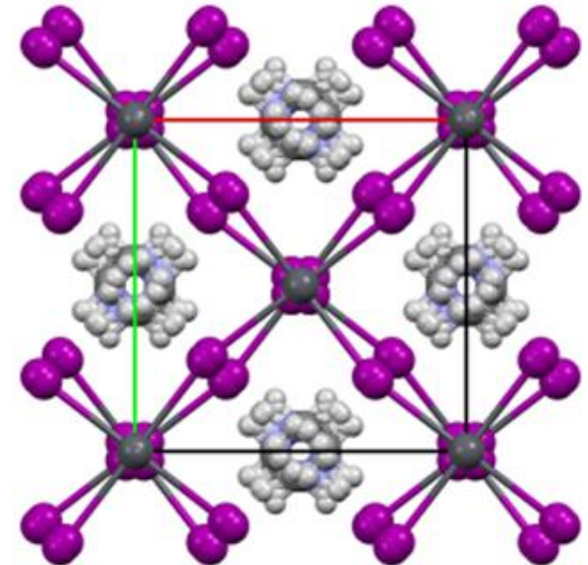
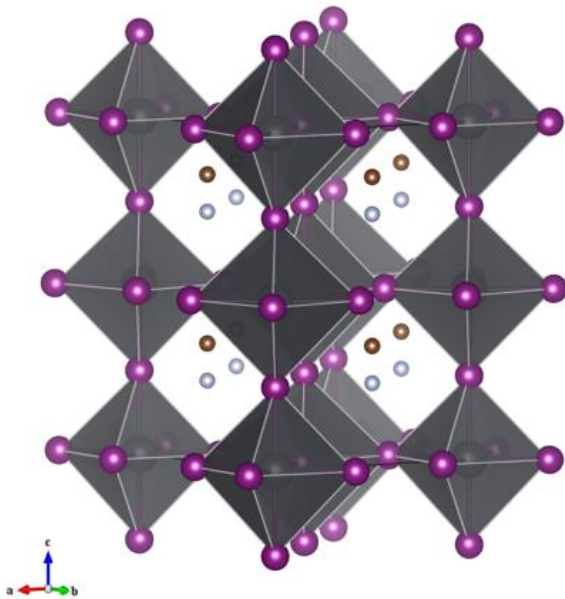


Лекція 7

ОСНОВНІ СТРУКТУРНІ ТИПИ  
ПРОСТИХ РЕЧОВИН

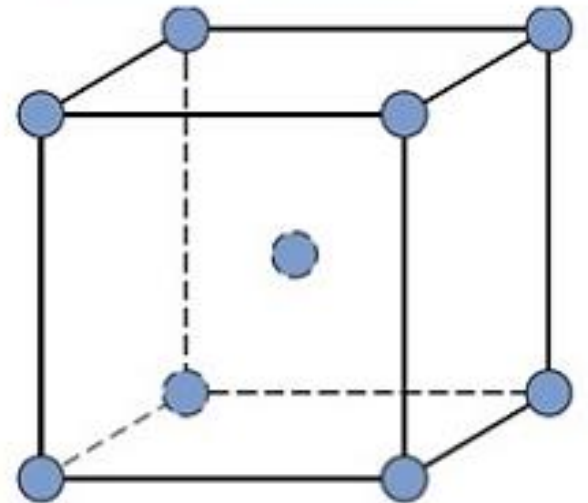
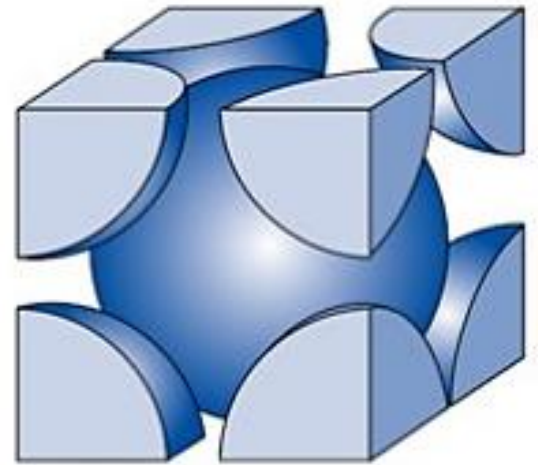
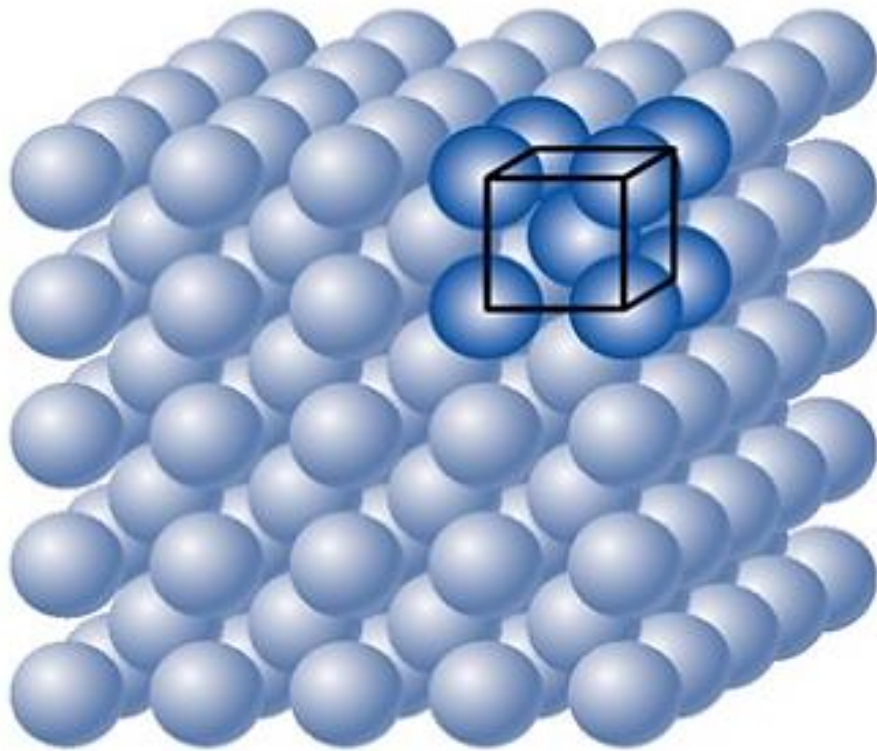


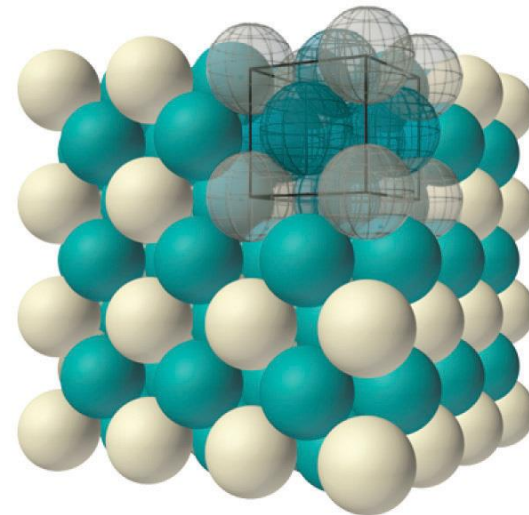
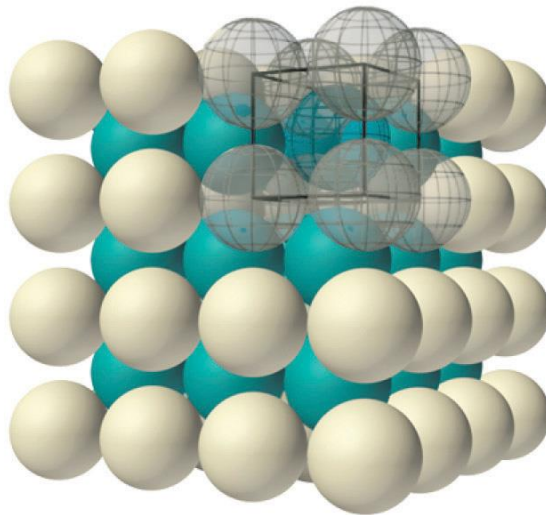
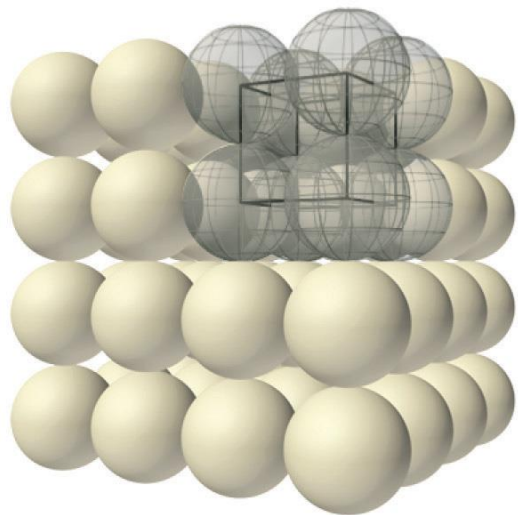
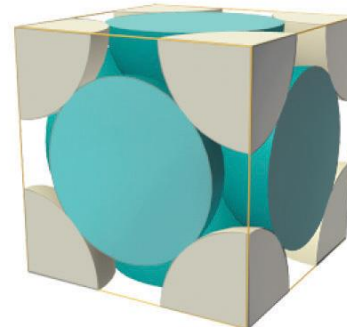
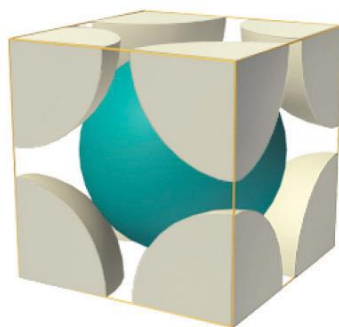
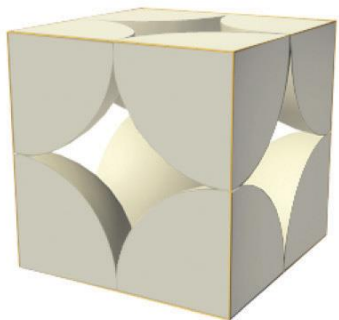
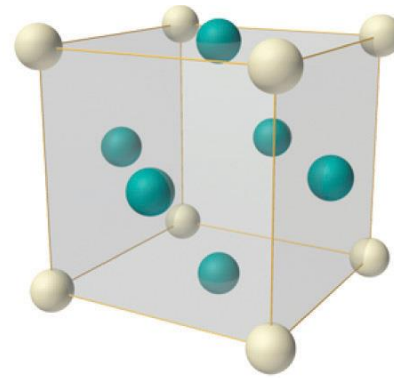
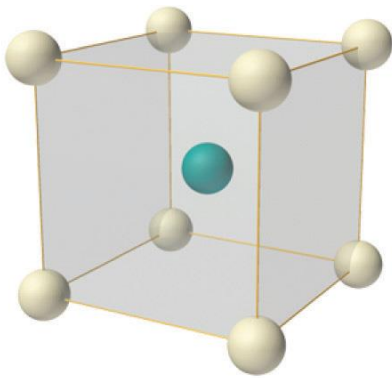
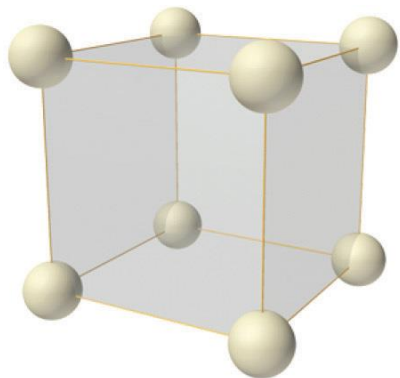
# ОПИС СТРУКТУРНИХ ТИПІВ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ

