы и молекулы можно туда поместить, а какого нет. Это важнейшие свойства можно использовать в химической промышленности, при очистке

воды, крекинге нефти, катализе химических реакций. Это самые маленькие пробирки, в них могут происходить очень интересные химические реакции.

Далее рассмотрим важное понятие про производные структуры и связанные с ними деревья Бернигхаузена (рисунок 23).

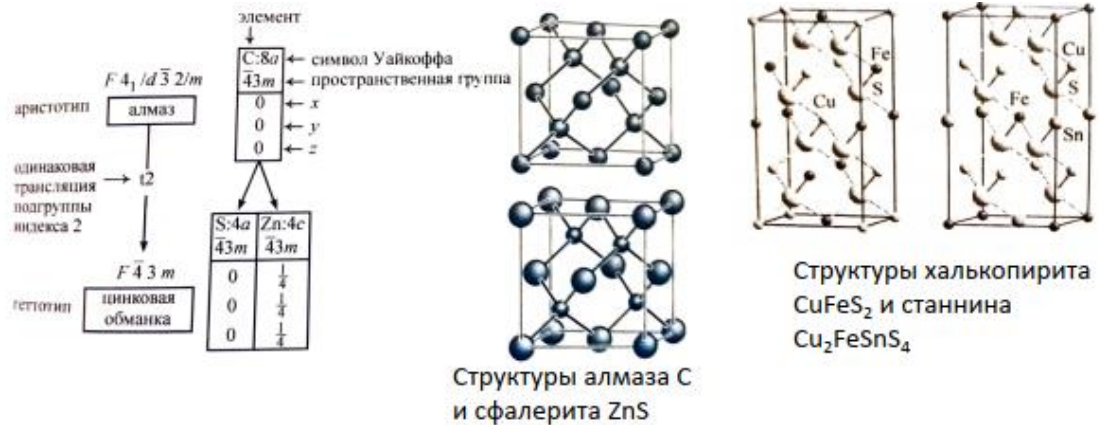


Рисунок 23. Производные структуры и деревья Бернигхаузена

Сравним структуру алмаза и сфалерита ZnS, отличие между ними только одно – в сфалерите в 2 раза больше атомов-атомы углерода раскрасили в 2 цвета. Структура сфалерита является производной от структуры типа алмаза. Мы можем двигаться дальше - раскрасить атомы цинка в два цвета и получить структуру типа халькопирита $CuFeS_2$, можем раскрасить атомы цинка в три цвета и и получить структуру типа станнина, и т.д..

Упорядоченные замещения/внедрения/вычитания атомов и искажения структур приводят к производным структурам с более низкой симметрией. Соотношения между такими структурами называются деревьями Бернигхаузена. Они показывают родственные отношения структур друг с другом. В вершине дерева Бернигхаузена есть родительская структура, которая дает производные структуры. Примеры структур, производных от алмаза представлены на рисунке 24.

