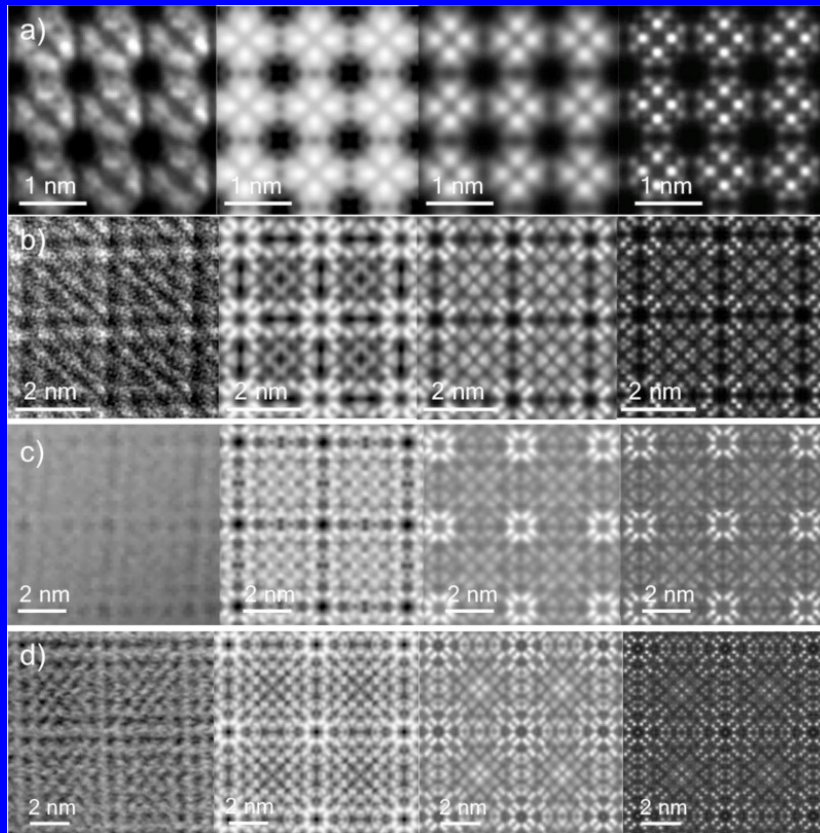
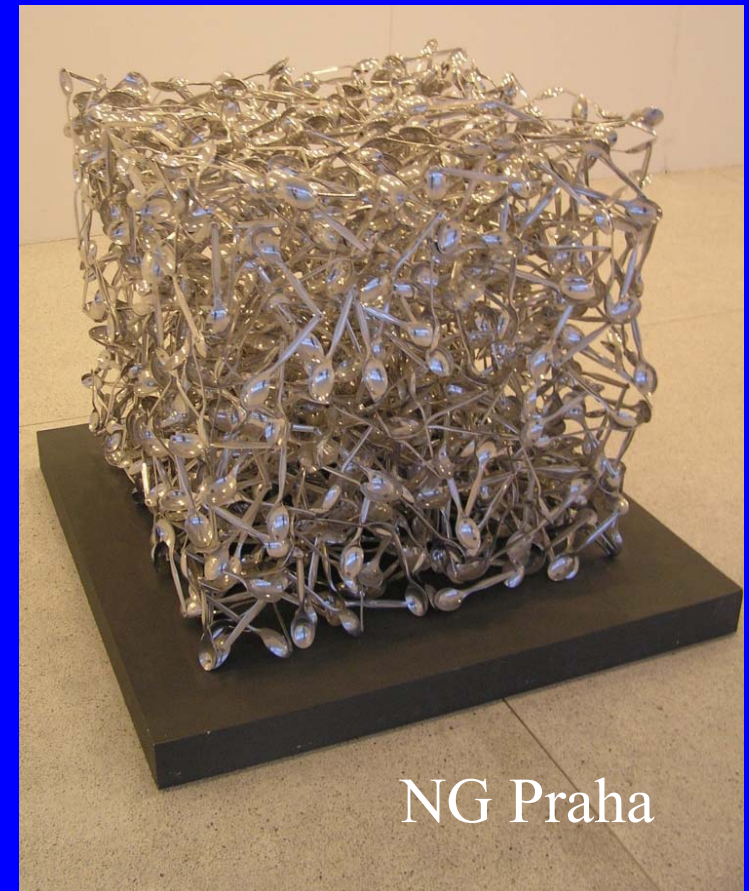


# Struktura krystalických látek

Periodické opakování stejných stavebních jednotek



M. C. Escher



NG Praha

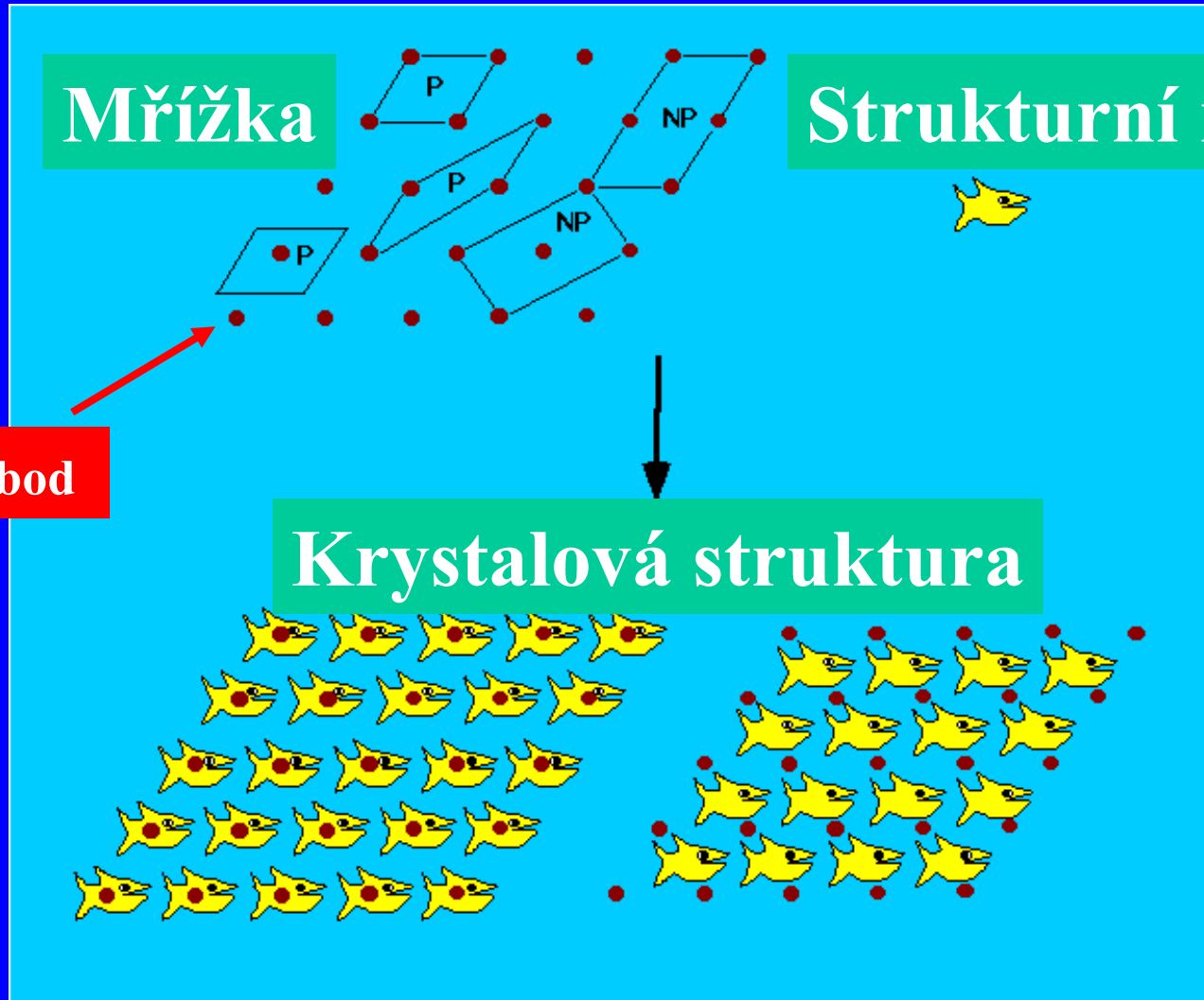
# Mřížka a struktura

Mřížka

Strukturní motiv

Uzlový bod

Krystalová struktura

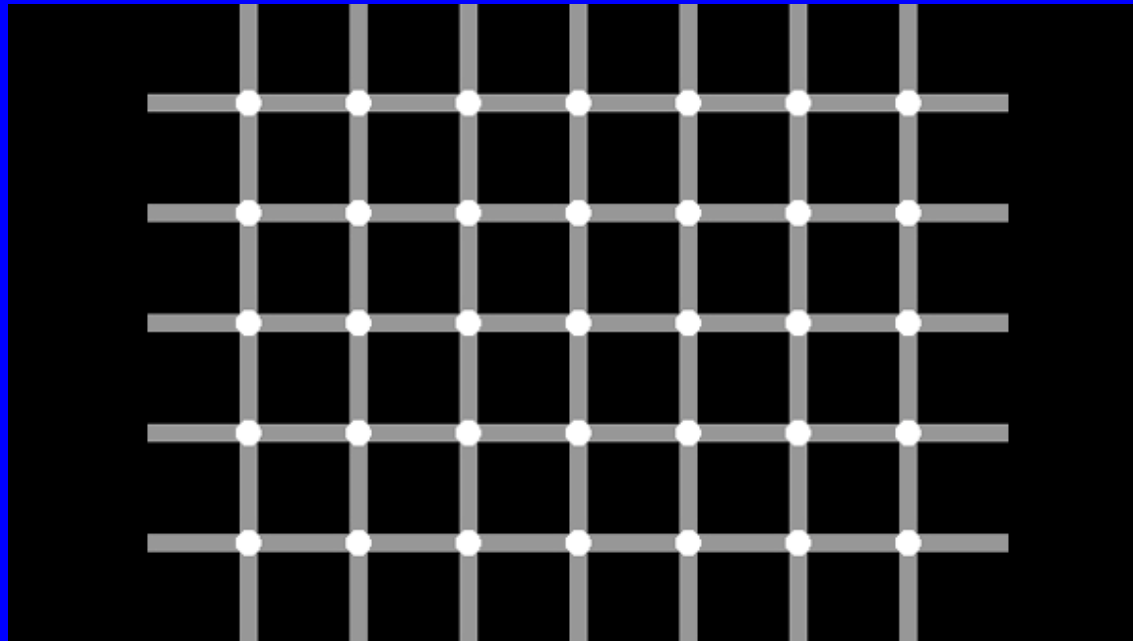


# Mřížka

Geometrická abstrakce – popis krystalu

Množina bodů se stejným okolím

Všechny uzlové body jsou stejné fyzikálně a chemicky

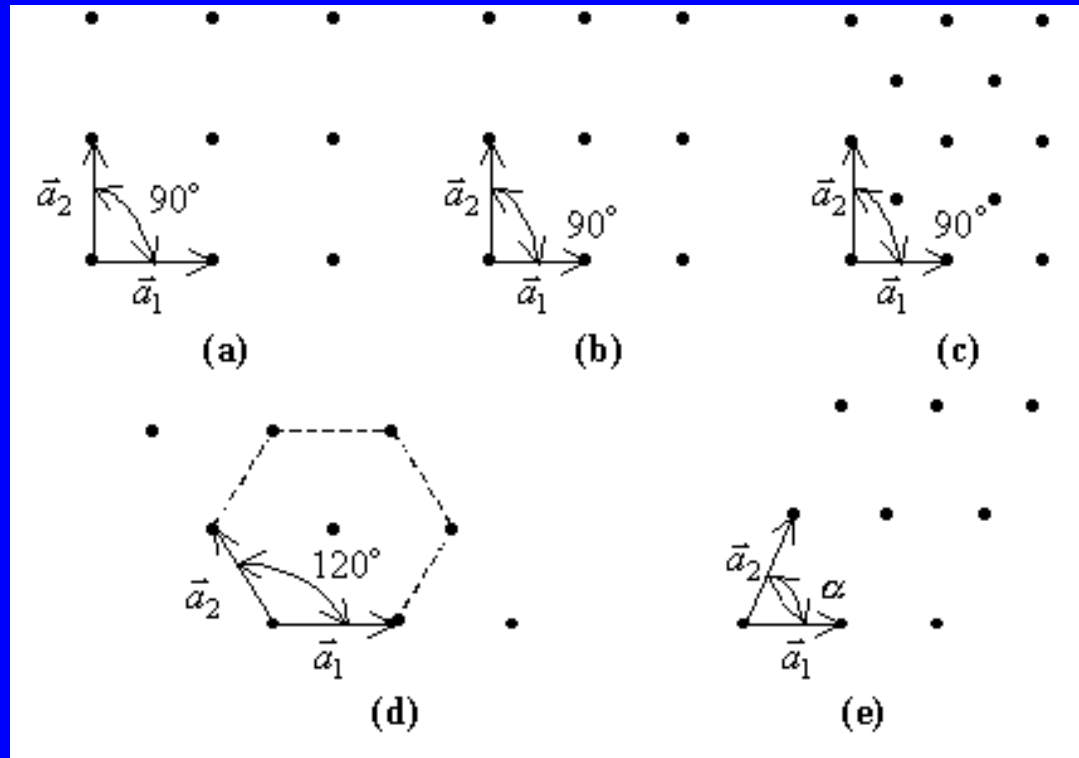


# 5 plošných mřížek

čtvercová

pravoúhlá

diamantová



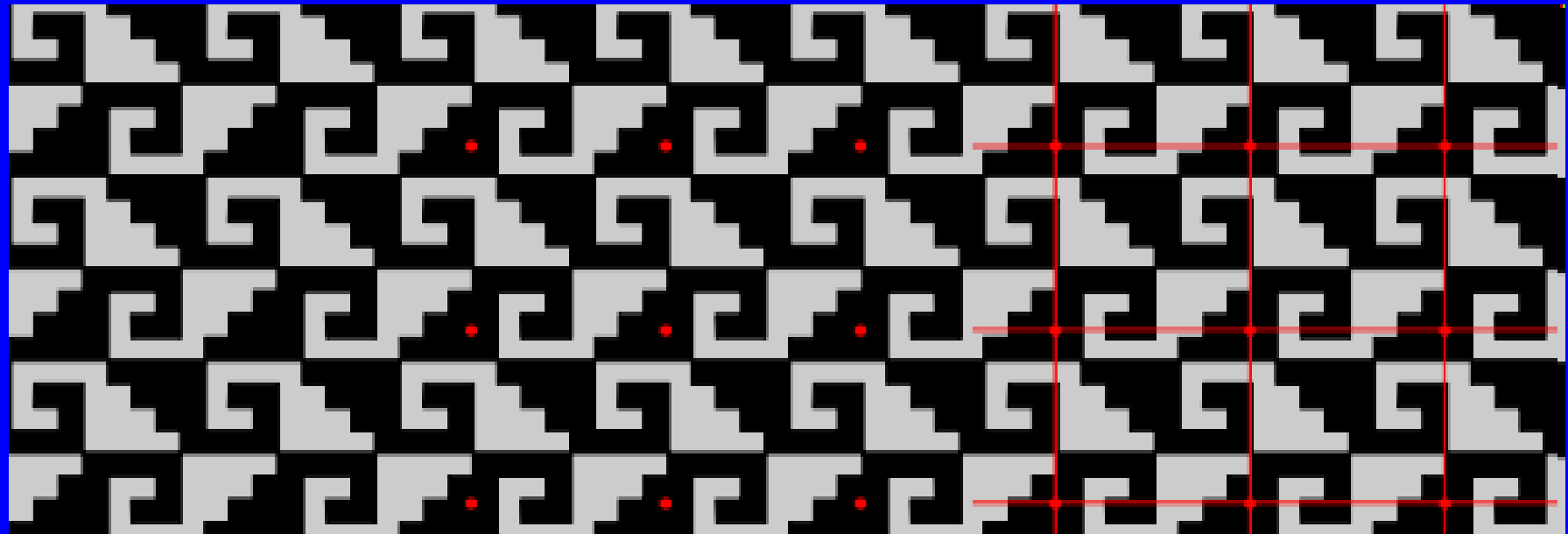
hexagonální

rovnoběžníková

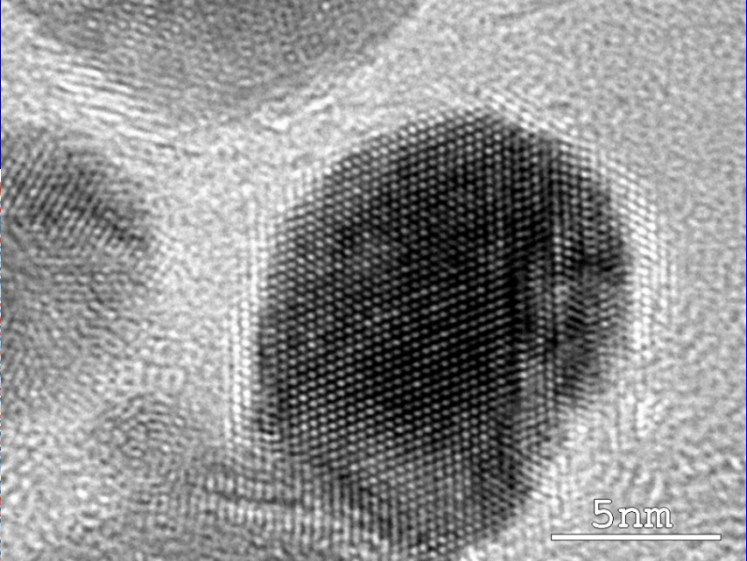
Name	Number of Bravais lattices	Conditions
Square	1	$a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$
Rectangular	2	$a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2, \alpha = 120^\circ$
Oblique	1	$a_1 \neq a_2, \alpha \neq 120^\circ, \alpha \neq 90^\circ$

# Elementární buňka

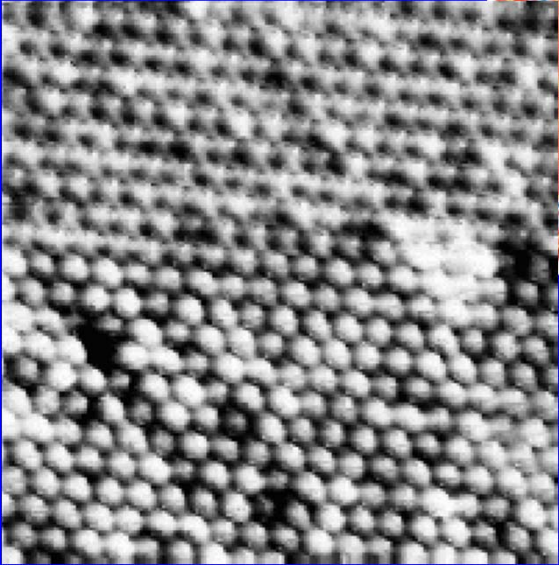
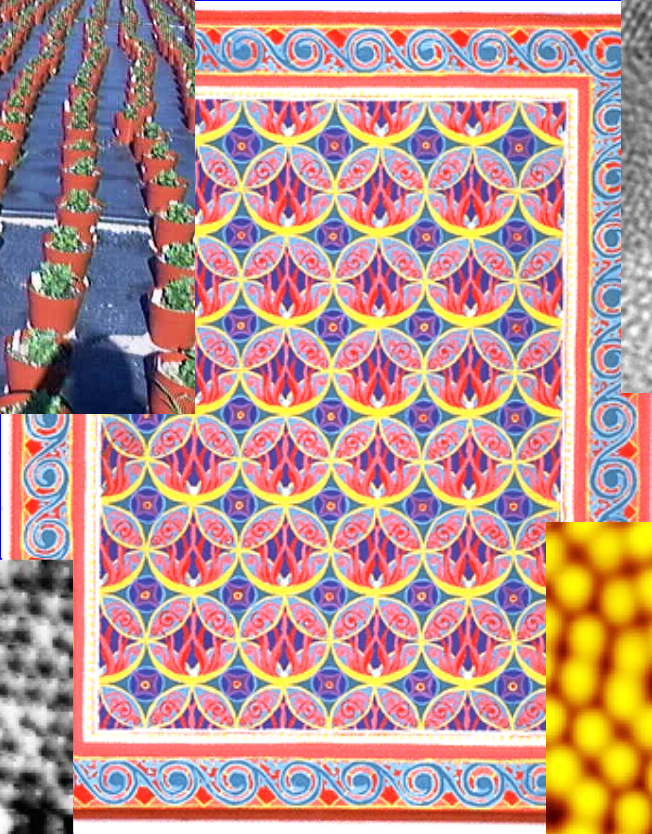
Periodickým opakováním elementární buňky vytvoříme krystal



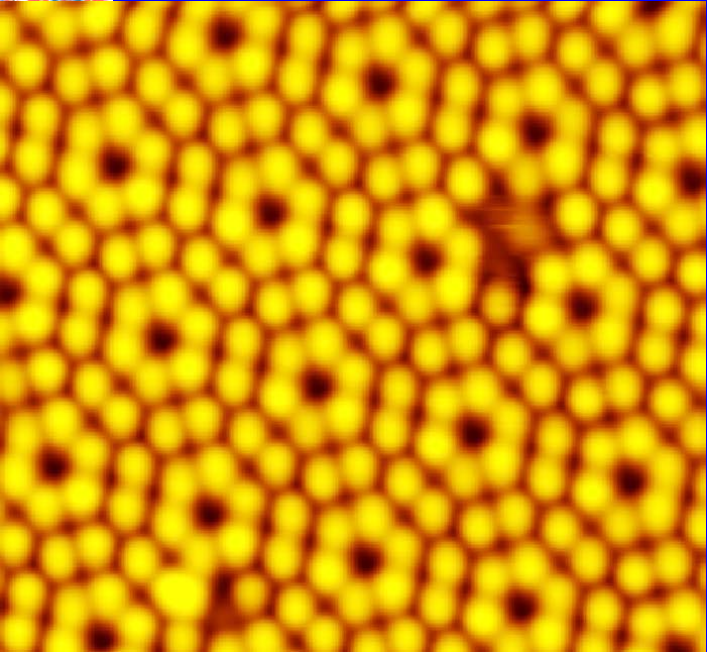




HRTEM AgCu



STM Nb/Se



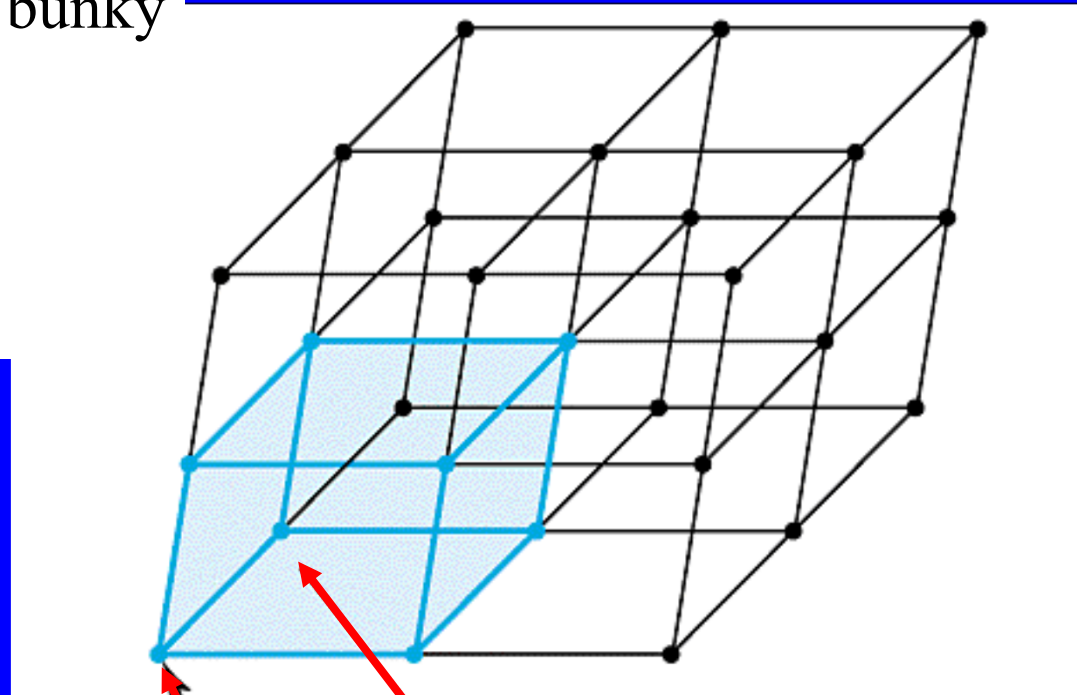
STM Si(111)

