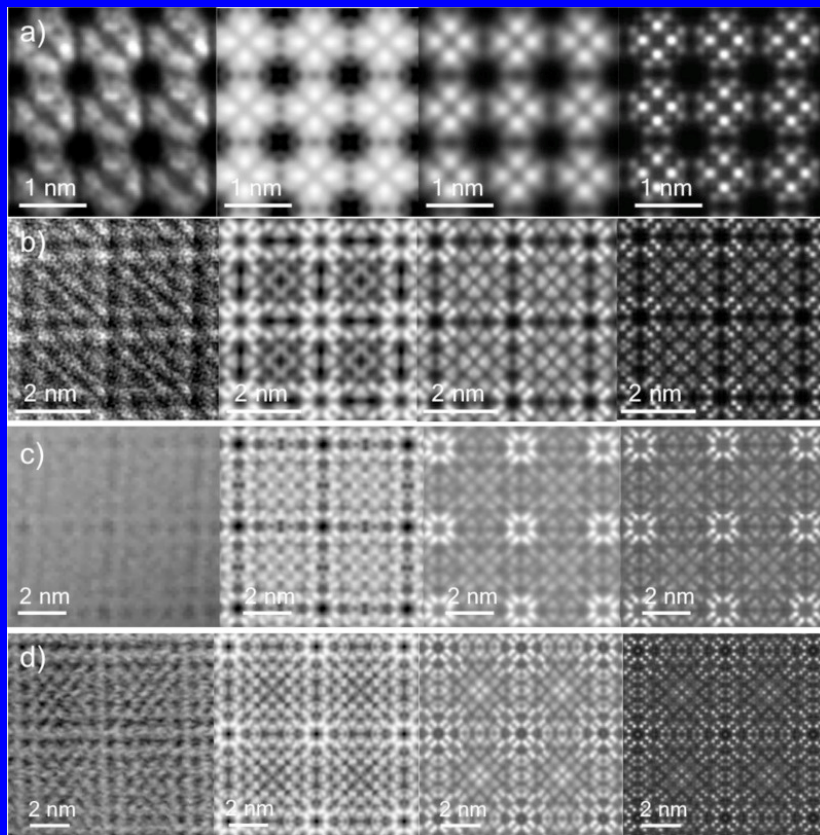
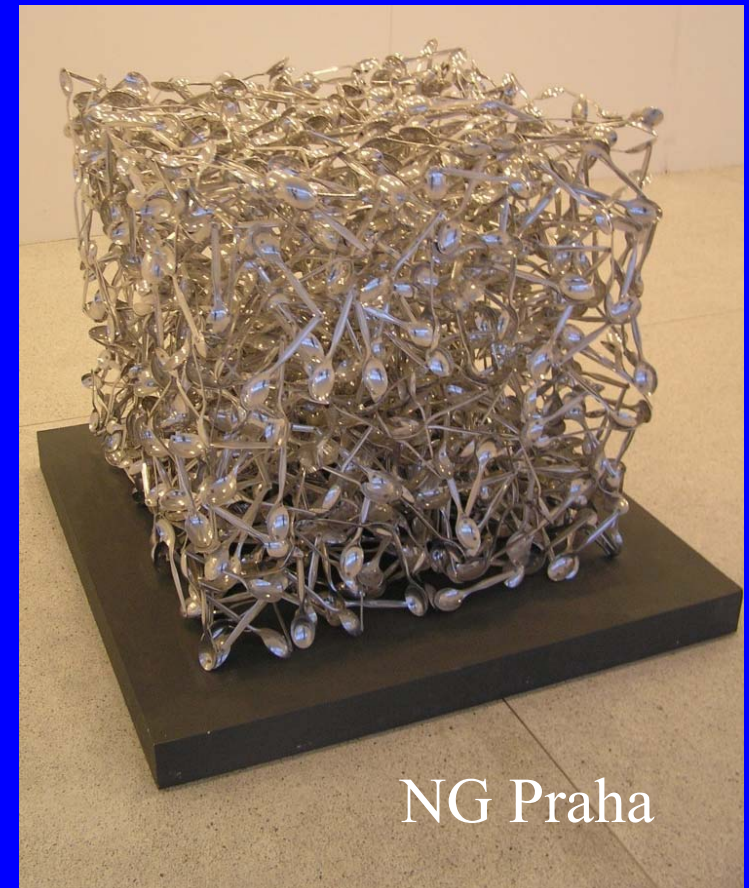


Struktura krystalických látek

Periodické opakování **stejných** stavebních jednotek



M. C. Escher



NG Praha

Mřížka + Strukturní motiv = Struktura

Mřížka

Strukturní motiv

Atom, molekula, soubor iontů

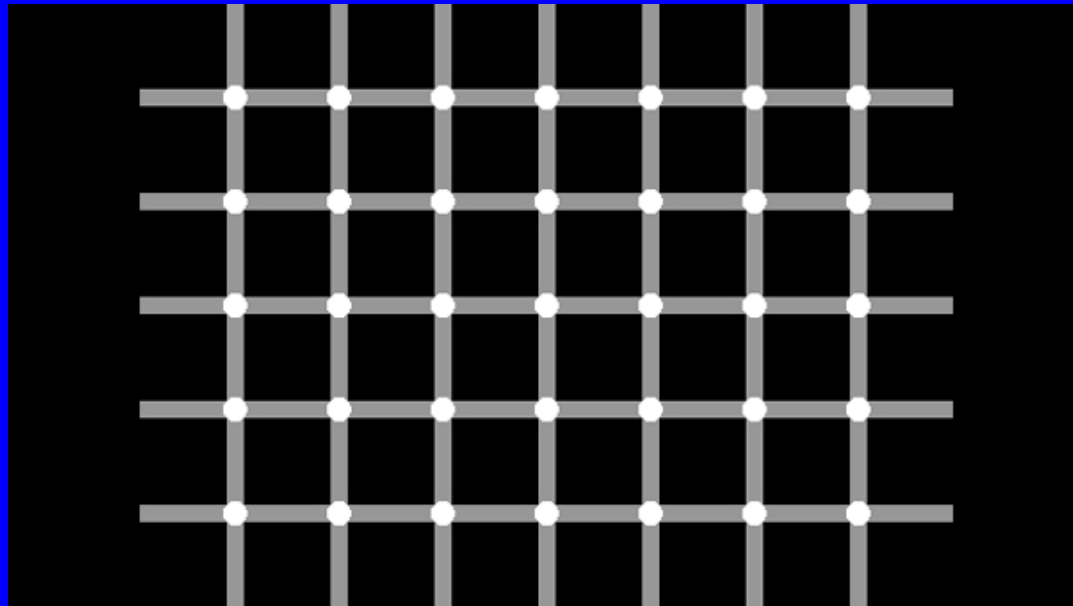
Uzlový bod

Krystalová struktura



Mřížka

- Geometrická abstrakce – popis krystalu
- Množina bodů se stejným okolím
- Všechny **uzlové body** jsou stejné fyzikálně a chemicky
- Omezený počet typů mřížek

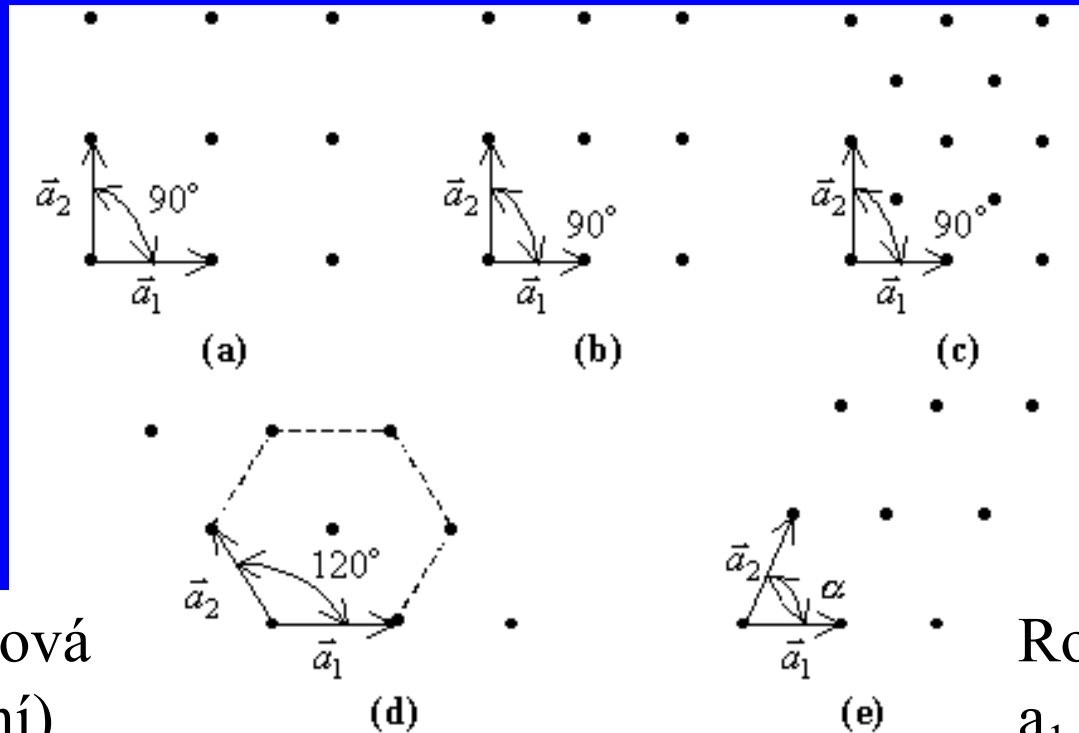


5 plošných mřížek

Pravoúhlá $a_1 \neq a_2$

Čtvercová
 $a_1 = a_2$

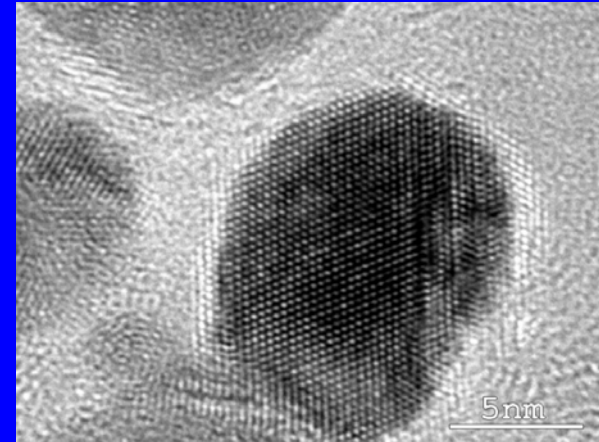
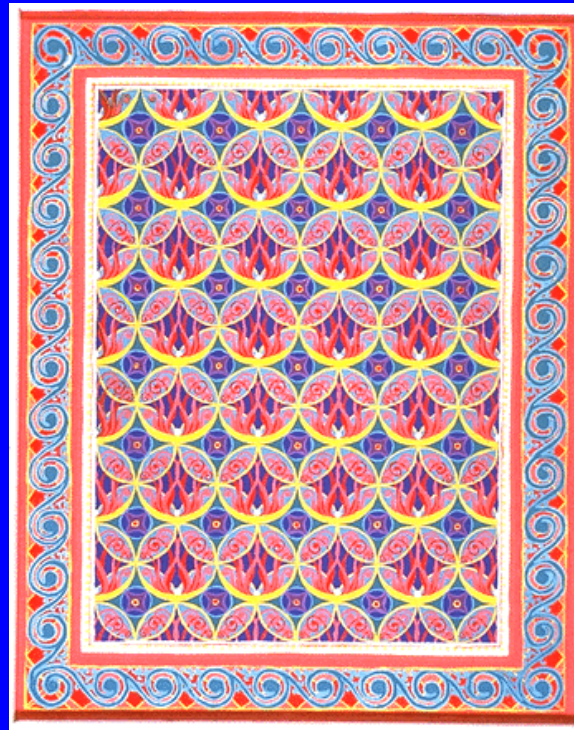
Diamantová
 $a_1 \neq a_2$



