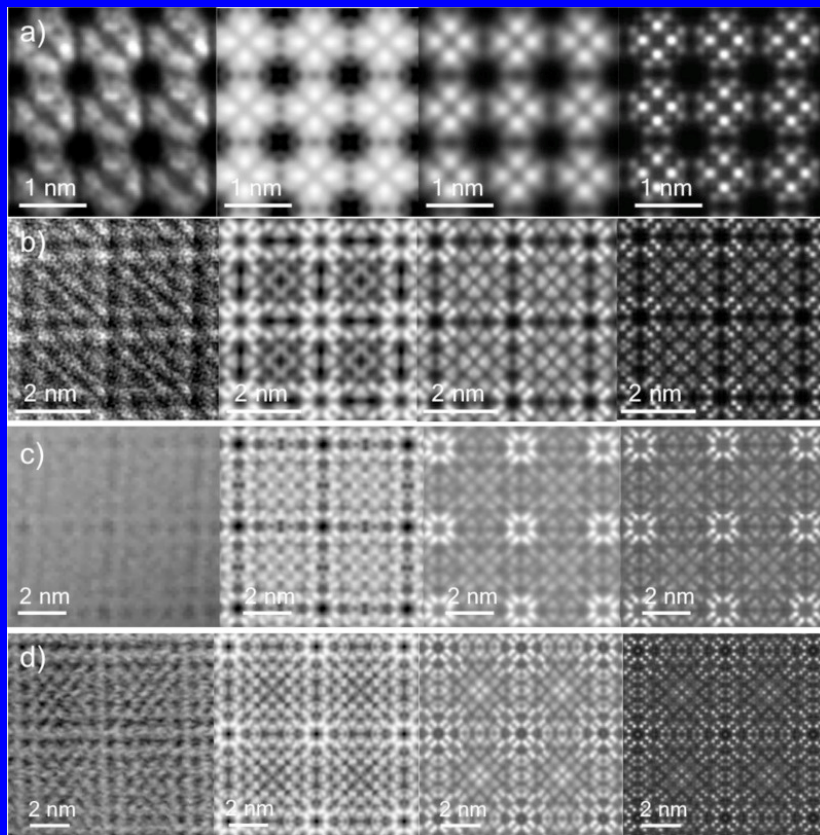
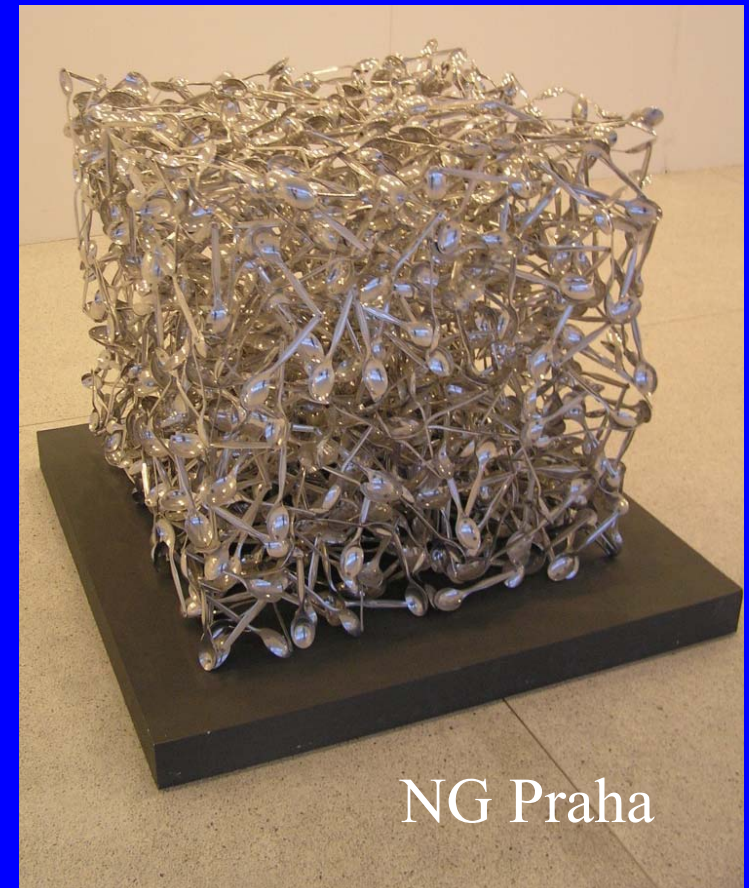


Struktura krystalických látek

Periodické opakování stejných stavebních jednotek



M. C. Escher



NG Praha

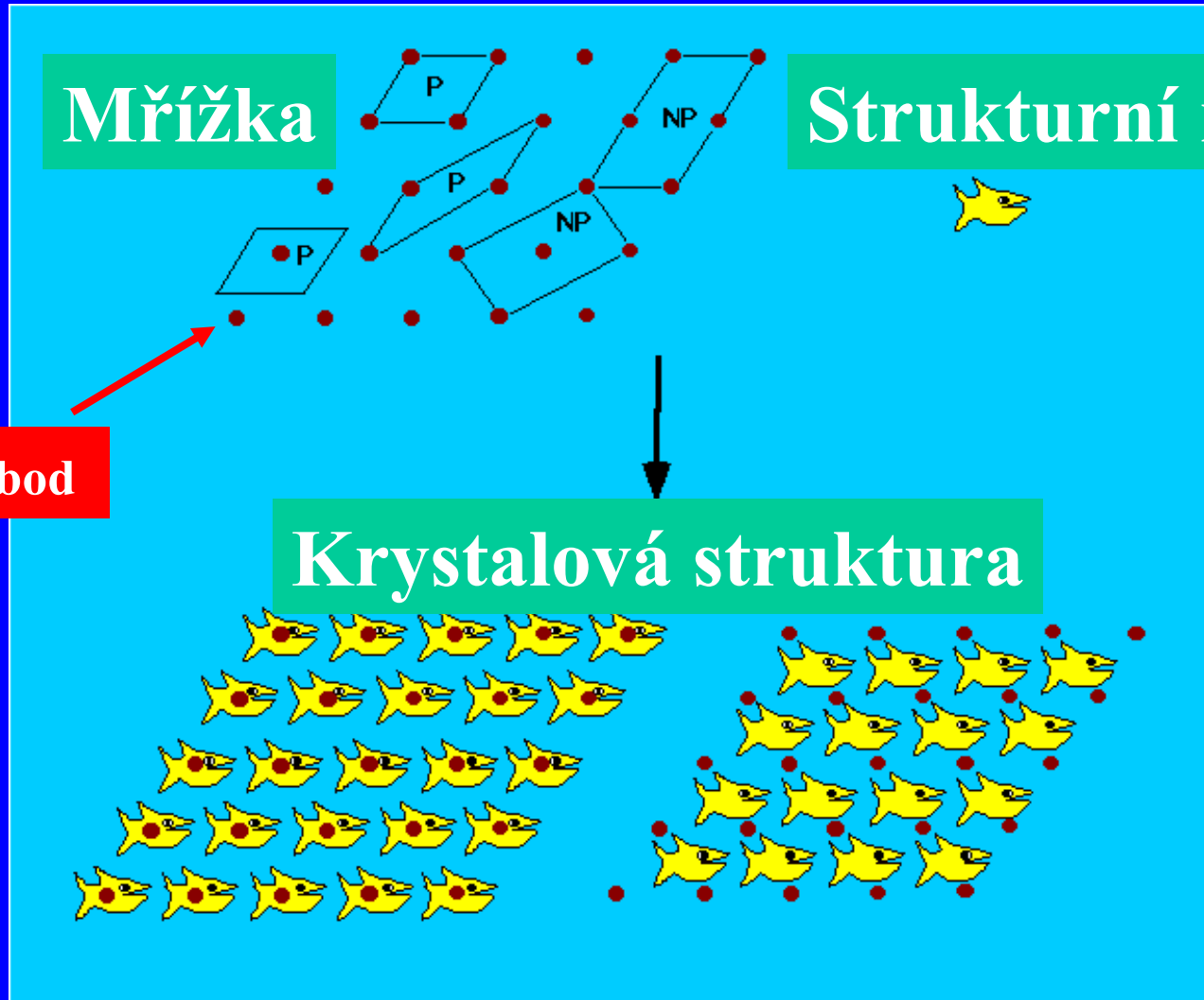
Mřížka a struktura

Mřížka

Strukturní motiv

Uzlový bod

Krystalová struktura

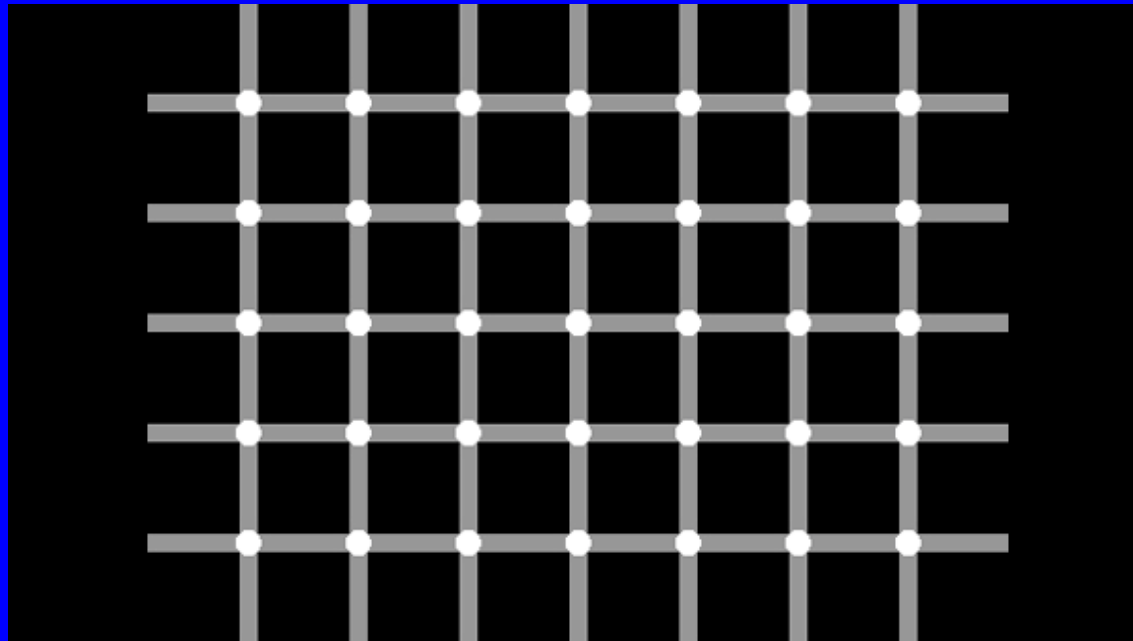


Mřížka

Geometrická abstrakce – popis krystalu

Množina bodů se stejným okolím

Všechny uzlové body jsou stejné fyzikálně a chemicky

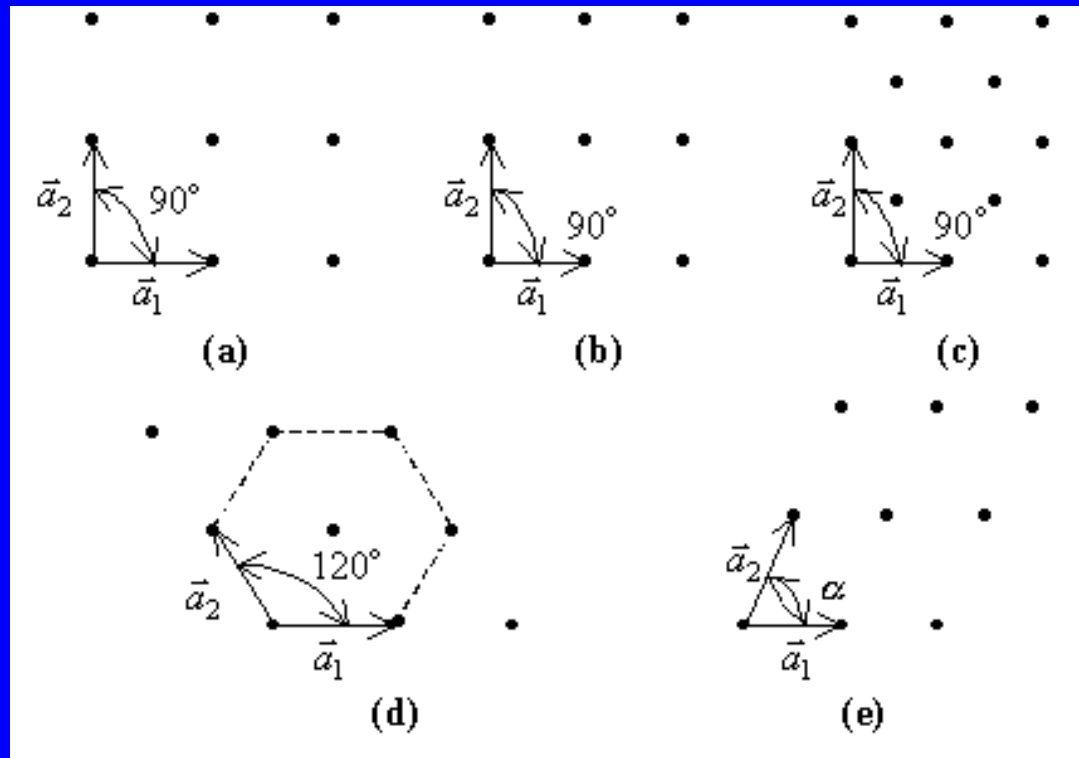


5 plošných mřížek

čtvercová

pravoúhlá

diamantová



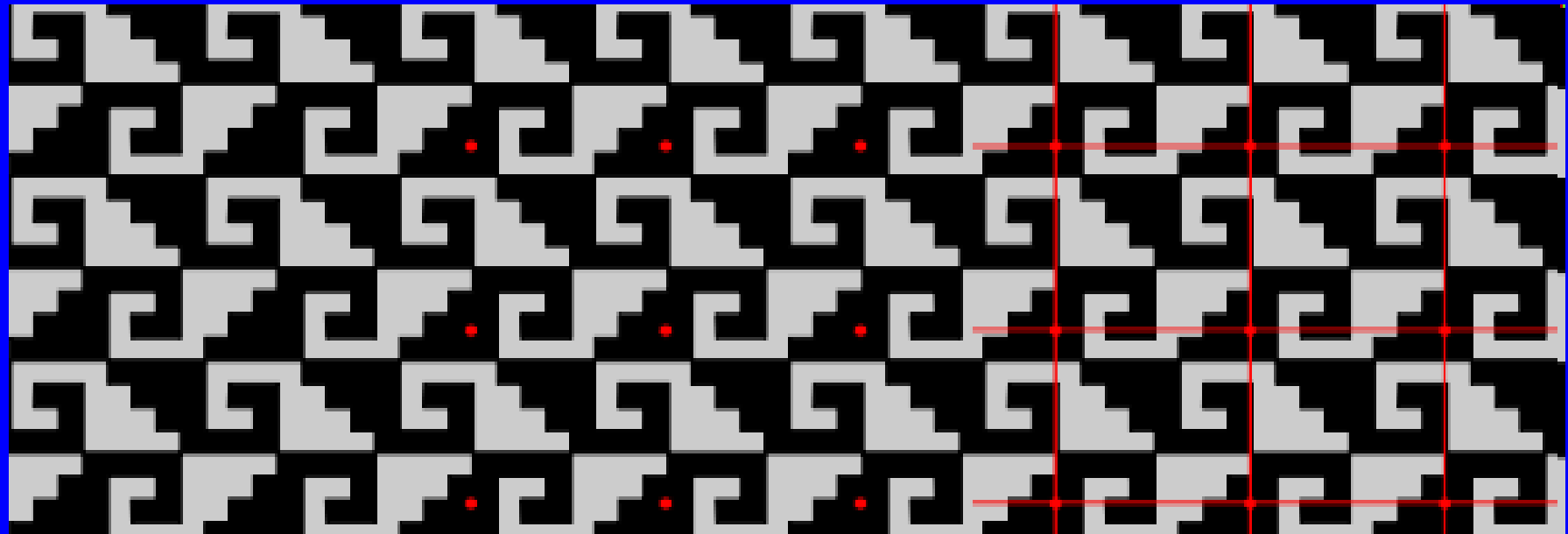
hexagonální

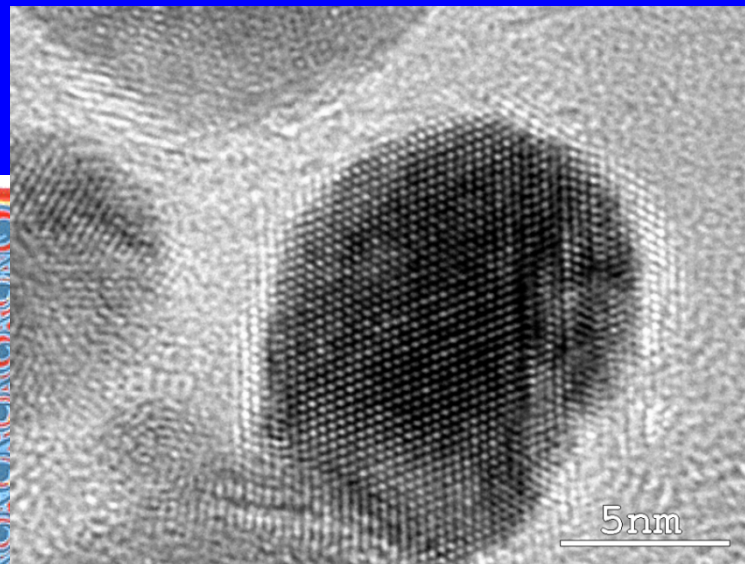
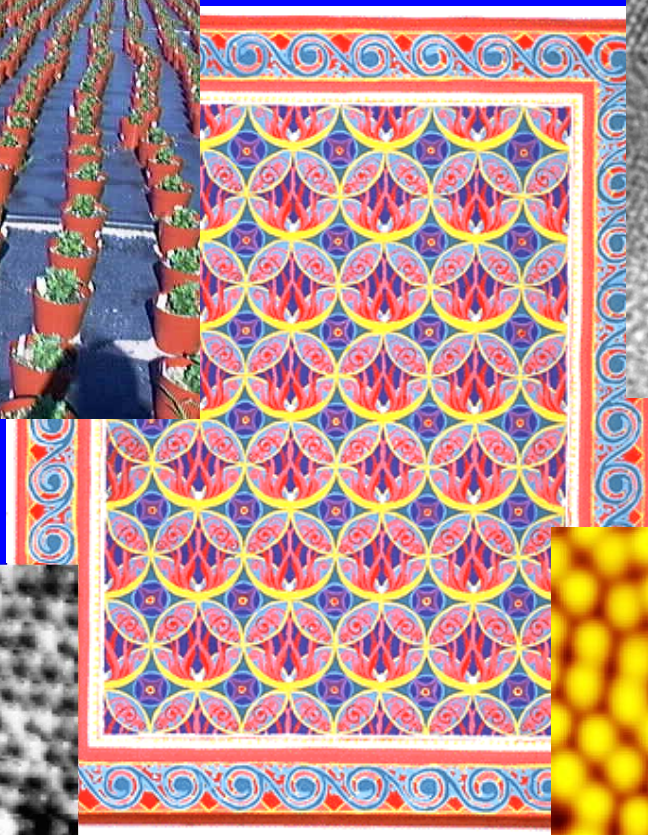
rovnoběžníková

Name	Number of Bravais lattices	Conditions
Square	1	$a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$
Rectangular	2	$a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2, \alpha = 120^\circ$
Oblique	1	$a_1 \neq a_2, \alpha \neq 120^\circ, \alpha \neq 90^\circ$

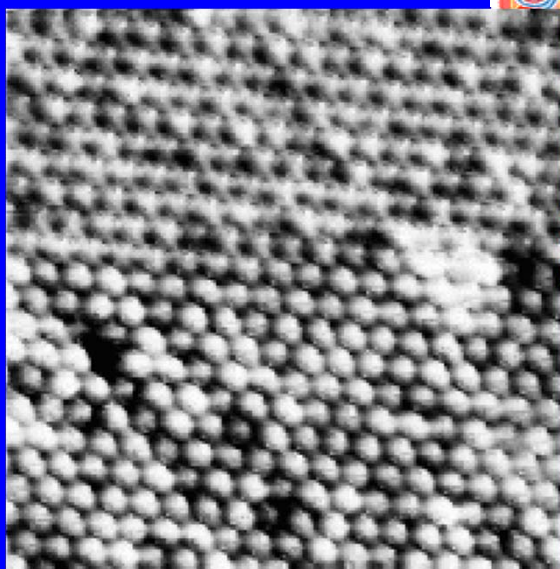
Elementární buňka

Periodickým opakováním elementární buňky vytvoříme krystal

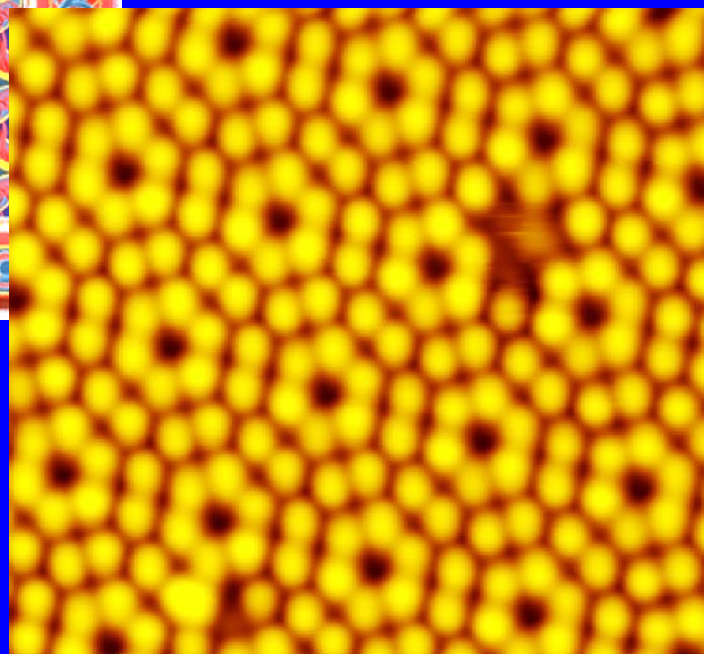




HRTEM AgCu



STM Nb/Se



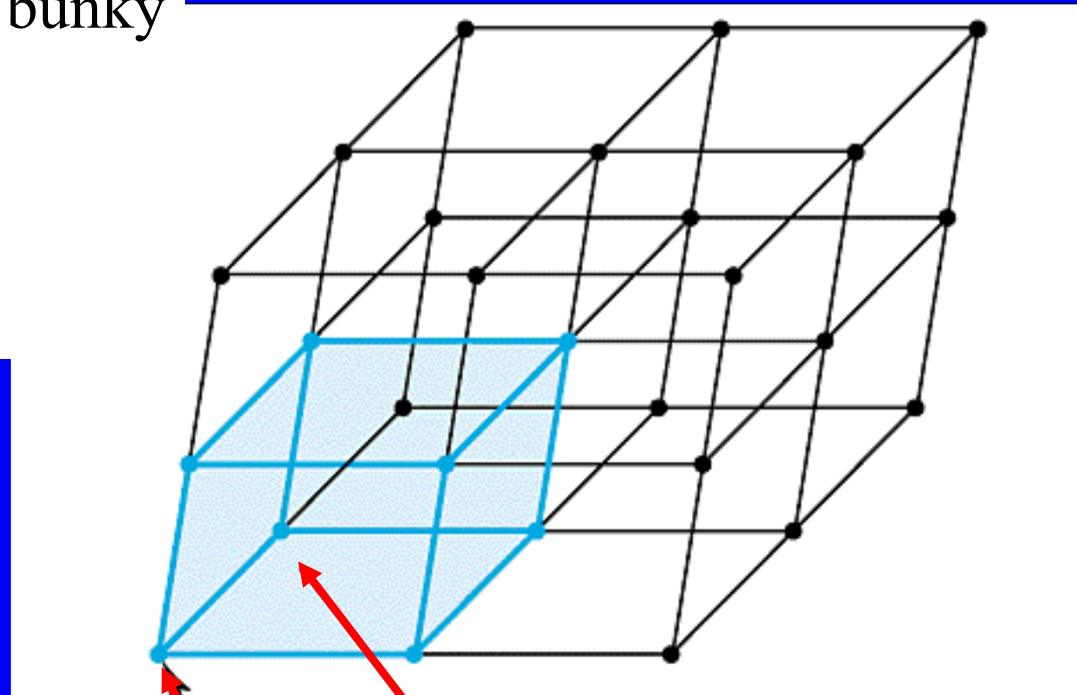
STM Si(111)