# Mřížka a elementární buňka

Parametry elementární buňky

$a, b, c$  – délky hran

$\alpha, \beta, \gamma$  – velikosti úhlů



Uzlový bod

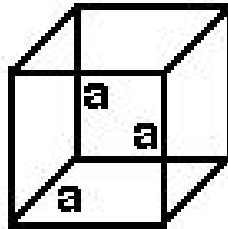
Elementární buňka

# Sedm krystalových systémů

Krychlová  
kubická

$$a = b = c$$

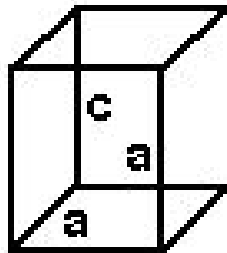
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Čtverečná  
tetragonální

$$a = b \neq c$$

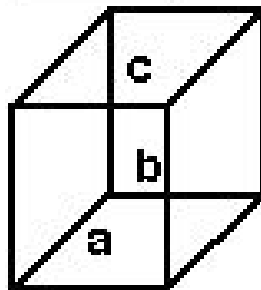
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Kosočtverečná  
ortorombická

$$a \neq b \neq c$$

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



Trigonální  
romboedrická

$$a = b = c$$

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

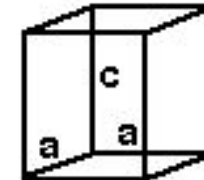


Šesterečná  
hexagonální

$$a = b \neq c$$

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

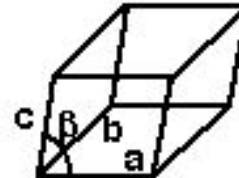
$$\gamma = 120^\circ$$



Jednoklonná  
monoklinická

$$a \neq b \neq c$$

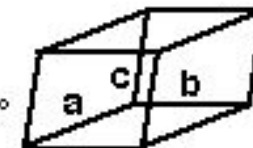
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Trojklonná  
triklinická

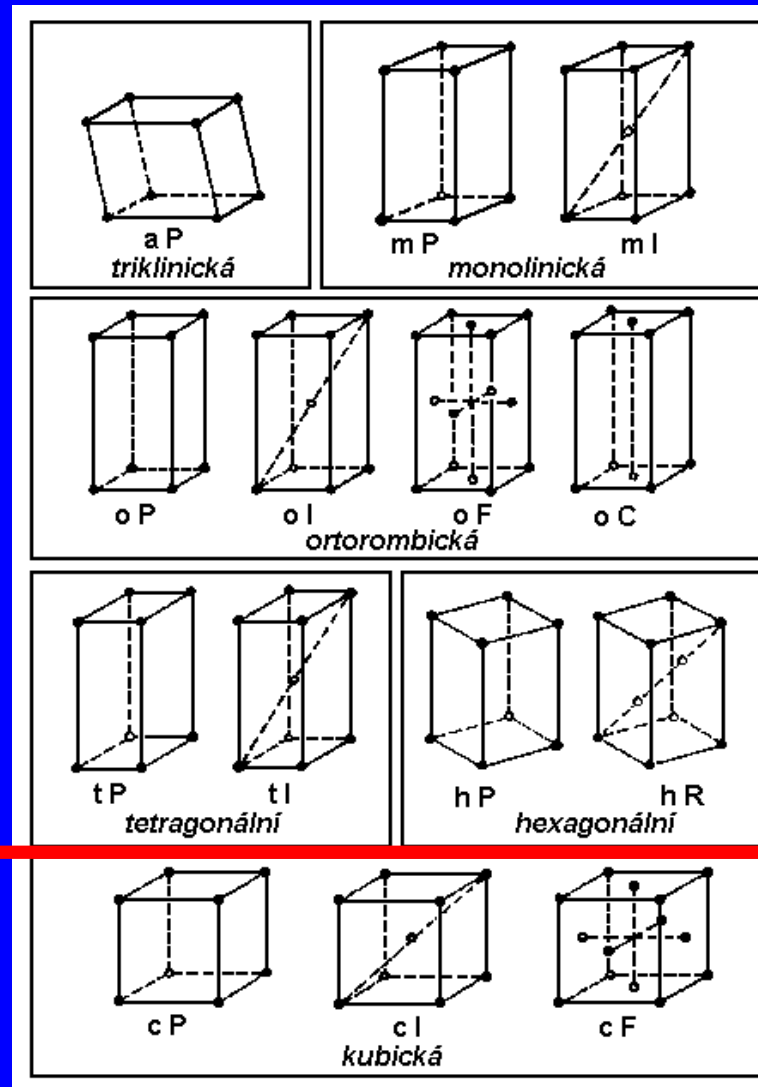
$$a \neq b \neq c$$

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

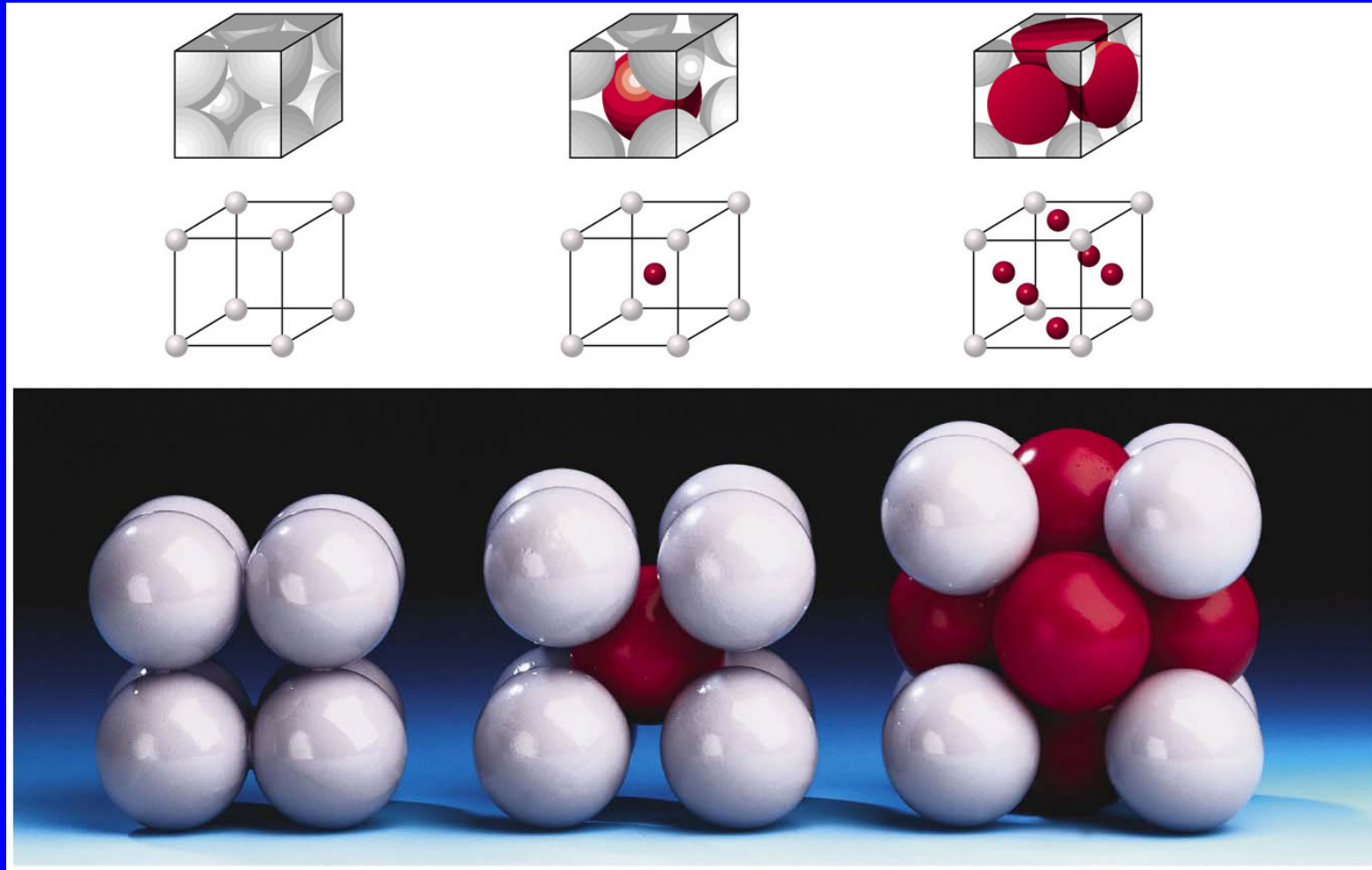




# 14 Bravaisových mřížek



# Tři kubické buňky



Primitivní (P)

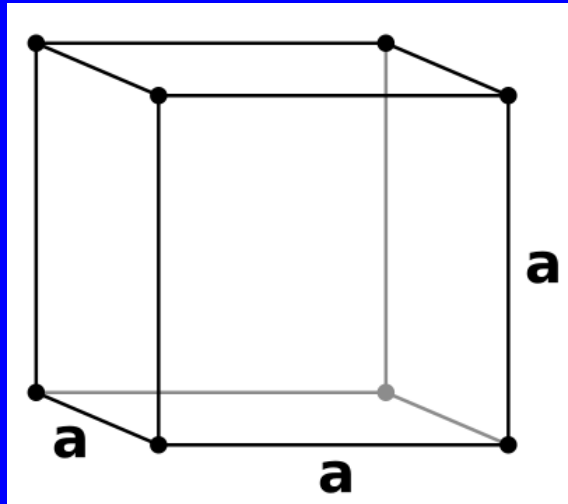
Prostorově centrovaná (I)

Plošně centrovaná (F)

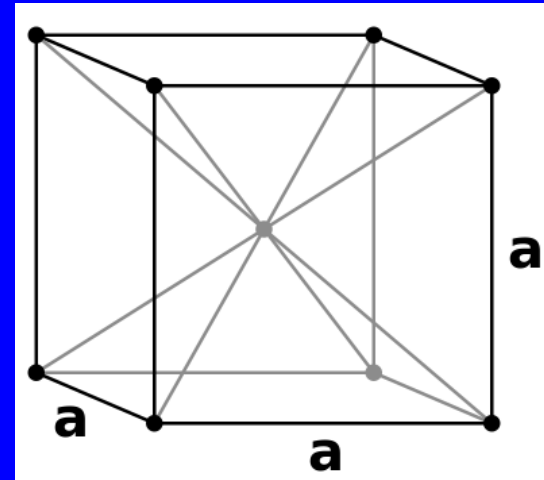
BCC

FCC

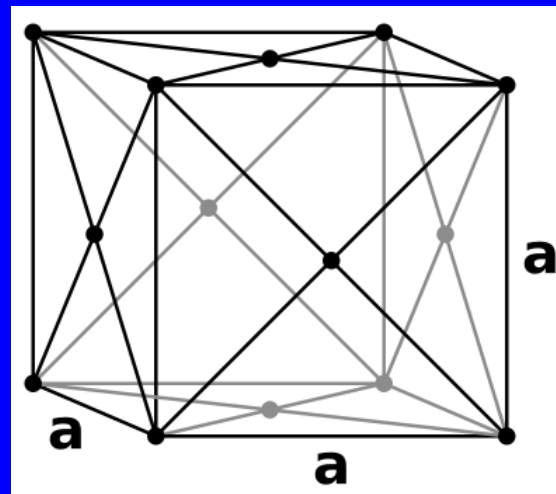
# Tři kubické buňky



Primitivní (P)



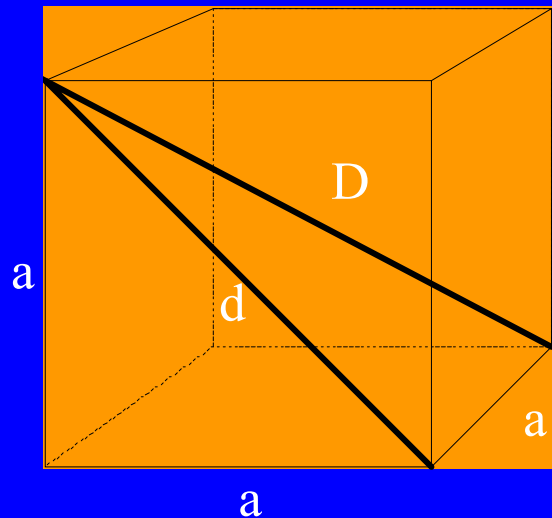
Prostorově centrovaná (I)  
BCC



Plošně centrovaná (F)  
FCC

# Krychle

**a = hrana**



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

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

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

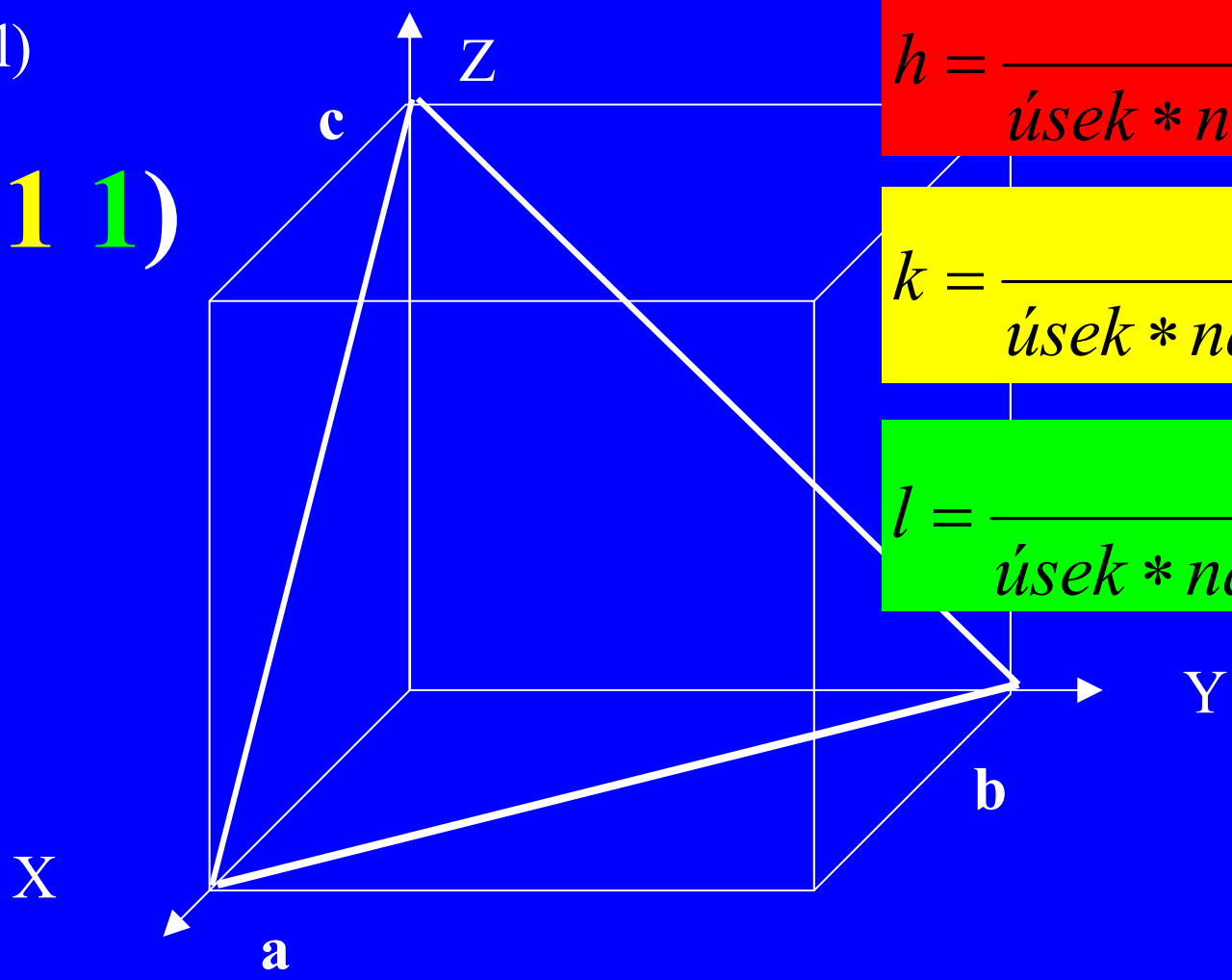
$$D = \sqrt{3} \cdot a$$



# Millerovy indexy

(h k l)

(1 1 1)

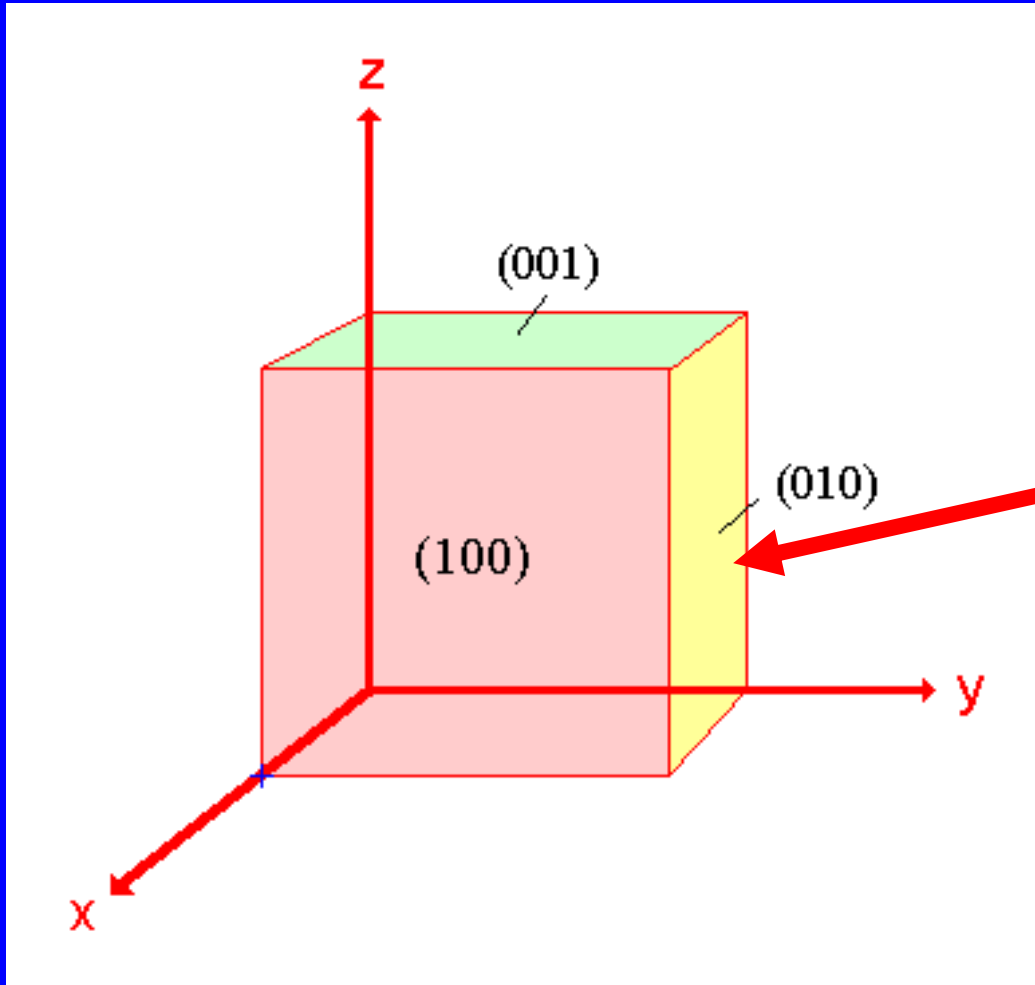


$$h = \frac{1}{\text{úsek} * na * ose * x}$$

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

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

# Millerovy indexy

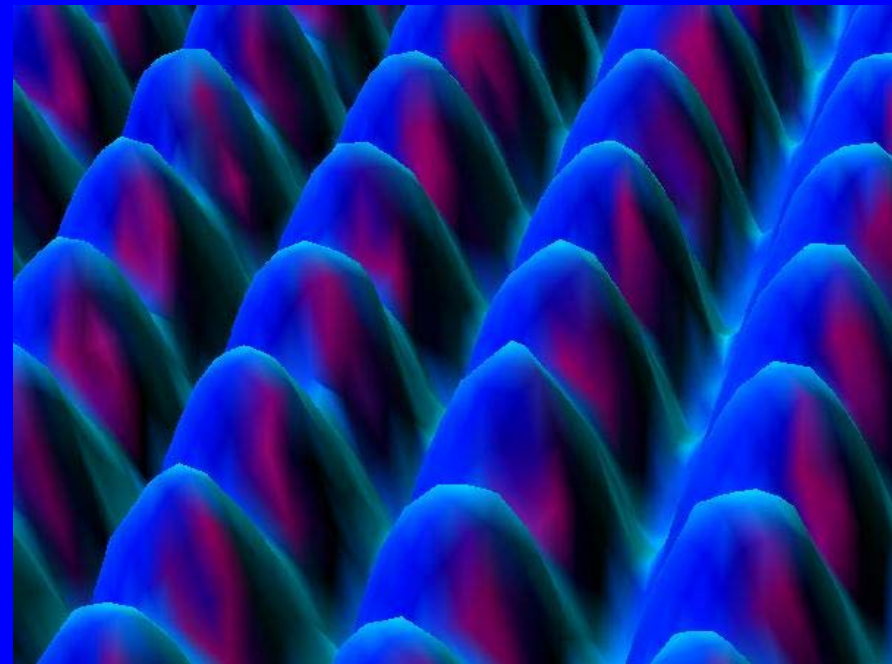
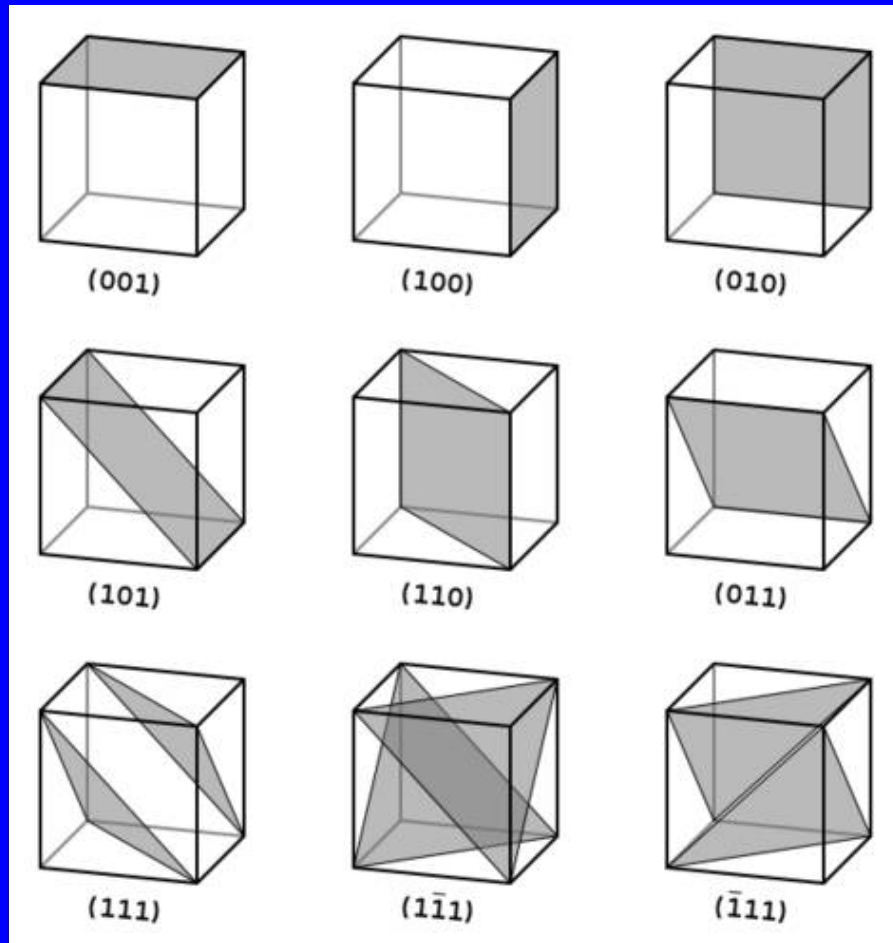


