

Лекция 6

6 Решетки Бравэ

Напомним некоторые кристаллографические понятия:

Пространственная решетка – геометрическая схема, описывающая расположение материальных частиц в кристалле. Она строится на трех основных некопланарных трансляциях: a, b, c .

Точки пересечения трансляций, образующих пространственную решетку, называются узлами. Узел может располагаться как в центре материальной частицы (группа частиц), так и между ними.

Три элементарные трансляции решетки образуют элементарную ячейку.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров масс материальных частиц. Бравэ в 1848 году показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами элементарных ячеек и симметрией. Эти решетки называются решетками Бравэ, и именно они являются основанием для классификации кристаллов по сингониям.

Каждая решетка Бравэ – это группа трансляций, характеризующая расположение материальных частиц в пространстве.

Для выбора ячейки Бравэ используются три условия:

1) Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;

2) Элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых или равных углов и равных ребер;

3) Элементарная ячейка должна иметь наименьший объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т.е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, второе – третьего.

Мы сталкивались уже с понятием примитивная ячейка, т.е. ячейка, в которой узлы имеются только в вершинах. Однако не всегда примитивная ячейка является элементарной. Покажем это на примере (см. рис. 39)

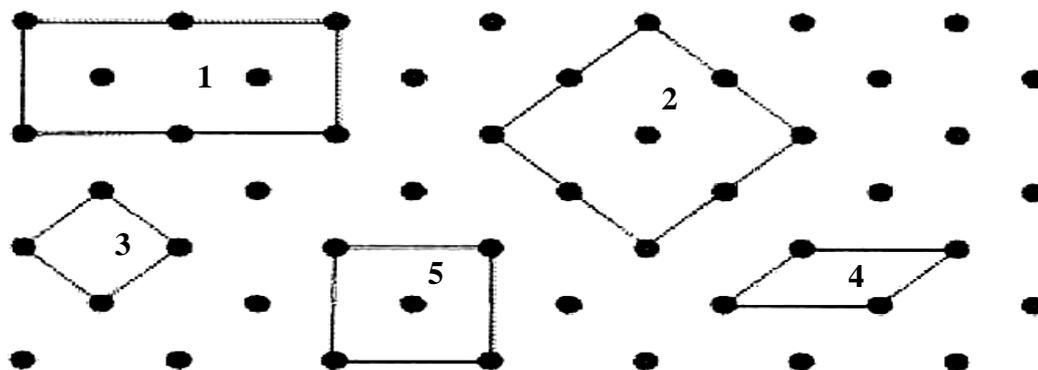


Рисунок 39 – К выбору элементарной ячейки Бравэ в плоской сетке

Ячейка 3 – самая минимальная по площади, но она не соответствует симметрии сетки, и у нее нет прямых углов.

Ячейки 2,4 – соответствует симметрии сетки, но у них нет прямых углов.

Ячейки 1и 5 – соответствуют симметрии сетки, у них есть прямые углы. Но ячейка 1 не удовлетворяет условию минимальной площадью.

Следовательно, элементарной ячейкой Бравэ в этой сетке является ячейка 5 (примитивная 4 или 3).

На этом примере видно, что при описании кристалла иногда лучше пользоваться не примитивными ячейками (но элементарными).

Разберем все возможные типы ячеек Бравэ для любых плоских сеток. При изучении элементов симметрии мы определили, что для плоской сетки возможны только повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных плоскости сетки, и отражения в плоскостях симметрии, также перпендикулярных плоскости сетки. Все остальные преобразования вывели бы сетку из ее плоскости.

Таким образом, симметрия плоских систем описывается десятью двумерными кристаллографическими точечными группами: 1, 2, 3, 4, 6, m , mm 2, $3m$, $4mm$, $6mm$. Во всех группах основная ось симметрии проходят вдоль нее (оси).

Все возможные значения трансляций a и b и угла между ними γ , а значит, и все типы элементарных ячеек плоских сеток показаны на рис. 40.

