Лекция 3. Пространственная решетка. Вывод 14 типов решеток. Основные характеристики структуры: координационные числа (КЧ) и координационные многогранники (КМ) (полиэдры), число формульных единиц (Z). План описания кристаллической структуры.

1 м – единицы измерения

- Как известно, Пьер Симон Лаплас во время французской революции предложил ввести новую «революционную» единицу длины – метр – равную 1/40,000,000 части длины парижского меридиана.

- Именно такая интерпретация метра дала Лапласу возможность изыскать необходимые средства для измерения на самом деле интересовавшей его величины – длины парижского меридиана. Результат измерения был принят за эталон единицы длины; он хранится в Палате мер и весов в Париже.

1 м – единицы измерения

- Много позднее (1983) было предложено определение метра, связанное с консервативным природным процессом: 1.650.736.73 длин волн излучения в вакууме при переходе от уровня $2p^{10}$ к уровню $2d^{5}$ атома криптона-86.

- С 2002 году метр определяется как длина пути, пройденного светом в вакууме за 1/299792458 секунд.

- С самого начала введение новой единицы длины встретило сопротивление, начиная с разнузданной критики книги Н.И.Лобачевского «Геометрия» влиятельными учеными, обвинившего великого геометра в потворстве «бешенству нации» за использование метрических мер.

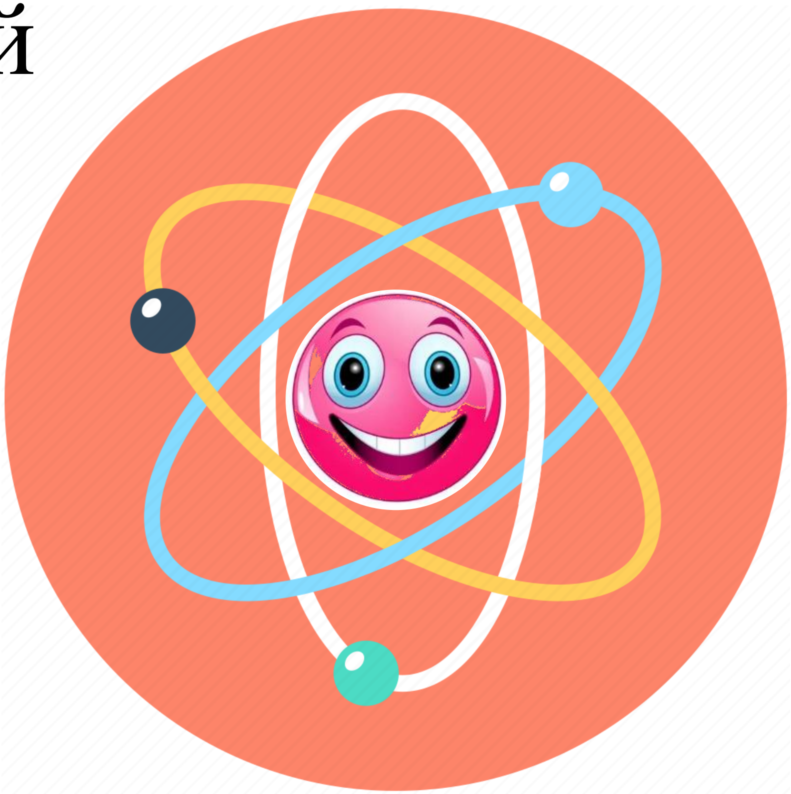
1 м – единицы измерения

- В 1875 в России система СИ, использующая метр как единицу длины, стало обязательным. Естественно, возникли производные единицы длины: 1 км, 1 см, 1 мкм, 1 нанометр и т. д.

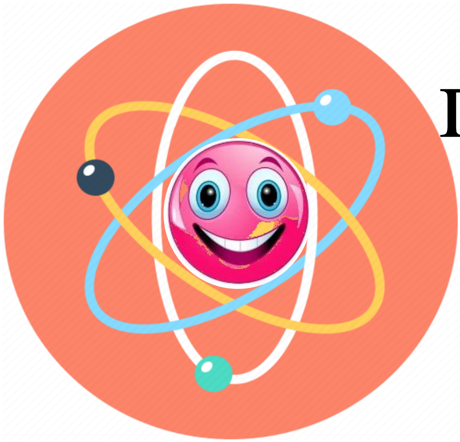
- В настоящее время метрическая система официально принята практически во всех государствах мира, кроме некоторых (США, Либерии и Мьянмы, Филлипины)

- В оптике, атомной и молекулярной физике, а также при измерении процессов в кристаллических структурах, используется единица длины **1 Å**, равная 10^{-10} м = 10^{-8} см, – ангстрем, наилучшим образом соизмеримая с размерами атомов и длинами межатомных расстояний.

1Å – удобная единицы измерения как размеров атомов, так и межатомных расстояний



Привет! Я – атом – мельчайшая химически неделимая частица.



Некоторое время будем для простоты считать, что я такой:

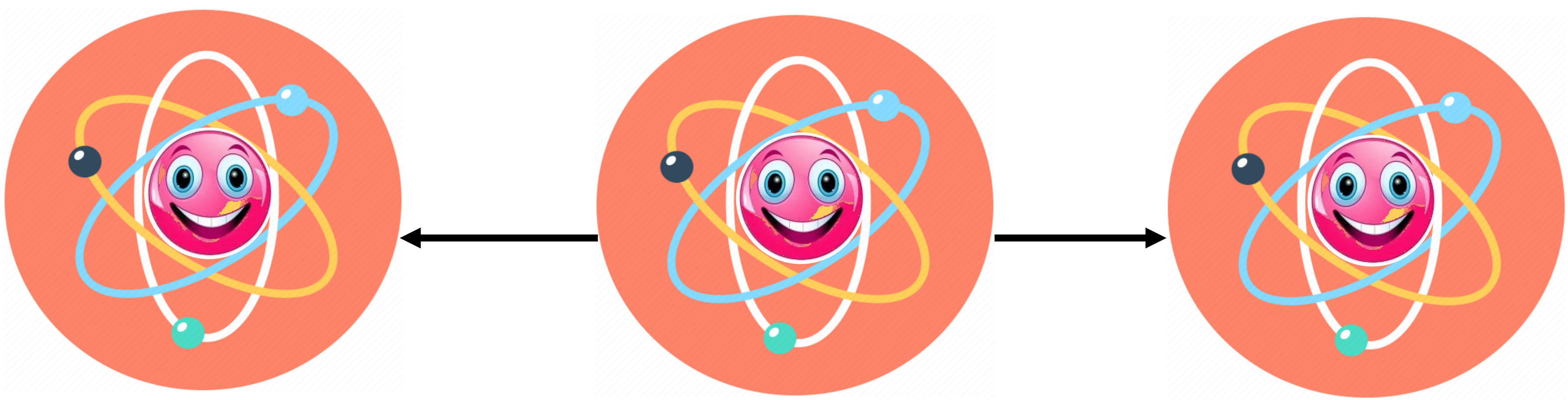
-кругленький (сферический) (хотя это не совсем так)

-иногда немного сжимаемый (как теннисный мячик)

Мой размер в структуре определяется [ионным радиусом](http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/rad_a4.jpg), который можно посмотреть в таблице

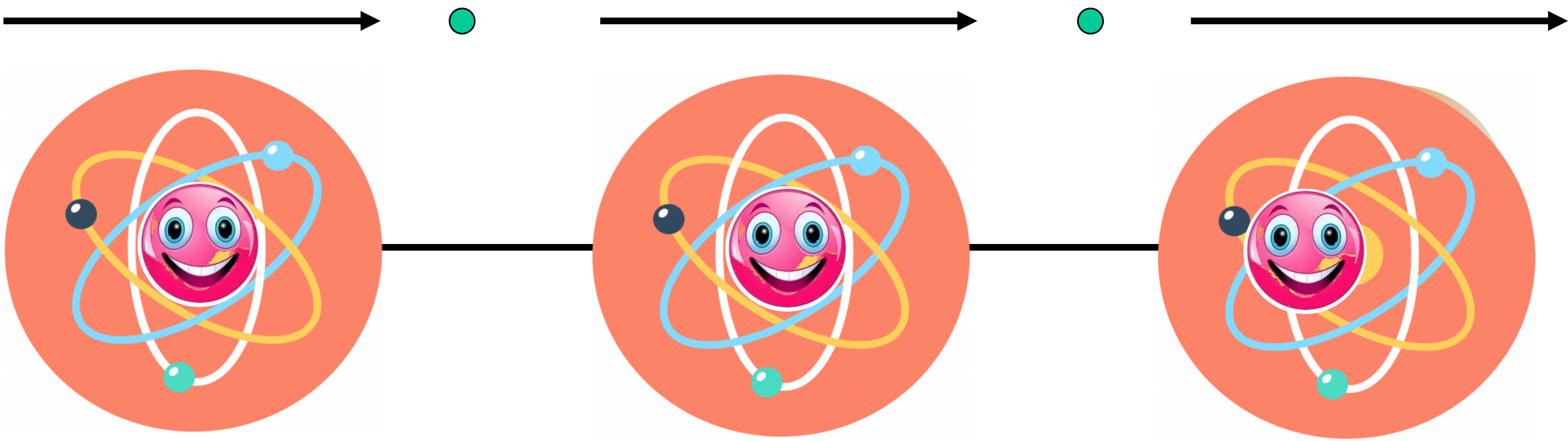
http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/rad_a4.jpg

Иногда (когда я живу в кристалле) я с удивлением вижу, что на одинаковом расстоянии слева и справа от меня таких же приятелей



Возникает ***атомный ряд***

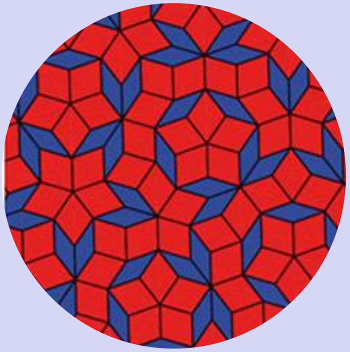
Главная особенность, отличающая кристалл от некристаллических (аморфных) тел, - это ***трехмерная периодичность*** в расположении слагающих его структуру эквивалентных материальных частиц: атомов, ионов, **итд.**

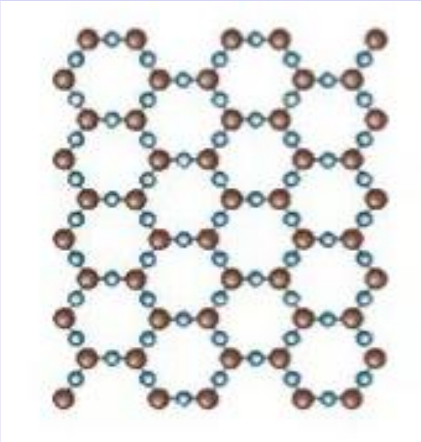


Трехмерная периодичность для эквивалентных точек в пространстве

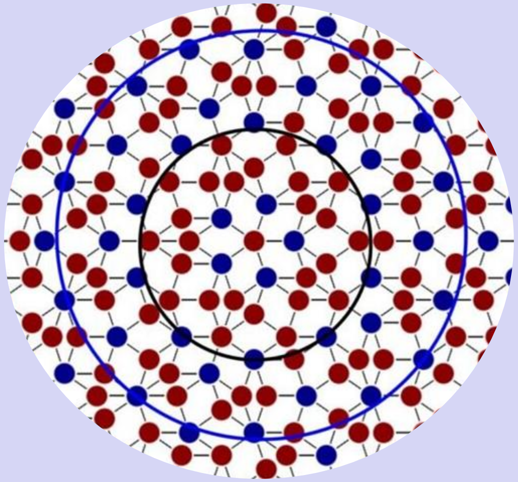
Закономерное расположение объектов

Хаотичное расположение объектов

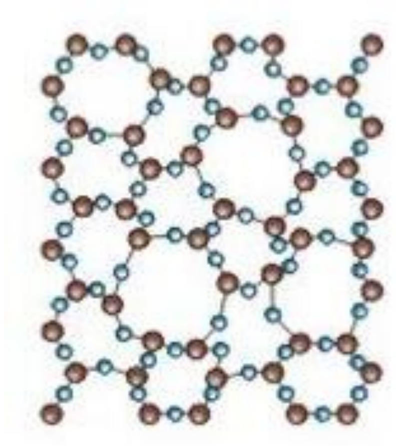




Кристалл



Квазикристалл



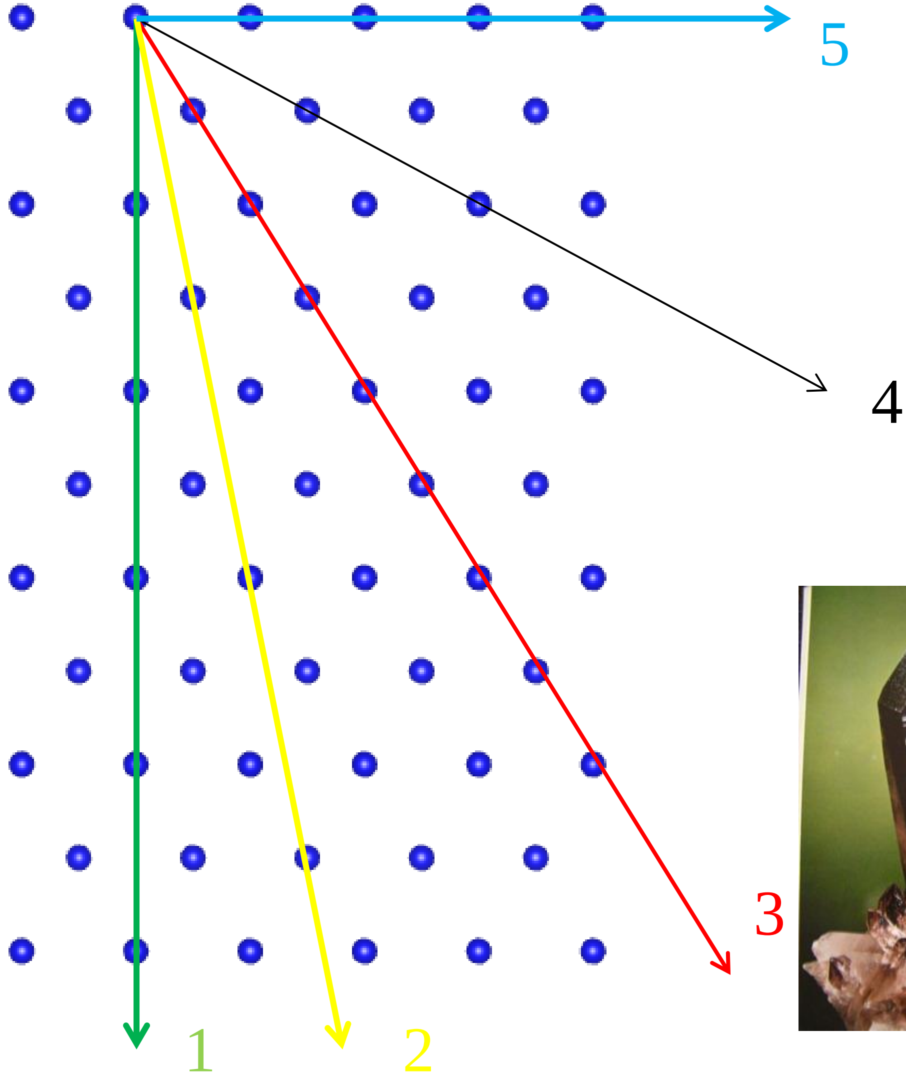
Аморфное тело

Кристалл – физическая среда, обладающая периодическим внутренним строением. Из этого следуют **три основные свойства кристаллического вещества:**