$h = 1/\text{úsek na } x$   
 $k = 1/\text{úsek na } y$   
 $l = 1/\text{úsek na } z$

( 0 1 0 )

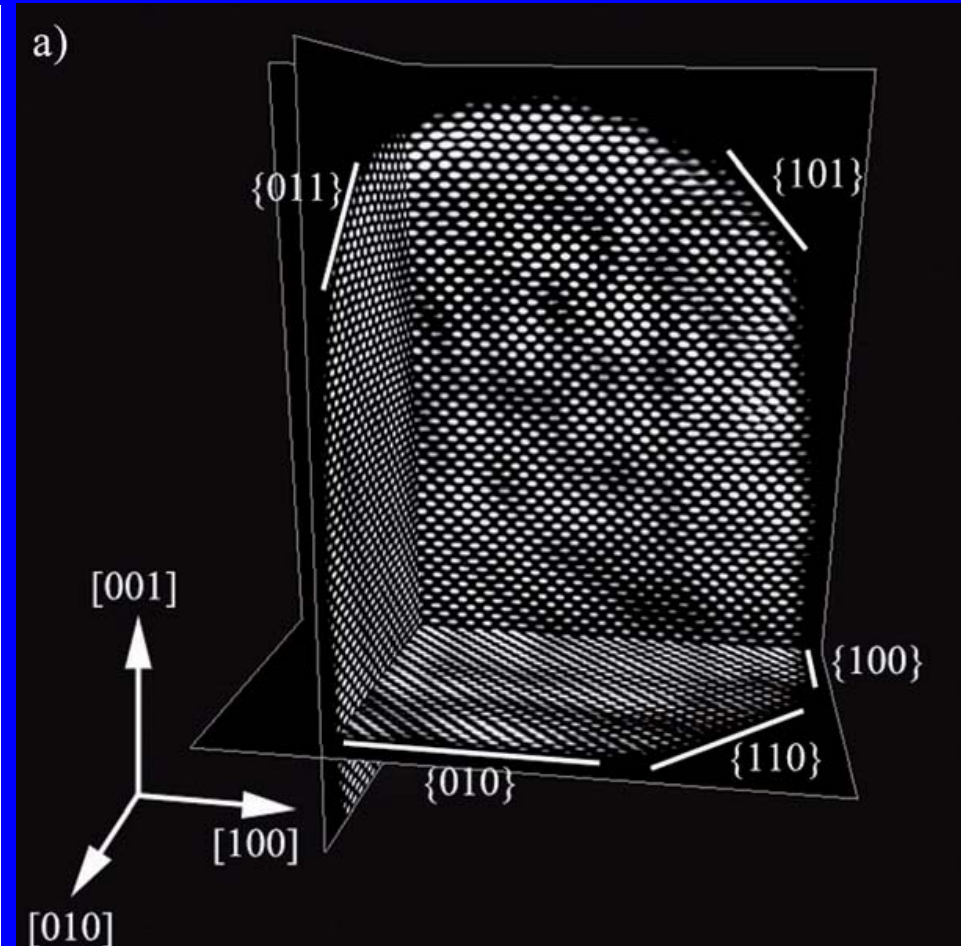
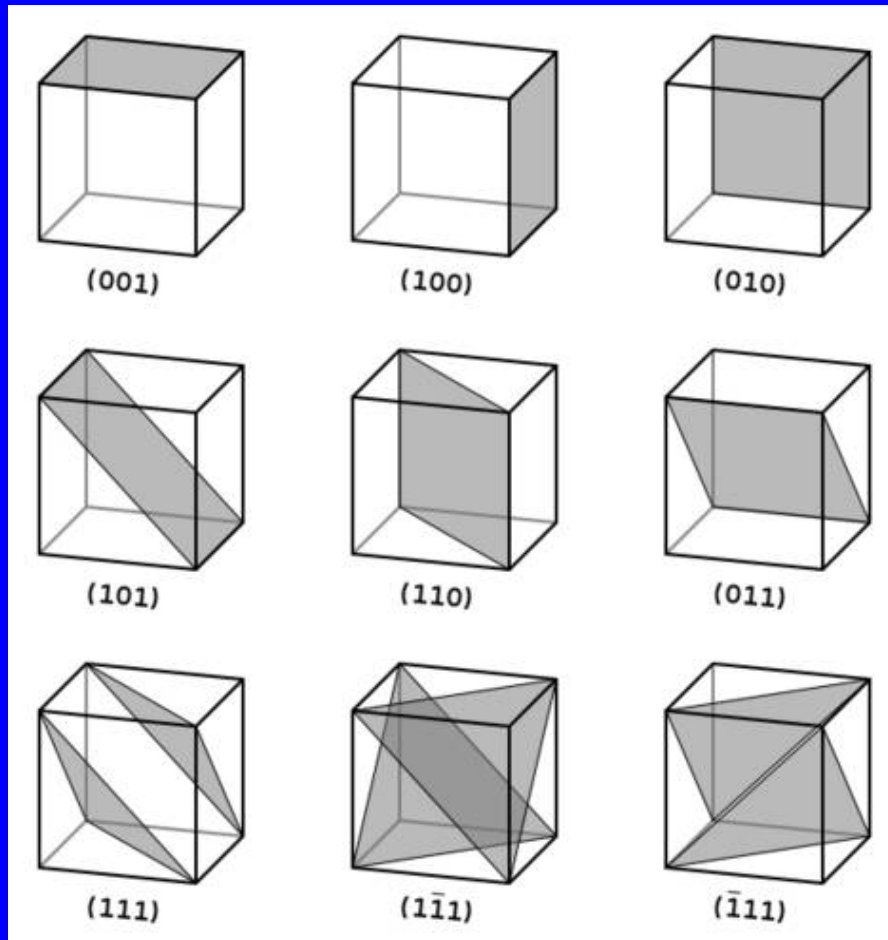
$h = 1 / \infty = 0$   
 $k = 1 / 1 = 1$   
 $l = 1 / \infty = 0$

# Millerovy indexy



STM obraz Fe v (110) rovině

# Millerovy indexy

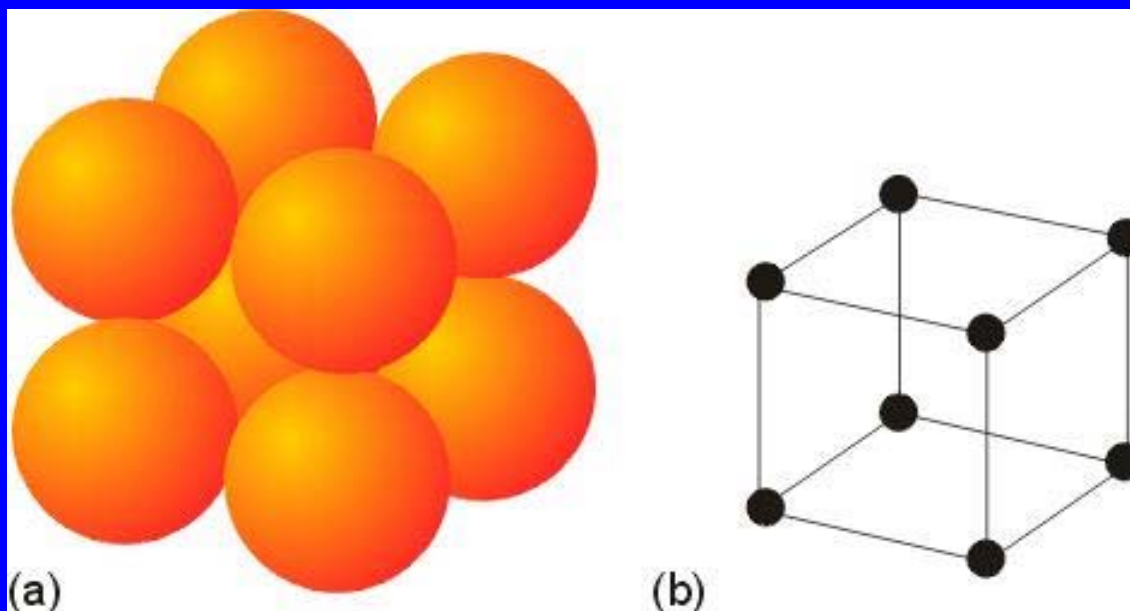
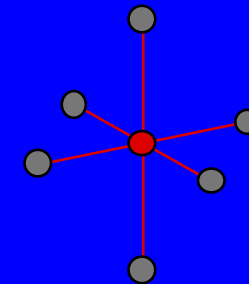
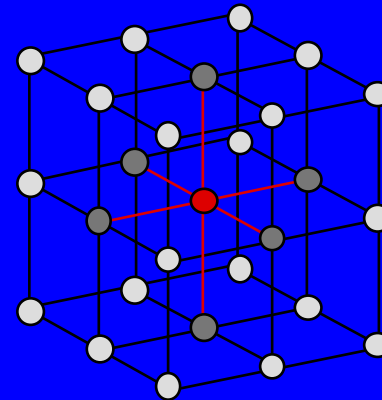
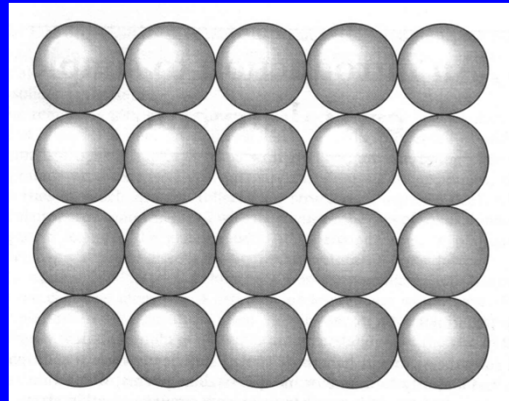
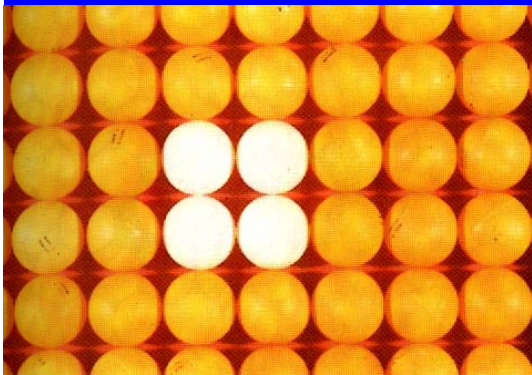


16

TEM rekonstrukce Au nanotyčinky



# Primitivní kubická buňka, Po - Litviněnko

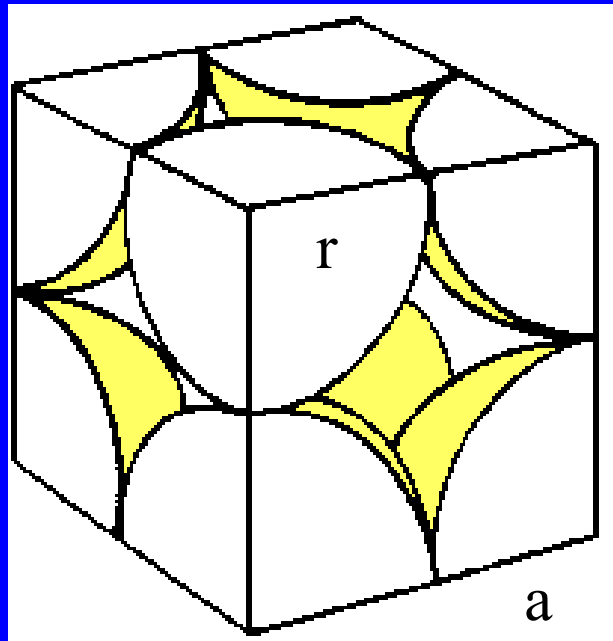


Zaplnění prostoru  
52%

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)

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

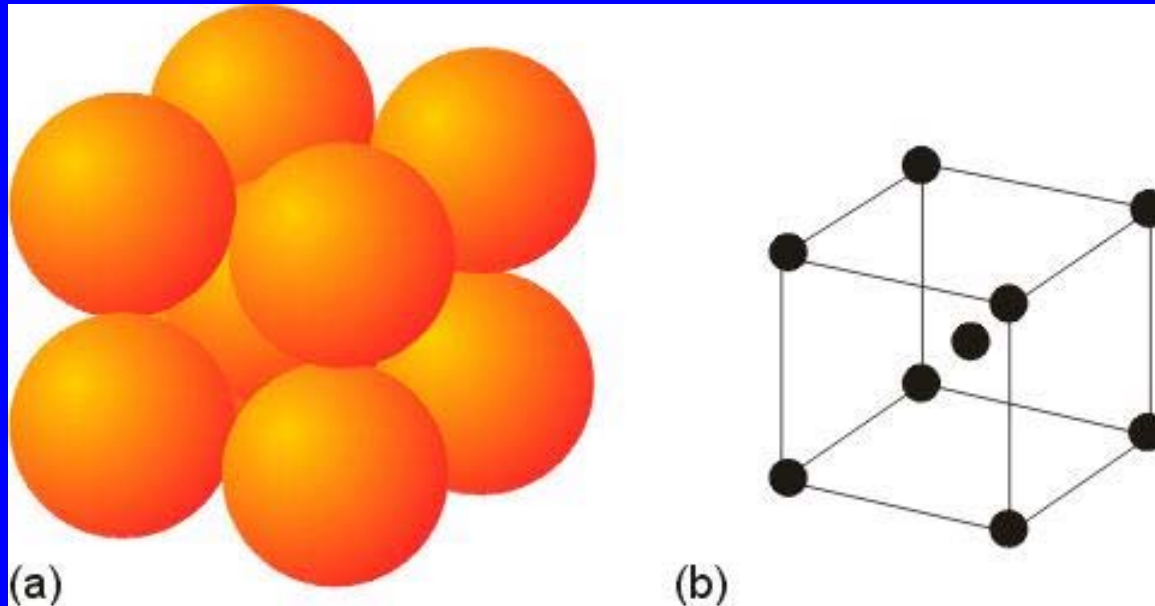
$$\text{Objem buňky } V = a^3 = 8r^3$$

Objem atomu uvnitř buňky

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

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

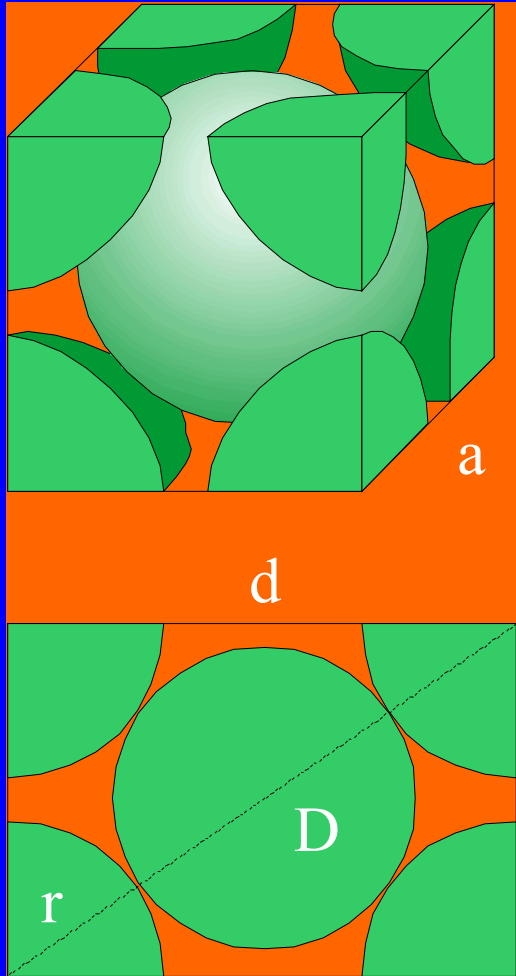
# Tělesně centrovaná buňka, W



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

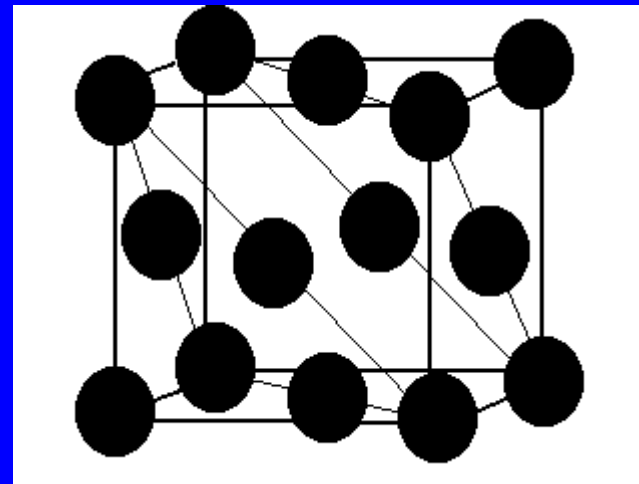
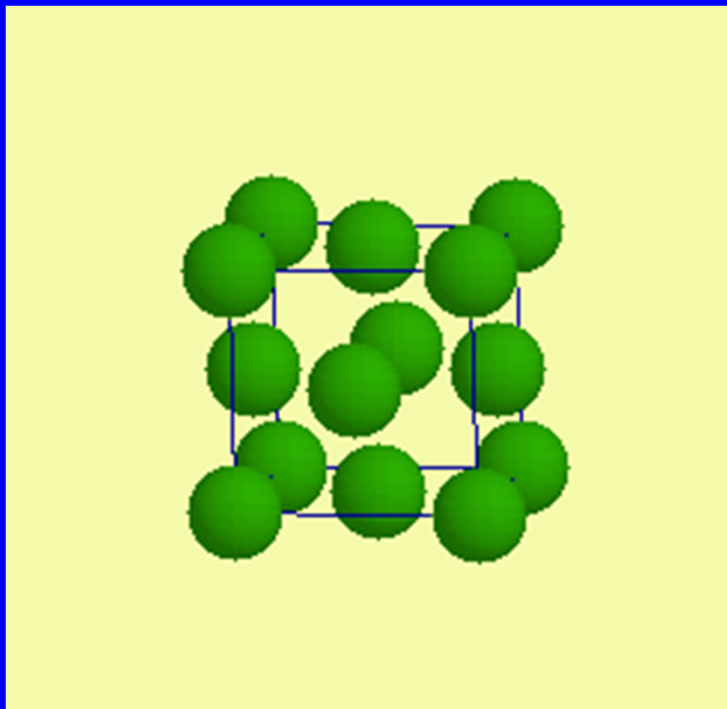
$$r = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$$

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





# Plošně centrovaná buňka, Cu (= nejtěsnější kubické uspořádání)



Zaplnění prostoru 74%

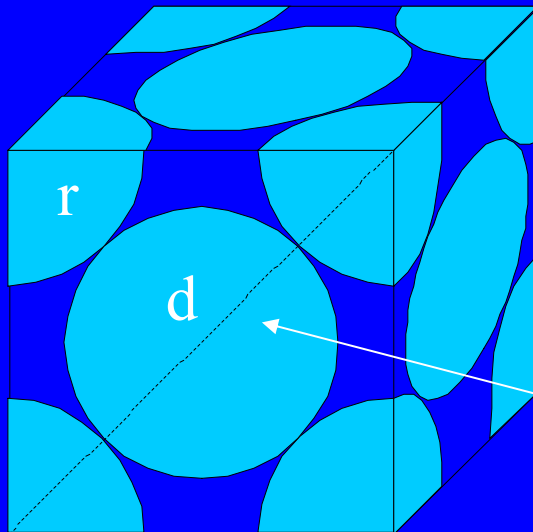
Koord. číslo 12

# Plošně centrovaná buňka

## Počet atomů v buňce

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

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



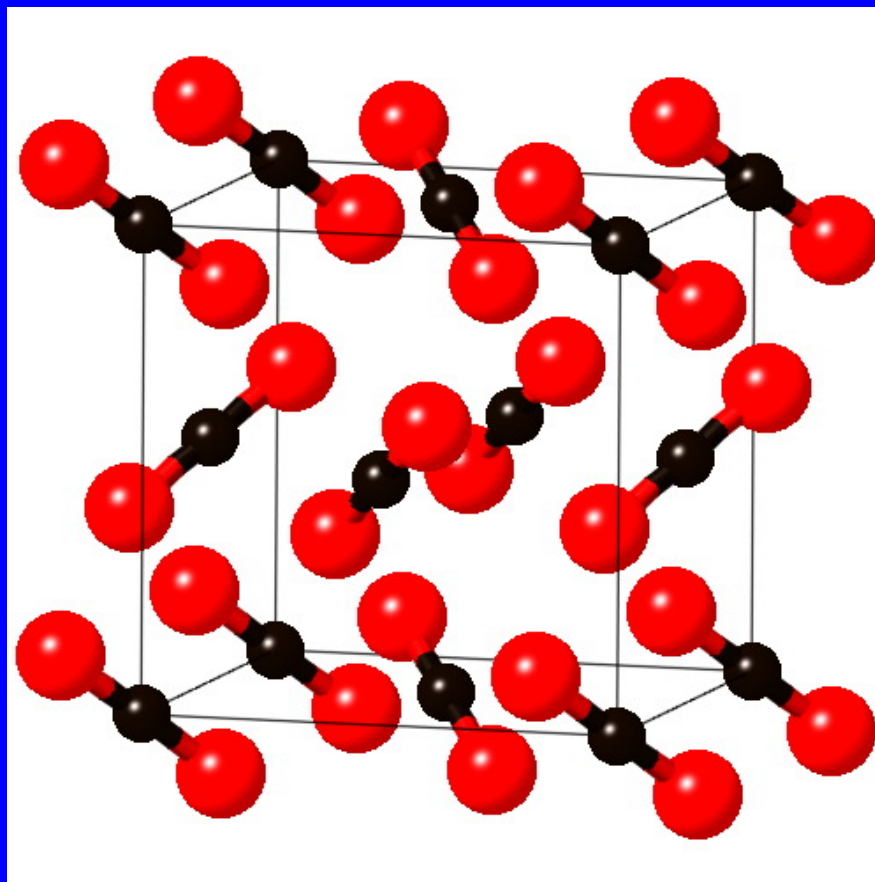
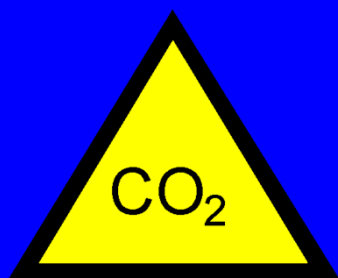
atomy se dotýkají podél stěnové diagonály (d)

