

## ЛЕКЦИЯ 4. СВЯЗЬ СТРУКТУРА-СОСТАВ-СВОЙСТВО

Как работает машинное обучение? Компьютер сопоставляет вектор признаков, к которым относятся координационные числа, межатомные расстояния, двумерная или трехмерная топология, сетки химических связей, пустоты и каналы, которые они образуют, и другие дескрипторы или признаки.

Имея ряд кристаллических структур, каждая со своим набором признаков-дескрипторов, и известные для этой структуры свойства, например, коэффициент диффузии или упругие постоянные или другие свойства, компьютер и программа на основе машинного обучения может научиться делать оценки свойств на основе дескрипторов. Например, глазами мы видим, что структура молибденита слоистая. Слои в ней связаны друг другом слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, расстояние между ними большие, соответственно, можно сказать, что это мягкий материал, настолько мягкий, что, вероятно, будет писать на бумаге. Если наши глаза это могут, значит и компьютер – это сможет. Детали машинного обучения будут рассмотрены в следующих лекциях.

Ранее мы рассматривали плотнейшие упаковки, плотно упакованные слои, которые определенным образом комбинируются друг с другом. Если исходный слой назвать А, то для следующего плотноупакованного слоя есть два варианта: В и С, которые отличаются друг от друга только небольшим смещением друг относительно друга. Существуют кубические и гексагональные плотнейшие упаковки.

Оказывается, что металлы, предпочитают высокую плотность упаковки и большие координационные числа - большая часть металлов предпочитает плотноупакованные структуры (рис. 1), а также промежуточные плотноупакованные структуры, объемно-центрированную кубическую структуру, которая не является плотнейшей упаковкой, но довольно близка к ней.

Отмечены элементы с плотными структурами – ОЦК (bcc, структурный тип W), ГПУ (hcp, структурный тип Mg), КПУ (fcc, структурный тип Cu), 4-слойной плотнейшей упаковкой (dhcp, структурный тип La). Также инертные газы кристаллизуются в плотнейших упаковках.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be																
11 Na	12 Mg																
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac <sup>+</sup>															

*Lanthanide metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+Actinide metals	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

**Рисунок 1. Кристаллические структуры элементов**

Однако есть и исключения, например: ртуть, галлий, белое олово.

Ранее уже обсуждалось, что можно плотнейшую упаковку можно охарактеризовать степенью кубичности или гексагональности (рис. 2) в записи «г-к» Полинга-Белова, где г - обозначает симметричные варианты окружения, к – ассиметричные.

Число различных плотнейших упаковок бесконечно: кубическая и гексагональная это лишь простейшие варианты

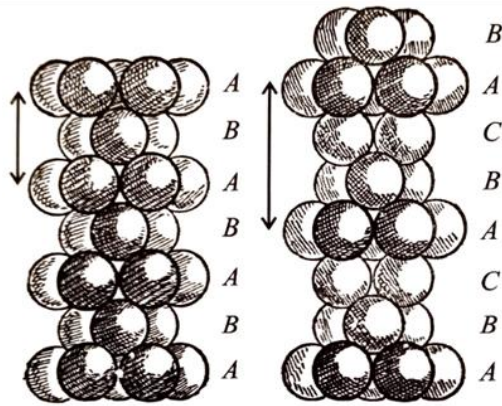


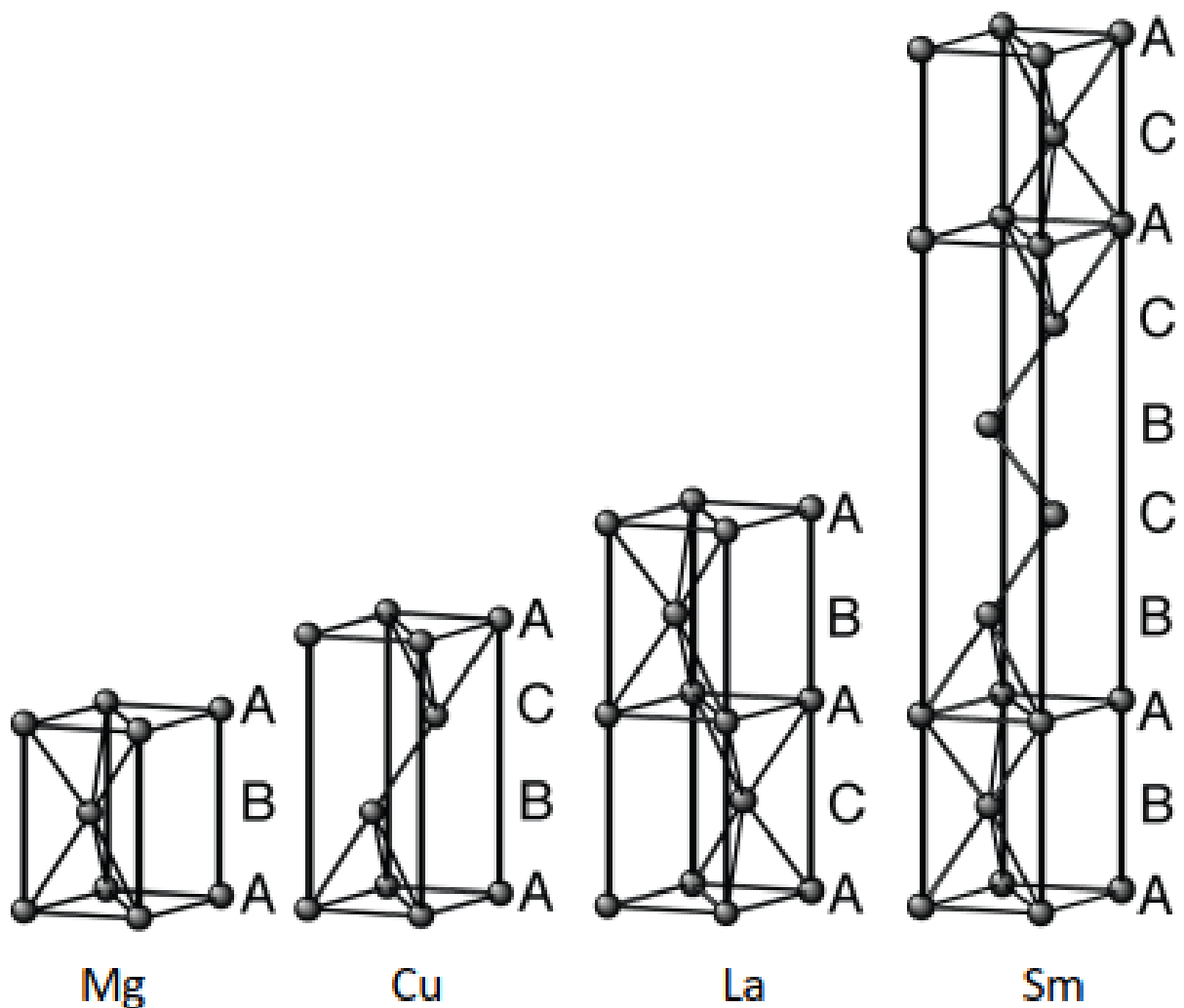
Рис. 4.3. Основные типы плотнейшей упаковки [49, с. 364]:  
*a* — двухслойная гексагональная; *b* — трехслойная кубическая. Стрелками показан период повторения

$n = 2$	. . . <i>ABABAB</i> . . .
	<i>г г г г г г</i>
$n = 3$	. . . <i>ABCABC</i> . . .
	<i>к к к к к к</i>
$n = 4$	. . . <i>ABACAB</i> . . .
	<i>к г к г к г</i>
$n = 5$	. . . <i>ABCABABC</i> . . .
	<i>г к к г г к к</i>
$n = 6$ (1)	. . . <i>ABCACBABC</i> . . .
	<i>г к к г к к г к к</i>
(2)	. . . <i>ABABACABA</i> . . .
	<i>к г г г к г к г г</i>

- «г-к» символы Полинга-Белова дают «степень гексагональности/степень кубичности» плотнейшей упаковки. Многие свойства плавно зависят от этого параметра.