Велику кількість кристалічних твердих тіл з аналогічною структурою об'єднують в одне сімейство, що дозволяє виявити загальні риси і відмінності цих типів твердих тіл. В *структурні типи* об'єднують кристалічні тіла, що мають однакову просторову структуру і однакове розміщення атомів за кристалохімічними позиціями (орбітами). Найбільш вивчені структурні типи:

- простих речовин — міді ( $\text{Cu}$ ), магнію ( $\text{Mg}$ ), вольфраму ( $\text{W}$ ), алмазу;
- бінарних сполук із стехіометрією  $\text{AB}$  — натрій хлориду ( $\text{NaCl}$ ), сфалериту ( $\text{ZnS}$ ), вюртциту ( $\text{ZnS}$ ), цезій хлориду ( $\text{CsCl}$ ), нікол арсеніду ( $\text{NiAs}$ ), флюориту ( $\text{CaF}_2$ ) і ін.;
- потрійних сполук — перовськіту ( $\text{CaTiO}_3$ ), шпінелей — ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  та інших).

The smallest structural unit of a crystal that has all its symmetry and by repetition in three dimensions makes up its full lattice.



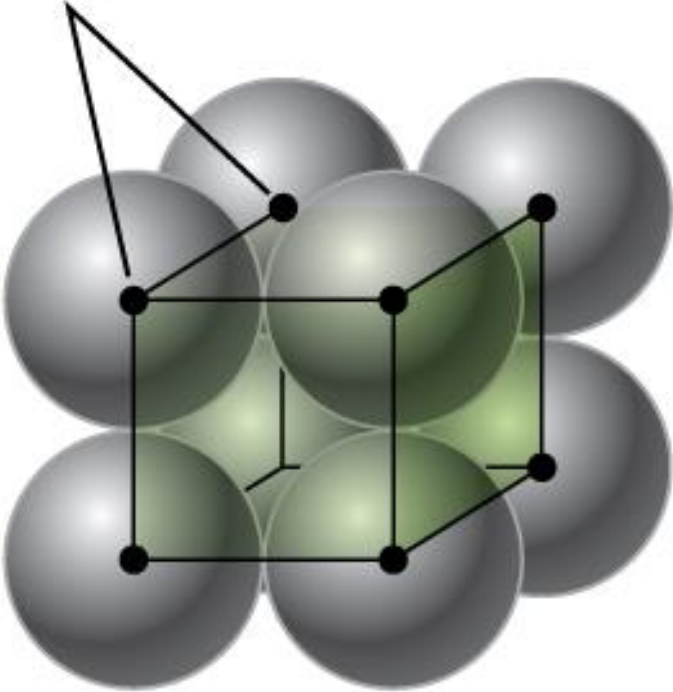


**(a) Simple cubic**

**(b) Body-centered cubic**

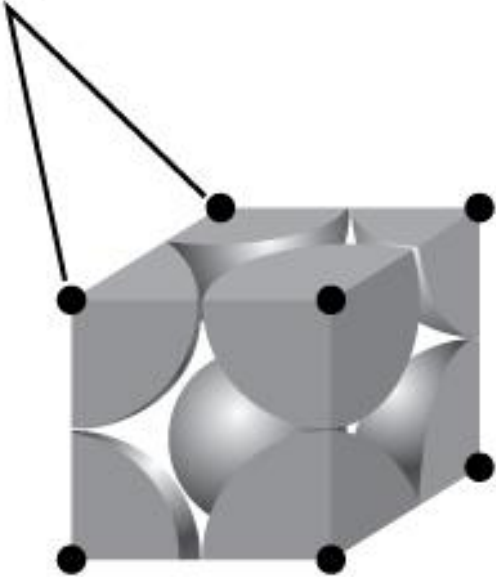
**(c) Face-centered cubic**

Lattice points



Simple cubic lattice cell

Lattice points



8 corners

# "Стандартний план" опису кристалічної структури

## 1. Проекція комірки

На ній зображають координати атомів елементарної комірки. Один атом приймають за початок координат (000) і визначають координати інших атомів.

Наприклад, для кубічної сингонії:

| Номер атома      | 1   | 2   | 3   | 4   | 5                         | 6                         | 7              |
|------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------------|---------------------------|----------------|
| Координати атома | 000 | 100 | 110 | 010 | $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ | $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ |

| Номер атома      | 8                        | 9              | 10  | 11  | 12  | 13  | 14                       |
|------------------|--------------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|--------------------------|
| Координати атома | $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ | $0\frac{1}{2}$ | 001 | 101 | 111 | 011 | $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ |

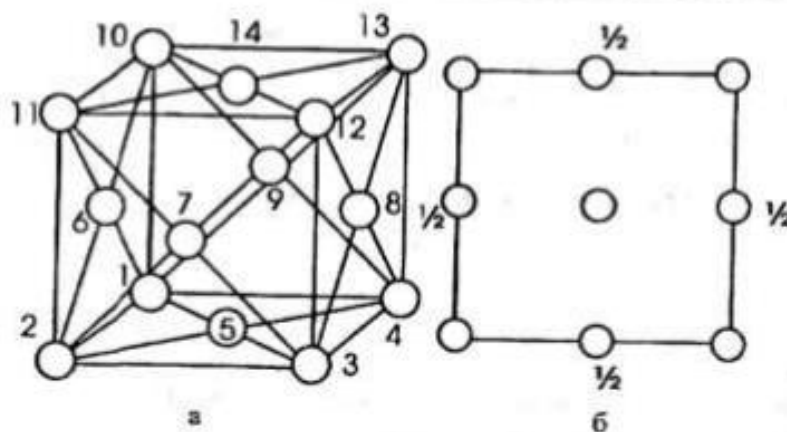
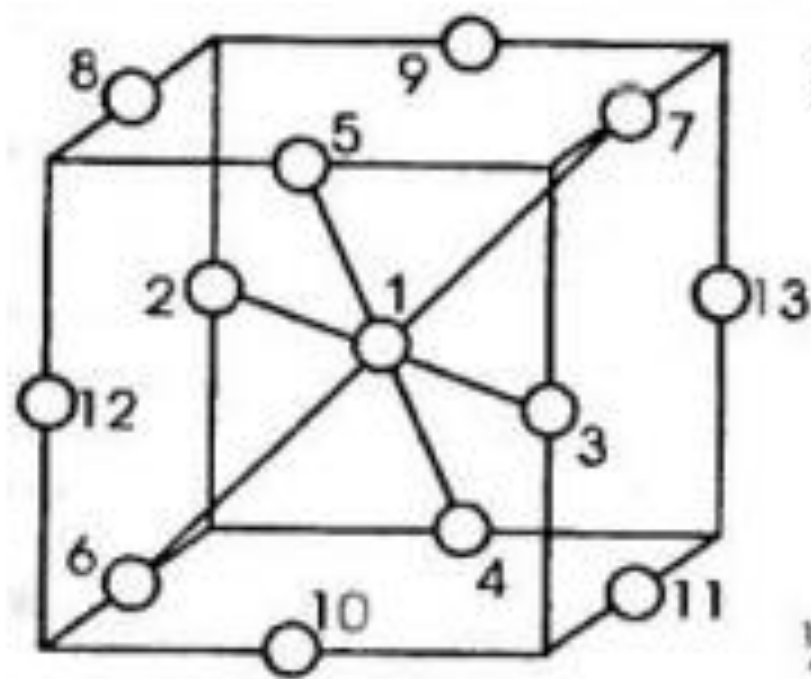
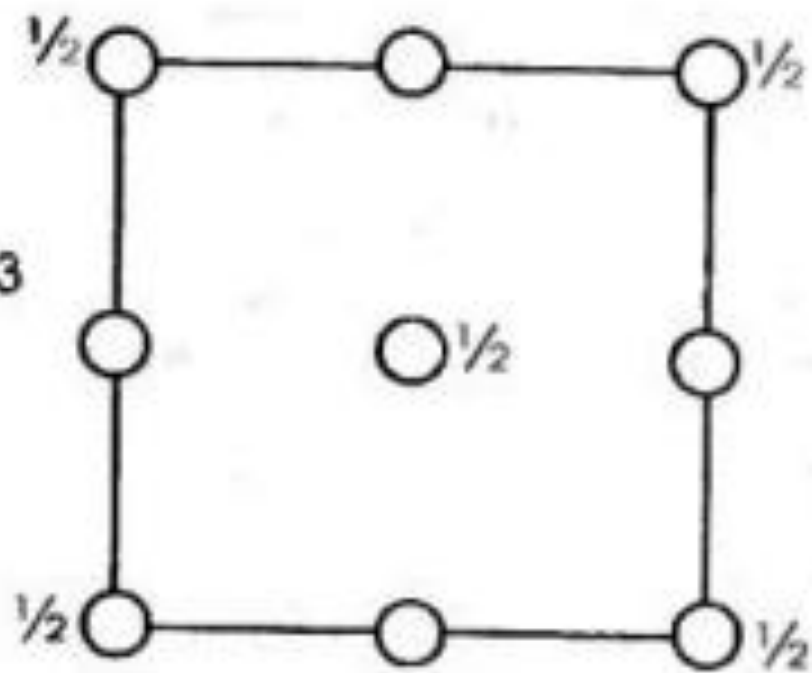


Рис. 15. Зображення проекції елементарної комірки: а – атомна структура; б – її проекції на XOY).



