Дәріс 13.
Тығыз шар орамдарының теориясы (гексагональды және кубты). Шарлы орамдардағы қуыс түрлері. Көп қабатты орамдар

.

Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.

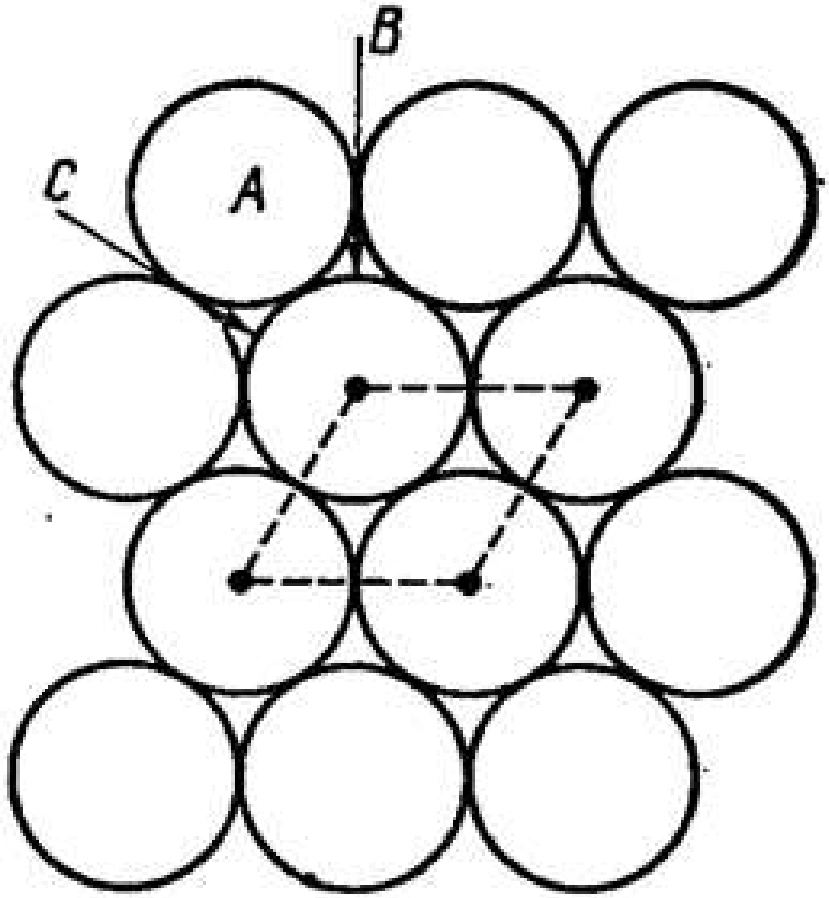
- **Дәрістің мақсаты:** студенттерді тығыз шар орамдарының теориясымен (гексагональды және кубты) таныстыру. Шарлы орамдардағы қуыс түрлері мен көп қабатты орамдарды талдау.
- Дәрісте тығыздалған шар орамдарының түрлері, тығыз шарлы орамдардағы қуыс түрлері, жинақылық коэффициенті, теорияның практикалық маңыздылығы қарастырылады.

- Әлдеқайда тұрақты кристалдық құрылым үшін оның потенциалдық энергиясы аз болуы керек. Берілген температурада заттағы (қатты фазадағы) еркін энергиясының деңгейі сұйық және газ фазаларымен салыстырғанда төмен. Потенциалдық энергияны төмендететін факторлардың біріне құрылымдық бірліктердің максималды жақындасуы мен олардың нығыздалған орамы жатады. Нығыздалған орамға беталыс барлық кристалдық құрылымдарға тән, бірақ барлығынан күштірек ол металдық және иондық құрылымдарда кездеседі, мұнда байланыстар бағытталмағаг, атомдар мен иондарды сфералық деп есептеуге болады.
- Сфералық симметрияға ие, яғни тең шамалы, бір-біріне тартылатын сығылмайтын шарлардың материалдық бөлшектерінен құралған құрылым моделін қарастыралық.

- Шарлар кеңістіктің біраз бөлігін толтырып, бір-біріне жанасады. Иондар полярланбайды, яғни олардың шар пішіні бұзылмайды. Шарлар арасында басқа сұрыпты кіші шарлар сиятын аралықтар (қуыс) болады. Потенциалдық энергияның минимумына ұмтылу дегеніміз әрбір бөлшек өзге бөлшектердің көп мөлшерімен мүмкіндігінше әрекеттесуі; басқаша айтқанда координациялық сандары максималды болу керек. Координациялық сан үлкен болған сайын, келесі қатынаспен анықталатын құрылымдағы жинақылық коэффициенті де жоғары болады:

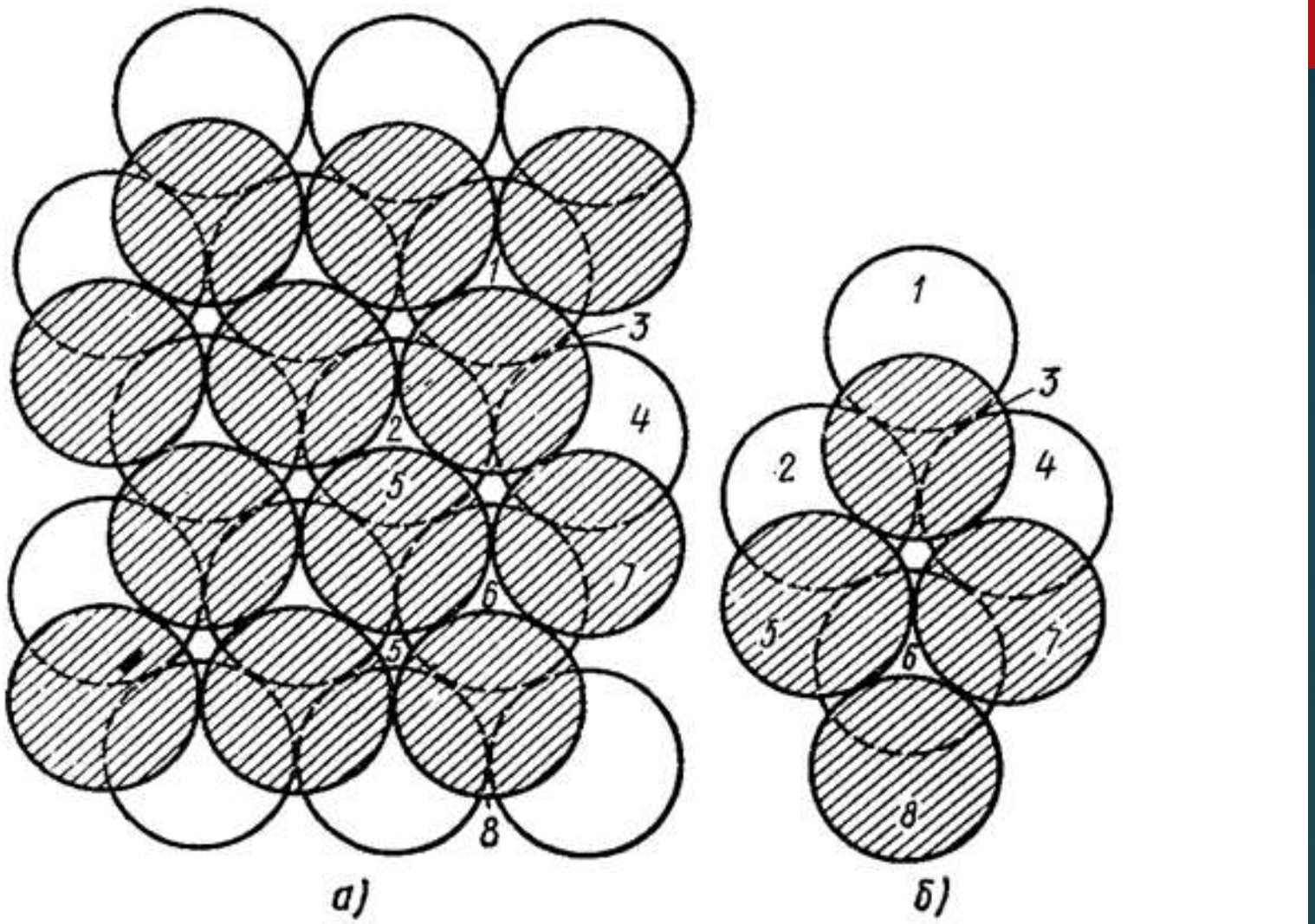
$$К = \frac{\text{шар көлемі}}{\text{жалпы көлем (шар + қуыс)}}$$

- Қабаттағы қуыстар саны шарлар санынан екі есе үлкен. Шарларда А әрпімен, ал қуыстарды В және С әріптерімен белгілейік: В қуысы – төбесімен төмен қарағаң үшбұрыштар, С – жоғары қарағандар.
- Осы тегіс қабатқа осындай тығыз екінші қабатты қалай қоюға болады? Шын мәнісінде, шарға шар қоюдың мәні жоқ (А-А ауысымы), себебі, ол кезде орам тығыз болмайды: екіншіден қабаттың А шарын В немесе С қуыстарына орналастыру керек (52-сурет).
- Бірінші қабат қуысы қабат жазықтықтарында ғана бұрылысымен айрықшаланады, ал координациялық шеңбер оларда бірдей болады. Екінші қабатта әр түрлі координациялық шеңбері бар екі типті қуыстар түзіледі (53-сурет):