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

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

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

# Struktura suchého ledu

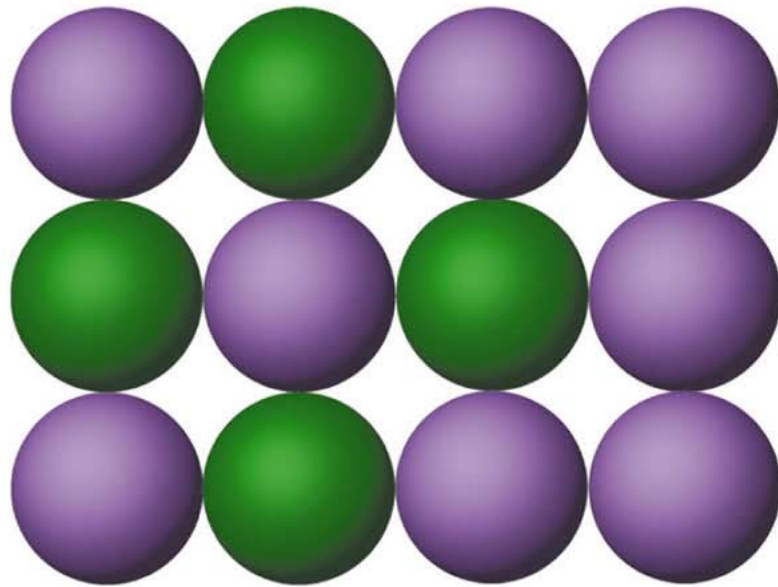




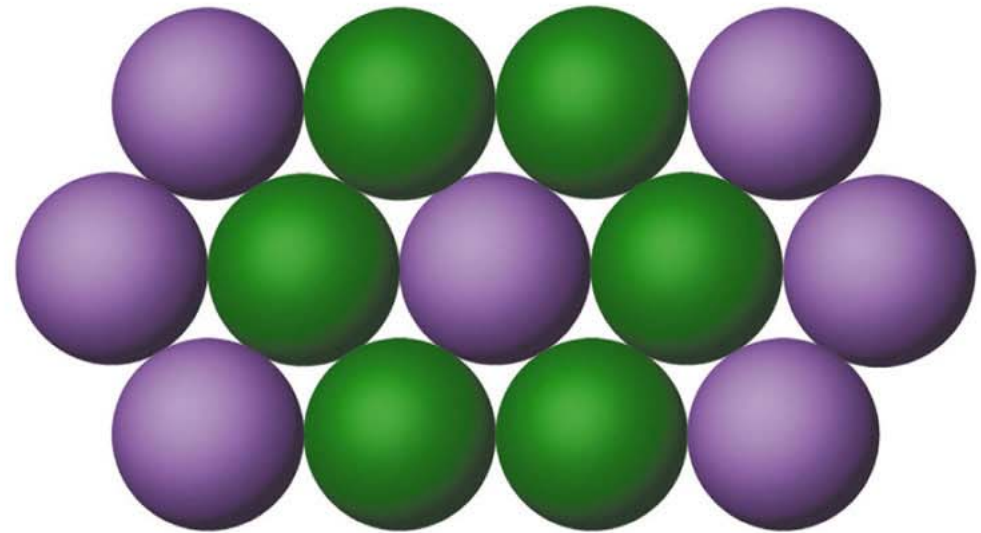
## Zaplnění prostoru

	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

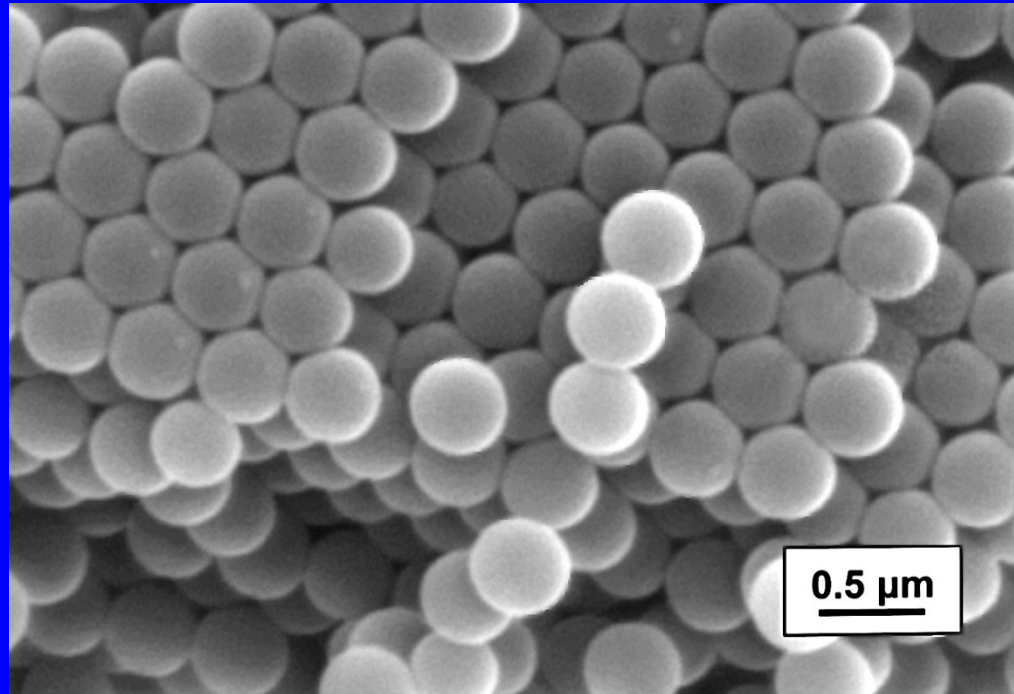


(b) Close packing

Čtvercové uspořádání  
Hodně volného prostoru  
4 sousední atomy

Hexagonální uspořádání  
Nejlepší využití prostoru  
6 sousedních atomů

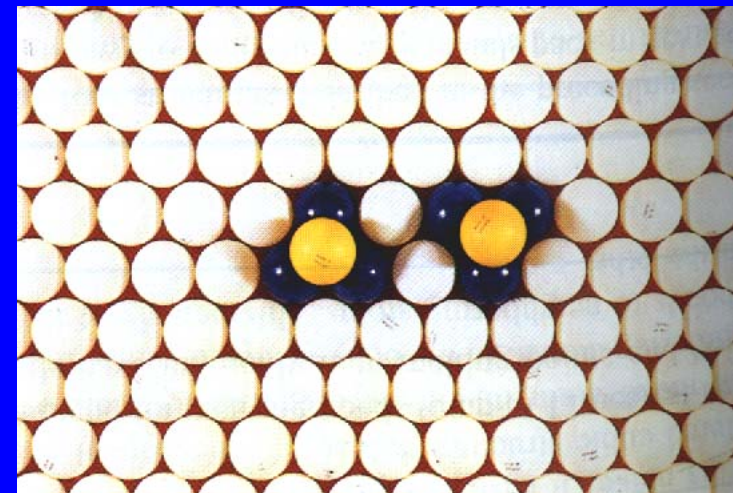
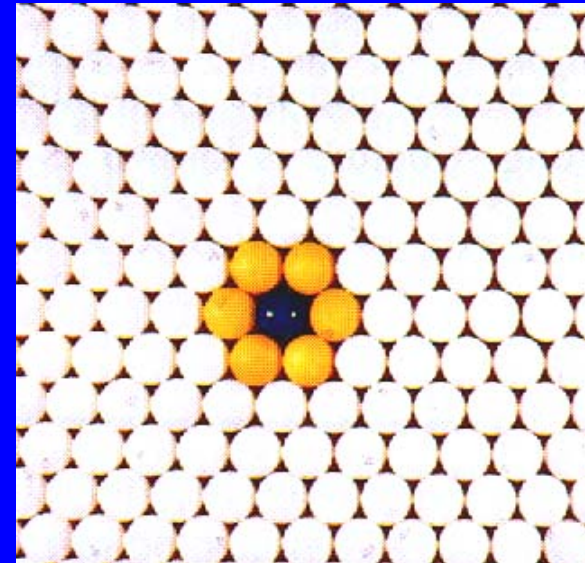
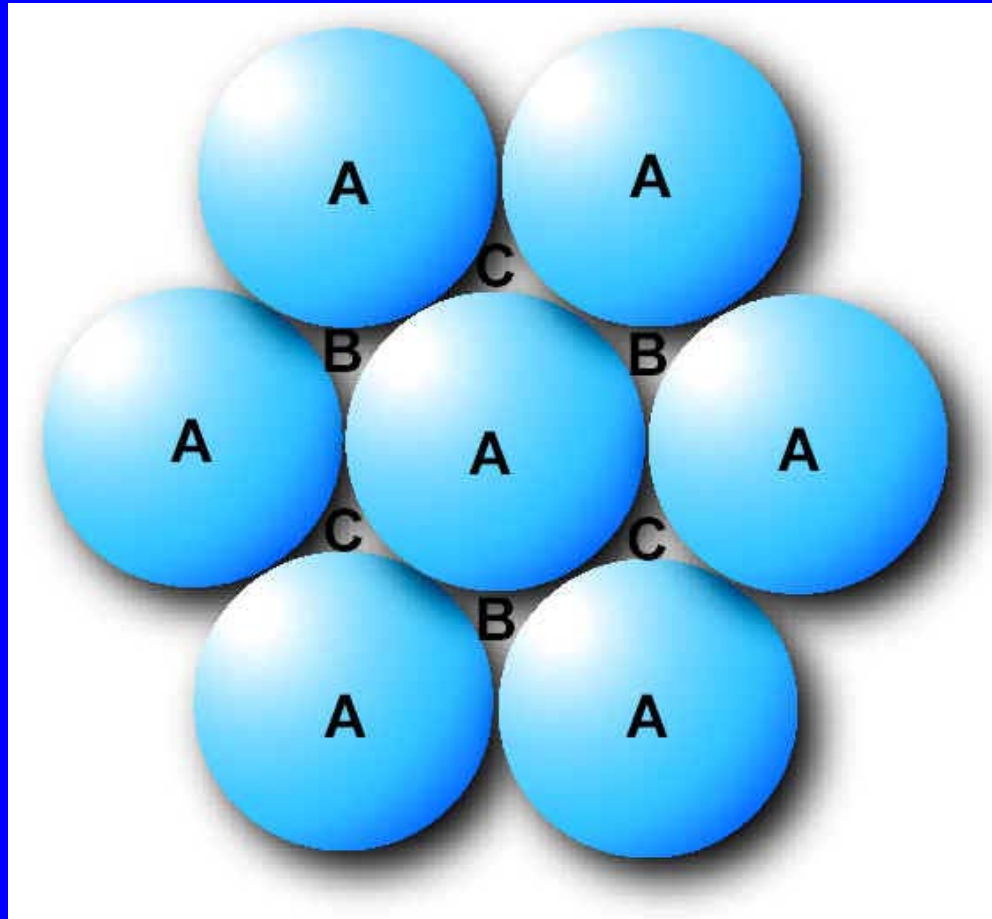
# Nejtěsnější uspořádání



Polystyren 400 nm



Johannes Kepler 1611



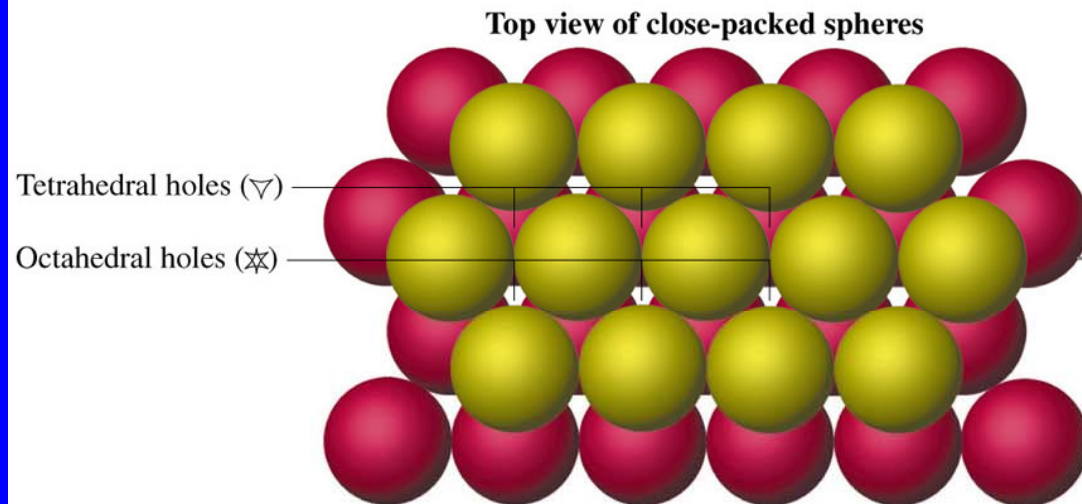
Mezery B a C nemohou být zároveň obsazeny atomy (v druhé vrstvě)



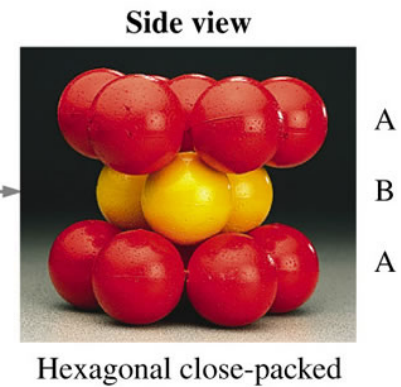
# Třetí vrstva rozhodne

Dvě vrstvy nejtěsnějšího  
uspořádání

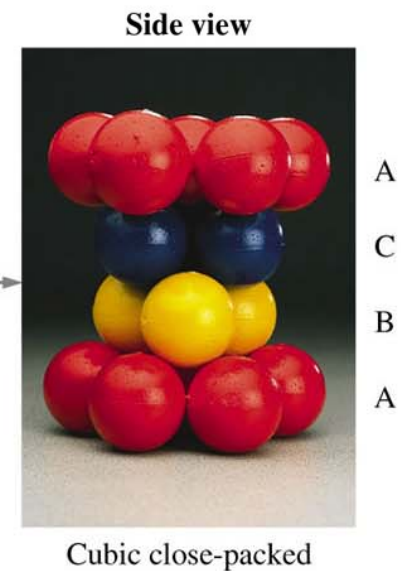
hexagonální



Cover  
tetrahedral  
holes in  
layer B

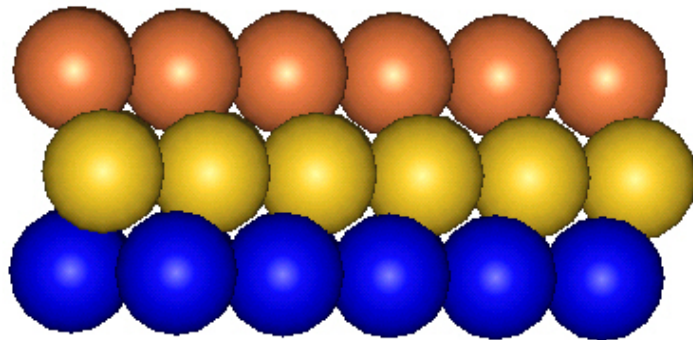


Cover  
octahedral  
holes in  
layer B

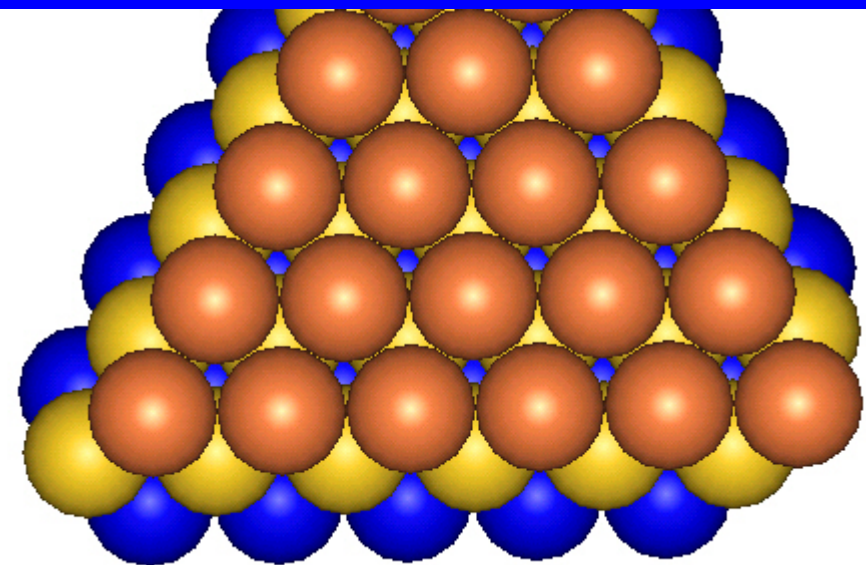
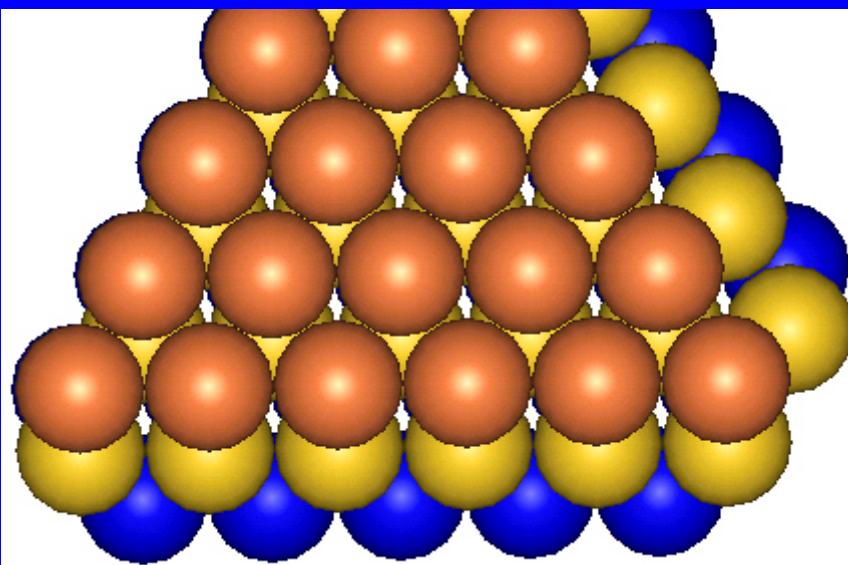
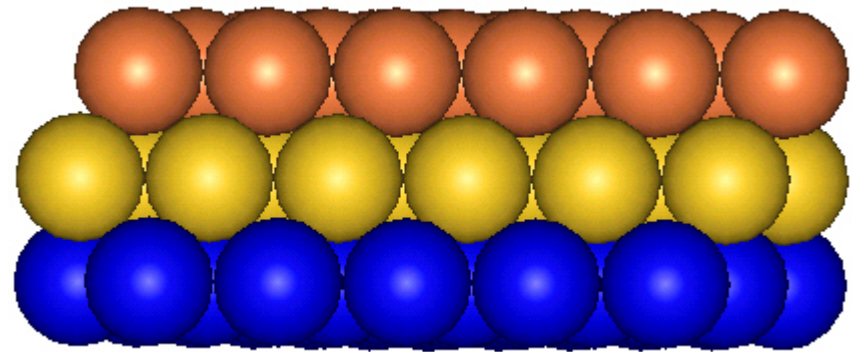


kubické

hexagonální

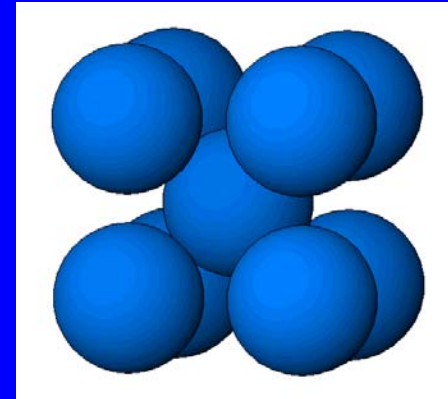
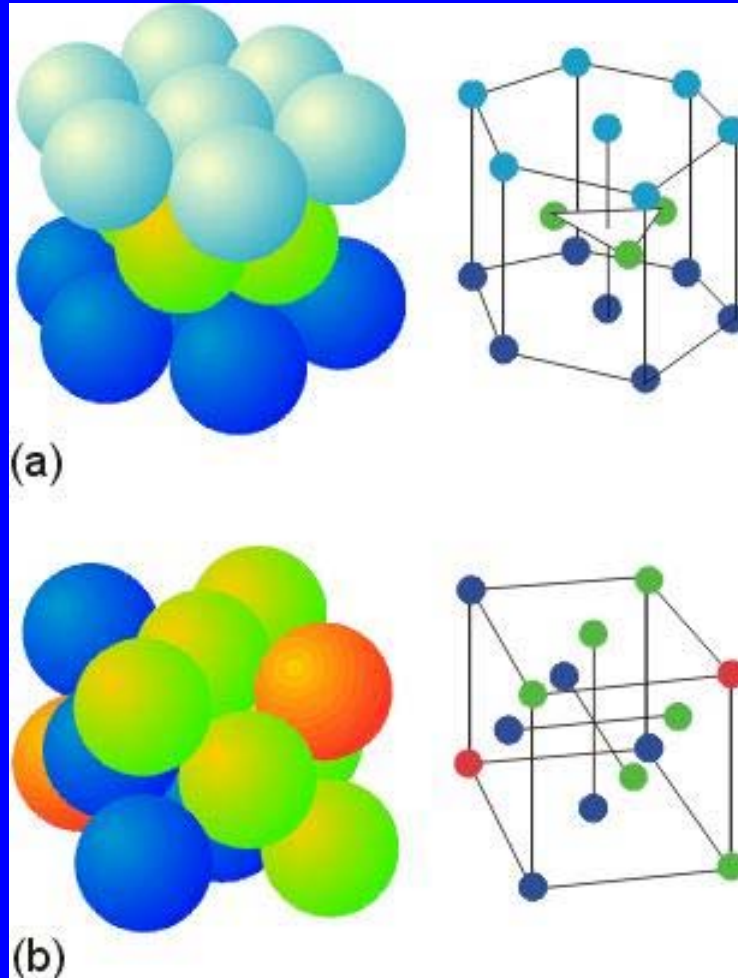