a



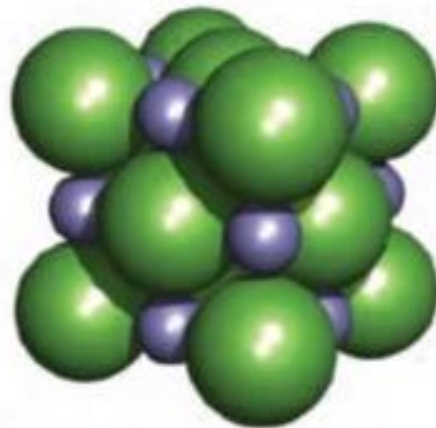
b

## 2. Число формульних одиниць

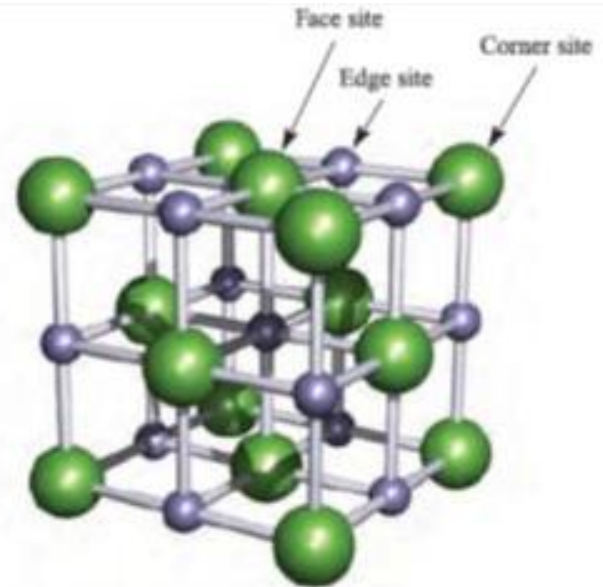
**Число формульних одиниць (Z)** – кількість молекулярних фрагментів, які входять у елементарну комірку (наприклад, NaCl).

Для визначення числа формульних одиниць необхідно порахувати, скільки атомів Na і Cl міститься в елементарній комірці.





(a)



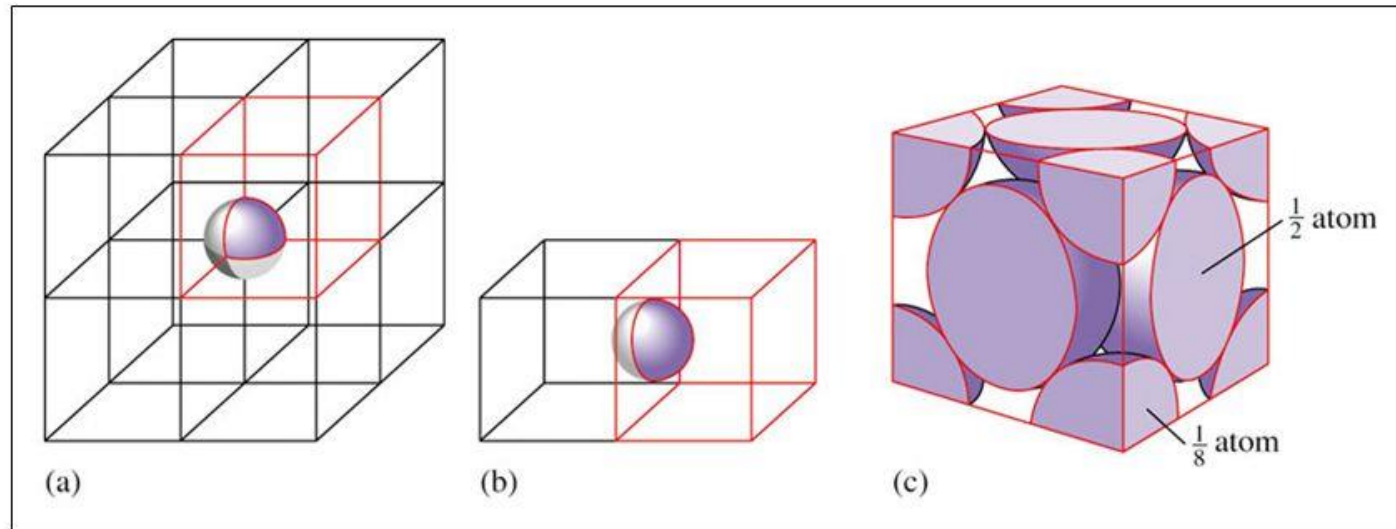
(b)

| Site    | Number of Na <sup>+</sup>     | Number of Cl <sup>-</sup>    |
|---------|-------------------------------|------------------------------|
| Central | 1                             | 0                            |
| Face    | 0                             | $(6 \times \frac{1}{2}) = 3$ |
| Edge    | $(12 \times \frac{1}{4}) = 3$ | 0                            |
| Corner  | 0                             | $(8 \times \frac{1}{8}) = 1$ |
| TOTAL   | 4                             | 4                            |

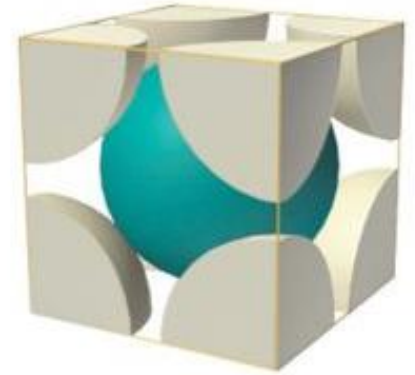
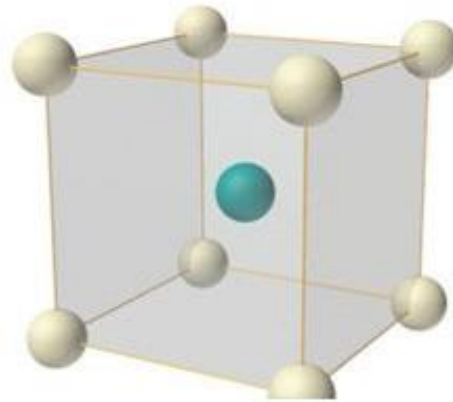
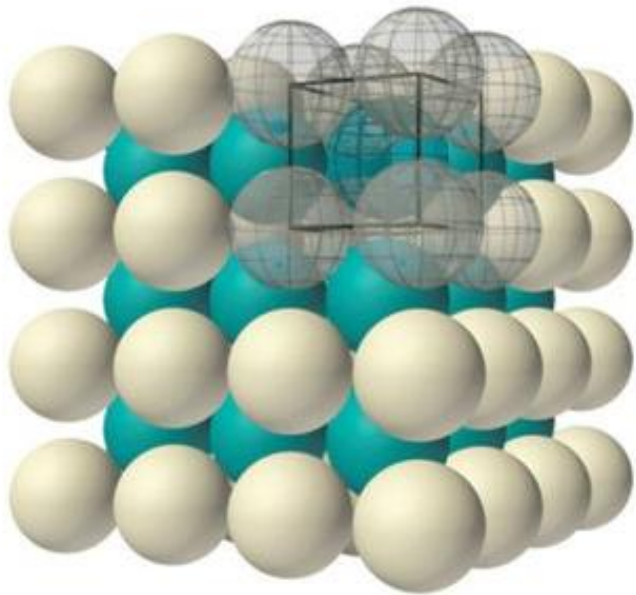
The ratio of Na<sup>+</sup> : Cl<sup>-</sup> ions is  $4:4 = 1:1$

This ratio is consistent with the formula NaCl.

# The net number of spheres in a face-centered cubic unit cell.



| Type of Unit Cell  | Number of atoms at corners | Number of atoms on faces   | Number of atoms in center | Total |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------|
| Simple Cubic       | $8 \times \frac{1}{8} = 1$ | 0                          | 0                         | 1     |
| Body Centred Cubic | $8 \times \frac{1}{8} = 1$ | 0                          | 1                         | 2     |
| Face Centred Cubic | $8 \times \frac{1}{8} = 1$ | $6 \times \frac{1}{2} = 3$ | 0                         | 4     |
| End Centred Cubic  | $8 \times \frac{1}{8} = 1$ | $2 \times \frac{1}{2} = 1$ | 0                         | 2     |



$$n = (1/8 \times 8) + 1 = 2$$

$\frac{1}{8}$  atom at  
8 corners



Primitive cubic

$\frac{1}{8}$  atom at  
8 corners



1 atom  
at center

Body-centered  
cubic

$\frac{1}{2}$  atom at  
6 faces

$\frac{1}{8}$  atom at  
8 corners



Face-centered  
cubic

How many ions are in each unit cell of KBr.



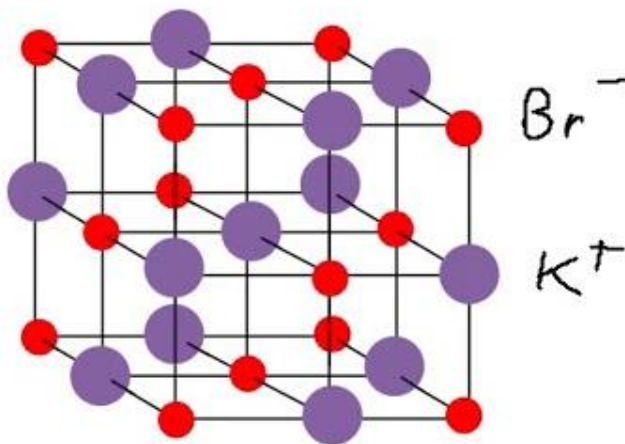
1 center

12 edge



6 sides

8 corners



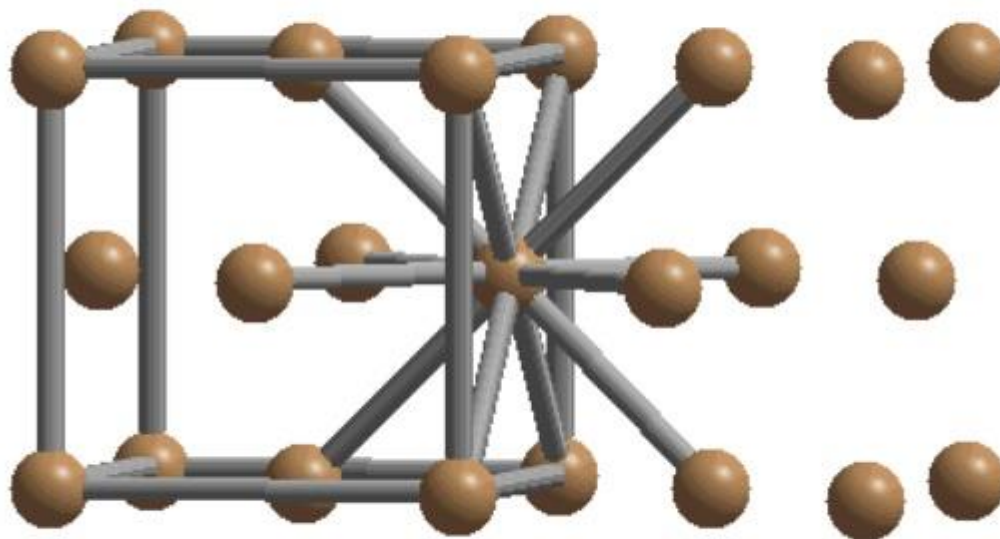
$$\begin{array}{l} 1 \\ 12 \times \frac{1}{4} = 3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 12 \times \frac{1}{4} = 3 \end{array}} \right\} 4$$