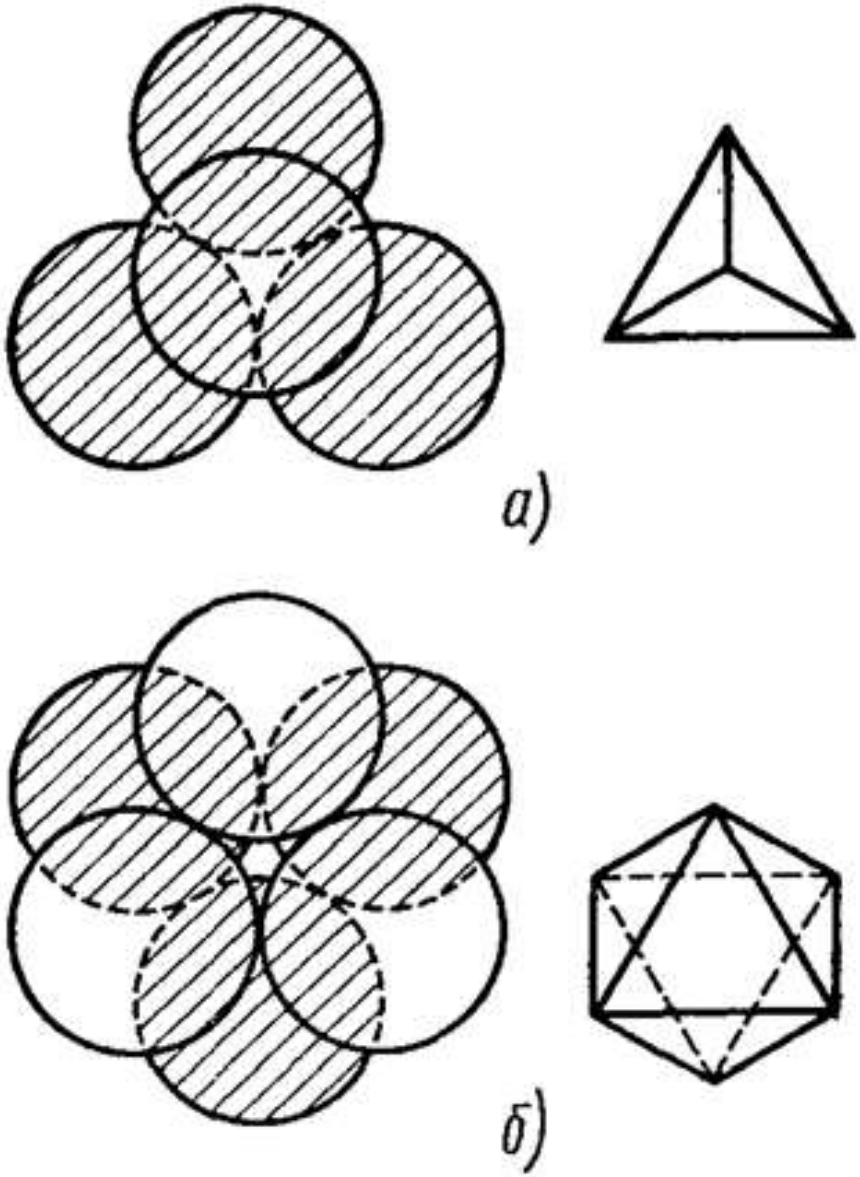
Сурет 50 - Тығыз орналасқан шарлардың тегіс қабаты

- а) бірінші қабат қуысында екінші қабат шары болады (немесе керісінше). Екінші қабатта да қуыс төрт шарлармен қоршалған, центрлері дұрыс тетраэдр түзеді (сурет 53 а). Мұндай қуыстар *Т – тетраэдрлік* да аталады;
- б) екінші қабат қуысы бірінші қабат қуысында орналасады; қуыс алты шарлармен оралған; қуыс октаэдр төбелері байланысымен орналасатын алты шармен қоршалған (сурет 53 б). Сәйкесінше бұл қуыс О *октаэдрлік* деп атайды.
- О қуыс саны шар санына тең, ал Т қуыс саны екі есеге көп. Шарлар арасындағы қуыс өлшемдері оларды орналастыруға болатын шар радиустарымен сипатталады. Егер негізгі радиусын 1 деп алатын болсақ, онда О типті қуыста орналастыруға болатын шар радиусын – 0,41, ал Т қуысында – 0,22.



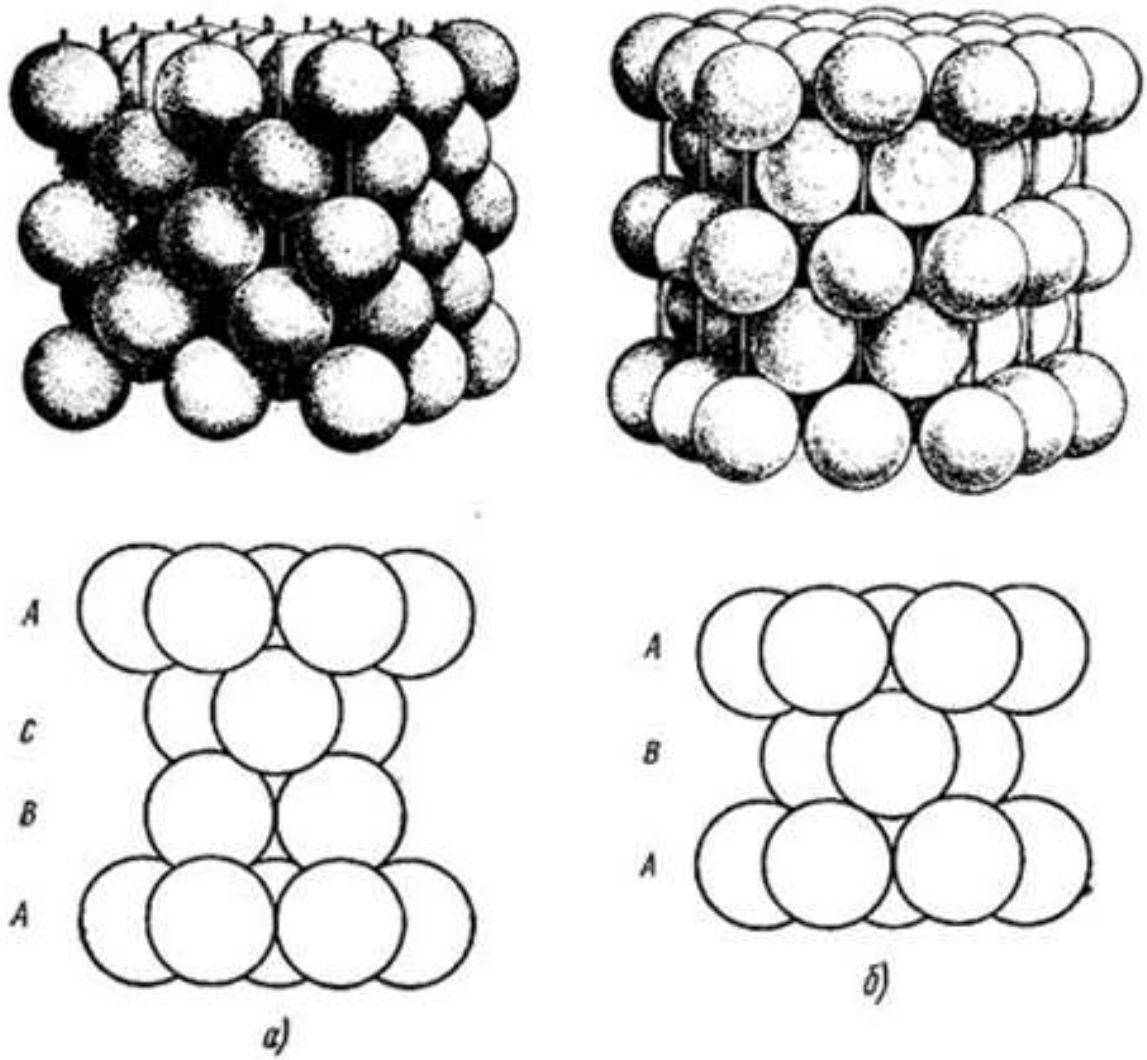
Сурет 52 - Шарлардың екі қабатының тығыздалған орамы (а) және осы орам бөлігі (б)
Жоғары қабат шарлары штрихталған