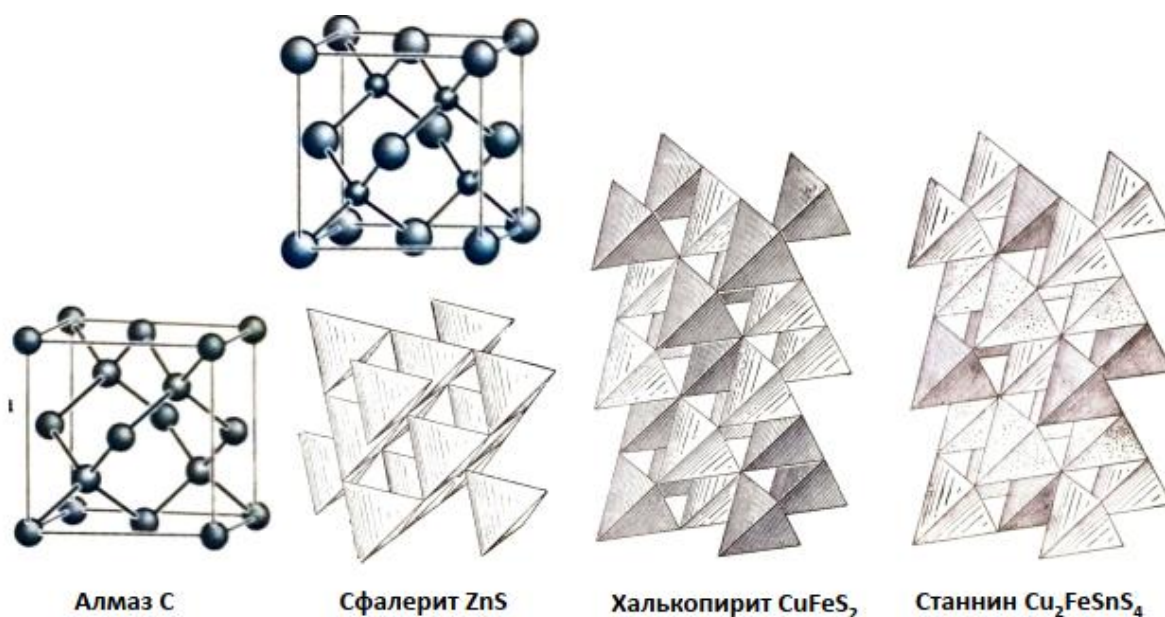


Рисунок 24. Производные от алмаза

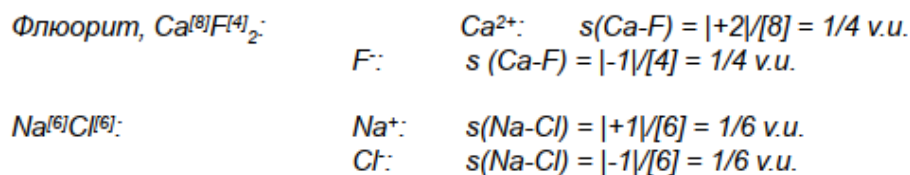
Перечислим основные правила, которые диктуют стабильность кристаллических структур. Для ионных и ионно-ковалентных кристаллов работают правила Полинга, которые состоят в следующем:

1. Вокруг каждого катиона образуется координационный многогранник анионов, расстояние между катионами и анионами определяется суммой радиусов, а координационное число катиона – отношением радиусов.

Расстояние между катионом А и анионом Х определяется суммой их радиусов: $A-X = r_A + r_X$, а координационное число катиона – отношением их радиусов r_A/r_X .

2. В стабильной координированной структуре общая сила валентных связей, которые достигают аниона от всех соседних катионов, равна заряду аниона (рисунок 25).

Валентность связи s (в единицах валентности, v.u.) равна валентности катиона Z , деленной на его координационное число n : $s = Z/n$



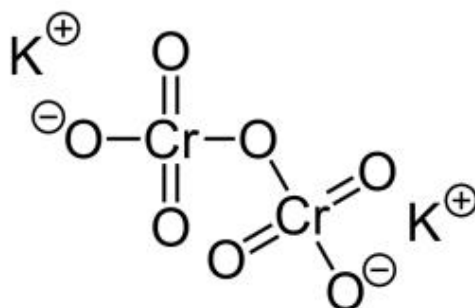
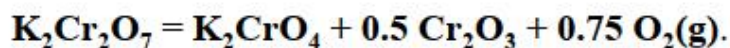
Валентность связи более точно моделируется формулой $s = \exp [(R_0 - R)/b]$, где R_0 - (табличное) расстояние в одинарной связи, а b - константа ($\sim 0,37 \text{ \AA}$ для всех связей).

Рисунок 25. Второе правило Полинга: определение валентности связи

Второе правило Полинга говорит, что сумма валентных усилий связи, приходящихся на анион, должна быть равна валентности этого аниона.