$$\begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array}} \right\} 4$$

$$4 + 4 = 8$$

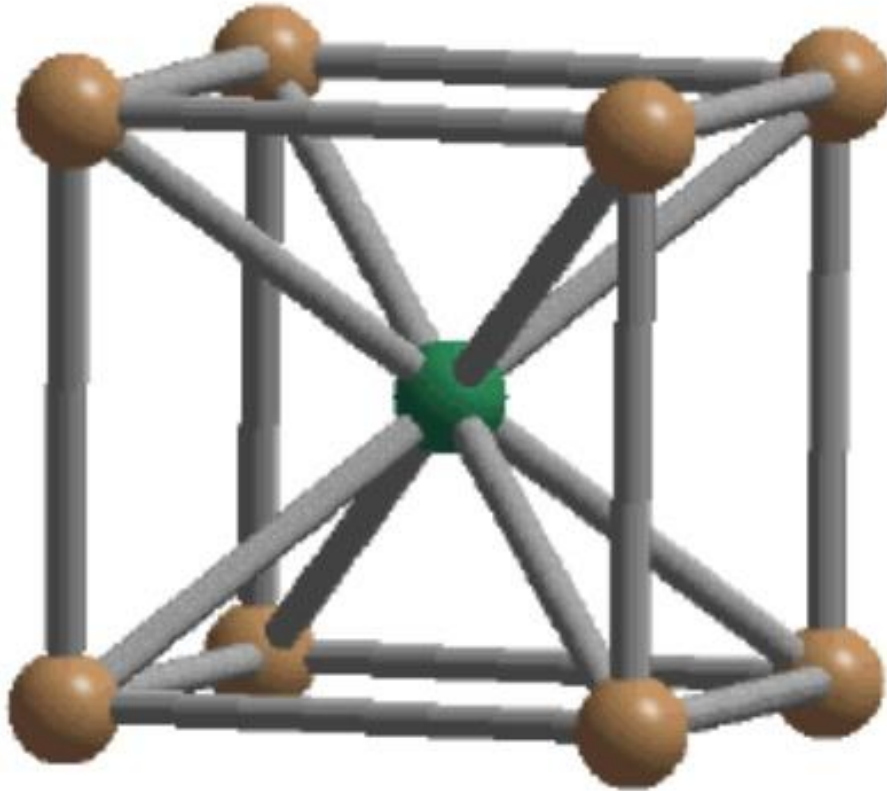
### 3. Координаційне число і координаційний багатогранник (для кожного сорту атомів)

FCC-coordination number

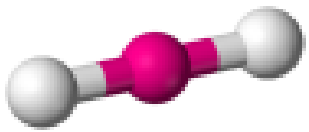
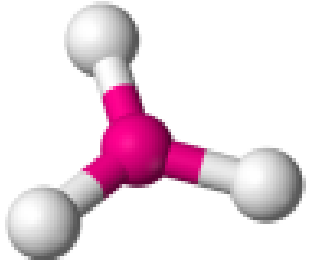
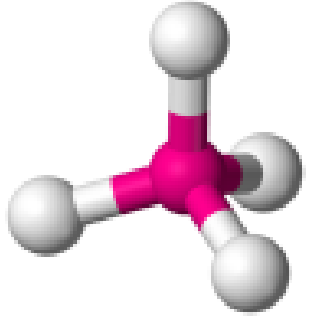
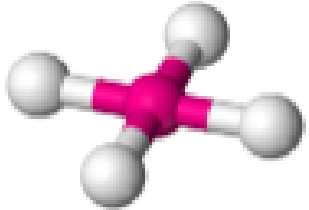


$$4+4+4=12$$

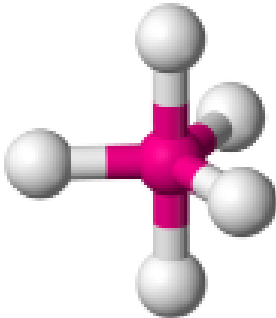
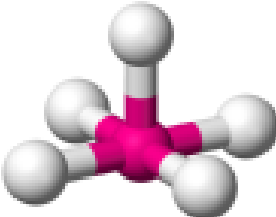
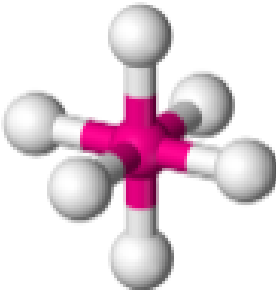
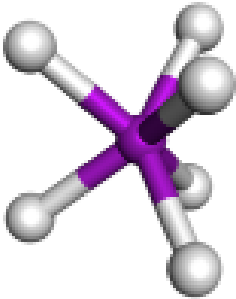
# BCC-coordination number



8

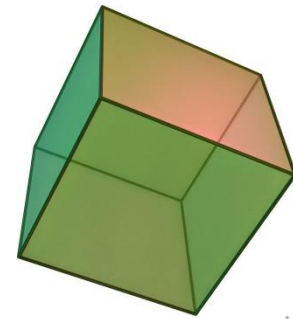
| Coordination number | Geometry        |  |
|---------------------|-----------------|--|
| 2                   | linear          |  A central pink sphere is bonded to two white spheres in a straight line, representing linear geometry.                     |
| 3                   | trigonal planar |  A central pink sphere is bonded to three white spheres in a flat triangle, representing trigonal planar geometry.          |
| 4                   | tetrahedral     |  A central pink sphere is bonded to four white spheres in a tetrahedral arrangement, representing tetrahedral geometry.    |
| 4                   | square planar   |  A central pink sphere is bonded to four white spheres in a flat square arrangement, representing square planar geometry. |



|   |                      |   |
|---|----------------------|---|
| 5 | trigonal bipyramidal |     |
| 5 | square pyramidal     |    |
| 6 | octahedral           |    |
| 6 | trigonal prismatic   |  |

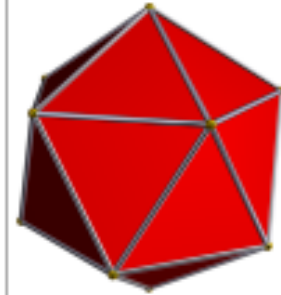
8

cube



12

icosahedron



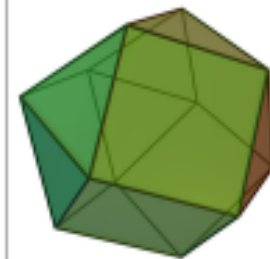
12

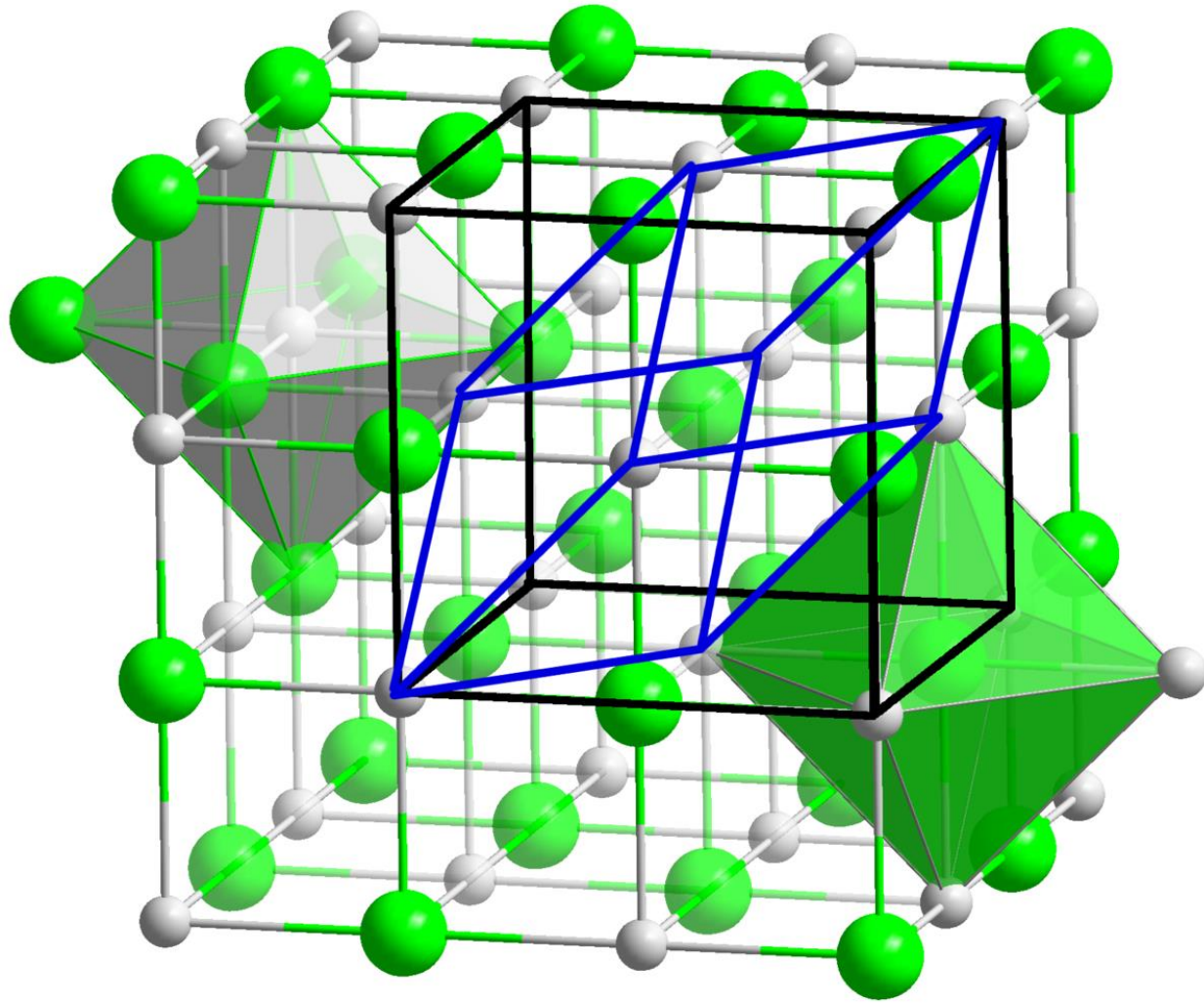
cuboctahedron



12

anticuboctahedron (triangular orthobicupola)