**Рисунок 2. Плотнейшие упаковки:  
 “степень кубичности/гексагональности”**

Чем больше букв к, тем более кубическая упаковка, а чем больше г, тем более гексагональная упаковка. На рисунке 3 представлены плотноупакованные структуры металлов.



*Рисунок 3. Плотнупакованные структуры металлов*

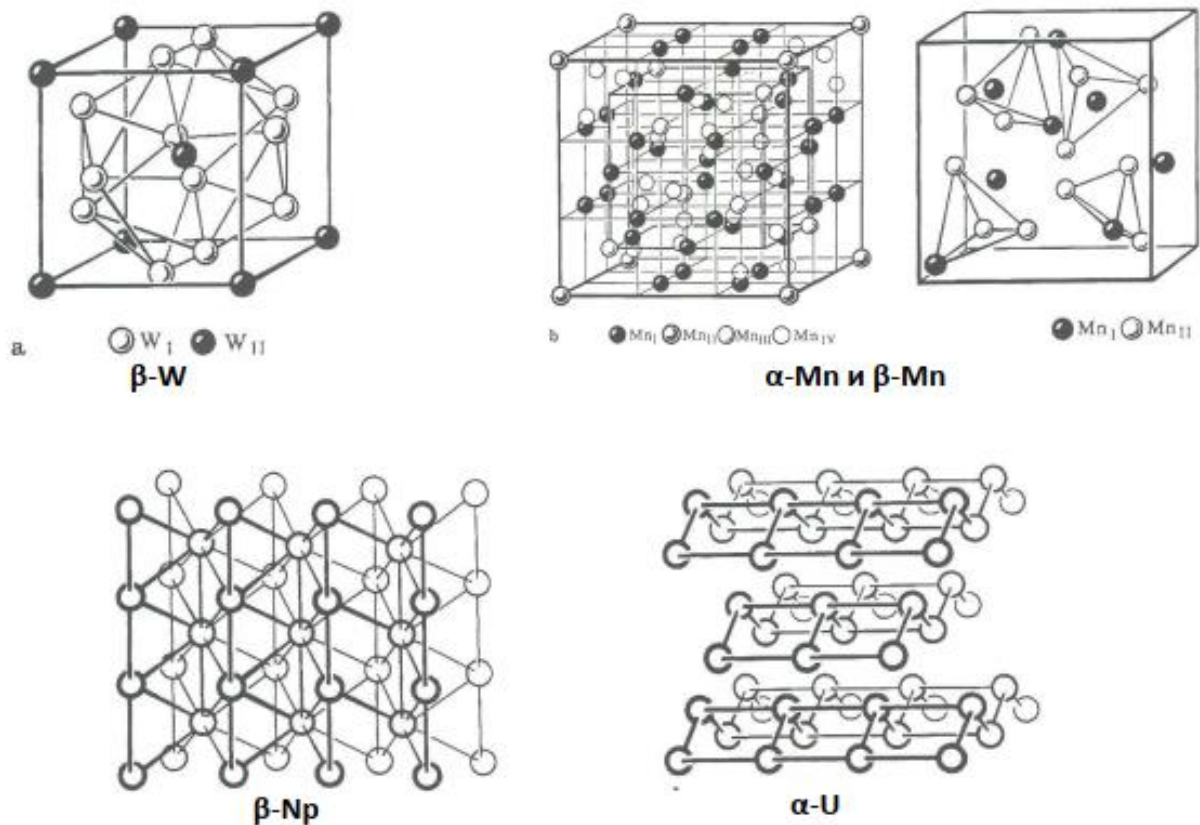
Mg – магний – гексагональная упаковка АВА;

Cu – медь – кубическая или трехслойная АВСА;

La – лантан – редкая четырехслойная упаковка АСАВА;

Sm – самарий – пятислойная упаковка АВАВСВСАСА.

Некоторые металлы обладают совсем множественными структурами, которые никак не выводятся из плотнейших упаковок, например, бета вольфрам  $\beta - W$  (рисунок 4).

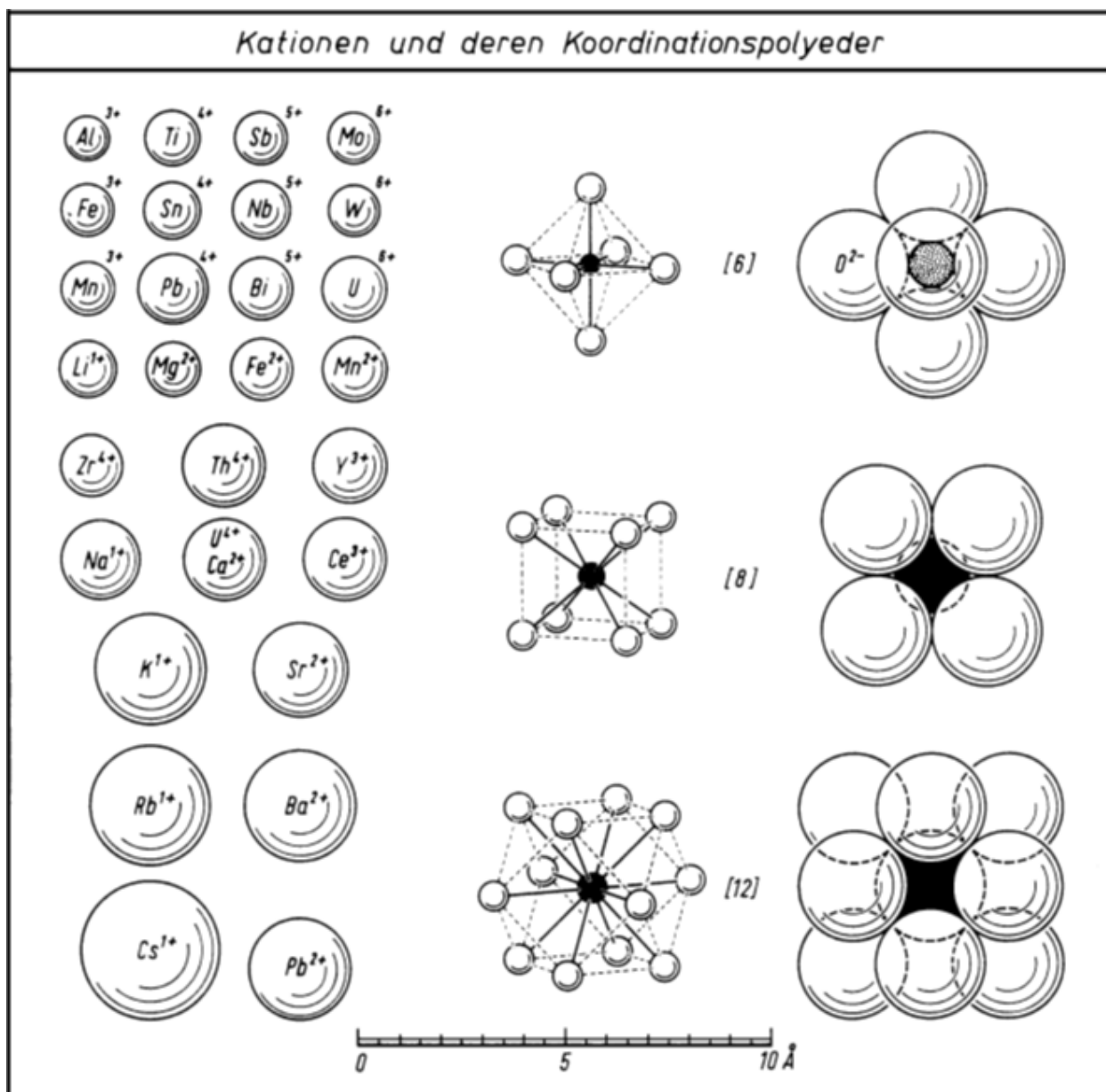


**Рисунок 4. Примеры сложных структур металлов**

Альфа Марганец ( $\alpha - Mn$ ) и бета Марганец ( $\beta - Mn$ ) сложные структуры плотно упакованы и очень сильно отличаются.