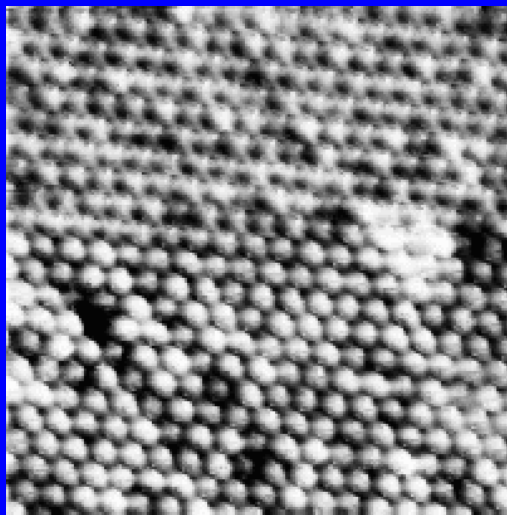
Trojúhelníková
(hexagonální)
 $a_1 = a_2$

Rovnoběžníková
 $a_1 \neq a_2$

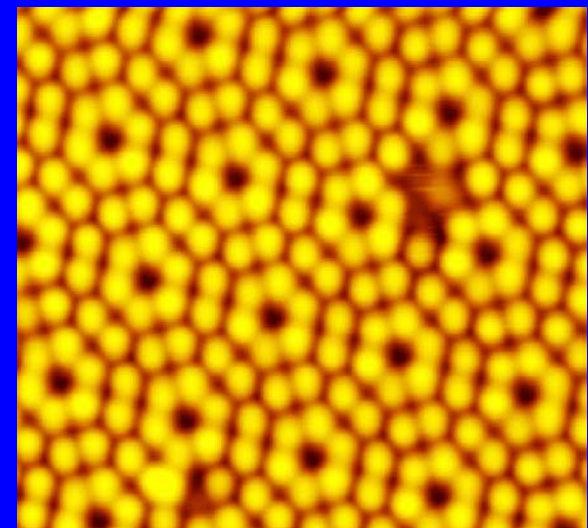
5 plošných mřížek



HRTEM AgCu



STM Nb/Se



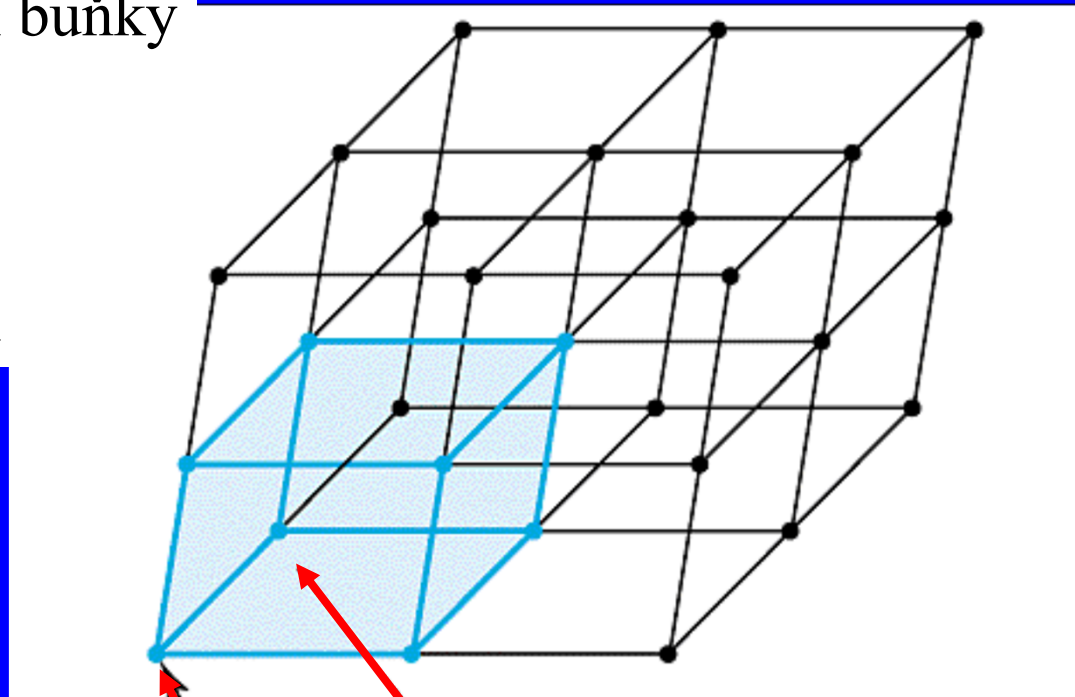
STM Si(111) ⁵

Mřížka a elementární buňka

Parametry elementární buňky

a, b, c – délky hran

α, β, γ – velikosti úhlů

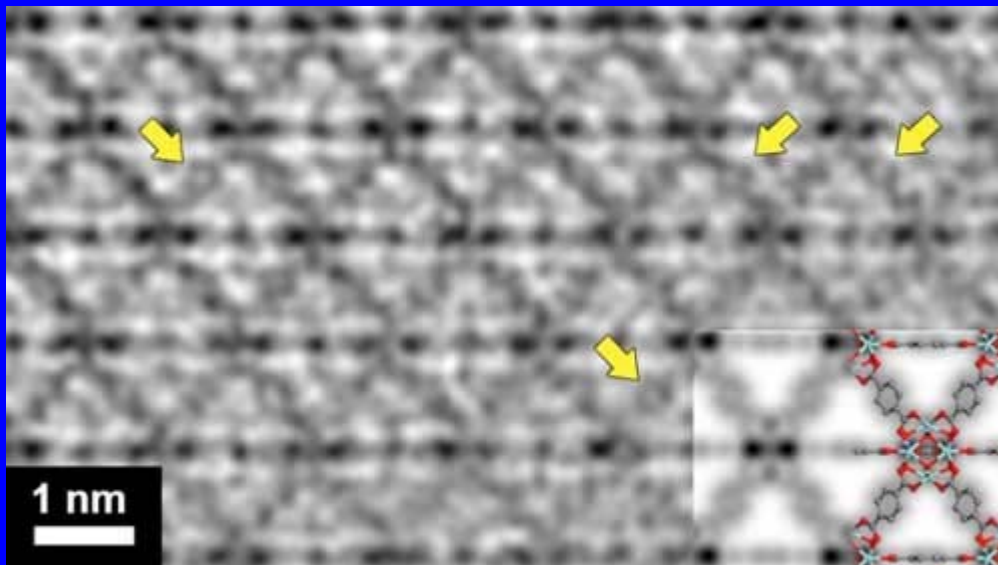


Uzlový bod

Elementární buňka
Obsahuje 1 uzlový bod
 $Z = 8 \times 1/8 = 1$

Elementární buňka

Periodickým opakováním elementární buňky vytvoříme krystal



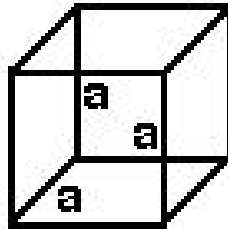
HR TEM zobrazení
krystalu
MOF UiO-66

Sedm krystalových systémů

Krychlová
kubická

$$a = b = c$$

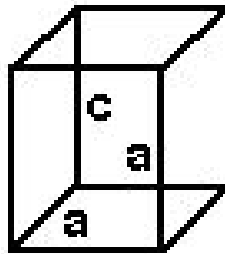
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Čtverečná
tetragonální

$$a = b \neq c$$

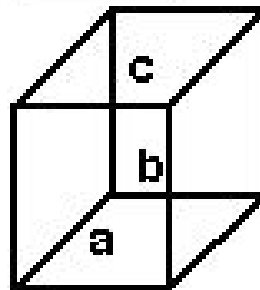
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Kosočtverečná
ortorombická

$$a \neq b \neq c$$

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



Trigonální
romboedrická

$$a = b = c$$

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

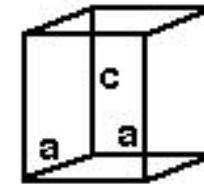


Šesterečná
hexagonální

$$a = b \neq c$$

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

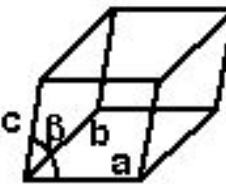
$$\gamma = 120^\circ$$



Jednoklonná
monoklinická

$$a \neq b \neq c$$

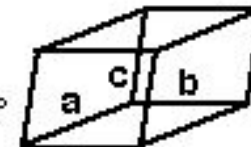
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