-однородность

-анизотропность

-плоскогранность



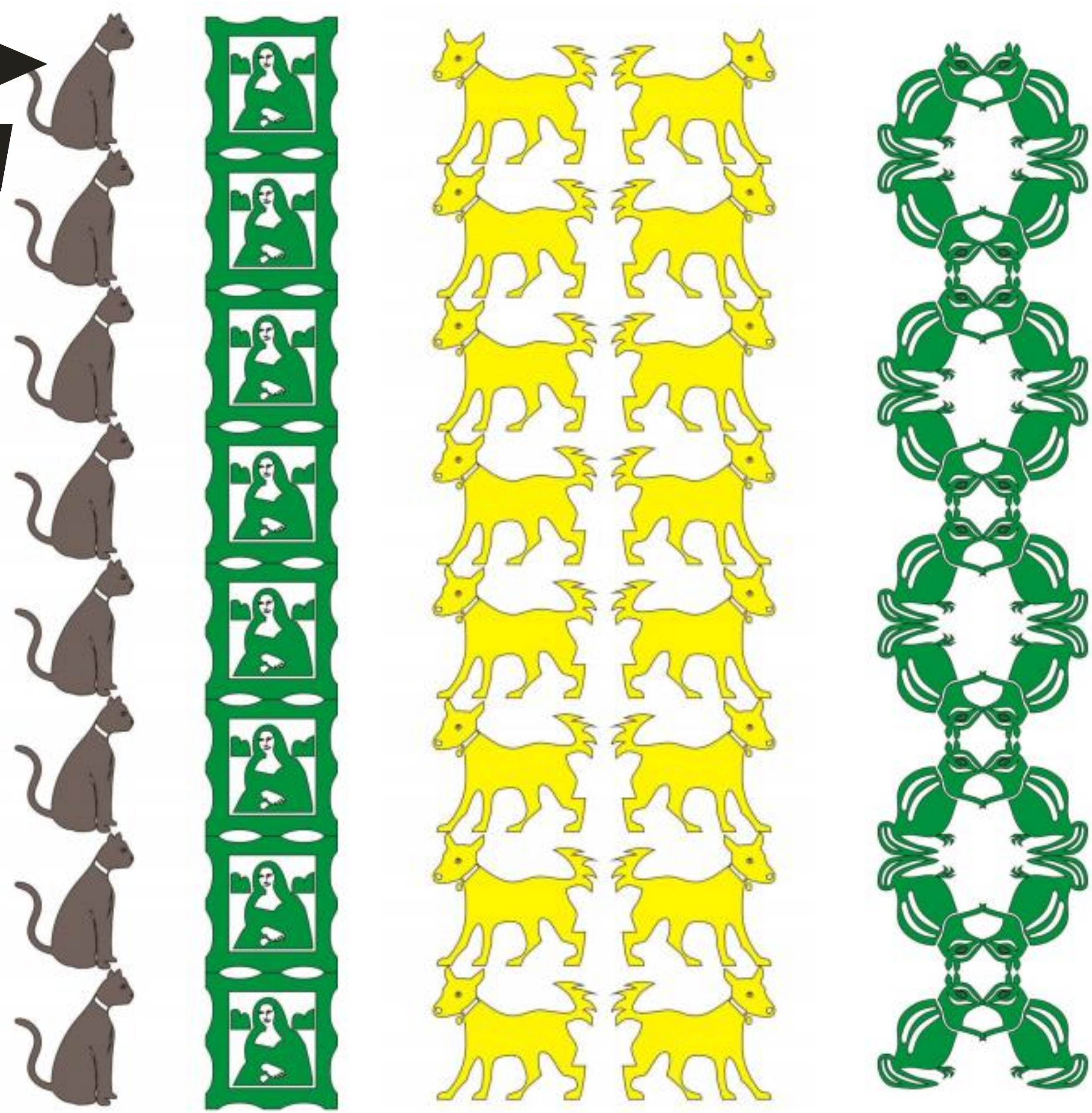
Новая операция симметрии !

Привет,
меня зовут <u>Трансляция</u>.
Я не материальное существо и живу в бесконечном микромире
Познакомимся?

$$\vec{T}$$

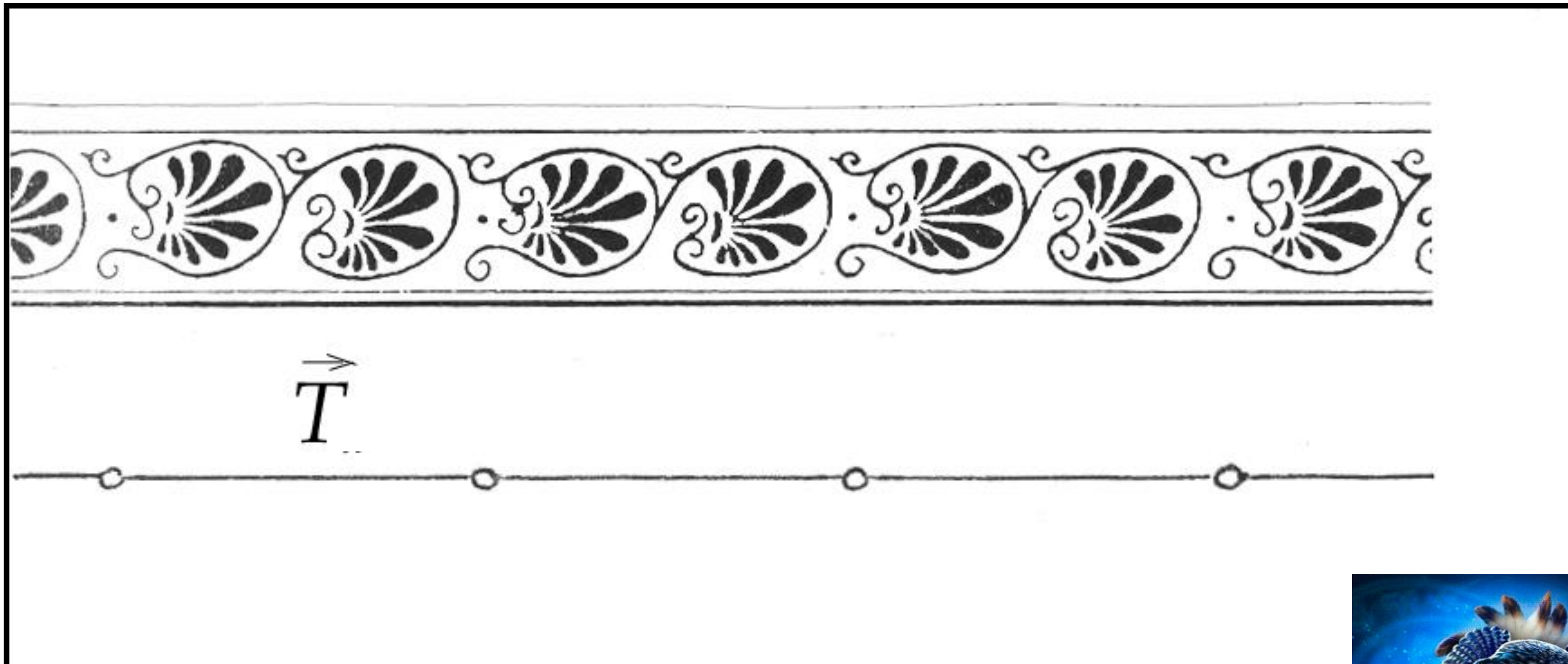
Расстояние между эквивалентными положениями

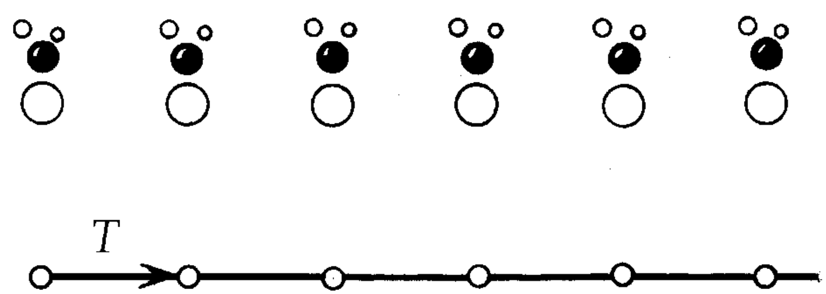
$\vec{T}$



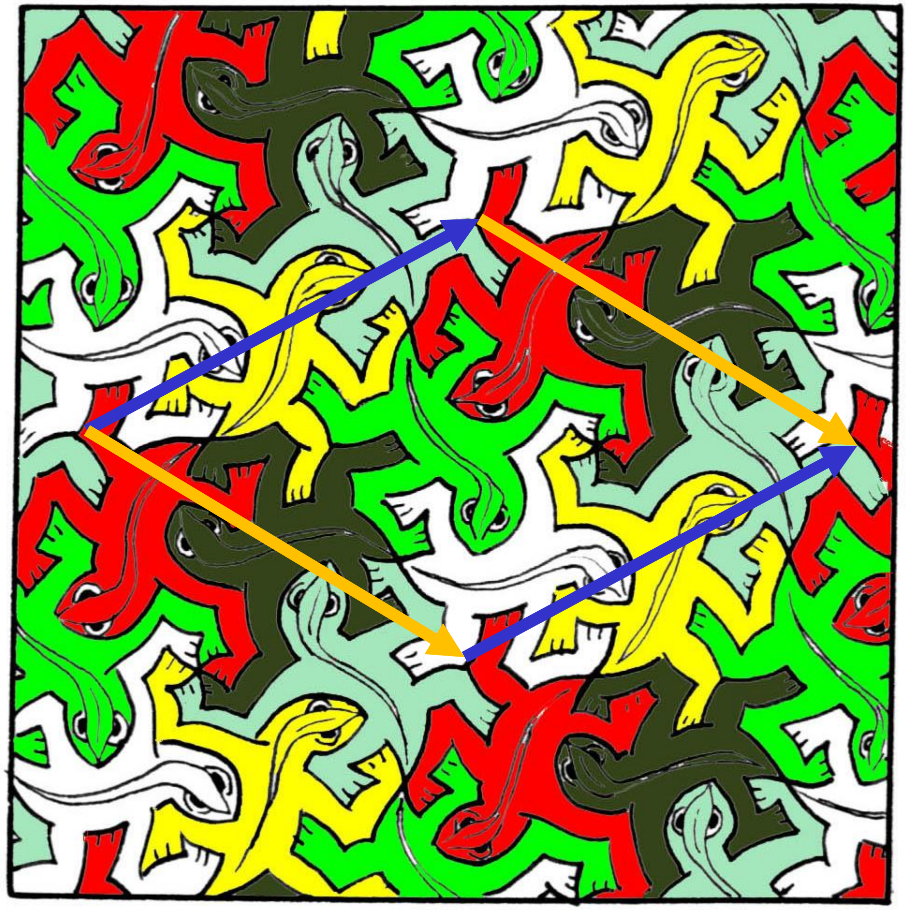
Я задаю периодичность для эквивалентных точек, а что в них находится, хвост кота или улыбка Джоконды – мне все равно…

Одномерная решетка – узловой ряд – ряд эквивалентных точек управляется **одной трансляцией**

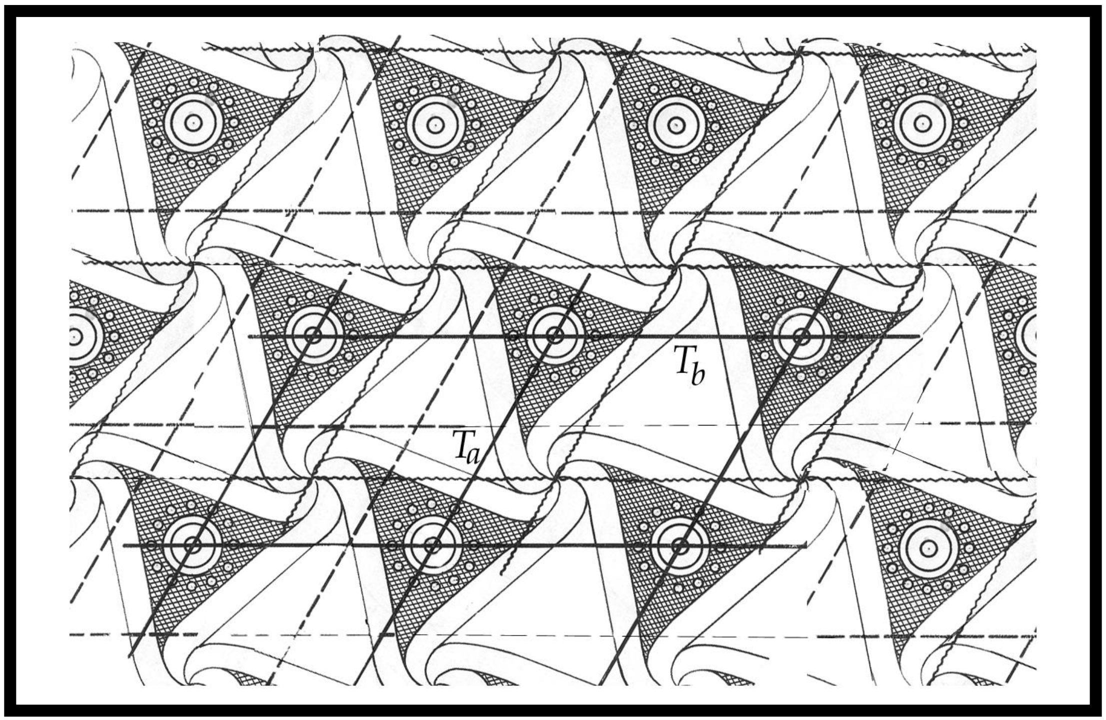


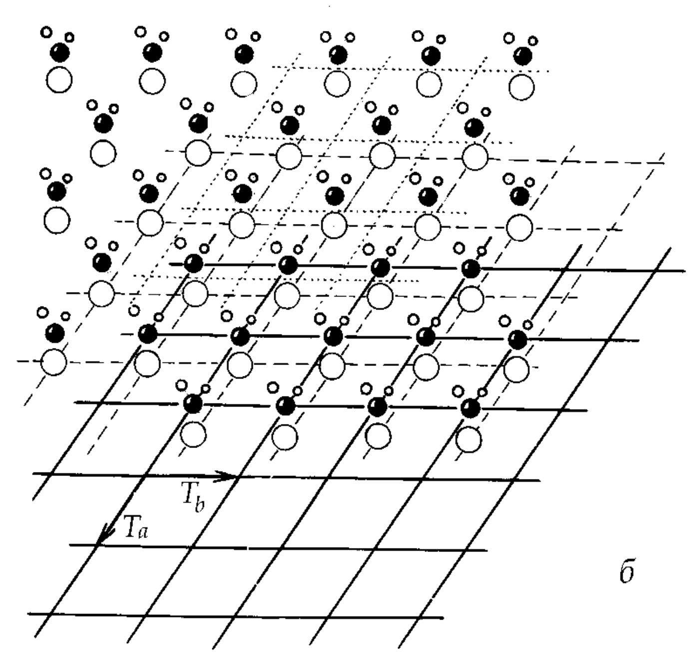


Двумерная узловая сетка – двумерная решетка управляется <u>двумя разными трансляциями</u>



