

Структурный тип

Как сравнивать разные структуры между собой? Говоря о структуре, кристаллохимики оперируют не абсолютными размерами атомных группировок или параметров решетки, а относительными, так как ни форма координационных полиэдров или молекул, ни их взаимное расположение не зависят от масштаба структуры.

Отвлекаясь от метрических характеристик структуры и беря только ее **топологические характеристики** (симметрию структуры, наличие или отсутствие связей, взаимное расположение атомов), говорят о **структурном типе кристалла**.

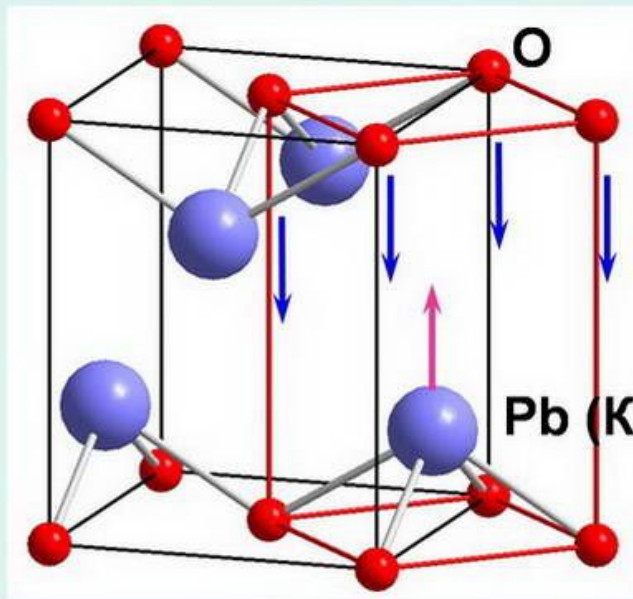
Структурный тип – вид относительного взаимного расположения атомов в кристалле, который характеризуется:

- 1) определенной пр. гр. и формой ячейки Браве;
- 2) определенным набором ПСТ и интервалами координат атомов;
- 3) определенными КЧ, формой и взаимным расположением материальных частиц.

Изоструктурность

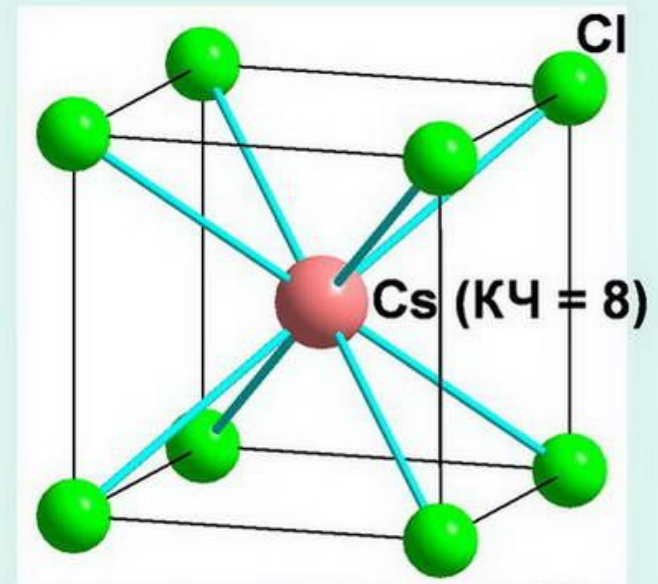
Если две структуры имеют аналогичное расположение атомов согласно вышеприведенным критериям, то они относятся к одному структурному типу и являются **изоструктурными (изотипными)**.

Для **изоструктурных кубических структур**, где атомы занимают **фиксированные** позиции, отличие будет только в параметрах ячейки, т. е. в масштабе структуры. Если атомы имеют **степени свободы**, а структура не кубическая, расположение атомов может меняться при изменении координат базисных атомов или формы ячейки.



