

### Sett 3:

Oppgave 1 og 2 omfatter mange av eksemplene som er gitt i kompendiet. Krystallstrukturer som er avledet av kulepakkingsmodellen opptrer for metaller (se oppgave 2), for ioniske forbindelser (f.eks. alkali-halogenider og jordalkali-oksider som har NaCl-type struktur) og for atomære og molekylære forbindelser. For disse fasene vil tyngdepunkt for pakkekulen (den største kula) følge repetisjonsmønsteret for en tetteste kulepakking. Den ideelle modellen refererer til like store, ikke kompressible kuler uten vekselvirkninger. I oppgave 3 betraktes en reell krystallstruktur, og ved hjelp av litteraturdata og tabellverk skal strukturen tegnes opp, koordinasjonsforhold identifiseres og bindingsavstander beregnes.

#### Oppgave 1:

Vi skal først se nærmere på kulepakkingsmodellen.

- 1.1. Tegn opp et to-dimensjonalt mønster av tettest mulige pakkede kuler. Identifiser den to-dimensjonale enhetscellen.
- 1.2. Betegn aksene for den to-dimensjonale enhetscellen som  $a$  og  $b$ . Hvilken sammenheng er det mellom lengdene av aksene? Hva er vinklene mellom aksene? Angi koordinater for kulen som representerer posisjonen for samtlige kuler i den to-dimensjonale strukturen. Betegn dette laget av kuler som A.
- 1.3. Plasser et neste lag (betegnet som B) av tilsvarende pakkede kuler over kulene i lag A. To posisjoner for neste lag er mulig dersom man skal få til en tetteste kulepakking. Hva er koordinatene til kulene for de to mulige situasjoner? Betegn disse to mulighetene som henholdsvis B og C.
- 1.4. Betrakt så en ABABAB... tetteste kulepakking. Ta utgangspunkt i den to-dimensjonale enhetscellen du fant under 1.1. og skisser enhetscellen for en tre-dimensjonale strukturen.
- 1.5. Den heksagonale enhetscellen fra 1.4 har aksene  $a = b \neq c$ . Beregn forholdstallet  $c/a$  for en ideell kulepakking. Hvor stor del av enhetscellevolumet er fylt med kuler?
- 1.6. Hvilke typer av hulrom har du for (a) tetteste kubisk kulepakking, ABCABC... (b) tetteste heksagonale kulepakking, ABAB... og (c) en åpen AAA... heksagonal pakking. Hvor mange hull er det av de forskjellige typene pr. Pakkekule?
- 1.7. Hva er årsaken til at  $c/a$  forholdet for reelle forbindelser med AB... kulepakking ofte avviker fra ideell verdi?

## Oppgave 2

De tre vanligste metallstrukturene er romsentrert kubisk struktur (bcc), heksagonal tettete kulepakking (hcp) og kubisk tettete kulepakking (ccp). De rene metallene krystalliserer med slike strukturer. Det gjør også en del legeringer som er blandfaser med vilkårlig fordeling av de ulike typene av atomer på "kule" posisjonene. For å se litt nærmere på disse strukturtypene kan vi ta utgangspunkt i krystallografiske data for tre vanlige og industrielt meget viktige metaller; aluminium, magnesium og jern.

Al: Cu-type struktur (fcc)  
 $a = 4.0488 \text{ \AA}$  (ved 298 K)  
romgruppe  $Fm\bar{3}m$ ; Al i 4(a): 0,0,0 og  $1/2, 1/2, 0$  og  $1/2, 0, 1/2$ .

Mg: Mg-type struktur (hcp)  
 $a = 3.2089 \text{ \AA}$  (ved 298 K)  
 $c = 5.2101 \text{ \AA}$  (ved 298 K)  
romgruppe  $P6_3/mmc$ ; Mg i 2(c):  $1/3, 2/3, 1/4$  og  $2/3, 1/3, 3/4$ .