Иногда это правило нарушается. Посмотрим на такое соединение как дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в его структуре присутствует дихромат ион, где хром 6-валентный, координационное число – 4 (рисунок 26). Сумма валентных усилий, сходящихся на кислороде будет равна 3, что не равно валентности кислорода. Кислород будет перенасыщен. Это соединение неустойчиво. Если его подогреть, то начнется бурная экзотермическая реакция. Выделяется большое количество энергии, так как дихромат калия нестабильное соединение из-за того, что нарушает 2-е правило Полинга, а все продукты реакции удовлетворяют второе правило Полинга.

2^e правило и классическая химия: разложение бихромата калия



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нарушает 2^e правило
Полинга, а K_2CrO_4 - нет



Рисунок 26. Второе правило и классическая химия

Валентные усилия связи можно оценивать и используя экспоненциальную функцию от расстояния.

3. Существование ребер и, в особенности, граней, общих для двух анионных многогранников в координированной структуре, снижает ее стабильность; этот эффект велик для катионов с высокой валентностью и малым координационным числом и особенно велик, когда отношение радиусов приближается к нижнему пределу стабильности многогранников (рисунок 27).

4. В кристалле, содержащем различные катионы, катионы с высокой валентностью и малым координационным числом, как правило, не разделяют элементы многогранников друг с другом.