- Екінші қабат қойылғанда орам симметриясы өзгереді: 6 осі жоғалады, шарлар мен қуыстар арқылы тек 3 осі бойымен m үш жазықтық өтеді.
- Екінші қабатта қуыстардың екі түрі болатындықтан, үшінші қабат шарларын екі ізді жолмен қоюға болады: немесе Т қуыстарына немесе О қуыстарына.
- Егер үшінші қабат шарлары Т қуыстарына қойылатын, яғни III қабаттың әрбір шары I қабат шарының үстінде орналасса, онда үшінші біріншіні қайталайды. Сәйкесінше келесі орамды аламыз:
- ... АВАВАВ ...
- Егер үшінші қабат шарлары 0 қуыстарына қойылған болса, яғни II қатар I қабатты қайталамайды да, келесі орам шығады:
- ...АВСАВС...
- Әрі қарай қабаттарды осы ережеге сай кез келген ретпен қоюға болады. Алайда нығыз орам болып тек екеуі саналады (54-сурет):
- Екі қатарлы ...АВАВАВ...
- және үш қатарлы ...АВСАВСАВС...
-



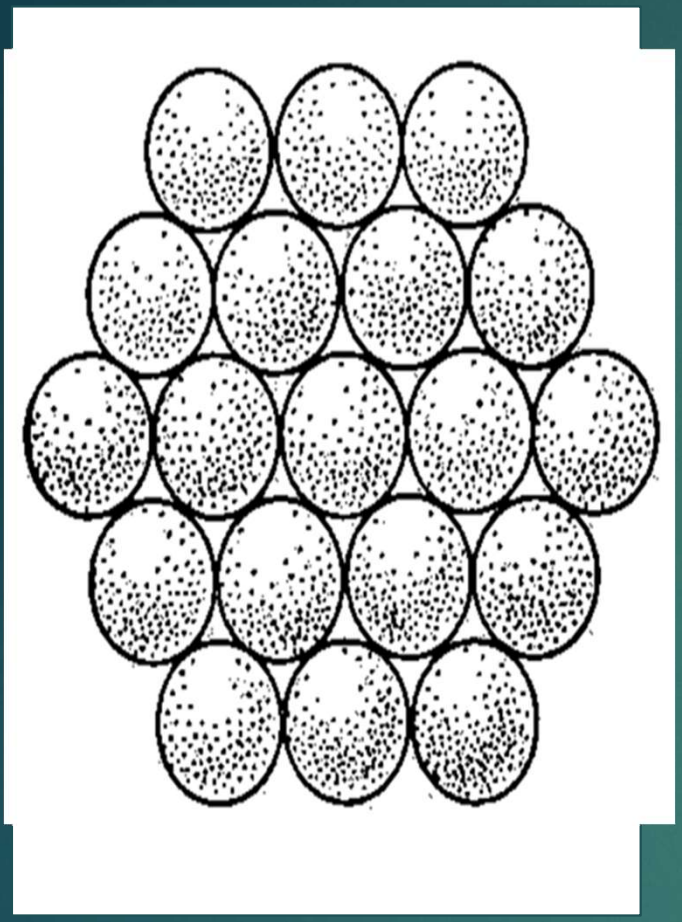
Сурет 53 - Тығыздалған орамдар куысы:
а – тетраэдрлік, б – октаэдрлік

- Екі орамда да жинақылық коэффициенті к - 74,05%, яғни шарлар шамамен ¾ көлемді алады.
- Екі қабатты немесе гексагональді нығыздалған орамда (ГПУ) ..АВАВАВ ... жұп қатар шарлары жұп қабат шарларының үстінде, ал тақ қатарлар – тақ қабат шарларының үстінде орналасады. Әрбір шар 12 шармен қоршалған: сол жазықтықтық алтауымен және төменнен үшеу, жоғарыдан үшеу, яғни к.с.=12. О типті ашық қуыстар тегіс каналдар секілді қатардан қатарға жалғасады. Сол каналдармен кристалдағы қоспалар диффузиясы өтеді. Перпендикуляр тығыз жинақталған қабаттармен октаэдрлік қуыстар арқылы 6_3 осі өтеді: шынымен де, 3, 7 және 5 шарлары (49,б - суреті) осындай ось бойымен 60°-қа сағат тілімен айналдырылғаннан кейін және с/2 жылжығаннан кейін төменгі қабаттағы 4, 6 және 2 шарлармен бірігеді.
- Гексагональді тығыз орама Mg, Be, Zn, Cd, Te, Ti, Zr, HI, Sr, Os және т.б., AgCd, $AgCd_3$, AuCd, $CuZn_3$ және т.б. интерметаллидтер үшін тән. с/а ұяшығының параметрлерінің қатынасы бұл орам үшін 1,633 болуы керек.