Jern foeligger i flere modifikasjoner. Ved romtemperatur er Fe ferromagnetisk ordnet med bcc-struktur. Den uordnede, paramagnetiske høytemperaturfasen er fcc som over ca. 1650 K gjennomløper en førsteordens faseomvandling til bcc-type. Ved høye trykk fås hcp modifikasjon.

bcc (ferromagnet)  $\rightarrow$  fcc (paramagnet)  $\rightarrow$  bcc (paramagnet)

hcp

Fe: W-type struktur (bcc) (0 – 1223 K)  
 $a = 2.8865 \text{ \AA}$  (ved 298 K)  
romgruppe  $Im\bar{3}m$ ; Fe i 2(a): 0,0,0 og  $1/2, 1/2, 1/2$ .

Fe: Cu-type struktur (1223 – 1634 K)  
 $a = 3.6660 \text{ \AA}$  (ved 1440 K)  
romgruppe  $Fm\bar{3}m$ ; Fe i 4(a): 0,0,0 og  $1/2, 1/2, 0$  og  $0, 1/2, 1/2$  og  $1/2, 0, 1/2$ .

Fe: W-type struktur (1663 K  $\rightarrow$ )  
 $a = 2.9378 \text{ \AA}$  (ved 1753 K)  
romgruppe  $Im\bar{3}m$ ; Fe i 2(a): 0,0,0 og  $1/2, 1/2, 1/2$ .

Fe: Mg-type struktur (293 K, 183 kbar)  
 $a = 2.452 \text{ \AA}$  (293 K, 183 kbar)  
 $c = 3.932 \text{ \AA}$  (293 K, 183 kbar)  
romgruppe  $P6_3/mmc$ ; Fe i 2(c):  $1/3, 2/3, 1/4$  og  $2/3, 1/3, 3/4$ .

- 2.1. Beregn enhetscellevolumet til de fire modifikasjonene av jern.
- 2.2. Sammenlign volumene per formelenhet Fe.
- 2.3. Beregn tettheten av Al, Mg og Fe ved 298 K.
- 2.4. Hva slags type Bravais-gitter har Cu-, Mg- og W-type strukturene?
- 2.5. Beskriv de tre strukturtypene ut fra struktur = gitter + basis, og tegn opp strukturene (enhetscellene inkl. Atomer). Hvilke av strukturtypene er

- sentrosymmetriske?
- 2.6. Angi hvilke systematiske utslukningsregler en vil finne på pulverdiffraksjonsdiagrammene for de ulike modifikasjonene av Fe.
  - 2.7. Forklar følgende symboler som finnes i romgruppesymbolene: (a)  $6_3$ , (b)  $6_3/m$ , (c)  $m$ , (d)  $-3$ , (e)  $c$ .
  - 2.8. Hva er den tilhørende krystallografiske punktgruppe for romgruppen  $P6_3/mmc$ ?
  - 2.9. Gitt den krystallografiske punktgruppen  $6/mmm$ . Det andre symbolet ( $m$ ) betegner symmetri langs aksene  $a$  og  $b$  i den heksagonale enhetscellen, det tredje symbolet (også  $m$ ) betegner symmetri vinkelrett på  $a$ - og  $b$ -aksene. Tegn opp en stereografisk projeksjon som illustrerer hvorledes symmetrielementene er fordelt. Plasser deretter et generelt punkt og finn ut hvor mange ganger dette repeteres gjennom bruk av alle symmetrielementene. Forklar forskjell mellom generell og spesiell posisjon.

### Oppgave 3

Fra generell uorganisk kjemi har vi lært mye om karbonforbindelser, om ioniske, kovalente og metalliske karbider. En faktor å vurdere var elektronegativitet, med de basiske kationene (I, II hovedgruppe især) fås ioniske karbider. De ioniske karbidene hydrolyserer under dannelse av  $C_nH_m$ . Forbindelser med  $C^{IV}$  ga metan og ble betegnet metaniser.  $CaC_2$  ga etyn og inneholder  $C_2^{2-}$  dimere. Praktiske anvendelser er særlig forbundet med kovalente (SiC) og metalliske karbider (WC, stål Fe-C).

I denne oppgaven skal vi betrakte krystallstruktur til  $Mg_2C_3$ . Strukturen er nylig bestemt på grunnlag av pulverdiffraksjonsdata ved UiO. De strukturelle forhold i  $Mg_2C_3$  utvider kunnskapen om ioniske karbider ved at forbindelsen er første eksempel med trimere C-anioner. Utsnitt fra International Tables for Crystallography er vedlagt for den aktuelle romgruppen Pnm.