Mřížka a elementární buňka

Parametry elementární buňky

a, b, c – délky hran

α, β, γ – velikosti úhlů



Uzlový bod

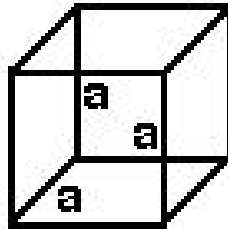
Elementární buňka

Sedm krystalových systémů

Krychlová
kubická

$$a = b = c$$

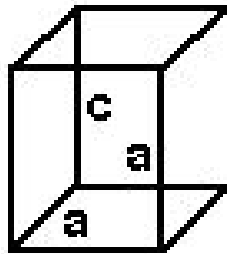
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Čtverečná
tetragonální

$$a = b \neq c$$

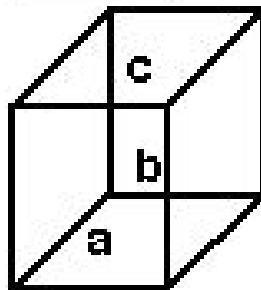
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Kosočtverečná
ortorombická

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Trigonální
romboedrická

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

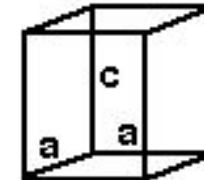


Šesterečná
hexagonální

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

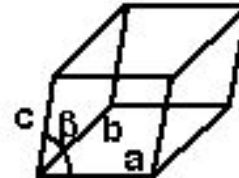
$$\gamma = 120^\circ$$



Jednoklonná
monoklinická

$$a \neq b \neq c$$

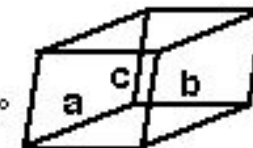
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



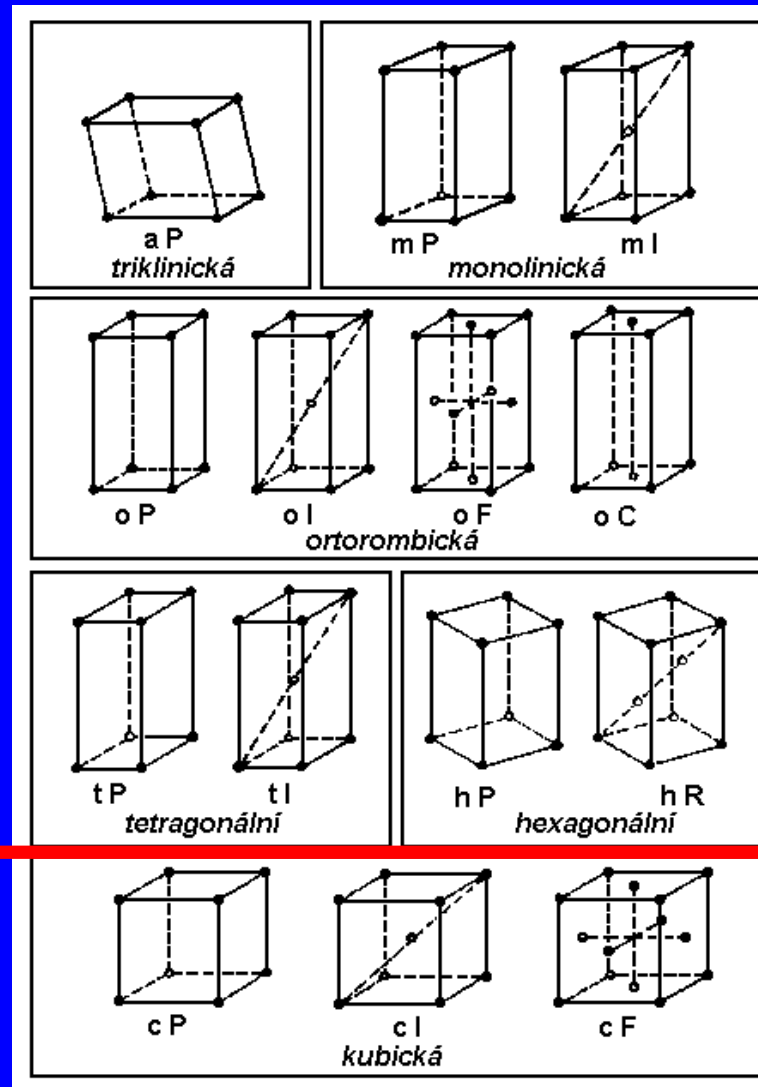
Trojklonná
triklinická

$$a \neq b \neq c$$

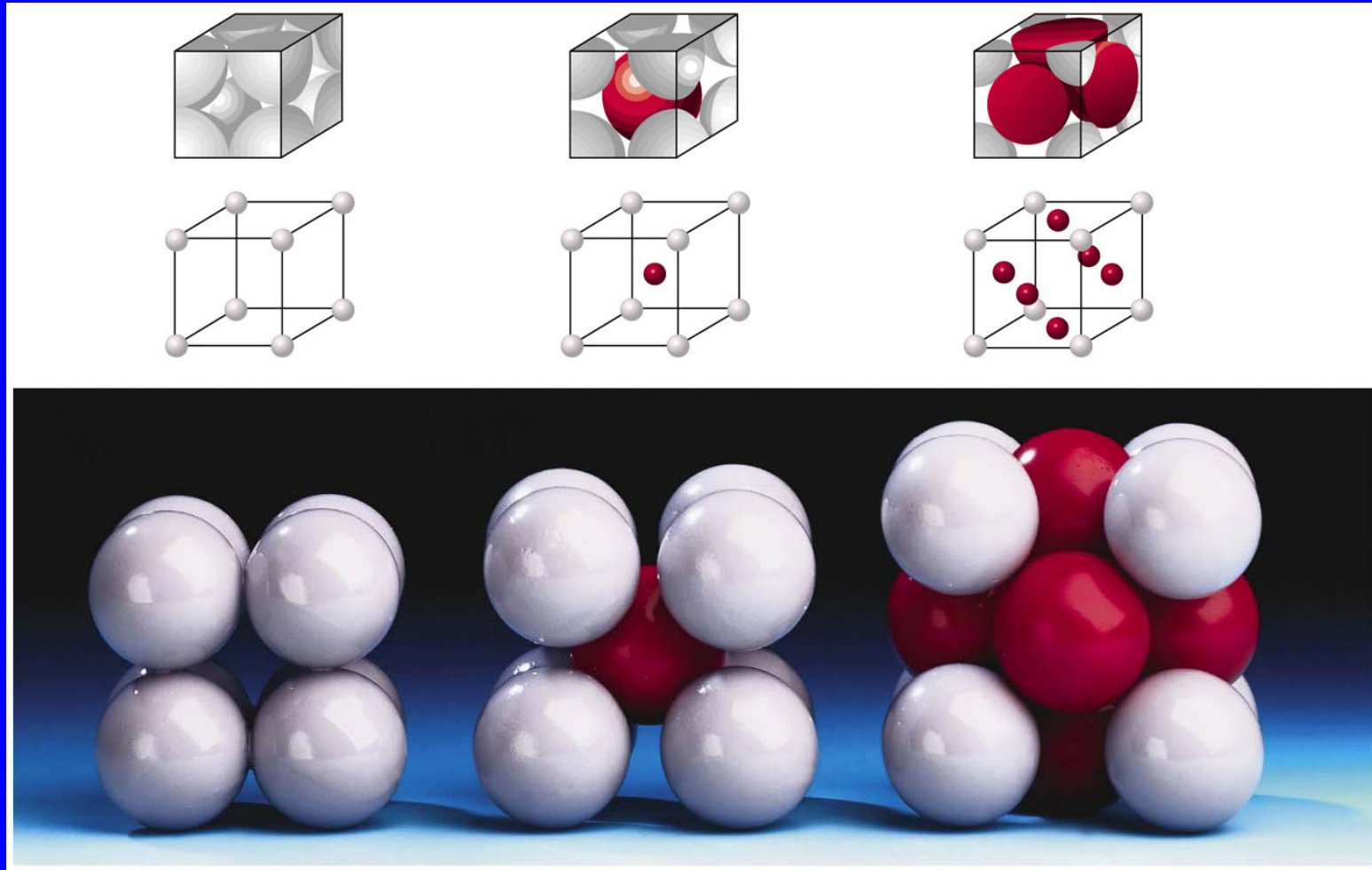
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



14 Bravaisových mřížek



Tři kubické buňky



Primitivní (P)

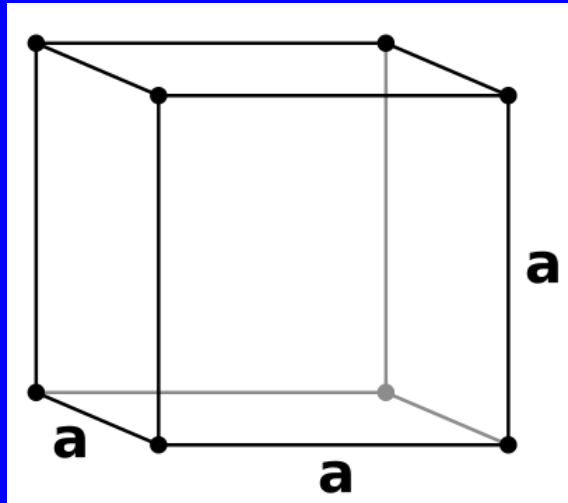
Prostorově centrovaná (I)

Plošně centrovaná (F)

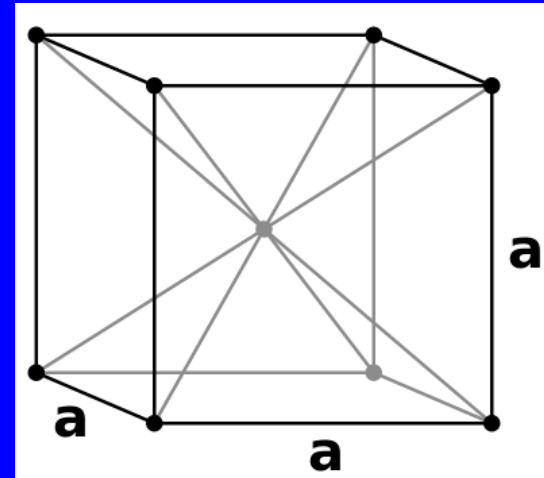
BCC

FCC

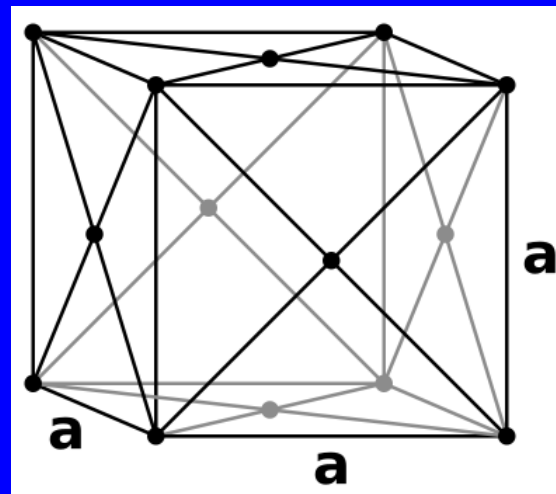
Tři kubické buňky



Primitivní (P)



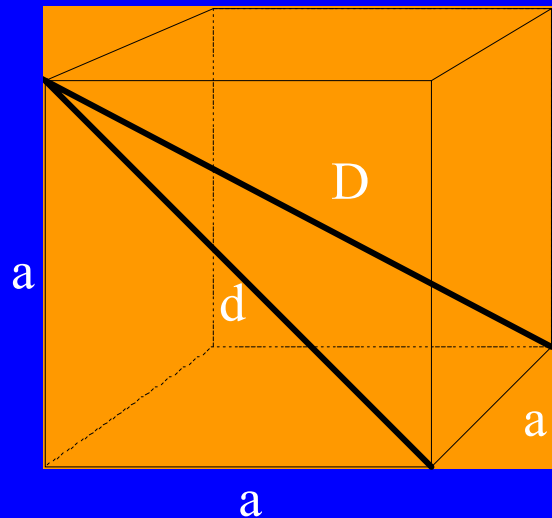
Prostorově centrovaná (I)
BCC



Plošně centrovaná (F)
FCC

Krychle

a = hrana



d = stěnová diagonála
($d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$)

D = tělesová diagonála
($D^2 = d^2 + a^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$)

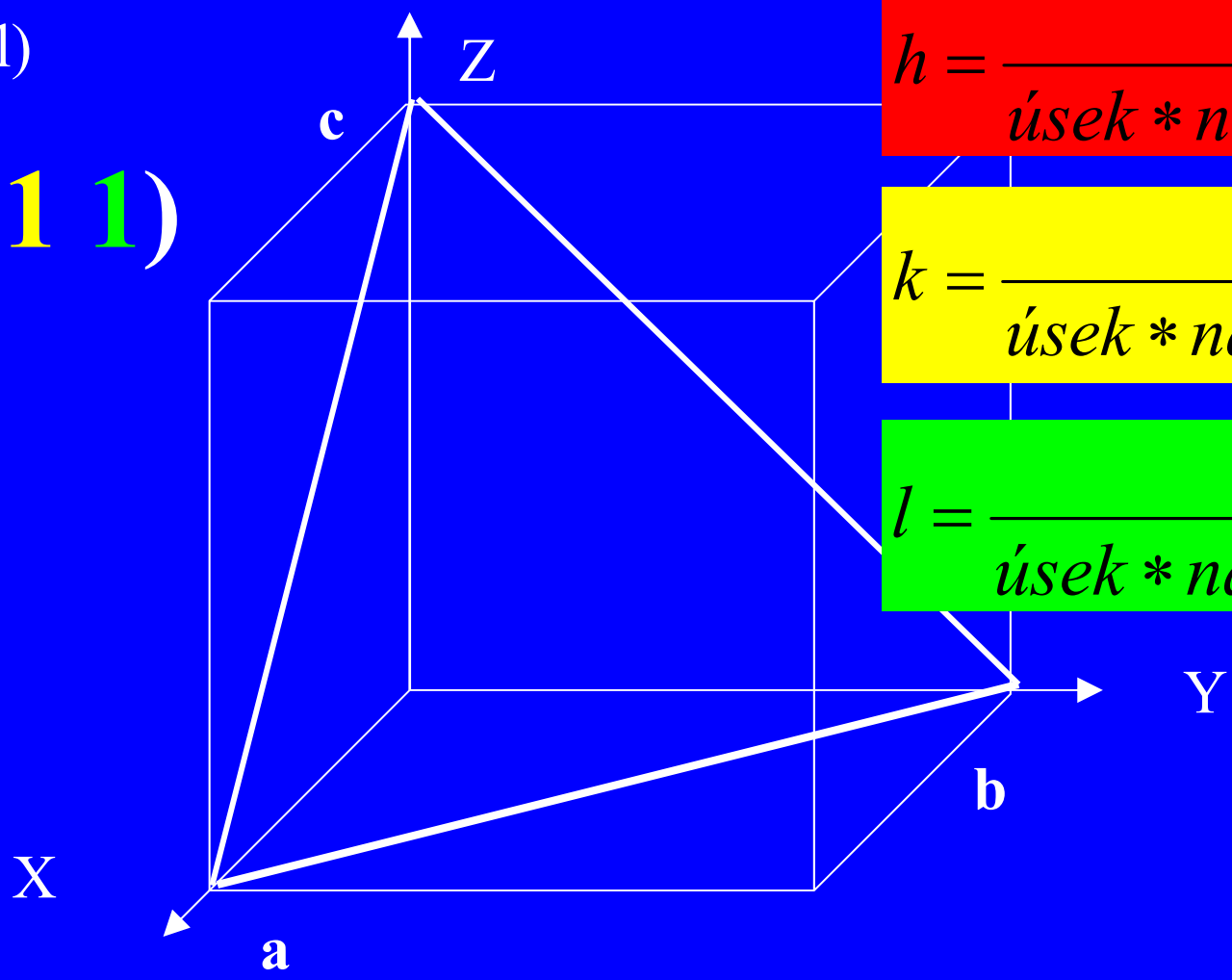
$$d = \sqrt{2} \cdot a$$

$$D = \sqrt{3} \cdot a$$

Millerovy indexy

(h k l)

(**1** **1** **1**)

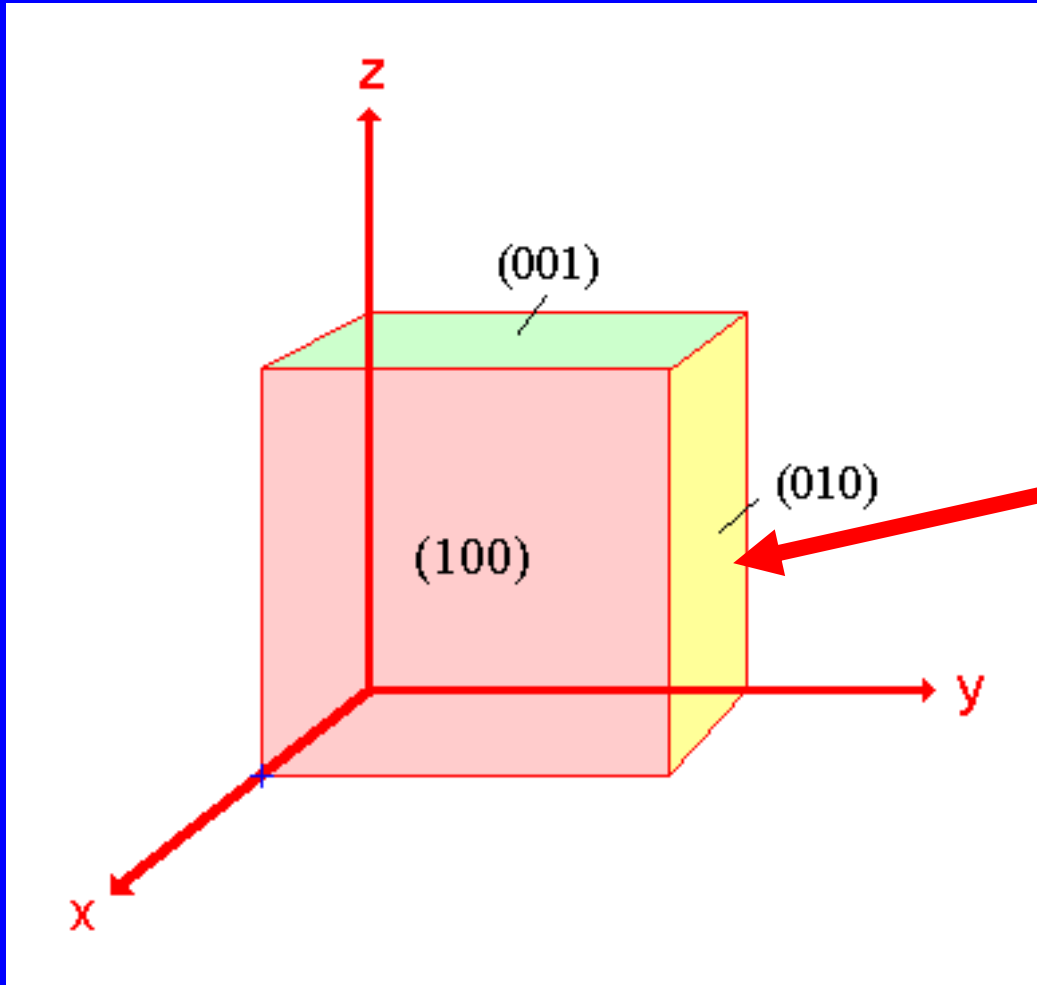


$$h = \frac{1}{\text{úsek} * na * ose * x}$$

$$k = \frac{1}{\text{úsek} * na * ose * y}$$

$$l = \frac{1}{\text{úsek} * na * ose * z}$$

Millerovy indexy

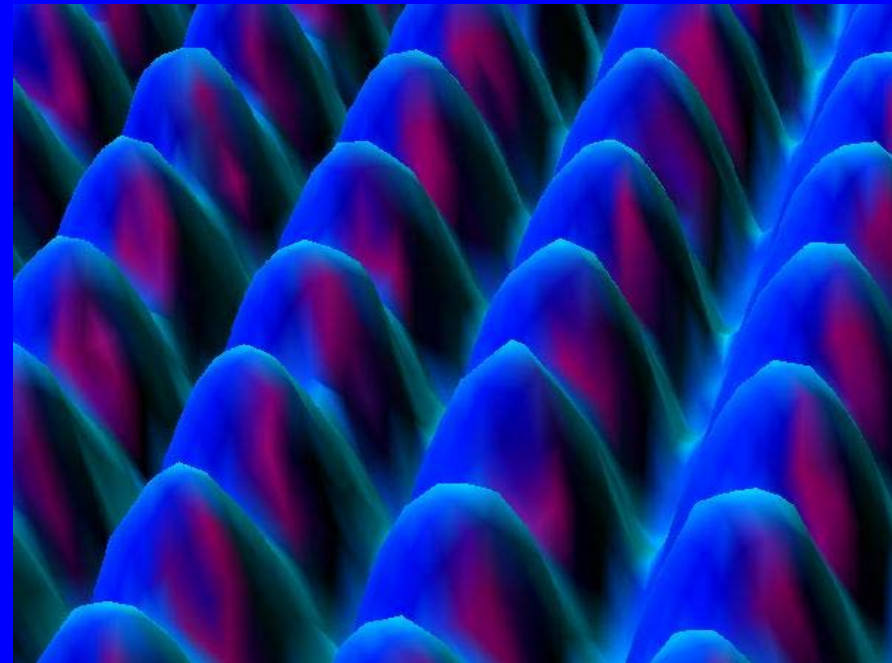
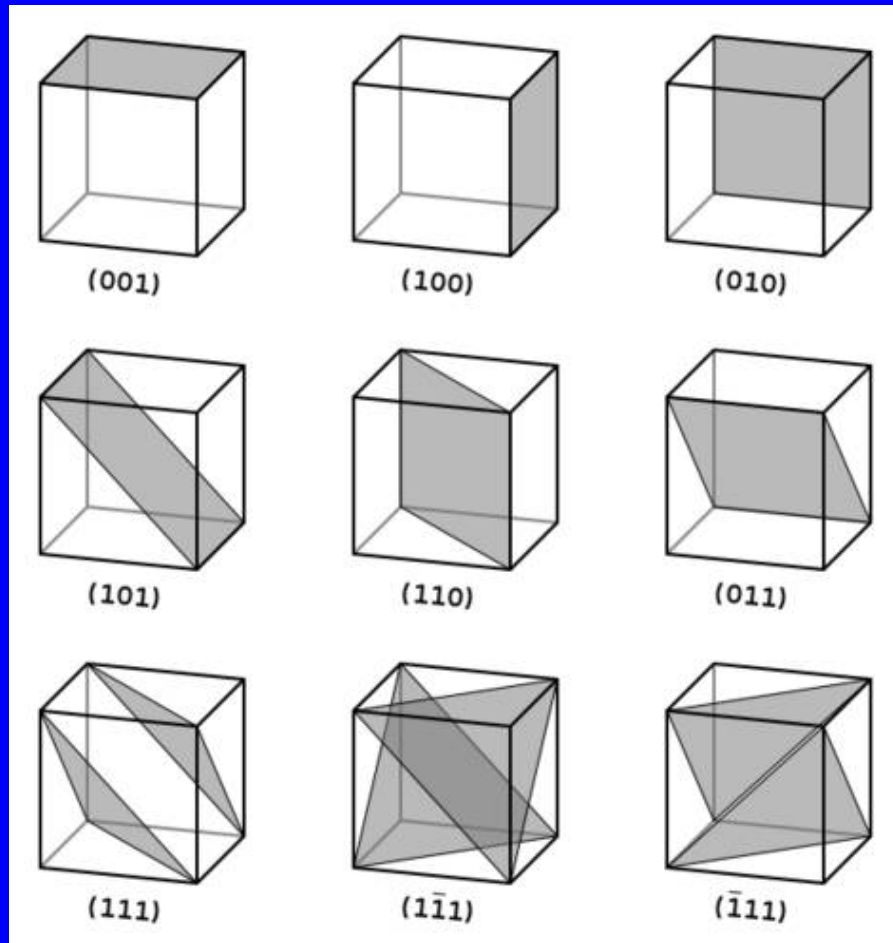