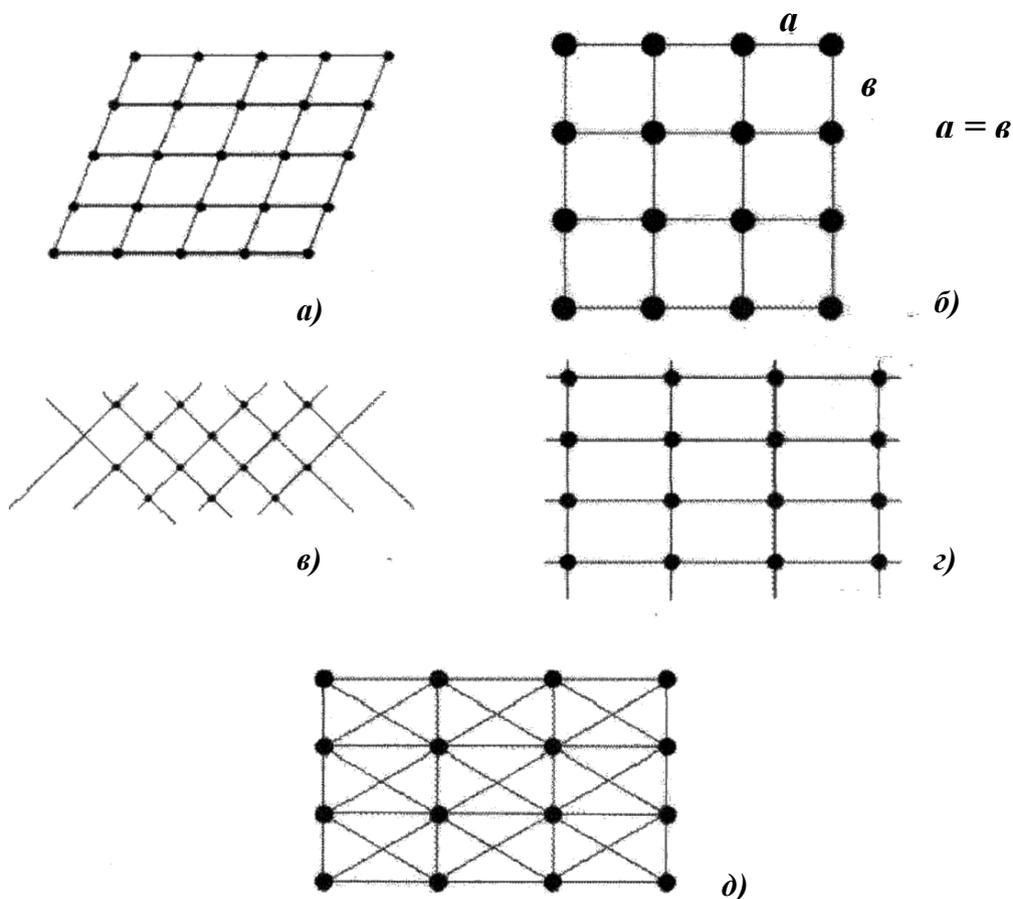


Рисунок 40 – Пять типов плоских сеток

Косоугольная ячейка ($a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$) отвечает точечным группам 1 и 2 (рис. 40а).

Квадратная ячейка ($a = b$, $\gamma = 90^\circ$) (рис. 40б) свидетельствует о наличии 4 и 4 m .

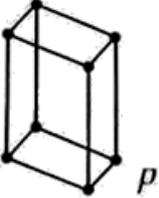
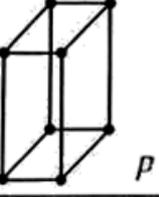
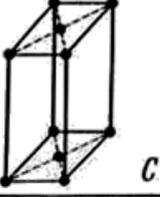
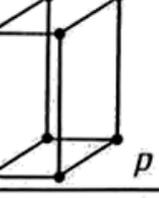
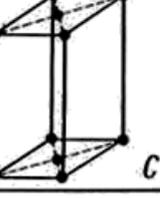
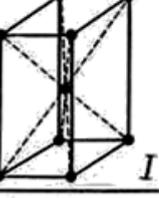
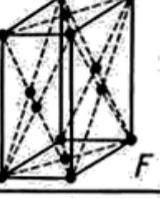
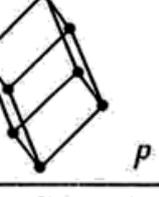
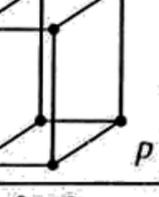
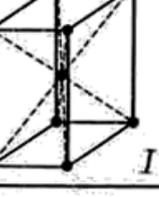
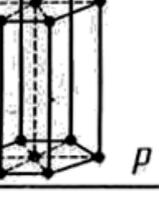
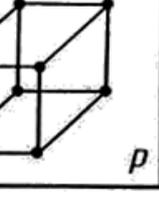
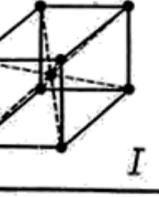
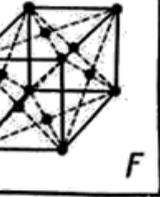
Гексагональная ячейка ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$) отвечает точечным группам 3, 3 m , 6 и 6 m (рис. 40в)

Прямоугольная сетка ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$), но не примитивная, а центрированная (рис. 40д): в центре элементарной ячейки есть узел, определяемый трансляцией $((a+b)/2)$. Для такой решетки можно было бы выбрать в качестве элементарной – ромб, но в таком случае она удовлетворяла бы только третьему условию, а первым двум – нет.