Strukturdata (fra Inorg. Chem. 31, 1992, 3260-3263).

Enhetscelle:  $a = 6.4108 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.2768 \text{ \AA}$  og  $c = 3.7283 \text{ \AA}$ .

Atomkoordinater:

Mg	4(g)	$x = 0.2903$	$y = 0.3901$
C(1)	2(d)		
C(2)	4(g)	$x = 0.6188$	$y = 0.2070$

- 3.1. Angi krystallsystem, Bravais-gitter og tilhørende krystallografisk punktgruppe.
- 3.2. Hvor mange formelenheter inneholder hver enhetscelle?
- 3.3. Fyll ut tabellen over atomkoordinater slik at alle  $x_i$ ,  $y_i$  og  $z_i$  er spesifisert.
- 3.4. Hva er punktsymmetrien rundt Mg, C(1) og C(2)?
- 3.5. Sett opp matematiske uttrykk (rotasjonsmatrise + translasjonsmatrise) for hvorledes man kan gå fra den oppgitte utgangsposisjon  $(x,y,z)$  til de transformerte posisjoner. (Gjelder 8h posisjonene).
- 3.6. Innfør utgangsposisjonen  $(x,y,0)$  istedet for  $(x,y,z)$  og operer med matrisene funnet under 2.5. Sammenlign med hva tabellen viser for 4g posisjonen. Gjør likedan under innføring av  $(0,1/2,1/2)$  istedt for  $(x,y,z)$  som utgangsposisjon.

- 3.7. Lag stereografiske projeksjoner som viser symmetrielementene for punktgruppen *mmm* og likeledes hvorledes disse virker på et generelt punkt.
- 3.8. Hvor stor del av enhetscellen må tegnes opp for at alle atomer skal være definert?
- 3.9. Lag en projeksjon av strukturen på *ab*-planet.
- 3.10. Beregn avstandene mellom C-atomene. Hva slags geometri har karbonanionet? Hva slags ladning tillegges karbonanionet dersom man antar at kationet har ladning  $Mg^{2+}$ ? Hvilket gasmolekyl er isoelektronisk med karbonanionet?
- 3.11. Vurder bindingskarakter ut fra at normal C-C enkeltbindingsavstand er 1.54 Å (diamant); dobbeltbindingsavstand er 1.35 Å og trippeltbindingsavstand (f.eks. i  $CaC_2$ ) er 1.20 Å.

Vedlagt er s. 279 i International Tables. (No. 58, *Pnmm*).

$Pnnm$

$D_{2h}^{12}$

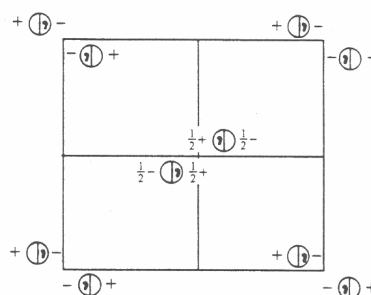
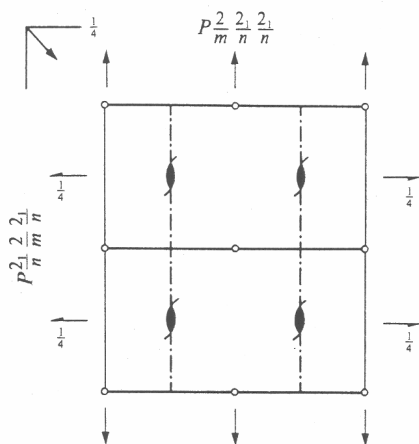
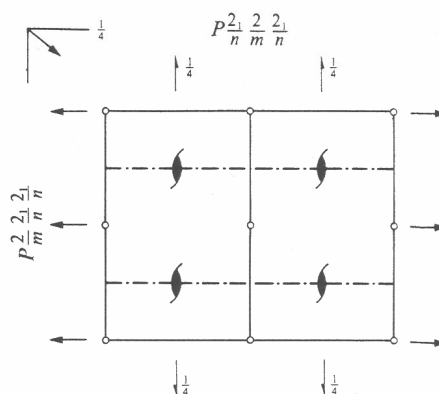
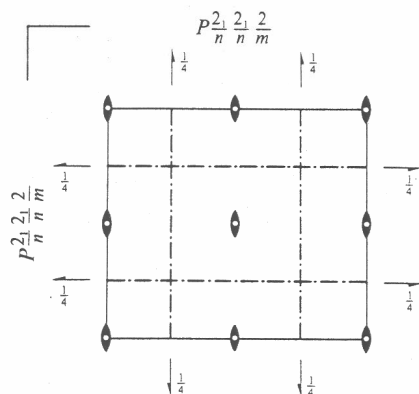
$mmm$