**NaCl**

# 4. Характер структури і тип зв'язків

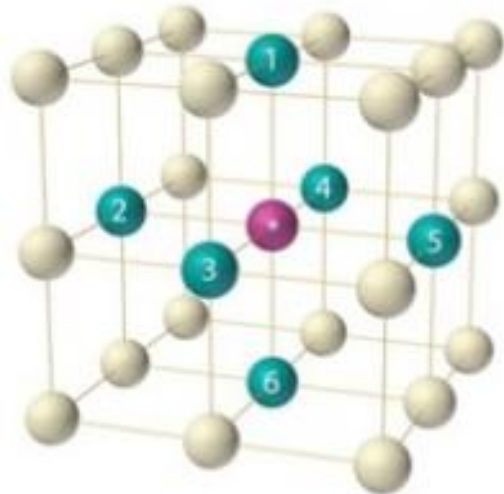
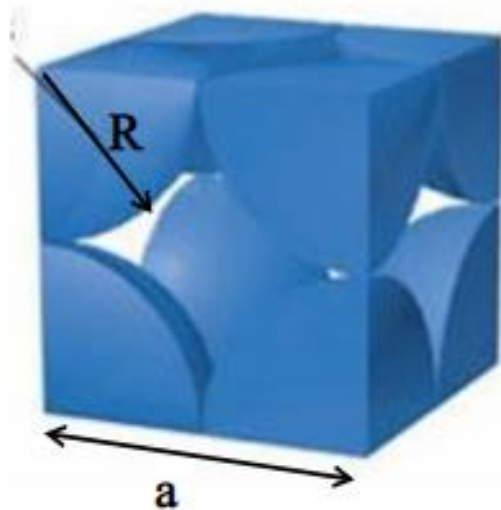
## Тип структури:

- **гомодесмічна структура** (один тип зв'язку)
- **гетеродесмічна структура** (кристалічна структура, яка має структурні фрагменти, де атоми з'єднані міцними хімічними зв'язками (найчастіше ковалентними), а атоми, що належать до різних фрагментів — слабкими зв'язками. Фрагменти можуть бути атомами, молекулами або йонами (це майже всі органічні сполуки, галогени,  $O_2$ ,  $S_8$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ), ланцюгові (наприклад, спіральна модифікація селену), шарові (напр., графіт, BN та ін.), каркасні (напр., кристали  $CaTiO_3$ ).

## Зв'язки :

- ✓ ковалентні,
- ✓ іонні,
- ✓ металічні,
- ✓ Ван-дерВаальсові (молекулярні).

## Simple Cubic Cell:



Number of atoms ( $n$ ) =  $1/8 \times 8 = 1$

Effective length of unit cell ( $a$ ) =  $2R$

Co-ordination Number (CN) =  $6$

Volume of unit cell ( $V_c$ ) =

$$a^3 = (2R)^3 = 8R^3$$

Volume of all atoms in the unit cell ( $V_s$ )

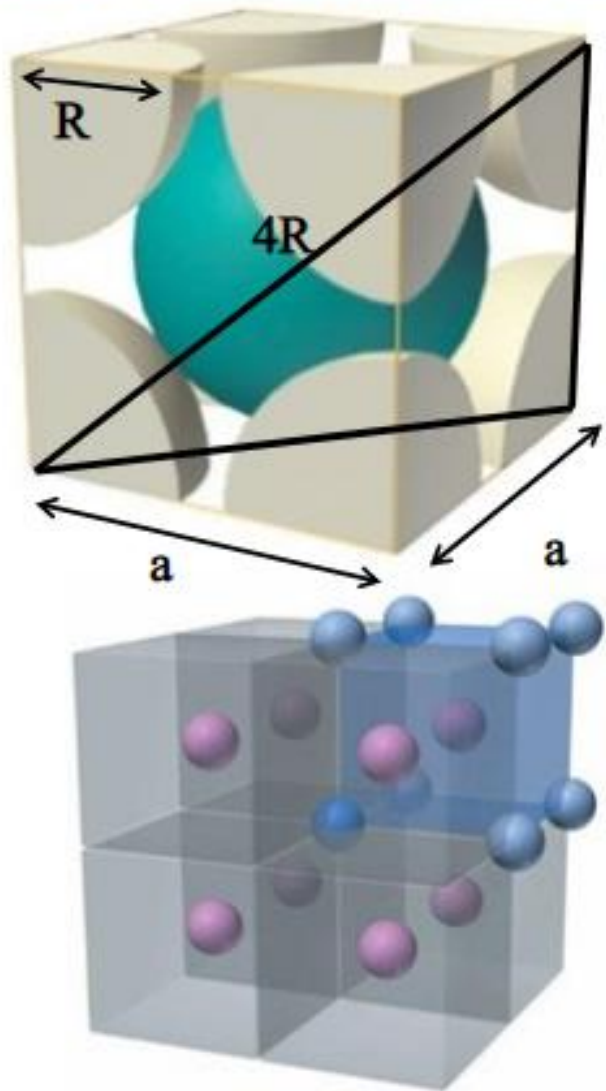
$$= n \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Atomic Packing Factor (Efficiency) of the

$$\text{cell } (\eta) = V_s/V_c = 52.4\%$$

$$\text{Void} = 100 - \eta = 47.6\%$$

## Body Centered Cubic Cell:



Number of atoms ( $n$ ) =  $(1/8 \times 8) + 1 = 2$

Effective length of unit cell ( $a$ ) =  $4R/3^{1/2}$

Co-ordination Number (CN) = 8

Volume of unit cell ( $V_c$ ) =  $a^3 = (4R/3^{1/2})^3$

Volume of all atoms in the unit cell ( $V_s$ )

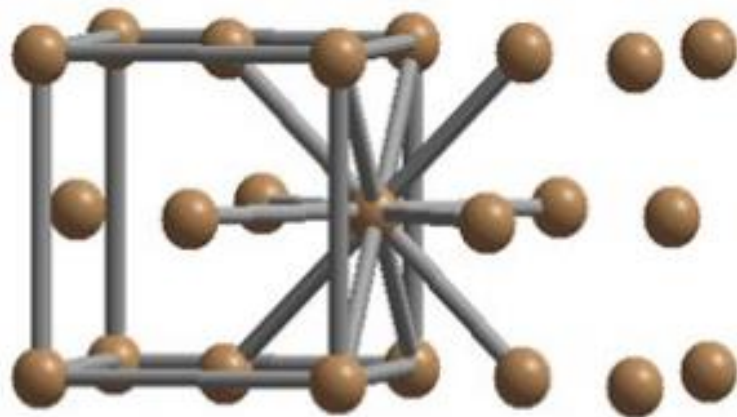
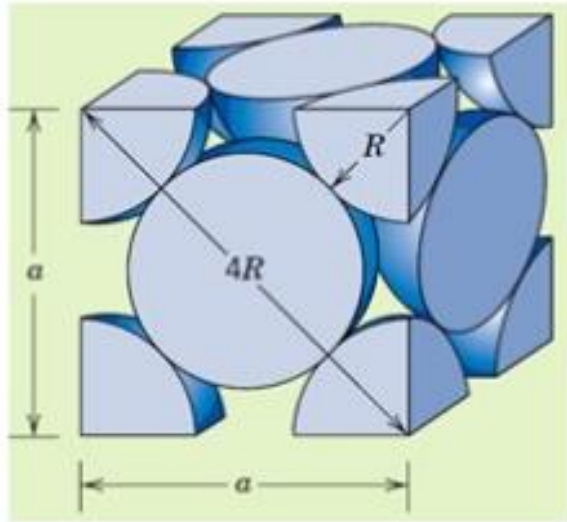
$$= n \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{8}{3} \pi R^3$$

Atomic Packing Factor (Efficiency) of the

$$\text{cell } (\eta) = \frac{V_s}{V_c} = 68 \%$$

$$\text{Void} = 100 - \eta = 32 \%$$

➤ **Face Centered Cubic Cell:**



Number of atoms ( $n$ ) =

$$(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4$$

Effective length of unit cell ( $a$ ) =  $4R/2^{1/2}$

Co-ordination Number (CN) = 12

Volume of unit cell ( $V_c$ ) =  $a^3 = (4R/2^{1/2})^3$

Volume of all atoms in the unit cell ( $V_s$ )

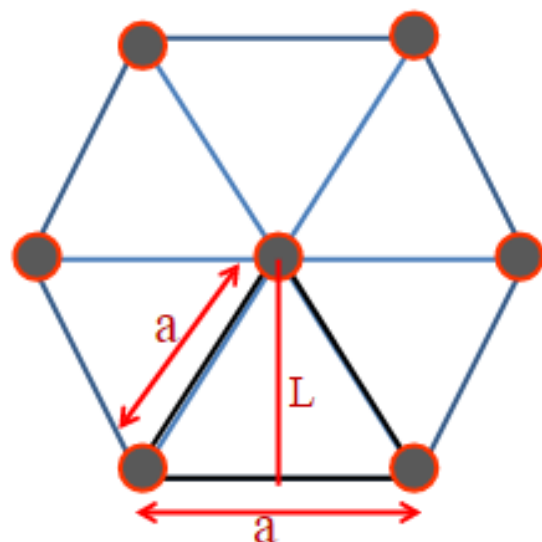
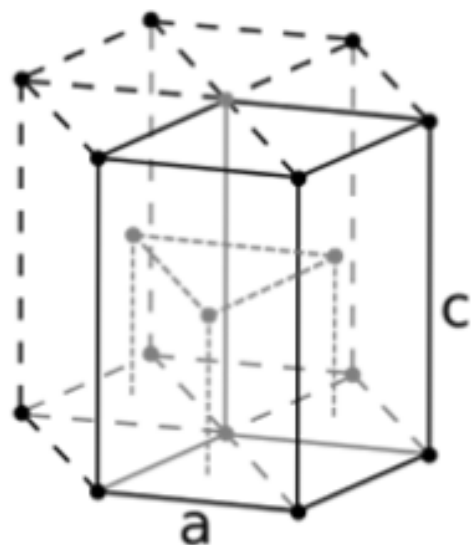
$$= n \times 4/3 \pi R^3 = 16/3 \pi R^3$$