структура PbO ($P4/nmm$)

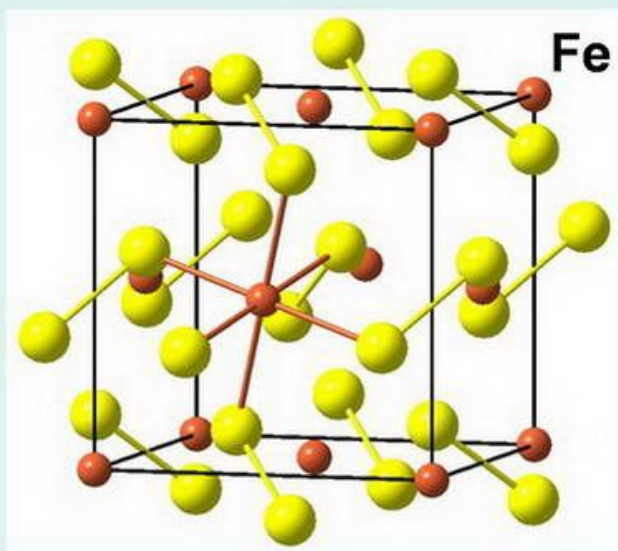
деформация



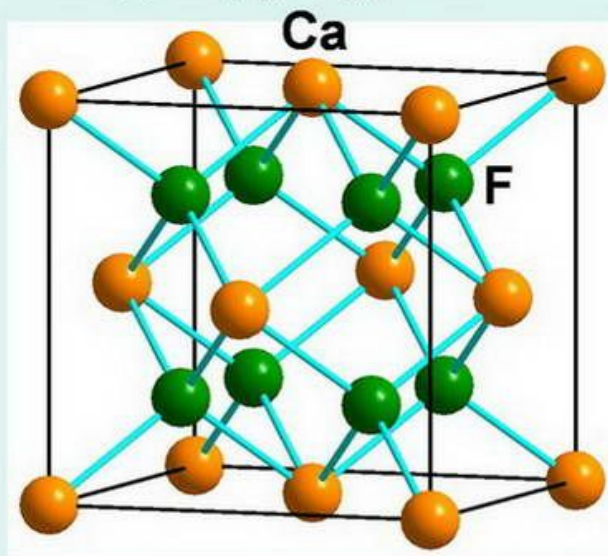
структура CsCl ($Pm\bar{3}m$)

Изменения структурного типа

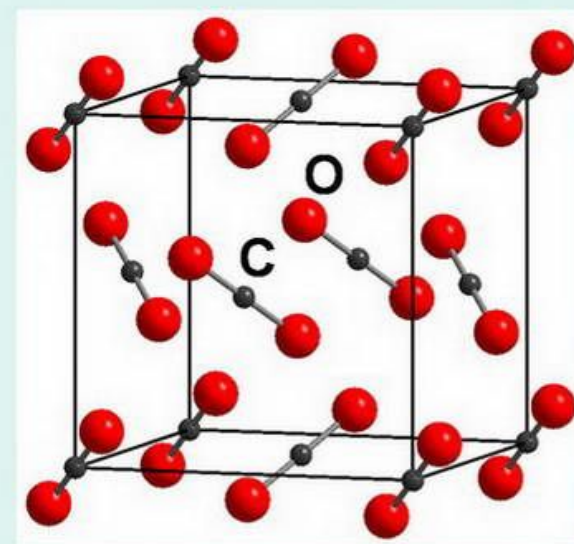
Яркий пример тонких различий между структурными типами дают структуры пирита FeS_2 и CO_2 , которые имеют пр. гр. $Pa\bar{3}$ и более того, атомы Fe и C, S и O занимают одинаковые ПСТ. Позиции Fe и C фиксированы, однако анионы имеют одну степень свободы и могут перемещаться вдоль тройной оси по координатам $x = y = z$ (или xxx), за счет чего изменяется и вид структуры.