$h = 1/\text{úsek na } x$
 $k = 1/\text{úsek na } y$
 $l = 1/\text{úsek na } z$

$(0\ 1\ 0)$

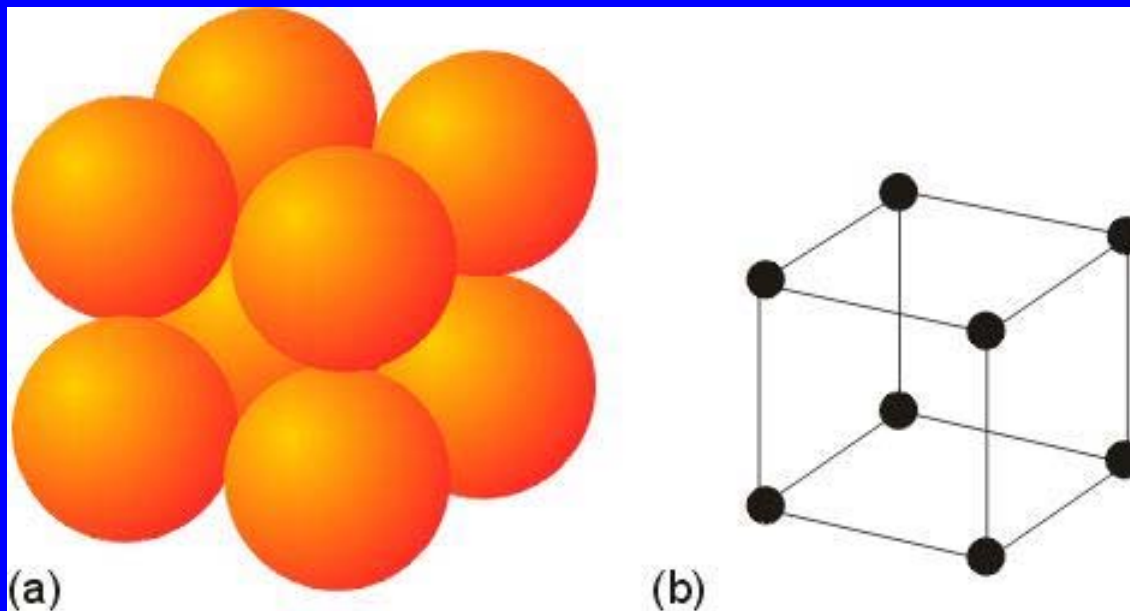
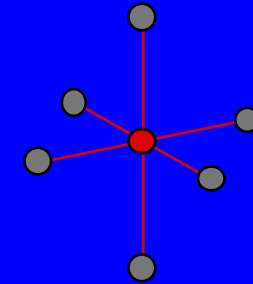
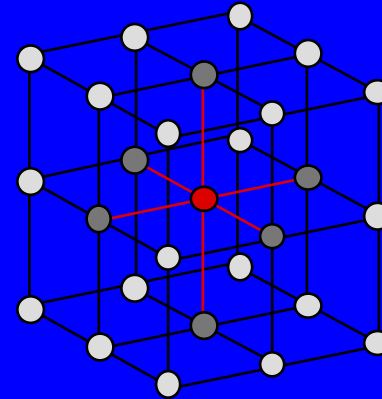
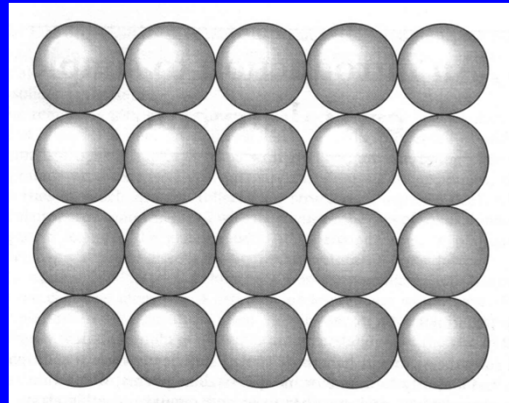
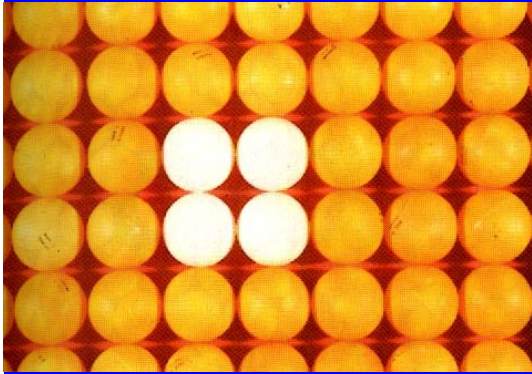
$h = 1 / \infty = 0$
 $k = 1 / 1 = 1$
 $l = 1 / \infty = 0$

Millerovy indexy



STM obraz Fe v (110) rovině

Primitivní kubická buňka, Po - Litviněnko

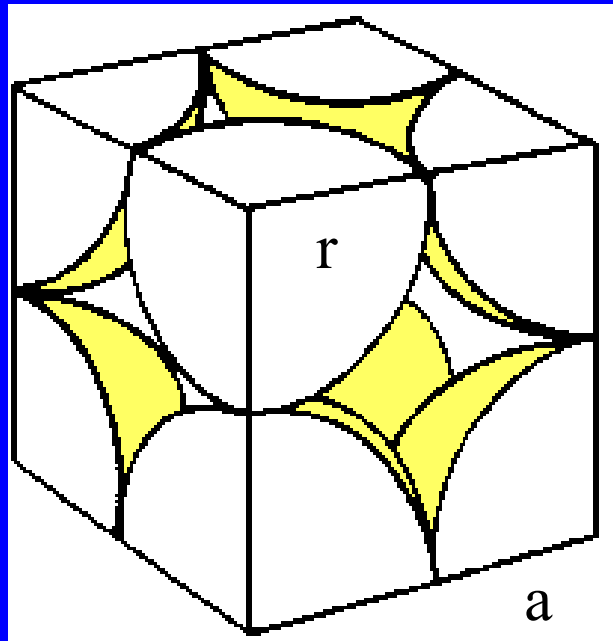


Zaplnění prostoru
52%

Koord. číslo 6

Primitivní kubická buňka

Počet uzlových bodů v buňce



$$\frac{1/8 \text{ atomu}}{\text{vrchol}} \times 8 \text{ vrcholů} = \frac{1 \text{ atom}}{\text{buňku}}$$

Zaplnění prostoru

atomy se dotýkají podél hrany (a)

$$a = 2r \quad \text{potom} \quad r = \frac{a}{2}$$

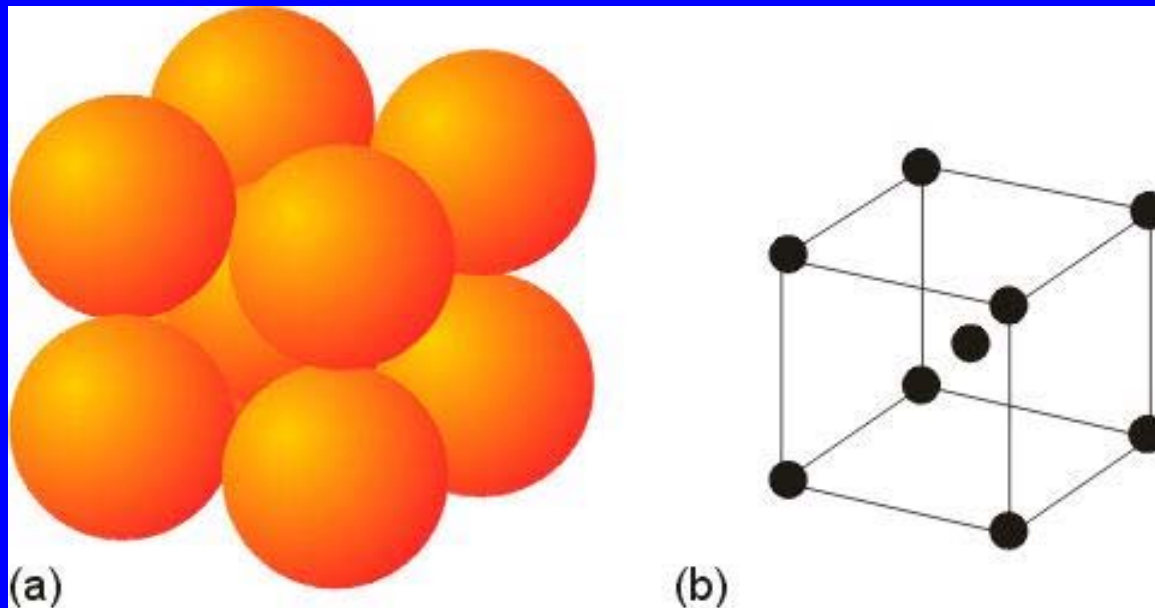
$$\text{Objem buňky } V = a^3 = 8r^3$$

Objem atomu uvnitř buňky

$$V_A = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{Procento zaplnění} = \frac{V_a}{V} 100 = 52\%$$

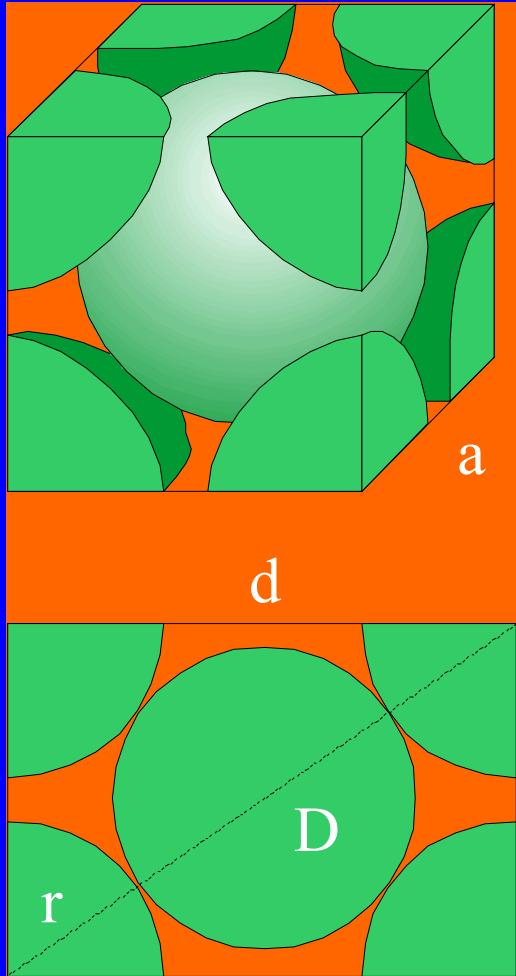
Tělesně centrovaná buňka, W



Zaplnění prostoru 68%

Koord. číslo 8

Tělesně centrovaná buňka, W



Počet atomů v buňce

$$\frac{1/8 \text{ atomu}}{\text{vrchol}} \times 8 \text{ vrcholů} = 1 \text{ atom}$$
$$+ \text{střed} = 1 \text{ atom}$$
$$\underline{\underline{2 \text{ atomy/buňku}}}$$

atomy se dotýkají podél tělesové diagonály (D)

$$D = 4r = \sqrt{3} \cdot a$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

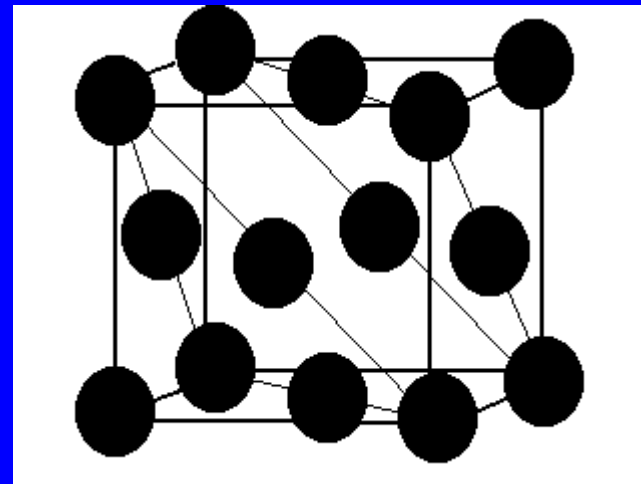
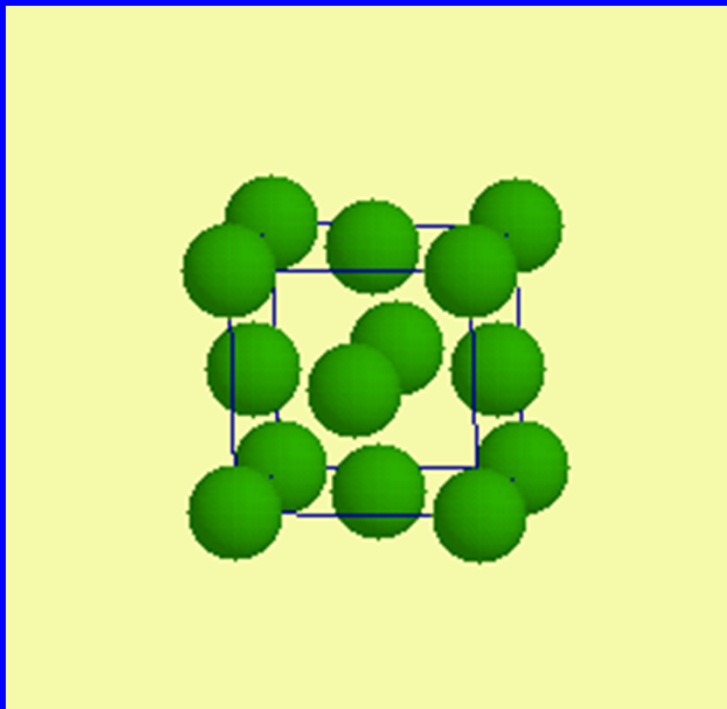
potom

$$r = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$$

$$V = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}} \right)^3$$



Plošně centrovaná buňka, Cu (= nejtěsnější kubické uspořádání)



Zaplnění prostoru 74%

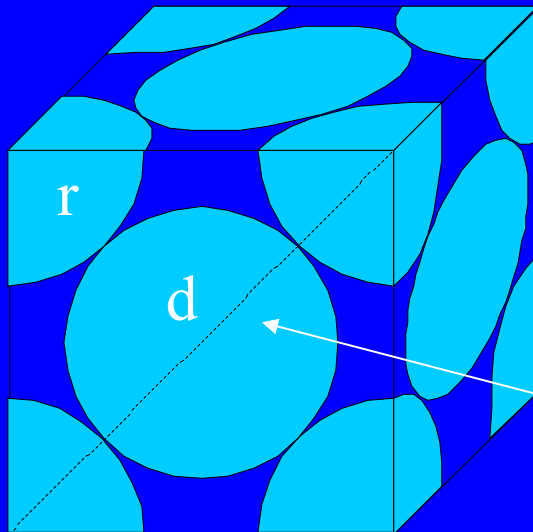
Koord. číslo 12

Plošně centrovaná buňka

Počet atomů v buňce

$$\frac{1/8 \text{ atomu}}{\text{vrchol}} \times 8 \text{ vrcholů} = 1 \text{ atom}$$

$$\frac{1/2 \text{ atomu}}{\text{stěnu}} \times 6 \text{ stěn} = 3 \frac{\text{atomy}}{4 \text{ atomy/buňku}}$$



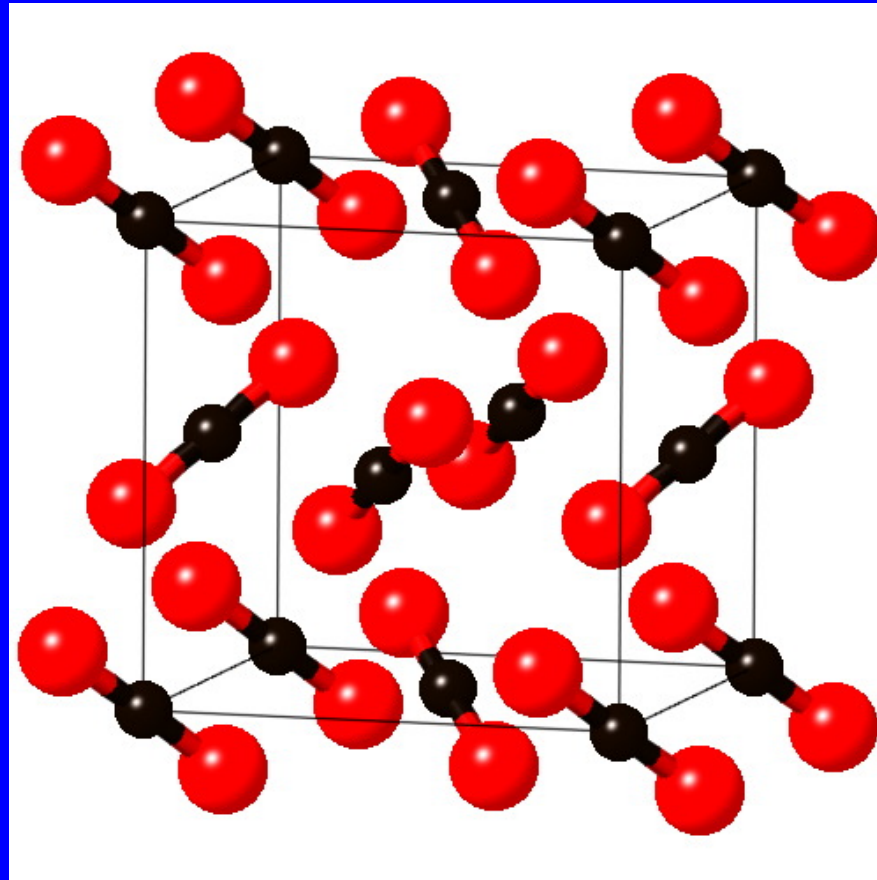
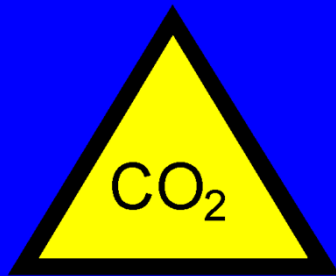
atomy se dotýkají podél stěnové diagonály (d)

$$d = 4r = \sqrt{2} \cdot a$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad \text{or} \quad r = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$$

$$V = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3$$

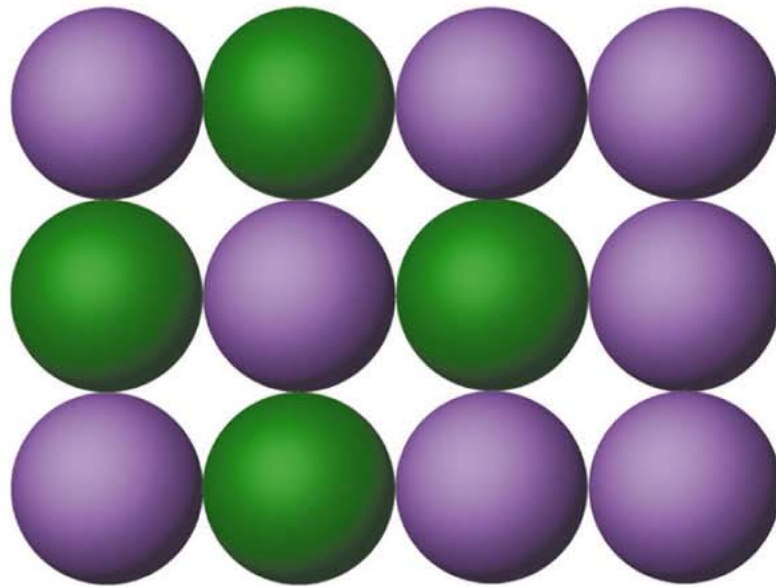
Struktura suchého ledu



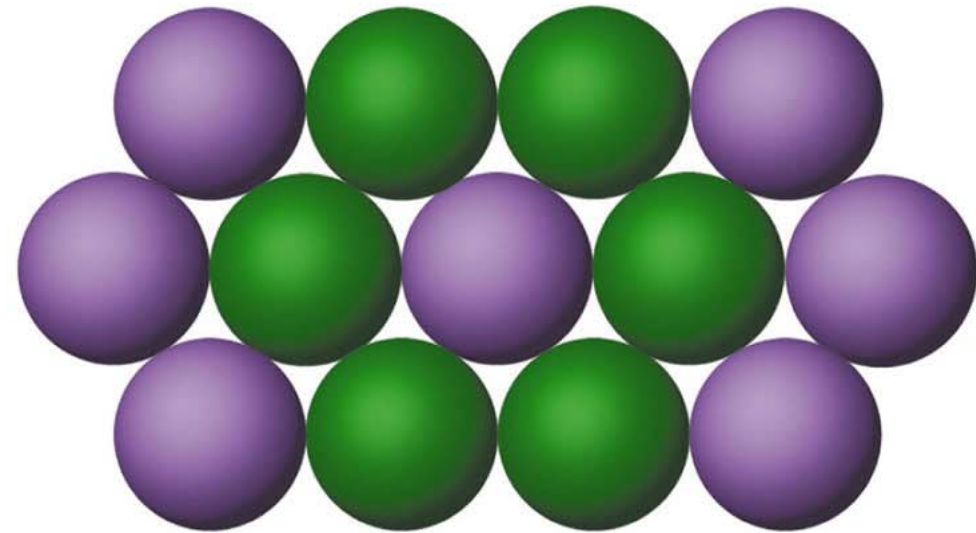
Zaplnění prostoru

	Poloměr	Počet atomů	Zaplnění
Primitivní kubická	$a/2$	1	52%
Tělesně centrovaná	$\sqrt{3}a/4$	2	68%
Plošně centrovaná	$\sqrt{2}a/4$	4	74%
Diamant	$\sqrt{3}a/8$	8	34%

