

УДК 548
ББК Г522я73
Ф51

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Н. В. Чежина (С.-Петерб. гос. ун-т);
д-р хим. наук, проф. А. Е. Лапин (Институт химии силикатов РАН)

*Печатается по решению
Учебно-методической комиссии Института наук о Земле
Санкт-Петербургского государственного университета*

Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С.
Ф51 **Общая кристаллохимия: учебник. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2018. — 276 с.**
ISBN 978-5-288-05812-7

В учебнике излагаются основы учения о кристаллическом веществе, такие как симметрия, химическая связь и строение атома в кристаллах, принципы формирования и описания кристаллических структур, явления полиморфизма, изоморфизма (заместимости), морфотропии. Впервые в учебнике подобного профиля рассмотрены явления структурных деформаций: термических, барических, композиционных. Это знаменует переход от качественной констатации фазовых превращений веществ в функции от параметров t , p , X (полиморфные превращения, процессы типа «порядок — беспорядок», «окисление — восстановление», «гидратация — дегидратация», «плавление — кристаллизация» и т.п.) к количественному измерению и использованию их характеристик. Приведенные примеры относятся к порообразующим минералам, материалам с высокотемпературными сверхпроводящими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и другими полезными свойствами, с низким или требуемым термическим расширением. Даны основы кристаллохимии высоких температур и высоких давлений, а также начала динамической (сопоставительной) кристаллохимии.

Рекомендуется студентам бакалавриата и магистратуры. Будет полезен преподавателям и молодым ученым, специализирующимся в науках о Земле, кристаллохимии, химии твердого тела, материаловедении, физике твердого тела, металлургии, почвоведении и т.п.

УДК 548
ББК Г522я73

Издано на средства гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ
Российской Федерации (НШ-10005.2016.5)

ISBN 978-5-288-05812-7

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

© С. К. Филатов, С. В. Кривовичев,
Р. С. Бубнова, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Введение (Истоки кристаллохимии)	13
Часть 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ.....	15
Глава 1. Основные понятия и этапы развития кристаллохимии	15
1.1. Что может объяснить и предсказать кристаллохимия.....	15
1.2. Что такое кристалл	19
1.3. Почему образуются кристаллы	21
1.4. Распространенность кристаллических веществ	22
1.5. Век классической (дорентгеновской) кристаллографии	23
1.6. Рентгеновская кристаллография (кристаллохимия)	30
Рекомендуемая литература.....	36
Глава 2. Симметрия кристаллических структур.....	37
2.1. Общие сведения о симметрии кристаллов	37
2.1.1. Преобразования и элементы симметрии	37
2.1.2. Ориентация фигуры. Движения и инверсии	38
2.2. Основной закон симметрии кристаллов	39
2.3. Точечная симметрия кристаллов	40
2.3.1. Точечные элементы симметрии кристаллов	40
2.3.2. Кристаллографические системы координат. Категории, сингонии, точечные группы	46
2.4. Элементы симметрии кристаллических структур.....	49
2.4.1. Кристаллические решетки	49
2.4.2. Винтовые оси симметрии	53
2.4.3. Плоскости скользящего отражения	55
2.5. О взаимодействии трансляционных элементов симметрии	58
2.6. Пространственные группы симметрии кристаллов	62
2.6.1. О выводе пространственных групп	62
2.6.2. Обозначение пространственных групп	64
2.6.3. Правильные системы точек	66