структура FeS_2 ($Pa\bar{3}$),
 $0.38 < x < 0.40$



структура CaF_2 ($Fm\bar{3}m$),
 $x = 0.25$

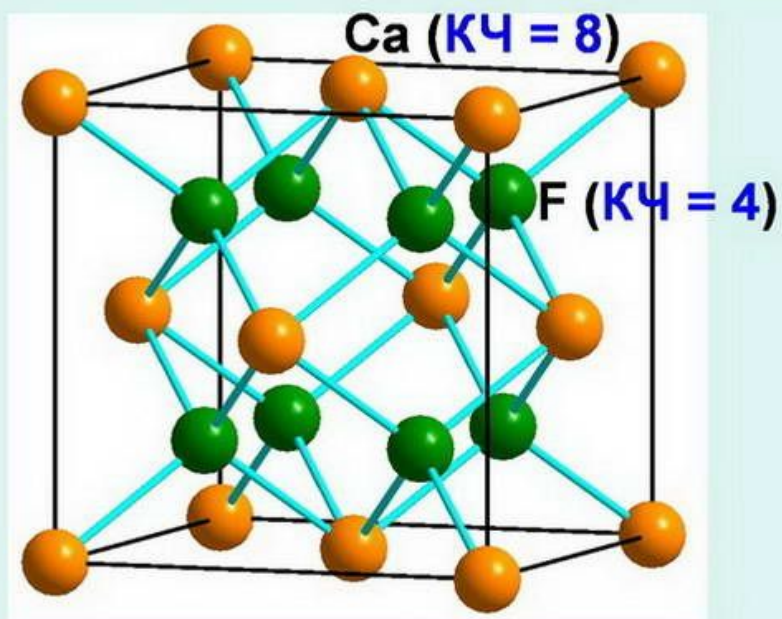


структура CO_2 ($Pa\bar{3}$),
 $x \approx 0.11$

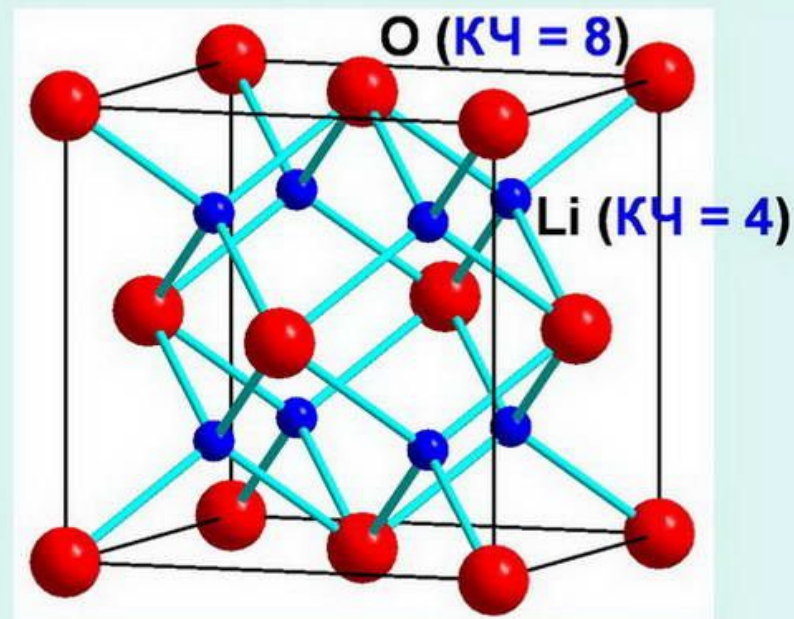
Эти примеры показывают важность требования идентичности КЧ атомов и мотивов структур для установления их изотипности.

Антиизоструктурность

Антиизоструктурными называют изотипные соединения, позиции катионов и анионов в которых обменены местами.



структура CaF₂
(флюорит)

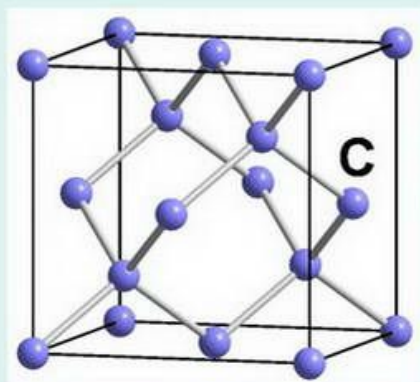


структура Li₂O
(«антифлюорит»)