Двумерная узловая сетка – двумерная решетка





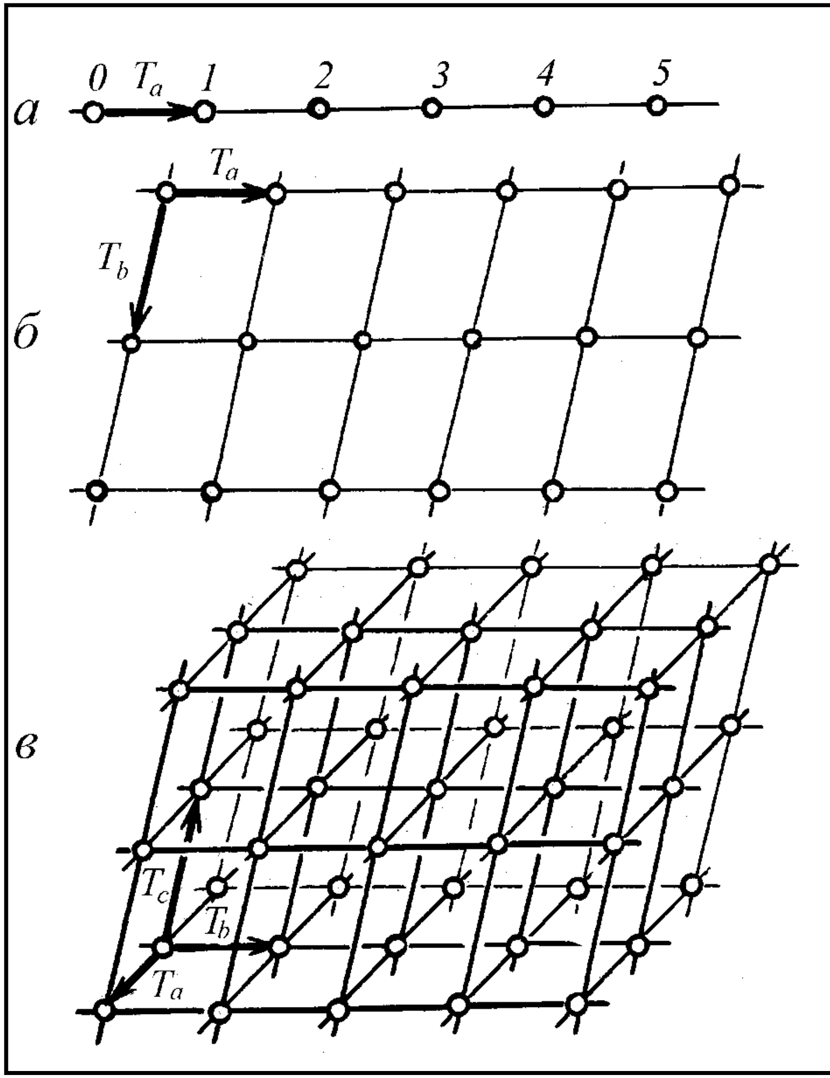
б

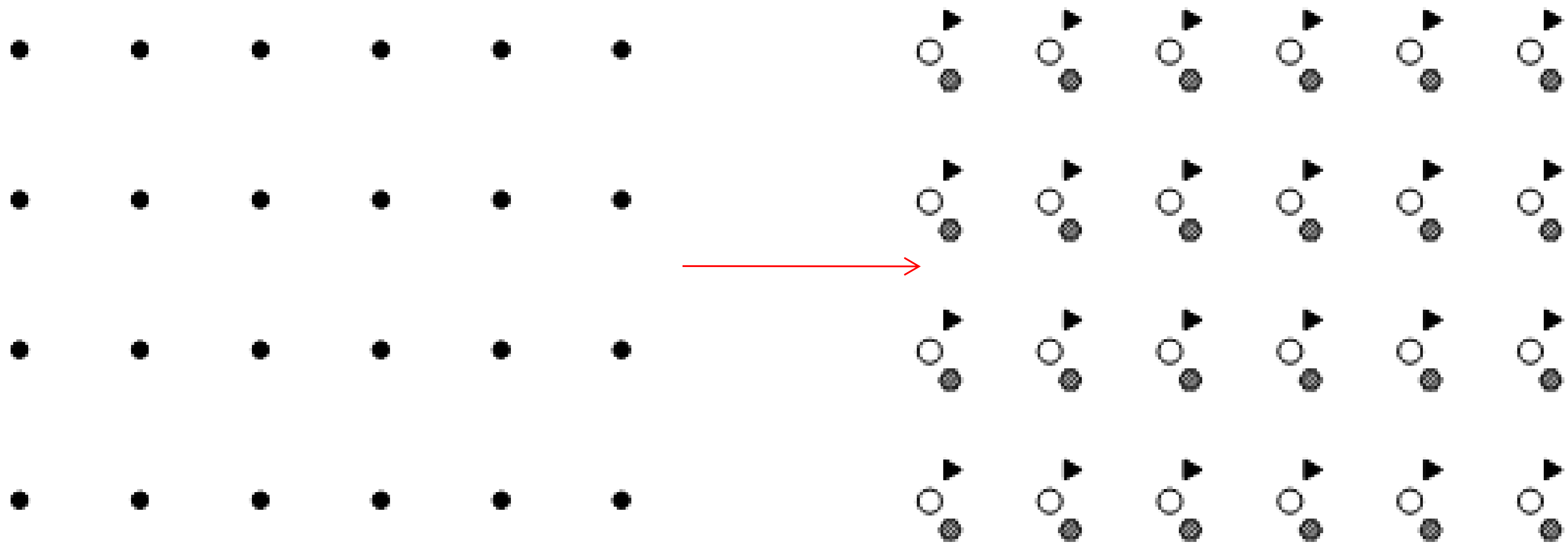


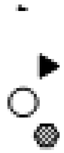
Выразителем трехмерной периодичности является пространственная решетка – **НОВЫЙ элемент симметрии,** задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства (в физическом и в геометрическом смысле) в **трех** некомпланарных направлениях (**управляется тремя разными трансляциями!**). Решетка как бы **управляет расположением атомов в кристалле** и является тем главным элементом симметрии, без которого нельзя представить строение ни одного кристалла.

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Пространственная решетка – *своеобразный элемент симметрии*, задающий и осуществляющий повторяемость ***<u>эквивалентных точек кристаллического пространства</u>*** в трех некомпланарных направлениях





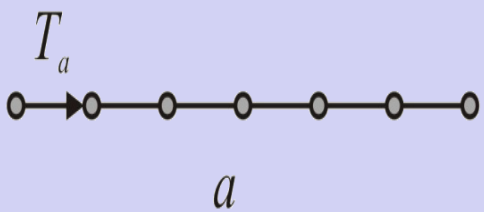
Решетка + Базис  = Кристаллическая структура

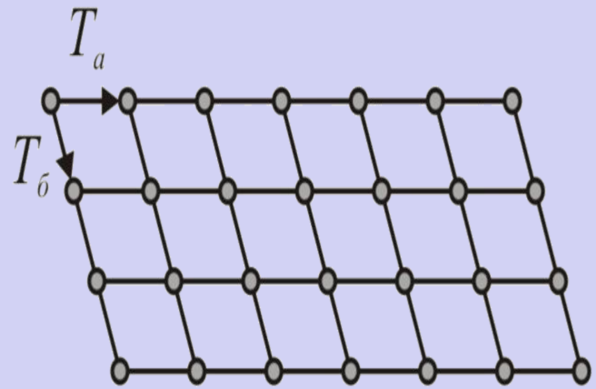
Трехмерная решетка – **выразитель** кристаллического состояния вещества

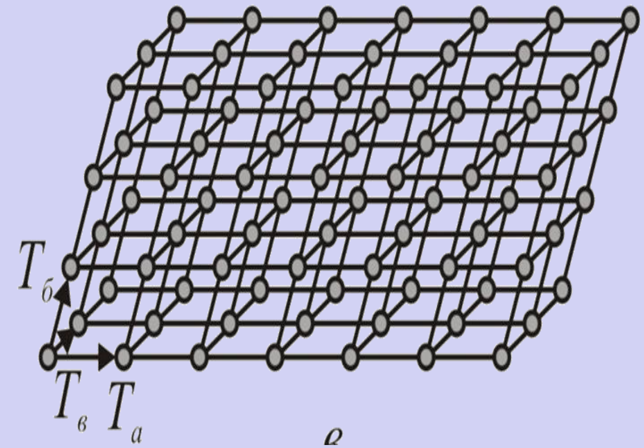
Решетка не есть нечто материальное – воображаемый геометрический образ - не конкретная структура кристалла (не конкретная укладка атомов в неподвижных узлах решетчатого каркаса,

а **математический образ** – схема, с помощью которой мы описываем периодичность кристаллического вещества, не зависящая от того, какая точка трехмерного пространства (узора) принята за исходный узел (три нематериальные трансляции создают решетку).

Элементарные ячейки и ячейки Браве



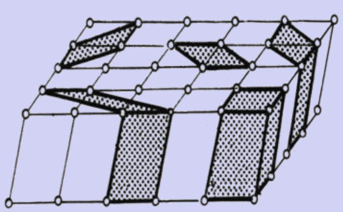




Узловой ряд, задаваемый **одной трансляцией** $\vec{T}_a$

Узловая сетка, задаваемая **двумя трансляциями** $\vec{T}_a$ и $\vec{T}_b$, а также **одним углом α** между ними.

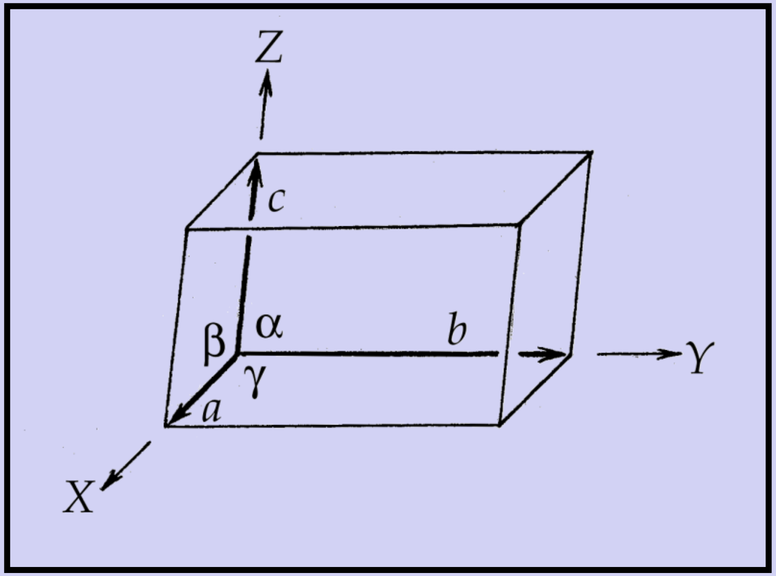
Узловая решетка (пространственная решетка), задаваемая **тремя трансляциями** $\vec{T}_a$, $\vec{T}_b$ и $\vec{T}_c$. **, а также тремя углами α, β и γ** между ними.



Выбор минимального параллелепипеда повторяемости неоднозначен. Правила такого выбора придумал Браве

Элементарная ячейка (ячейка Браве) –

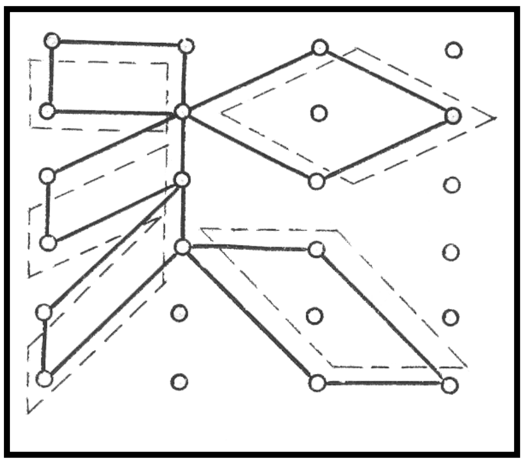
это параллелепипед, построенный на трех трансляционных векторах, ***совпадающих с направлениями максимальной симметрии кристалла.***



Каждая ячейка Браве характеризуется своими параметрами – константами решетки: тремя координатными векторами T_x, T_y, T_z (или a, b, c) и углами α, β, γ

Основная ячейка построена на трех ***минимальных*** трансляциях решетки: $a_{min} \leq b_{min} \leq c_{min}$

Как же выбрать параллелепипед правильно?



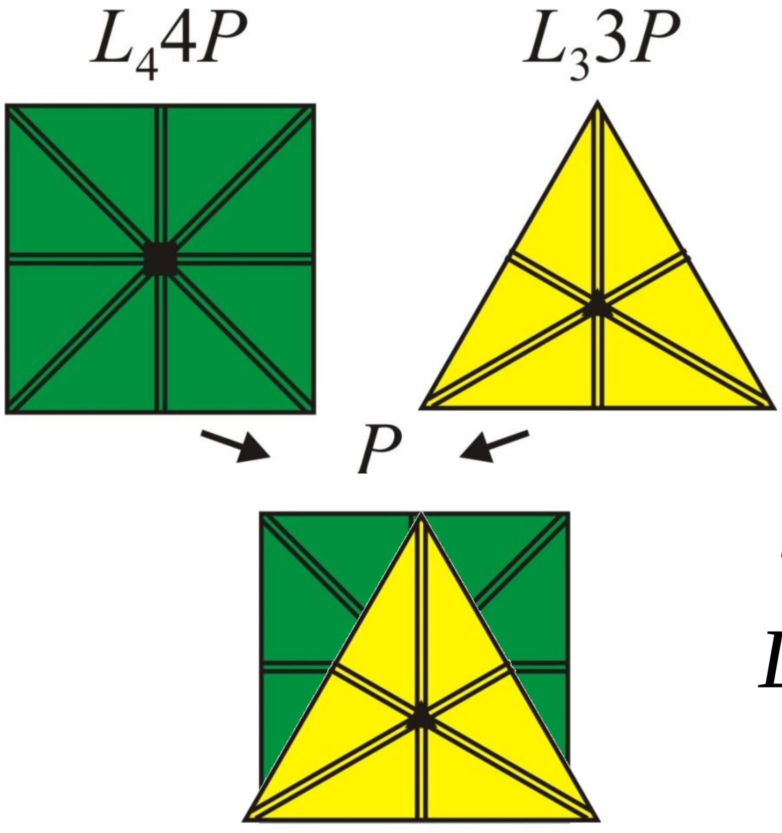
1) Ребра решетки выбираются по **особым направлениям** (по направлениям максимальной
2) Трансляции по этим векторам должны быть **минимальными**

Неправильно выбрав ячейку, можно потерять некоторые элементы симметрии объекта, а это **преступление в микромире!**

Что бы вывести все геометрически возможные формы ячеек Браве, нужно применить принцип Кюри

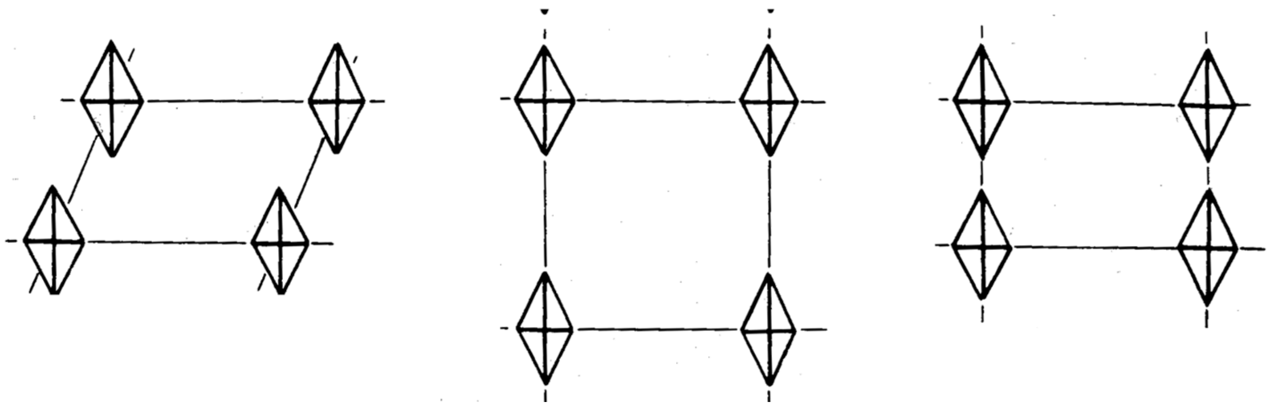
Пьер Кюри
(1859 – 1906)

Пьер Кюри сформулировал ***универсальный закон симметрии*** (***диссимметрии***):
В результате наложения нескольких явлений различной природы, каждое из которых обладает своей собственной симметрией, в одной и той же системе сохраняются лишь совпадающие элементы симметрии этих явлений.



Демонстрация принципа суперпозиции Кюри: в результате наложения двух фигур – квадрата с симметрией $L_4$4P и треугольника с симметрией $L_3 3P$ остается только общий элемент симметрии – P.