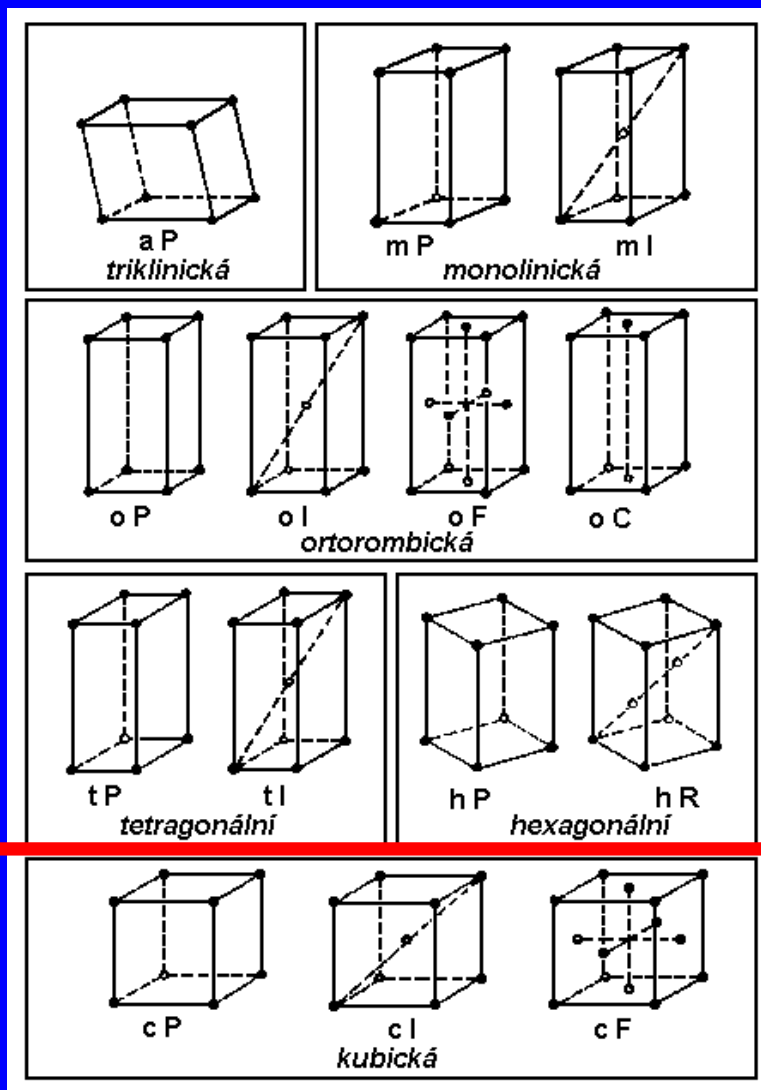
Trojklonná
triklinická

$$a \neq b \neq c$$

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



14 Bravaisových mřížek



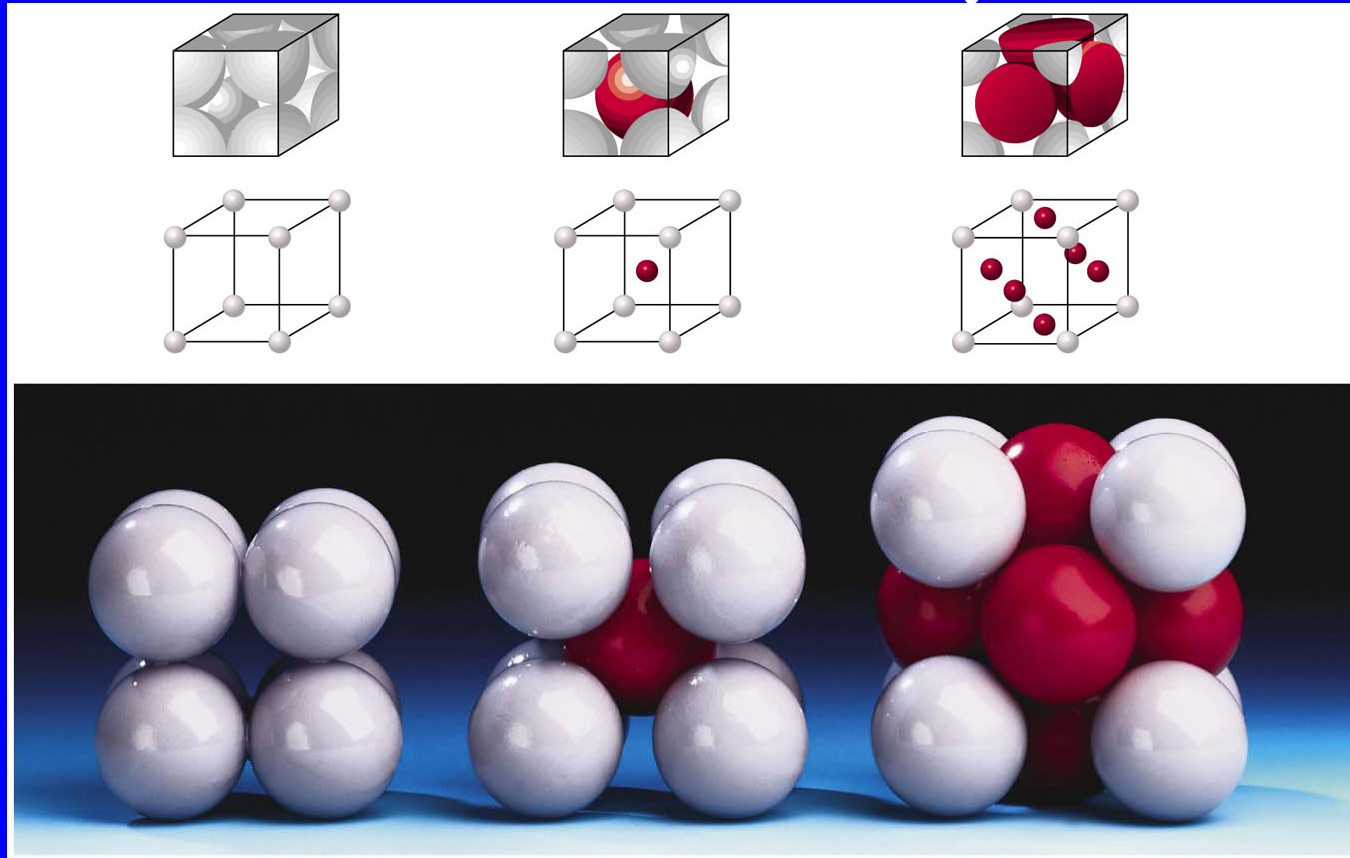
14 Bravaisových mřížek

= 7 krystalových systémů

+ centrace (další uzlové body se stejnými vlastnostmi)

Centrace umožní využít maximální symetrie mřížky

Tři kubické buňky



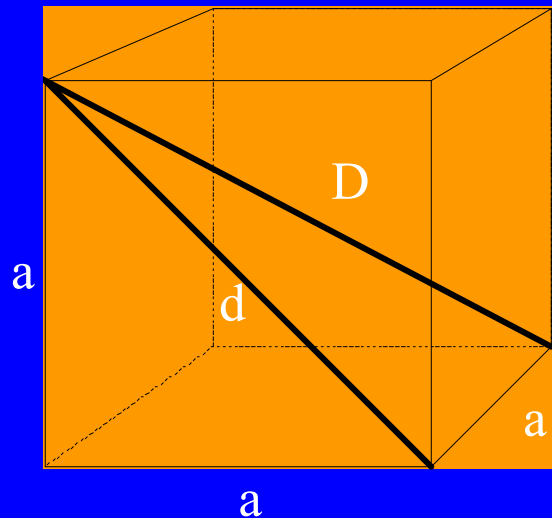
Primitivní (P)
SC
1 uzlový bod

Prostorově
centrovaná (I)
BCC
2 uzlové body

Plošně
centrovaná (F)
FCC
4 uzlové body

Krychle

a = hrana



d = stěnová diagonála

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

D = tělesová diagonála

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

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

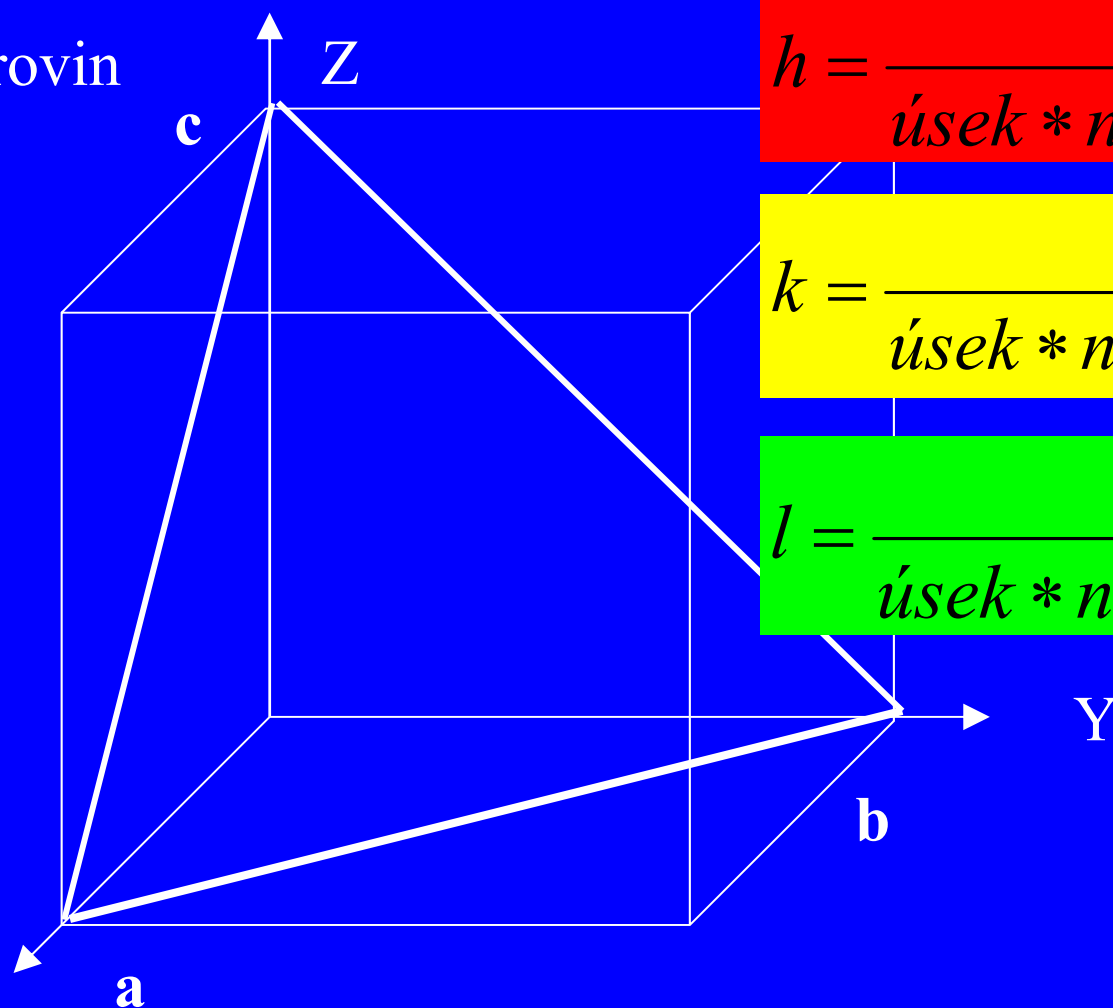
$$D = \sqrt{3} \cdot a$$

Millerovy indexy

Označování rovin
v krystalu

(h k l)

(1 1 1)