Плотнейшие упаковки очень важны для описания структур соединений. Если рассмотреть плотнейшую упаковку крупных сфер, то можно увидеть между ними пустоты, в которые можно что-то спрятать. Есть пустоты октаэдрические, а есть поменьше – тетраэдрические, и в них можно что-то разместить.

Первое правило Полинга или правило Магнуса-Гольдшмидта гласит, что координационное число диктуется радиусами катионов и анионов. Чем меньше катион, тем меньше его координационное число.. Основные катионы и их координационные многогранники представлены на рисунке 5.



**Рисунок 5. Катионы и их координационные многогранники**

Далее рассмотрим, что происходит если мы будем заселять пустоты разными катионами: малые пустоты – малыми катионами, а крупные пустоты – катионами покрупнее. В зависимости от способа заселения пустот мы получаем различные структурные типы (рис. 6). Если мы заселяем все октаэдрические пустоты плотнейшей кубической упаковки, то получаем структурный тип NaCl. Если заселяем все октаэдрические пустоты гексагональной плотнейшей упаковки, то получается структура типа NiAs. Если мы говорим про октаэдрические пустоты, то число пустот равно числу шаров плотной упаковки. Если про тетраэдрические пустоты - то число

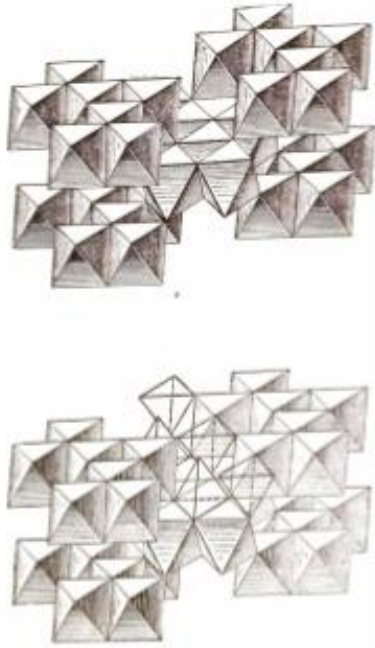
пусто в два раза больше. Если мы заселяем половину тетраэдрических пустот, то, в случае кубической плотнейшей упаковки, получаем структуру сфалерита, а в случае гексагональной - структуру вюртцита и т.д.

Формула	Катион:ан ион координа ция	Тип и количество заполненных пустот	Примеры структур	
			КПУ	ГПУ
$MX$	6:6	Все октаэдрических пустот	NaCl, FeO, MnS, TiC	NiAs, FeS, NiS
	4:4	Половина тетраэдрических пустот	Цинковая обманка ZnS, CuCl, $\gamma$ - AgI	Вюрцит ZnS, $\beta$ - AgI
$M_2X$	4:8	Все тетраэдрические пустоты	$Na_2O$ , $K_2S$ , $Li_2Se$ , $Mg_2Si$	
	6:3	Половина октаэдрических пустот, заполнен каждый второй слой	$CdCl_2$	$CdI_2$ , $TiS_2$
$MX_3$	6:2	1/3 октаэдрических пустот, 2/3 заняты через слой		$BiI_3$ , $TiCl_3$ , $VCl_3$ , $FeCl_3$
$M_2X_3$	6:4	2/3 октаэдрических пустот		$Al_2O_3$ , $Ti_2O_3$ , $V_2O_5$ , $Cr_2O_3$ , $Fe_2O_3$
		2/3 октаэдрических пустот		$FeTiO_3$
$AM_2X_4$		1/8 тетраэдрических пустот тетраэдры и половина октаэдрических	Шпинель $MgAl_2O_4$ , $MgFe_2O_4$	$Mg_2SiO_4$

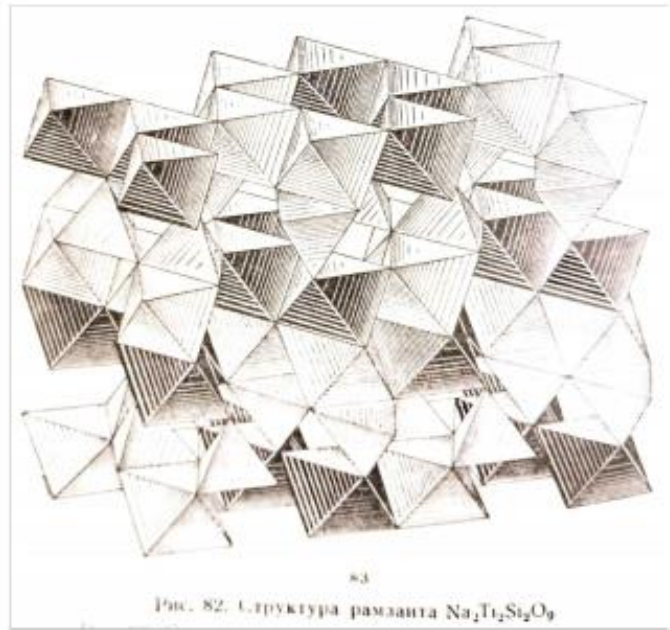
**Рисунок 6. Различные структурные типы в зависимости от способа заселения пустот в структуре**

На основе плотнейших упаковок можно описать много структур различных химических веществ, в том числе и сложных соединений.

Примеры плотнейших упаковок с одновременным заполнением октаэдрических и тетраэдрических пустот представлены на рисунке 7.



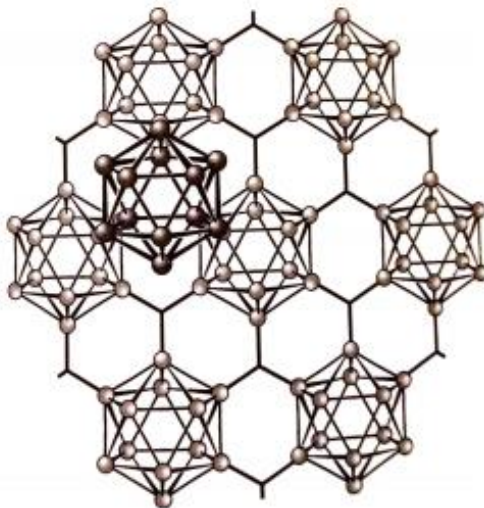
Структура оливина  $Mg_2SiO_4$   
Гексагональная плотнейшая упаковка



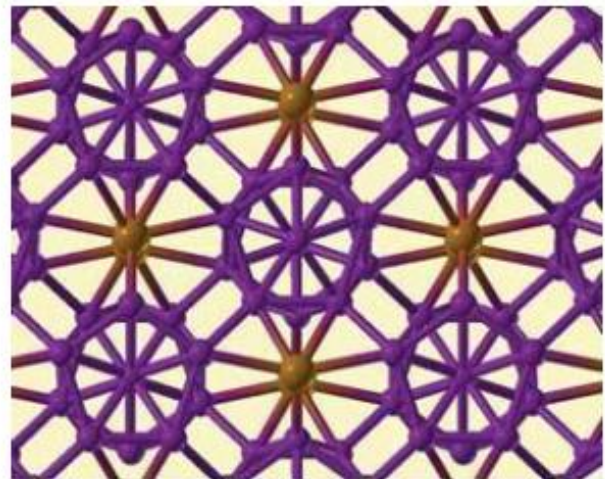
Структура лоренценита  $Na_2Ti_2Si_2O_9$   
6-слойная плотнейшая упаковка

***Рисунок 7. Примеры структур минералов типа плотнейшей упаковки***

Например, альфа-бор, его структуру можно описать как плотнейшую кубическую упаковку икосаэдров  $B_{12}$  (рис. 8).