Немного о соответстви симметрии решетки и симметрии узора. Принцип Кюри



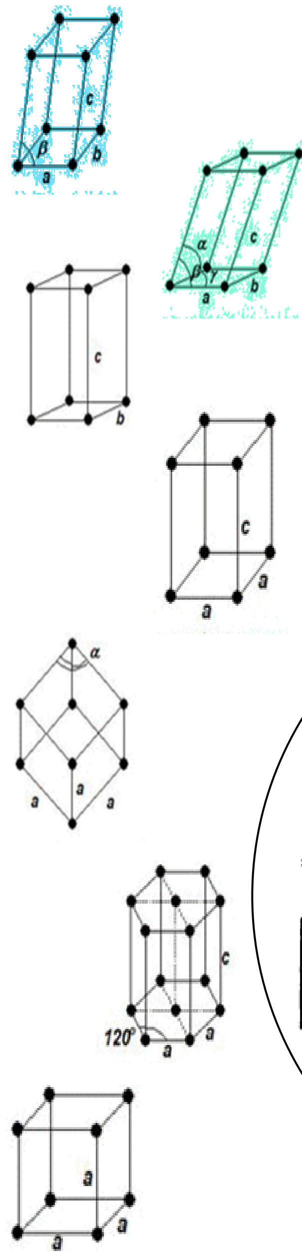
а) – группа симметрии решетки *2* не содержит всех элементов симметрии фигуры *mm2* – **узор** наследует лишь общий для решетки и фигуры элемент симметрии - ось ***2***

б) - симметрия фигуры *mm2*, и, хотя симметрия решетки выше *4mm*, **узор** наследует лишь симметрию фигуры – ***mm2***

в) – симметрия фигуры *mm2* и решетки *mm2* совпадают – **узор приобретает ту же симметрию**

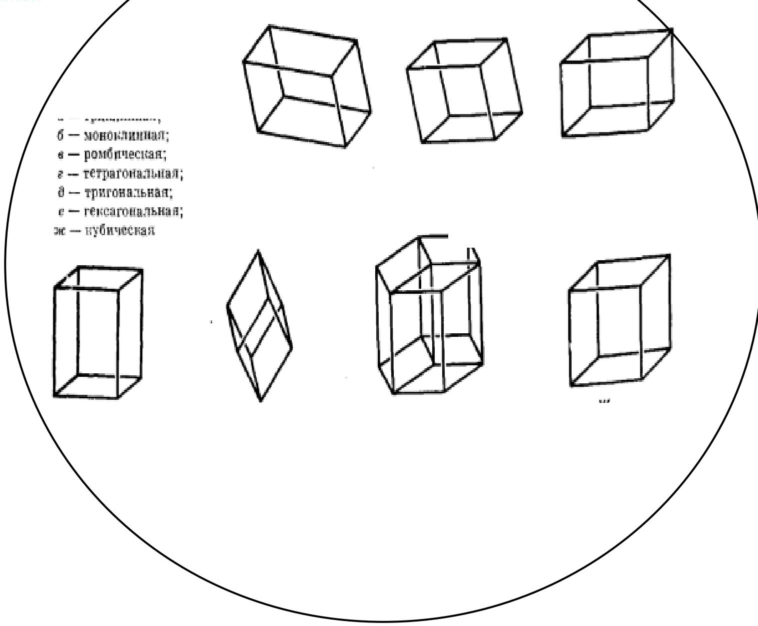
Элементарные ячейки и ячейки Браве

	Симметрия фигуры	Симметрия решетки*	Симметрия узора	Сингония		Симметрия ячейки Браве
1	1	$\bar{1}$	1	триклинная		$\bar{1}$
2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$			
3	2	2/m	2	моноклинная		2/m
4	*m*	2/m	*m*			
5	2/m	2/m	2/m			
6	*mm*2	*mmm*	*mm*2	ромбическая		*mmm*
7	222	*mmm*	222			
8	*mmm*	*mmm*	*mmm*			
9	4	4/*mmm*	4	тетрагональная		4/*mmm*
10	$\bar{4}$	4/*mmm*	$\bar{4}$			
11	4/*m*	4/*mmm*	4/*m*			
12	4*mm*	4/*mmm*	4*mm*			
13	$\bar{4}m2$	4/*mmm*	$\bar{4}m2$			
14	422	4/*mmm*	422			
15	4/*mmm*	4/*mmm*	4/*mmm*			
16	3	$\bar{3}m$	3	Гексагональная сингония	Тригональная подсингония	$\bar{3}m$
17	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$			
18	3*m*	$\bar{3}m$	3*m*			
19	32	$\bar{3}m$	32			
20	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$			
21	6	6/*mmm*	6		Гексагональная подсингония	6/*mmm*
22	$\bar{6}$	6/*mmm*	$\bar{6}$			
23	622	6/*mmm*	622			
24	6*mm*	6/*mmm*	6*mm*			
25	$\bar{6}m2$	6/*mmm*	$\bar{6}m2$			
26	6/*m*	6/*mmm*	6/*m*			
27	6/*mmm*	6/*mmm*	6/*mmm*			
28	23	$m\bar{3}m$	23	Кубическая		$m\bar{3}m$
29	432	$m\bar{3}m$	432			
30	$\bar{4}m2$	$m\bar{3}m$	$\bar{4}m2$			
31	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}$			
32	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$			

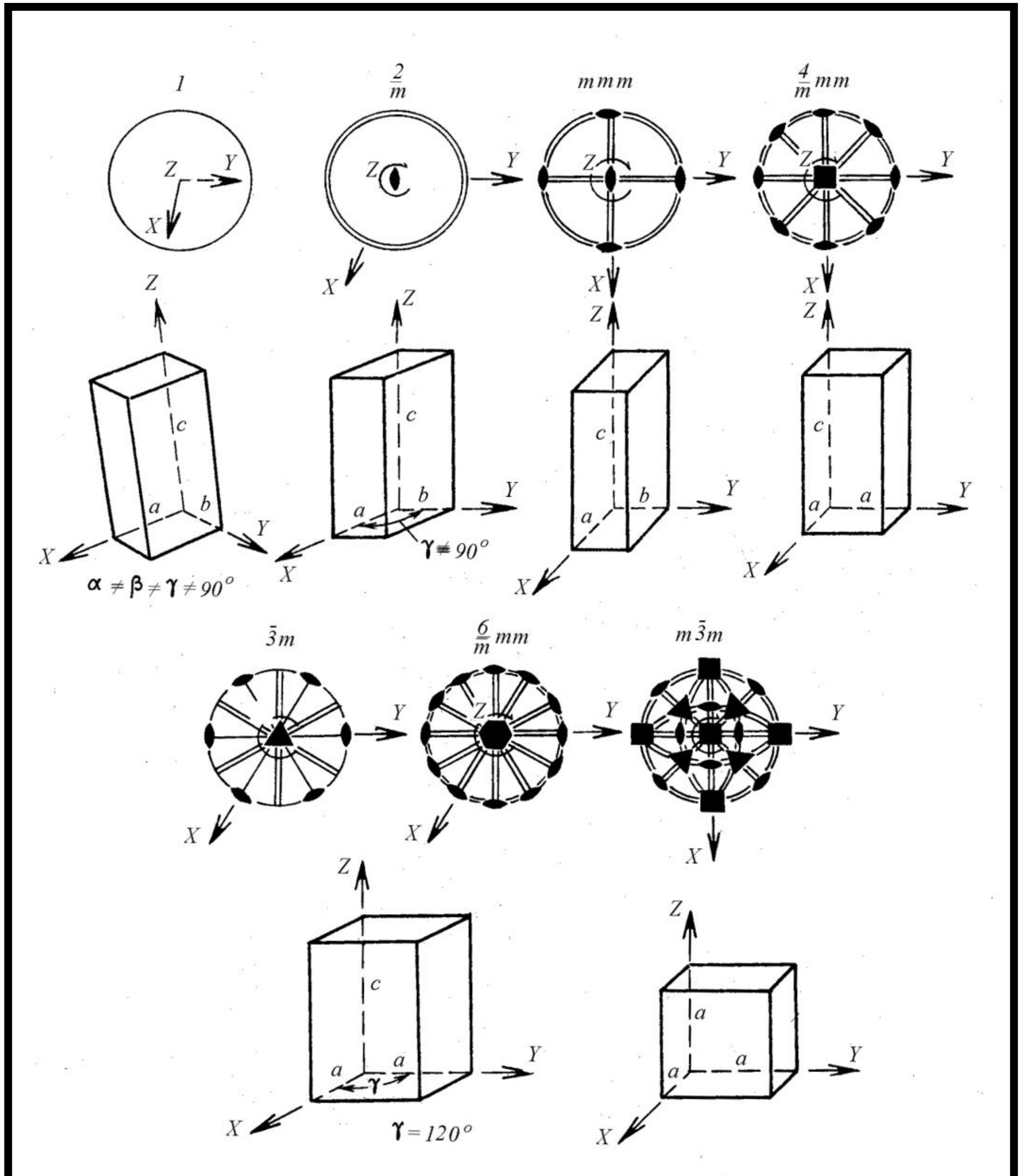


Существует 6 геометрически разных ячеек Браве

А вот основных ячеек - 7



Шесть различных по форме решеток Браве (элементарных ячеек) соответствуют шести сингониям



Трикл -*1*

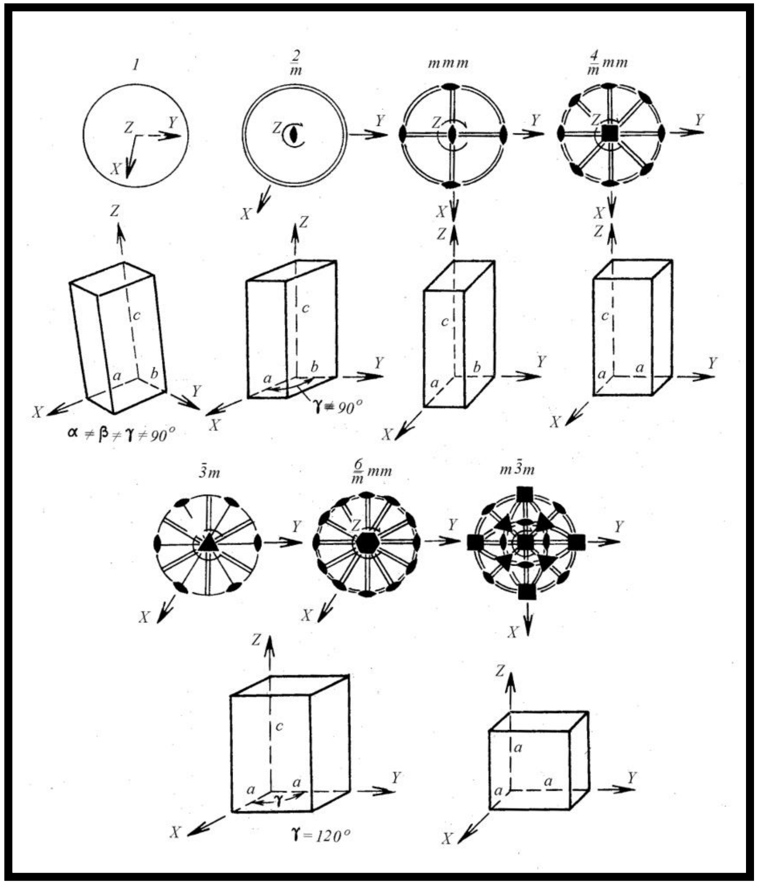
Монокл *2/m*

Ромбич *mmm*

Тетрагон *4/mmm*

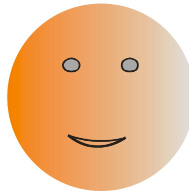
Гексагон* *6/mmm*

Кубическ *m*-*3m*



Симметрия всех 12 групп гексагональной сингонии может быть передана бесконечному узору решеткой гексагональной голоэдрии *6/mmm*

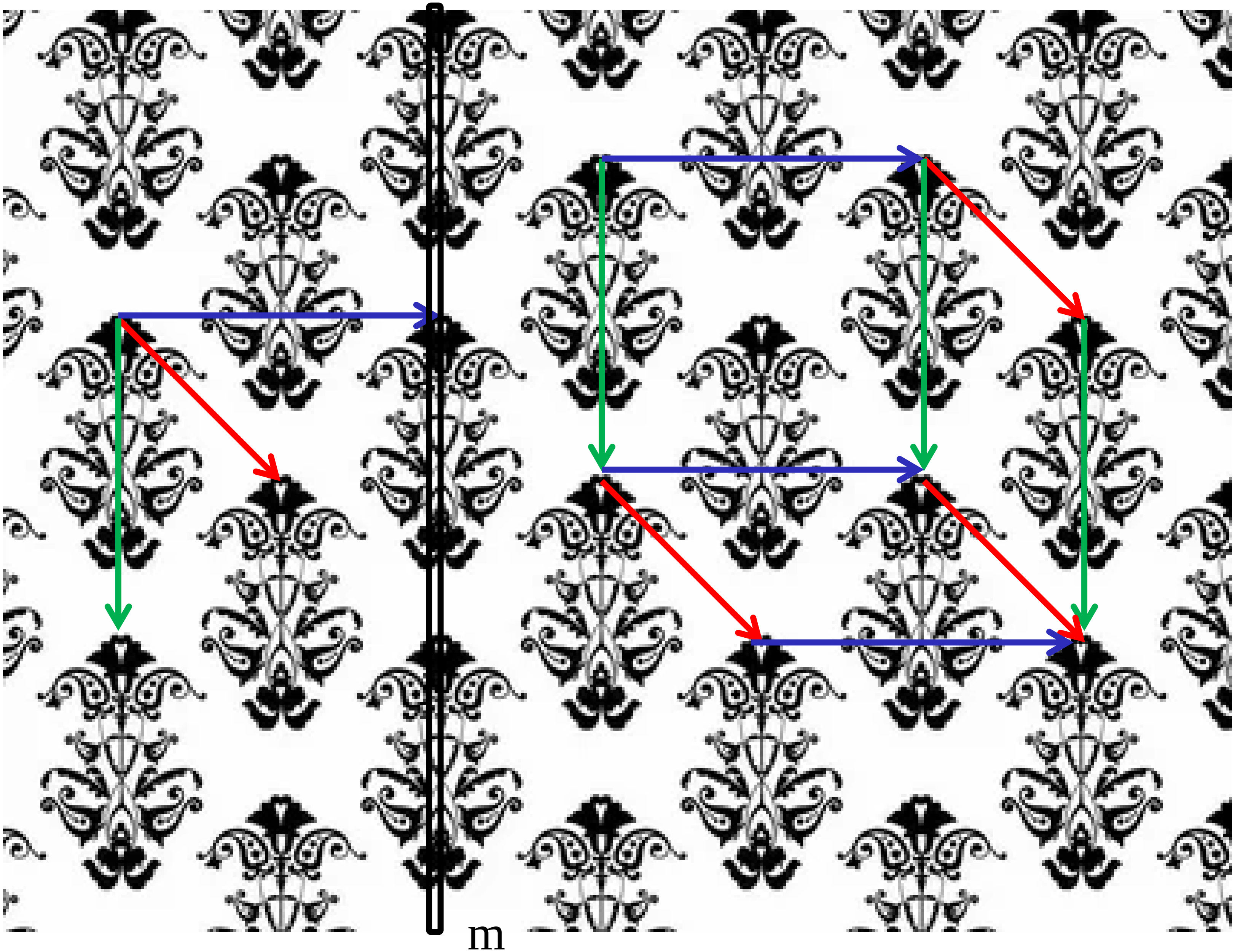
Однако принцип минимума возможной симметрии позволяет для групп с осями 3-го порядка – групп ***тригональной подсингонии*** использовать решетку пониженной симметрии : -3*m*