Nejtěsnější uspořádání na ploše



(a) An "open" packing

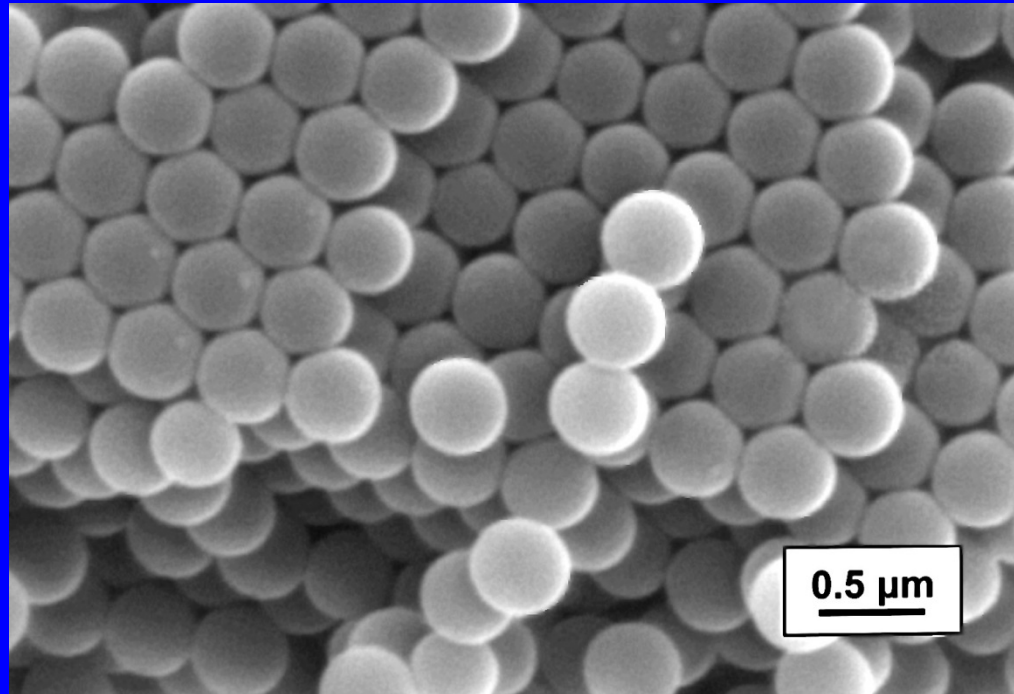


(b) Close packing

Čtvercové uspořádání
Hodně volného prostoru
4 sousední atomy

Hexagonální uspořádání
Nejlepší využití prostoru
6 sousedních atomů

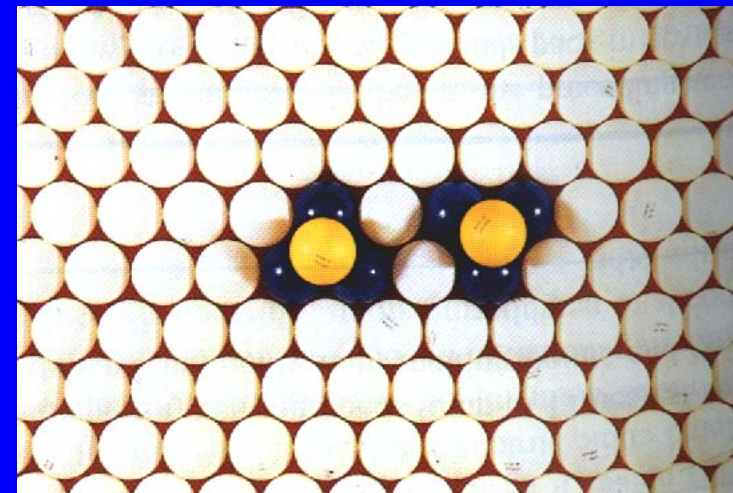
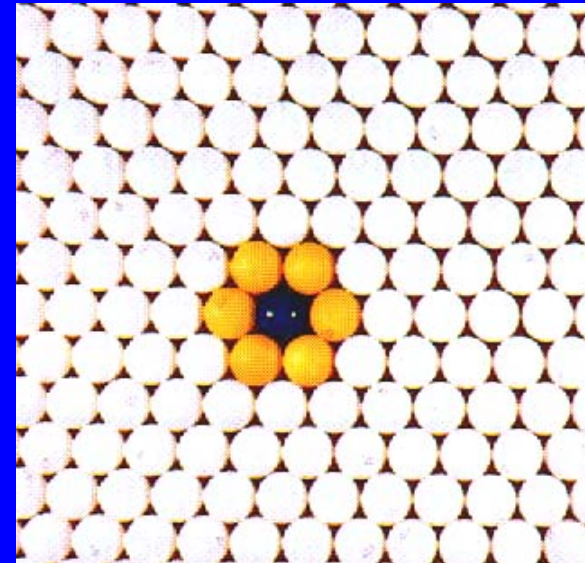
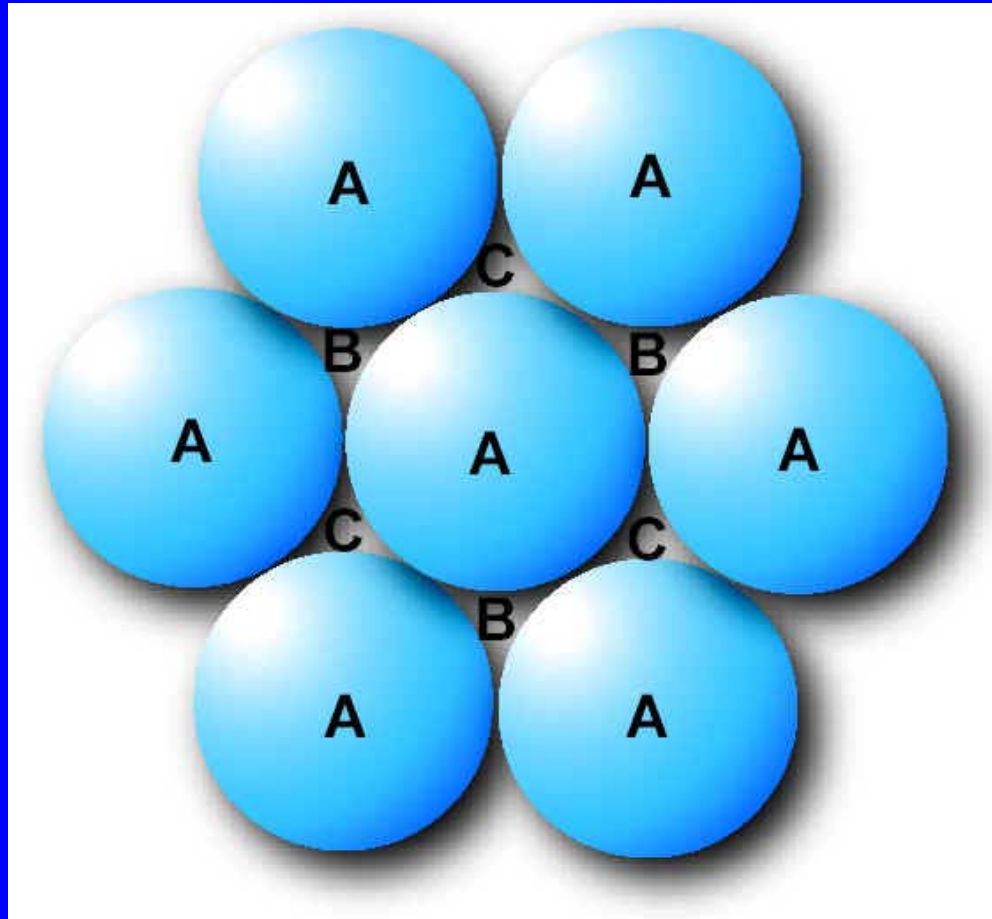
Nejtěsnější uspořádání



Polystyrene 400 nm



Johannes Kepler 1611

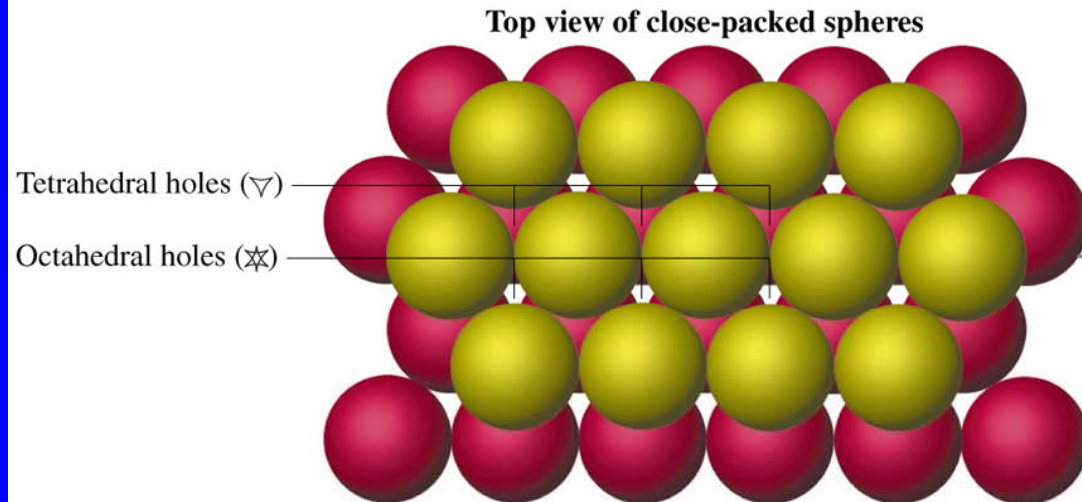


Mezery B a C nemohou být zároveň obsazeny atomy (v druhé vrstvě)

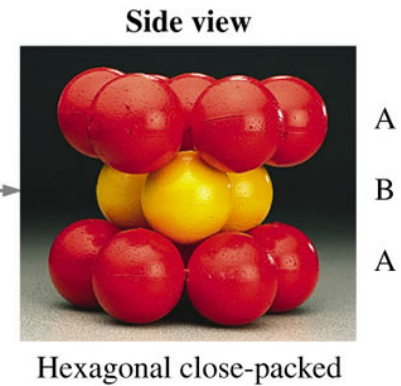
Třetí vrstva rozhodne

Dvě vrstvy nejtěsnějšího
uspořádání

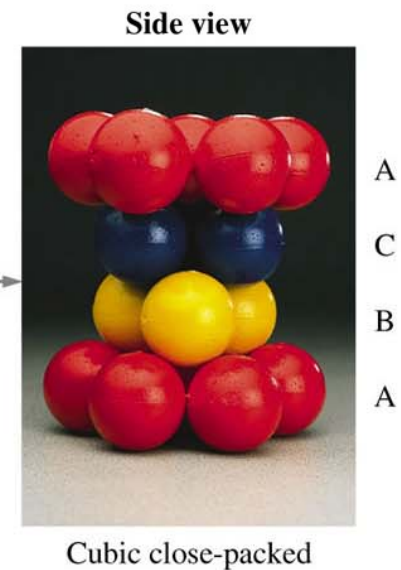
hexagonální



Cover
tetrahedral
holes in
layer B

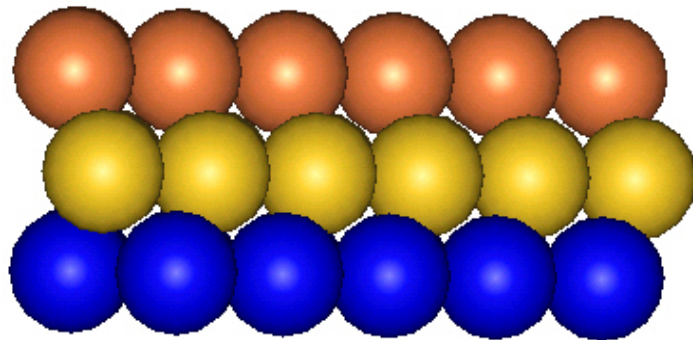


Cover
octahedral
holes in
layer B

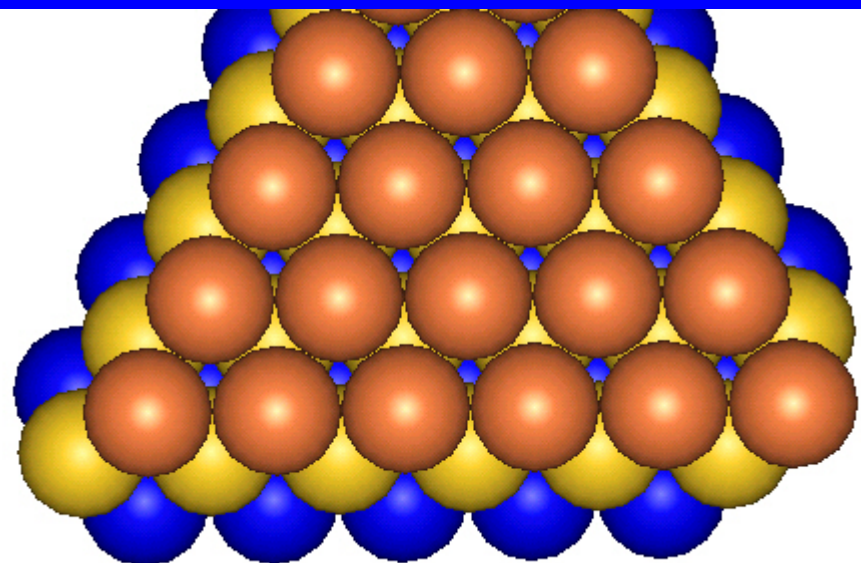
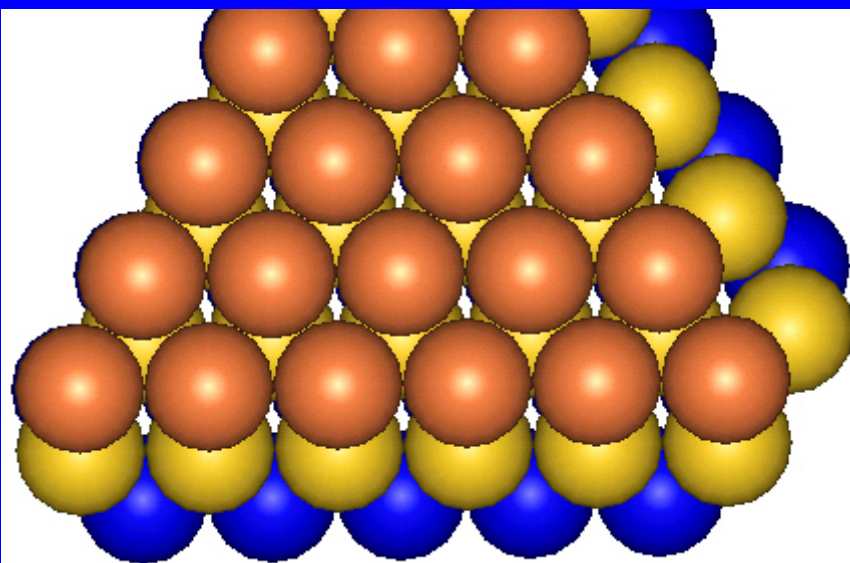
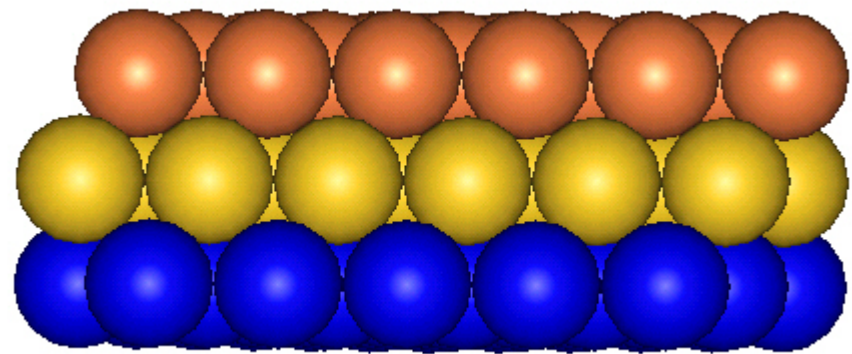


kubické

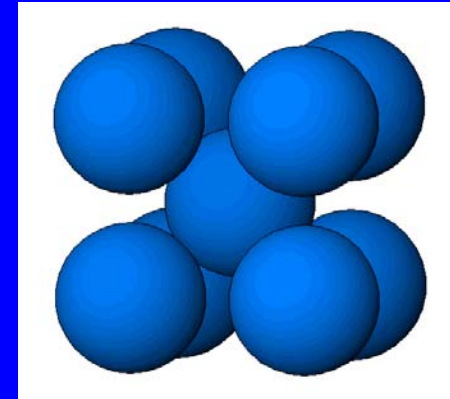
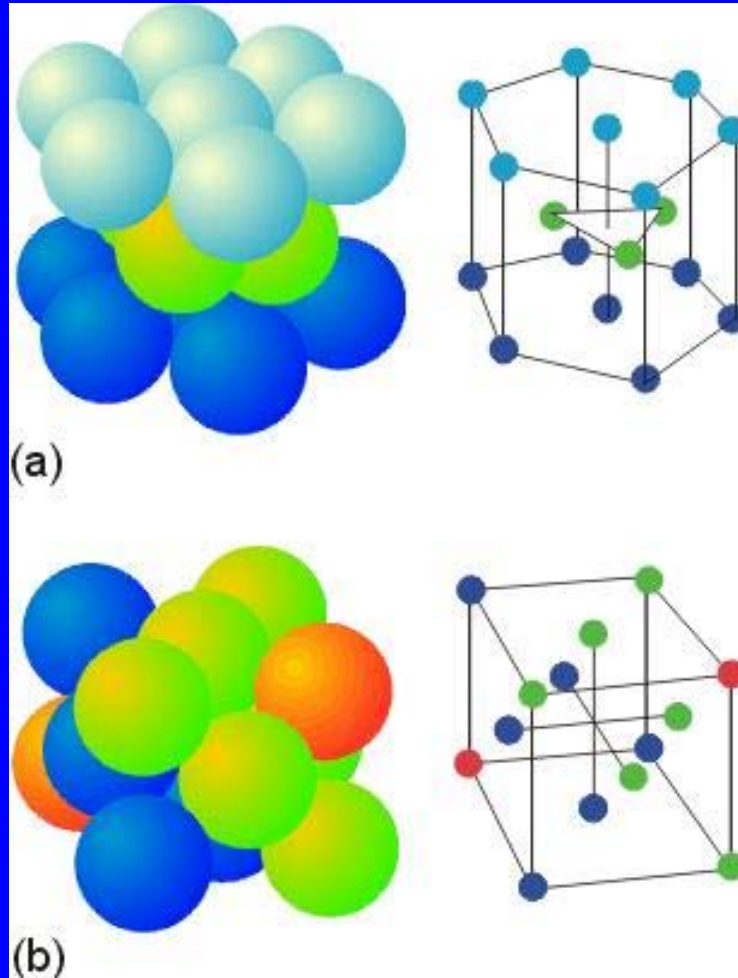
hexagonální