Atomic Packing Factor (Efficiency) of the

$$\text{cell } (\eta) = V_s/V_c = 74 \%$$

$$\text{Void} = 100 - \eta = 26 \%$$

➤ Hexagonal Closed Packed Cell:



Number of atoms ( $n$ ) =

$$(1/6 \times 12) + (1/2 \times 2) + 3 = 6$$

Effective length of unit cell ( $a$ ) =  $2R$

Co-ordination Number (CN) = 12

Volume of unit cell ( $V_c$ ) =  $4.2426 (2R)^3$

Volume of all atoms in the unit cell ( $V_s$ ) =

$$= n \times 4/3 \pi R^3 = 6 \times 4/3 \pi R^3$$

Atomic Packing Factor (Efficiency) of the

cell ( $\eta$ ) =  $V_s/V_c = 74\%$

Void =  $100 - \eta = 26\%$



# Three-Dimensional Cubic Lattices

## Simple cubic

$a a a$

$1/8 \times 8 = 1$  particle

coordination number = 6

## Body-centered cubic

$a b a b$

$(1/8 \times 8) + 1 = 2$  particles

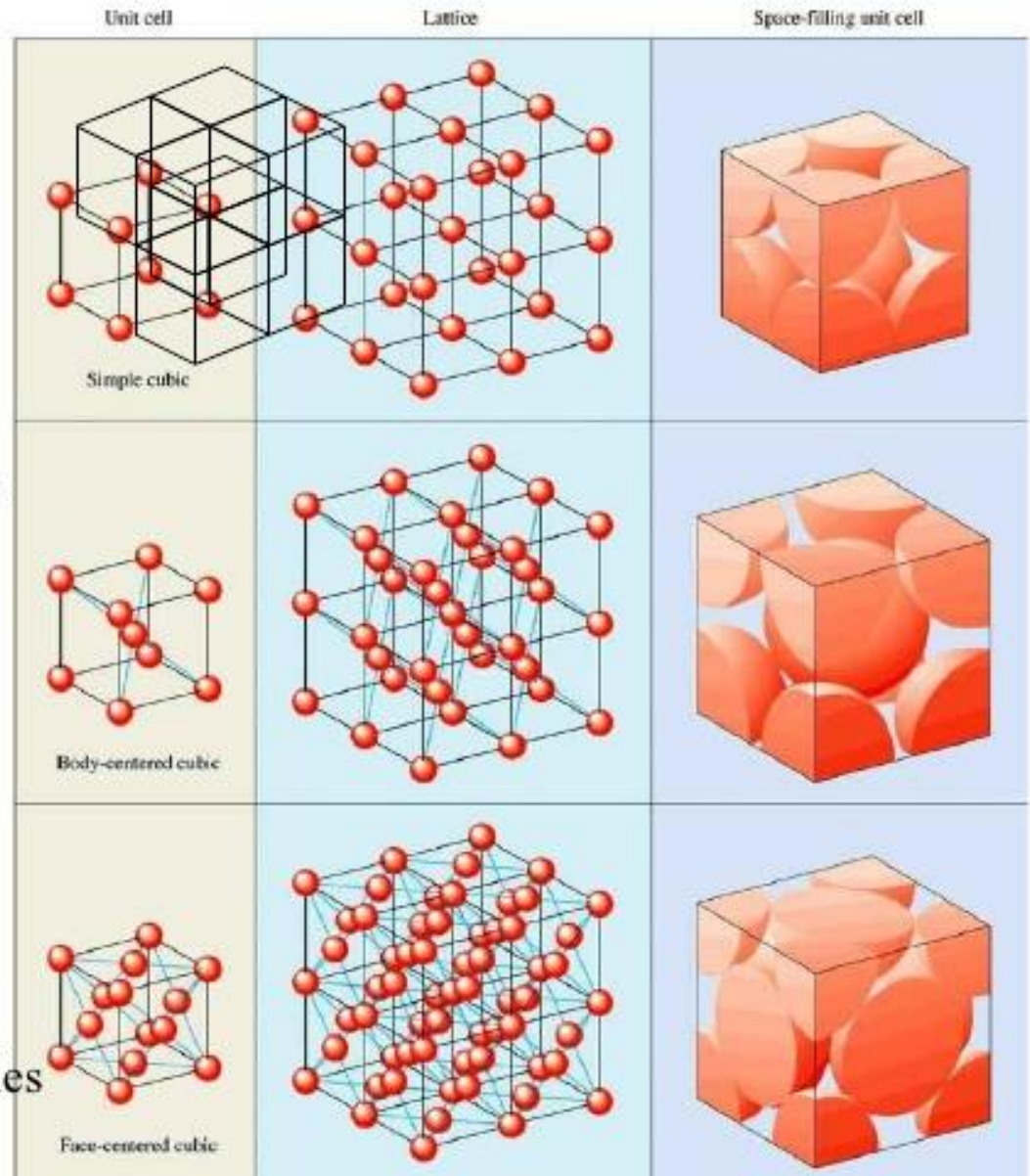
coordination number = 8

## Face-centered cubic cubic closest pack

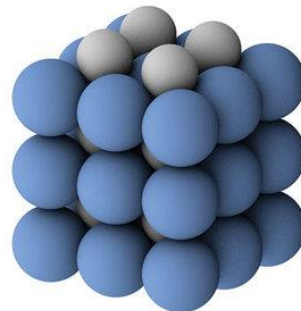
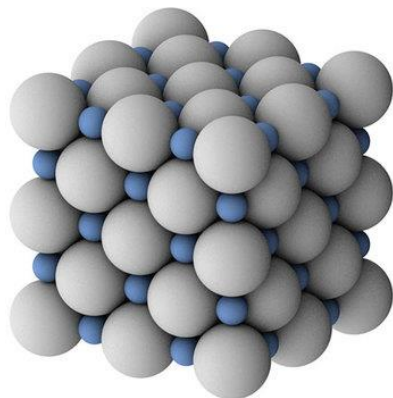
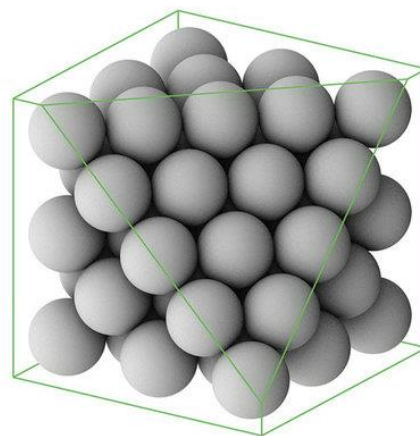
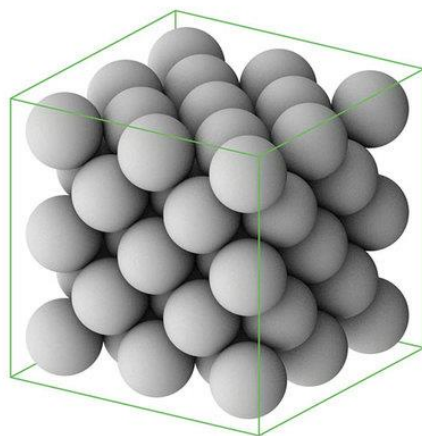
$a b c a b c$

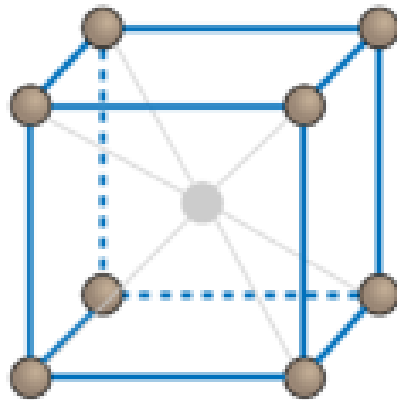
$(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4$  particles