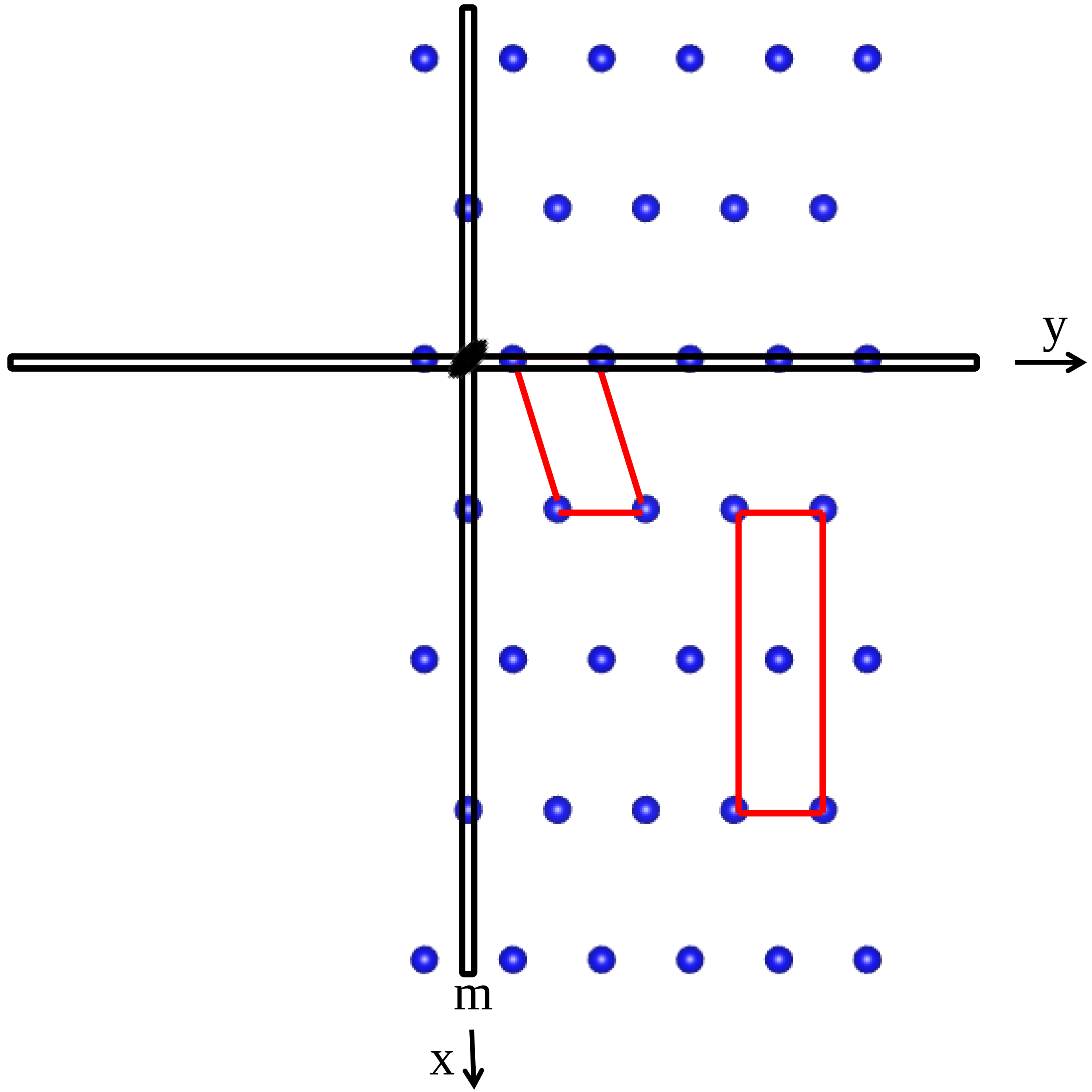
Кстати!

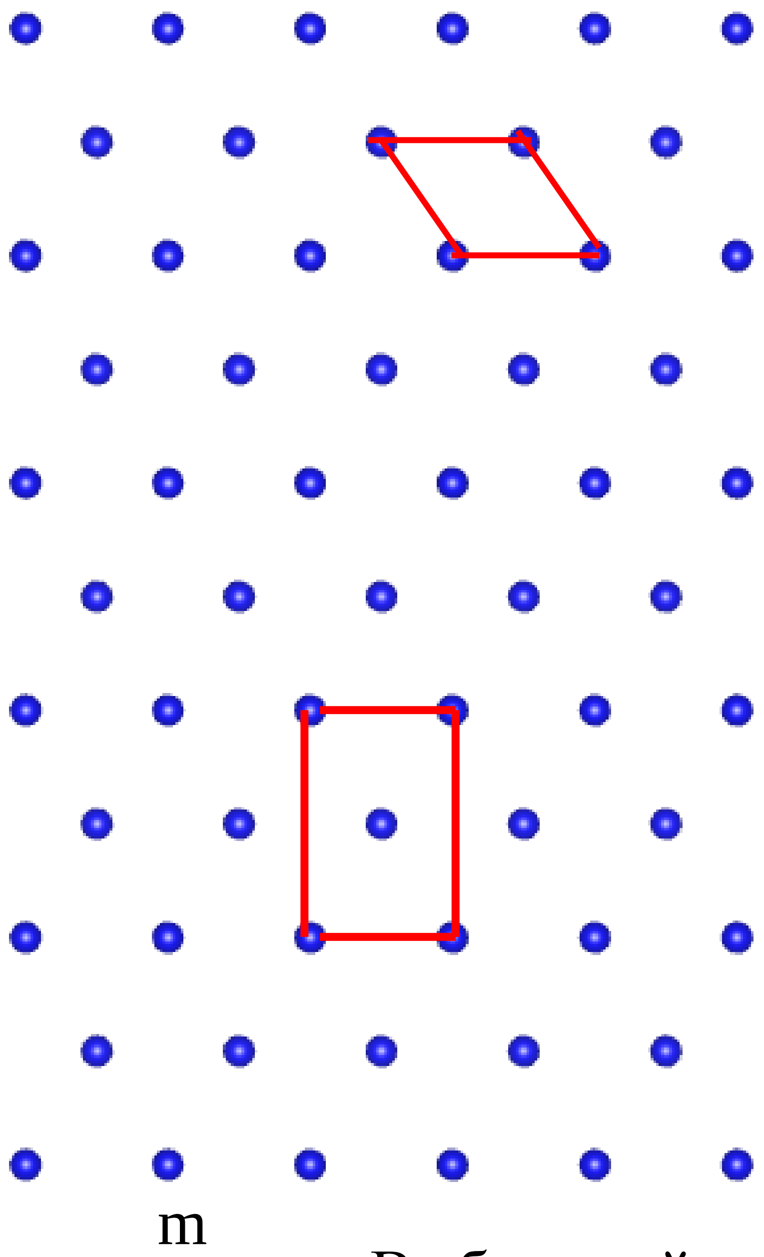
могут быть не только примитивные решетки Браве

<u>Внутри</u> параллелепипеда Браве могут оказаться узлы с эквивалентной симметрией

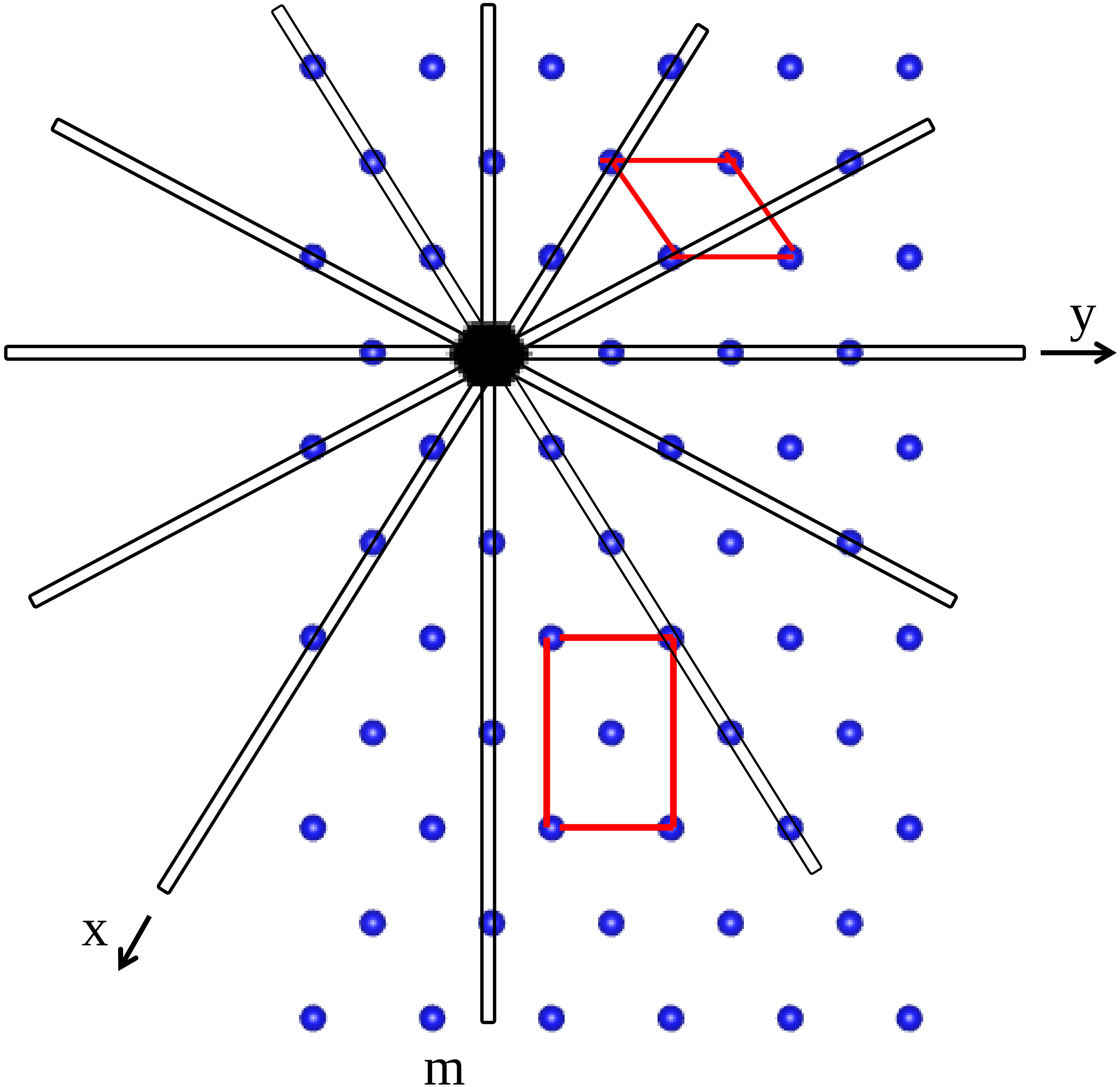


Выбор ячейки Браве

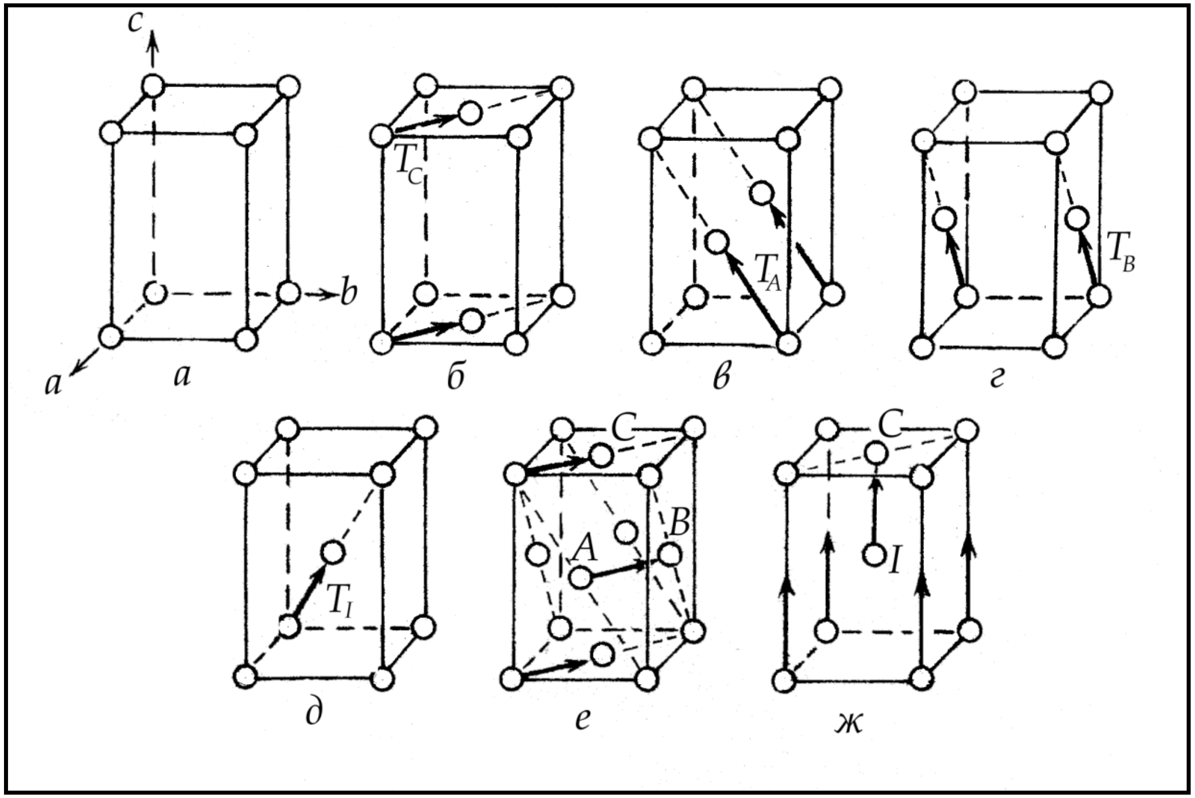

y
m
x



Выбор ячейки Браве



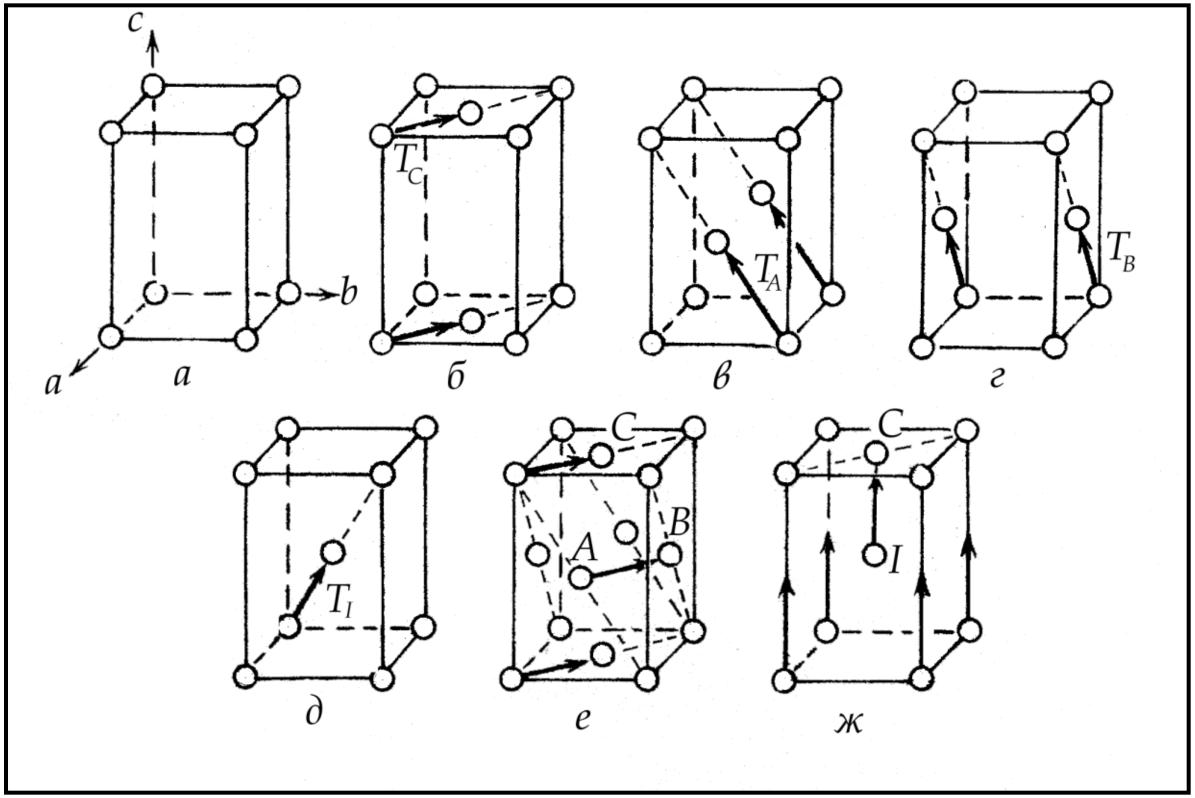
Выбор ячейки Браве



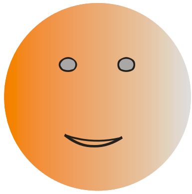
а – ***примитивная*** (***P***),

б - ***базоцентрированная*** (***C***),

в,г - ***бокоцентрированная*** (***A***, ***B***),



д – ***объемноцентрированная*** (**I**),
е – центрировка граней *A* и *B* приведет центрировке и грани *C*, т.е. к ***гранецентрированная*** ячейке (***F***),
ж – центрировка грани *C* и объема (*I*) приведет к центрировке ребра *c* ячейки, т.е. к выбору ячейки меньшего размера.