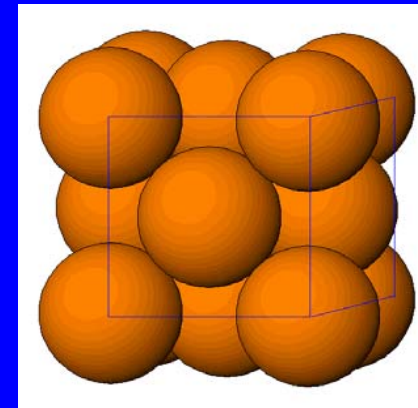
kubické



Mg, Be, Zn, Ni, Li, Be, Os, He



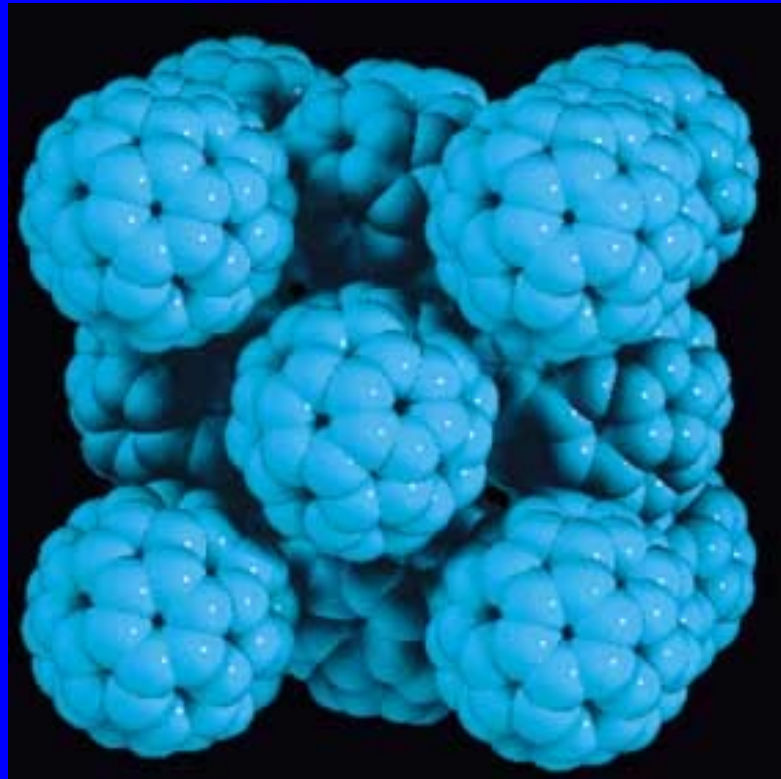
hexagonální



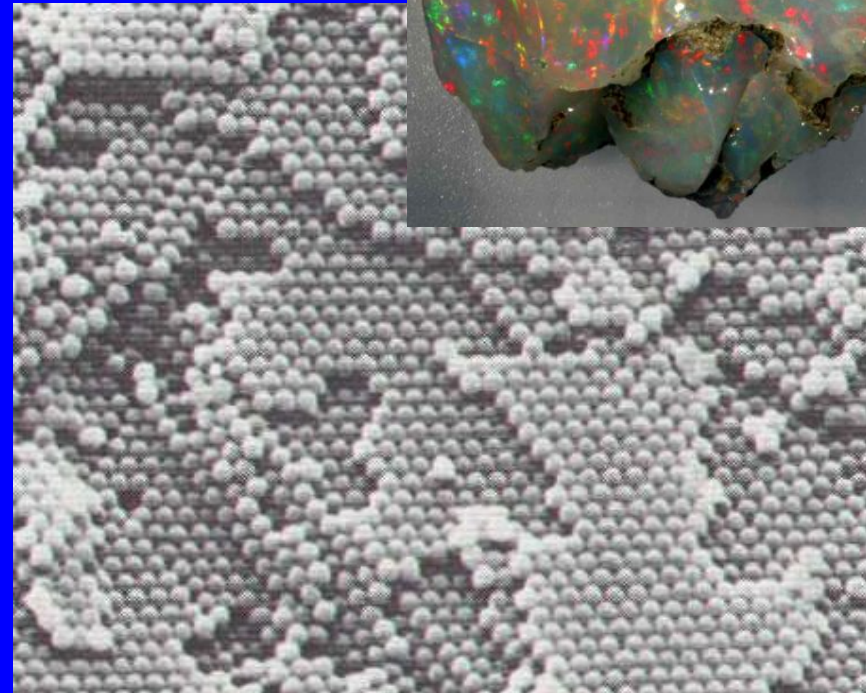
kubické

**Cu, Ca, Sr, Ag, Au, Ar, F₂, C₆₀,
opal (300 nm)**

Struktury z velkých částic



C_{60} - Plošně centrovaná (F)
FCC = CCP



SEM - Opál – 300 nm SiO_2 částice
FCC = CCP



Primitivní buňka

$$Z = 1$$

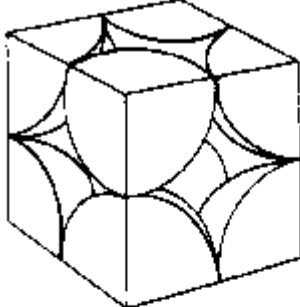
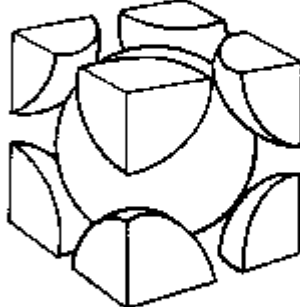
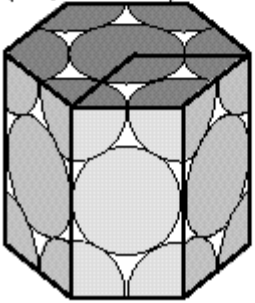
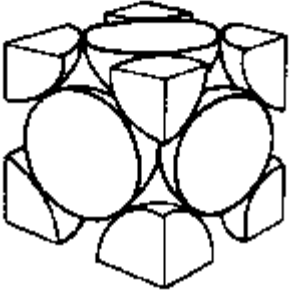
Tělesně centrovaná buňka

$$Z = 2$$

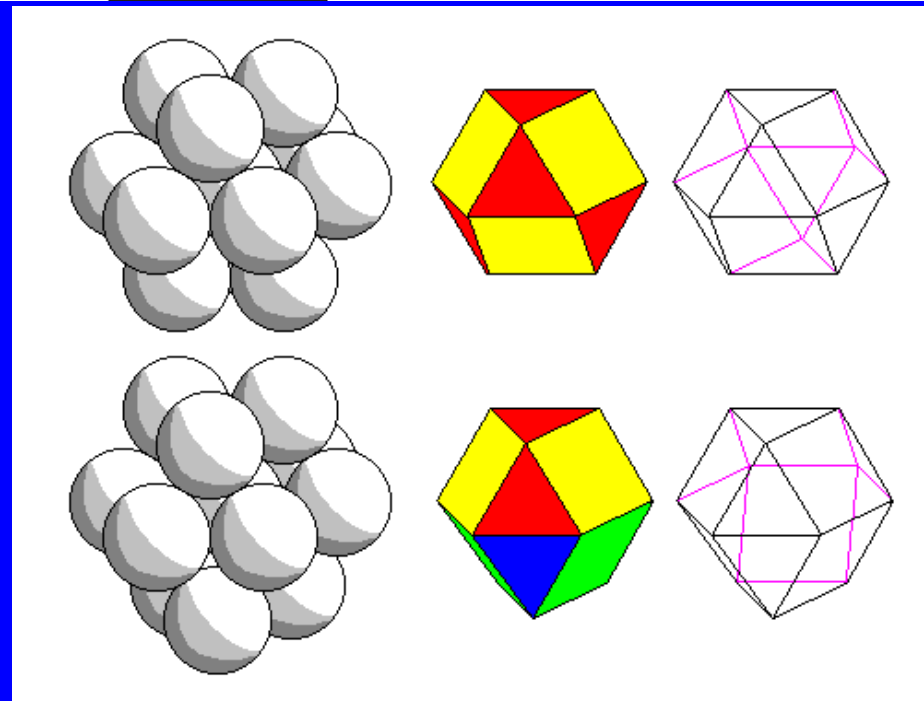
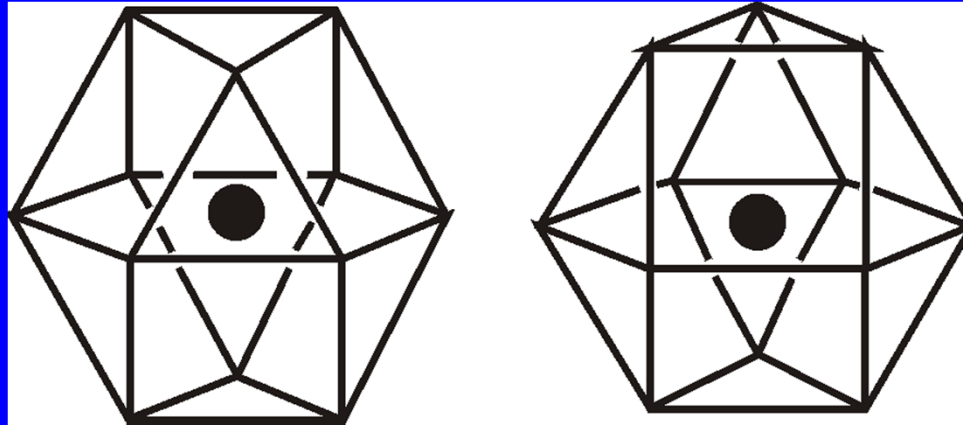
**Nejtěsnější hexagonální
uspořádání**

**Nejtěsnější kubické
uspořádání**

$$Z = 4$$

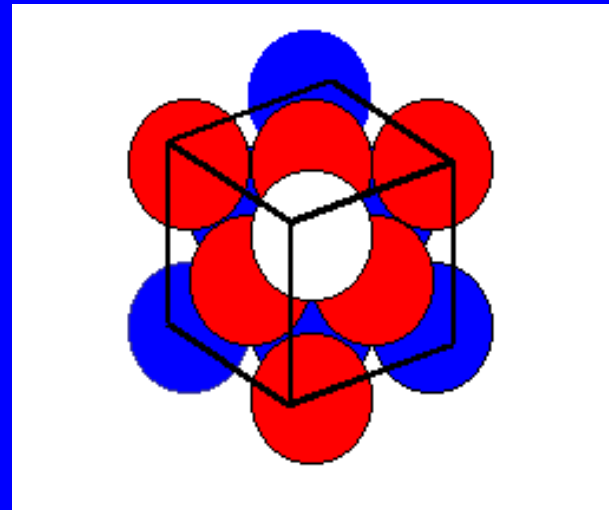
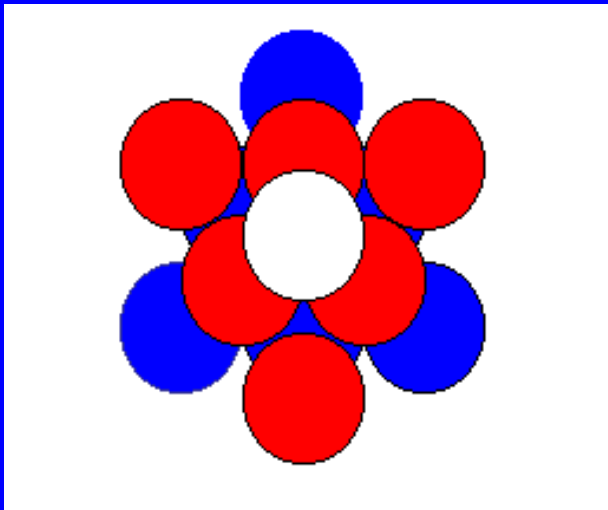
Typ uspořádání	Packing Efficiency	Coordination Number
Simple cubic (sc)		
	52%	6
Body-centered cubic (bcc)		
	68%	8
Hexagonal close-packed (hcp)	74%	12
Cubic close-packed (ccp or fcc)	74%	12
		
		

Koordinační polyedry



Nejtěsnější kubické uspořádání CCP = plošně centrovaná buňka FCC

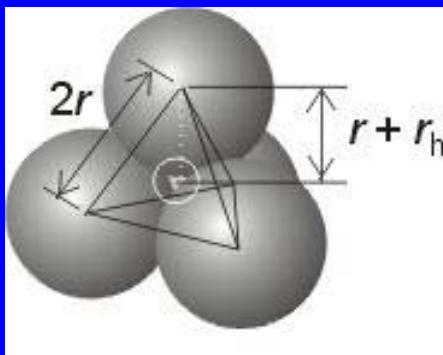
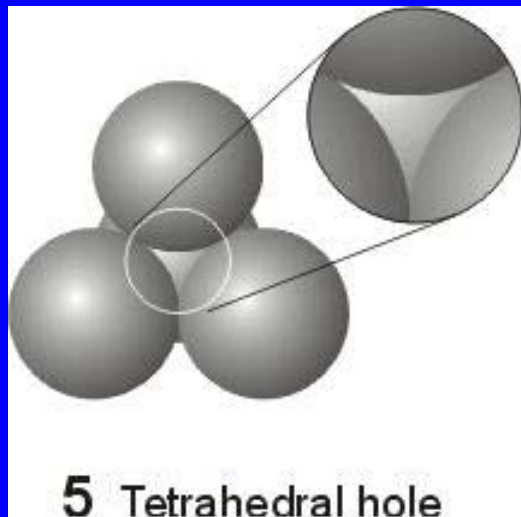
Skládání vrstev (ABC)



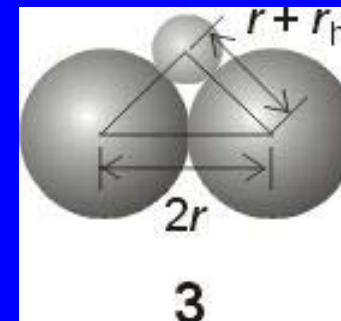
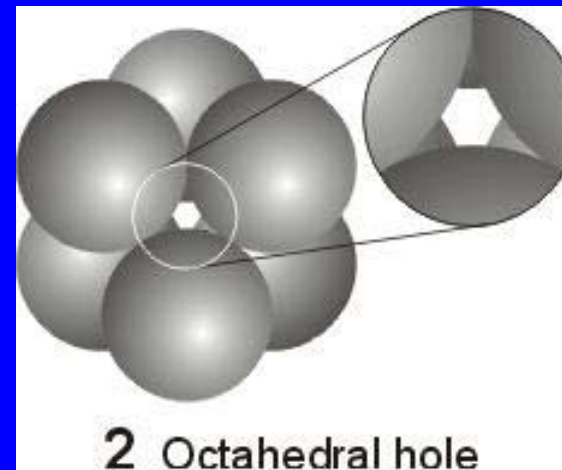
Nejtěsněji uspořádané vrstvy jsou orientovány kolmo k tělesové
diagonále kubické buňky

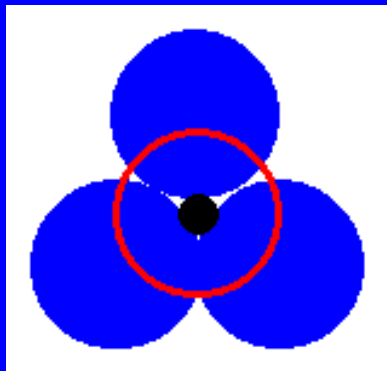
Dva typy mezer v nejtěsnějším uspořádání

Tetraedrické mezery ($2N$)

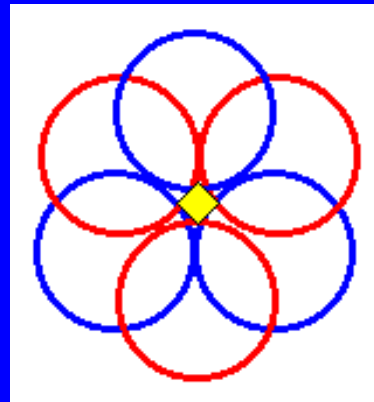


Oktaedrické mezery (N)

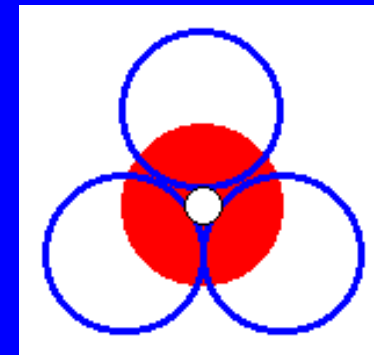




Tetraedrické T_+

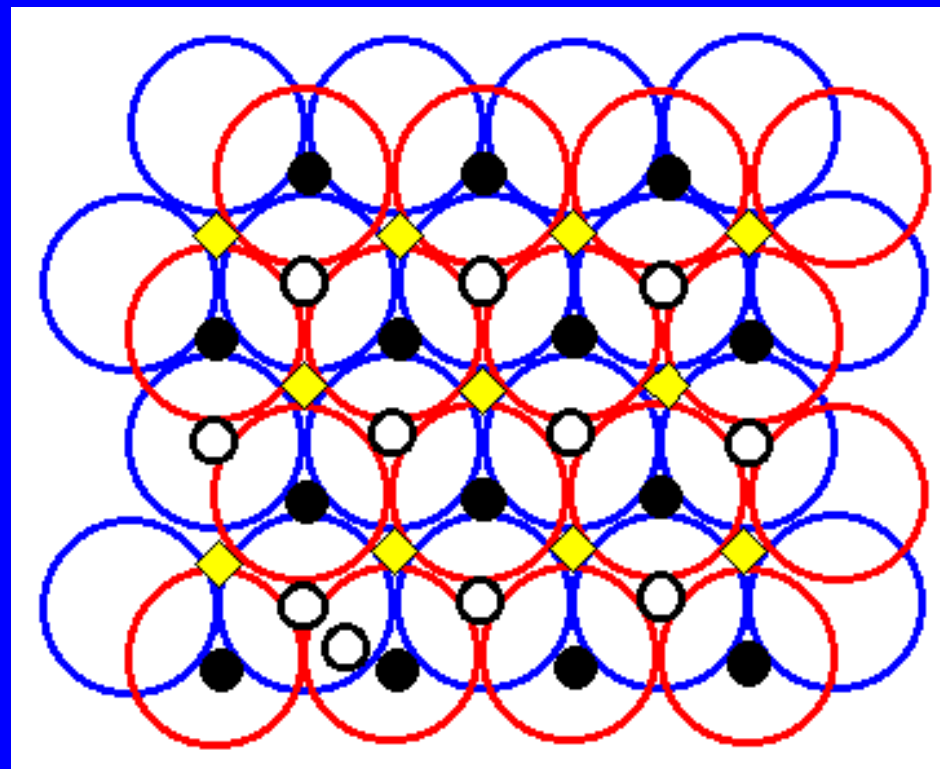


Oktaedrické O



Tetraedrické T_-

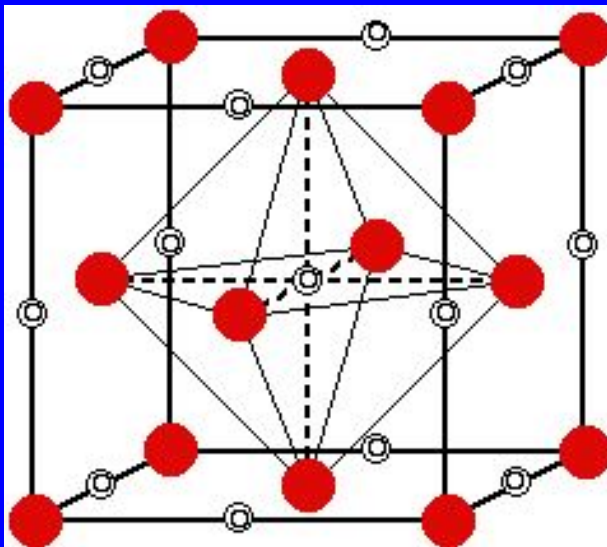
Na N nejtěsněji
uspořádaných atomů v
buňce připadá N
oktaedrických a $2N$
tetraedrických mezer



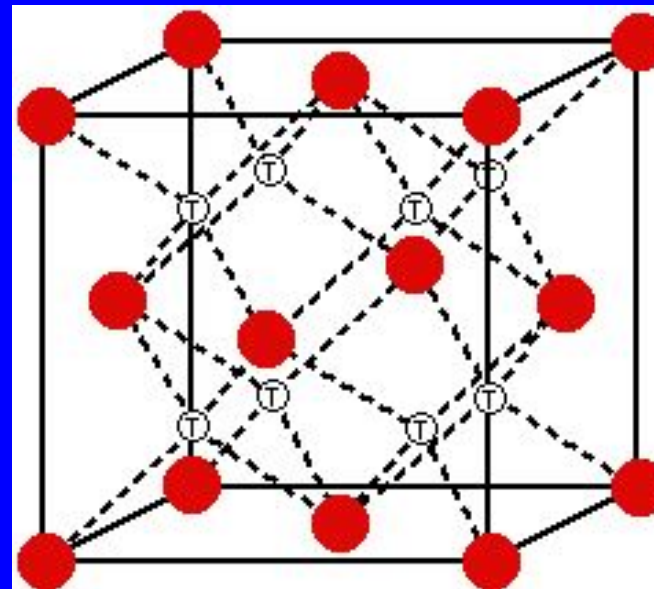
Dva typy mezer

Nejtěsnější kubické uspořádání = plošně centrovaná buňka

Počet atomů v buňce $N = 4$

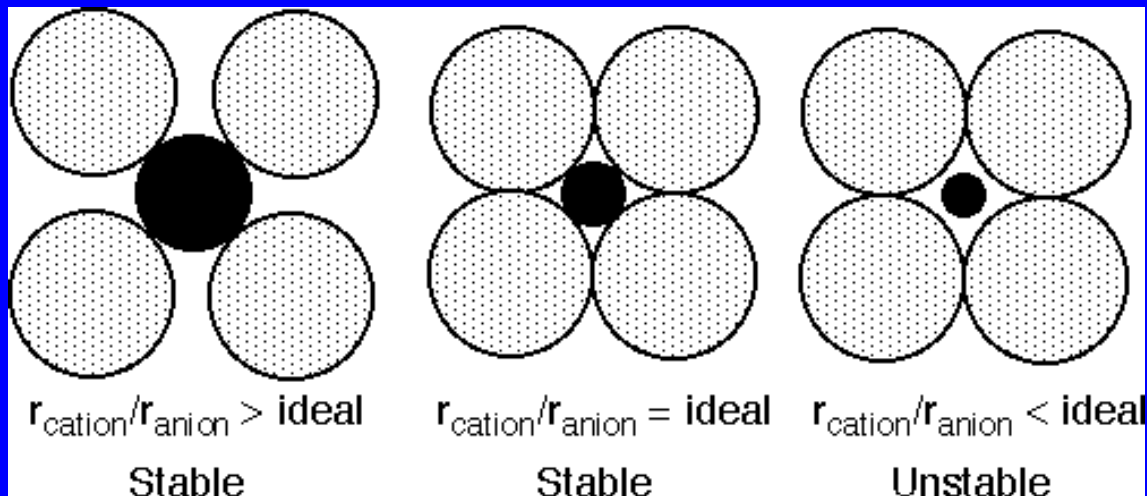


Oktaedrické mezery ($N = 4$)



Tetraedrické mezery ($2N = 8$)

Poměr velikostí kationtu/aniontu

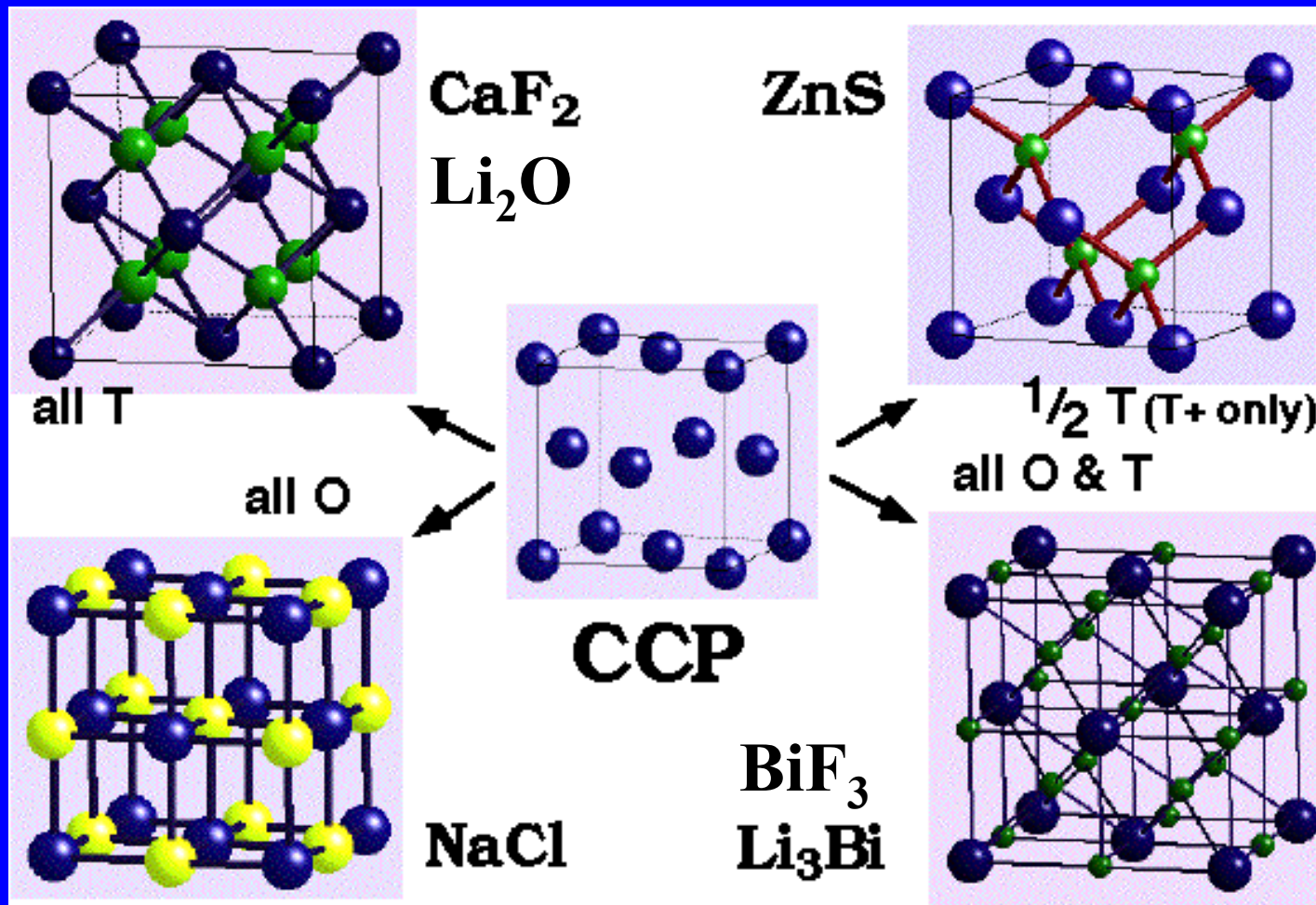


Koordinační č.	r/R
12 – kub. a hex.	1.00 (substituce)
8 – Kubická	0.732 – 1.00
6 – Oktaedrická	0.414 – 0.732
4 – Tetraedrická	0.225 – 0.414