Итак, для плоских сеток существует только 5 видов ячейки Бравэ. Рассуждая аналогичным образом, выводятся 14 решеток Бравэ для трехмерного пространства (табл. 8).

Таблица 8

14 решеток Бравэ для трехмерного пространства

| Сингония | Тип решетки | | | |
|-----------------------------------|--|---|--|--|
| | Примитивная | Базоцентрированная | Объемно-центрированная | Гранецентрированная |
| Триклинная |  <i>P</i> | | | |
| Моноклинная |  <i>P</i> |  <i>C</i> | | |
| Ромбическая |  <i>P</i> |  <i>C</i> |  <i>I</i> |  <i>F</i> |
| Тригональная (ромбоэдрическая) |  <i>P</i> | | | |
| Тетрагональная |  <i>P</i> | |  <i>I</i> | |
| Гексагональная |  <i>P</i> | | | |
| Кубическая |  <i>P</i> | |  <i>I</i> |  <i>F</i> |

По характеру взаимодействия или взаимного расположения узлов все кристаллические решетки Бравэ разбиваются на четыре типа:

Примитивные (P), базоцентрированные (C, B или A), объемно-

центрированные(I), гранецентрированные (F).

В примитивной Р-ячейке узлы решетки располагаются только в вершинах, а в сложных ячейках имеются еще узлы:

ОЦР (I) – один узел в центре;

ГЦР (F) – по одному узлу в каждой грани;

БЦР (С, В, А) – по одному узлу в центрах пары параллельных граней.

Элементарные ячейки Бравэ – это те основные ячейки, по которым были характеризованы сингонии кристалла.

Приняв один из узлов пространственной решетки за начало координат, т.е. за узел с символом $[[000]]$, можно найти все остальные узлы решетки с помощью трансляционной группы – совокупности основных трансляций элементарной ячейки.

Трансляционная группа (Г) для всех типов ячеек в каждой сингонии приводится в специальных таблицах.

Чтобы выделить в структуре элементарную ячейку Бравэ, надо найти три кратчайшие некомпланарные трансляции a , b , c , причем каждая трансляция должна начинаться и кончаться на одинаковых узлах. Далее надо проверить основные требования:

- 1) Можно ли на этих трансляциях построить ячейку, отвечающую правилам выбора ячейки Бравэ?
- 2) Все ли частицы в структуре можно получить с помощью такого набора трансляций?

Совокупность координат узлов, входящих в элементарную ячейку, называется *базисом ячейки*. Всю кристаллическую структуру можно получить, повторяя узлы базиса совокупностью трансляций решетки Бравэ (ячейки). При этом начало координат выбирается в вершине ячейки и координаты узлов выражаются в долях элементарных трансляций a , b , c .

В таблице 9 указаны базисы типов ячеек Бравэ.

Таблица 9

Характеристика ячеек Бравэ

| Тип ячейки и ее символ | Основные трансляции | Базис $[[...]]$ | Число узлов в ячейке |
|------------------------|--------------------------------------|---|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Примитивная Р | a, b, c | 000 | 1 |
| Объемно-центрированная | $a, b, c, (a+b+c)/2$ | 000; $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ | 2 |
| Гранецентрированная F | $(a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2, a, b, c$ | 000; $1/2 \ 1/2 \ 0$; $1/2 \ 0 \ 1/2$; $0 \ 1/2 \ 1/2$ | 4 |
| Базоцентрированная А | $a, b, c, (b+c)/2$ | 000; $0 \ 1/2 \ 1/2$ | 2 |
| Базоцентрированная В | $a, b, c, (a+c)/2$ | 000; $1/2 \ 0 \ 1/2$ | 2 |
| Базоцентрированная | $a, b, c, (a+b)/2$ | 000; $1/2 \ 1/2 \ 0$ | 2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| С | | | |

Приведем пример выбора элементарной ячейки Бравэ в конкретной структуре NaCl (рис. 41).