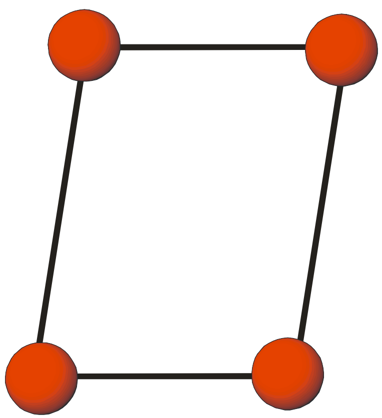


Сколько же всего Браве насчитал решеток

????

Триклинная сингония

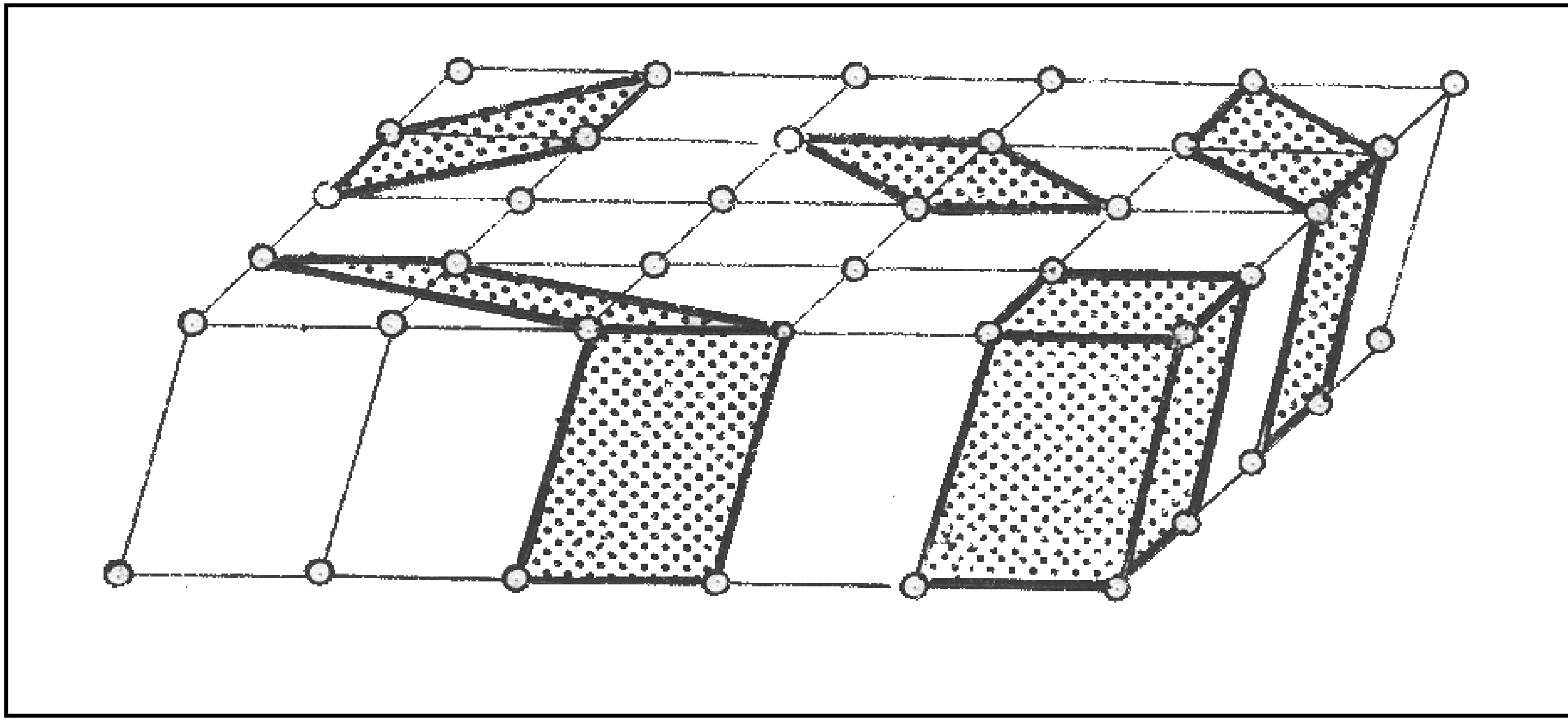
	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*



Любая триклинная ячейка может быть представлена одним из косоугольных параллелепипедов минимального объема без дополнительных узлов

ИТОГО - 1

Решетка триклинной симметрии. Выделены различные примитивные параллелепипеды

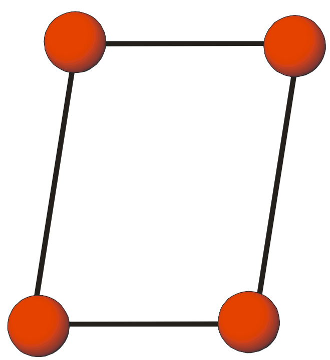


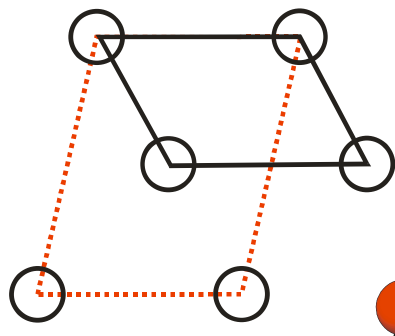
[Правила выбора ячейки Браве]

Следствие из правила 1 – Лемма 3) Углы приближены к 90 и тупые

Моноклинная сингония

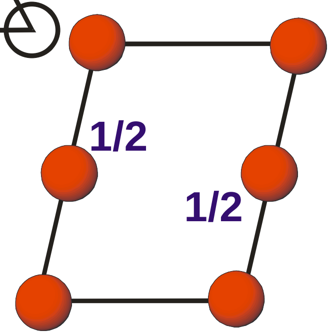
	Примитивная ***P - ячейка***	**Базо (боко-центрированная)** ***C - ячейка (A, B)***	**Объемно центрированная** ***I - ячейка***	**Гране-центрированная** ***F - ячейка***

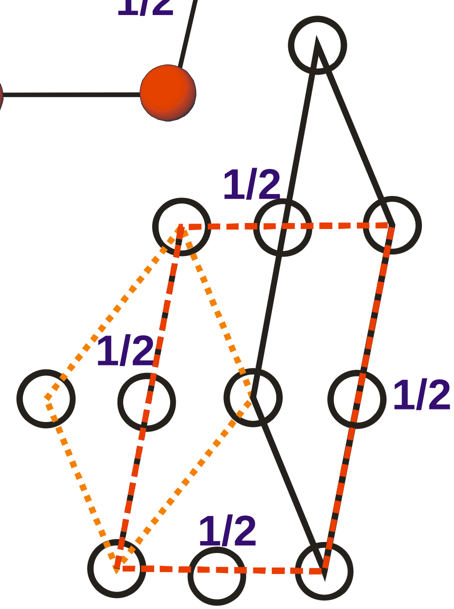




C=P

B(A)



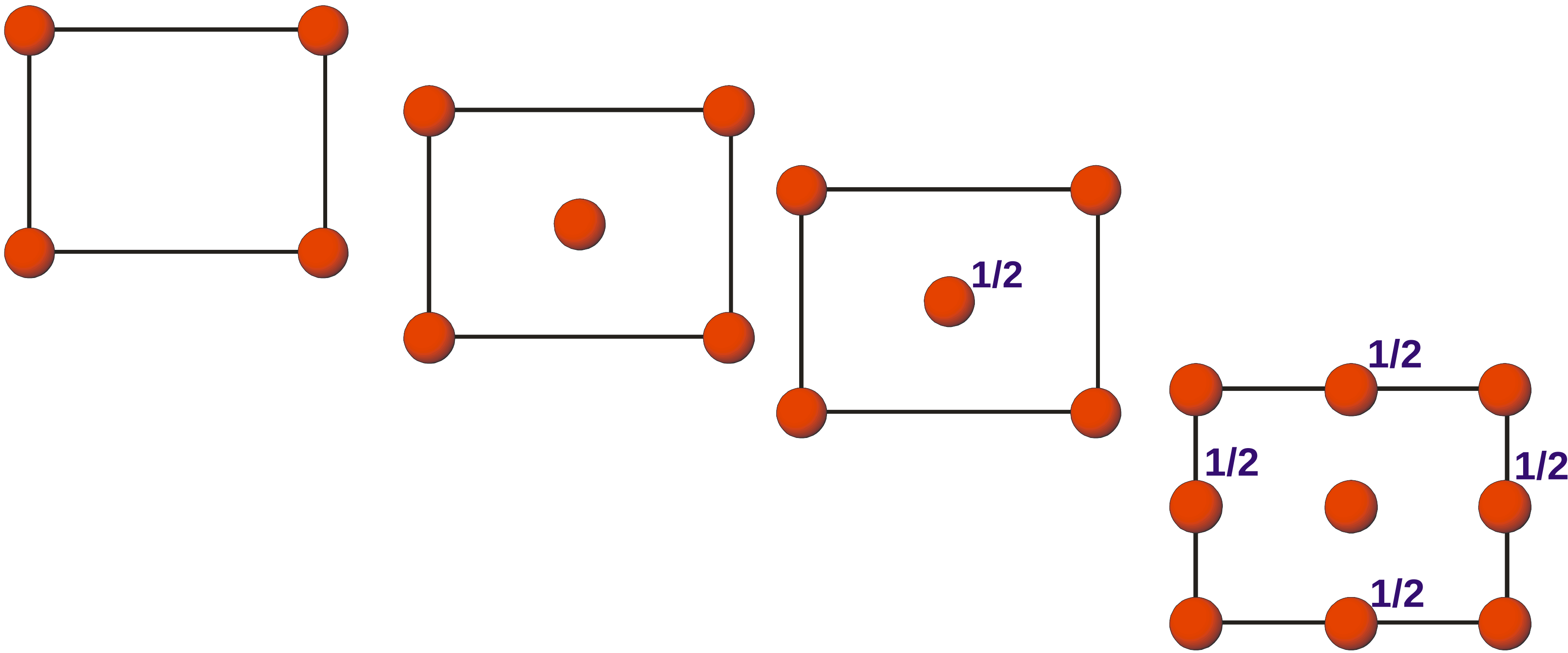


F=I=B

ИТОГО: 2+1=3

Ромбическая сингония

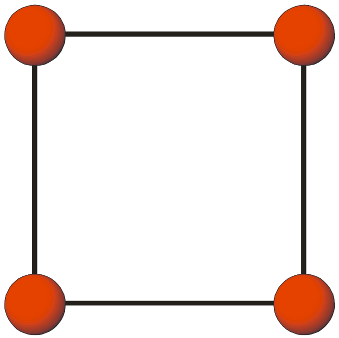
	Примитивная ***P - ячейка***	**Базо (боко-центрированная)** ***C - ячейка (A, B)***	**Объемно центрированная** ***I - ячейка***	**Гране-центрированная** ***F - ячейка***

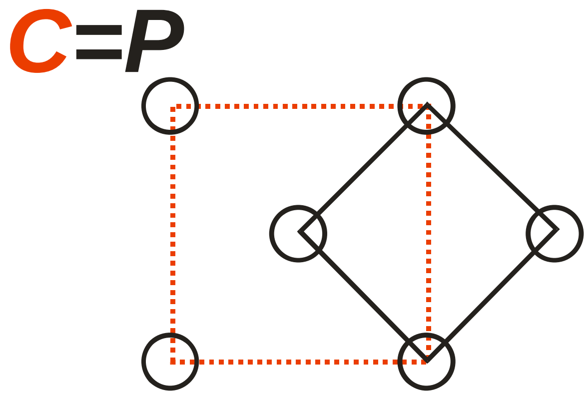


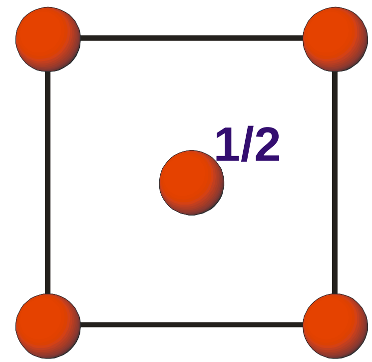
ИТОГО: 4+3=7

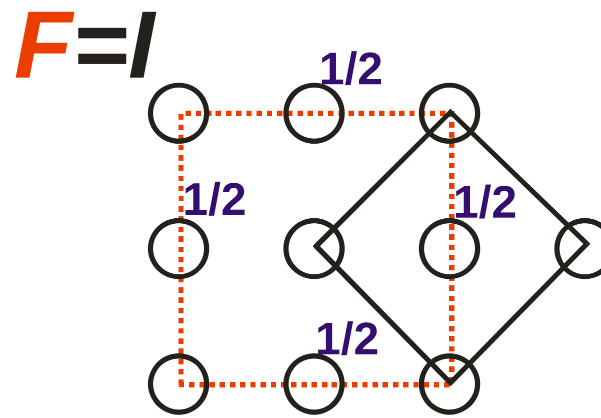
Тетрагональная сингония

	Примитивная ***P - ячейка***	**Базо (боко-центрированная)** ***C - ячейка (A, B)***	**Объемно центрированная** ***I - ячейка***	**Гране-центрированная** ***F - ячейка***





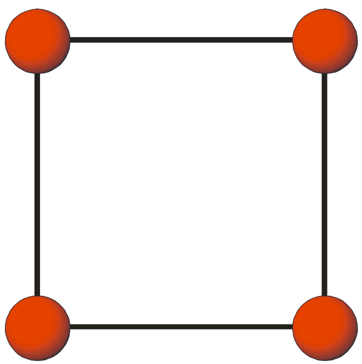


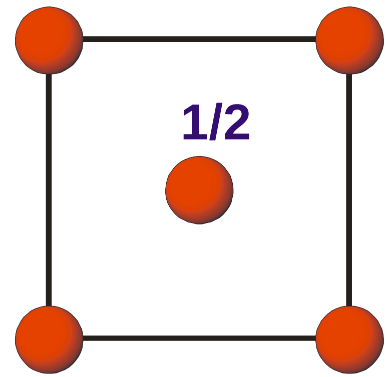


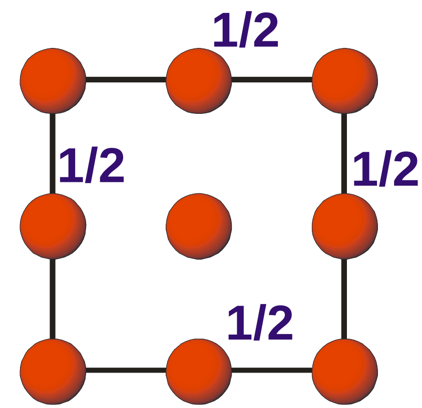
ИТОГО: 2+7=9

Кубическая сингония

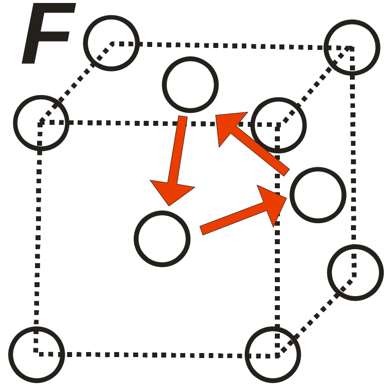
	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*