Структура  $\alpha$ -В может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка икосаэдров  $B_{12}$ .



Структура  $\gamma$ -В (Oganov, Nature 2009) может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка икосаэдров  $B_{12}$ , все октаэдрические пустоты которой заполнены гантелями  $B_2$ .

***Рисунок 8. Сложные структуры на основе плотнейших упаковок групп атомов***





тепловых флуктуаций, он не плоский, у него явно выраженный рельеф, его штормит.

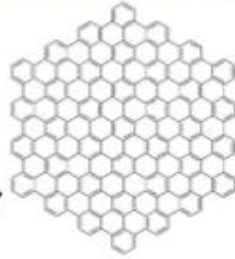
У большого океана - большие волны. Интересные физические свойства: очень малые поры, через которые не может пройти даже гелий. Графен также проводит ток. Его теплопроводность очень высока, выше чем у алмаза. Электроны проводимости в графене двигаются с релятивистскими скоростями, очень близкими к скорости света. Графен оказался экспериментальной базой для изучения эффектов квантовой теории поля. Мы можем, используя графен, смотреть, как ведут себя релятивистские безмассовые частицы.

В физике есть теорема Мермина-Вагнера-Хоэнберга, которая гласит, что строго двумерные кристаллы нестабильны, т. е. лист графена нестабилен. Но из-за того, что связи между атомами углерода очень сильные, можно сделать достаточно большой кусок графена.

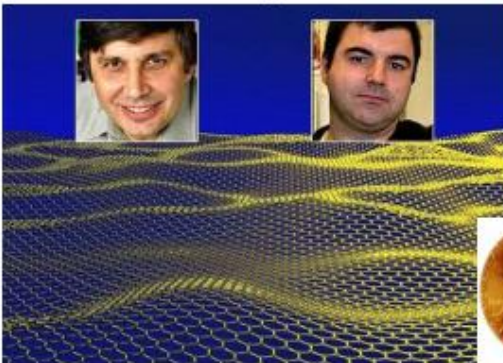
У графена ряд интересных физических свойств: структура имеет очень маленькие поры, которые не в состоянии пройти даже гелий He, графен проводит ток, у него уникальная подвижность носителей заряда, также у него очень высокая теплопроводность, прочие свойства представлены на рисунке 10.



«Строго двумерные кристаллы нестабильны»  
(теорема Мермина-Вагнера-Хоэнберга)  
Ландау, Лифшиц «Статистическая физика»



Самый большой плоский углеводород:  
222 атома/37 кольца (Müllen, 2002)

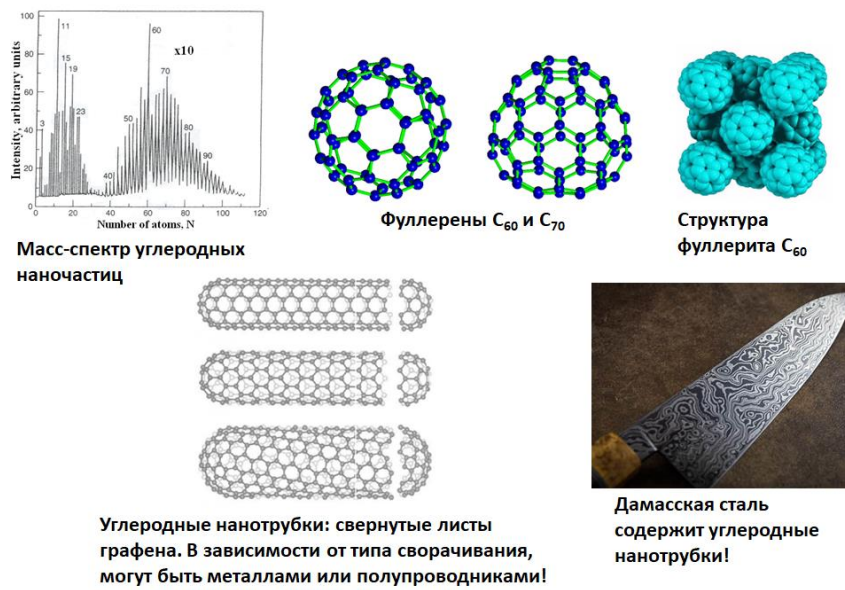


- Плотность: 0.77 мг/м<sup>2</sup>.
- Непроницаем даже для атомов He.
- Оптическая прозрачность: >95%.
- Прочность: 100-200 раз выше, чем у стали.
- Огромная подвижность носителей заряда (15,000 см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>).
- Графеновые солнечные батареи достигли КПД 15.6%.
- Рекордная теплопроводность ~5000 Вт/м\*К.
- Электроны проводимости имеют нулевую эффективную массу и релятивистские скорости.
- Основа (гибкой) электроники будущего?

*Рисунок 10. Свойства графена*

Углеродные нанотрубки (рис. 11) представляют собой свернутые листы графена. Их свернуть просто, а можно с закруткой и получить лево- или правовращающие нанотрубки. В зависимости от типа сворачивания, углеродные нанотрубки могут быть полупроводящими или металлическими.

И еще об углероде: наночастицы.



**Рисунок 11. Углеродные наночастицы**

Углеродные нанотрубки обнаружены в дамасской стали, которая известна своей прочностью и твердостью. Она содержит аномальное количество углерода, из-за которого должна быть хрупкой, однако углерод образует нанотрубки, которые дополнительно укрепляют данный композит.

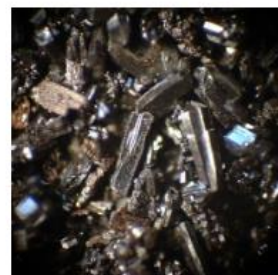
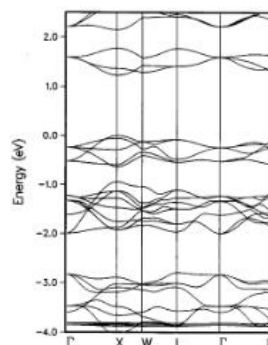
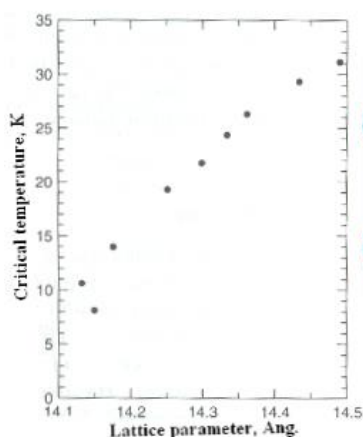
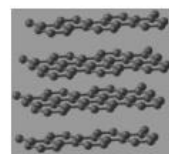
В природе также можно найти фуллерены. Они представляют собой коричневые или черные полупрозрачные твердые вещества с металлическим блеском. Их молекулы состоят из большего количества атомов углерода — от 28 до 1500. Эти, относительно недавно открытые, аллотропные модификации углерода имеют множество различных структур. Для одного и того же числа атомов есть различные изомеры с разными свойствами.

Если говорить про наночастицы углерода, некоторые наночастицы оказываются очень распространенными (магические наночастицы), например,  $C_{60}$ , а другие – почти не встречаются.