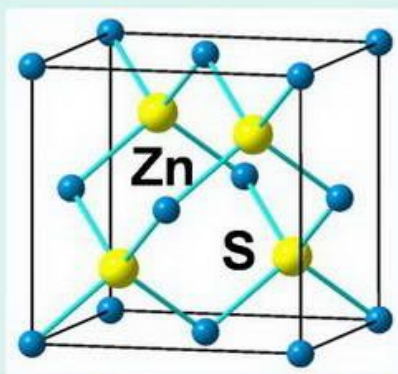
Понятие антиизоструктурности теряет смысл в тех случаях, когда катионы и анионы трудно или невозможно выделить, например, в интерметаллических соединениях (СТ CaF₂: Mg₂Pb, IrSn₂).

Гомеотипия

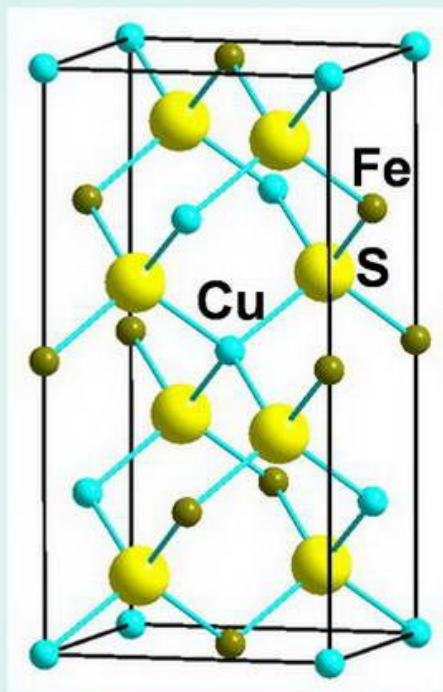
Гомеотипия – близкое сходство взаимного расположения атомов (групп атомов) в различных структурных типах.



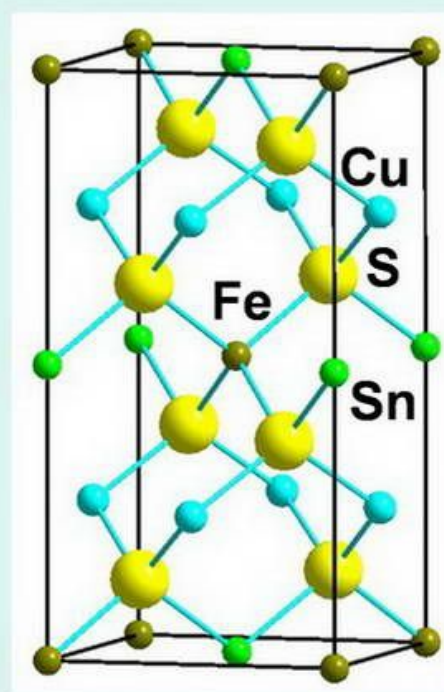
алмаз
($Fd\bar{3}m$)



сфалерит ZnS
($F4\bar{3}m$)



халькопирит
 $CuFeS_2$ ($I4\bar{2}d$)



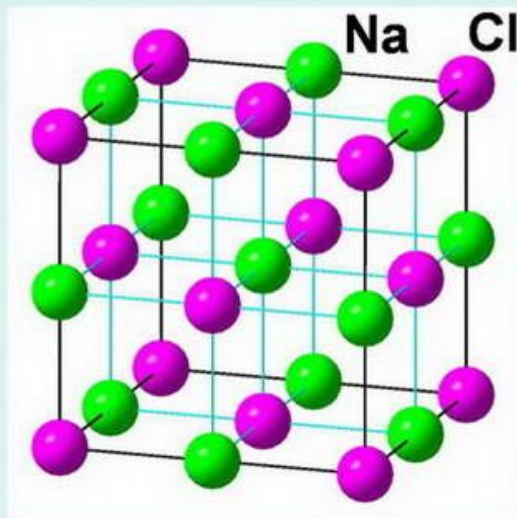
станнин
 Cu_2FeSnS_4 ($I4\bar{2}m$)

Это семейство алмаза!