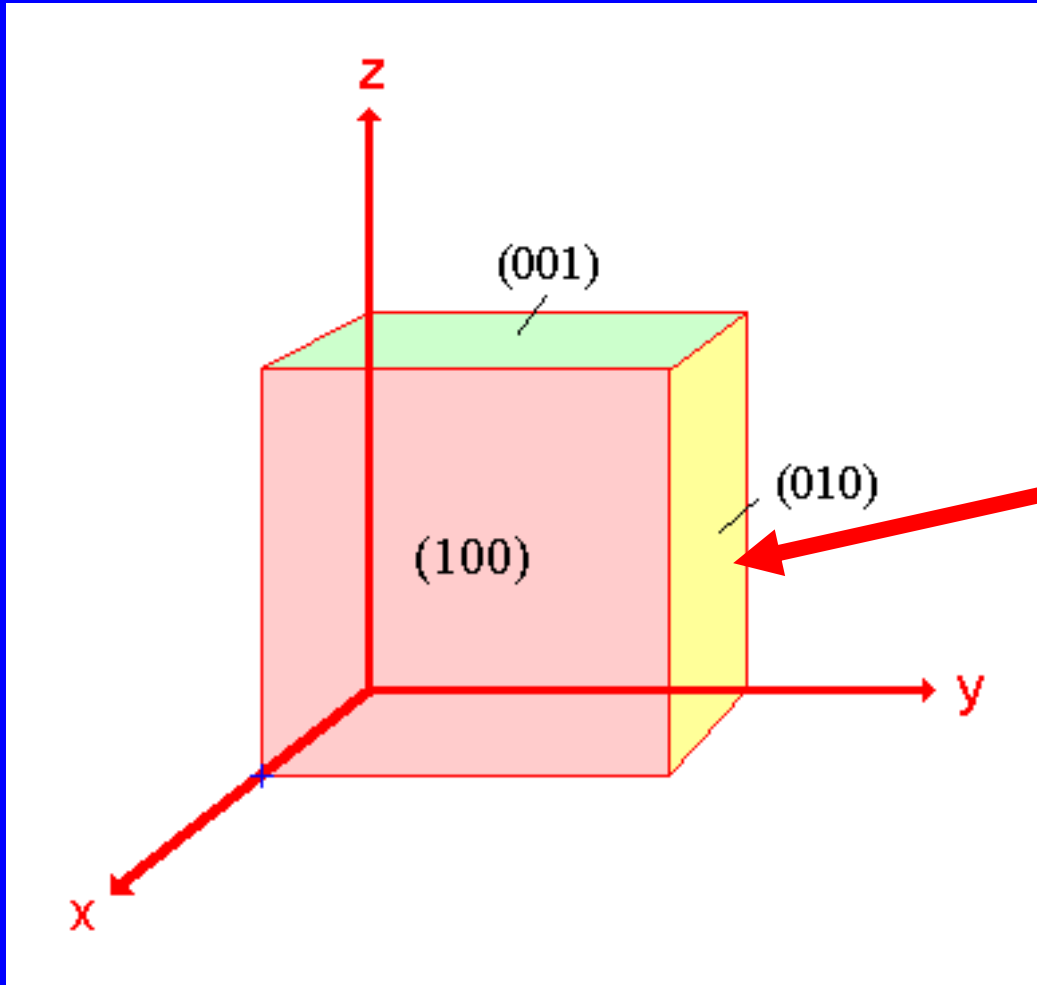


$$h = \frac{1}{\text{úsek} * na * ose * x}$$

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

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

Millerovy indexy

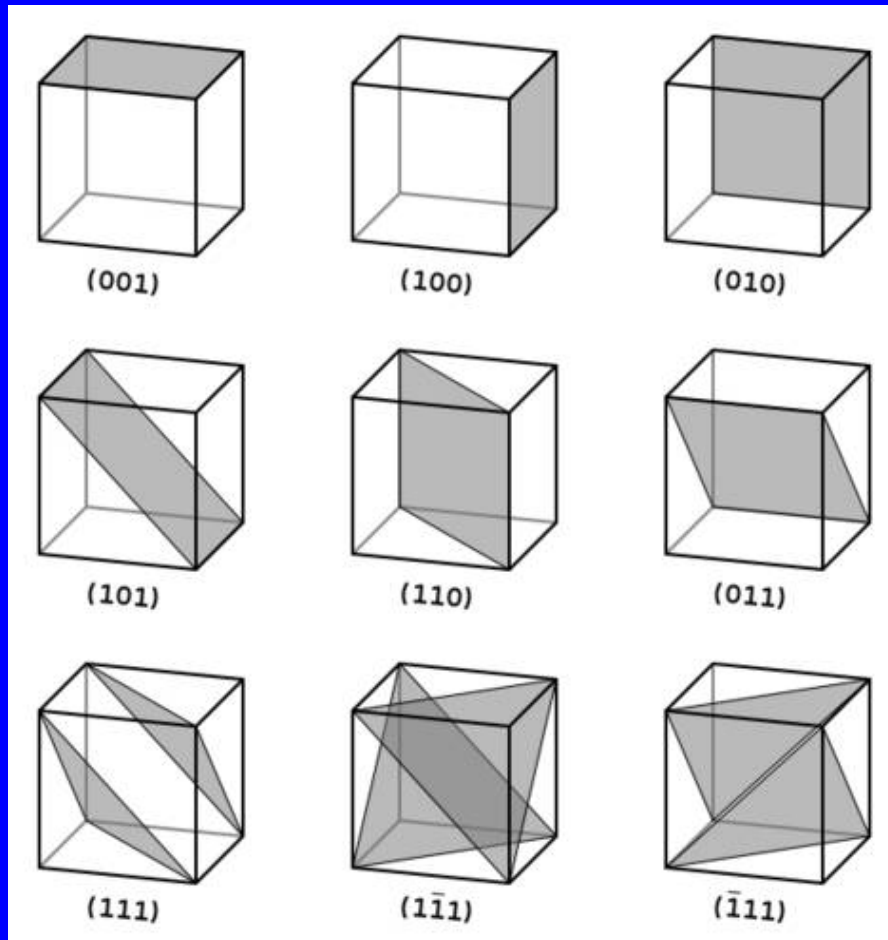


$$h = 1/\text{úsek na } x$$
$$k = 1/\text{úsek na } y$$
$$l = 1/\text{úsek na } z$$

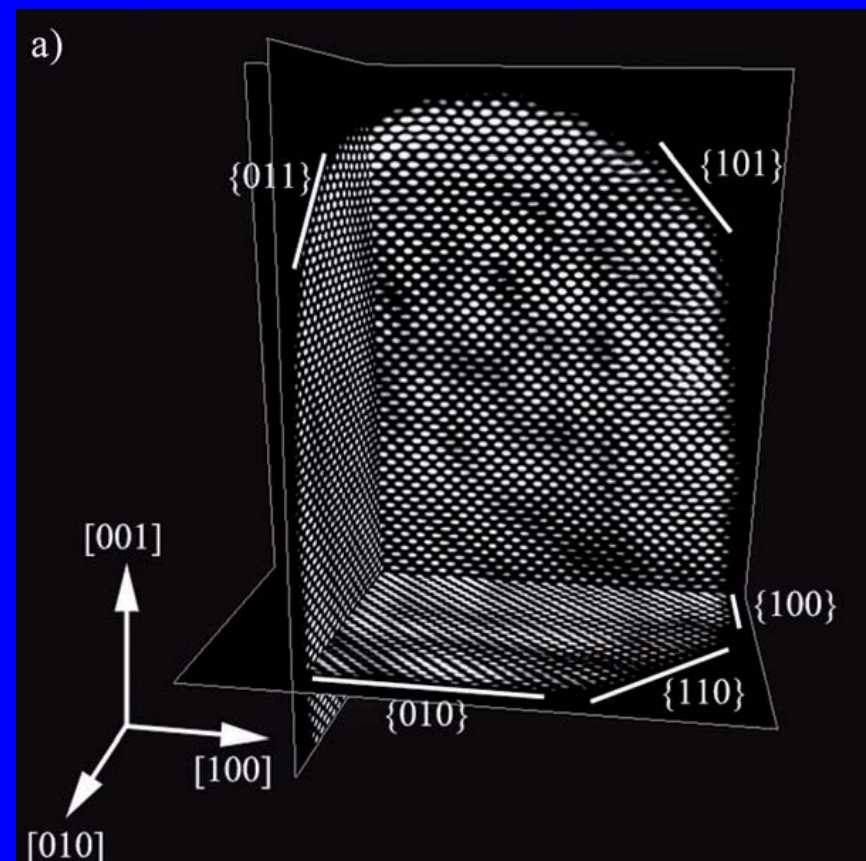
$$(0\ 1\ 0)$$

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

Millerovy indexy

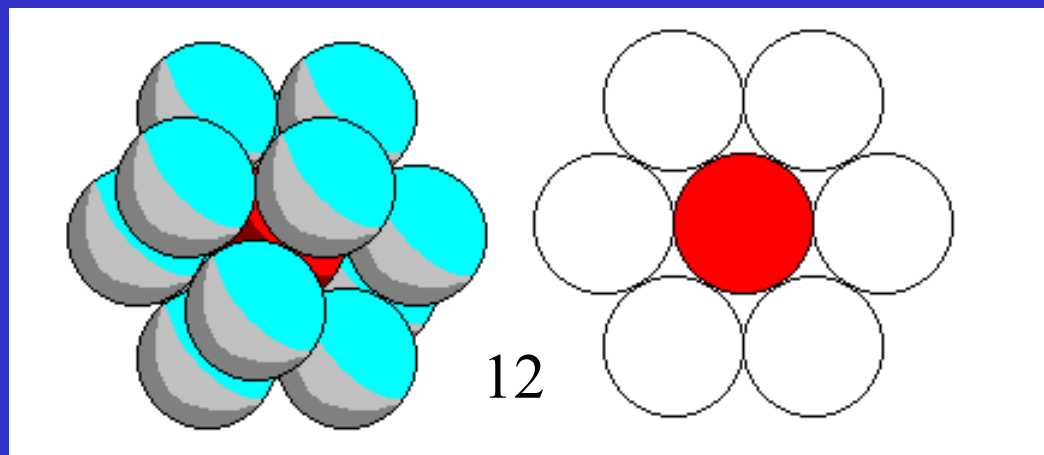
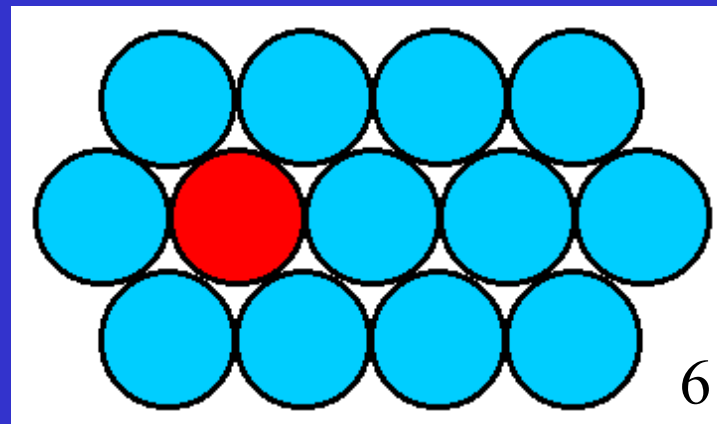
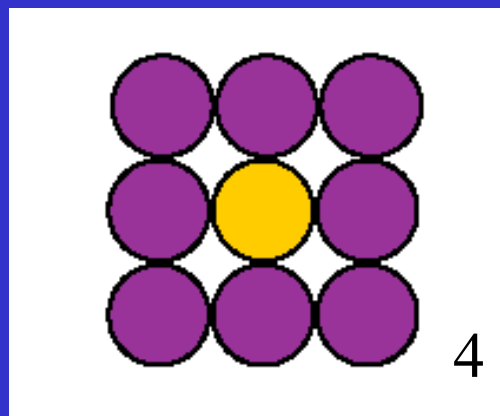


TEM rekonstrukce Au nanotyčky

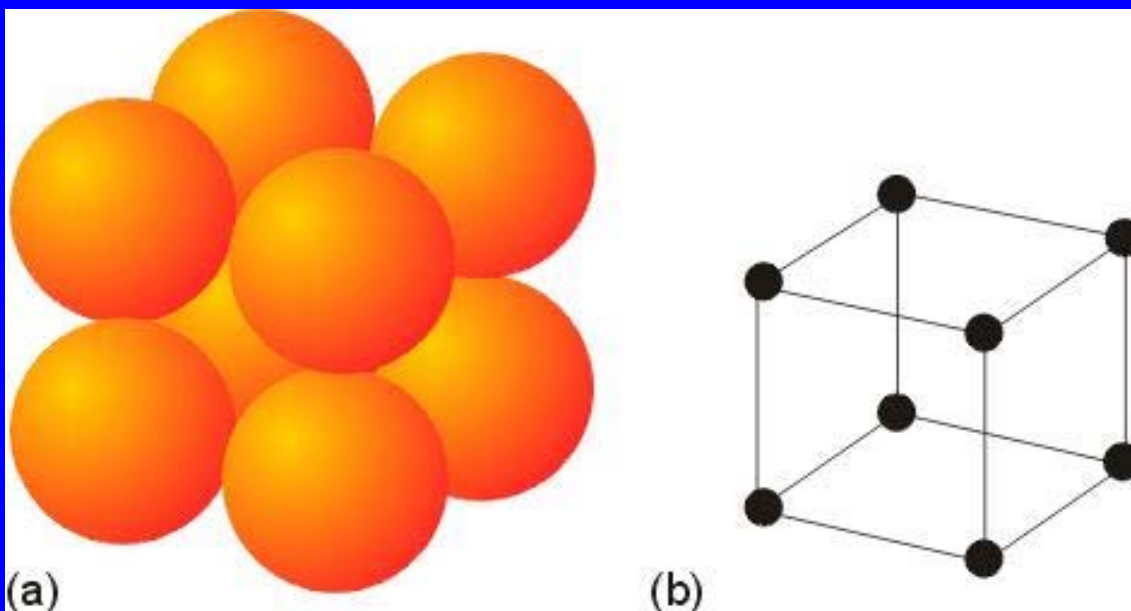
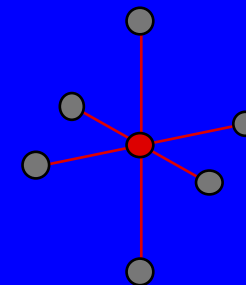
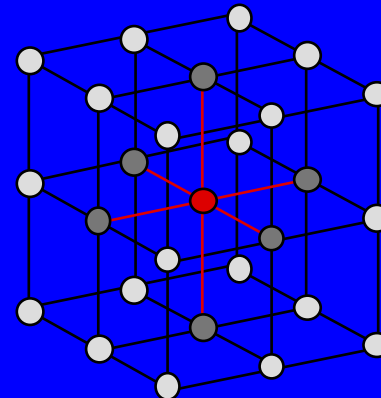
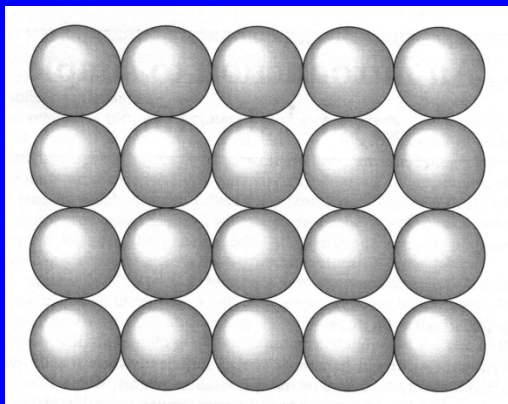
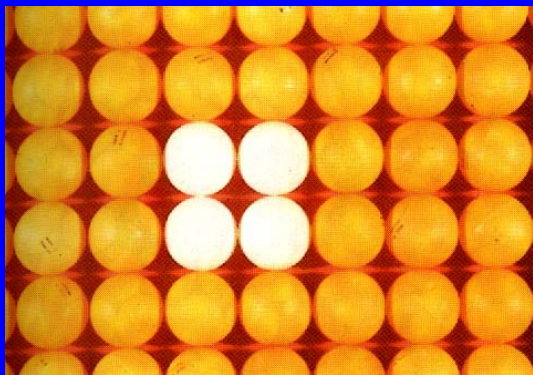


