

3. КРИСТАЛНИ СТРУКТУРИ, ПОЛУЧЕНИ ОТ НАЙ-ПЛЪТНА ОПАКОВКА НА ЕДНАКВИ СФЕРИ

Въведение:

Модел, разглеждащ частиците, като **идеални твърди сфери** (т.е. КР изградени от атоми, молекули или йони със сферична симетрия на електронните си обвивки).

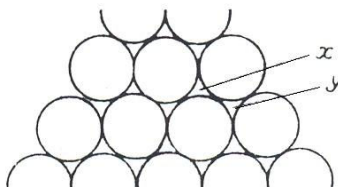
1. Плътна опаковка на еднакви твърди сфери – линейна, двумерна, тримерна КР.

Линейна КР:



Фиг. 1. Най-плътното подреждане на еднакви сфери по една права.

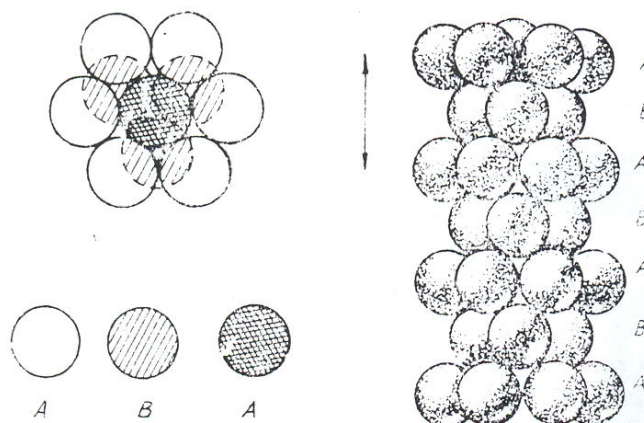
1.2 Двумерна КР:



Фиг. 2. Най-плътното подреждане на еднакви сфери в една равнина.

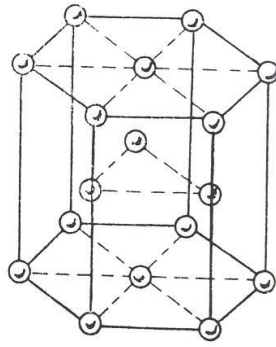
1.3.Тримерна КР:

а) Хексагонална КР (ХКР) с най-плътна опаковка – най-проста тримерна КР:



Фиг. 3. Подреждане на еднакви сфери в хексагонална кристална решетка с най-плътна опаковка.

- АВ АВ АВ слоеве.



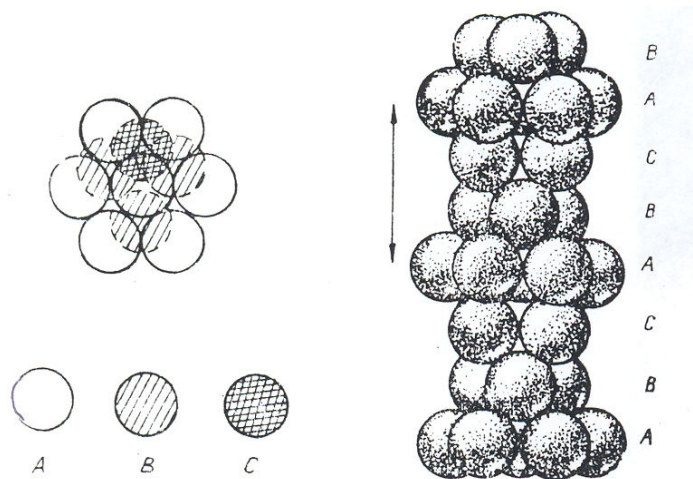
Фиг. 4. Елементарна клетка на хексагонална решетка с най-плътна опаковка.

• **Базис** – група атоми, свързани с даден възел - $[[0\ 0\ 0]]$ и $\left[\left[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\right]\right]$;

• $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.633$

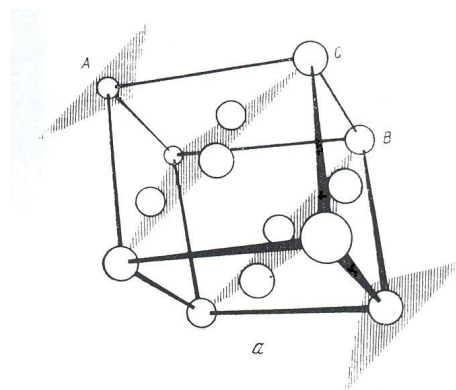
ХКР с плътна опаковка – Be^{II} , Mg^{II} , He^{VIII}

б) Стенноцентрирана кубична КР (КСЦ КР) с най-плътна опаковка



Фиг. 5. Подреждане на еднакви сфери в стенноцентрирана кубична решетка с най-плътна опаковка

• ABC ABC слоеве



Фиг. 6. Елементарна клетка на стенноцентрирана кубична решетка с най-плътна опаковка

• Базис $[[0\ 0\ 0]], \left[\left[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right] \right]$

1.2. Характеристики на кристални структури с най-плътни опаковки

а) Коефициент на запълване или степен на запълване k

Характеризира плътността на опаковката на КР и е равен на отношението на обема на всички атоми, намиращи се в елементарната клетка (ЕК) към обема на елементарната клетка (ЕК).

$$k = \frac{N V_{сф}}{\Omega_0},$$

N – брой атоми в ЕК, $V_{сф} = \frac{4}{3} \pi r^3$ – обем на атома, Ω_0 – обем на ЕК.