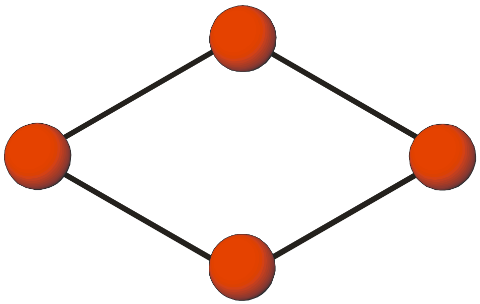


C* → *F



ИТОГО: 3+9=12

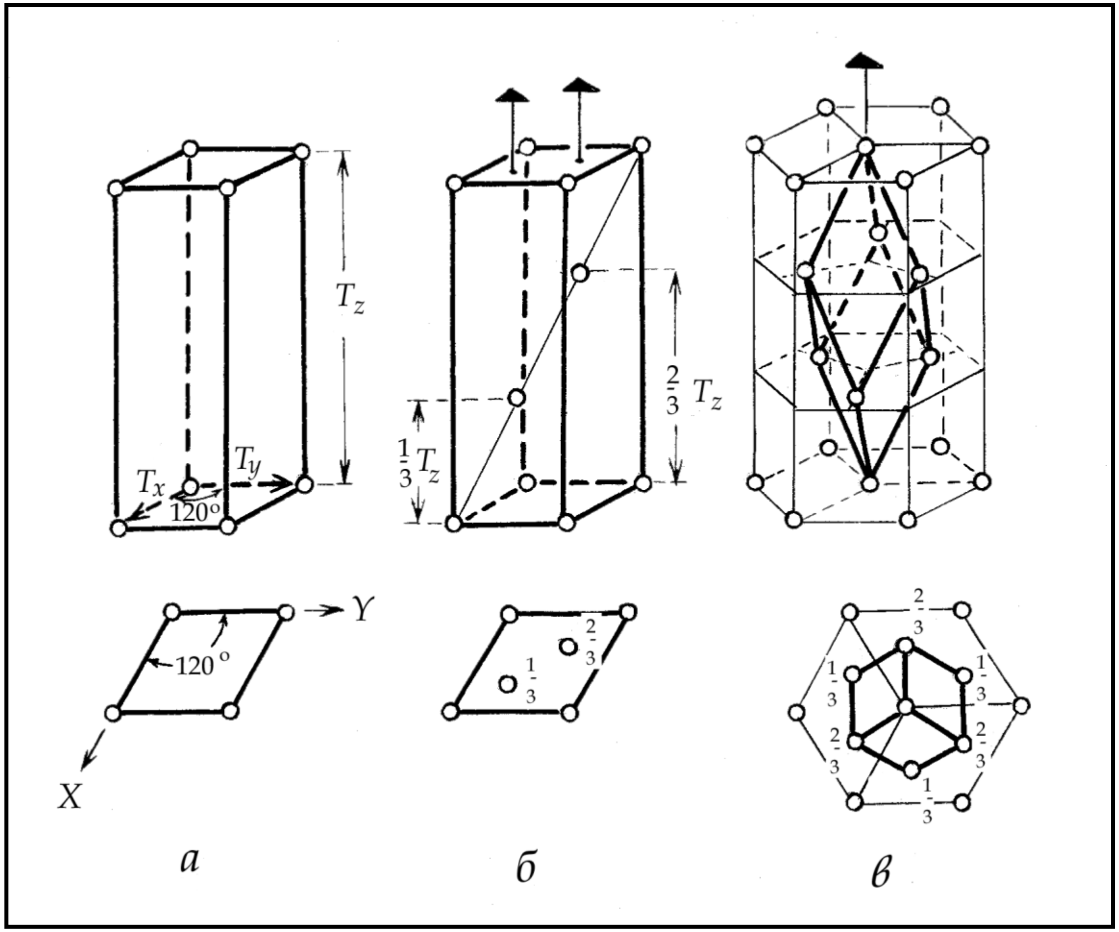
Гексагональная сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*
		Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла	?	Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла

ИТОГО: 1+12=13?

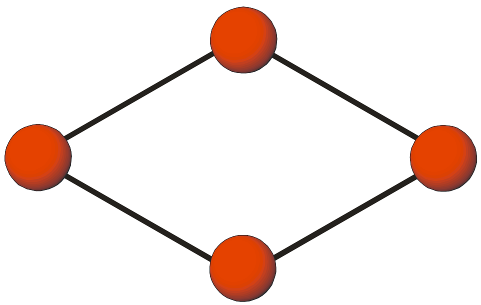
Ячейки Браве гексагональной сингонии:

а – ***примитивная*** (P), *б* – дважды ***объемноцентрированная*** (ромбоэдрическая) R и ее примитивный параллелепипед – ***ромбоэдр*** (*в*)

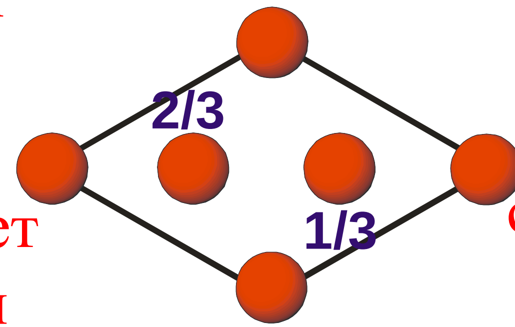


Гексагональная сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*

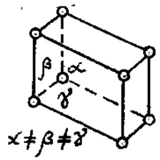
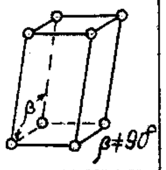
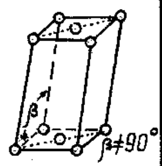
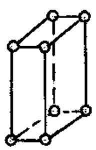
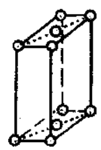
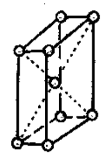
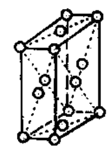
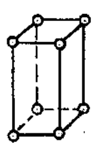
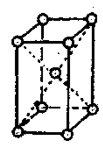
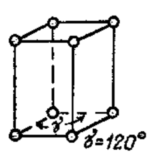
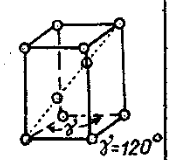
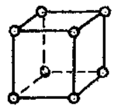
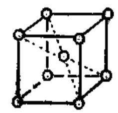
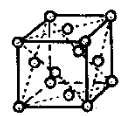


Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла



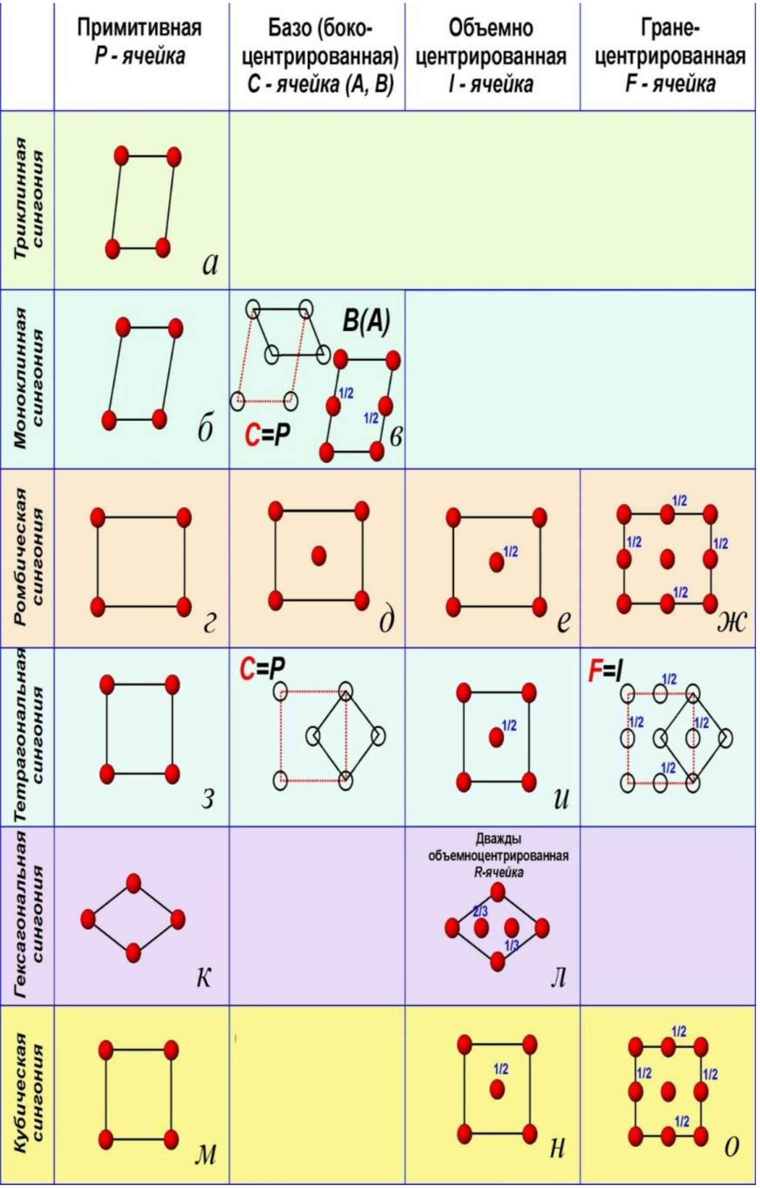
Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла

ИТОГО: 2+12=***14***

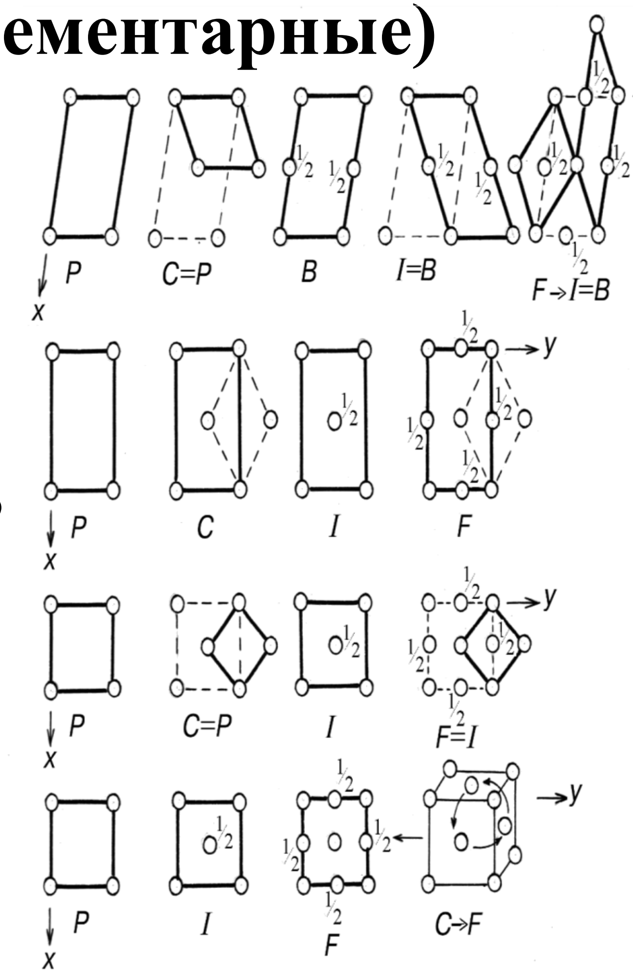
Сингония	Тип решетки				
	примитивная P	базо-центрированная C(A, B)	объемно-центрированная I	гране-центрированная F	дважды объемно-центрированная (ромбоэдрическая) R
Триклинная	 $\alpha\neq\beta\neq\gamma$				
Моноклинная	 $\beta\neq90°$	 $\beta\neq90°$			
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная	 $\gamma=120°$				 $\gamma=120°$
Кубическая					

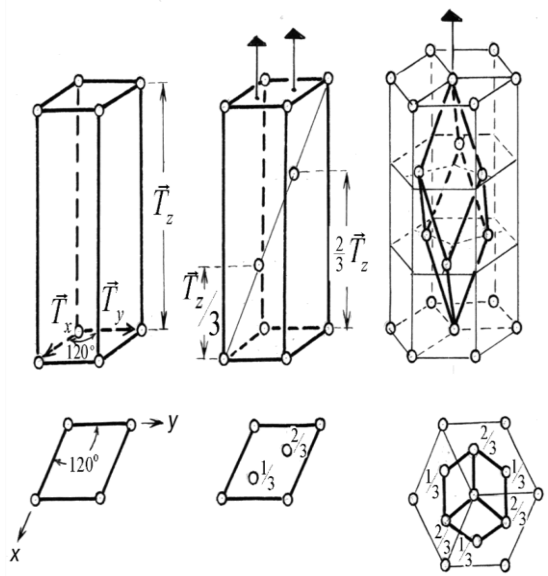
14 ячеек Браве, соответствую-щих 14 решеткам Браве

Основные ячейки и ячейки Браве (элементарные)



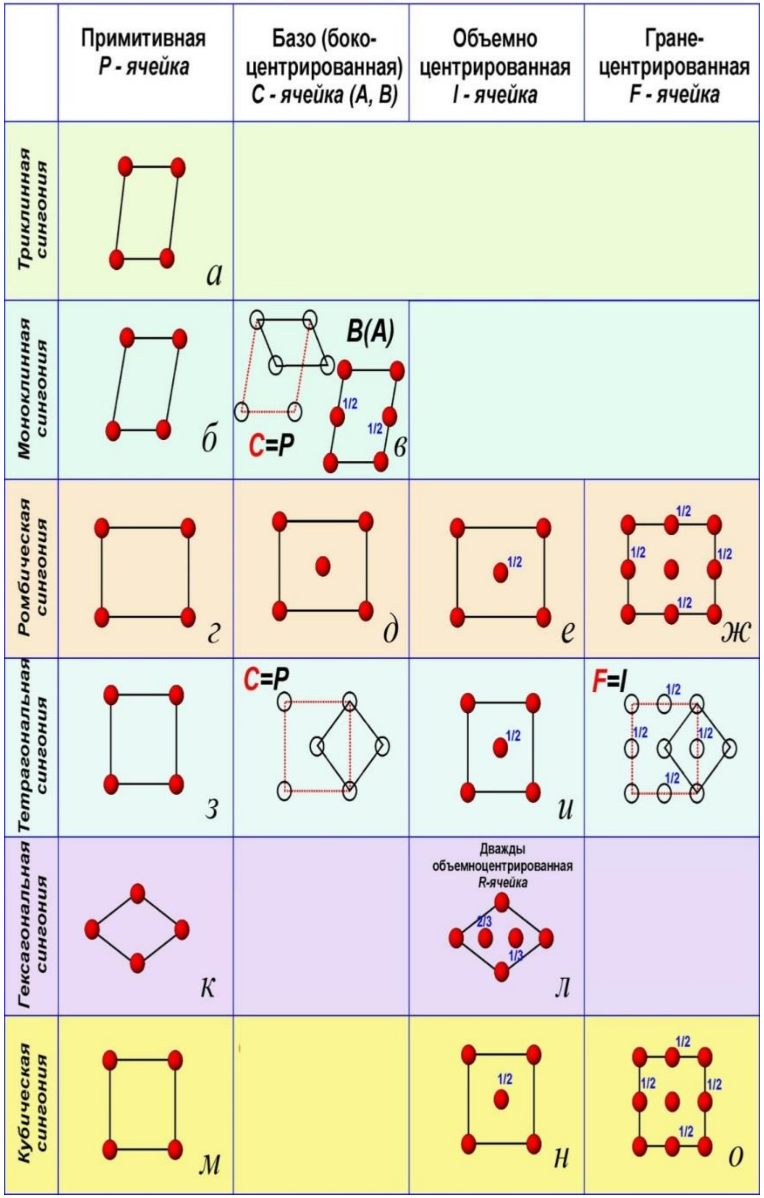
Основной принцип при центрировании решеток Браве заключается в введение узла в симметрично эквивалентную позицию хотя иногда она таковой становится в результате центрировки).