Orthorhombic

No. 58

$P2_1/n 2_1/n 2/m$

Patterson symmetry  $Pmmm$



Origin at centre ( $2/m$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- |                       |                 |                                    |                             |                                    |                             |
|-----------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| (1) $\bar{1}$         | (2) $2 \ 0,0,z$ | (3) $2(0,\frac{1}{2},0)$           | $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ | (4) $2(\frac{1}{2},0,0)$           | $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (5) $\bar{1} \ 0,0,0$ | (6) $m \ x,y,0$ | (7) $n(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ | $x,\frac{1}{2},z$           | (8) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | $\frac{1}{2},y,z$           |

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3); (5)

## Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8	<i>h</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
			(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x, y, \bar{z}$	(7) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

$$0kl: k+l=2n$$

$$h0l: h+l=2n$$

$$h00: h=2n$$

$$0k0: k=2n$$

$$00l: l=2n$$

Special: as above, plus

4	<i>g</i>	.. <i>m</i>	$x, y, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	----------	-------------	-----------	-----------------------	---	---

no extra conditions

4	<i>f</i>	..2	$0, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2}$
---	----------	-----	---------------------	---	---------------------------	-----------------------------------

$$hkl: h+k+l=2n$$

4	<i>e</i>	..2	$0, 0, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
---	----------	-----	-----------	---	-----------------	---

$$hkl: h+k+l=2n$$

2	<i>d</i>	..2/ <i>m</i>	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$		
---	----------	---------------	-------------------------------	---------------------	--	--

$$hkl: h+k+l=2n$$

2	<i>c</i>	..2/ <i>m</i>	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		
---	----------	---------------	---------------------	-------------------------------	--	--

$$hkl: h+k+l=2n$$

2	<i>b</i>	..2/ <i>m</i>	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
---	----------	---------------	---------------------	-------------------------------	--	--

$$hkl: h+k+l=2n$$

2	<i>a</i>	..2/ <i>m</i>	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
---	----------	---------------	-----------	---	--	--

$$hkl: h+k+l=2n$$

## Symmetry of special projections

Along [001] *p*2*g*

$$a'=a \quad b'=b$$

Origin at 0,0,*z*Along [100] *c*2*m**m*

$$a'=b \quad b'=c$$

Origin at *x*,0,0Along [010] *c*2*m**m*

$$a'=c \quad b'=a$$

Origin at 0,*y*,0

## Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	1; 2; 3; 4
	[2] <i>P</i> 112/ <i>m</i> ( <i>P</i> 2/ <i>m</i> )	1; 2; 5; 6
	[2] <i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>n</i> 1 ( <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> )	1; 3; 5; 7
	[2] <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> 11 ( <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> )	1; 4; 5; 8
	[2] <i>Pnn</i> 2	1; 2; 7; 8
	[2] <i>Pn</i> 2 <sub>1</sub> <i>m</i> ( <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub> )	1; 3; 6; 8
	[2] <i>P</i> 2 <sub>1</sub> <i>nm</i> ( <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub> )	1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]*Pnnm* ( $a'=3a$  or  $b'=3b$ ); [3]*Pnnm* ( $c'=3c$ )

## Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]*P*4/*mnc*; [2]*P*4<sub>2</sub>/*mnm*II [2]*A**mam*(*Cmcm*); [2]*B**bmm*(*Cmcm*); [2]*C**ccm*; [2]*I**mmm*; [2]*Pncm* ( $2a'=a$ )(*Pmna*); [2]*Pcnm* ( $2b'=b$ )(*Pmna*); [2]*Pbam* ( $2c'=c$ )