Кристалл фуллерита состоит из молекул фуллерена, расположенных по закону КПУ. Если мы поместим атомы Cs в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, и все их заполним, то мы получим очень хороший сверхпроводник  $Cs_3C_{60}$  (рис. 12).

## Допированный углерод может быть сверхпроводником

- Допированный графит:  $\text{KC}_8$  ( $T_c=0.125$  K),  $\text{CaC}_6$  ( $T_c=11$  K).
- В-допированный алмаз:  $T_c=4$  K.
- Допированный фуллерит:  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  ( $T_c=38$  K)



Кристаллическая структура, зонная структура и внешний вид кристаллов фуллеритов

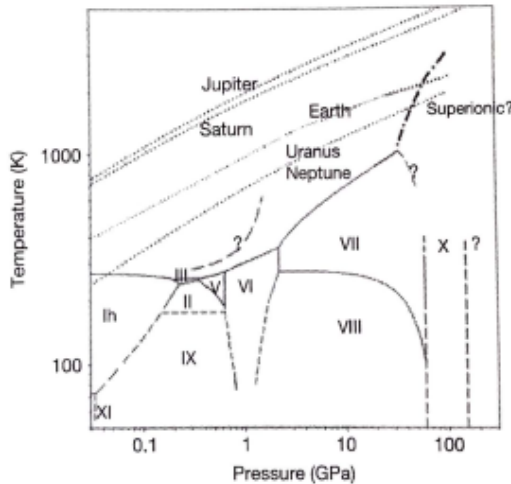
*Рисунок 12. Допированный углерод как сверхпроводник*

Уникальными физическими свойствами обладает алмаз. Это самое твердое вещество на Земле. Алмаз обладает высокой теплопроводностью, радиационной и термической стойкостью, низкой электропроводностью и химической инертностью.

Также интересен лонсдейлит - “гексагональный алмаз”. Это гипербарическая фаза углерода. Она имеет структуру вюрцита, или льда 1h.

Лед 1h имеет лонсдейлитовую структуру - если смотреть на центры тяжести молекул (рисунок 13).

- Центры молекул  $\text{H}_2\text{O}$  расположены по лонсдейлитовому мотиву.
- У каждой молекулы 4 соседа.
- Лед Ih протон-разупорядоченный и гексагональный. Протон-упорядоченная версия – ромбический лед XI.

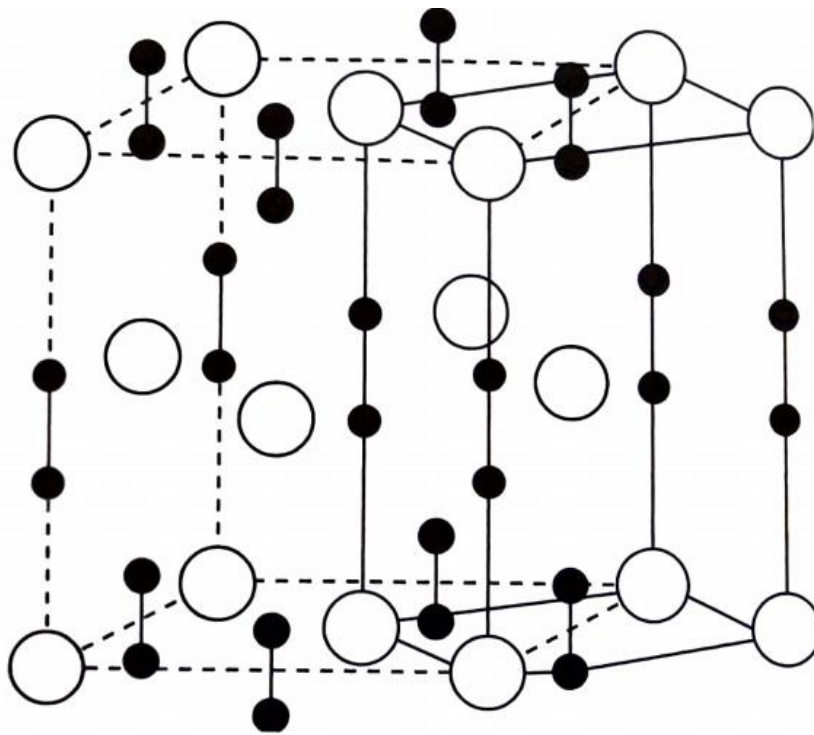


**Рисунок 13. Структура льда**

Вокруг каждой из молекулы воды 4 других. В направлениях между атомами кислорода находятся атомы водорода. Два атома водорода очень близки к кислороду и образуют  $\text{H}_2\text{O}$ , два других – далеки, и образуется кислородно-водородный вектор.

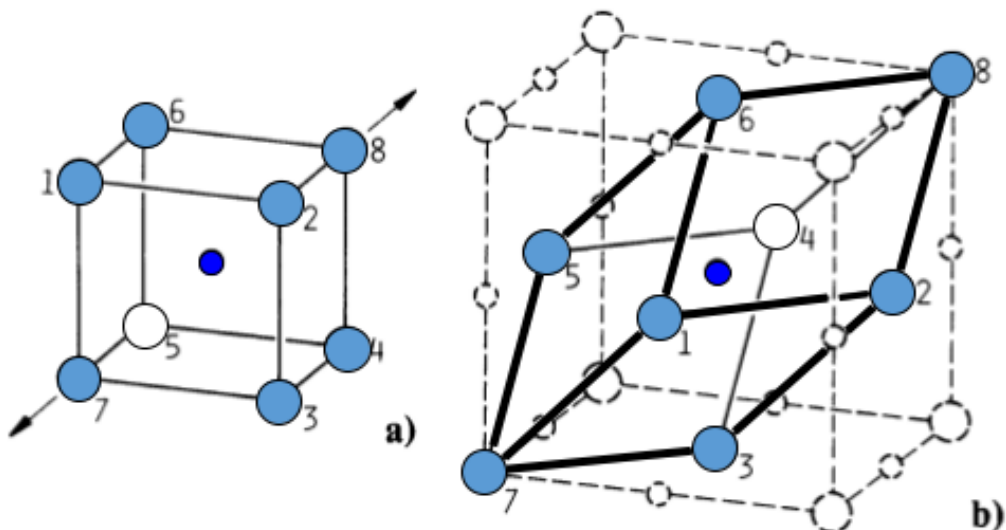
Лед протонно-разупорядоченный, у льда разные ориентации молекул воды, фиксированного распределения нет-есть разупорядочение. Это лед I. В нормальных условиях стабилен лед XI, в котором полной упорядочение.

Очень интересная структура карбида кальция  $\text{CaC}_2$  (рис. 14), которая является производной от структуры каменной соли - вместо аниона хлора находится группа  $\text{C}_2$ .



*Рисунок 14. Структура CaC<sub>2</sub>*

Говоря про родство кристаллических структур надо сказать, что это родство иногда выстреливает там, где нас интересует механизм фазовых превращений. На рисунке 15 представлен возможный механизм превращения между структурами.



*Рисунок 15. Возможный механизм превращения между структурами типа CsCl и NaCl*

Атомы одного сорта, например цезия, находятся в вершинах кубической ячейки, а атомы другого сорта, например хром, находятся в центре кубической ячейки - структура типа CsCl. Оказалось, что структуры NaCl и CsCl родственны друг другу. Если взять структуру CsCl и растянуть ее телесную диагональ, то в какой-то момент она превратится в примитивную ячейку структуры NaCl.

Есть другой способ растягивать структура типа CsCl - вдоль оси C: если растянуть в корень квадратный из двух раз, то получится структура типа NaCl.