kubické

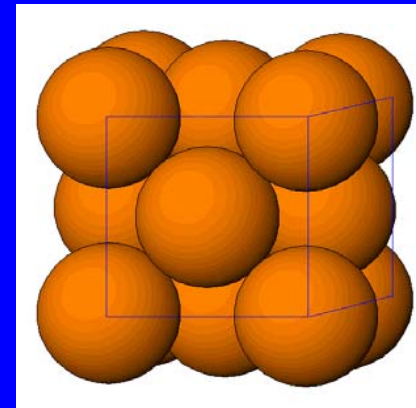




**Mg, Be, Zn, Ni, Li, Be, Os, He**



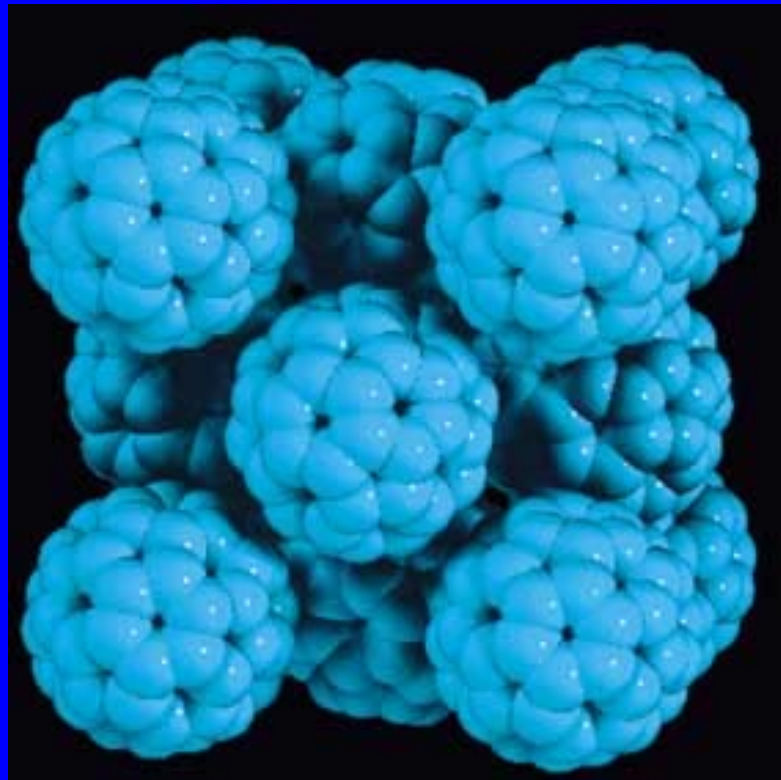
hexagonální



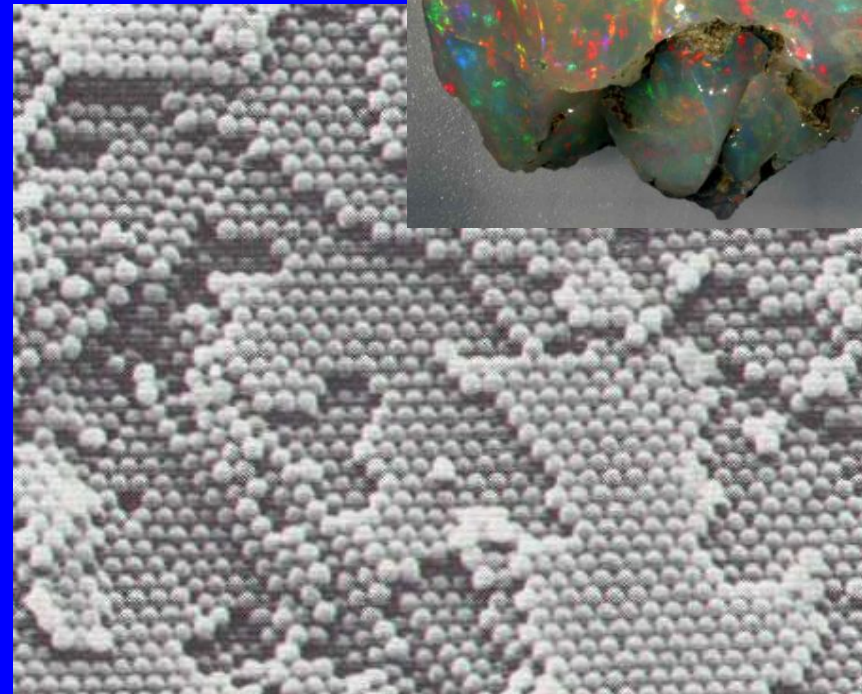
kubické

**Cu, Ca, Sr, Ag, Au, Ar, F<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>,  
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**

$$Z = 1$$

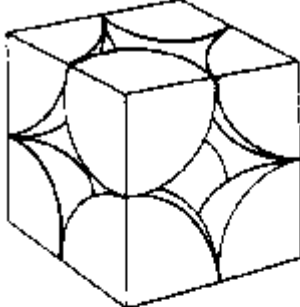
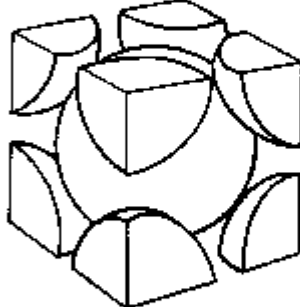
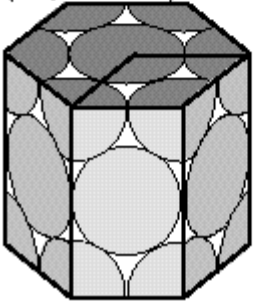
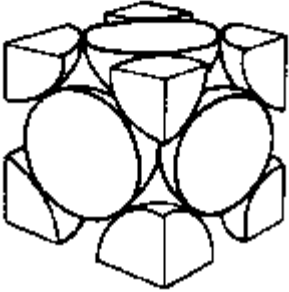
**Tělesně centrovaná buňka**

$$Z = 2$$

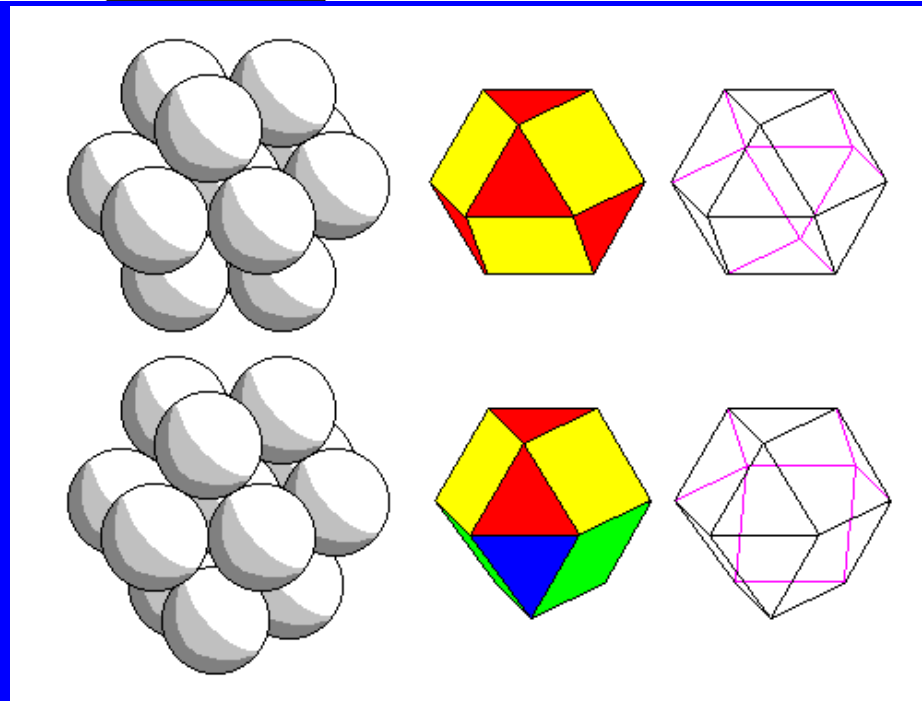
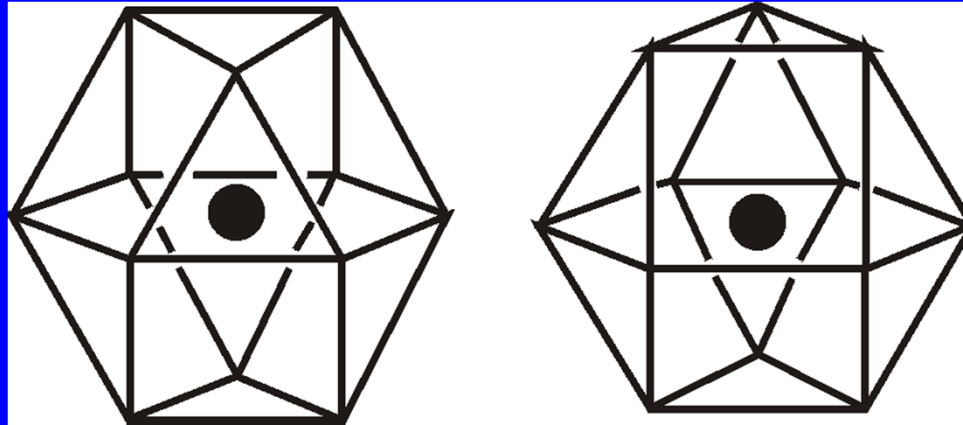
**Nejtěsnější hexagonální  
uspořádání**

**Nejtěsnější kubické  
uspořádání**

$$Z = 4$$

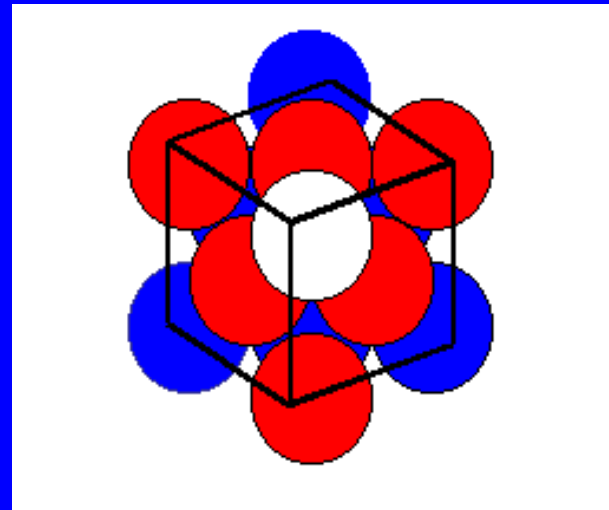
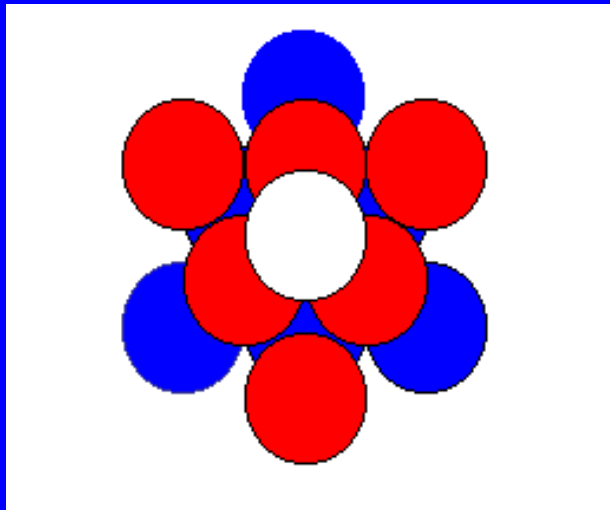
<b>Typ uspořádání</b>	<b>Packing Efficiency</b>	<b>Coordination Number</b>
Simple cubic (sc)		
	52%	6
Body-centered cubic (bcc)		
	68%	8
Hexagonal close-packed (hcp)	74%	12
Cubic close-packed (ccp or fcc)	74%	12
		
		

# Koordinační polyedry



# Nejtěsnější kubické uspořádání CCP = plošně centrovaná buňka FCC

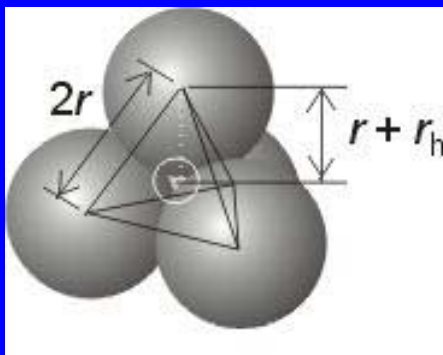
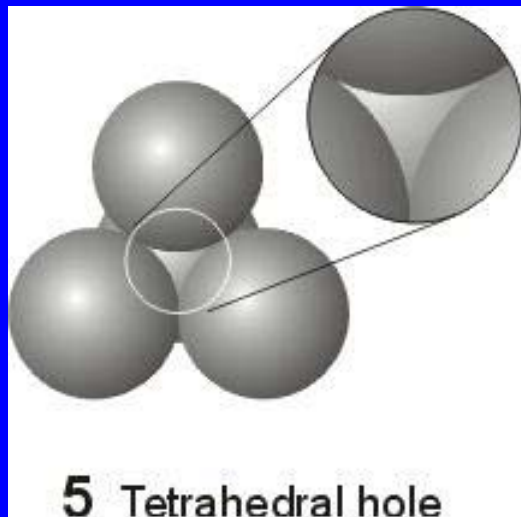
Skládání vrstev (ABC)



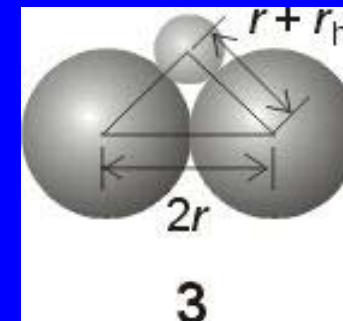
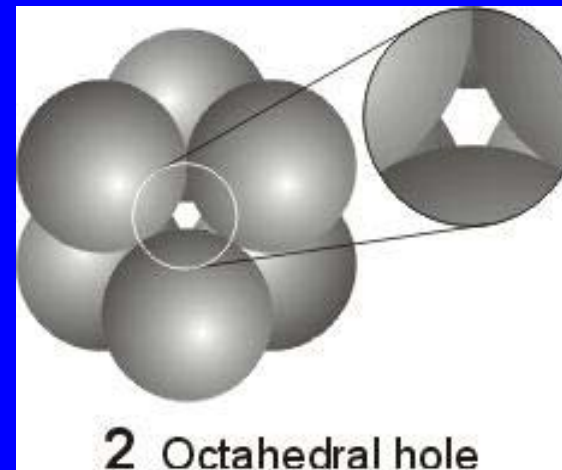
Nejtěsněji uspořádané vrstvy jsou orientovány kolmo k tělesové  
diagonále kubické buňky

# Dva typy mezer v nejtěsnějším uspořádání

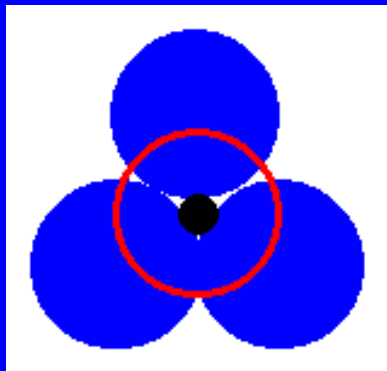
Tetraedrické mezery ( $2N$ )



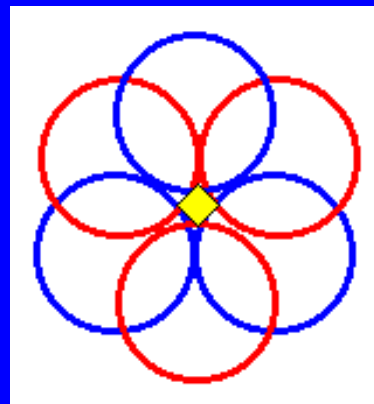
Oktaedrické mezery ( $N$ )



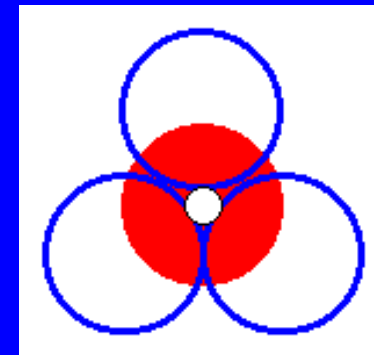




Tetraedrické  $T_+$

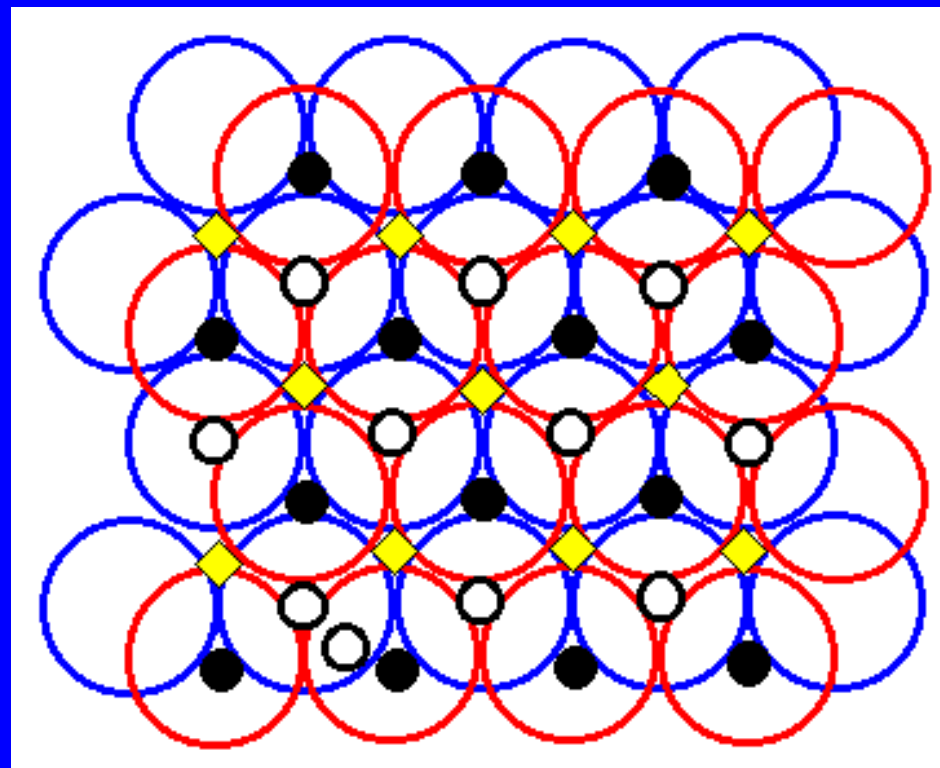


Oktaedrické O



Tetraedrické  $T_-$

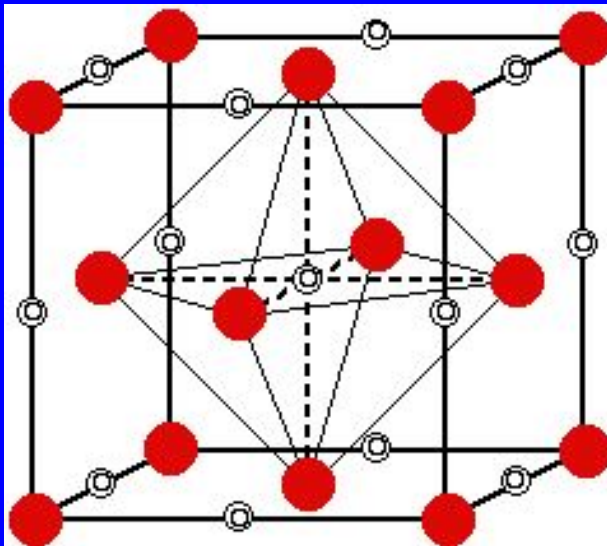
Na  $N$  nejtěsněji  
uspořádaných atomů v  
buňce připadá  $N$   
oktaedrických a  $2N$   
tetraedrických mezer



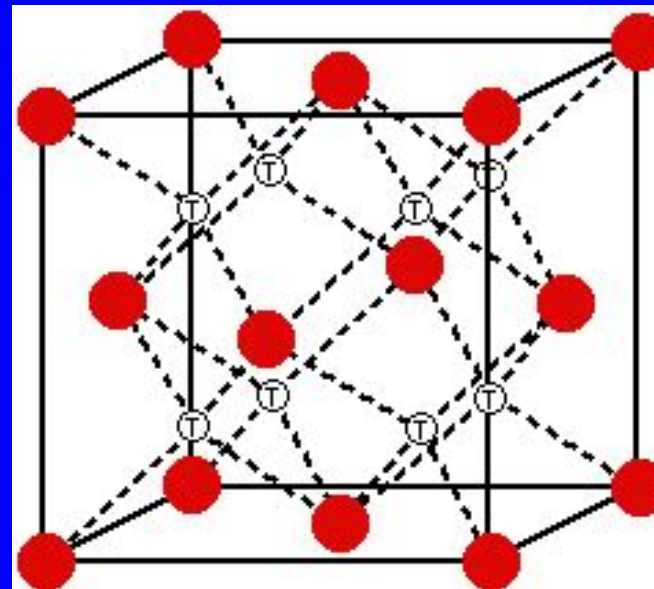
## Dva typy mezer

Nejtěsnější kubické uspořádání = plošně centrovaná buňka

Počet atomů v buňce  $N = 4$

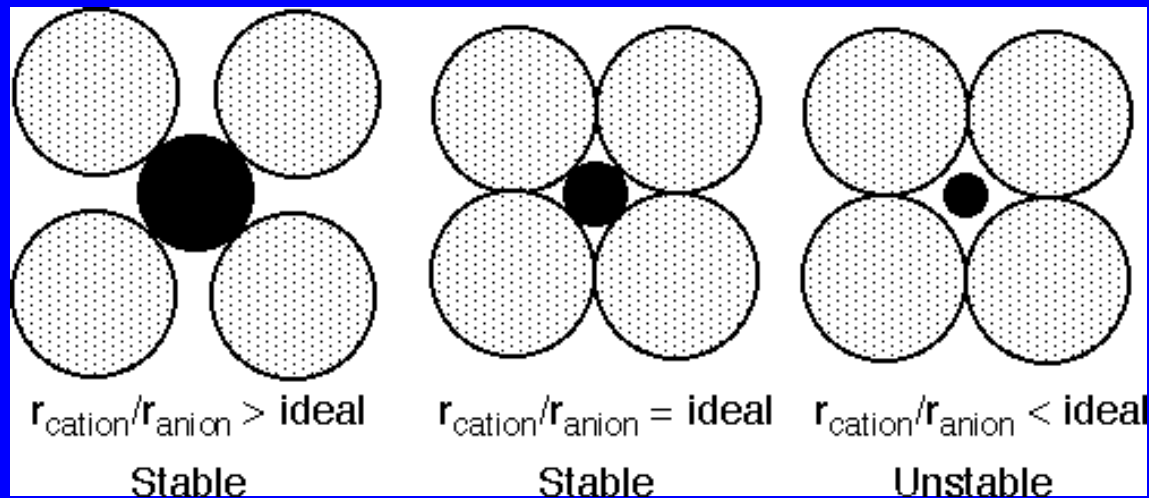


Oktaedrické mezery ( $N = 4$ )



