

Лабораторна робота № 5

ОПИС ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Мета роботи – навчитися виділяти елементарну комірку в кристалічній структурі, визначати її тип, координаційні числа і координаційні многогранники, числа структурних та формульних одиниць.

Основні теоретичні відомості

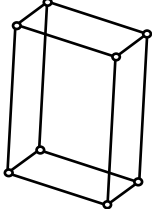
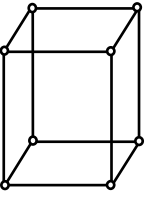
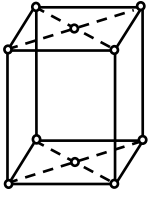
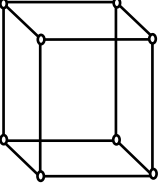
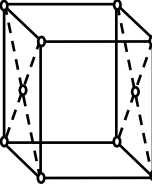
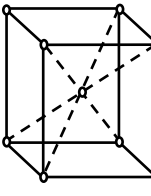
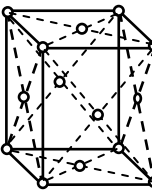
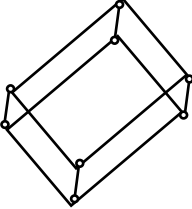
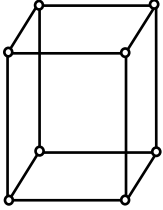
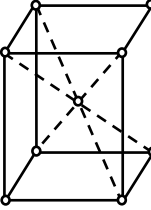
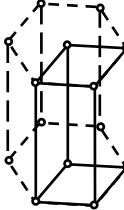
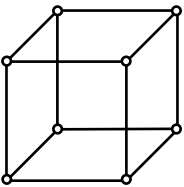
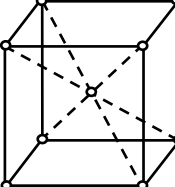
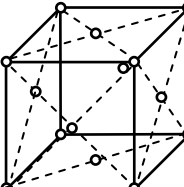
Все різноманіття кристалічних структур описується 14-ма комірками (гратками) Браве, які відрізняються за формою і симетрією. Перелік цих граток і їх розподіл по сингоніях наведені в таблиці 4.

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є *число структурних одиниць*, тобто кількість атомів, що припадає на одну комірку. Відношення чисел структурних одиниць атомів різного виду визначає стехіометричну формулу хімічної сполуки.

Під поняттям “*число формульних одиниць*” мають на увазі кількість формул (молекул) даної сполуки, що припадають на одну елементарну комірку. Формула – це сукупність атомів в емпіричній або брутто-формулі, яка показує загальне число атомів в молекулі даної речовини.

Координаційне число визначає кількість найближчих до атома чи іона, що розглядається, сусідніх однотипних атомів чи іонів кристалічної структури. Якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднати прямими лініями та утворюється *координаційний многогранник*. Атом, для якого будується координаційний многогранник, знаходиться у його центрі.

Таблиця 4 – Розподіл ґраток Браве по сингоніях

Сингонія, осьові одиниці	Типи ґраток Браве			
	Примітивна <i>P</i>	Базоцентрована <i>A, B, C</i>	Об'ємноцентрована <i>I</i>	Гранецентрована <i>F</i>
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (ромбоедрична) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти 3-и найкоротші некопланарні трансляції a , b , c , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на однакових вузлах. Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3-и основні умови:

- а) симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала;
- б) елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів;
- в) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Щоб визначити тип ґратки Браве необхідно виявити додаткові трансляції.

Наявність примітивних комірок, таких що не містять додаткових трансляцій, характерно для усіх сингоній. Усі чотири базові типи ґраток Браве зустрічаються лише в ромбічних структурах. Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлена особливістю симетрії, яка дозволяє вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє трьом основним умовам.

Для кристалічних структур гексагональної сингонії замість прийнятої раніше базоцентрованої елементарної комірки типу C у вигляді гексагональної призми використовують елементарну комірку типу P у вигляді паралелепіпеда з основою у формі ромба з кутами при вершинах 60 та 120° . Ця комірка втричі менша колишньої базоцентрованої C -комірки.

З переходом від P до C -комірки трьохкратно зменшується об'єм елементарної комірки і відповідно змінюється кількість атомів в ній, а також числа структурних та формульних одиниць.

Визначаючи числа структурних одиниць необхідно враховувати, що елементарна комірка геометрично представляє собою паралелепіпед, а атоми чи іони – сфери. Тому положення атома в елементарній комірці визначає, яка частина сфери належить вибраній комірки. Якщо розглядати

атом, розташований у вершині елементарної комірки (окрім тригональної і гексагональної сингонії), де сходяться одночасно 8 комірок, то одній комірці буде належати лише $1/8$ частина даного атома. Якщо атом знаходиться на ребрі, то він одночасно належить чотирьом коміркам і частка його внеску становить $1/4$. Атом розташований на грані елементарної комірки належить двом коміркам і тому на кожен з них припадає по $1/2$ атома. Лише атоми, які знаходяться в середині комірки, повністю належать їй.

Таким чином, визначаючи числа структурних одиниць необхідно частину внеску кожного атома помножити на їх кількість і результати скласти. Число структурних одиниць, як правило, виражається цілим числом.

Визначення хімічної чи стехіометричної формули сполуки базується на підрахунку числа атомів кожного елемента, що приходить на одну елементарну комірку.

Визначення координаційних чисел і координаційних многогранників. Розглядаючи моделі кристалічних структур речовини, можна впевнитись, що будь-який атом або іон в найщільнішій кубічній чи гексагональній упаковці оточений 12-ма сусідами, тобто його координаційне число дорівнює 12, а координаційний многогранник – кубооктаедр.

Координаційним числам в більшості кристалічних структур відповідають конкретні координаційні многогранники: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр, тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8 – куб; 12 – кубооктаедр.

При визначенні координаційних чисел шаруватих структур потрібно враховувати 2 координаційних числа. Так, у структурі графіту атом в шарі оточений трьома атомами, але його оточення атомами із сусідніх шарів різне. В одному випадку на найближчій відстані знаходяться 2 атоми, тоді координаційні числа відповідно дорівнюють 3 і 2; в другому – 12, тоді координаційні числа 3 і 12.

Розгляд структур, що складаються з двох або більше типів атомів, потребує визначення координаційних чисел та координаційних многогранників, як для однойменних атомів, так і для атомів різного типу.

Порядок виконання роботи

- 1) Виділити елементарну комірку і зобразити її.
- 2) Спроекувати елементарну комірку на площину (001).
- 3) Визначити сингонію і тип комірки Браве.
- 4) Визначити число структурних одиниць, а для хімічних сполук – числа структурних одиниць для кожного елемента сполуки та число формульних одиниць.
- 5) Визначити координаційні числа і координаційні многогранники.

Контрольні запитання

- 1) Яким вимогам повинна відповідати елементарна комірка?
- 2) Перерахуйте сингонії, в яких зустрічається просторова комірка Браве типу *I*.
- 3) Визначте число структурних одиниць для міді.
- 4) Визначте число формульних одиниць для *NaCl*.
- 5) Назвіть координаційні числа і координаційні многогранники для алмазу і γ -*Fe*.