Также коснемся вопроса – взаимодействие между ионами, которое будет подробнее рассмотрено в следующих лекциях. Мы привыкли думать, что взаимодействие между ионами носит кулоновский характер, то есть энергию кристаллической структуры можно смоделировать как сумму парных взаимодействий. Например, MgO: в первом приближении магний имеет заряд 2+, кислород - 2-. Значит, есть кулоновское взаимодействие и отталкивание из-за перекрывания внутренних электронных оболочек. Учтя эти парные взаимодействия, мы получим энергию всей кристаллической структуры. Из энергии можно получить свойства. Например, первая производная энергии по тензору деформации – это тензор напряжений, а вторая производная – это упругий тензор.

Закон Коши: для кубических кристаллов, где все атомы находятся в центральных позициях и есть только парные взаимодействия, упругие постоянные связаны соотношением:

$$C_{12} - C_{44} = 2P, \quad (1)$$

где P это давление.

Этот интересный закон никогда не выполняется. Отклонения от закона Коши огромные, притом с ростом давления они все больше и больше. Это связано с тем, что взаимодействие между атомами нельзя свести только к парному, это попросту физически неверно. Атом имеет внутреннюю структуру и меняет свои свойства в зависимости от того, какие атомы вокруг

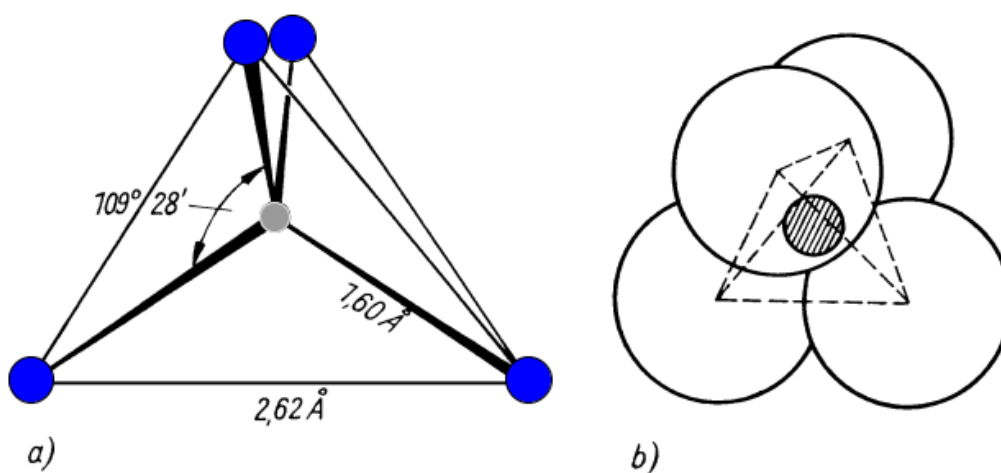


него. Представьте себе, что к атому близко подошел другой атом - он деформируется, его электронная плотность выглядит уже по-другому.

Многочастичные взаимодействия очень важны не только в ковалентных системах, где работают модели отталкивания электронных пар валентной оболочки, но даже в ионных системах, таких как MgO, NaCl и т.д., что экспериментально подтверждается отклонениями от закона Кули.

Стоит отметить, что квантовомеханические расчеты справляются с многочастичными взаимодействиями между атомами и прекрасно воспроизводят экспериментальные данные.

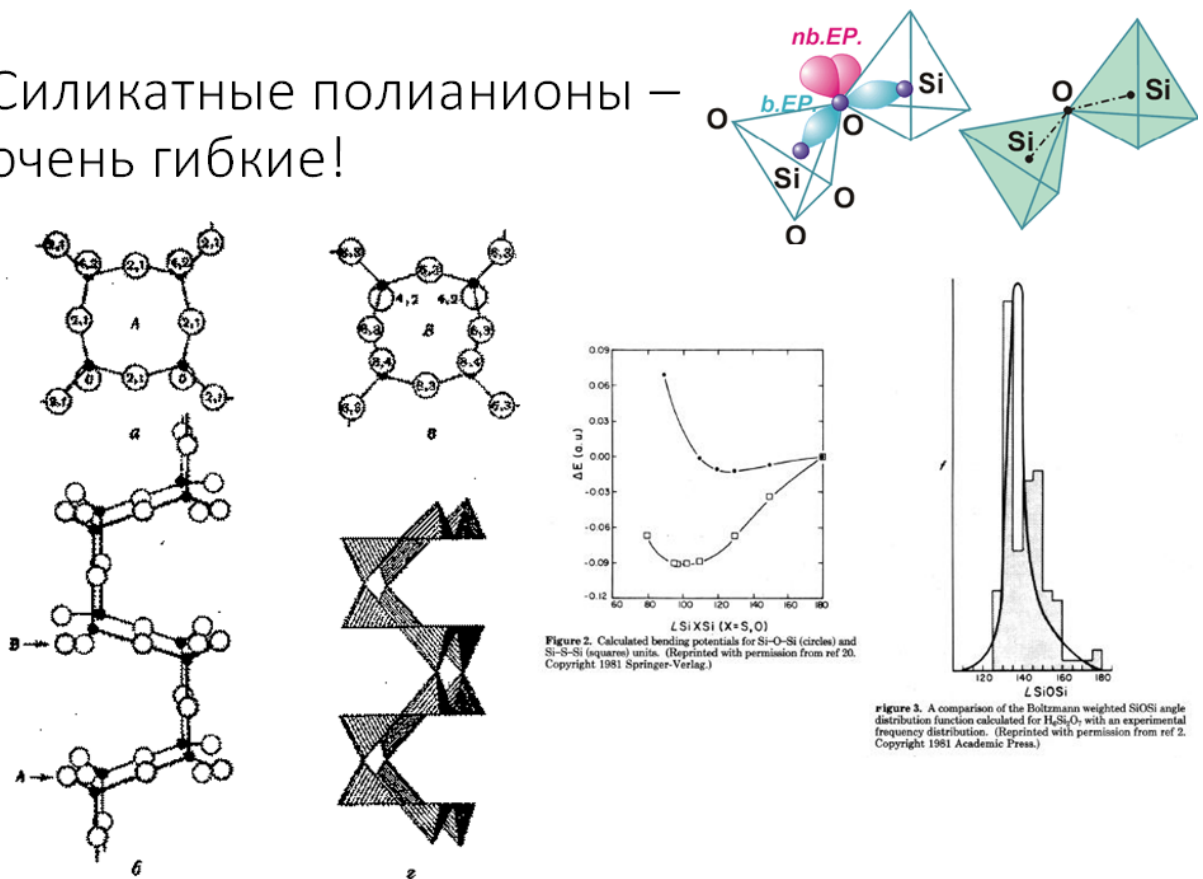
Далее посмотрим на силикаты, которые являются самыми разнообразными минералами в природе. Их строительный блок – силикатный тетраэдр  $\text{SiO}_4$  (рисунок 16).



**Рисунок 16. Строительный блок – силикатный тетраэдр  $\text{SiO}_4$**

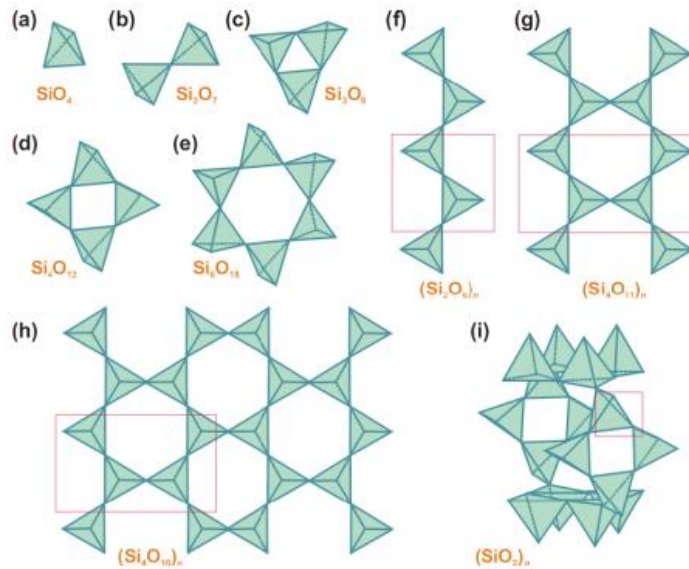
Здесь играет роль модель отталкивания электронных пар валентной оболочки, и тетраэдр стремится удержать угол 109 градусов 28 минут, или же 109,5 градусов. Зато угол между тетраэдрами оказывается очень гибким (рис. 17).