Tetraedrické mezery ( $2N = 8$ )

## Poměr velikostí kationtu/aniontu

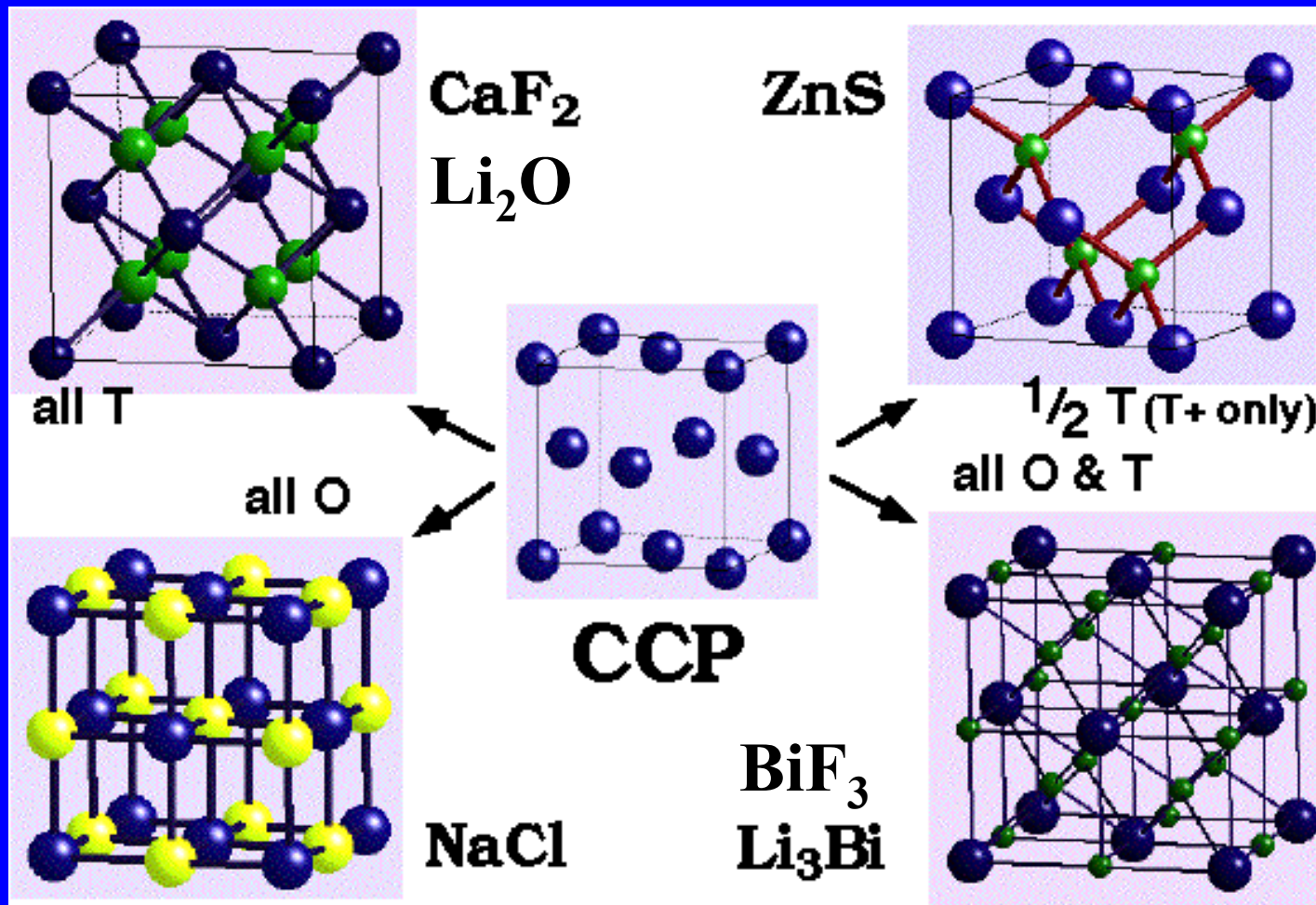


Koordinační č.	$r/R$
12 – kub. a hex.	1.00 (substituce)
8 – Kubická	0.732 – 1.00
6 – Oktaedrická	0.414 – 0.732
4 – Tetraedrická	0.225 – 0.414

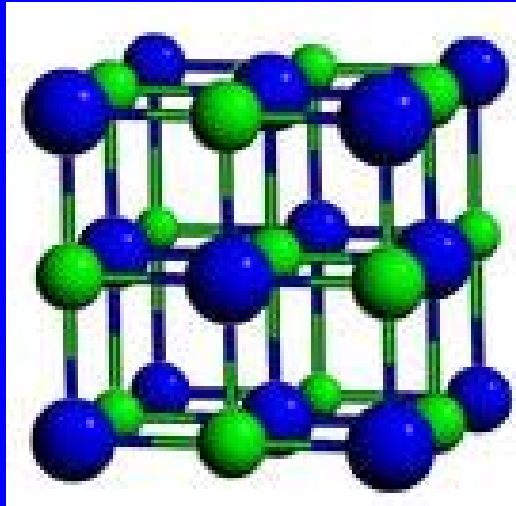


Velikost  
mezery  
klesá

# Struktury odvozené od nejtěsnějšího kubického uspořádání (CCP = FCC)

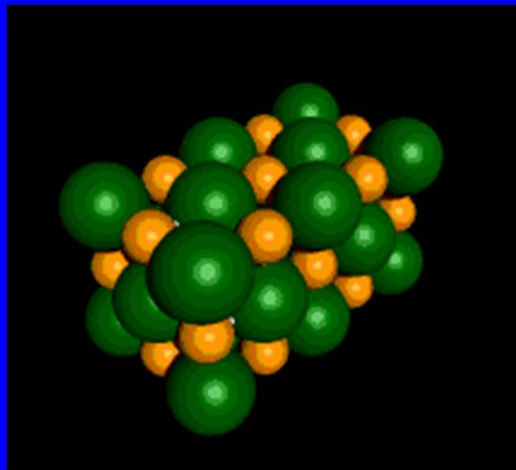
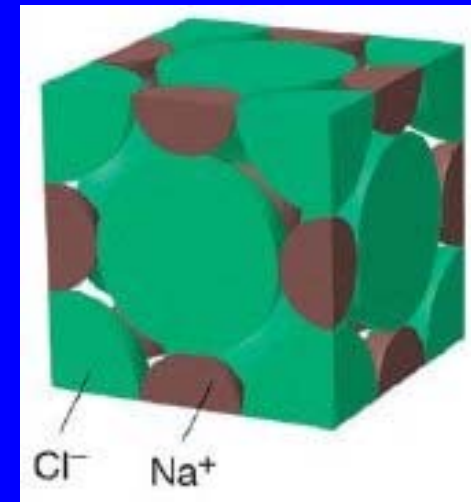


# Chlorid sodný, NaCl



Nejtěsnější kubické  
uspořádání Cl<sup>-</sup>

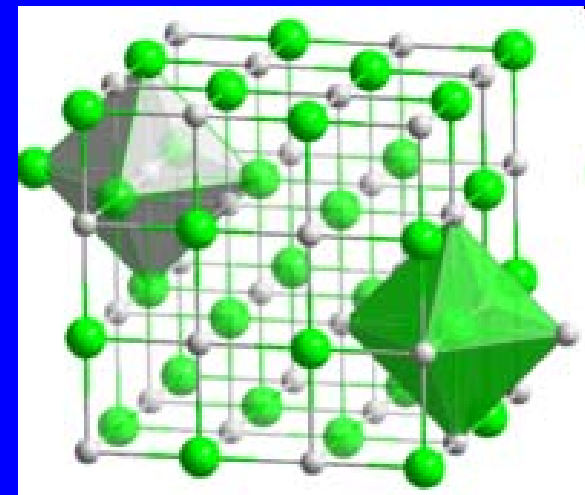
Na<sup>+</sup> obsazuje  
oktaedrické mezery



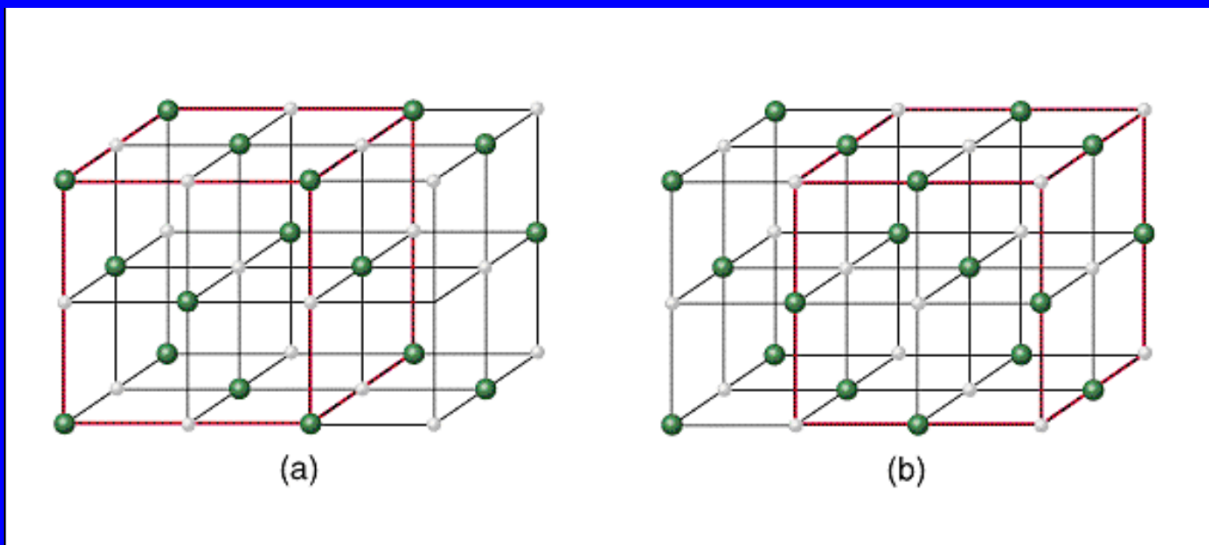
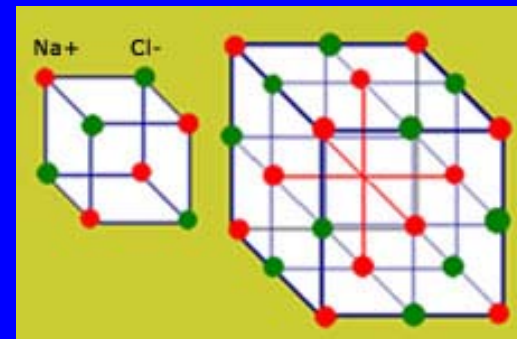
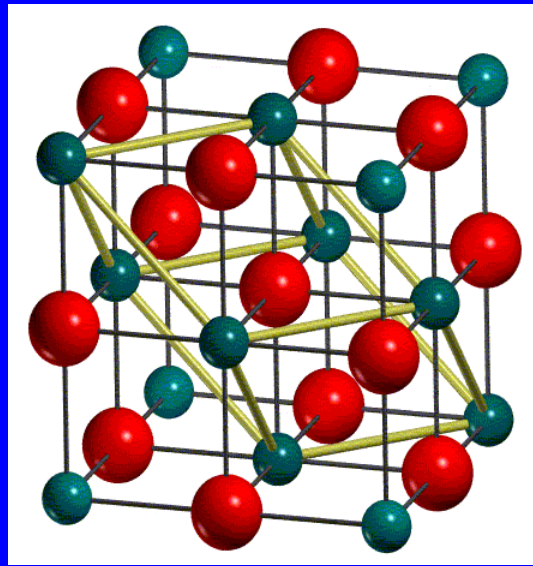
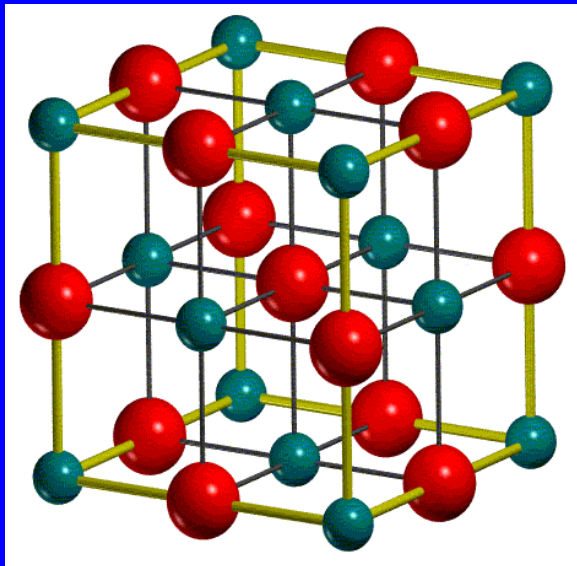
Koordinační číslo:

Na = 6

Cl = 6







Dvě stejné nejtěsněji uspořádané kubické mřížky kationtů a aniontů

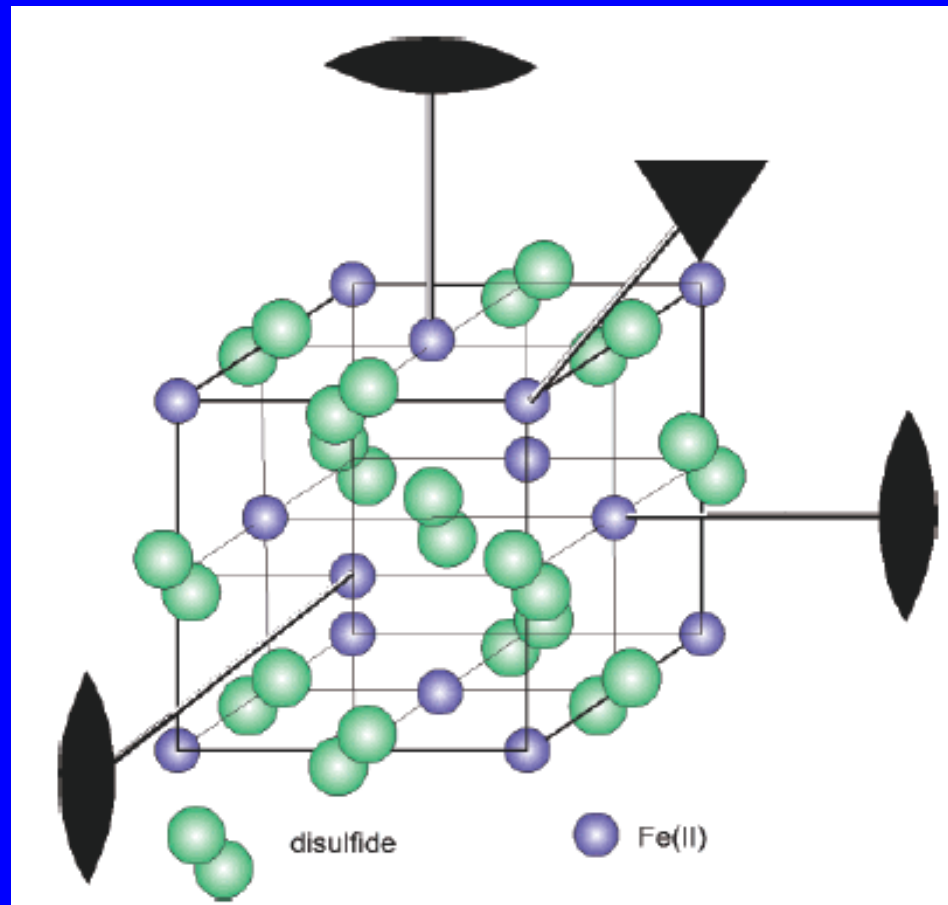


## Struktura pyritu - $\text{FeS}_2$

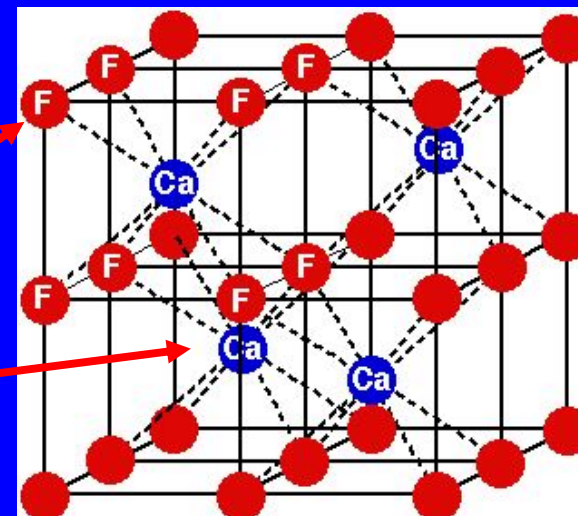
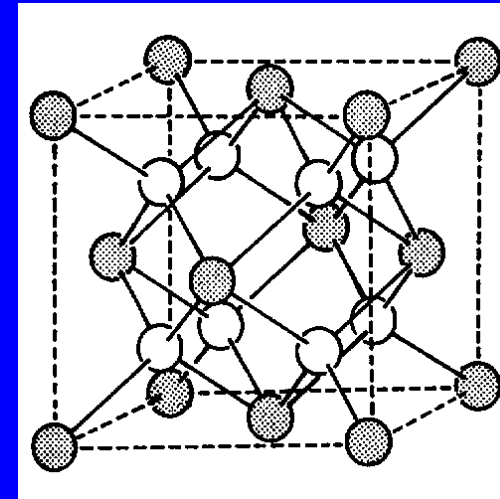
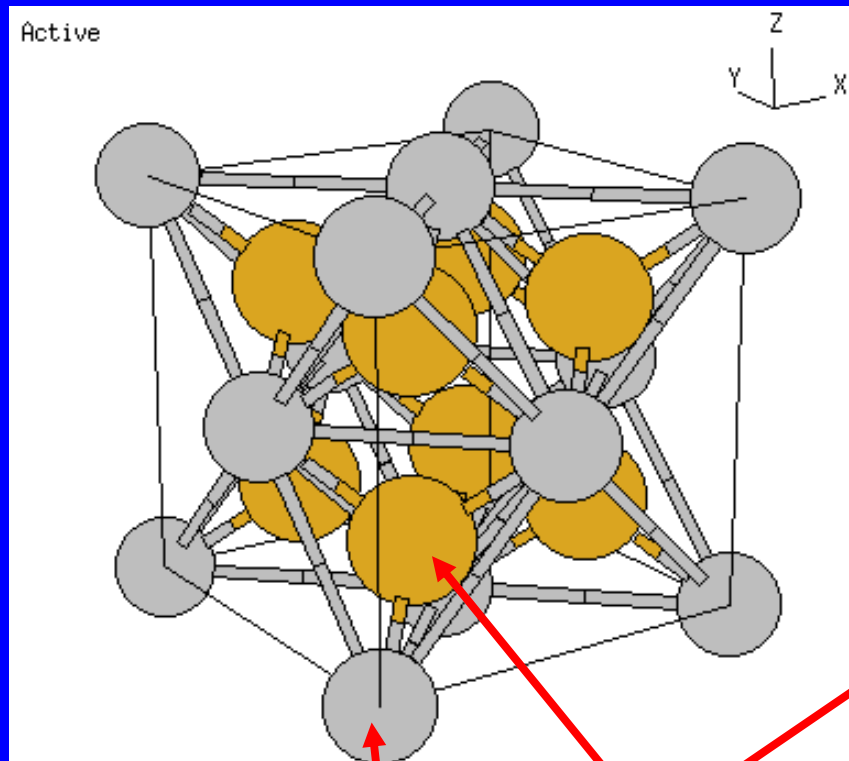
Odvození složitějších struktur od jednoduchých strukturních typů

$\text{Na}^+$      $\text{Cl}^-$

$\text{Fe}^{2+}$      $\text{S}_2^{2-}$



# Fluorit, $\text{CaF}_2$ (inverzní typ $\text{Li}_2\text{O}$ )

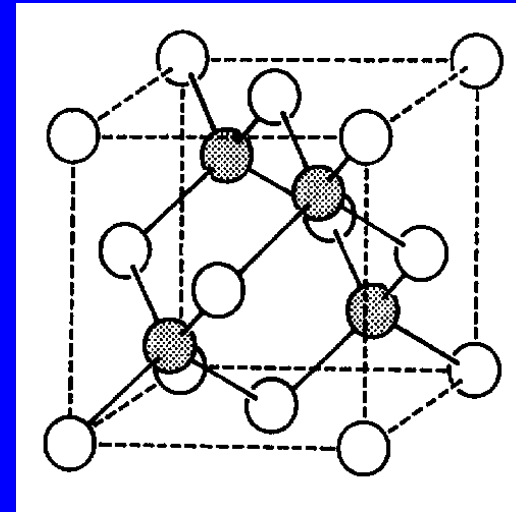


Ca / O  
F / Li

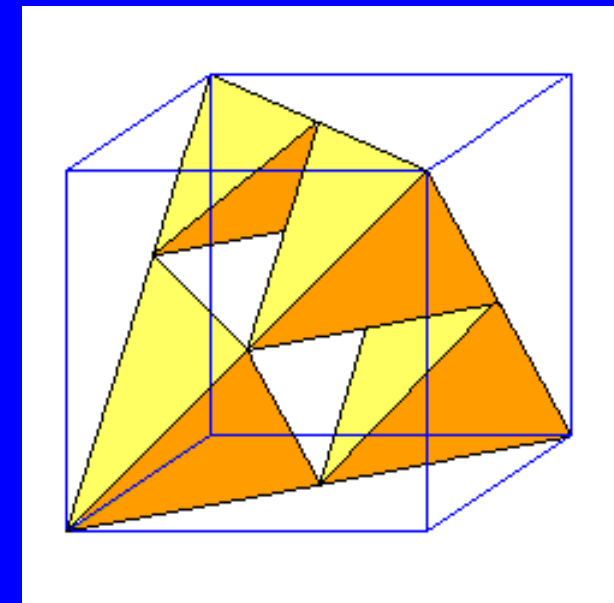
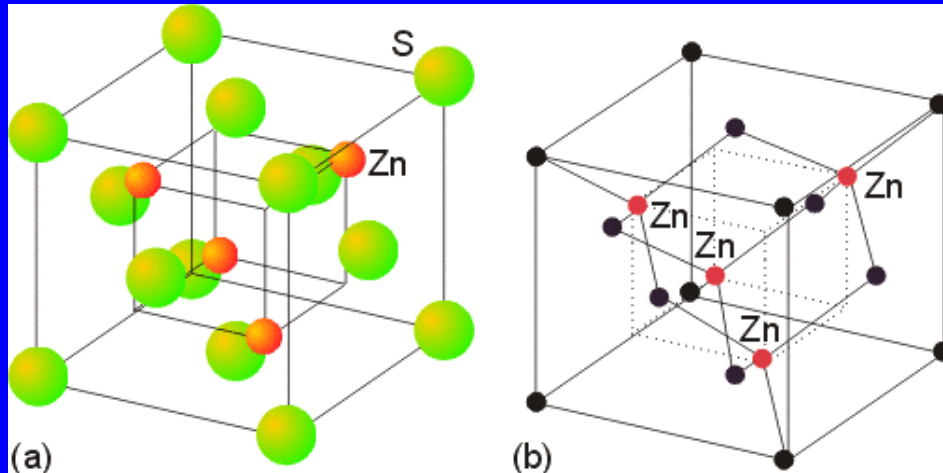
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{TaF}_6]_2$