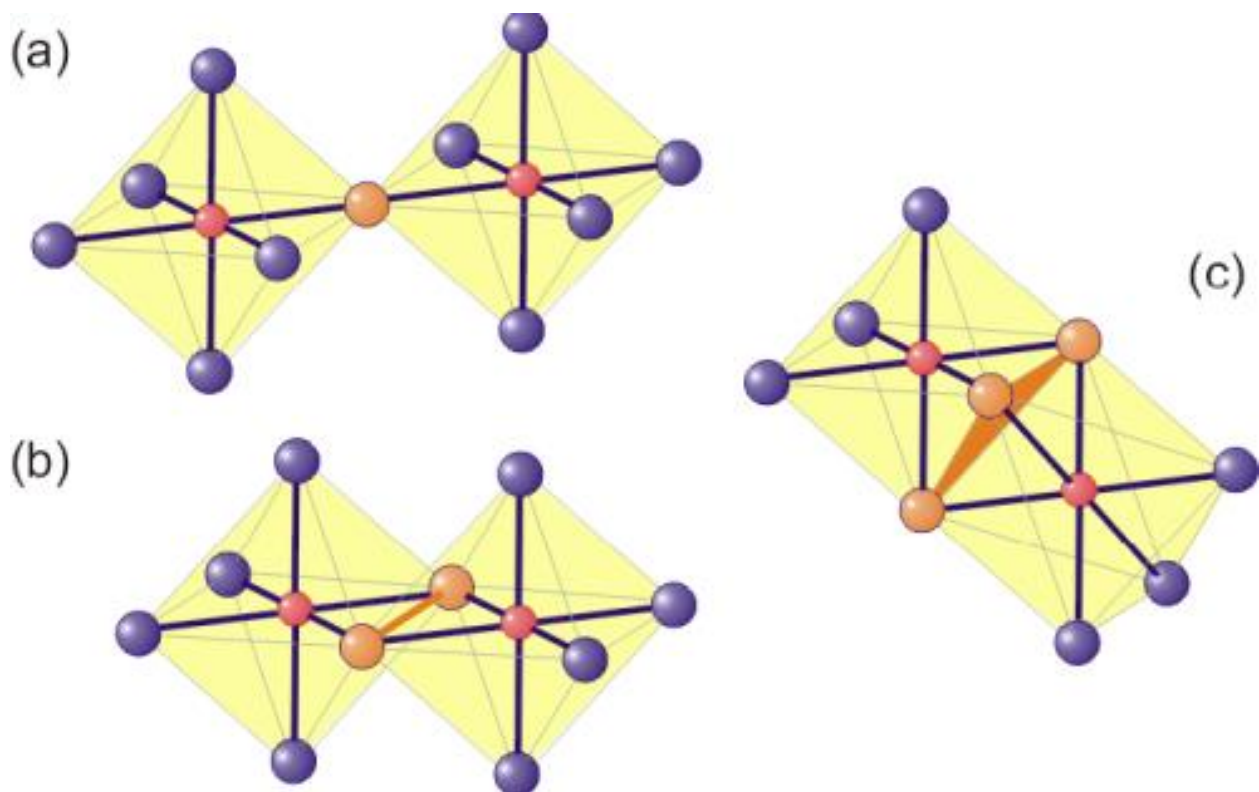


Рисунок 27. Третье правило Полинга

Например, SiO_4 -тетраэдр ($Z=+4$, $\text{CN}=4$) делят вершину (очень редко ребра и никогда – грани).

NaO_{10} – многогранник ($Z=+1$, $\text{CN}=10$) может делить даже грани.

5. Количество существенно различных типов составляющих в кристалле как правило, невелико. Стабильные структуры стремятся быть простыми. То есть структура не будет построена из координационных полиэдров 20 разных типов для одного и того же элемента. Структура стремится быть простой, построенной из небольшого числа различных строительных элементов.

В отношении молекулярных кристаллов действуют правила Китайгородского. Он говорил о принцип плотнейшей упаковки молекул – главный принцип строения молекулярных кристаллов (органических и неорганических).

- Плотнейшая упаковка молекул стыкуется по принципу «выступ к впадине».
- Вокруг каждой молекулы 12 или 14 (реже 10 или 16) молекул.
- Плотность упаковки 0,6-0,8.

- Предпочтительны пространственные группы с винтовыми осями и плоскостями скользящего отражения.

Особый тип молекулярных кристаллов, так называемые сокристаллы, состоят из двух типов молекул. Например, мочевина образует множество сокристаллов с линейными углеводородами, что используется для разделения углеводородов (линейных от разветвленных) (рисунок 28).

Сокристаллы (+гидраты, сольваты) – кристаллы двух или более типов молекул

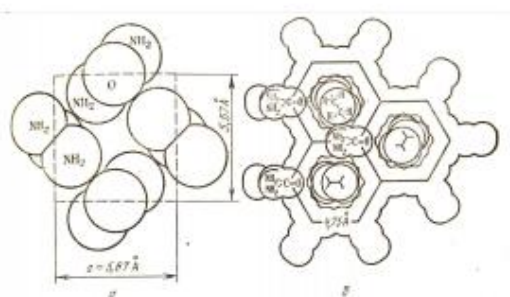
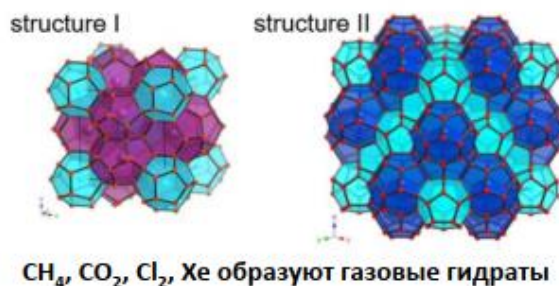


Рис. 4. Мочевина:
а – структура кристаллов; б – ее взаимодействие с молекулами n-парафина (поперечный разрез)

Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ образует сокристалл с линейными углеводородами (что используется для разделения углеводородов!)



$8\text{CO}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, стабильный в холодной воде (>350 м глубина), тяжелее воды.



$8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, «горючий лед» и его месторождения



Рисунок 28. Сокристаллы

Вода образует сокристаллы с газами, например с метаном. Получается структура газогидратов. Это главная форма нахождения природного газа на Земле.