2.7. Понятие о теоретико-групповом представлении симметрии кристаллов	68
Рекомендуемая литература	69
Глава 3. Атом и химическая связь в кристаллах	70
3.1. Изолированный атом	70
3.2. Образование химической связи	72
3.2.1. Причины образования химической связи	72
3.2.2. Валентность и связанные с ней химические понятия	72
3.2.3. Валентные, или возбужденные состояния атома	73
3.2.4. Электроотрицательность химического элемента	74
3.3. Типы химической связи и их роль в стереохимии	75
3.3.1. Ионная связь	75
3.3.2. Образование и характеристики ковалентной связи	76
3.3.3. Степень ионности-ковалентности химической связи	77
3.3.4. Теория валентных связей	77
3.3.5. Гибридизация электронных орбиталей	78
3.3.6. Неподеленные электронные пары. Формы их проявления в стереохимии	80
3.3.7. Метод отталкивания электронных пар	83
3.3.8. Донорно-акцепторная связь	84
3.3.9. Металлическая связь	85
3.3.10. Межмолекулярные, или вандерваальсовы взаимодействия	85
3.3.11. Водородная связь	87
3.3.12. Гомодесмические и гетеродесмические соединения	89
3.3.13. Зависимость физических свойств кристаллических веществ от типа химической связи	89
3.4. Эффективные радиусы атомов и ионов в кристаллах	91
3.4.1. Третья основная характеристика химического элемента	91
3.4.2. Ионные радиусы	91
3.4.3. Атомные радиусы	96
3.4.4. Межмолекулярные, или вандерваальсовы радиусы	97
Рекомендуемая литература	98
Глава 4. Принципы формирования и описания кристаллических структур	99
4.1. Плотнейшие упаковки	99
4.1.1. Слой плотнейшей упаковки, чередование слоев, пустоты упаковки	100
4.1.2. Принцип плотнейшей упаковки	103
4.1.3. Распространенность плотнейших упаковок	104
4.1.4. Физические свойства минералов, обусловленные плотнейшей упаковкой	104
4.2. Координационные полиэдры. Правила Полинга	105
4.2.1. Определения	105
4.2.2. Критерий формирования координационных полиэдров по Магнусу (Правило 1 Полинга)	107

4.2.3. Электростатическое правило валентности Полинга (Правило 2)	109
4.2.4. Устойчивость структуры в случае вершинного, реберного и гранного сочленения координационных полиэдров (Правила 3 и 4)	111
4.2.5. Принцип экономичности, или парсимонии (Правило 5)	114
4.3. Сложность кристаллических структур	115
4.4. Описание кристаллических структур	118
4.4.1. Выбор кристаллографических систем координат	118
4.4.2. Базы структурных данных	119
4.4.3. Программы визуализации кристаллических структур и вычисления их количественных характеристик	121
Рекомендуемая литература	122

Часть 2. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ..... 123

Глава 5. Систематика и номенклатура кристаллохимических явлений 123

5.1. Определения и вводные замечания	123
5.2. Вывод (систематика) основных кристаллохимических явлений.....	125
5.3. Уровни структурного подобия (Рекомендации Международного союза кристаллографов)	128
5.3.1. Структуры с одинаковыми системами точек	128
5.3.2. Изоконфигурационные (конфигурационно изотипные) структуры	128
5.3.3. Кристаллохимически изотипные структуры	129
5.3.4. Гомеотипные структуры	130
5.3.5. Антитипные структуры	131
5.4. Изотипия (антитипия, гомеотипия), изоструктурность	131
Рекомендуемая литература	134

Глава 6. Полиморфизм. Политипия..... 135

6.1. Определения и эволюция понятия полиморфизма	135
6.2. Термодинамическая систематика типов полиморфизма и ее соответствие принципам структурной систематики	136
6.3. Структурная систематика полиморфизма по Бюргеру	139
6.3.1. Превращения с изменением первой координационной сферы ..	140
6.3.2. Превращения с изменением второй координационной сферы ..	142
6.3.3. Превращения с изменением нулевой координационной сферы — атома (иона). «Изоструктурный полиморфизм»	144
6.3.4. Переходы с разупорядочением — вращения	147
6.3.5. Переходы с разупорядочением — замещения	152
6.3.6. Политипия	154
6.3.7. Схема структурной систематики (3 × 3) типов полиморфизма ..	156
6.4. Зависимость объема полиморфных модификаций кристаллических веществ от температуры и давления	160