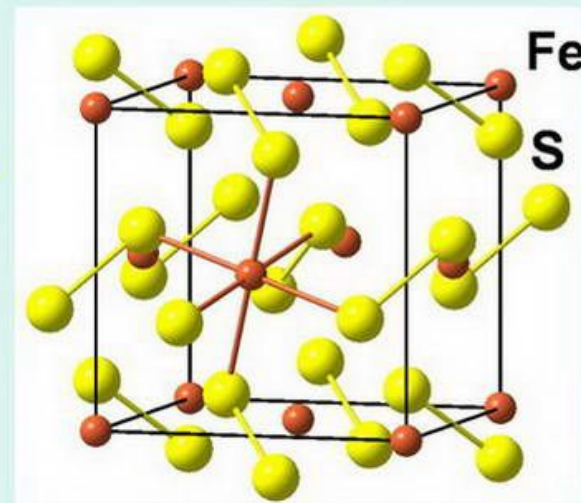
Эти структуры имеют разные формулы, симметрию и формы ячеек, но все атомы в них одинаково расположены относительно друг друга и имеют одинаковую координацию – тетраэдрическую.

Гомеотипия

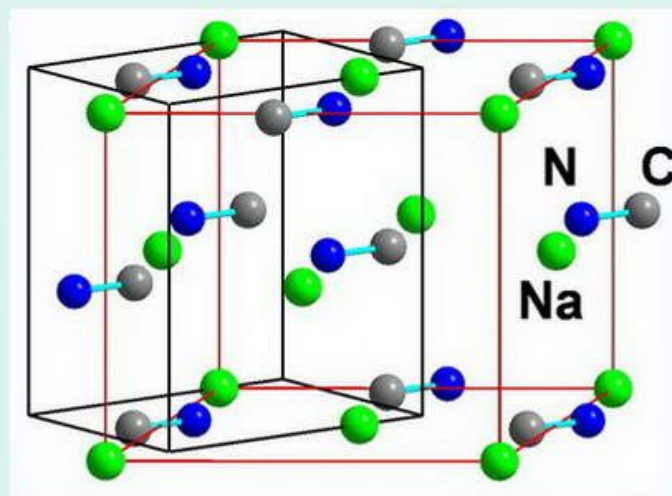
структура
 NaCl
($Fm\bar{3}m$)



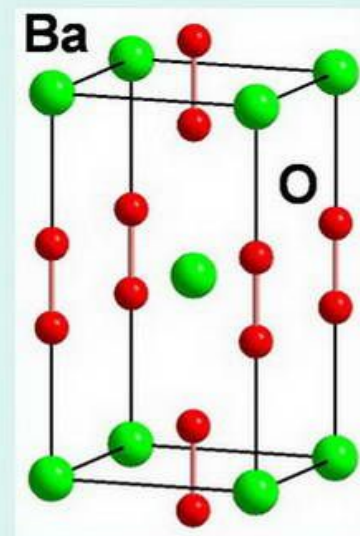
структура
 FeS_2
($Pa\bar{3}$)



структура
н.т.- NaCN
($Pm\bar{m}n$)



структура
 BaO_2
($I4/m\bar{m}m$)