Далее рассмотрим правила строения ковалентных кристаллов. Самым известным считается правило Юм-Розери («Правило 8-N»). Координационное число простых веществ равно $8-N$, где N – номер группы элемента в короткой

форме таблицы Менделеева. Возьмем, например элемент 6 группы - серу. Ее координационное число равно $8-6=2$, и действительно, для серы характерны кольцевые молекулы, в которых каждый атом имеет два соседа. Работает только для ковалентных структур. Исключения – бор и кристаллы с кратными связями (O_2 , N_2 , графит).

Расширенным правилом 8-N является правило Цинтля-Клемма: Получив электрон, элемент ведет себя как элемент следующей группы, а потеряв электрон – как элемент предыдущей группы.

Например, в короткой записи таблицы Менделеева таллий принадлежит к 3 группе ($N=3$), но можно из таллия сделать аналог углерода, если ему подарить электрон ($N=4$). Например, в структуре $NaTl$ атомы натрия дарят по 1 электрону атомам таллия, и он начинает вести себя как углерод, образует алмазную подрешетку (рис. 29).

«Электронная алхимия»: как из бора и галлия ($N=3$) сделать углерод ($N=4$)?

В MgB_2 (и $BaGa_2$) атом Mg (и атом Ba) отдает 2 электрона двум атомам Tl – то есть 1 электрона на 1 атом Tl: $N=3 \rightarrow N=4!$

Атомы Tl образуют графеновые

MgB_2 – очень интересный сверхпроводник ($T_c = 39$ K).

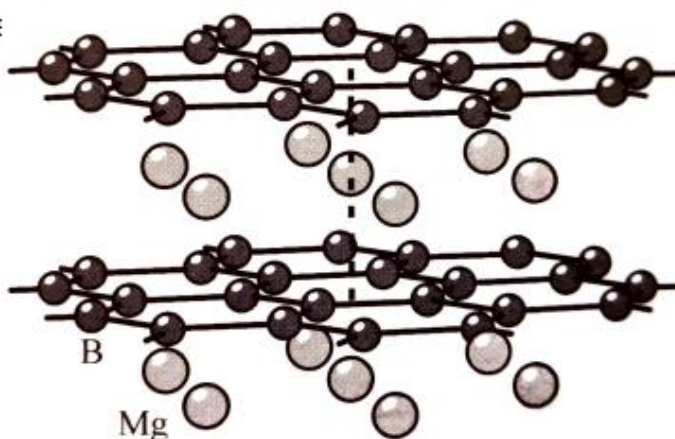


Рисунок 29. Правило Цинтля-Клемма: расширенное правило 8-N

Далее коснемся модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО). В данной концепции мы считаем не только соседние

атомы, но и число неподеленных электронных пар, и их сумма – это так называемое стерическое число.

- Стерическое число (СЧ) = координационное число + число неподеленных электронных пар
- Для каждого СЧ отталкивание электронных пар приводит к определенным конфигурациям: например, треугольной для СЧ = 3, тетраэдрической для СЧ = 4 и октаэдрической для СЧ=6.
- Объем неподеленной пары больше, чем связывающей→ валентные углы в молекулах NH_3 и H_2O $<109,5^\circ$.

Основные тезисы

- Физические свойства кристаллов анизотропны и описываются тензорами различных рангов.
- Полезны понятия координационного числа и координационного полиэдра. Полиэдрическое представление позволяет лучше понять сложные структуры.
- Искажения и упорядоченные замещения понижают симметрию структуры, порождая производные структурные типы. «Деревья Бернигхаузена» показывают взаимоотношения такого рода.
- Правила Полинга работают не только для ионных, но и для ионно-ковалентных кристаллов. Правило баланса валентных усилий связей – универсально!
- Для ковалентных кристаллов существует правило « $8-N$ » и его расширения, а модель отталкивания электронных пар валентной оболочки позволяет объяснять валентные углы.
- Для молекулярных кристаллов центральным является принцип плотнейшей упаковки молекул.