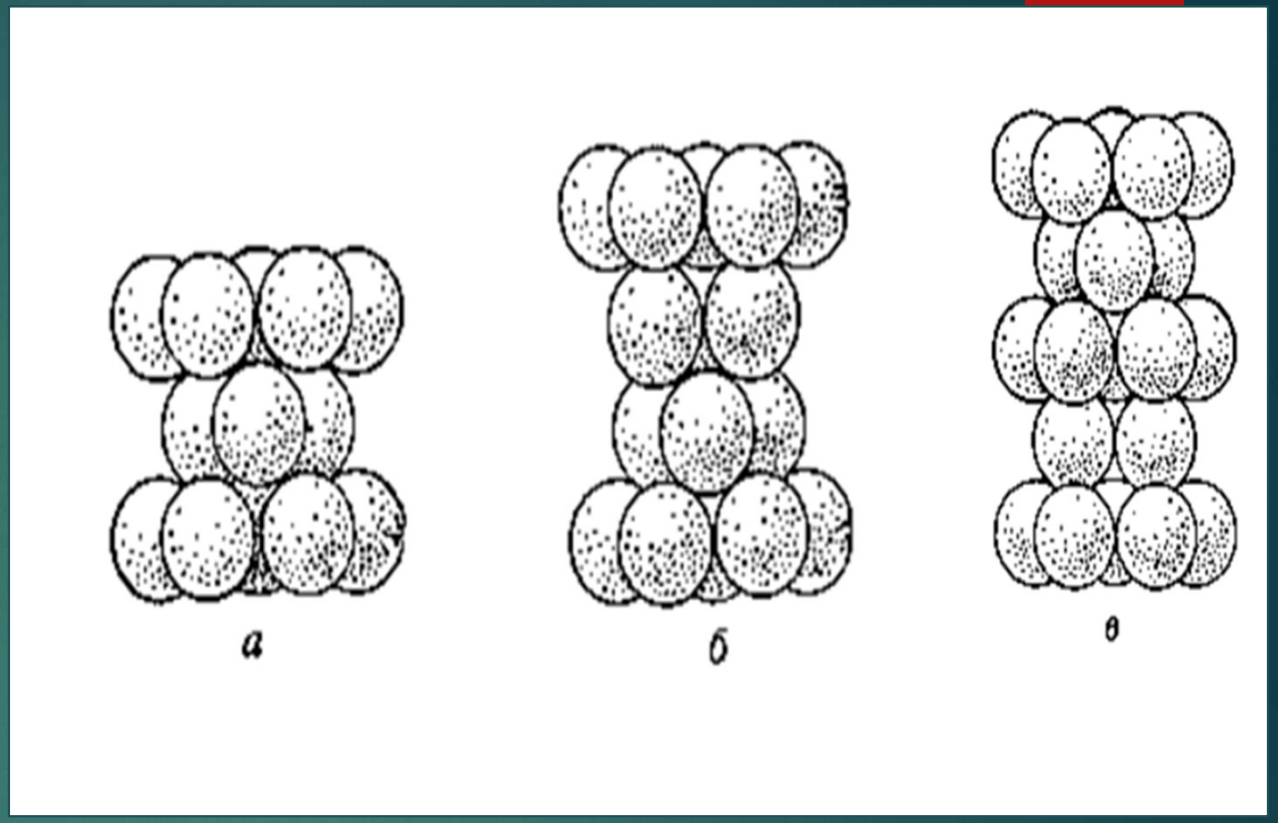


Сурет 54 - Нығыздалған орамдар:
а – үш қабатты, кубтық ...ABCABCABC...;
б – екі қабатты, гексагональді ...ABABAB...

- Үш қабатты немесе кубтық нығыздалған орамда ...ABCABC... нығыздалған қабатқа перпендикуляр 3-симметрия осі орналасады. О қуысында Т қуысы қойылады: қуыстардан тұратын тегіс бағандар болмайды. Төртінші қабат біріншіні қайталайды. Нәтижесінде шарлар қырлы центрлік кубтық торша буындары байланысымен орналасады. Нығыз орамды қабаттар кубтық көлемдік төрт диагоналына перпендикуляр, яғни бағытты <111>. Бұл құрылымда барлық жазықтықтар (111) – әлдеқайда тығыз, ал осы жазықтықтағы қатарлар <110>, яғни жақ диоганалдары – тығыз орналасқан: атомдар жақтар диагоналында бір-біріне жанасады. Сондықтан кубтық тығыз орамды тегіс қабаттар перпендикуляр орналасатын бір емес төрт бағыт <111> болады. Мұнда координациялық сан 12-ге тең. Тығыз орамды кубтық құрылымдарға Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ - Fe, Ca, Sr, Tn, Pb, Nb, α – Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt металдары ие.
- Тығыз орам шарлары арасындағы қуыстарда силицидтер, карбидтер, тотықтар, гибридтер, нитридтер түзе Si, C, O, H, N орналасады. Тығыз орам қағидасы ионды байланыстар үшін де тән: аниондар тығыз орам түзеді, ал катиондар қуыстарда орналасады.