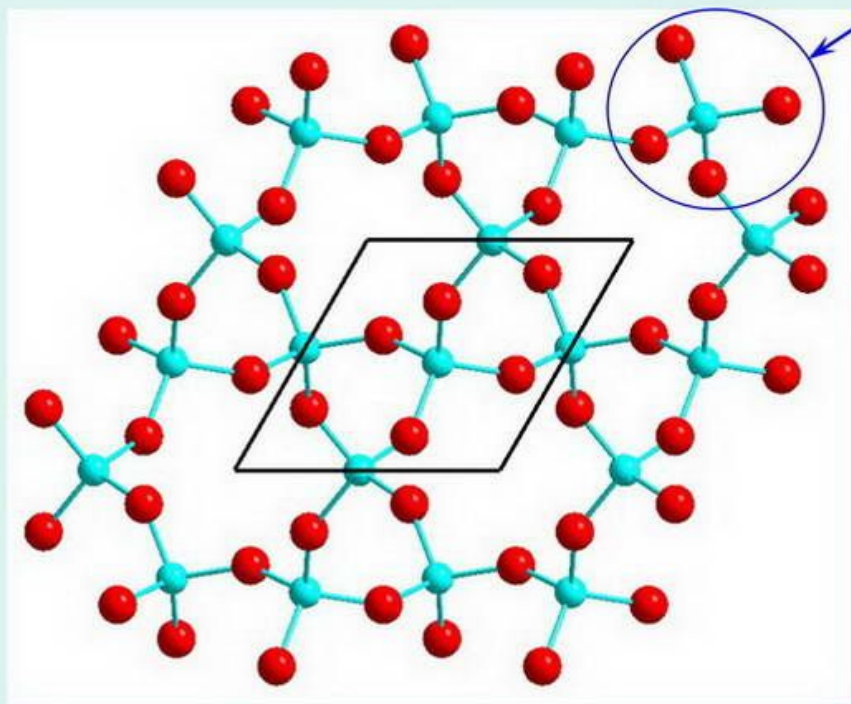


Эти структуры имеют разную симметрию и состоят из разных по величине ионов, но обладают существенным сходством: центры тяжести катионов и анионов в них расположены по мотиву СТ NaCl .

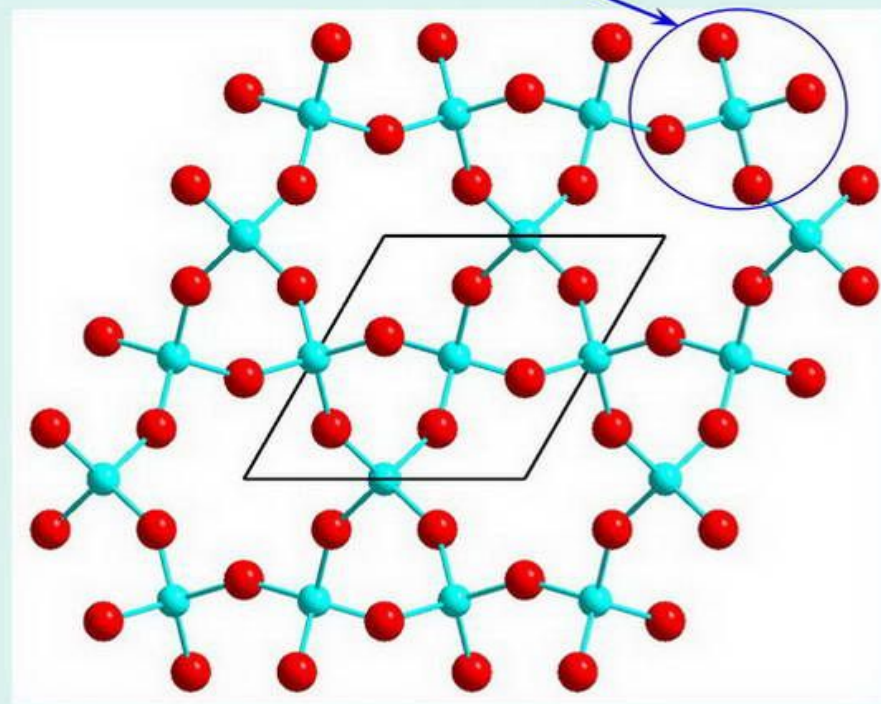
Гомеотипия

Гомеотипные структуры часто отличаются только своей симметрией при полной тождественности формул и общего мотива строения, что характерно для **полиморфных модификаций** многих соединений.