coordination number = 12



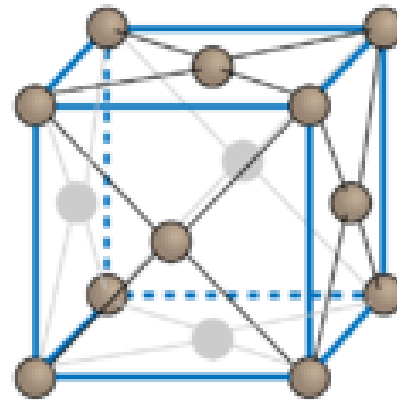
# СТРУКТУРНІ ТИПИ ПРОСТИХ РЕЧОВИН





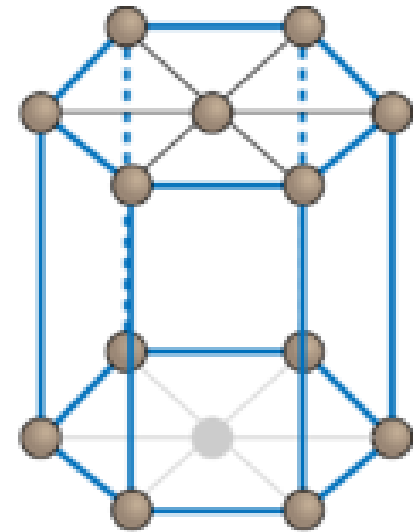
**Cubic body centered (bcc)**

*Fe, V, Nb, Cr*



**Cubic face centered (fcc)**

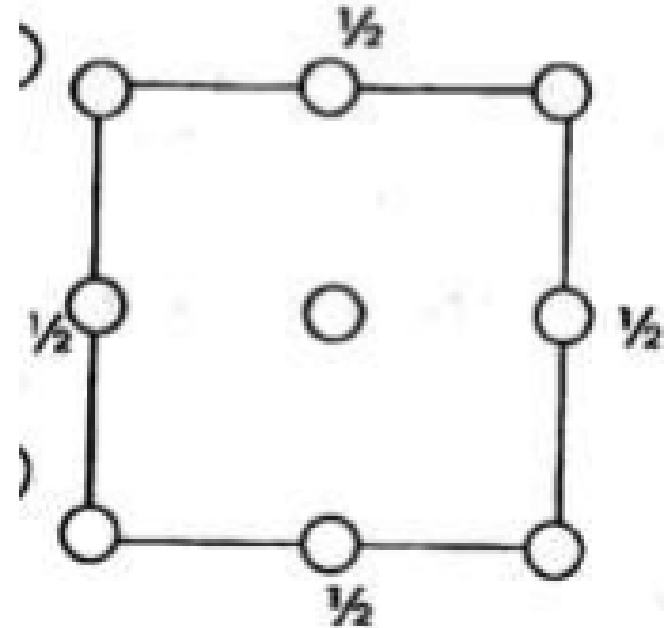
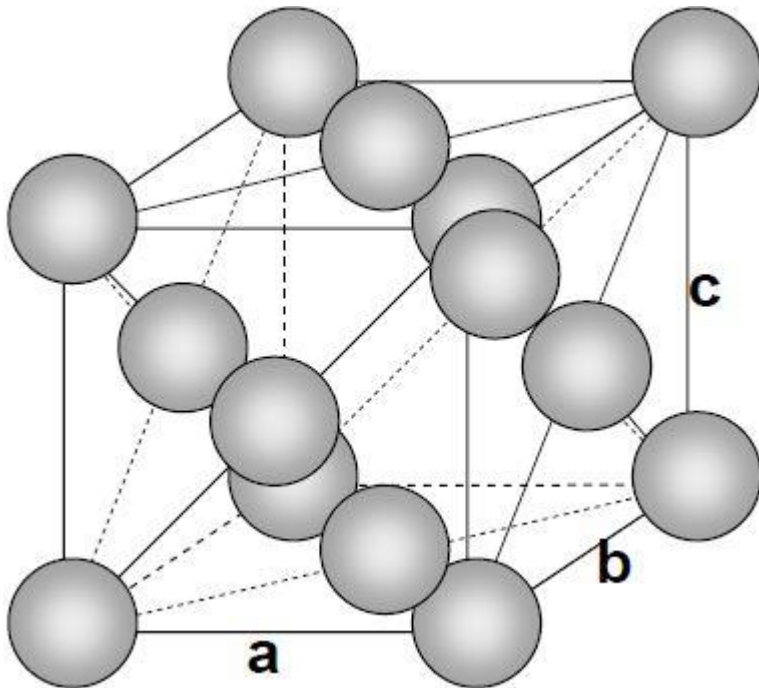
*Al, Ni, Ag, Cu, Au*



**Hexagonal**

*Ti, Zn, Mg, Cd*

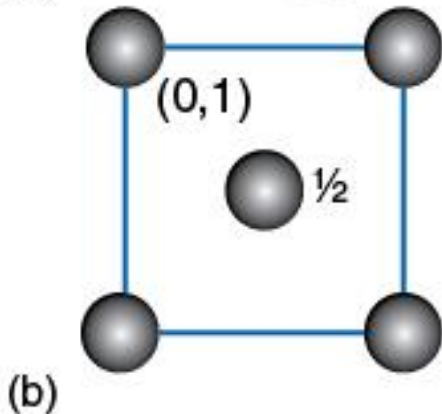
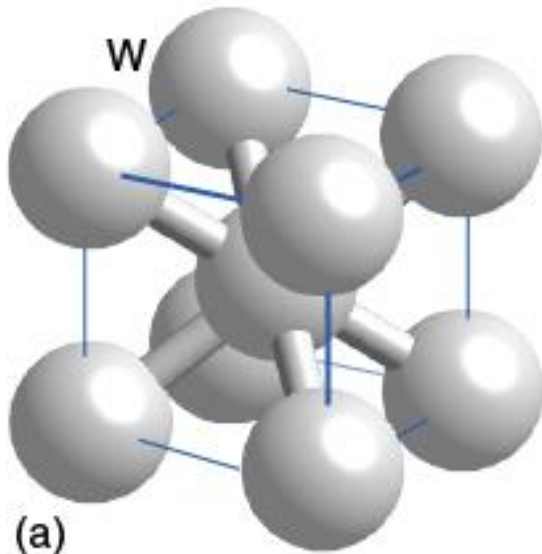
# Структурний тип Cu



1. Проекція зображена на рис. 15.
2. Елементарна комірка ГЦК. Куб з атомами у вершинах і в центрах граней.
3. На комірку припадає 4 атоми.  $Z=4$
4. К.ч. = 12, координаційний багатогранник – кубооктаедр.
5. Гомодесмічна (всі зв'язки – металічні).

# Структурний тип $\alpha$ -Fe

1. Опис структури: Куб з атомами в вершинах і в центрі об'єму.



2. Тип решітки – кубічна ОЦК (є осі 3 порядку)

3.  $Z=2$  Fe

4. К.ч.=8, куб.

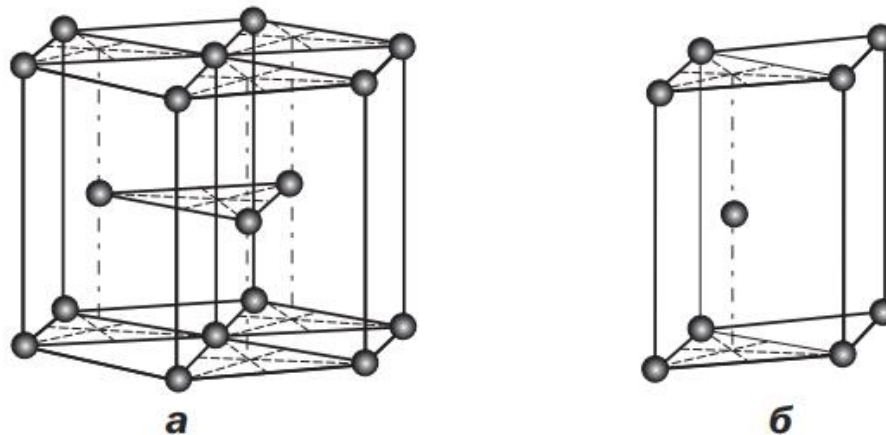
5. Гомодесмічна (всі зв'язки металічні).

# Структурний тип Mg

**Структура магнію Mg.** Елементарна комірка магнію — це гексагональна примітивна комірка **P**. Гексагональна призма (Рис. 4.7, а) складається з трьох елементарних ромбічних призм (Рис. 4.7, б). У центрі однієї розташований атом магнію, в іншій такого атома немає. Вказані призми чергуються поміж собою.

Атомів магнію, що знаходяться зверху і в основі призми, 12. Кожен з них на  $1/2$  належить комірці, розташованій зверху, і на  $1/2$  — комірці, розташованій знизу даної гексагональної призми.

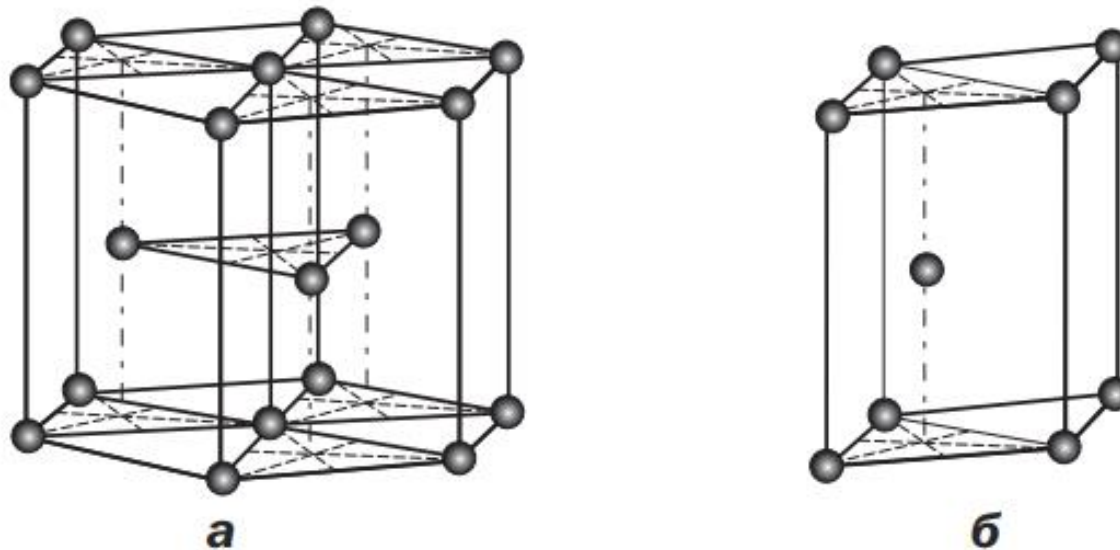
Гексагональна призма має бічне оточення з аналогічних призм. Кожен атом належить їй тільки на  $1/3$  частину, а на  $2/3$  — сусіднім гексагональним призмам. Безпосередньо в даній призмі атом верхньої або нижньої основи належить тільки на  $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$  частину,



**Рис. 4.7** Структура магнію: а — гексагональна призма з трьох елементарних комірок; б — елементарна ромбічна призма

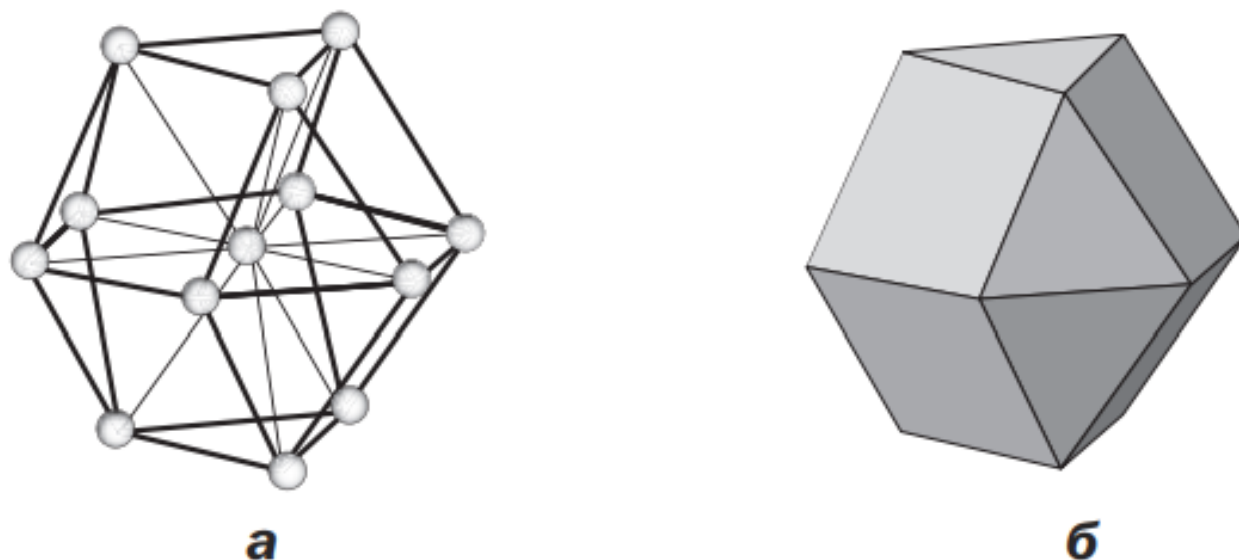
# Структурний тип Mg

тобто 12 атомів у верхній і нижній основі вносять в елементарну комірку  $1/6 \cdot 12 = 2$  атоми. У центрі верхньої і нижньої основи призми розташовано два атоми, кожен з яких належить гексагональній комірці на  $1/2$  частину і вносить в гексагональну комірку  $1/2 \cdot 2 = 1$  атом. Три атоми усередині комірки належать їй повністю. Таким чином, в гексагональну комірку магнію входять  $2 + 1 + 3 = 6$  атомів.