Силикатные полианионы —  
очень гибкие!



**Рисунок 17. Силикатные полианионы**

Кристаллические структуры силикатов крайне разнообразны и углы между силикатными тетраэдрами оказываются очень-очень гибкими (значение углов широко варьирует в силикатах, как природных, так и синтетических). Мотивы и топологии силикатных анионов очень разнообразны (рисунок 18).



(a) Островные (орто), (b) диорто-, (c-е) кольцевые, (f) цепочечные, (g) ленточные, (h) слоистые, (i) каркасные.

**Рисунок 18. Мотивы, основанные на  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрах**

Если мы соединим несколько цепочек (рисунок 19), то получим разнообразные типы ленточных силикатных мотивов (рисунок 20) (существуют даже ленты трубчатого характера).

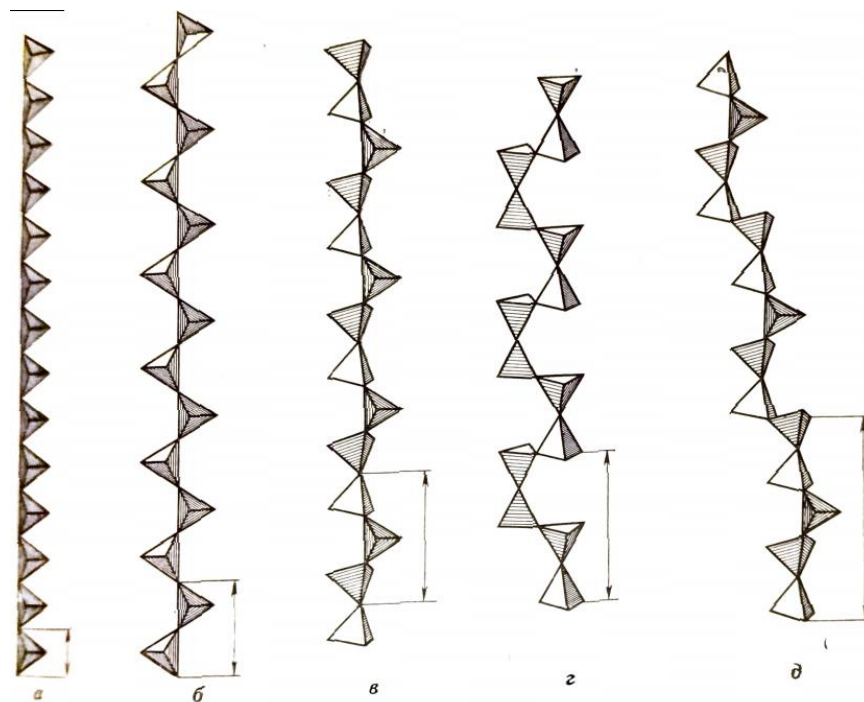


Рис. 90. Главнейшие типы цепочек  $\text{SiO}_4$  ( $\text{GeO}_4$ )-тетраэдров:  
 а — метагерманатная  $[\text{GeO}_4]^{2-}$ , б — пироксеновая  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ , в — волластонитовая  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{4-}$ , г — батиситовая  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ , д — родонитовая  $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$ .

**Рисунок 19. Некоторые типы цепочечных силикатных мотивов**

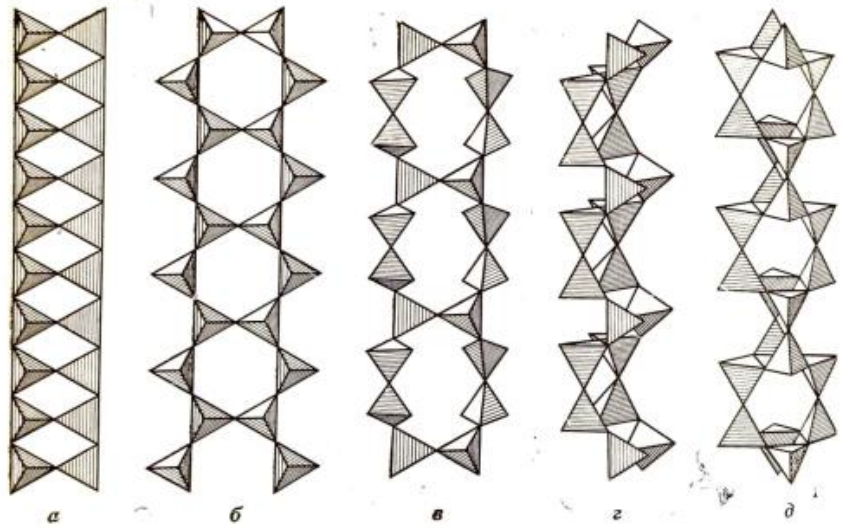


Рис. 91. Некоторые типы лент в силикатах  
 а — силлиманитовая  $[AlSiO_4]^{4-}$ , б — амфиболовая  $[Si_4O_{11}]^{4-}$ , в — ксонотитовая  $[Si_4O_{13}]^{4-}$ , г — эпидидимитовая  $[Si_4O_{13}]^{4-}$ , д — парсарукитовая  $[Si_4O_{23}]^{4-}$

**Рисунок 20. Некоторые типы ленточных силикатных мотивов**

Слоистые мотивы – это не только простейшие мотивы, но и гораздо более хитрые топологии (рис. 21).