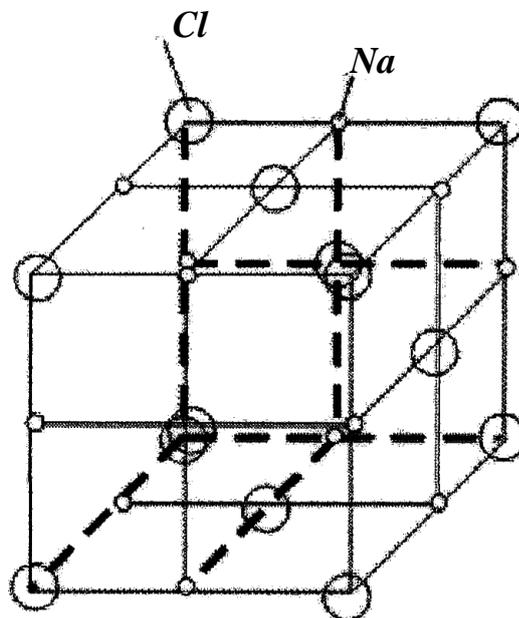


Рисунок 41 – Структура NaCl

Расстояние между двумя ионами нельзя считать элементарной трансляцией, потому что ионы – различны. Элементарная трансляция здесь: Na – Na или Cl – Cl, т.е. удвоенное расстояние между Na и Cl.

Такие же элементарные трансляции имеются в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Значит, элементарная ячейка - кубическая. Кроме трансляций a , b , c есть еще трансляция $(a+b)/2$, $(b+c)/2$, $(c+a)/2$ как для ионов хлора, так и для ионов натрия. Значит, в структуре NaCl элементарная ячейка – гранецентрированная кубическая – ГЦК.

1 Атомные и ионные радиусы. Координационное число. Координационный многогранник

Различие и многообразии кристаллических структур зависит от химической природы вещества, от размеров атомов или ионов, от сил связи между ними.

Под *эффективным радиусом* атома или иона понимается радиус сферы его действия, причем атом или ион считается несжимаемым шаром.

Эффективный радиус иона зависит от заполненности электронных оболочек, но он не равен радиусу наружной орбиты. Для определения эффективного радиуса представляют атомы (ионы) в структуре кристалла как соприкасающиеся жесткие шары, так что расстояние между их центрами равно сумме радиусов.

Атомные и ионные радиусы определены экспериментально по

рентгеновским измерениям межатомных расстояний и вычислены теоретически на основе квантово - механических представлений.

В специальной таблице (см. Приложения)) приводятся данные по атомным радиусам (как табл. Менделеева) и ионные радиусы по Г. В. Бокий и Н. В. Белову. Под символом элемента в каждой клетке периодической таблицы выписаны ионные радиусы в нанометрах для случаев разной валентности. Надо помнить, что атомные и ионные радиусы *не совпадают*.

Например:

| Элемент | атомный радиус | ионный радиус | |
|---------|----------------|----------------|-------|
| Li | 0,155 | 1 ⁺ | 0,068 |
| Ti | 0,146 | 2 ⁺ | 0,078 |
| | | 3 ⁺ | 0,069 |
| | | 4 ⁺ | 0,064 |
| Fe | 0,126 | 2 ⁺ | 0,080 |
| | | 3 ⁺ | 0,067 |
| Cl | | 1 ⁻ | 0,181 |
| | | 7 ⁺ | 0,026 |

Размеры ионных радиусов подчиняются следующим закономерностям:

1) Внутри одного вертикального ряда системы радиусов ионов с одинаковым зарядом увеличиваются с возрастанием атомного номера, поскольку растет число электронных оболочек, а значит, и размер атома.

2) Для одного и того же элемента радиус возрастает с увеличением отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда. Радиус аниона больше радиуса катиона, поскольку у аниона имеется избыток электронов, а у катионов – недостаток.

Например:

| | | | |
|------------|------------------|------------------|------------------|
| Элемент | Fe | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ |
| Радиус, А° | 0,126 | 0,08 | 0,067 |
| Элемент | Si ⁴⁻ | Si | Si ⁴⁺ |
| Радиус, А° | 0,198 | 0,118 | 0,040 |

3) Размеры атомов и ионов следуют периодичности табл. Менделеева. Исключение:

№57 - №71 (лантаноиды), где радиусы не увеличиваются, а уменьшаются.

№89 и №103 (актиноиды).

В заключение можно сказать, что эффективный радиус иона зависит от атомного номера элемента и степени его ионизации.