Koordinální číslo

Koordinální číslo = počet nejbližších sousedů



Primitivní kubická buňka - Po

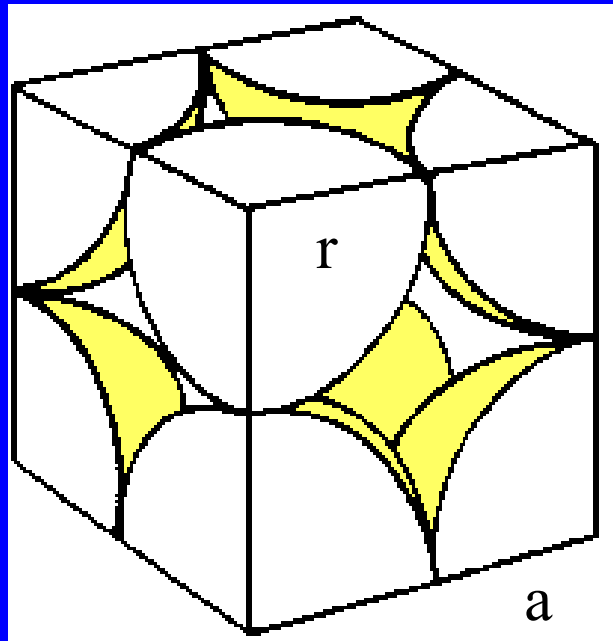


Zaplnění prostoru
52%

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)

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

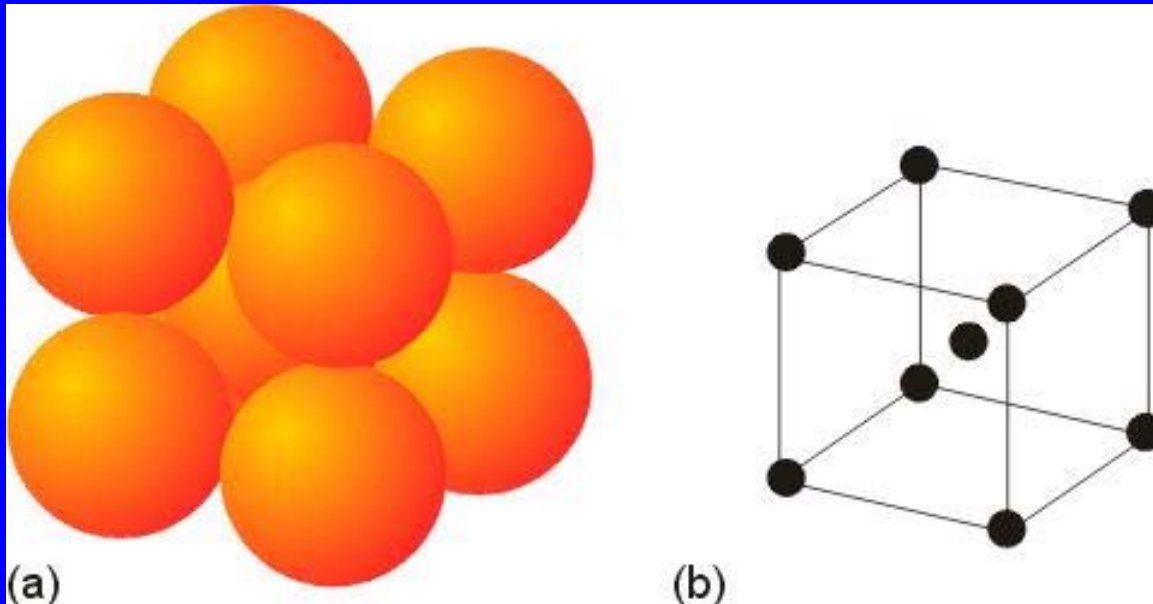
$$\text{Objem buňky } V_B = a^3 = 8r^3$$

Objem atomu uvnitř buňky

$$V_A = 1 \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{Procento zaplnění} = \frac{V_A}{V_B} \cdot 100 = 52\%$$

Tělesně centrovaná buňka, W



Zaplnění prostoru 68%

Koord. číslo 8

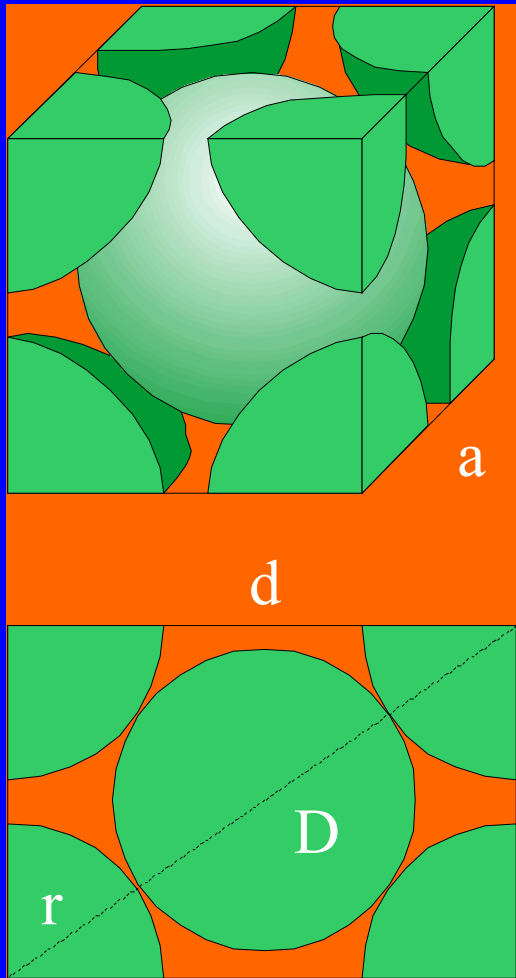
α -Fe (do 1180 K), Cr, V, Li-Cs, Ba

Tělesně centrovaná buňka, W

Počet uzlových bodů 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)



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

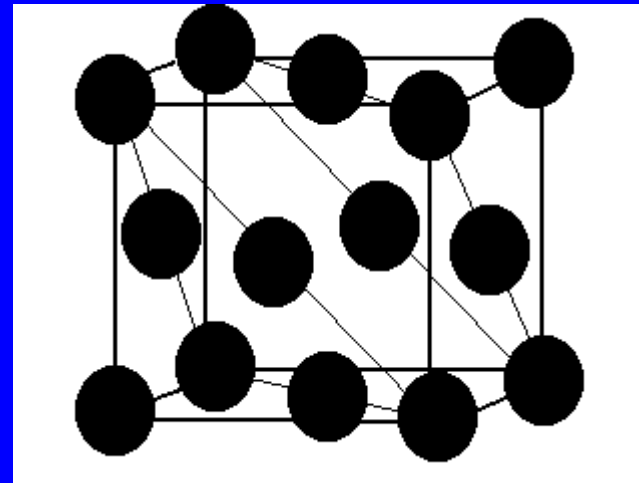
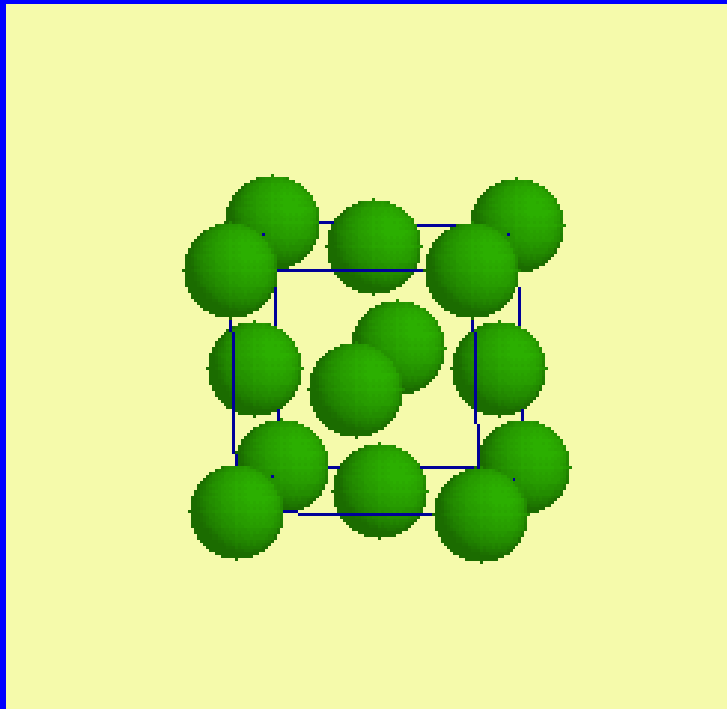
$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

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

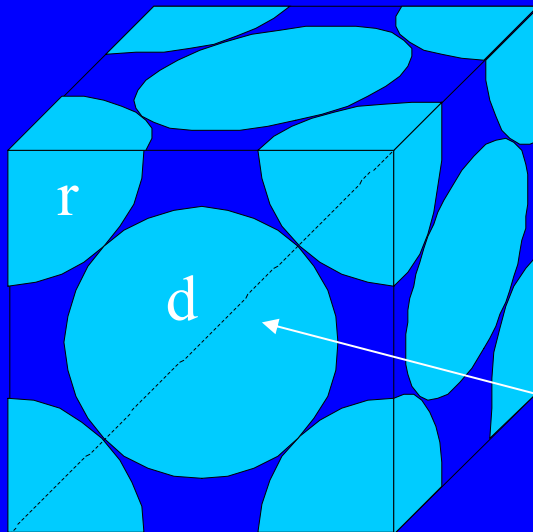
Ca, Sr, Ag, Au, Ni, Rh, Ne, Ar, Kr, Xe, F₂, C₆₀,
opal (300 nm)

Plošně centrovaná buňka

Počet uzlových bodů 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)

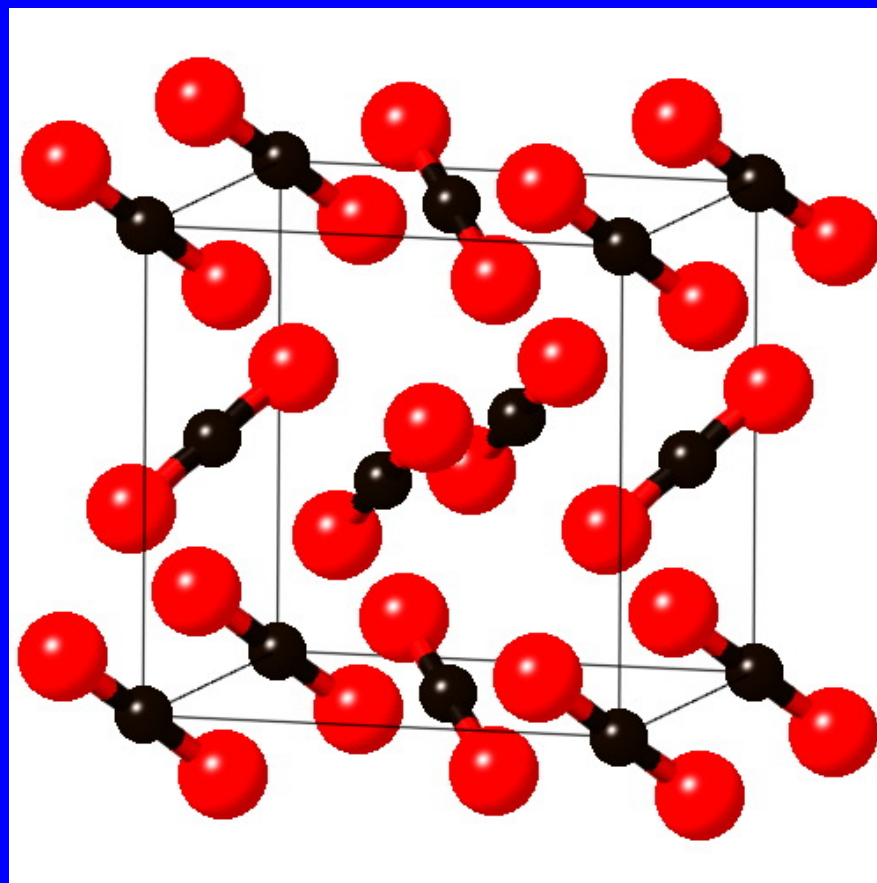
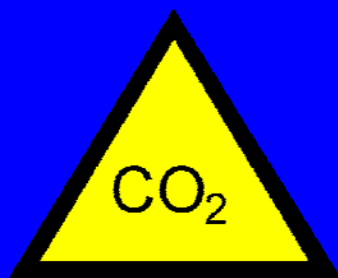
$$d = 4r = \sqrt{2} \cdot a$$