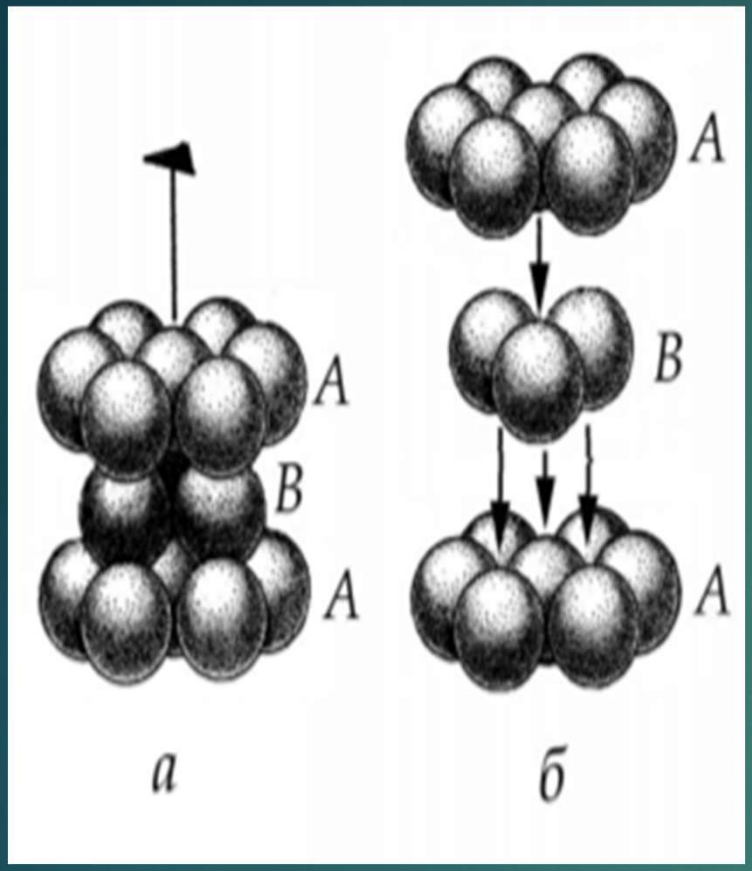


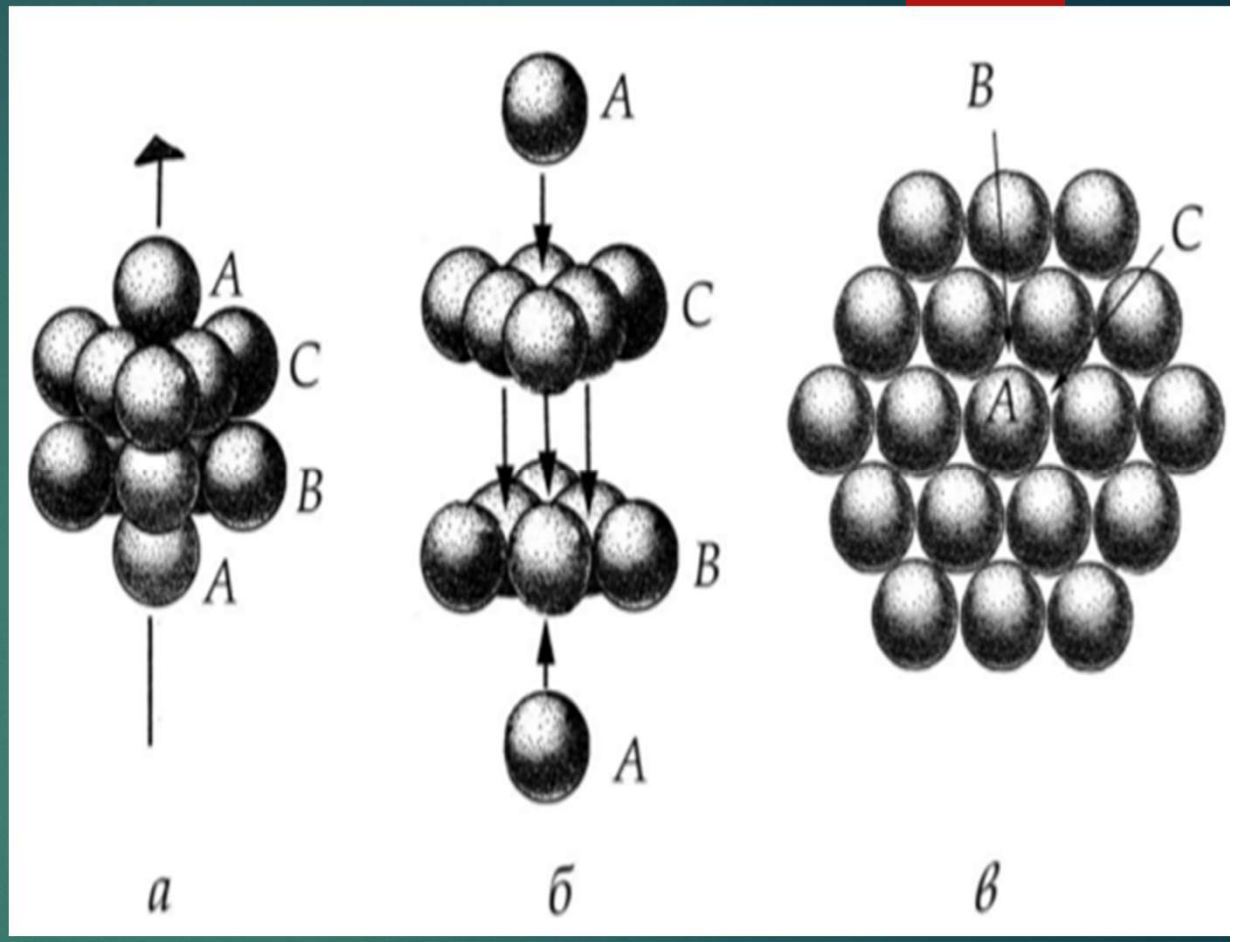
Сурет 3. Шарлардың санынан екі есе көп қуыстарыі бар тегіс тығыз орамды қабат.