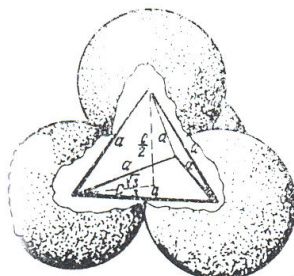
Сферите заемат 74 % от общия обем на КР ($k = 74\%$) при кристални структури с най-плътни опаковки.

б) Координационно число Z – броят на най-близките съседи

$$Z = 12: 6 \text{ (в слоя)} + 3 \text{ (отгоре)} + 3 \text{ (отдолу)}$$

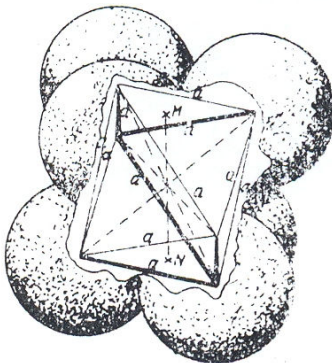
в) Междини – на всяка сфера се падат 2 тетраедрични и 1 октаедрична

- тетраедрична – вътре може да се помести друга сфера с най-голям $r = 0.225 R$



Фиг. 7. Тетраедрични междини в кристална решетка – най-плътна опаковка от еднакви сфери.

- октаедрична – вътре може да се помести друга сфера с най-голям $r = 0.414 R$



Фиг. 8. Октаедрични междини в кристална решетка – най-плътна опаковка от еднакви сфери.

2. Примери за КР с най-плътна опаковка:

Най-плътна опаковка могат да имат КР на атоми, йони или молекули със сферична симетрия на електронните си обвивки. Такива са:

- металните кристали;
- много йонни кристали;
- някои молекулни кристали.