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

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

Zaplnění prostoru 74%

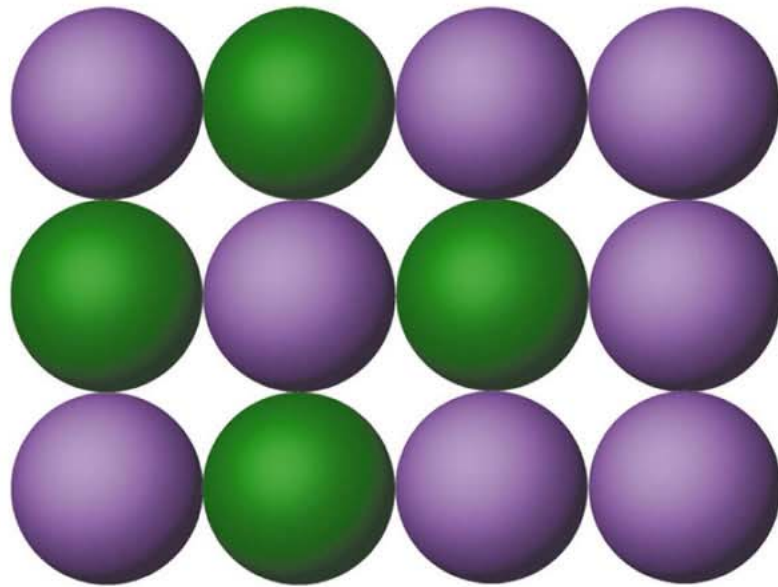
Struktura suchého ledu



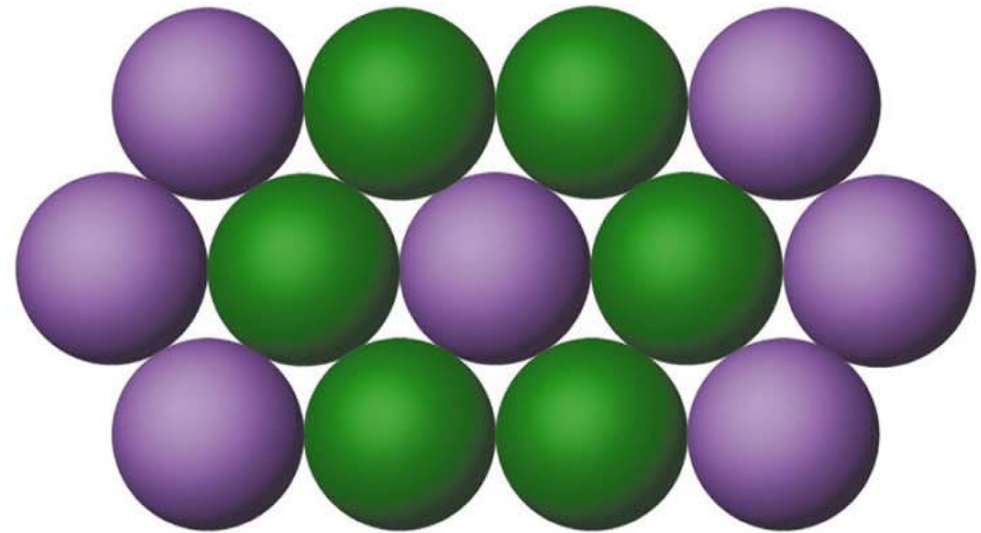
Plošně centrovaná buňka



Nejtěsnější uspořádání na ploše



(a) An "open" packing

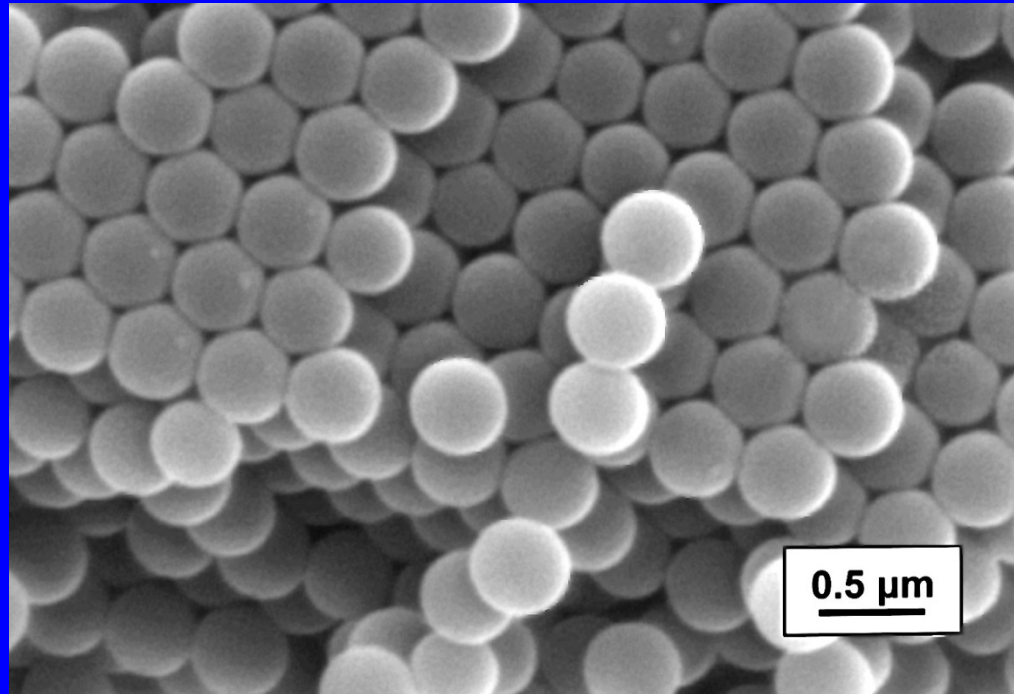


(b) Close packing

Čtvercové uspořádání
Hodně volného prostoru
4 sousední atomy

Hexagonální uspořádání
Nejlepší využití prostoru
6 sousedních atomů

Nejtěsnější uspořádání

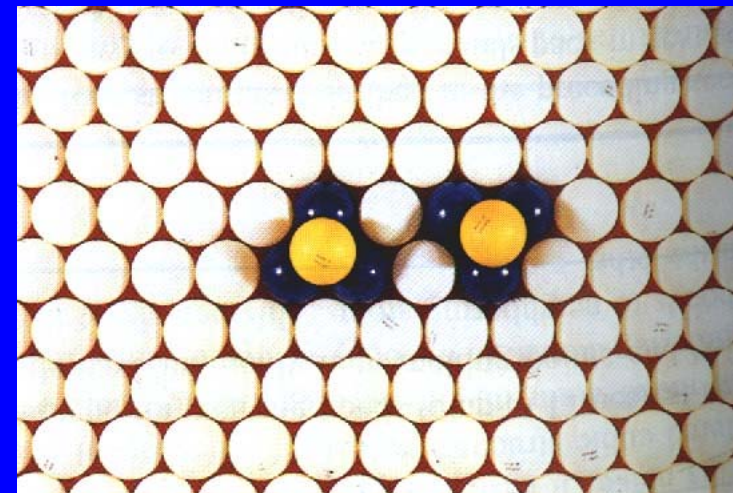
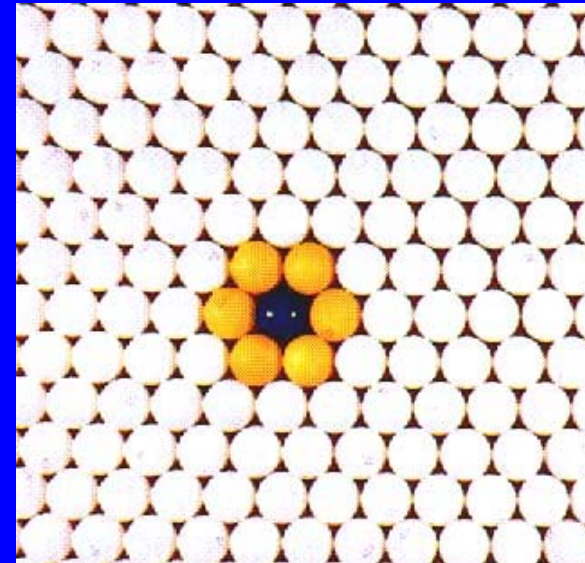
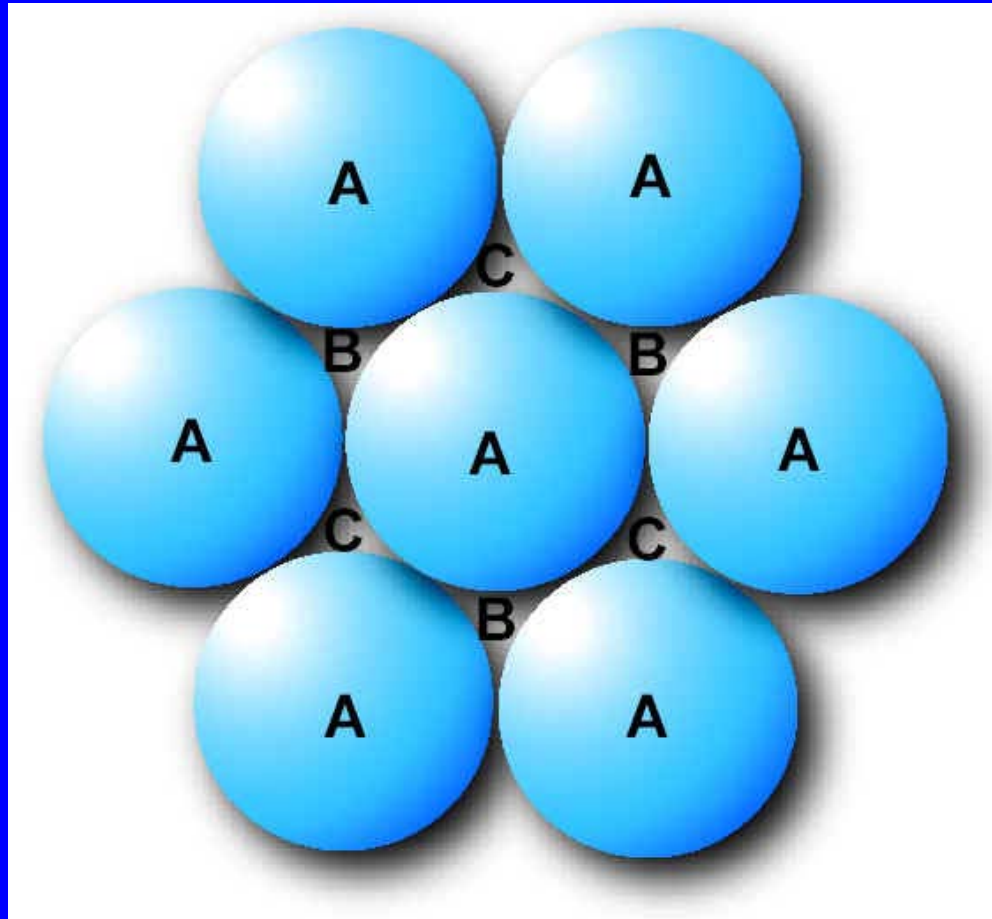