6.4.1. Общий принцип	160
6.4.2. Воздействие температуры	161
6.4.3. Воздействие давления	161
6.5. Симметрия кристаллических веществ в различных термодинамических условиях	162
6.5.1. Симметричная статистика минералов в атмосферных условиях	162
6.5.2. Причины моноклинной аномалии в симметричной статистике кристаллов	163
6.5.3. Зависимость симметрии вещества от температуры	165
6.5.4. Зависимость симметрии вещества от давления	166
6.5.5. Совместное воздействие температуры и давления на симметрию вещества. Симметрия земных оболочек	166
6.6. Метастабильные и стабилизированные фазы. Увеличение разнообразия кристаллических структур при понижении температуры	168
Рекомендуемая литература	171
Глава 7. Изоморфизм	172
7.1. Определение. Типы замещений	172
7.2. Два этапа развития теории изоморфизма	173
7.3. Размерный критерий изоморфных замещений	174
7.4. Диагональные и вертикальные ряды изоморфизма	176
7.5. Правило полярности изоморфизма	176
7.6. Разнообразие структурных деформаций	178
7.7. Использование количественных характеристик деформаций кристаллической решетки в физической химии	179
7.8. Роль сложности состава и строения вещества	181
7.9. Критерий структурного разнообразия изоморфизма	182
7.10. Роль температуры при изоморфных замещениях	186
7.11. Блочный изоморфизм. Трансформационные преобразования минералов. Полисоматизм	187
7.12. Формы упорядочения твердых растворов при охлаждении	190
7.12.1. Распад гомогенного твердого раствора	191
7.12.2. Перераспределение атомов по позициям исходной структуры	191
7.12.3. Расщепление атомных позиций	192
7.12.4. Формирование сверхструктур и модулированных фаз	195
7.12.5. Роль ротационных форм теплового движения атомов и молекул	198
Рекомендуемая литература	199
Глава 8. Морфотропия.....	200
8.1. Морфотропный ряд LiCl—CsCl	200
8.2. Морфотропный ряд диоксидов типа MO ₂	201
8.3. Кальцит-арагонитовый морфотропный ряд	202
Рекомендуемая литература	203

Глава 9. Термические деформации кристаллических веществ.	
Основы высокотемпературной кристаллохимии.....	204
9.1. Определения, вводные замечания	204
9.2. Тенденция преемственности перестройки структуры при термическом расширении и завершающем полиморфном превращении	206
9.3. Принципы термических деформаций	209
9.4. Термическое расширение и тенденция повышения симметрии полиморфных модификаций с ростом температуры	213
9.5. Сдвиги (сдвиговые деформации)	213
9.5.1. Теория сдвиговых деформаций (качественный уровень)	213
9.5.2. Величина сдвига (количественный уровень)	217
9.5.3. Степень анизотропии сдвиговых термических деформаций	218
9.5.4. Отрицательное линейное термическое расширение, обусловленное сдвигами	219
9.6. Отрицательное термическое расширение различной природы	221
9.6.1. Покачивающиеся полиэдры	221
9.6.2. Симметричные преобразования при полиморфном превращении II рода	221
9.7. Шарниры. Природа и признаки шарнирных деформаций	222
9.8. Сдвиги как симметричный случай шарниров	224
9.9. Что такое термическое расширение	224
9.10. Природа особых точек на температурной зависимости параметров решетки	225
9.10.1. Вводные замечания	225
9.10.2. Термические процессы, протекающие с потерей массы	226
9.10.3. Окисление при нагревании в атмосфере воздуха	227
9.10.4. Подobie термических деформаций кристаллов и стекол	228
9.10.5. «Включение» шарнирных деформаций	230
9.10.6. Общие замечания относительно «особых точек»	231
9.11. Корреляции термических деформаций со структурой и другими свойствами кристаллов	232
Рекомендуемая литература	234
Глава 10. Барические деформации кристаллических веществ.	
Начала динамической кристаллохимии	235
10.1. Принципы кристаллохимии высоких давлений	235
10.2. Начала динамической (сопоставительной) кристаллохимии	237
10.2.1. Подobie структурных деформаций различной природы	237
10.2.2. Особая роль «мягких» координационных полиэдров	240
10.2.3. Количественное представление структурных деформаций	240
10.2.4. Пример. Динамическая кристаллохимия боросиликатов структурного типа данбурита $MB_2Si_2O_8$, $M = Ca$ (данбурит), Sr (пековит), Ba (малеевит)	243
10.2.5. Использование подobia термических и химических деформаций кристаллических веществ при создании новых материалов	245

10.2.6. Термическое разуплотнение горных пород и процессы метасоматоза	246
10.2.7. Термическое расширение и сжимаемость минералов, горных пород и земных оболочек	248
Рекомендуемая литература	251
Использованные источники.....	252
Приложения	262
Сокращения.....	271
Предметный указатель.....	272