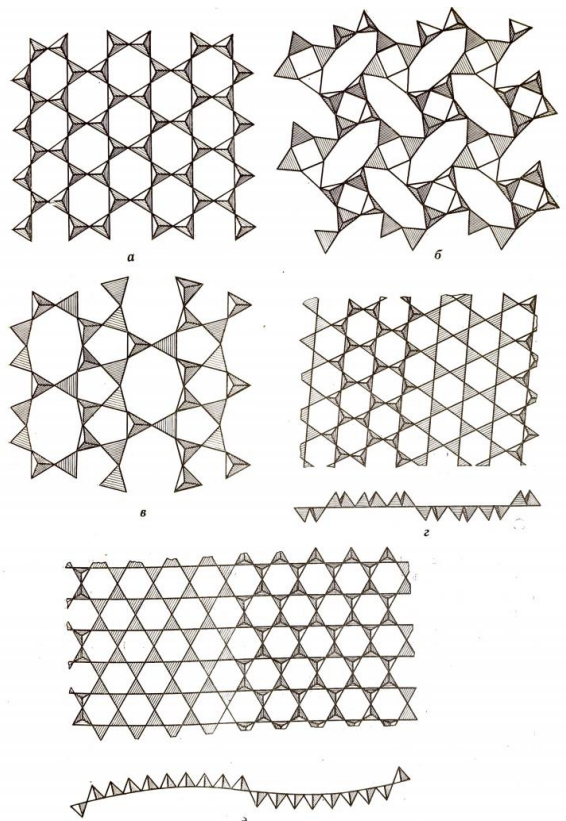
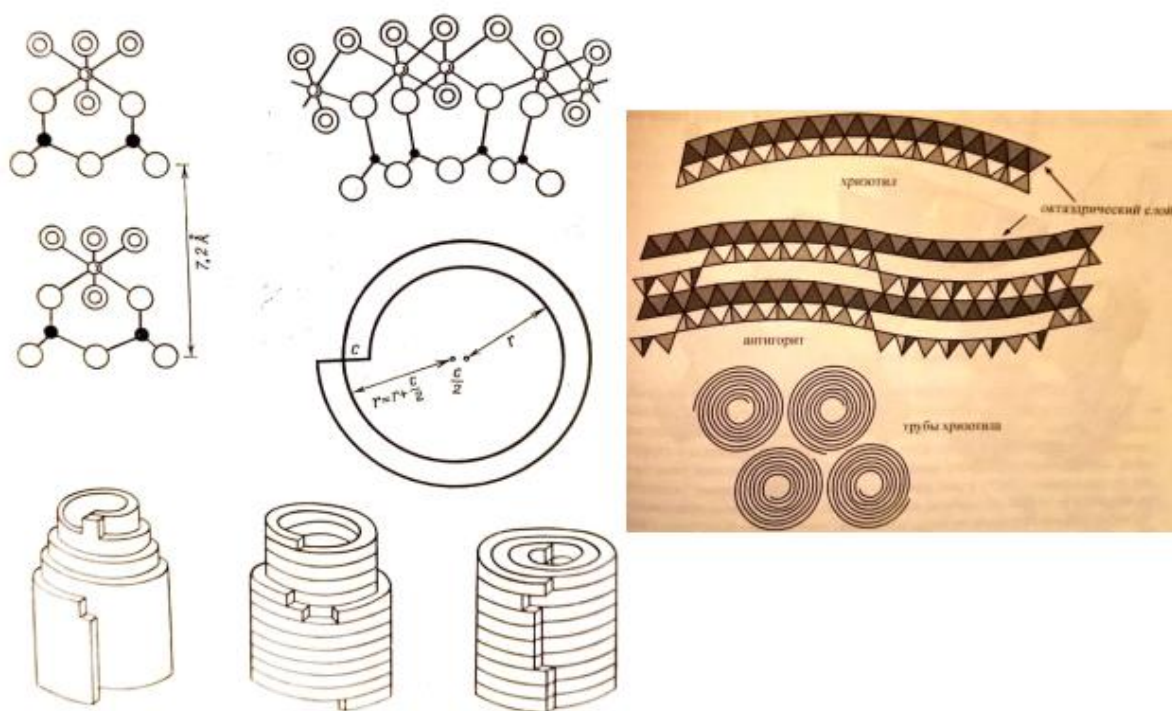


Рис. 92. Некоторые типы сеток (слоев) из  $SiO_4$ -тетраэдров в силикатах:  
 а — каолинитовая  $[Si_4O_8]^{4-}$ , б — апофиллитовая  $[Si_4O_8]^{4-}$ , в — окенитовая  $[Si_4O_{10}]^{4-}$  и слои трехненормированных тетраэдров из амфиболовых лент, ориентированных вершинами в разные стороны в сеполите (з) и антиторите (г)

**Рисунок 21. Некоторые типы слоистых силикатных мотивов**

Слои могут быть как плоскими, так и изогнутыми. В некоторых случаях мы наблюдаем спонтанную деформацию этих слоев.

Посмотрим на слоистый минерал хризотил. Он состоит из двойных слоев (рисунке 22), состоящих из слоя магний-кислородных октаэдров и слоя кремний-кислородных тетраэдров. Этот двойной слой асимметричен. Поскольку верх и низ этого слоя разные, невозможно себе представить, чтобы они идеально подходили друг другу по размерам - происходит спонтанная деформация - этот слой закручивается в трубочку.

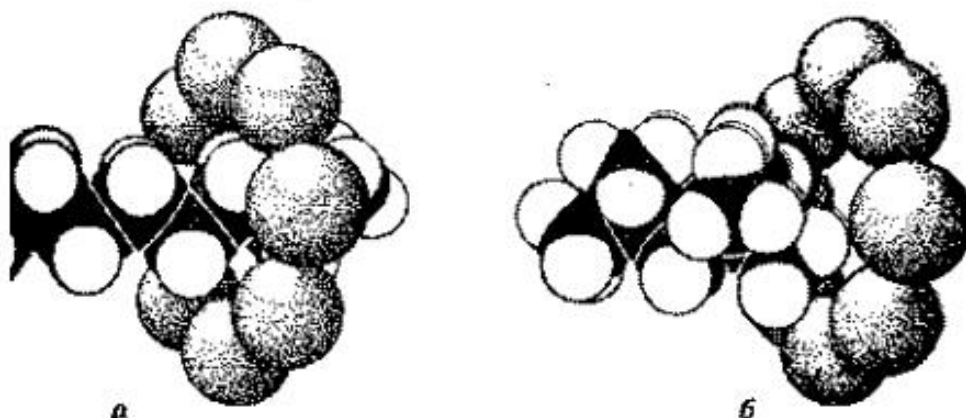
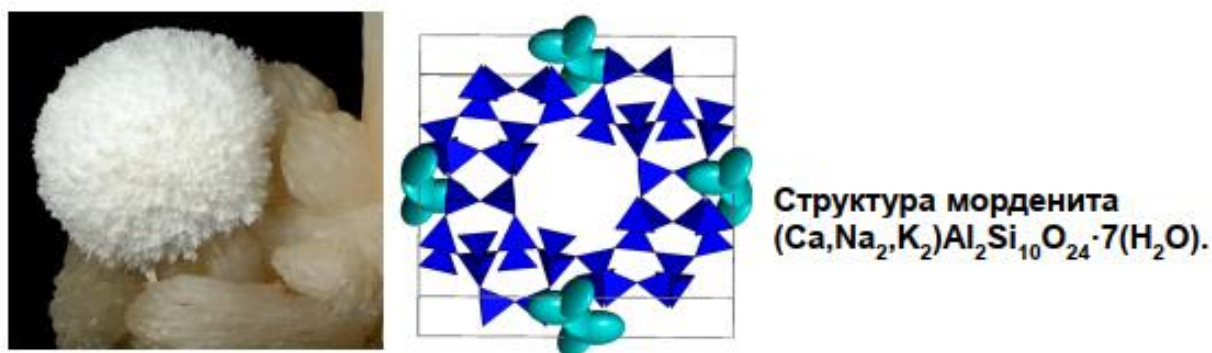


**Рисунок 22. Трубочки асбеста – результат закручивания слоев**

В результате эти слои закручиваются в игольчатые трубочки, очень длинные и тонкие, которые являются волокнами, из которых можно соткать асбестовую одежду или перчатки (имеют очень низкую теплопроводность и позволяют пожарным заходить в самую гущу огня и выходить оттуда необожженными).

С этими же иголочками связано другое, но уже неприятное свойство асбеста: трубочки, оседая в легких человека, вызывают рак. Асбест оказывается канцерогенным и очень опасным веществом.

Далее посмотрим на силикаты с трехмерными структурами, например, на цеолиты – микропористые алюмосиликаты, встречающиеся в природе, которые могут быть синтезированы человеком (рисунок 23).



Разделение октана и изооктана (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) при помощи цеолита

*Рисунок 23. Цеолиты*

Пустое место в цеолите - каналы - важнее, чем не пустое. Оно определяет свойства цеолитов, которое активно используется, например, для разделения углеводородов в нефтяной промышленности. Цеолит называют часто молекулярными ситами. Они позволяют отсеять мелкие объекты от крупных, являются такими молекулярными фильтрами. На рисунке 23 также представлено разделение октана и изооктана при помощи цеолита.