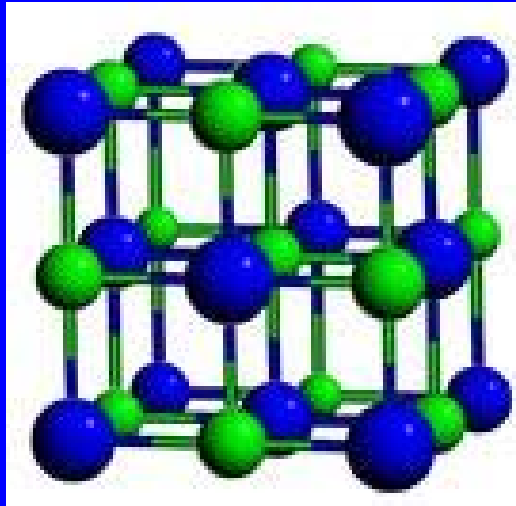


Velikost
mezery
klesá

Struktury odvozené od nejtěsnějšího kubického uspořádání (CCP = FCC)

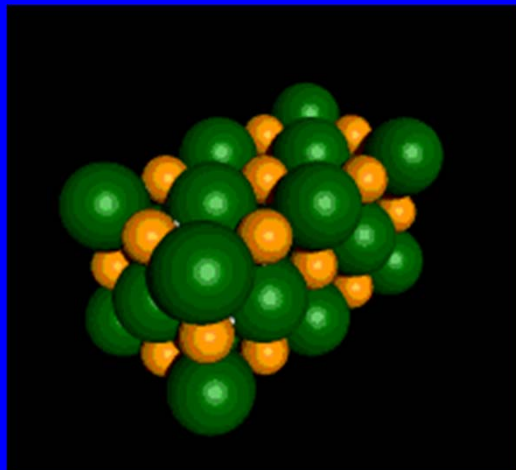
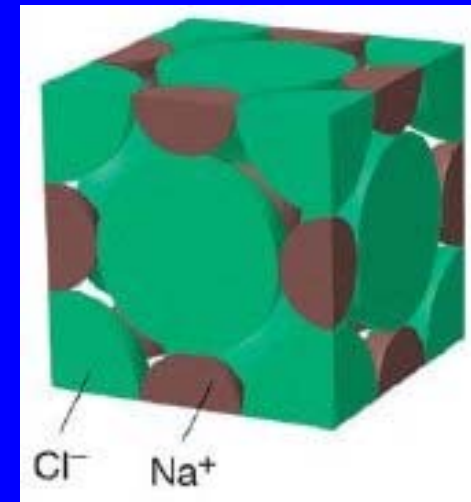


Chlorid sodný, NaCl



Nejtěsnější kubické
uspořádání Cl⁻

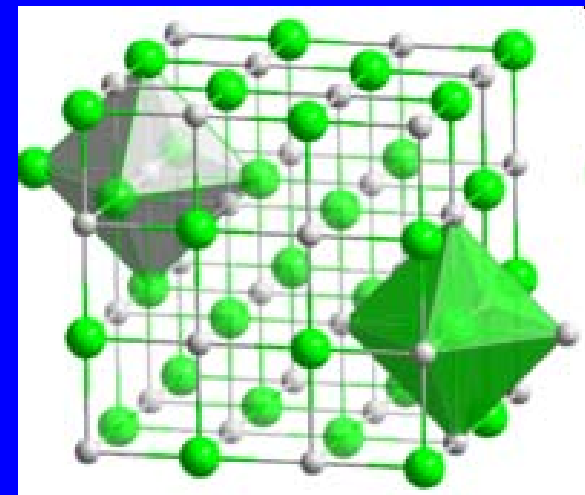
Na⁺ obsazuje
oktaedrické mezery

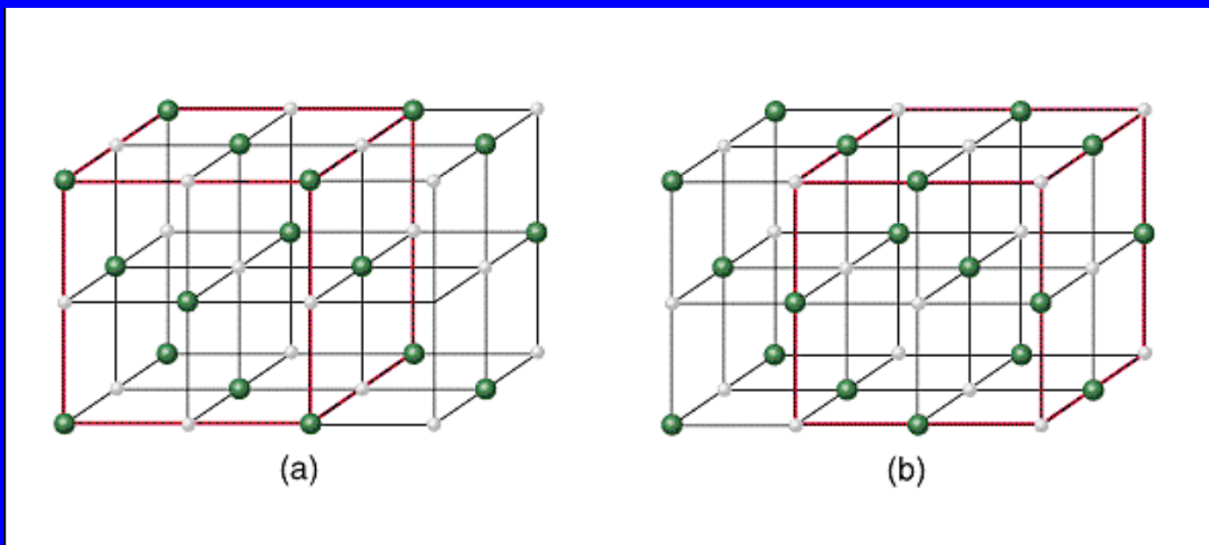
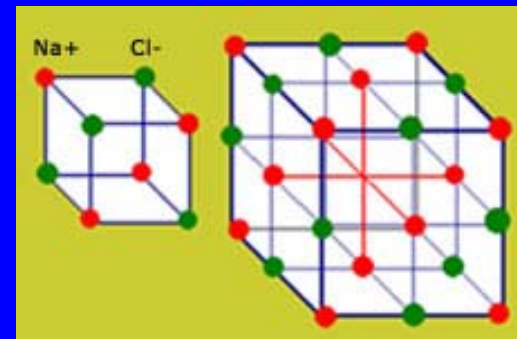
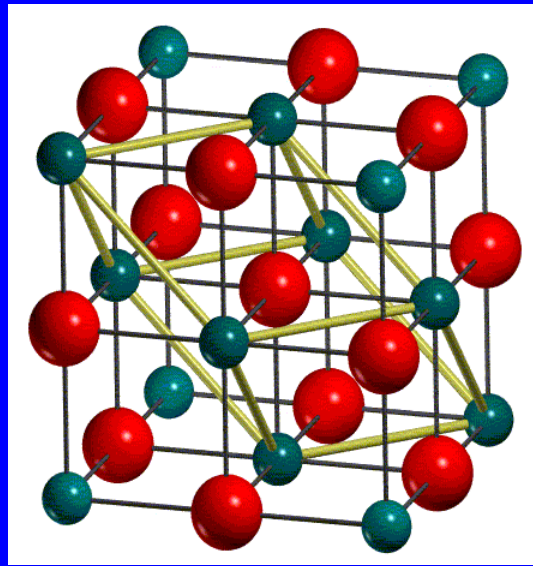
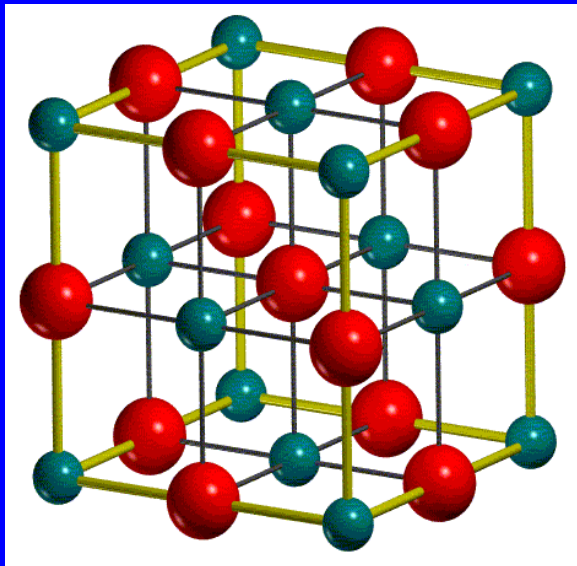


Koordinační číslo:

Na = 6

Cl = 6





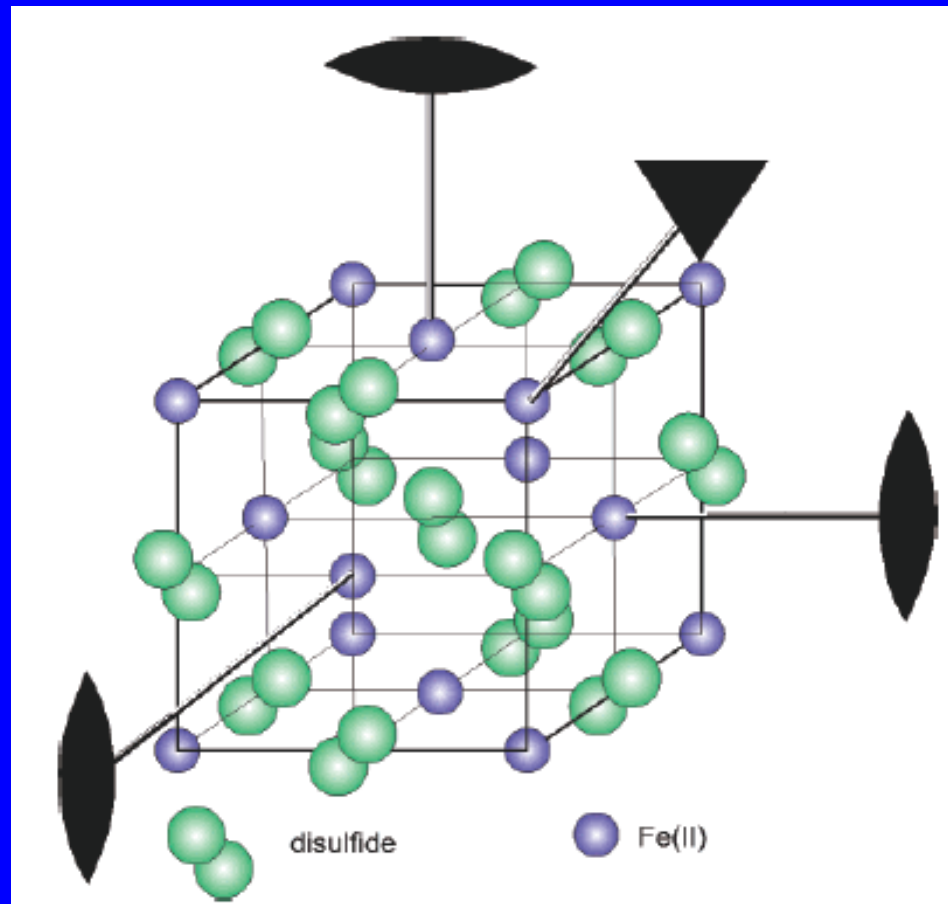
Dvě stejné nejtěsněji uspořádané kubické mřížky kationtů a aniontů

Struktura pyritu - FeS_2

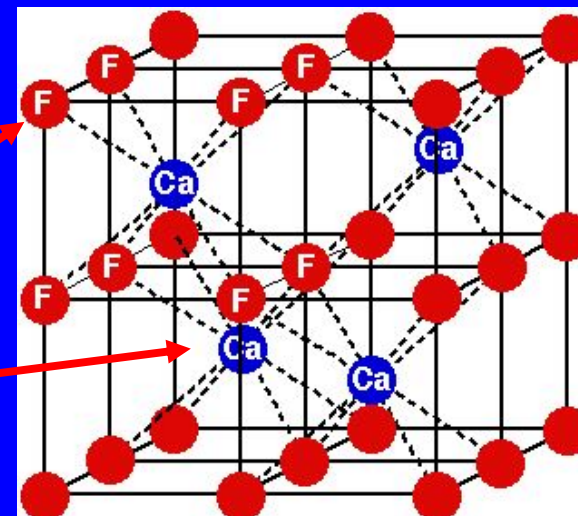
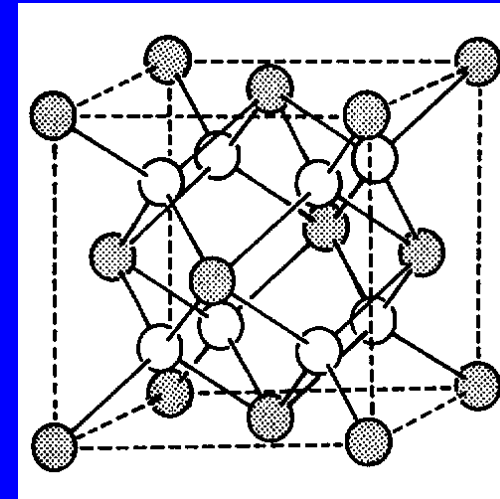
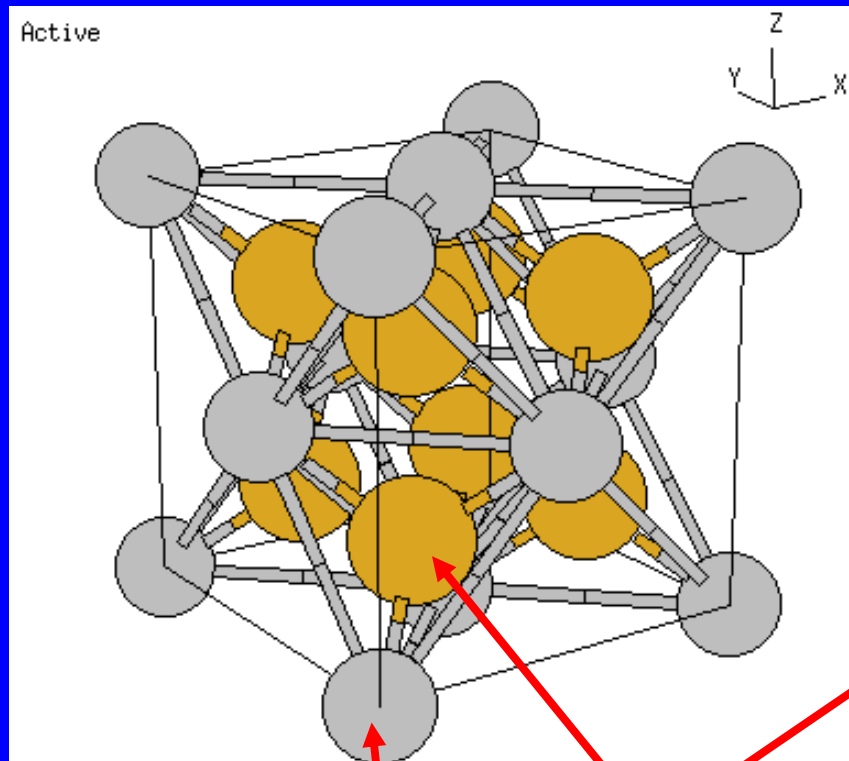
Odvození složitějších struktur od jednoduchých strukturních typů

Na^+ Cl^-

Fe^{2+} S_2^{2-}



Fluorit, CaF_2 (inverzní typ Li_2O)

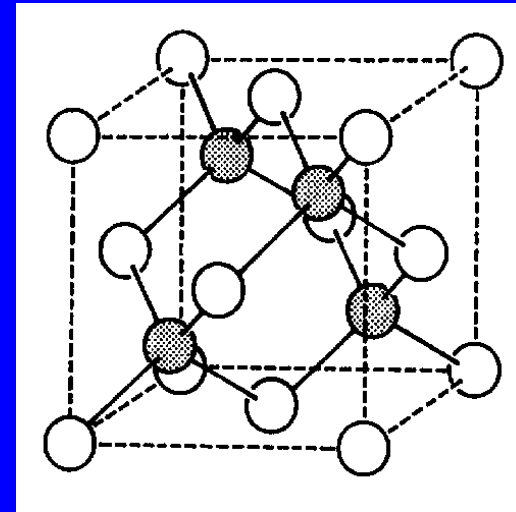


Ca / O
F / Li

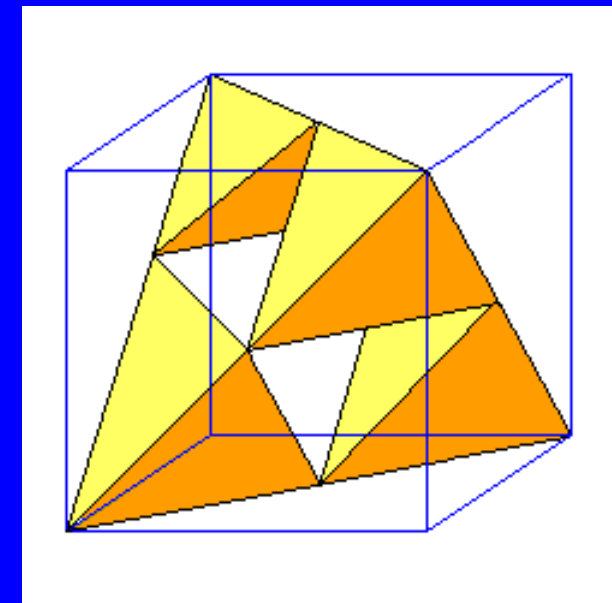
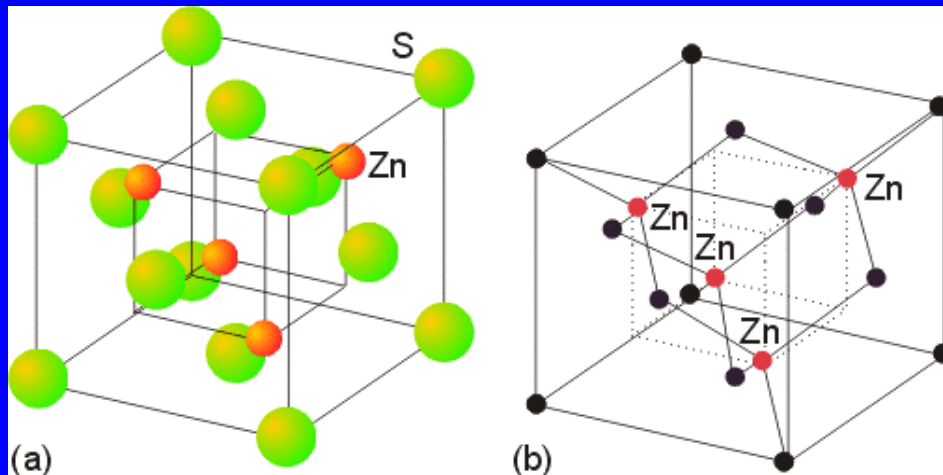
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{TaF}_6]_2$