Но не всегда такая центрировка приводит к оригинальной решетке Браве.

Элементарные ячейки и ячейки Браве



Любая пространственная группа симметрии содержит в качестве подгруппы группу трансляционных переносов, которая обозначается заглавными латинскими буквами P, A (B,C), I, F, R.

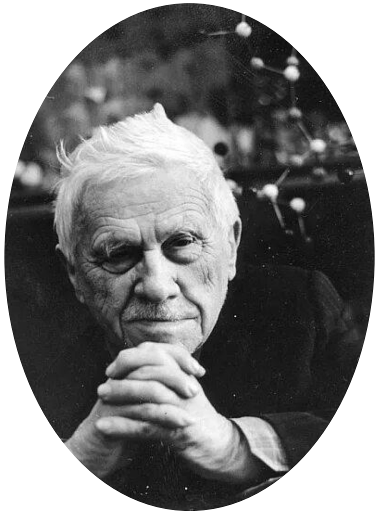
Любой символ пространственной группы в международном символике, в общем случае состоящем из 4 позиций, начинается с типа решетки Браве (0-вая позиция).

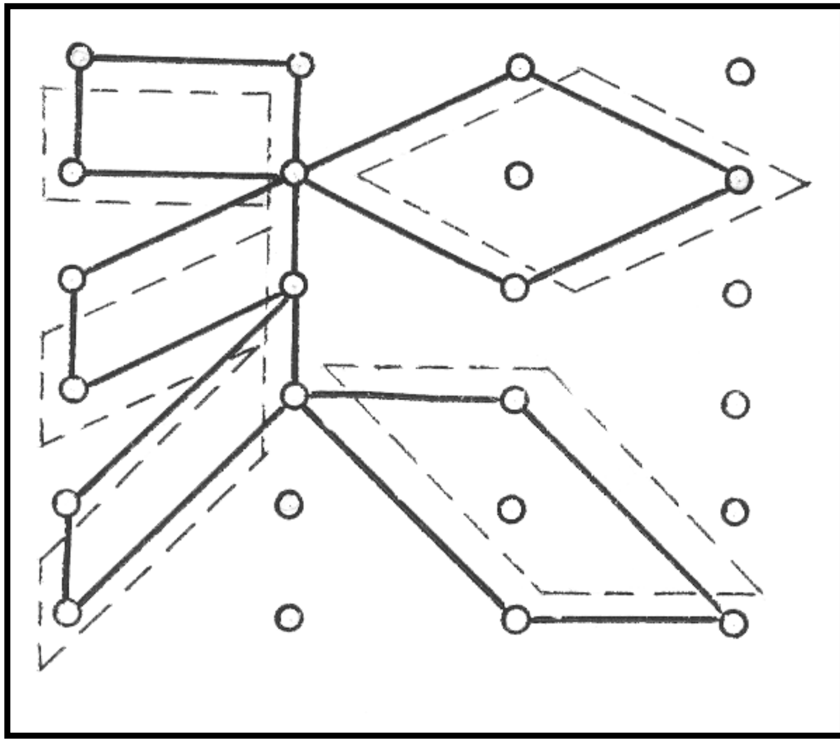
Категория	Позиция символа			
	0	I	II	III
	Трансляционная симметрия	Подрешеточные элементы симметрии, фиксирующие особые направления		
Низшая ($a \neq b \neq c$)	P, A (B,C), I, F,	X	Y	Z
Средняя ($a = b \neq c$)	P, I, F, R.	Z	X = Y (=U)	$\alpha/2$ Равнонаклонное к двум эквивалентным координатным осям (или апофемальное)
Высшая ($a = b = c$)	P, I, F.	X = Y = Z	Равнонаклонное к трем эквивалентным координатным осям направление 3(или$\bar{3}$)	$\alpha/2$ Равнонаклонное к двум эквивалентным координатным осям направление

Трехмерная решетка – выразитель кристаллического состояния вещества

- «Кристалл находится в состоянии решетки»

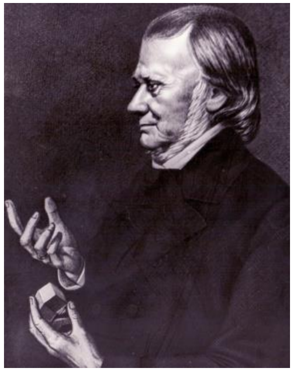
академик Н.В.Белов





Все примитивные ячейки равновелики. На одну ячейку приходится один узел. Число узлов, приходящихся на одну ячейку, показывает **во сколько раз** она больше примитивной ячейки этой же решетки.

И. Ф. Х. Гессель (1796-1872 гг.)
в 1830 г. вывел ***32 класса симметрии***



В 1855 г. О. Браве вывел ***14 типов пространственных решеток***

32 + 14 = ???

32 * 14 = ???

32 ↔ 14 = ???

Волшебная арифметика

14 решеток

$\leftrightarrow$

32 класса

=

230 пространственных групп!

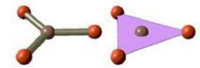
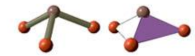
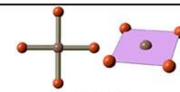
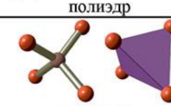
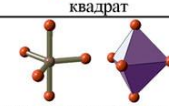
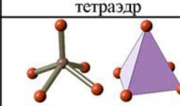
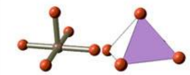
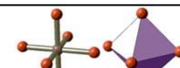
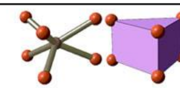
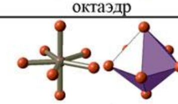
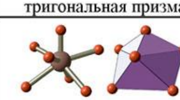
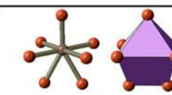
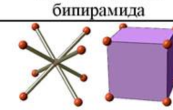
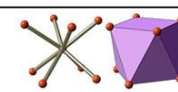
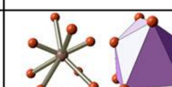
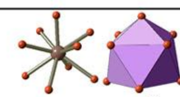
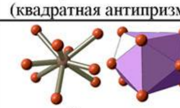
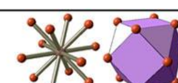
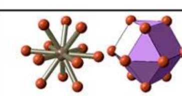
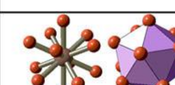
Несмотря на многообразие современных приемов разбиения пространства, для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии чаще всего прибегают к разбиению полной картины распределения атомов на отдельные фрагменты, где главная роль отводится ближайшему координационному окружению атомной частицы.

Этот подход, который можно назвать стереохимическим, использует два основных понятия - **координационный полиэдр** и **координационное число**.

Различные типы координационных полиэдров

Как видно, число возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: 4-ех вершинников - 2, 5-пятивершинников - 3; шестивершинников - 7, семивершинников - 34
и т. д.
Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.
Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные (реже четырехугольные) грани.

Таблица наиболее типичных координационных многогранников*

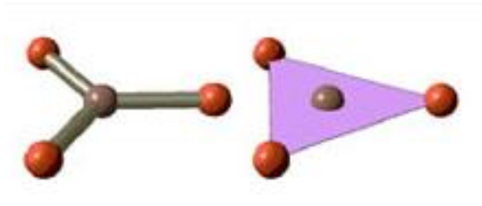
КЧ	Координационные многогранники			
1				
2	 гантель			
3	 треугольник	 треугольный зонтичный полиэдр		
4	 квадрат	 тетраэдр		
5	 тригональная бипирамида	 тетрагональная пирамида	 тетрагональная пирамида (половина октаэдра)	
6	 октаэдр	 тригональная призма		
7	 пентагональная бипирамида	 одношапочный октаэдр	 одношапочная тригональная призма	
8	 куб	 куб Томпсона (квадратная антипризма)	 дисфеноид	 двухшапочная тригональная призма
9	 одношапочный томпсоновский куб	 трёхшапочная тригональная призма		
10				
11				
12	 кубооктаэдр	 гексагональный аналог кубооктаэдра	 икосаэдр	

*При составлении таблицы использовалась книга А.Уэлса Структурная неорганическая химия Т1-3, 1987, а также программа Balls&Sticks v.1.47

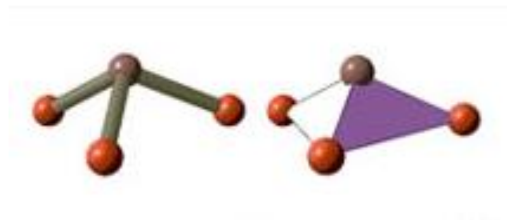
Наиболее распространенны типы координационных полиэдров

2 - гантель

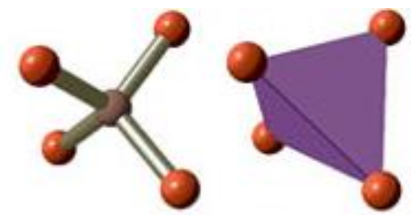
2 - уголок



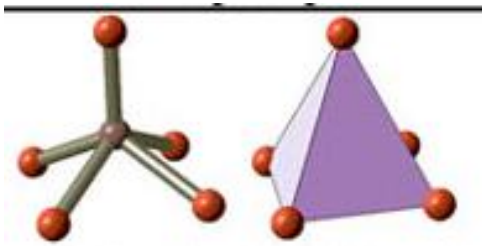
3 - треугольник



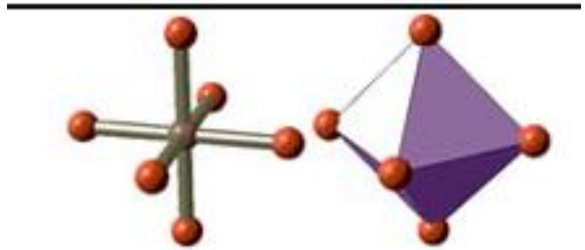
3 – треугольный зонтик



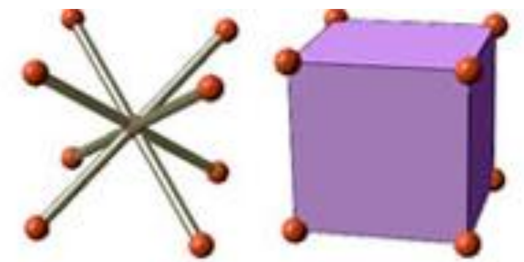
4 - тетраэдр



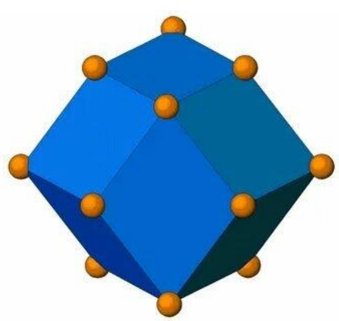
5 – тетрагональная пирамида



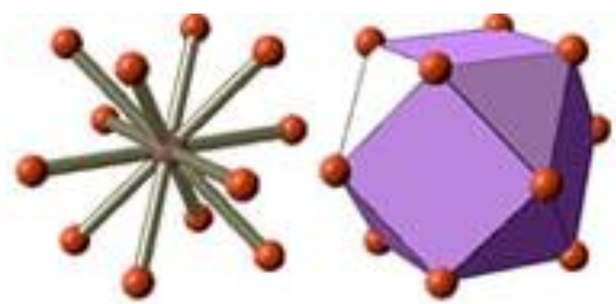
6 - октаэдр



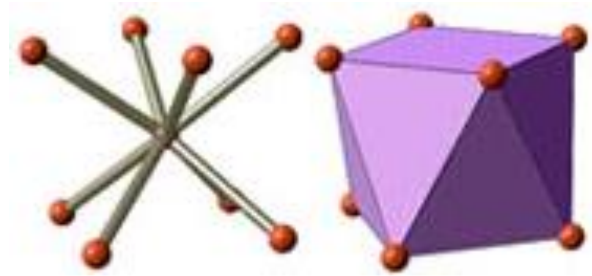
8 – куб (гексаэдр)



14 - ромбододекаэдр



12 - кубооктаэдр

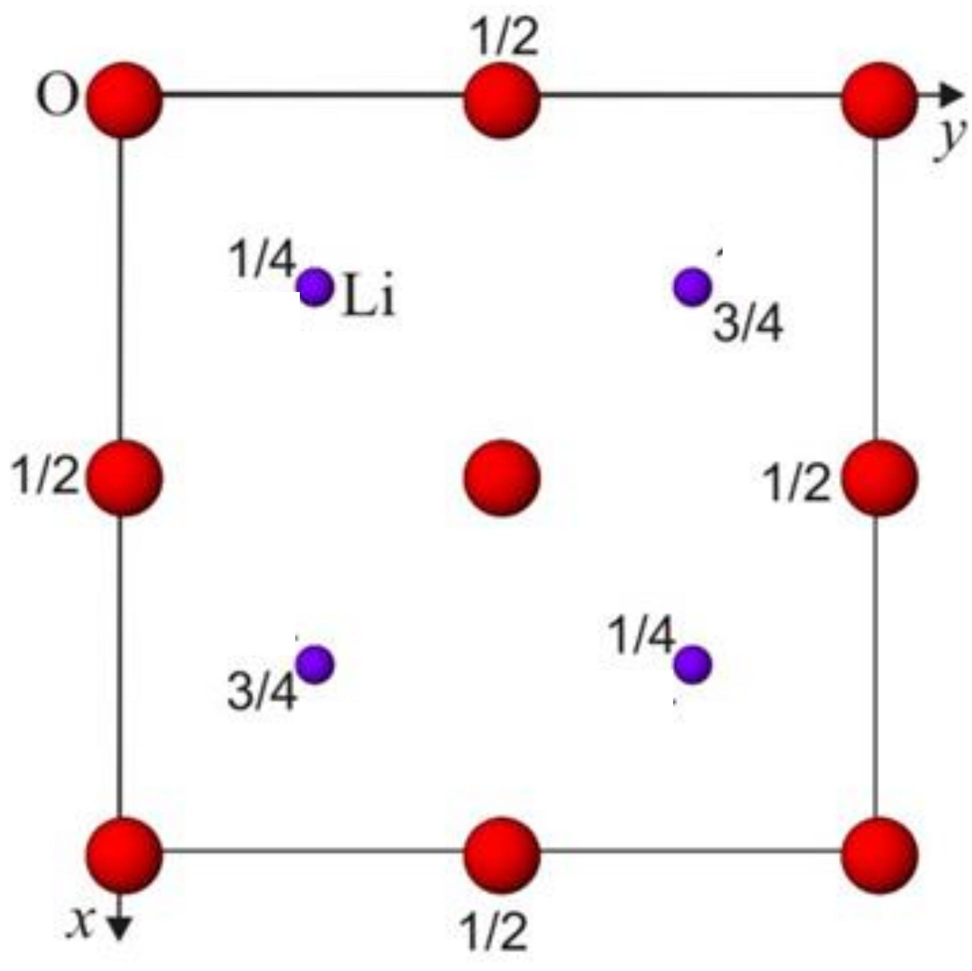


8 – томпсоновский куб

План описания кристаллической структуры

1. Выделить в структуре ячейку Браве. Определить тип решетки Браве (P, A, B, C, I, R, F). Записать ее константы.
2. Сосчитать сколько атомов различных типов проходится на одну ячейку Браве.
3. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.
4. Рассчитать число формульных единиц (Z).
5. Определить координационные числа (КЧ) атомов каждого сорта, назвать координационный многогранник (полиэдр) КМ или КП. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.
6. Нарисовать кристаллическую структуру в плане, выделив контуры элементарной ячейки и обозначив высоты (координаты z) атомов в долях ячейки.
7. Дать словесное описание структуры. Описать характер соединения координационных многогранников вокруг атомов. **Если возможно, то описание - в терминах плотнейших упаковок (указать слойность упаковки и характер заполнения в ней тех или иных пустот).**

Пример описания кристаллической структуры



Лекция 4

Кристаллический мир в полиэдрах

Теория плотнейших упаковок, ее использование для описания кристаллических структур