Polystyren 400 nm



Johannes Kepler 1611



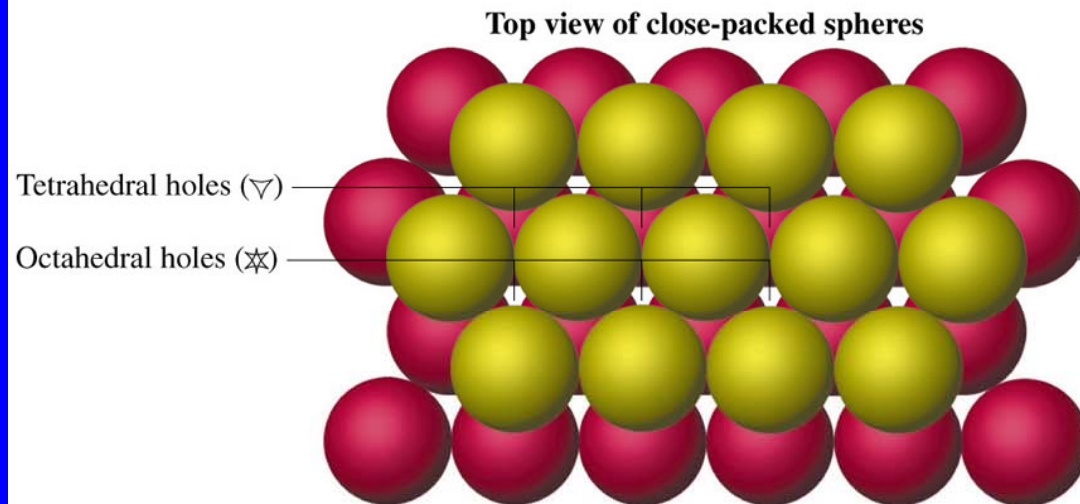


Mezery B a C nemohou být zároveň obsazeny atomy (v druhé vrstvě)

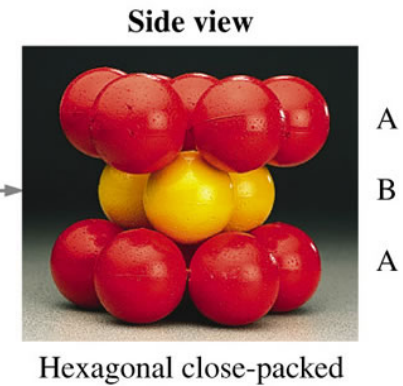
Třetí vrstva rozhodne

Dvě vrstvy nejtěsnějšího uspořádání

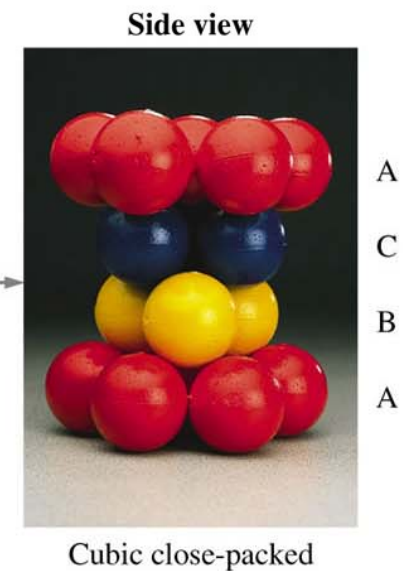
hexagonální



Cover tetrahedral holes in layer B



Cover octahedral holes in layer B

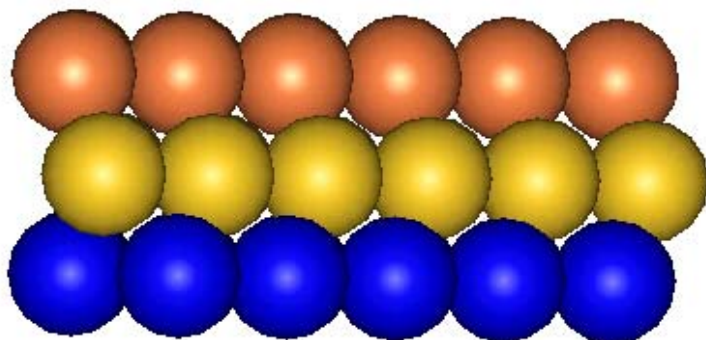


Třetí vrstva rozhoduje o typu nejtěsnějšího uspořádání

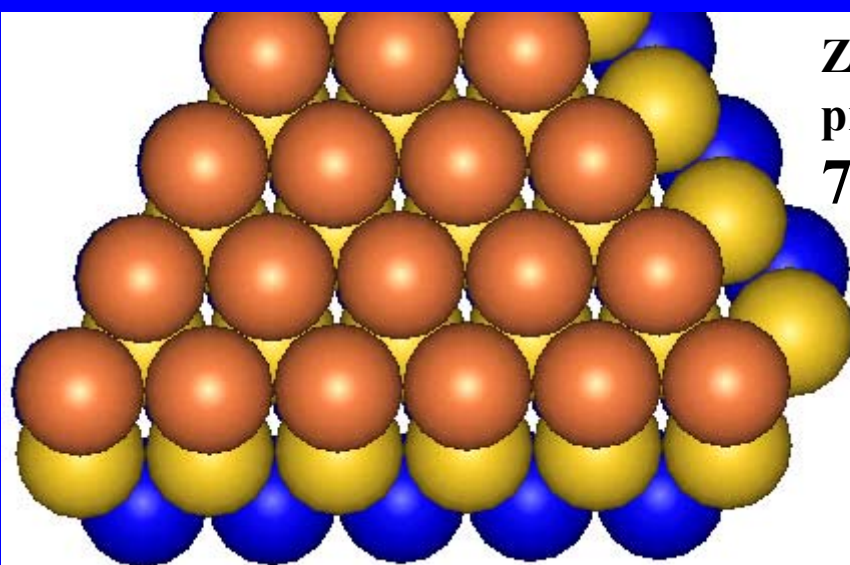
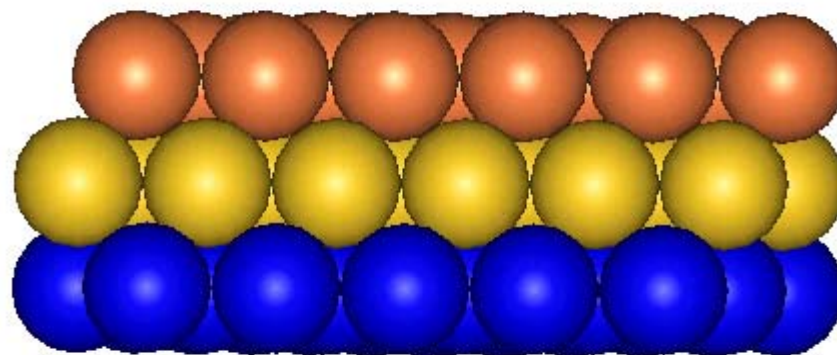
kubické