поворот SiO_4 -тетраэдров



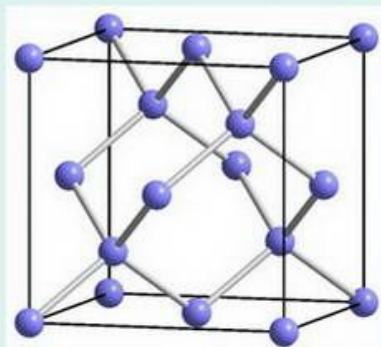
α -кварц (пр. гр. $P3_121$)
низкотемпературная фаза



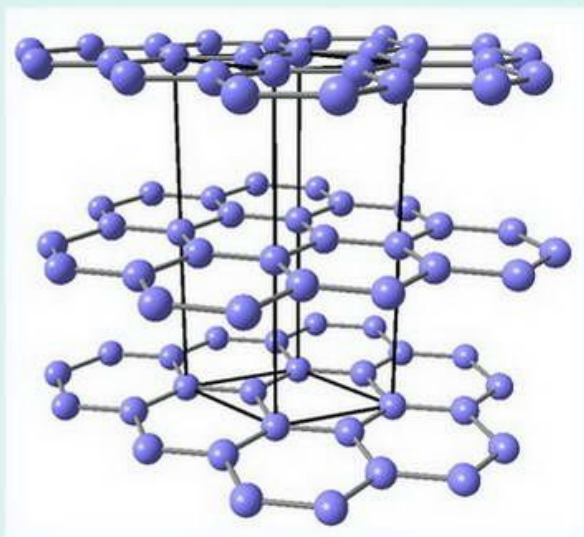
β -кварц (пр. гр. $P6_222$)
высокотемпературная фаза

Гетеротипия

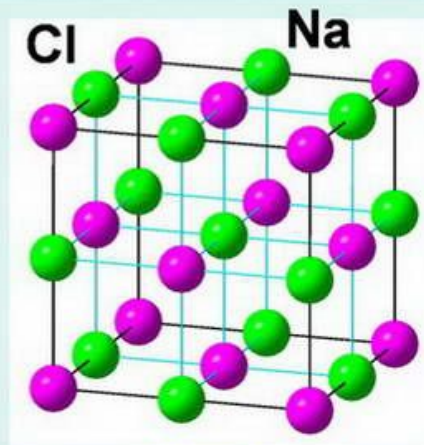
Гетеротипия – принадлежность сравниваемых структур к существенно различным структурным типам по своим КЧ, форме и взаимному расположению атомных группировок.



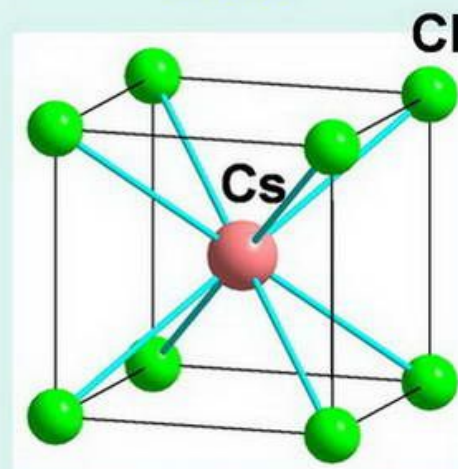
алмаз



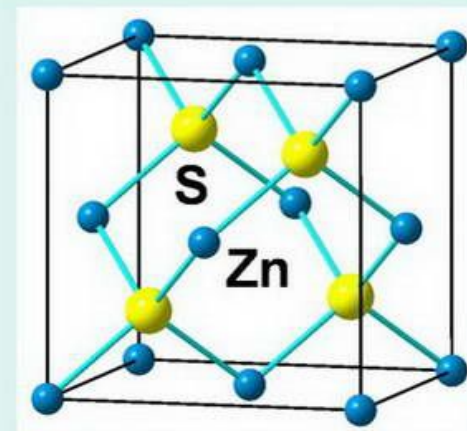
графит



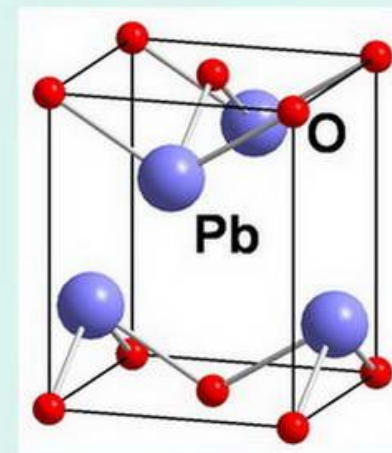
NaCl



CsCl



сфалерит ZnS



глет PbO