I (H)		Периодична система на химичните елементи										VII		VIII		Пореден номер		Символ									
		II		III		IV		V		VI		1	2	79		Au											
2	Li ЛИТИЙ [He]2s ¹	3	Be БЕРИЛИЙ [He]2s ²	4	B БОР [He]2s ² 2p ¹	5	C ВЪГЛЕРОД [He]2s ² 2p ²	6	N АЗОТ [He]2s ² 2p ³	7	O КИСЛОРОД [He]2s ² 2p ⁴	8	F ФЛУОР [He]2s ² 2p ⁵	9	Ne НЕОН [He]2s ² 2p ⁶	10	196,9665 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹		ЗЛАТО								
3	Na НАТРИЙ [Ne]3s ¹	11	Mg МАГНЕЗИЙ [Ne]3s ²	12	Al АЛУМИНИЙ [Ne]3s ² 3p ¹	13	Si СИЛИЦИЙ [Ne]3s ² 3p ²	14	P ФОСФОР [Ne]3s ² 3p ³	15	S СЯРА [Ne]3s ² 3p ⁴	16	Cl ХЛОР [Ne]3s ² 3p ⁵	17	Ar АРГОН [Ne]3s ² 3p ⁶	18											
4	K КАЛИЙ [Ar]4s ¹	19	Ca КАЛЦИЙ [Ar]4s ²	20	Sc СКАНДИЙ [Ar]3d ¹ 4s ²	21	Ti ТИТАН [Ar]3d ² 4s ²	22	V ВАНАДИЙ [Ar]3d ³ 4s ²	23	Cr ХРОМ [Ar]3d ⁵ 4s ¹	24	Mn МАНГАН [Ar]3d ⁵ 4s ²	25	Fe ЖЕЛЯЗО [Ar]3d ⁶ 4s ²	26	Co КОБАЛТ [Ar]3d ⁷ 4s ²	27	Ni НИКЕЛ [Ar]3d ⁸ 4s ²	28							
5	Rb РУБИДИЙ [Kr]5s ¹	37	Sr СТРОНЦИЙ [Kr]5s ²	38	Y ИТРИЙ [Kr]4d ¹ 5s ²	39	Zr ЦИРКОНИЙ [Kr]4d ² 5s ²	40	Nb НИОБИЙ [Kr]4d ⁴ 5s ¹	41	Mo МОЛИБДЕН [Kr]4d ⁵ 5s ¹	42	Tc ТЕХНЕЦИЙ [Kr]4d ⁵ 5s ²	43	Ru РУТЕНИЙ [Kr]4d ⁶ 5s ¹	44	Rh РОДИЙ [Kr]4d ⁷ 5s ¹	45	Pd ПАЛАДИЙ [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	46							
6	Cs ЦЕЗИЙ [Xe]6s ¹	55	Ba БАРИЙ [Xe]6s ²	56	La* ЛАНАН [Xe]5d ¹ 6s ²	57	Hf ХАФНИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	72	Ta ТАНТАЛ [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	73	W ВОЛФРАМ [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	74	Re РЕНИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	75	Os ОСМИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	76	Ir ИРИДИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	77	Pt ПЛАТИНА [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	78							
7	Fr ФРАНЦИЙ [Rn]7s ¹	87	Ra РАДИЙ [Rn]7s ²	88	Ac** АКТИНИЙ [Rn]6d ¹ 7s ²	89	Ku КУРИОВИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	104	Ns НИЛСБОРИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	105	106	107	108	109													
* Лантаниди																											
58	Ce ЦЕРИЙ [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59	Pr ПРАЗЕДИЙ [Xe]4f ³ 6s ²	60	Nd НЕОДИМ [Xe]4f ⁴ 6s ²	61	Pm ПРОМЕТИЙ [Xe]4f ⁵ 6s ²	62	Sm САМАРИЙ [Xe]4f ⁶ 6s ²	63	Eu ЕВРОПИЙ [Xe]4f ⁷ 6s ²	64	Gd ГАДОЛИНИЙ [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65	Tb ТЕРБИЙ [Xe]4f ⁹ 6s ²	66	Dy ДИСПРОСИЙ [Xe]4f ¹⁰ 6s ²	67	Ho ХОЛМИЙ [Xe]4f ¹¹ 6s ²	68	Er ЕРБИЙ [Xe]4f ¹² 6s ²	69	Tm ТУЛИЙ [Xe]4f ¹³ 6s ²	70	Yb ИТЕРБИЙ [Xe]4f ¹⁴ 6s ²	71	Lu ЛУТЕЦИЙ [Xe]4f ¹⁴ 6s ²
** актиниди																											
90	Th ТОРИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	91	Pa ПРОТАКТИНИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	92	U УРАН [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	93	Np НЕПУТНИЙ [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94	Pu ПУТОНИЙ [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	95	Am АМЕРИЦИЙ [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	96	Cm КУРИОВИЙ [Rn]5f ⁷ 6d ² 7s ²	97	Bk БЕРКЛИЙ [Rn]5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	98	Cf КАЛИФОРНИЙ [Rn]5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	99	Es АЙНЩАЙНИЙ [Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	100	Fm ФЕРМИЙ [Rn]5f ¹² 6d ¹ 7s ²	101	Md МЕНДЕЛЕЕВИЙ [Rn]5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	102	(No) НОБЕЛИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	103	(Lr) ЛУРЕНСИЙ [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²

КСЦ — С — ДИАМАНТ (2 КСЦ) ВЕРИНИ О
ХР — С = ГРАФИТ (СЛОИСТИ) =

2.1. Метали

- КСЦ – I В група – Cu, Ag, Au
- ХКР – II група и III група – Be, Mg, Zn, Cd, Sc, Y

Zn, Cd (атомите им не са сферични) – подобни на ХКР, т.к. $Z = 6$, $\frac{c}{a} = 1.85$

Метални връзки – взаимодействие на положителни йони с отрицателен електронен газ от валентни електрони

Алотропия (при много метали се среща това явление) – наличие на няколко кристални форми.

При високо налягане кристалната структура се изменя.

При много високо налягане всички метали преминават в модификация с най-плътна опаковка.

2.2. Молекулни кристали

- В твърдо състояние КР на благородните газове
- КСЦ КР имат всички благородните газове с изключение на He който е с ХКР

Действат дисперсионни сили – взаимодействие на моментни електрични диполи на частиците

2.3. Йонни кристали – образуват се от твърди сфери с два различни радиуса.

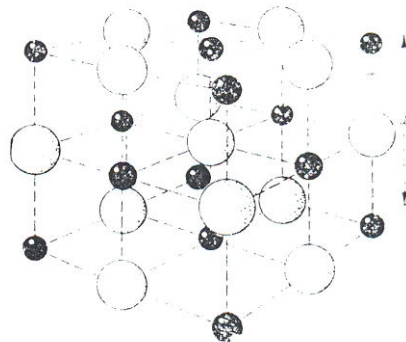
- алкални халкогениди (без Cs)
- сребърни халкогениди (без Ag J)
- алкалоземни окиси
- сулфиди MgS, MnS
- селениди MgSe, MnSe

- NaCl - две КСЦ КР отместени на $\frac{1}{2}$ телесен диагонал, т.е. има симетрия на КСЦ КР с

базис $[[0\ 0\ 0]]$ Na^+ – катион, $\left[\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]\right]$ Cl^- – анион

или

КСЦ КР с най-плътна опаковка на Cl^- йони с по-малки Na^+ йони в октаедричните междини.



Фиг. 8. Елементарна клетка на NaCl.