## Sfalerit, ZnS

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



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

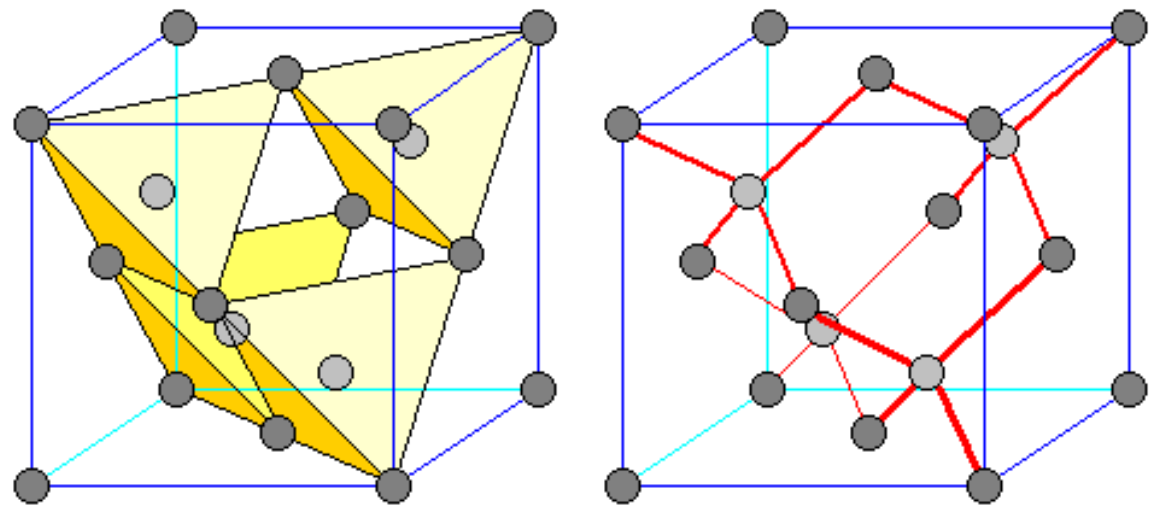
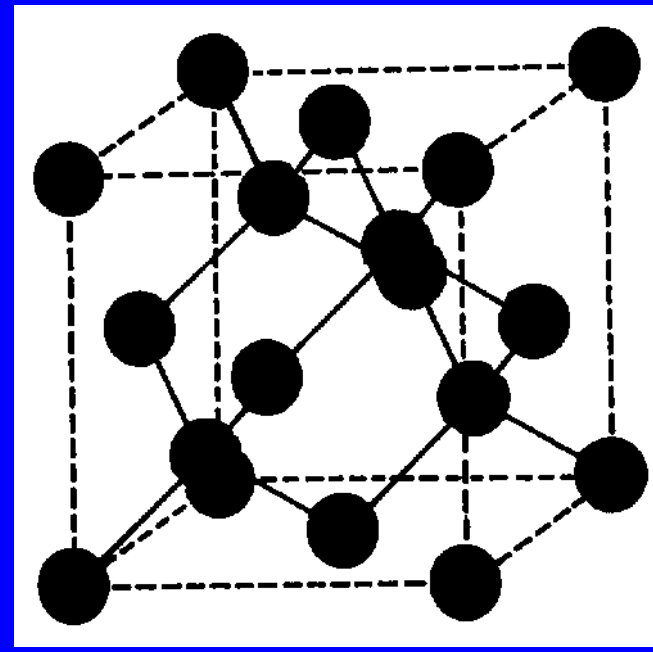
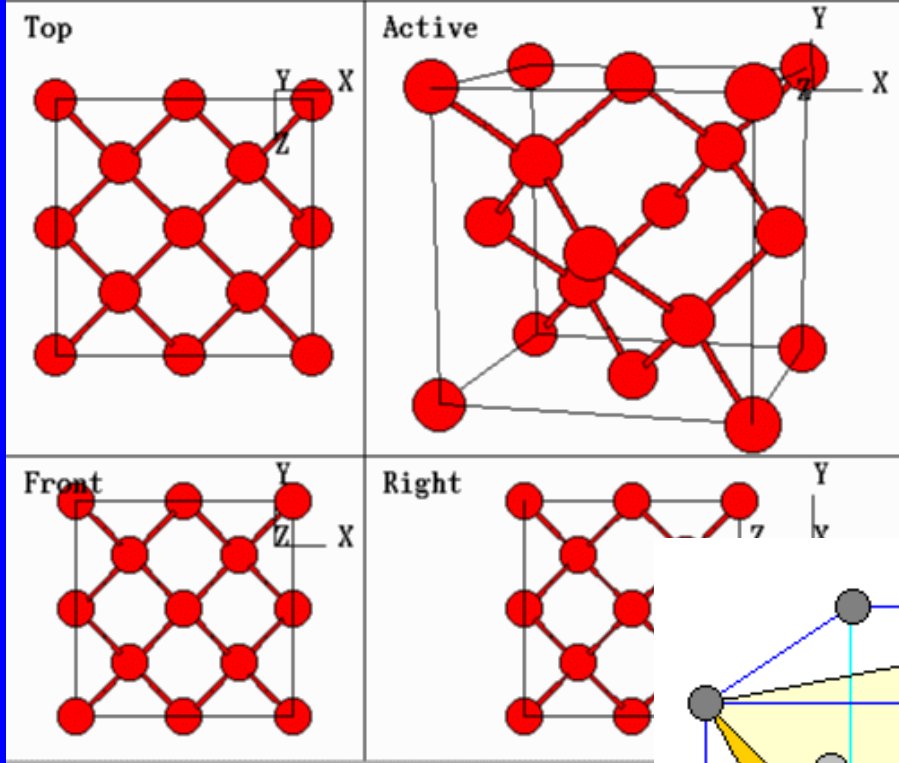


**Koordinační číslo:**

**Zn = 4**

**S = 4**

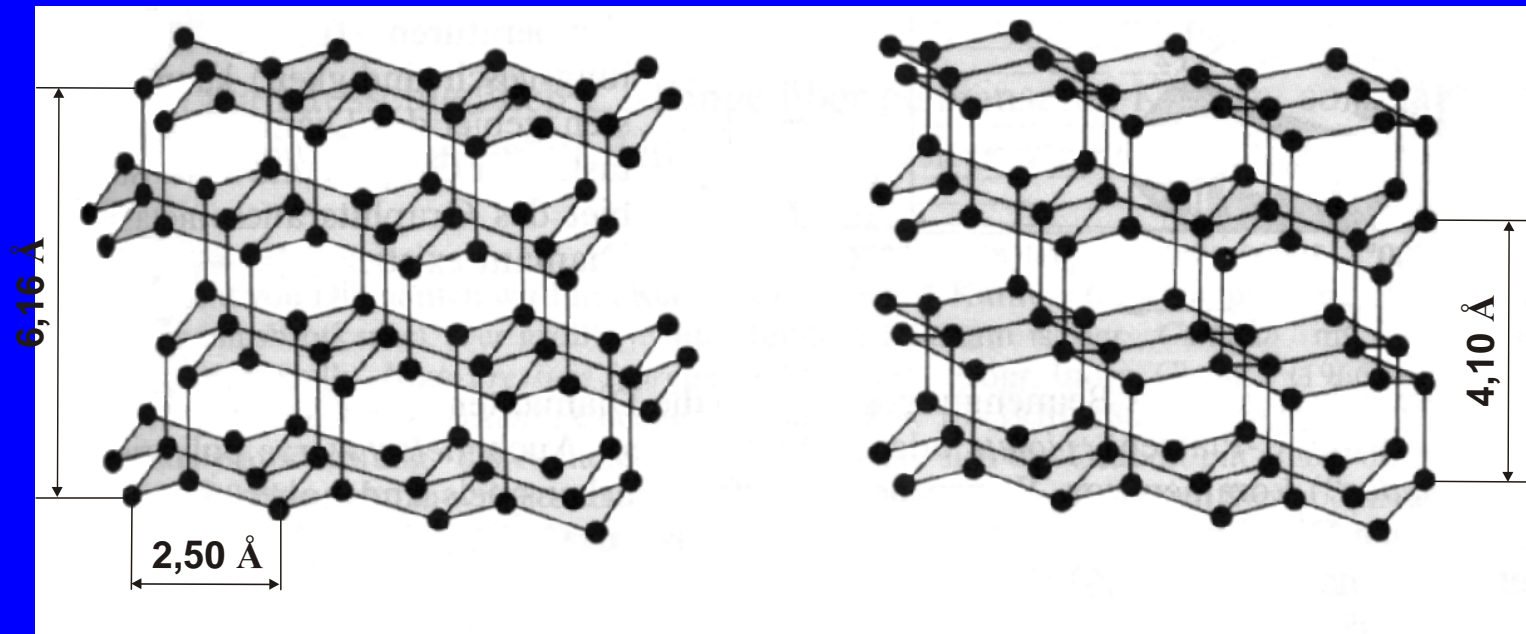
# Diamant, C



# Diamant, C

kubický

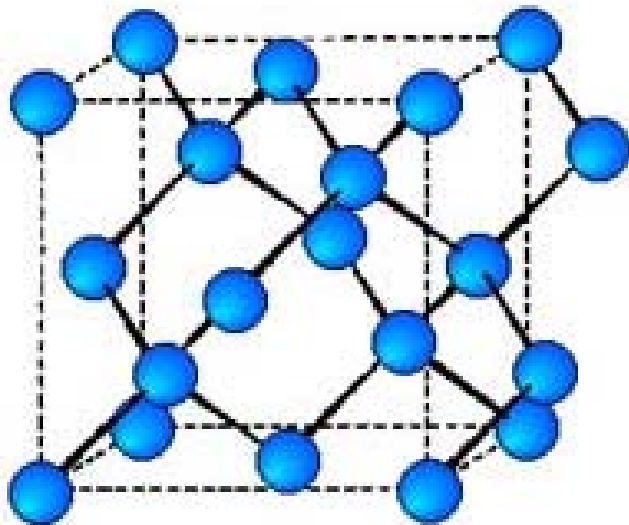
hexagonální  
lonsdaleite



SiO<sub>2</sub> kristobalit

SiO<sub>2</sub> tridymit  
led

## Struktura prvků 14. skupiny



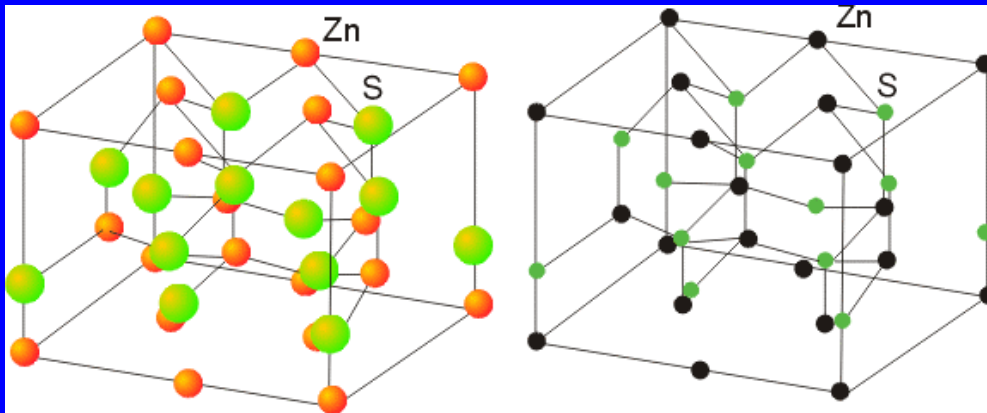
	$a$ (Å)	$d$ (g.cm <sup>-3</sup> )
C	3.566	3.515
Si	5.431	2.329
Ge	5.657	5.323
$\alpha$ -Sn	6.489	7.285

Stejná struktura – velikost buňky roste směrem dolů ve skupině



# Wurzit, ZnS

## Polymorfie ZnS

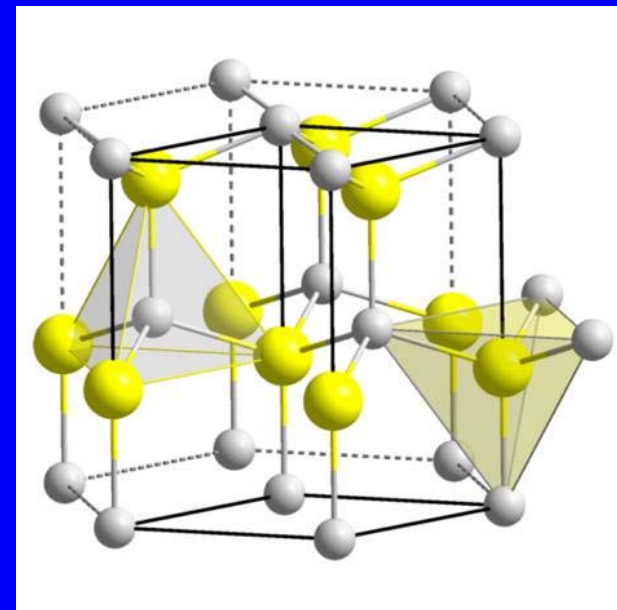


**Koordinační číslo:**

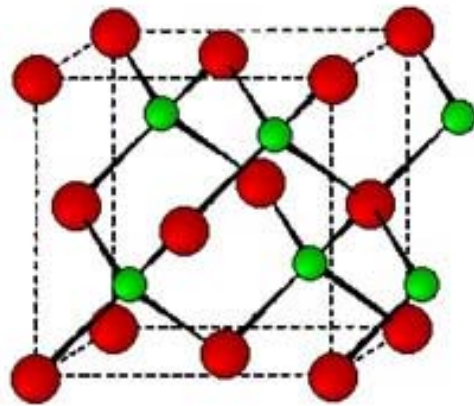
**Zn = 4**

**S = 4**

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



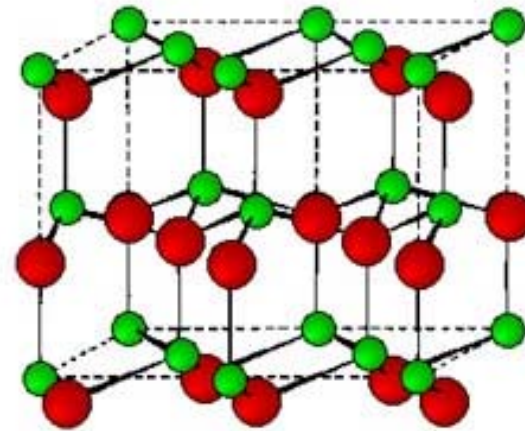
## Polovodiče 13-15 a 12-16



**Sfalerit**

**InP, GaAs**

**HgTe, CdTe**

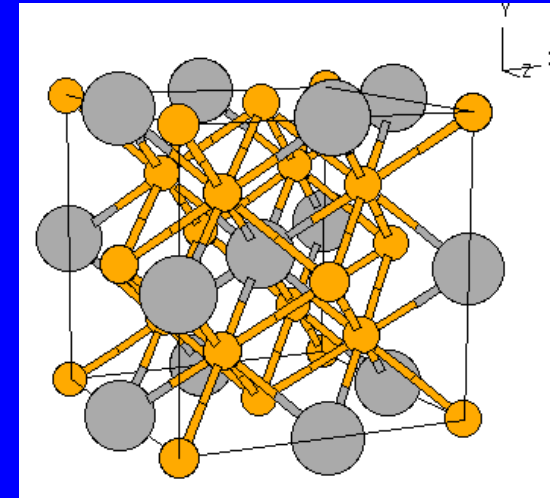
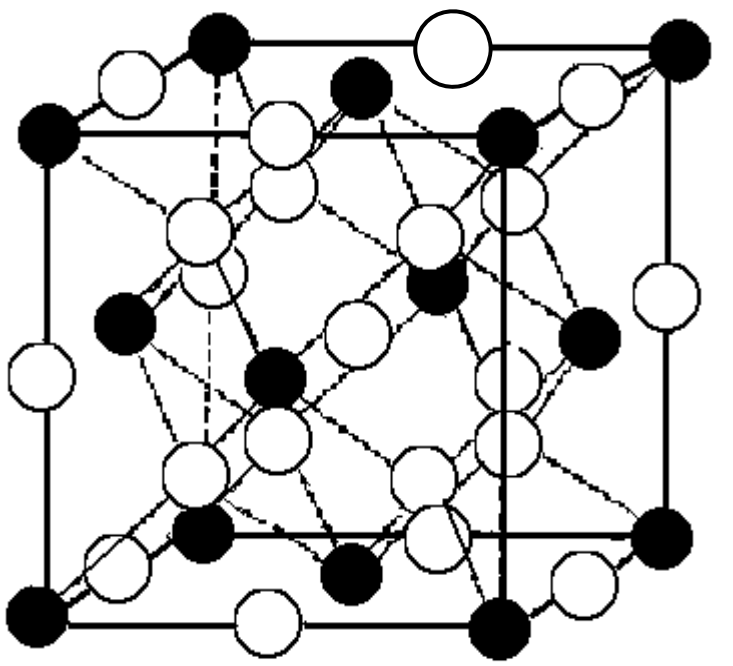


**Wurzit**

**ZnO, CdSe**

**AlN, GaN**

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

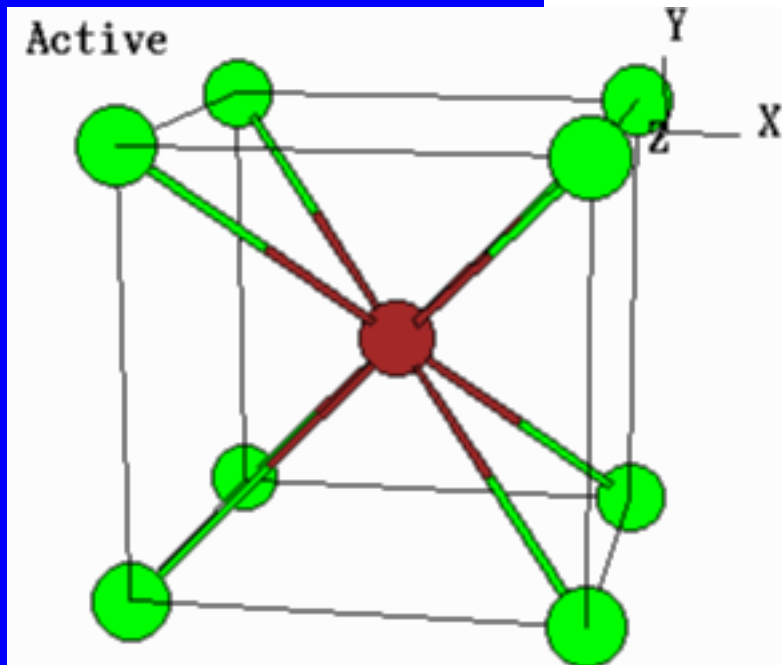
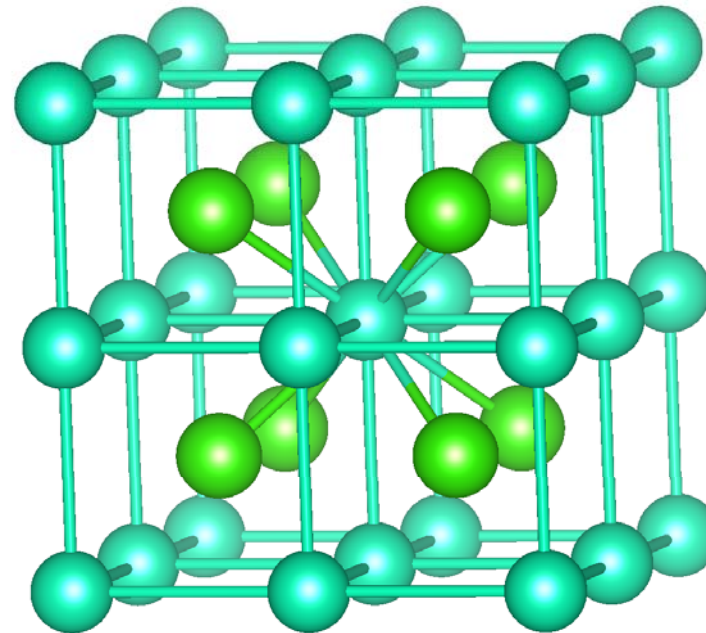
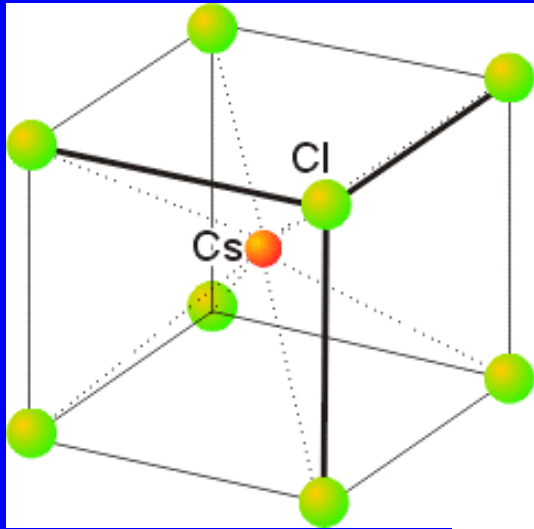


Nejtěsnější kubické uspořádání Bi (4)  
F obsazuje tetraedrické mezery (8) a  
oktaedrické mezery (4)