Sfalerit, ZnS

Nejtěsnější kubické uspořádání S
Zn obsazuje $\frac{1}{2}$ tetraedrických mezer



Nejtěsnější kubické uspořádání Zn
S obsazuje $\frac{1}{2}$ tetraedrických mezer

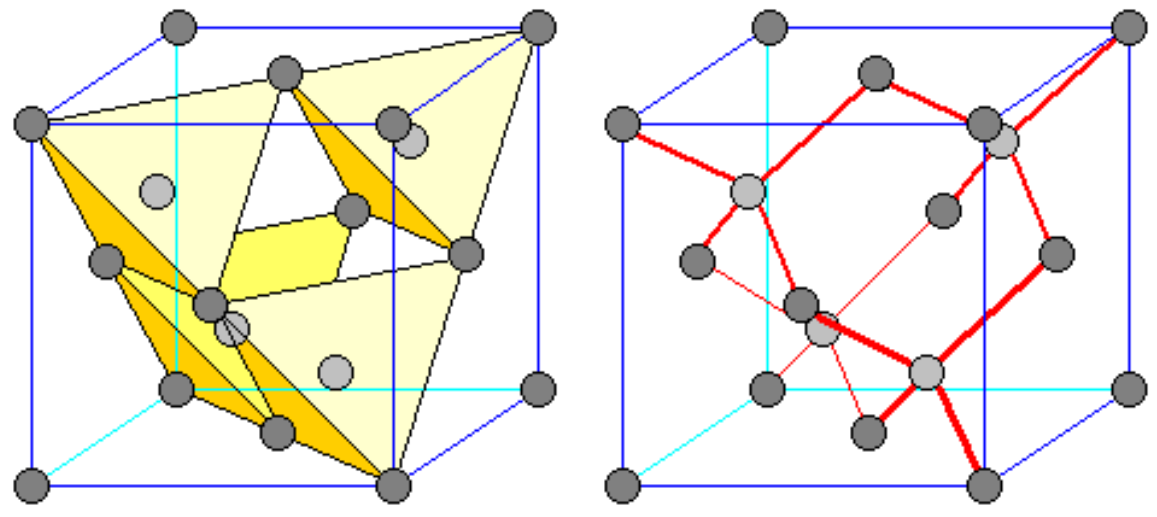
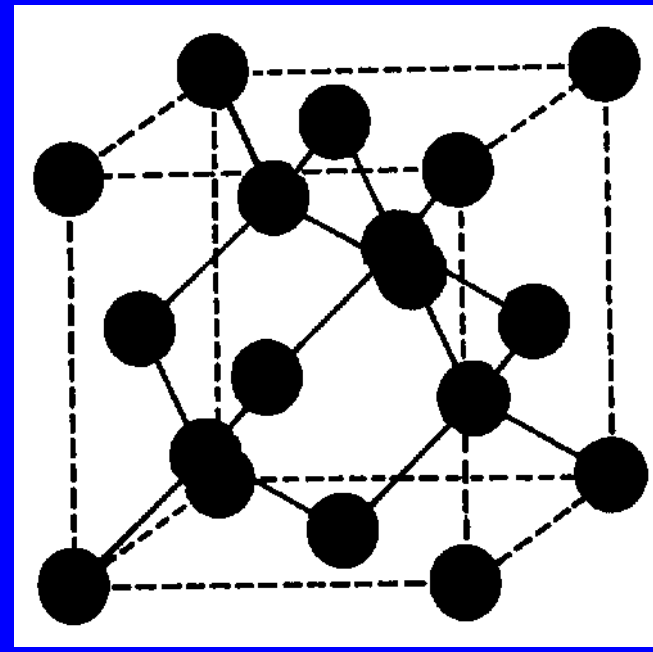
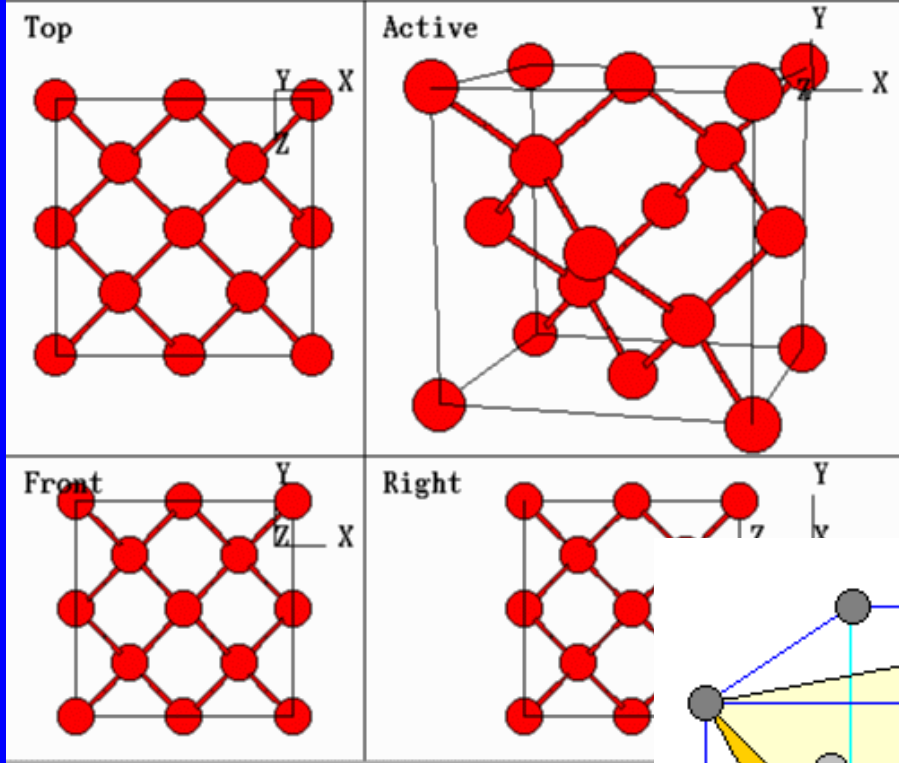


Koordinační číslo:

Zn = 4

S = 4

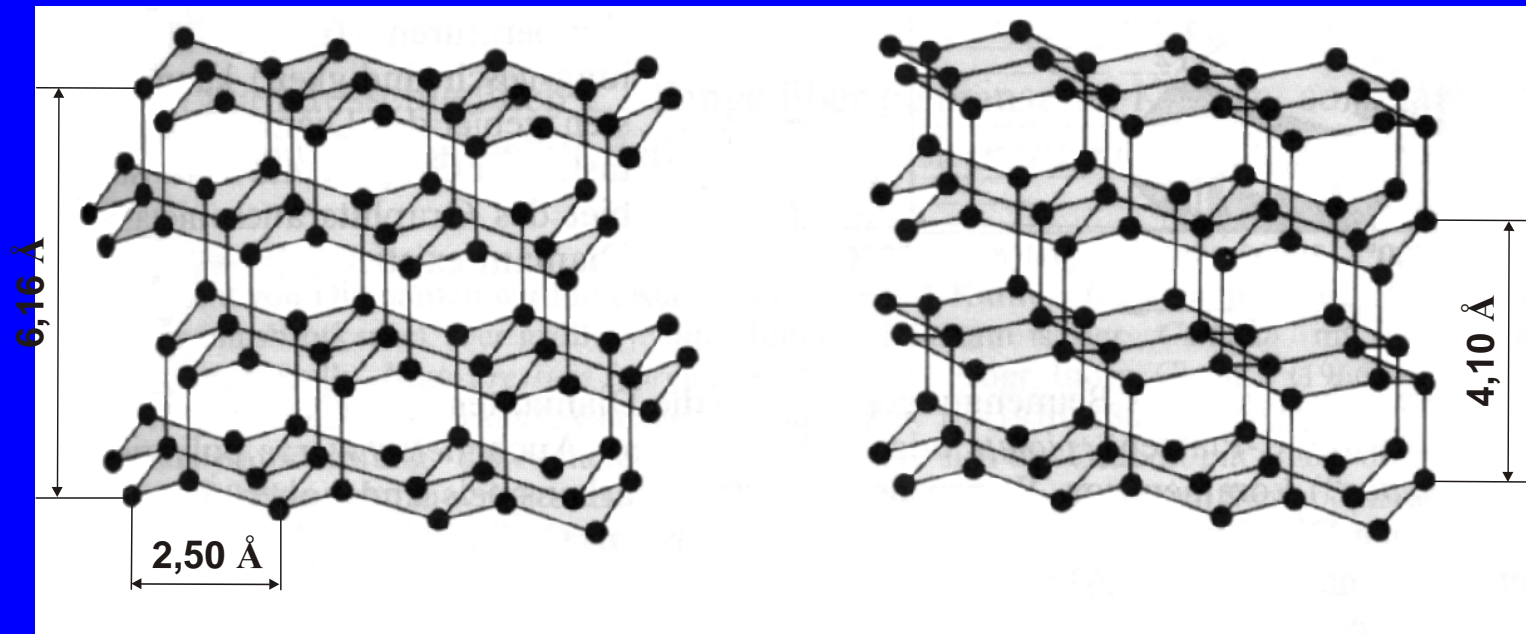
Diamant, C



Diamant, C

kubický

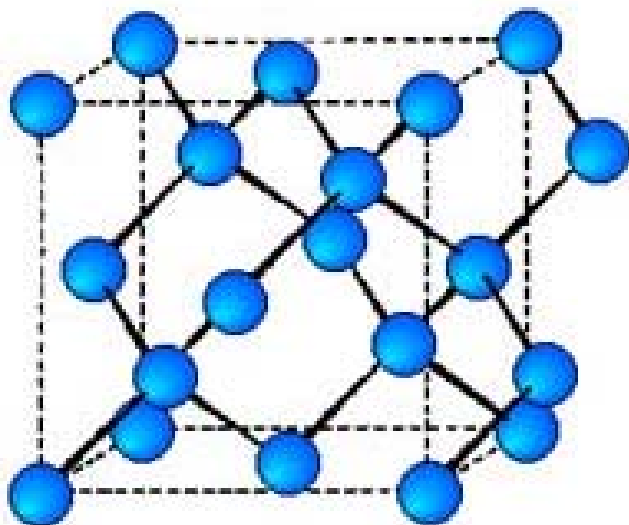
hexagonální
lonsdaleite



SiO₂ kristobalit

SiO₂ tridymit
led

Struktura prvků 14. skupiny

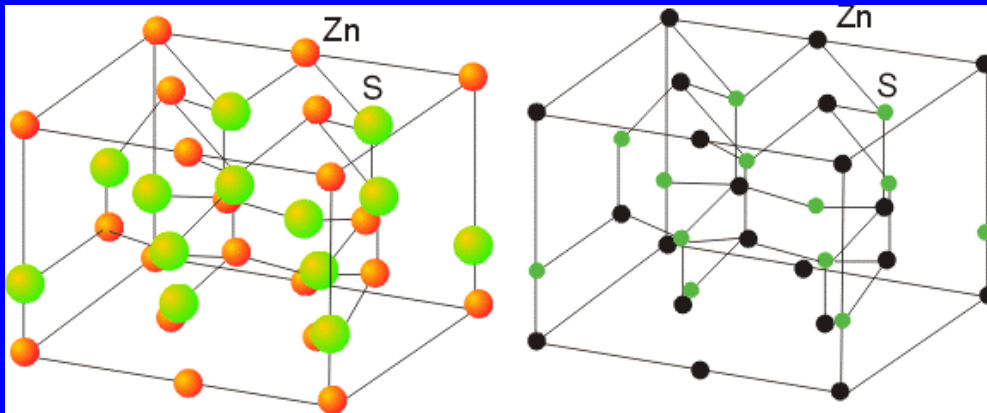


	a (Å)	d (g.cm ⁻³)
C	3.566	3.515
Si	5.431	2.329
Ge	5.657	5.323
α -Sn	6.489	7.285

Stejná struktura – velikost buňky roste směrem dolů ve skupině

Wurzit, ZnS

Polymorfie ZnS

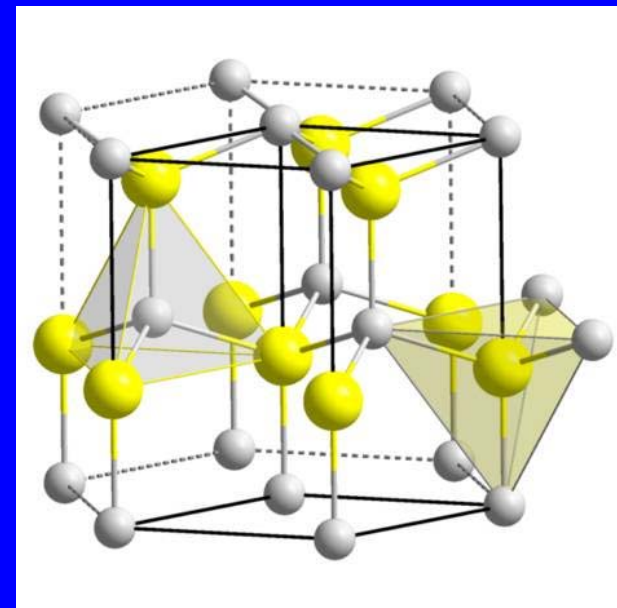


Koordinační číslo:

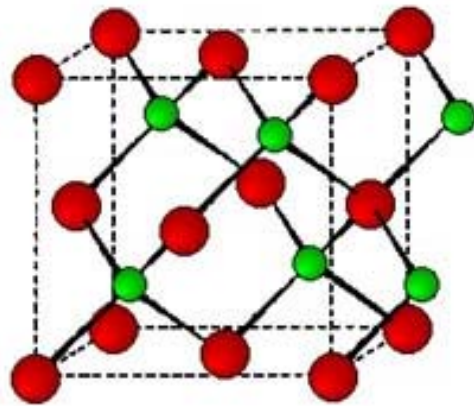
Zn = 4

S = 4

**Nejtěsnější hexagonální
uspořádání S
Zn obsazuje
 $\frac{1}{2}$ tetraedrických mezer**



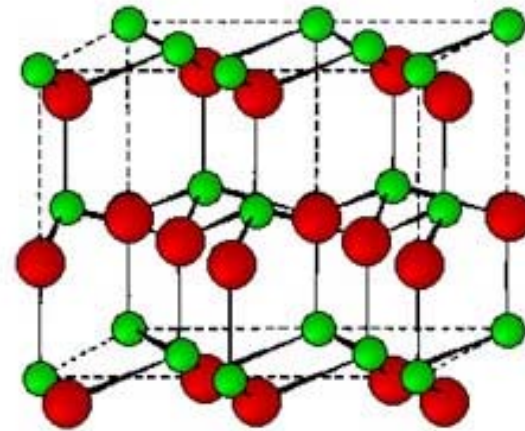
Polovodiče 13-15 a 12-16



Sfalerit

InP, GaAs

HgTe, CdTe

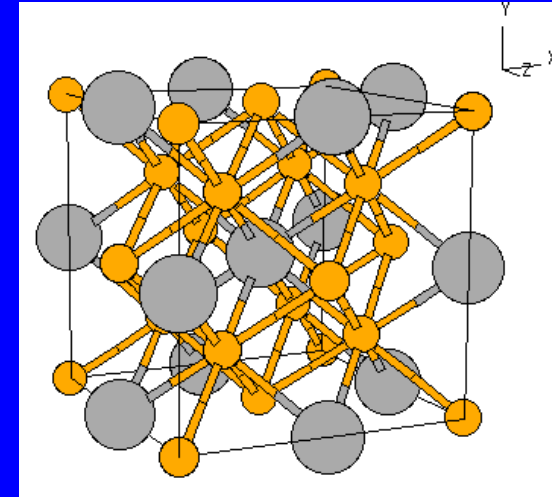
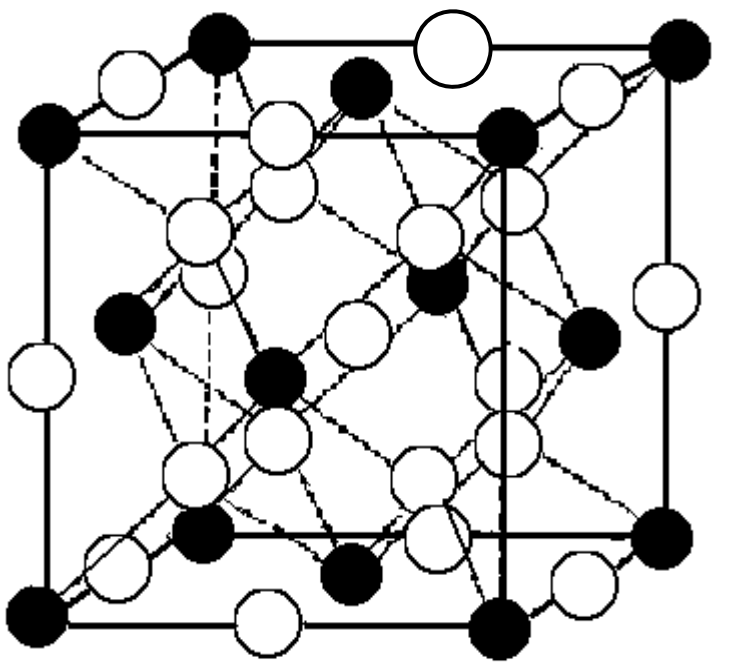


Wurzit

ZnO, CdSe

AlN, GaN

$\text{BiF}_3/\text{Li}_3\text{Bi}$

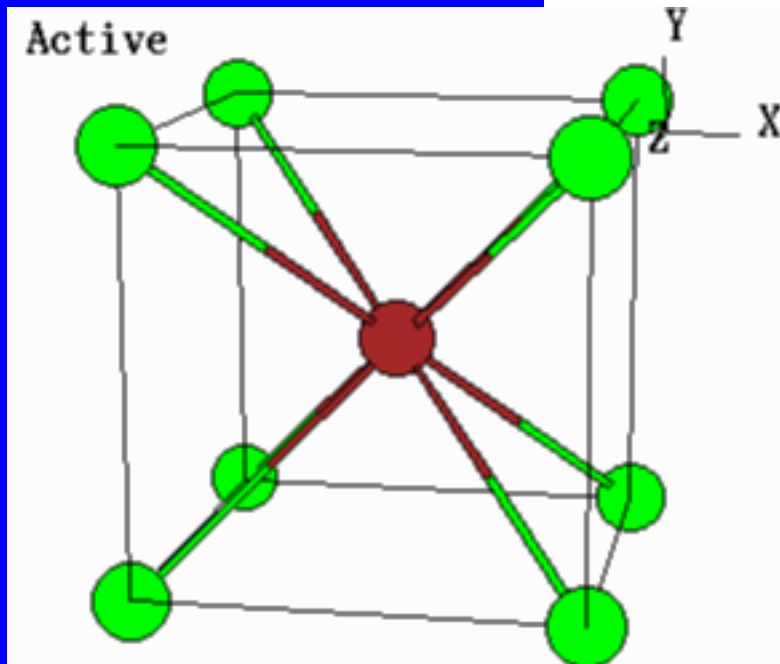
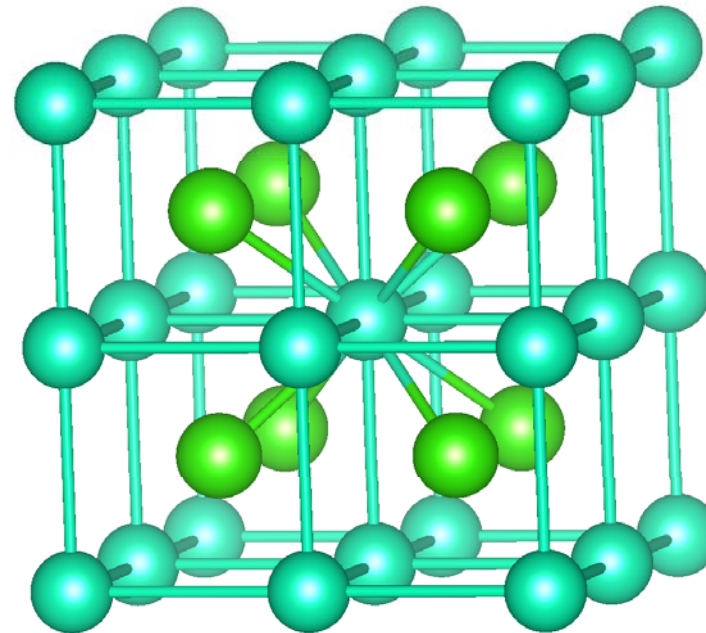
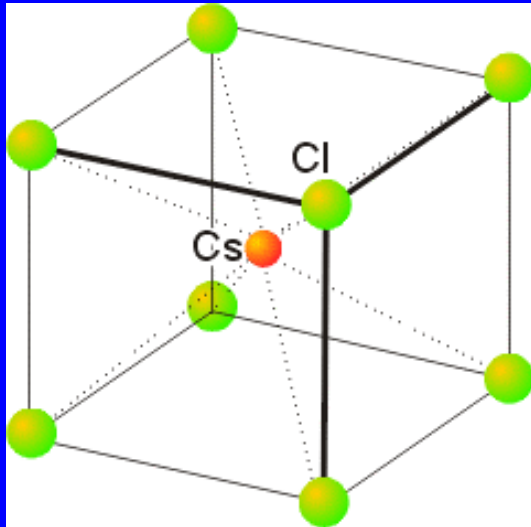


Nejtěsnější kubické uspořádání Bi (4)
F obsazuje tetraedrické mezery (8) a
oktaedrické mezery (4)

Nejtěsnější kubické uspořádání Bi (4)
Li obsazuje tetraedrické mezery (8) a
oktaedrické mezery (4)



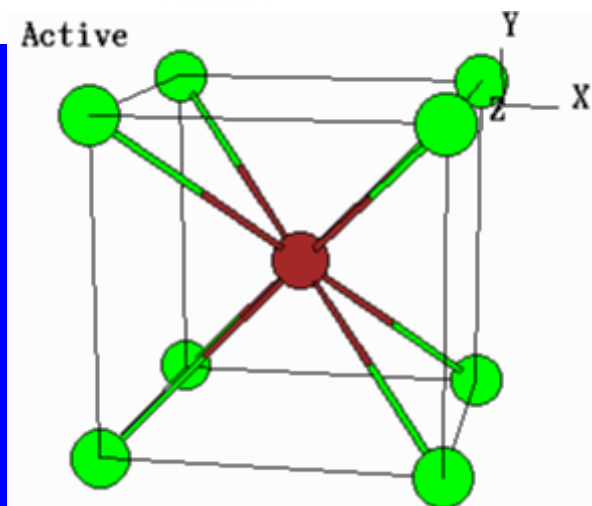
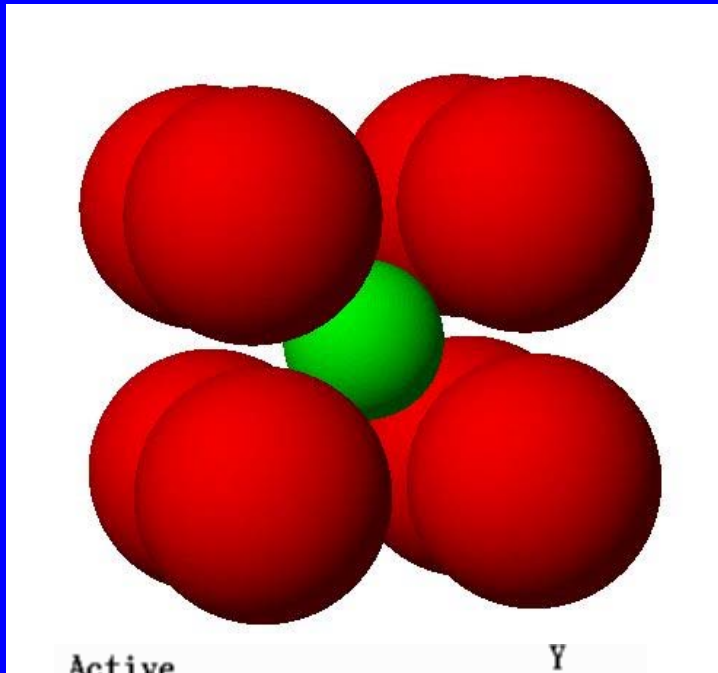
CsCl



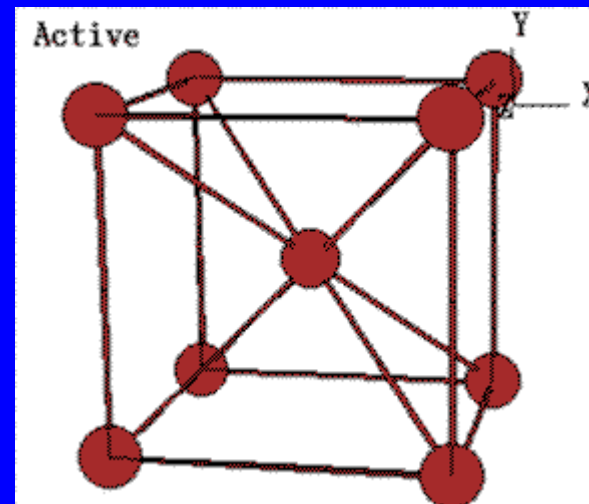
Koordinační číslo:

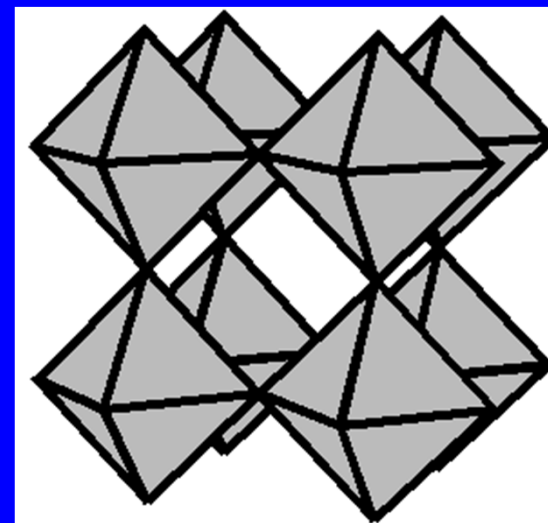
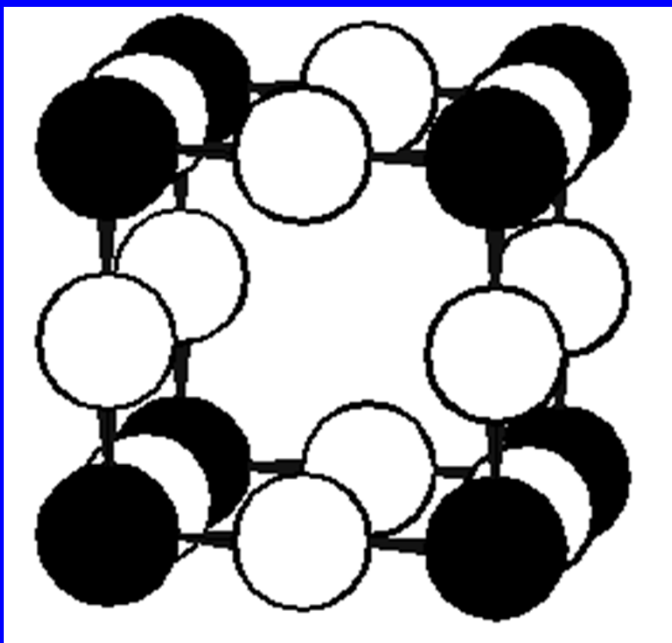
Cs = 8

Cl = 8



CsCl není tělesně centrovaná
kubická buňka

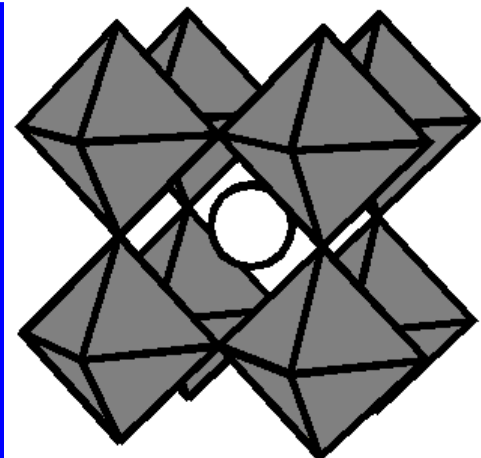
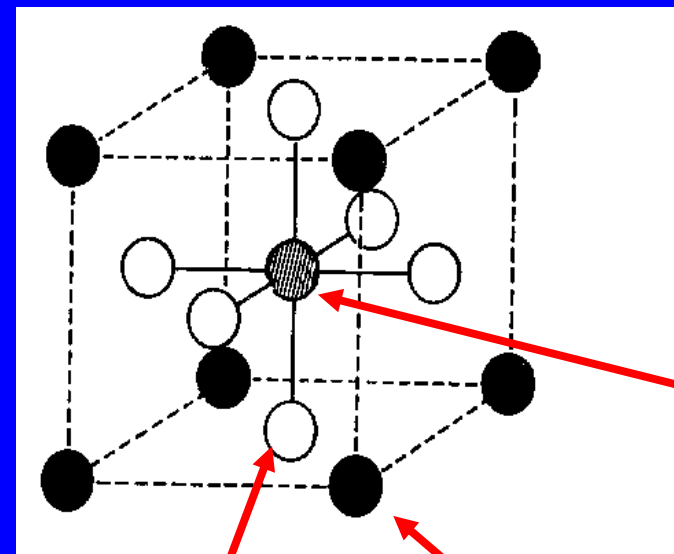
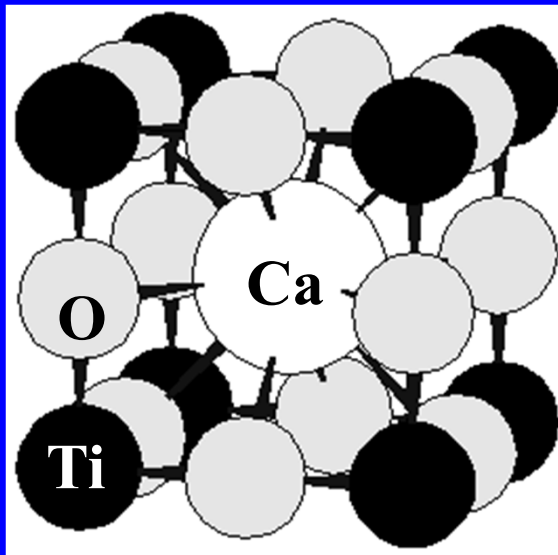




Primitivní kubická

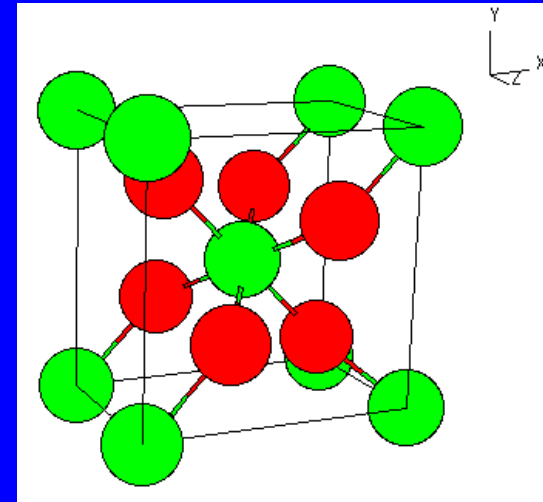
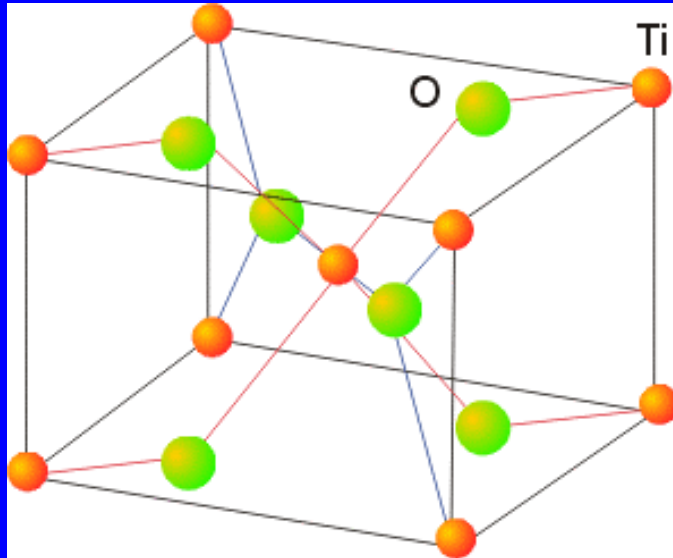
Perovskit CaTiO_3

Dva ekvivalentní pohledy na základní buňku perovskitu



Podobnost s CsCl

Rutil, TiO_2



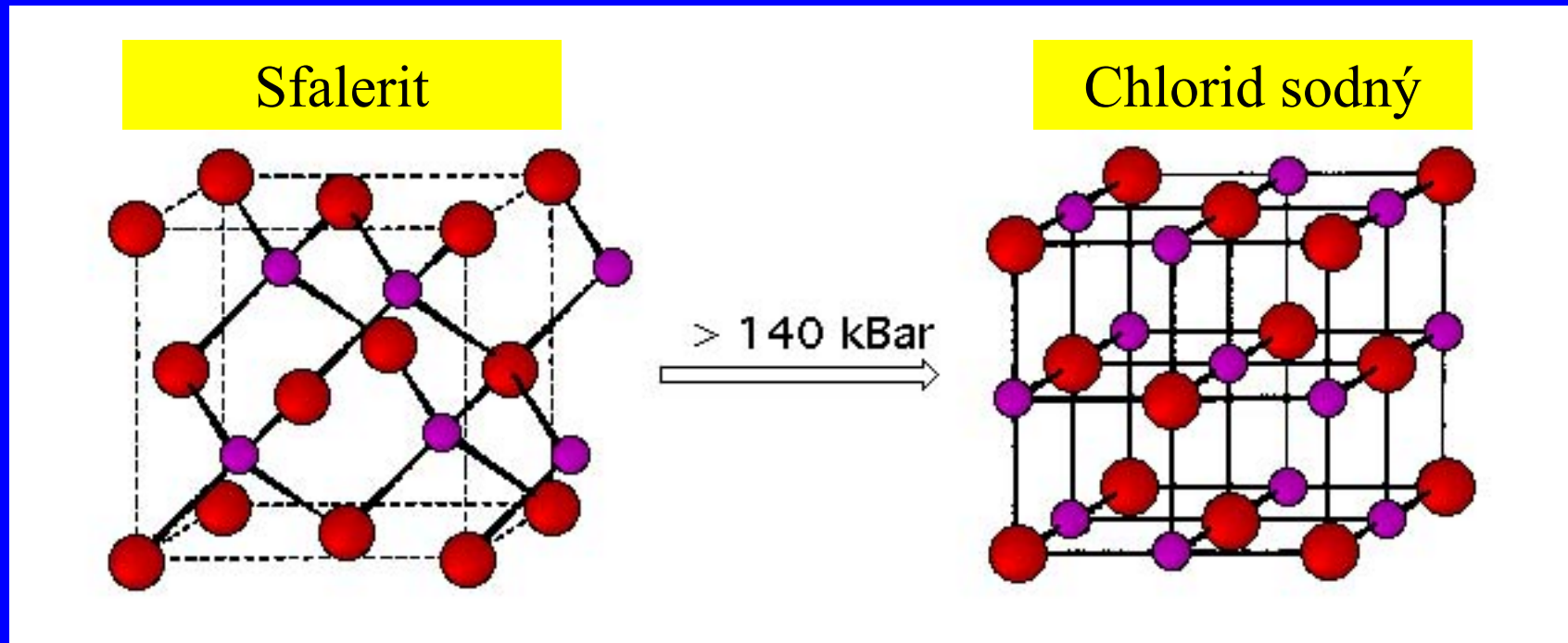
Pravidlo koordinačních čísel



$$\frac{k.\check{c}.(A)}{k.\check{c}.(B)} = \frac{y}{x}$$

Koordinační čísla jsou v obráceném poměru stechiometrických koeficientů

Fázové přeměny za zvýšeného tlaku



Důsledky zvýšení tlaku

Zvýšení koordinačního čísla

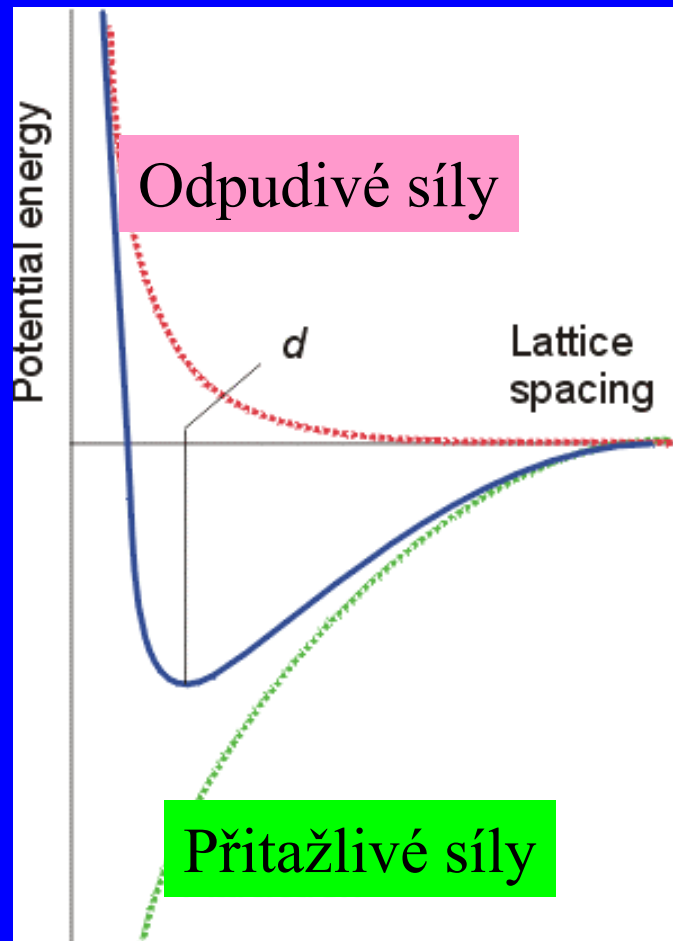
Zvýšení hustoty

Prodloužení vazebných délek

Přechod ke kovovým modifikacím 56

Mřížková energie

Mřížková energie je energie, která se uvolní při vytvoření jednoho molu pevné iontové sloučeniny z iontů v plynném stavu



$$L = E_{\text{coul}} + E_{\text{rep}}$$

Ionový pár

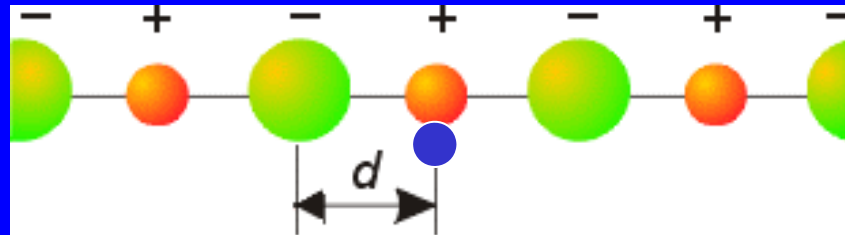
$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{d}$$

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{d^n}$$

n = Bornův exponent
(experimentálně zjistit z měření
stlačitelnosti)

Madelungova konstanta

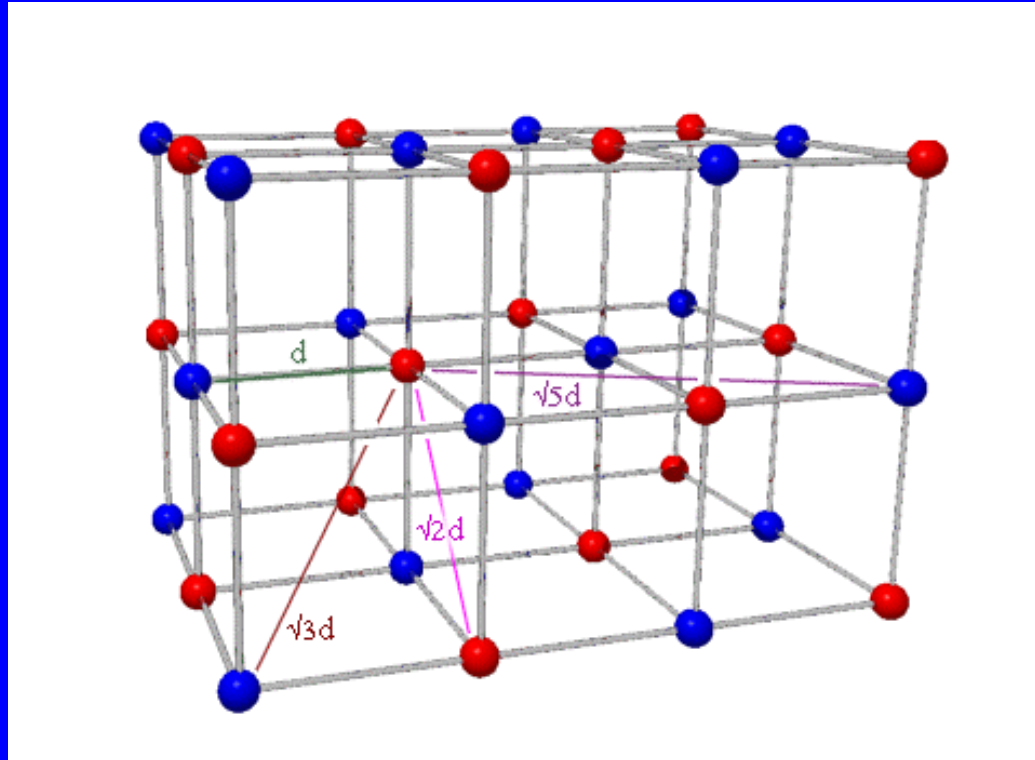
Nutno přihlédnout ke všem interakcím v krystalové mřížce
- Se všemi ionty postupně vzdálenějších vrstvách



$$E_{coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{d} \left[+2\frac{1}{1} - 2\frac{1}{2} + 2\frac{1}{3} - 2\frac{1}{4} + \dots \right] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{d} 2 \ln 2$$

Madelungova konstanta M
(pro lineární uspořádání)
= součet konvergentní řady

Madelungova konstanta pro NaCl



$$E_{\text{coul}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{d} \left[+6\frac{1}{1} - 12\frac{1}{\sqrt{2}} + 8\frac{1}{\sqrt{3}} - 6\frac{1}{\sqrt{4}} + 24\frac{1}{\sqrt{5}} + \dots \right] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{d} M$$

Konvergentní řada

Madelungovy konstanty pro strukturní typy

Strukturní typ	M
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
CaF ₂	2.519
ZnS Sfalerit	1.63805
ZnS Wurtzite	1.64132

Mřížková energie

Pro 1 mol iontů

Přitažlivá

$$E_{Coul} = N_A M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Odpudivá

$$E_{rep} = N_A \frac{B}{d^n}$$

$$L = E_{coul} + E_{rep}$$

Najít minimum $dL/d(d) = 0$

$$L = N_A M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + N_A \frac{B}{d^n}$$

Mřížková energie

Born – Landeho rovnice

$$L = N_A M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 + \frac{1}{n} \right)$$

Born – Mayerova rovnice

$$L = N_A M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right)$$

El. konfigur.	n
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12

$$d^* = 0.345 \text{ \AA}$$

Mřížková energie

Kapustinski

M/v je přibližně konstantní pro všechny typy struktur
 v = počet iontů ve vzorcové jednotce

M nahrazeno $0.87 v$, není nutno znát strukturu

$$L = 1210v \frac{Z_A Z_B}{d} \left(1 - \frac{0,345}{d} \right)$$

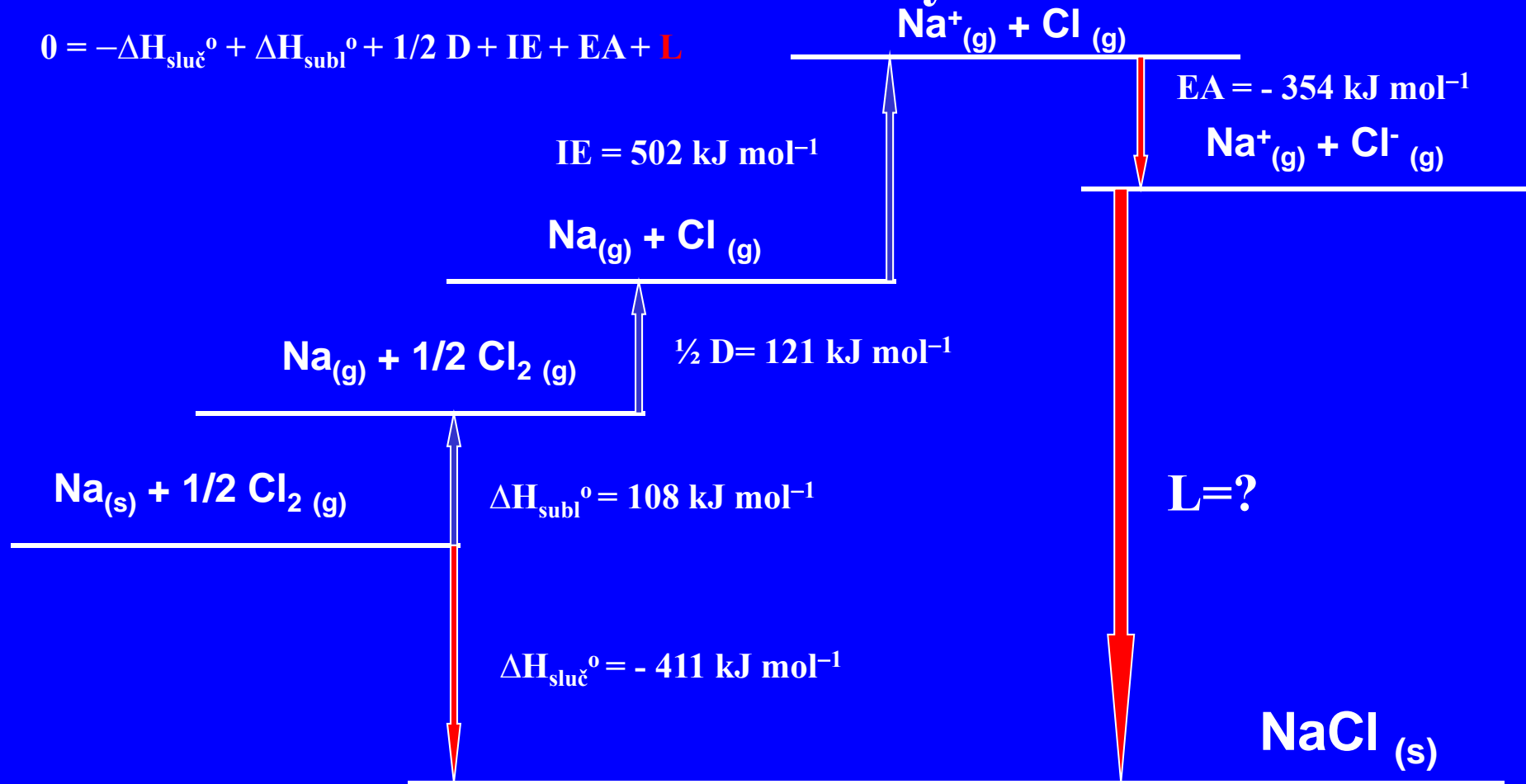
Kapustinski

struktura	M	CN	stechiom	M / v
CsCl	1.763	(8,8)	AB	0.882
NaCl	1.748	(6,6)	AB	0.874
ZnS sfalerit	1.638	(4,4)	AB	0.819
ZnS wurtzit	1.641	(4,4)	AB	0.821
CaF ₂ fluorit	2.519	(8,4)	AB ₂	0.840
TiO ₂ rutil	2.408	(6,3)	AB ₂	0.803
CdI ₂	2.355	(6,3)	AB ₂	0.785
Al ₂ O ₃	4.172	(6,4)	A ₂ B ₃	0.834

v = počet iontů ve vzorcové jednotce

Born-Haberův cyklus

$$0 = -\Delta H_{\text{sluč}}^{\circ} + \Delta H_{\text{subl}}^{\circ} + 1/2 D + \text{IE} + \text{EA} + L$$



$$0 = 411 + 108 + 121 + 502 + (-354) + L$$

$$L = -788 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 65$$

Mřížková energie NaCl

Výpočtem z Born – Landeho rovnice $L = -765 \text{ kJ mol}^{-1}$

Uvažujeme jen iontový příspěvek

Měřením z Born – Haberova cyklu $L = -788 \text{ kJ mol}^{-1}$

Mřížková energie se skládá z iontového a kovalentního příspěvku