Сурет 4. Тығыз шар орамалары: а - екі қабатты, б - үш қабатты, в - төрт қабатты.

Тығыз қаптамалардың түрлері

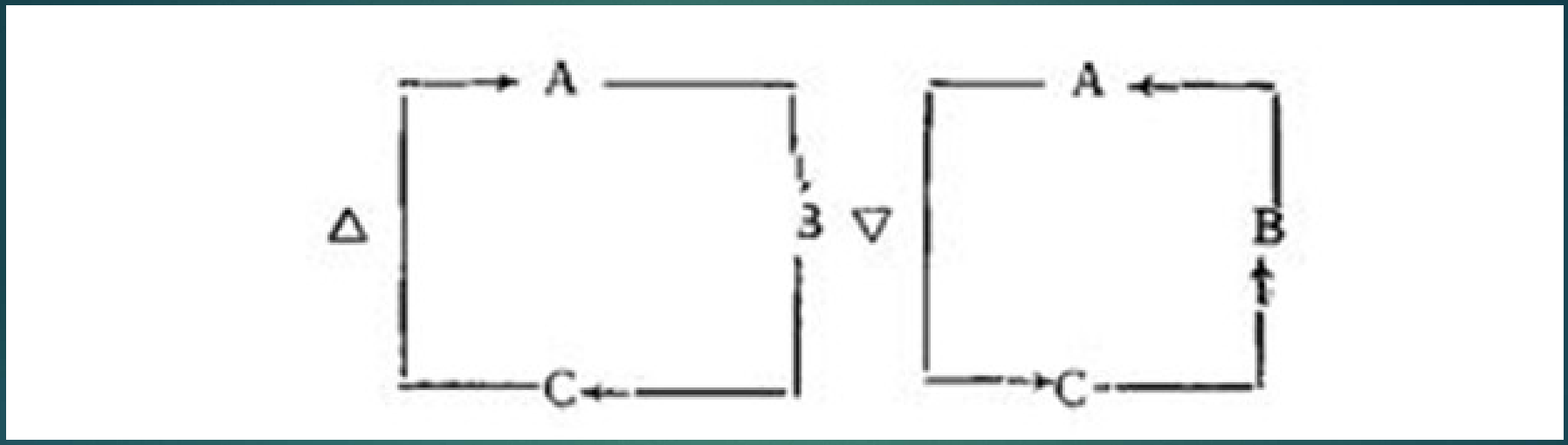




Екі қабатты (гексагональды) тығыз қаптама – AB AB AB ... (A) және оның қабаттарға бөлінуі (б)

Үш қабатты (кубтық) тығыз қаптама – ABC ABC ABC ... (а) және оның қабаттарға бөлінуі (б)

- Екі және үш қабатты орамдар тығыз болып келеді. Қалған құрылымдарда жинақылық коэффициенті K<74,05%. Қалған тығыз орамдар мотивтердің алуан түрінен тұрады: гексагональді ...ABABAB... немесе кубтық ...ABCABCABC...
- Төрт-, бес қабатты да орамдар бар. Ондаған, жүздеген қабаттардан тұратын көп қабатты орамдар болатыны да белгілі.
- Қабат санының артуымен n-қатарлы орам үшін нұсқалар саны да артады.
- Сонымен, төрт- және бесқабатты орам біреуден, алты қабаттыда – екі, жеті қабаттыда – үш, сегіз қабаттыда – 16, он қабаттыда – 16, он екі қабаттыда 43.
- Кез келген қабатты орамды белгілеу үшін үш әріп жеткілікті. Мысалы, төрт қабаттыда ABCBABCB-, бес қабаттыда ABCABABCABABCAB... және т.б.
- Екі көршілес бірдей әріпті таңбалану мүмкін емес, себебі ондай белгілеу шарлардың қуыстарда емес, бір-бірінің үстінде орналасқандығын білдірер еді.
- Орамдар симметриясын анықтау үшін белгілеудің тағы екі әдісін қолданады. Г.С. Ждановаңың әдісі бойынша қайталанатын қабаттар арасындағы кез келген шар гексагональді орамдағыдай «г» әріпімен белгіленеді, ал өзара қайталанбайтын қабаттар арасындағы шарлар кубтағыдай «к» деп белгіленеді. Франк бойынша қабаттар таңбаларымен қабаттар кезектілігіне қарай белгіленеді. Егер жазықтық төменгісінің үстінде ABC қатарындағы жұп секілді орналасса онда таңбасы қойылады, ал егер BAC қатарындағыдай болса, онда таңбасы қойылады, оны келесі сызбаның көмегімен оңай есте сақтауға болады:


A
Δ
B
C
A
∇
B
C

$n = 2$ ... A B A B A B ...
г г г г г г
△ ▽ △ ▽ △ ▽

$n = 3$ ... A B C A B C A B C ...
к к к к к к к к
△ △ △ △△ △△ △

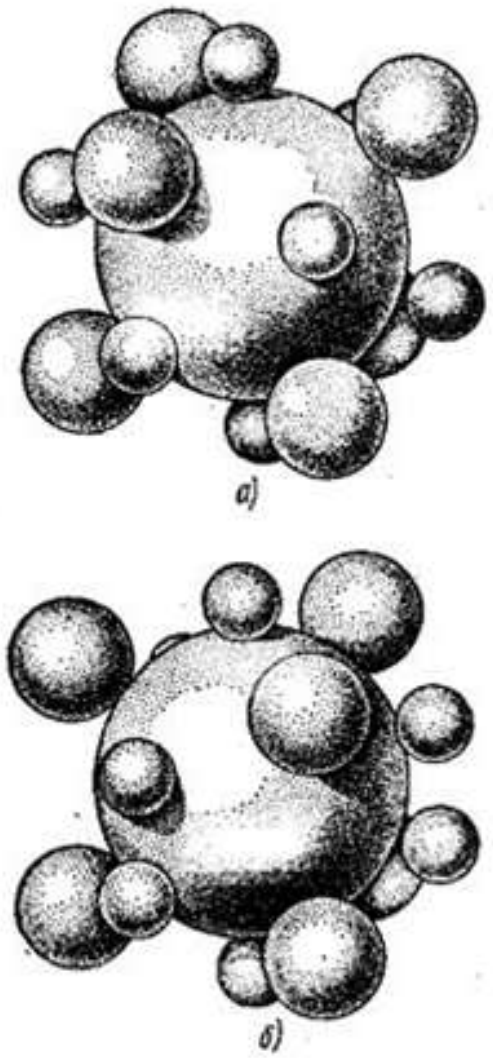
$n = 4$ ... A B A C A B A C A B ...
г к г к г к г к
△ ▽ ▽ ▽ △ ▽ ▽ ▽ △

$n = 5$ ... A B C A C A B C A C A B ...
к к г г к к к г г к
△ △ △ ▽ △△ △△ ▽ △

$n = 6$ 1) ... A B C A C B A B C A C B ...
к к г к к г к к г
△ △△ ▽ ▽▽ △△ △ ▽

2) ... A B A B A C A B A B A C ...
г г г к г к г г г к
△ ▽ △ ▽ ▽▽ △ ▽ △ ▽

Франк белгілеулерінде орамның қабаттылығы анық көрінеді. Жданов белгілеулері «г» немесе «к» типті симметрия түрлерін анықтауда қолайлы болып табылады. «г» типті шар үшінші реттің тек бір осіне ие, ал «к» типті шар – ондай осьтердің төртеуінен тұрады (55-сурет).



Сурет 55 - Тығыз орамдардан құралған шарлар:
кубтық (а), гексагональді (б) – тетраэдрлік кіші шарлармен, және октаэдрлік орташа шарлармен қоршалған.

- «г» типті шардағы жоғарғы қатардың жалғыз симметрия осі орам осімен сәйкес келуі керек. Барлық орам «г» немесе «к» әріптерінен ең болмаса бір «г» кездескен жағдайда үшінші қатардың бр негізгі осіне ие болады. Сондықтан тек «...ккк...» орамы ғана кубтық сингонияға ие. Оның кеңістітегі тобы Fm3m. Қалған тығыз орамдар гексагональді сингонияға жатады.
- Координациялық сан 12 – тығыздалған орамның міндетті белгісі. Кубтық орамдағы шарлар үшін координациялық көпжақ – кубооктаэдр, ал гексагональді үшін – гексагональді кубооктадр.
- Көлемцентрлік кубтық құрылым (ОЦК) тығыздалған орамға жатпайды, бірақ оған жақын. ОЦК үшін жинақылық дәрежесі А=0,68, к.с.-8 бірінші координациялық шар үшін, ал екіншісі үшін к.с.-8. Барлық ОЦК қуыстары тетраэдрлік.
- Тығыздалған орам ұғымы белгілі құрылымдар сипаттауда және жаңаларын ашуда өте пайдалы. Құрылымдағы ірілеу бөліктер көбінесе тығыз орам заңдылығымен қалыптасады. Жекелей құрылымдар шарлар арасындағы толтырылған қуыстар саны мен сапасына қарай ажыратылады.
- Тығыз орамдар бағытталмаған байланыстарға тән. Тығыз орамдар жасауға ұмтылу – құрылымдық кристаллографияның негізгі қағидаларының бірі. Н. В. Беловтың айтуынша, тығыз орамдар «минералдық әлемнің көптеген өкілдерінің құрылуына негіз болған: мұнымен қоса, табиғатта кездесетін орамдардың көбісі я гексагональді, я кубтық құрылымға ие. Жекелей әр түрлі минерал түрлерінің арасындағы айырмашылықтар келесідей талаптар қояды: 1) тығыз орам түрі; 2) қуыстарға орналасқан катиондар сұрыптары мен саны; 3) егер берілген сұрыптың барлық қуыстары толтырылмаған болса, онда жинақталу жүзеге асатын заңдылық толтырылған және толтырылмаған қуыстар арасында».

Бақылау сұрақтары:

- Тығыз шар орамдарының теориясын тұжырымдаңыз.
- Гексагональды және кубты орамдарды салыстырыңыз.
- Шарлы орамдардағы қуыс түрлерін сипаттаңыз.
- Жинақылық коэффициентінің мәнін түсіндіріңіз.
- Тығыз орамдар теориясындағы координациялық санның ролін бағалаңыз.

Әдебиеттер:

1. Абдулкаримова Р.Г., Кудьярова Ж.Б. Кристаллохимия. - Алматы, 2015.

2. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – МГУ, 2010.

3. Пущаровский Д.Ю. Минералогическая кристаллография. – М.: Геокарт, 2020 г. - 342 с.

4. Калистратова, Л. Ф. Физические основы кристаллографии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л. Ф. Калистратова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (2,43 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2020.