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



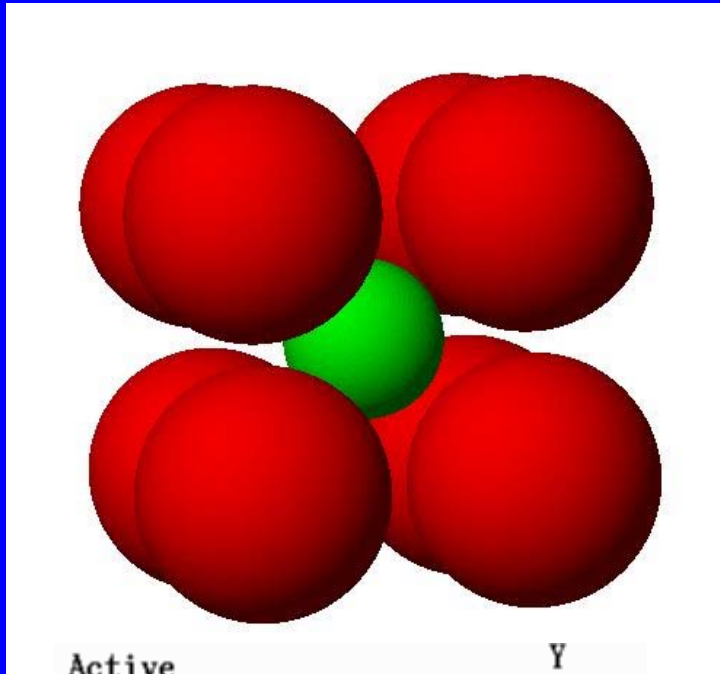
# CsCl



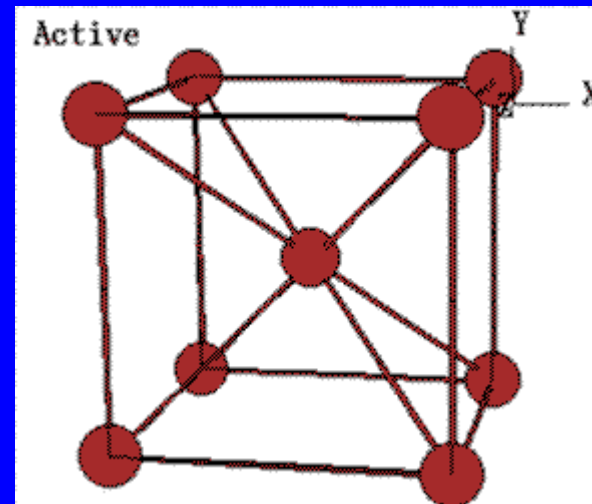
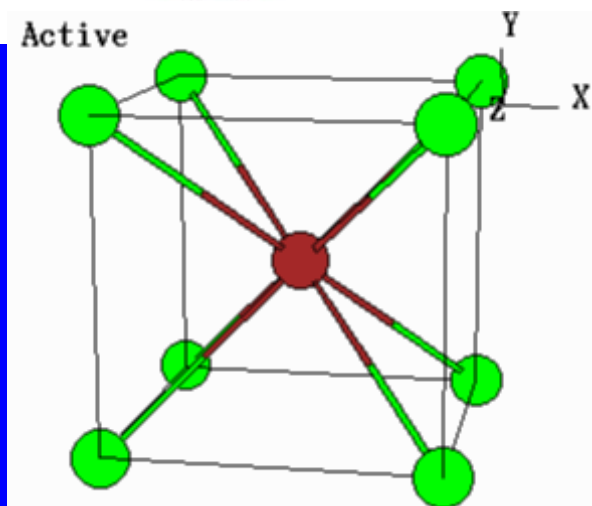
Koordinační číslo:

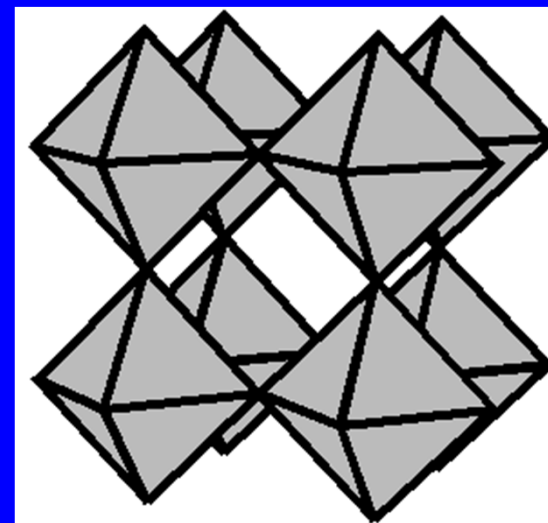
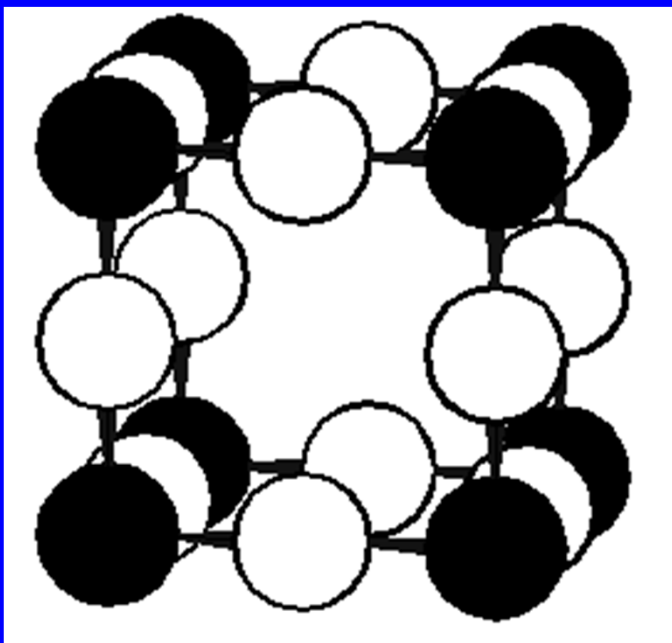
Cs = 8

Cl = 8



CsCl není tělesně centrovaná kubická buňka



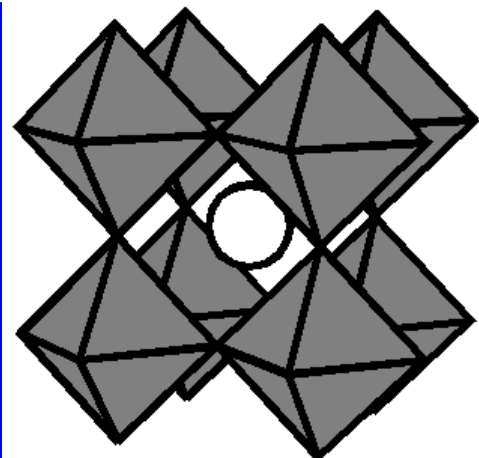
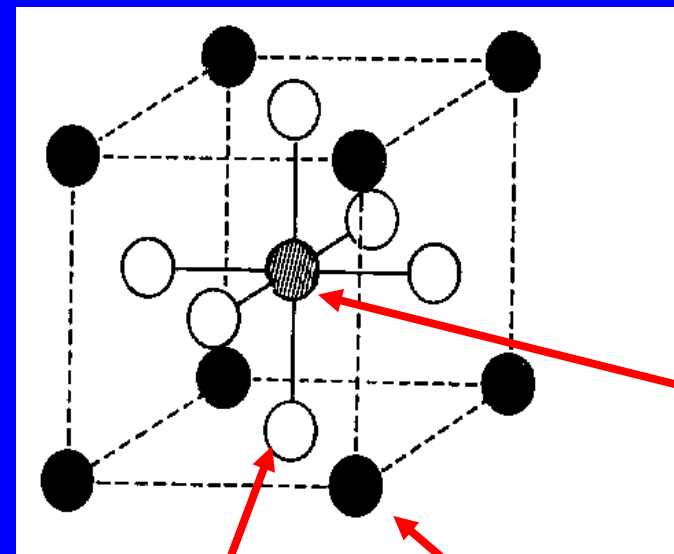
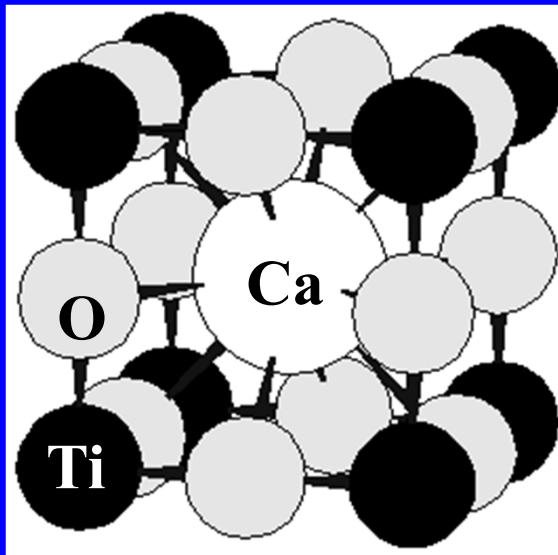


Primitivní kubická



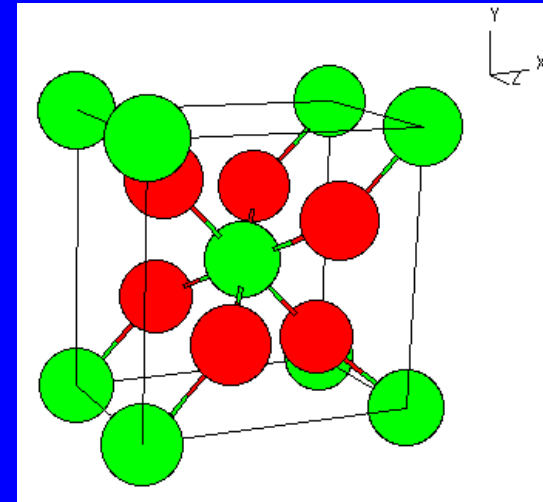
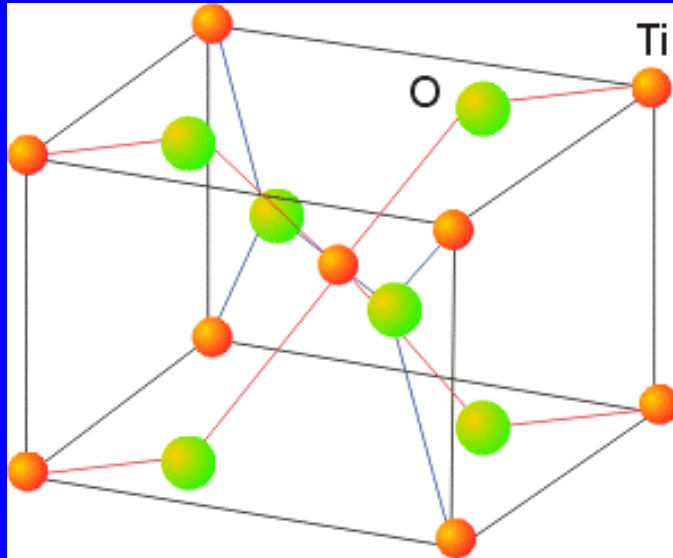
# Perovskit $\text{CaTiO}_3$

Dva ekvivalentní pohledy na základní buňku perovskitu



Podobnost s CsCl

## Rutil, $\text{TiO}_2$



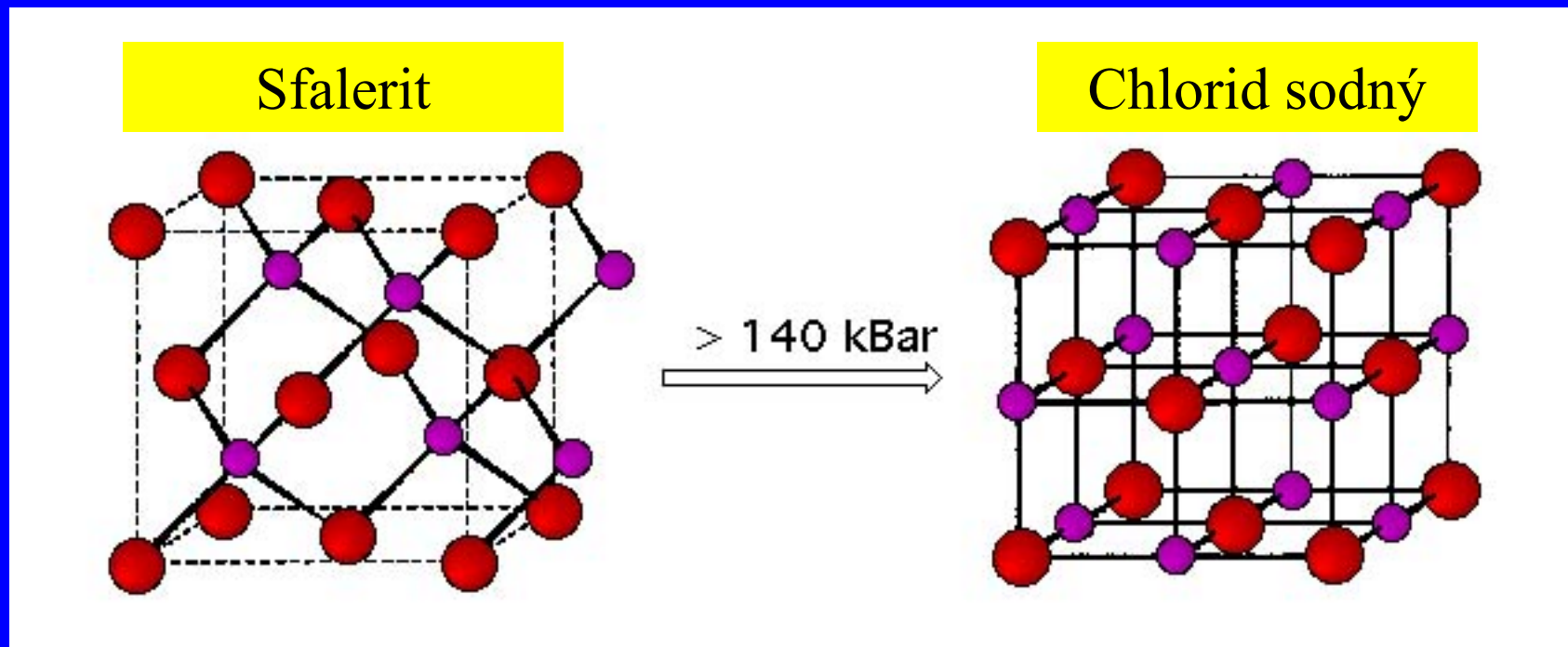
Pravidlo koordinačních čísel



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

Koordinační čísla jsou v obráceném poměru stechiometrických koeficientů

## Fázové přeměny za zvýšeného tlaku



Důsledky zvýšení tlaku

Zvýšení koordinačního čísla

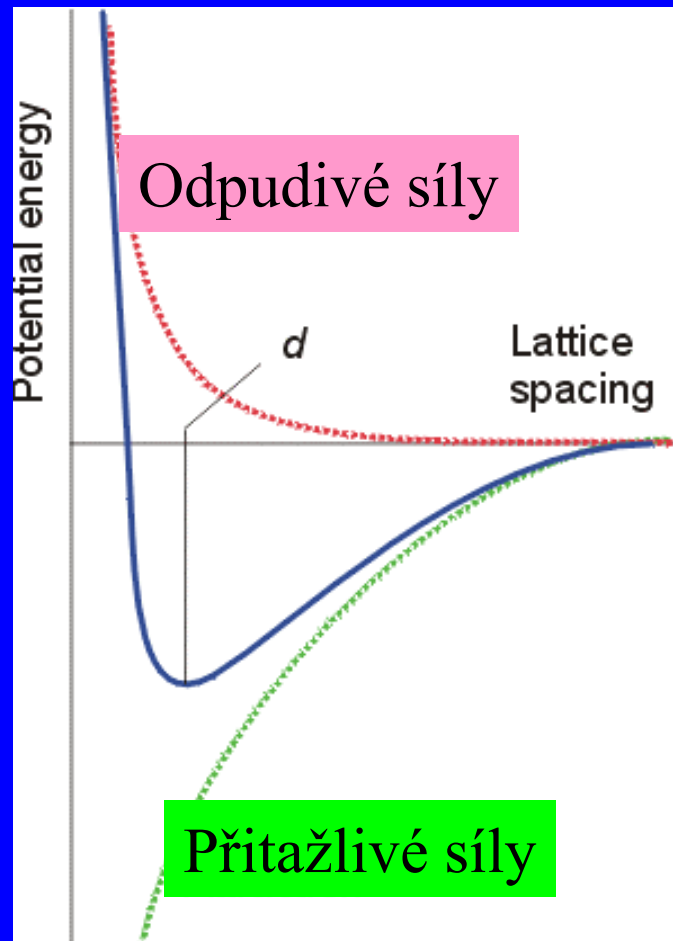
Zvýšení hustoty

Prodloužení vazebných délek

Přechod ke kovovým modifikacím 57

# Mřížková energie

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



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

Iontový pár

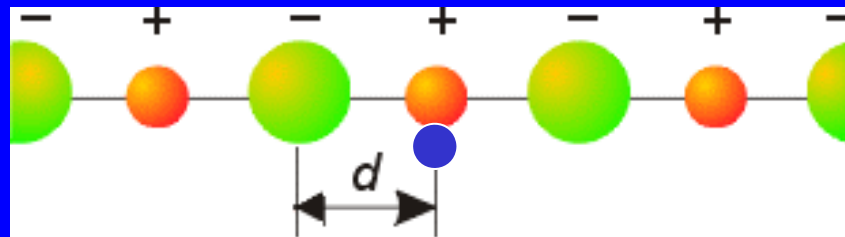
$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{d}$$

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

n = Bornův exponent  
(experimentálně zjistit z měření  
stlačitelnosti)

## Madelungova konstanta

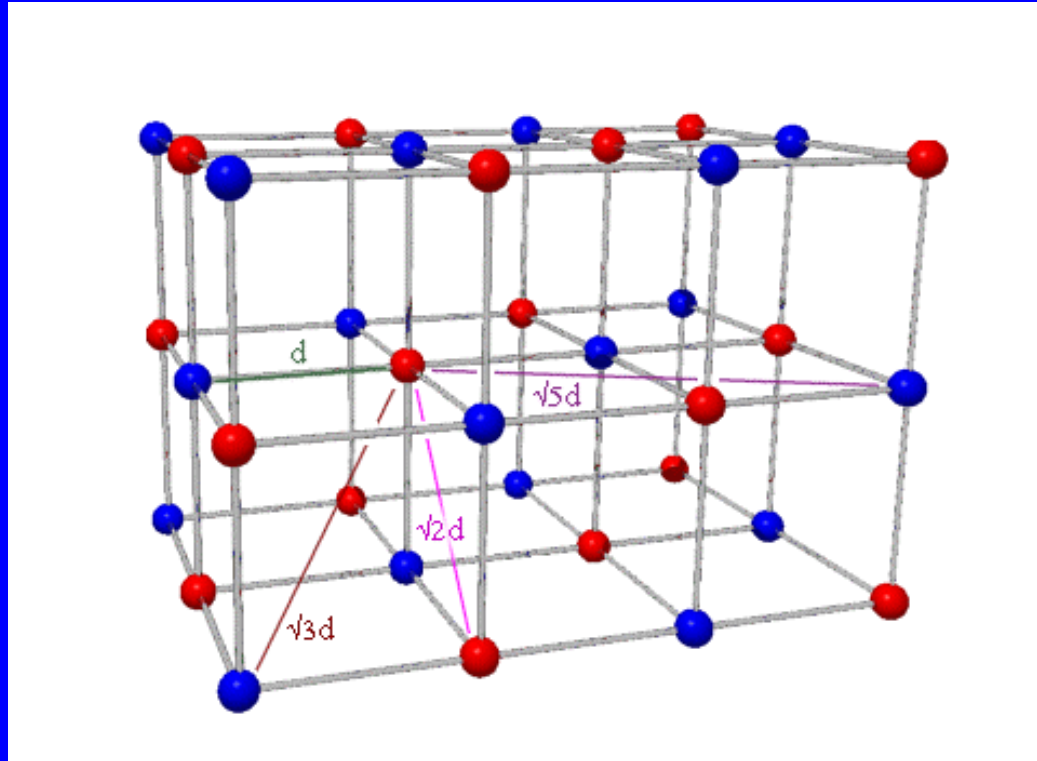
Nutno přihlédnout ke všem interakcím v krystalové mřížce  
- Se všemi ionty postupně vzdálenějších vrstvách



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

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

# Madelungova konstanta pro NaCl



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

Konvergentní řada



## Madelungovy konstanty pro strukturní typy

Strukturní typ	M
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
CaF <sub>2</sub>	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

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

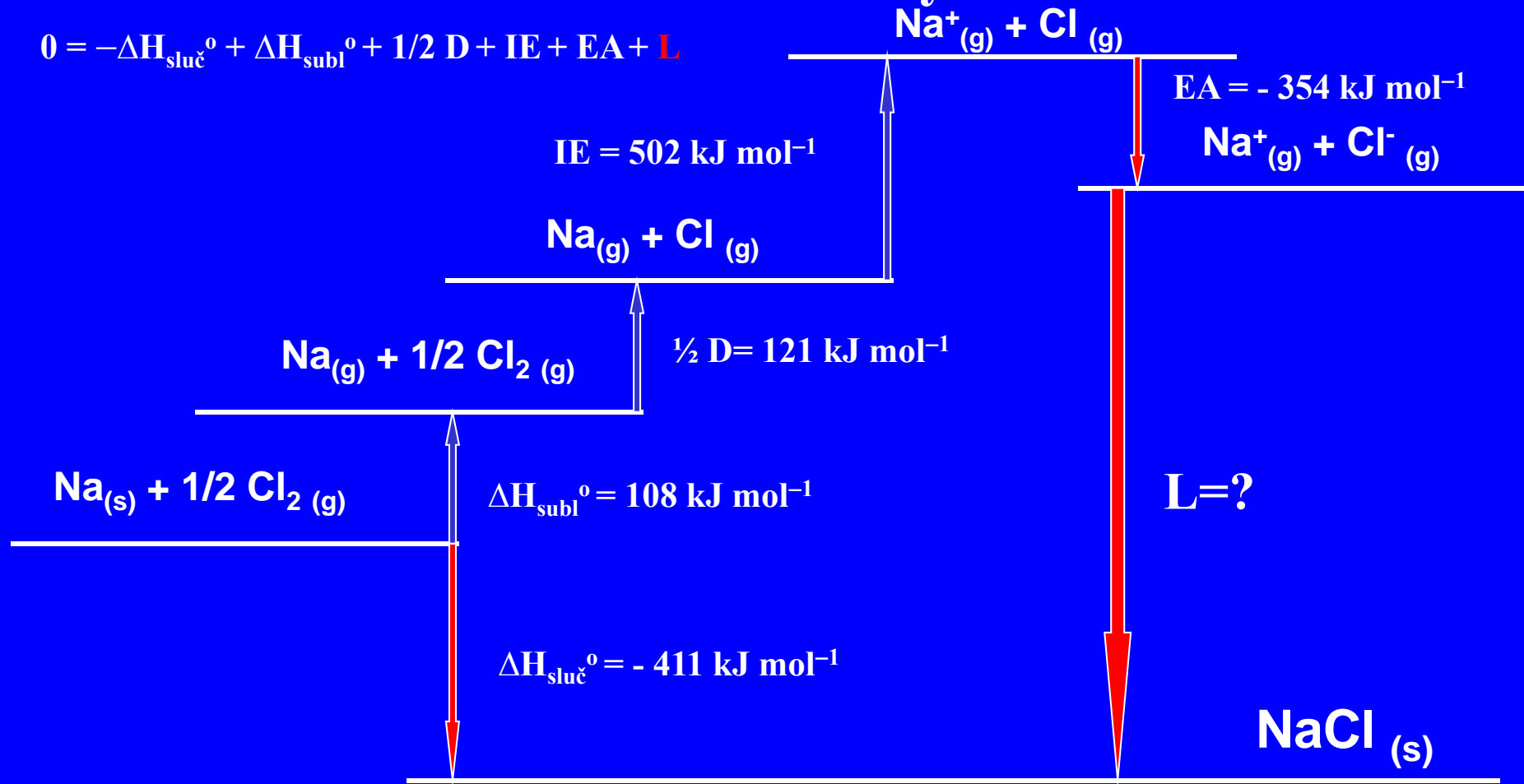
## Kapustinski

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 <sub>2</sub> fluorit	2.519	(8,4)	AB <sub>2</sub>	0.840
TiO <sub>2</sub> rutil	2.408	(6,3)	AB <sub>2</sub>	0.803
CdI <sub>2</sub>	2.355	(6,3)	AB <sub>2</sub>	0.785
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.172	(6,4)	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	0.834

$v$  = počet iontů ve vzorcové jednotce

# Born-Haberův cyklus

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



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

$$L = -788 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 66$$



## 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