Координационное число и координационный многогранник

Координационным числом (к.ч.) данного атома (иона) называется число ближайших однопипных соседних атомов (ионов) в кристаллической структуре. Если центры этих атомов мысленно соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получается координационный

многогранник (к. м.). Атом, для которого строится многогранник, находится в центре. Координационный многогранник *не связан* с внешней структурой (формой) кристалла и *не соответствует* ей.

Например, простейшие координационные многогранники (рис. 45):

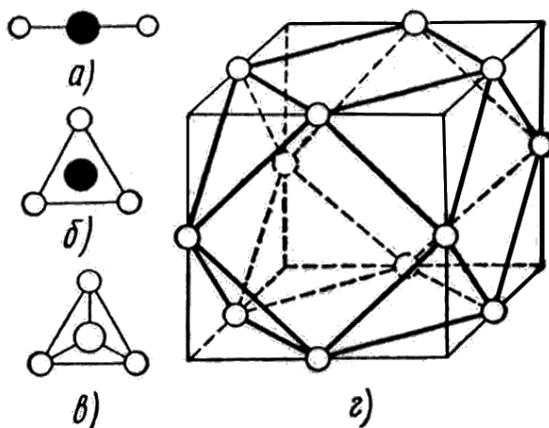


Рисунок 45 – Простейшие координационные многогранники:

a – гантель, к.ч. = 2; б – треугольник, к.ч. = 3; в – тетраэдр, к.ч. = 4; г – куб, к.ч. = 6

а) Гантель, к.ч. = 2

в) Тетраэдр, к.ч. = 4

б) Треугольник, к.ч. = 3

г) Куб, к.ч. = 6

В конкретных структурах:

В структуре NiAs (рис. 46) к.ч. = 6, но координационные многогранники разные:

для Ni к.м. – октаэдр (• - Ni);

для As к.м. – тригональная призма (o - As).

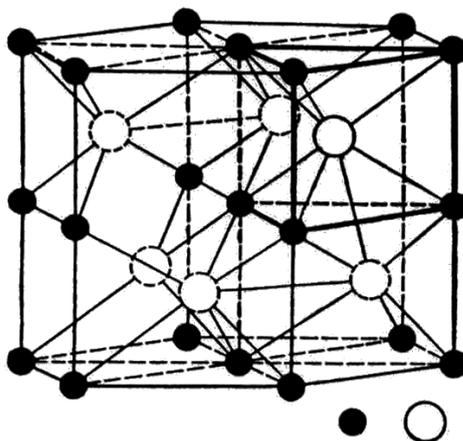


Рисунок 46 – Элементарная ячейка структуры NiAs

В правом верхнем углу жирными линиями выделен координационный многогранник – тригональная призма

В структуре CsCl (рис 47): ионы цезия, окружающие ион хлора, так же, как ионы хлора, окружающие ион цезия, расположены по вершинам куба: к.ч. = 8, к.м. – куб.

Вообще, для очень многих металлов характерно, к.ч. = 12 (Cu, Mg); для полупроводниковых кристаллов – к.ч. = 4 или к.ч. = 6.

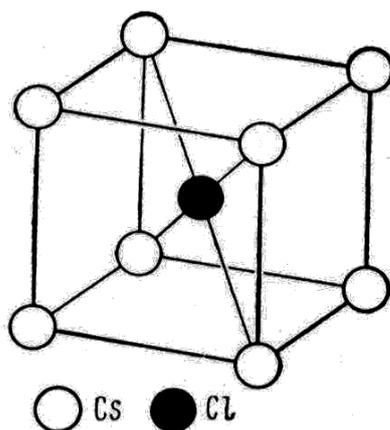


Рисунок 47 – Элементарная ячейка структуры CsCl

2 Число атомов в ячейке. Определение стехиометрической формулы вещества

В кристаллической структуре положение частиц вещества совпадает с узлами решетки либо частицы располагаются вокруг узлов симметричными группами. Определение стехиометрической формулы вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящихся на элементарную ячейку.

В структуре NaCl (рис. 41), типичной для ионных кристаллов типа АВ (А – атомы или ионы одного сорта, В - другого), в построении элементарной ячейки принимают участие 27 атомов обоих сортов, из них 14 – атомы А и 13 – атомы В, но полностью входит в ячейку лишь один атом, находящийся в центре.