**Рис. 4.7** Структура магнію: *a* — гексагональна призма з трьох елементарних комірок; *б* — елементарна ромбічна призма

На рисунку 4.8 зображено координаційне оточення центрального атома (а) і вид координаційного багатогранника (б) в ґратці магнію.



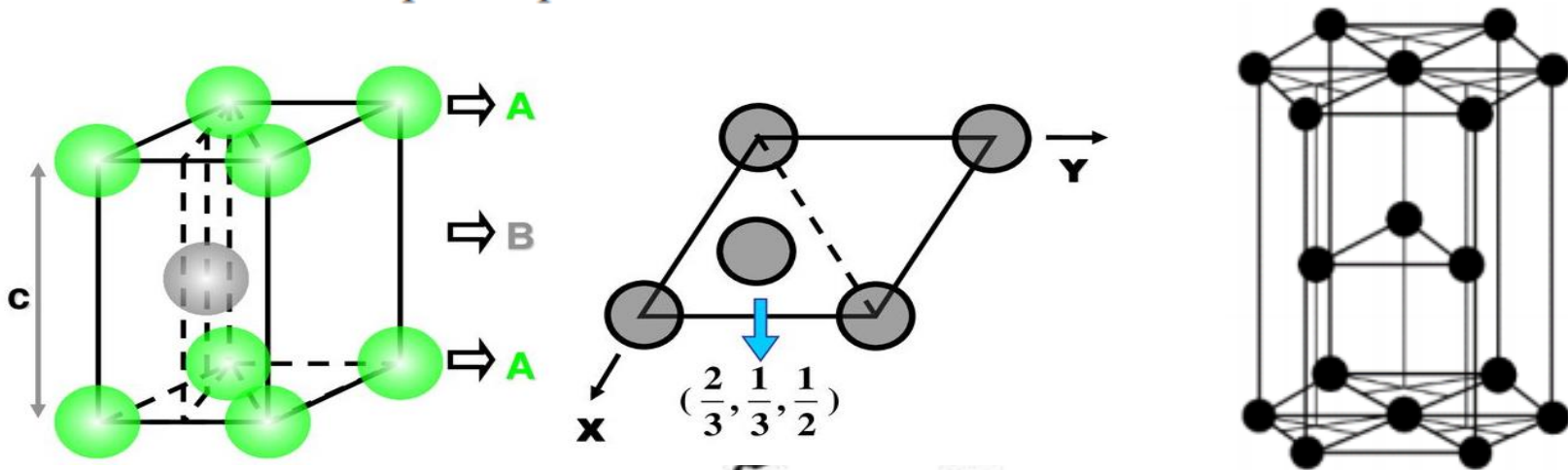
**Рис. 4.8** Визначення координаційного числа в ґратці магнію (а); вид координаційного багатогранника (б)

Центральний атом оточений шістьма атомами в тому ж шарі, трьома в сусідньому шарі зверху та трьома в сусідньому шарі знизу, тобто координаційне число дорівнює 12. Координаційний багатогранник є гексагональним кубооктаедром.



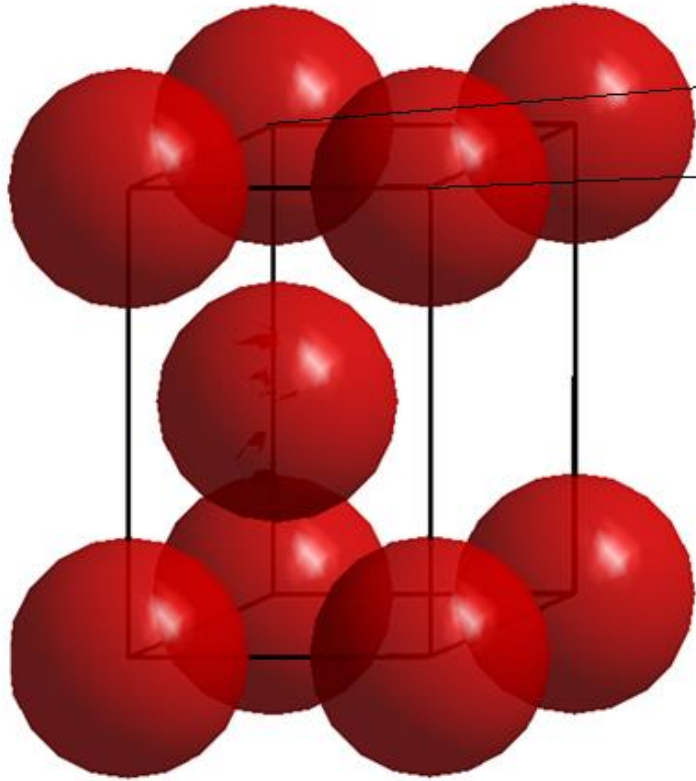
# Структурний тип Mg

1. Атоми у вершинах гексагональної комірки, а також в центрі однієї з двох тригональних призм, на які ділиться гексагональний паралелепіпед площиною, яка проходить через малі об'ємні діагоналі комірки. Проекція:

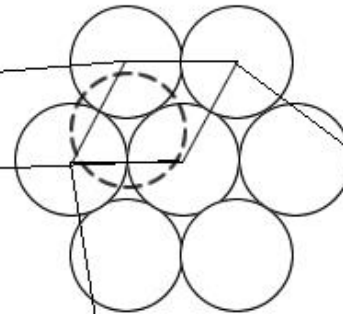


2. Елементарна комірка – гексагональна примітивна.
3.  $Z=2$
4. 12, гексагональний аналог кубооктаедра.
5. Гомодесмічна, металічний.

3D View



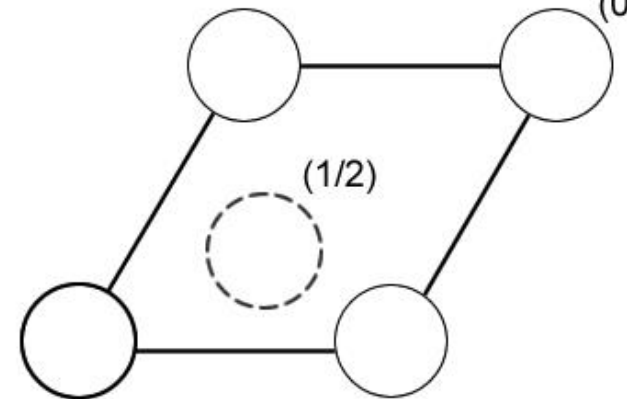
Top View



Hexagonal Close Packing (HCP)

(0,1)

(1/2)



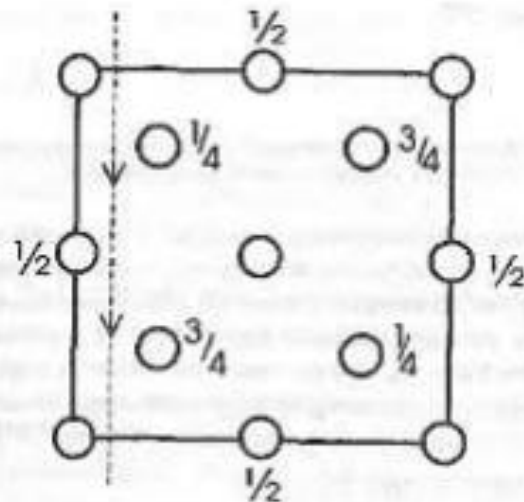
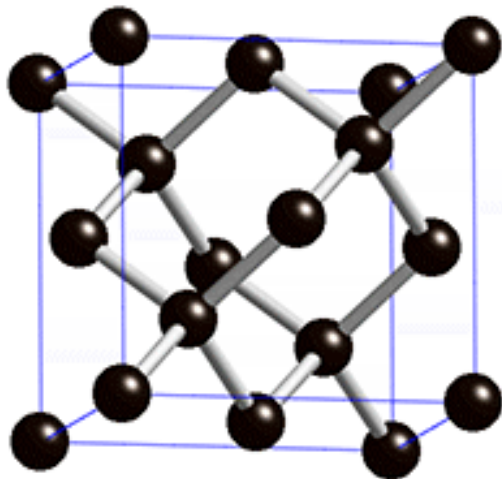
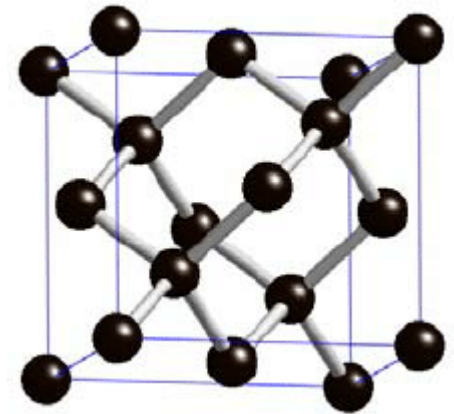
Hexagonal Cell Top Projection

# Структурний тип алмазу

*Структура алмазу.* Тип елементарної комірки — ГЦК (Рис. 4.6, в).

Атоми карбону займають усі вузли гранецентрованої комірки, а також центри 4-х октантів, на які можна розбити куб. Заповнені і незаповнені октанти чергуються в шаховому порядку.

У вершинах кубічної комірки знаходиться 8 атомів, кожен з яких належить їй на  $1/8$  частину, тобто в комірку повністю входить  $1/8 \cdot 8 = 1$  атом. На межі комірки розташовані 6 атомів з приналежністю кожного до комірки на  $1/2$ , тобто всього  $1/2 \cdot 6 = 3$  атоми. У середині комірки — 4 атоми, що належать їй повністю. Таким чином, елементарна комірка алмазу містить  $1 + 3 + 4 = 8$  атомів. Координаційне число атомів карбону рівно 4, а атоми, що його оточують, утворюють координаційний багатогранник — тетраедр.



2. Кубічна, гранецентрована.
3.  $Z=8$
4. К.ч.=4
5. Гомодесмічна, ковалентний.