Атом, находящийся в центре грани ячейки, одновременно принадлежит двум ячейкам: данной и смежной с ней. Поэтому данной ячейке принадлежит лишь половина этого атома. В каждой из вершин ячейки сходятся одновременно по 8 ячеек; поэтому данной ячейке принадлежит лишь $1/8$ атома, расположенного на вершине. От каждого атома, находящегося на ребре ячейки, ей принадлежит лишь $1/4$. Определим общее число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку NaCl:

| Положение атома | Объем, входящий в ячейку | Число атомов | Всего на ячейку приходится |
|------------------|--------------------------|--------------|----------------------------|
| В вершине | $1/8$ | 8 | 1 |
| В середине ребра | $1/4$ | 12 | 3 |
| В центре грани | $1/2$ | 6 | 3 |
| В центре ячейки | 1 | 1 | 1 |

Итак, на долю ячейки NaCl (рисунок 41) приходится не 27 атомов, а всего 8 атомов: 4 атома Na и 4 атома Cl.

Как учитывать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, если ее двугранные углы не прямые?

Рассмотрим горизонтальное сечение элементарной ячейки гексагонального кристалла (рисунок 48). Здесь два типа двугранных углов: 60° и 120° . Двугранные углы по 60° вырезают от каждого из двух атомов по $1/6$ его части, а углы по 120° – $1/3$ из оставшихся двух атомов. В итоге четыре атома, расположенные на вершинах, дают $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$, т.е. один атом на элементарную ячейку. Этот результат, может быть, применим к любым элементарным ячейкам.

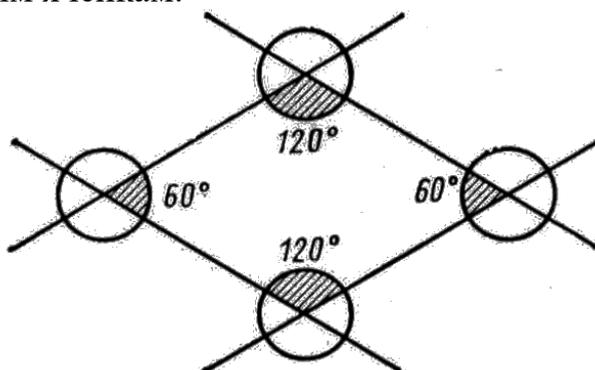


Рисунок 48 – К определению числа атомов в ячейке

Число структурных единиц показывает, сколько надо взять атомов данного химического соединения, чтобы построить одну элементарную ячейку. Так, для кристалла типа АВ, например, NaCl, на одну ячейку приходится по четыре атома А и В. Следовательно, число структурных единиц $\mathcal{L} = 4$.

Число \mathcal{L} всегда больше единицы и принимает лишь целые значения.

Приведем примеры определения стехиометрической формулы вещества.

В структуре CsCl (рисунок 48) один атом хлора находится в центре ячейки, атомы цезия занимают 8 вершин, т.е. на ячейку приходится $8 * 1 / 8 = 1$ атом цезия, значит, АВ = 1:1, стехиометрическая формула АВ (CsCl), $\mathcal{L} = 2$.

В структуре флюорита (рисунок 49) атомы Са занимают узлы гранецентрированной ячейки, число структурных единиц типа А (Са) равно 4. Если мысленно разбить кубическую элементарную ячейку на 8 октантов, то видно, что в структуре флюорита атомы F занимают центры каждого из октантов, т.е. число структурных типов В (F) равно 8. Отсюда А : В = 1 : 2, стехиометрическая формула соединения АВ₂(CaF₂). Для флюорита $\mathcal{L} = 4$. на одну элементарную ячейку приходится 4 атома Са и 8 атомов F.

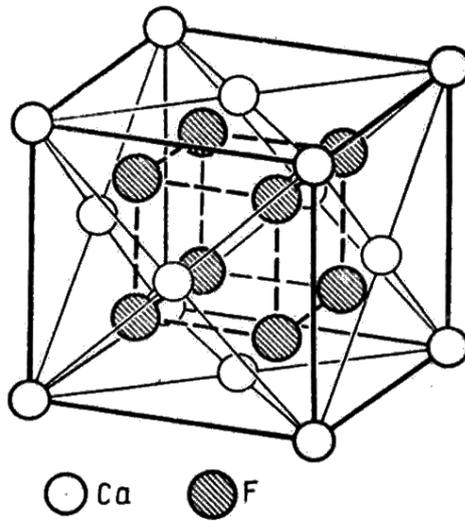


Рисунок 49 – Элементарная ячейка структуры CaF_2

По к.ч. удобно классифицировать структуры бинарных соединений (AB_1 , AB_2 и т.д.).