Existují pouze dvě nejtěsnější uspořádání

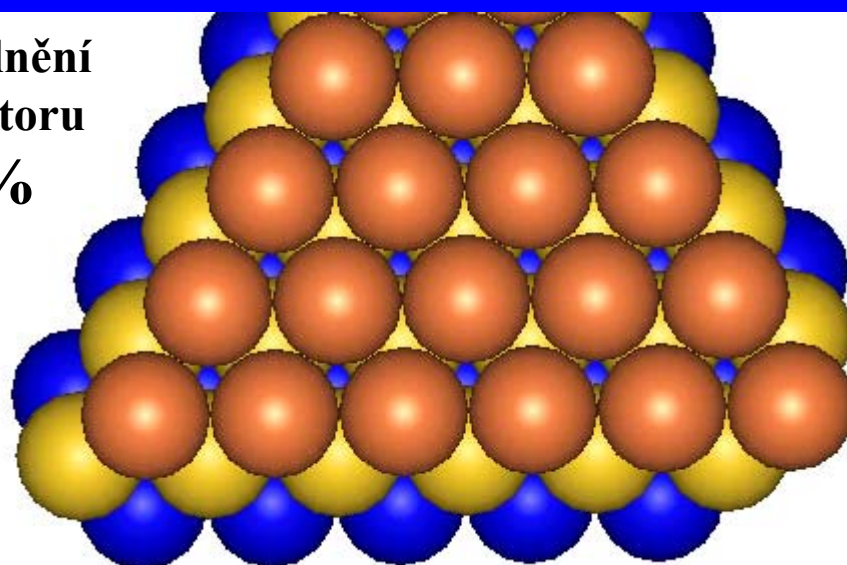
Hexagonální ABABABA



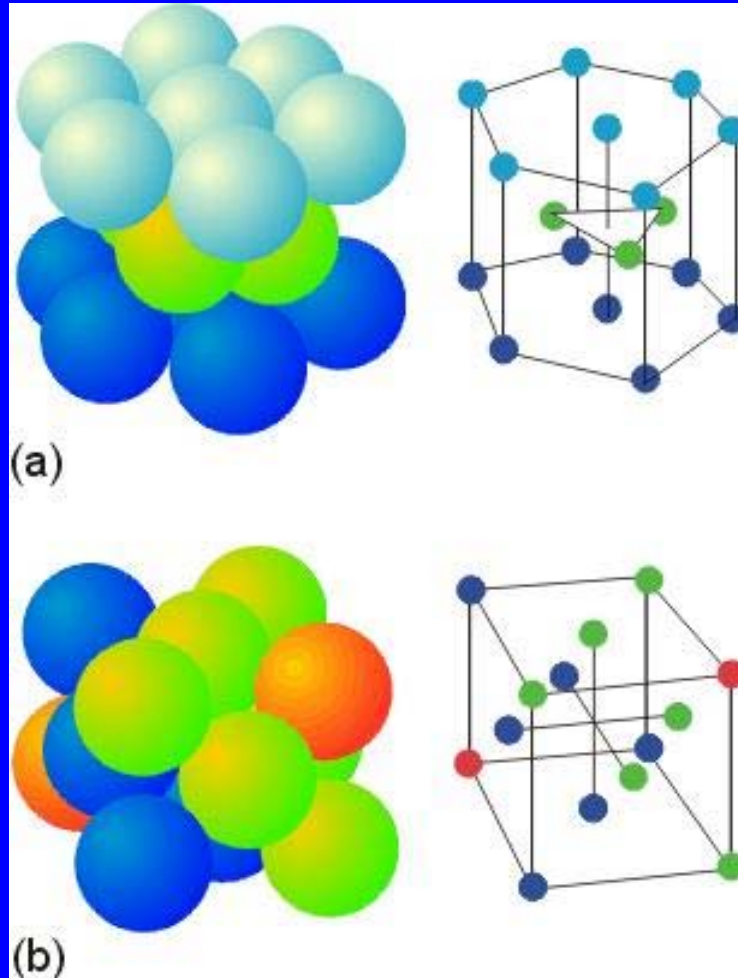
Kubické ABCABCABC



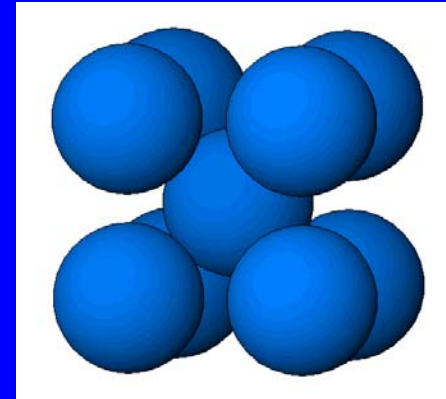
Zaplnění
prostoru
74%



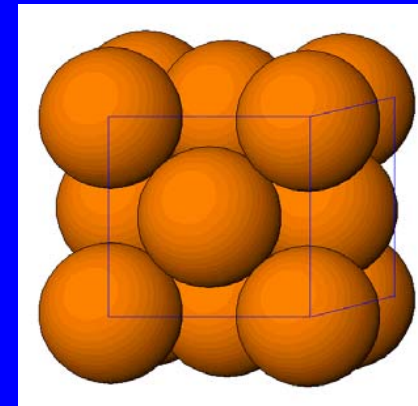
Dvě nejtěsnější uspořádání



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



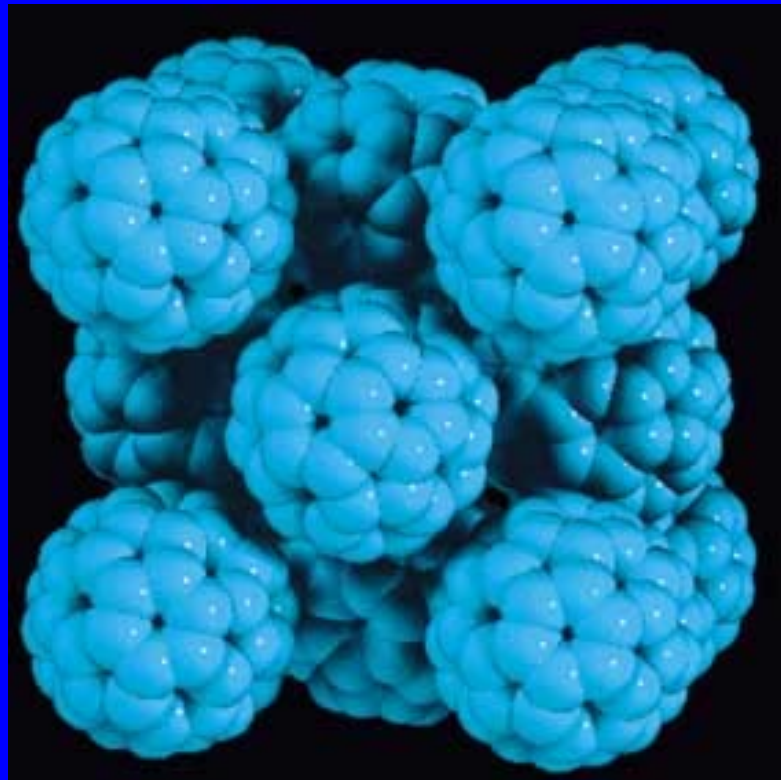
Hexagonální



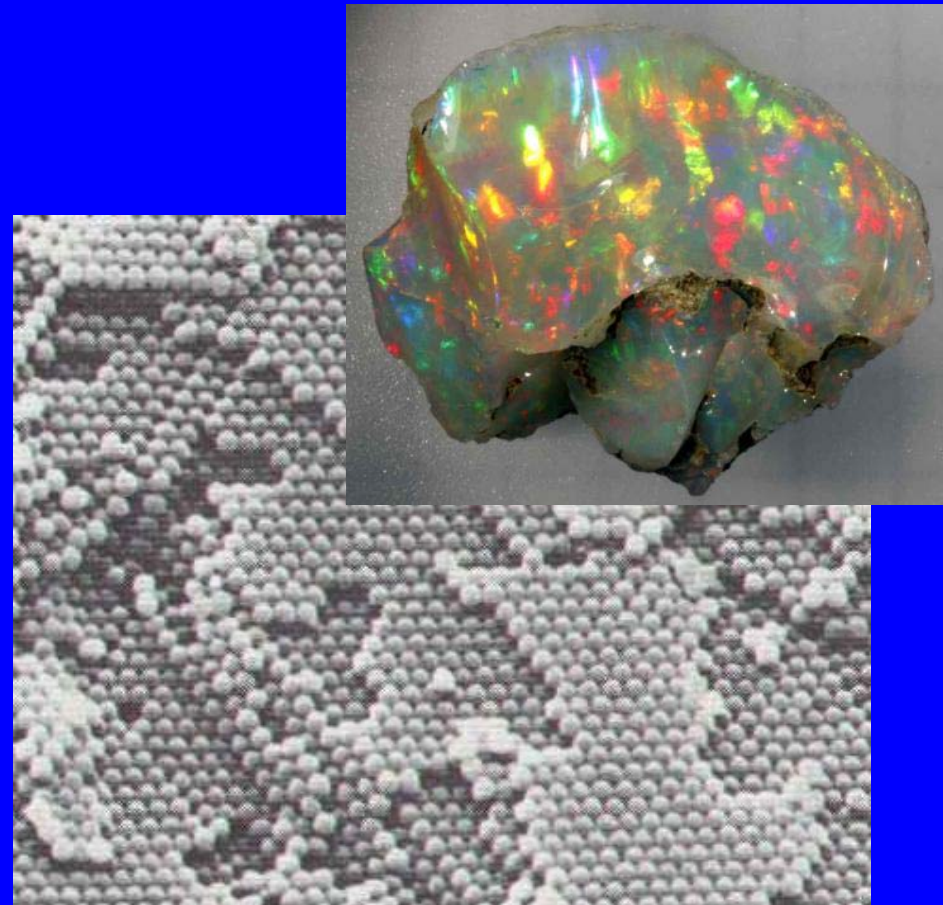
Kubické
(Cubic)

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

Struktury z velkých částic



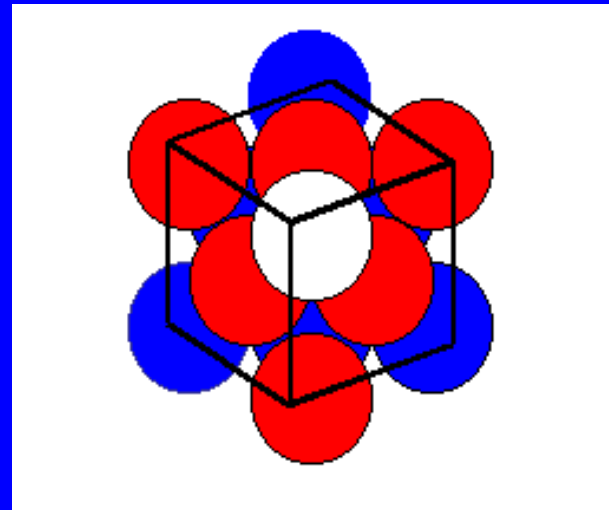
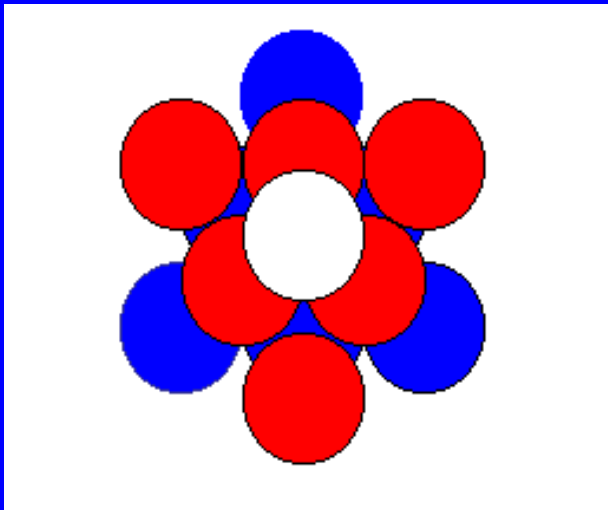
C_{60} - Plošně centrovaná (F)
FCC = CCP



SEM - Opál – 300 nm SiO_2 částice
FCC = CCP

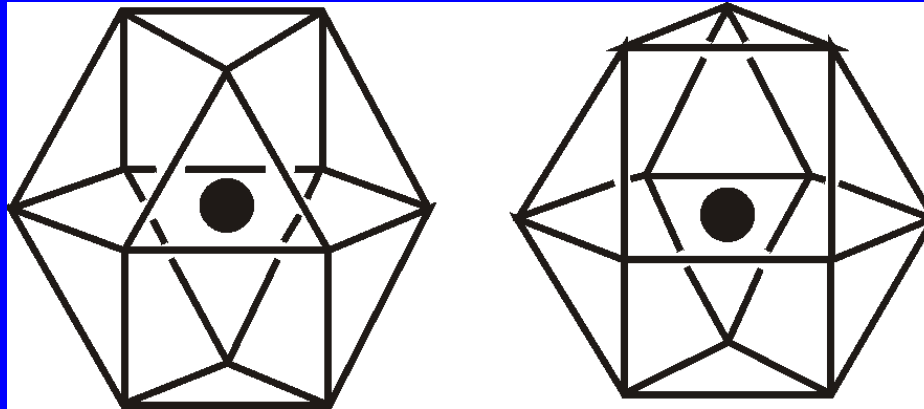
Nejtěsnější kubické uspořádání CCP = plošně centrovaná buňka FCC

Skládání vrstev (ABC)



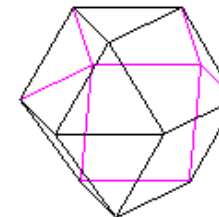
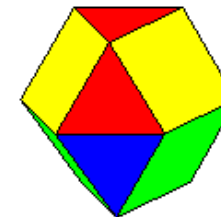
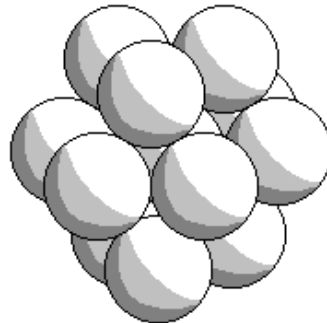
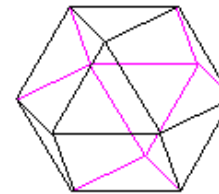
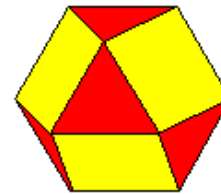
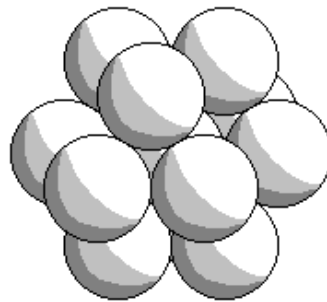
Nejtěsněji uspořádané vrstvy jsou orientovány kolmo k tělesové diagonále kubické buňky

Koordinální polyedry pro hexagonální a kubické nejtěsnější uspořádání



Zaplnění prostoru
74%

Koord. číslo 12



Primitivní buňka

$$Z = 1$$

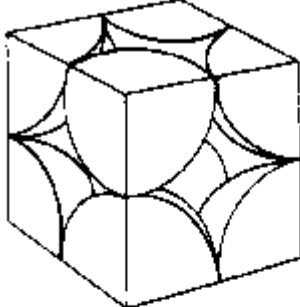
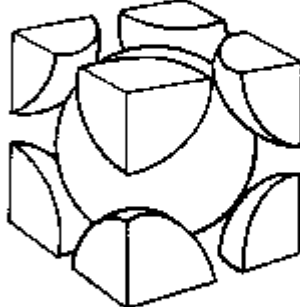
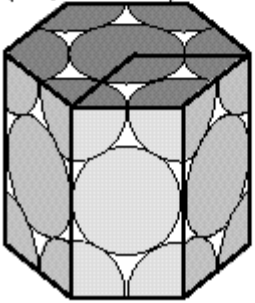
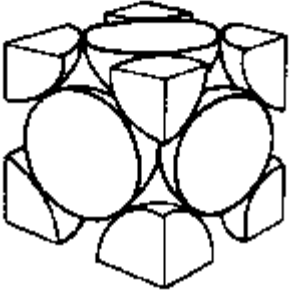
Tělesně centrovaná buňka

$$Z = 2$$

**Nejtěsnější hexagonální
uspořádání**

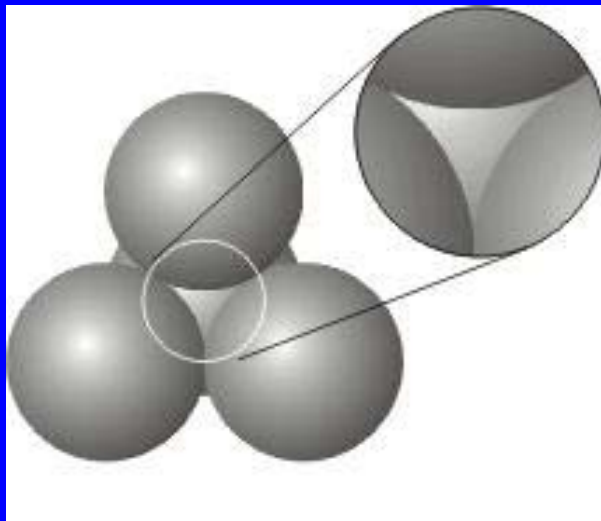
**Nejtěsnější kubické
uspořádání**

$$Z = 4$$

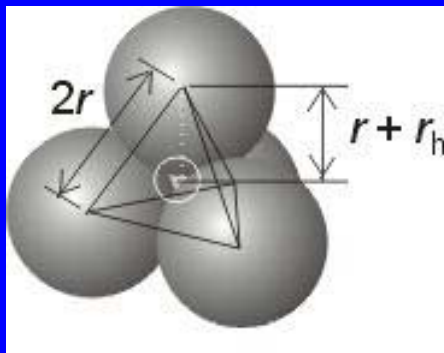
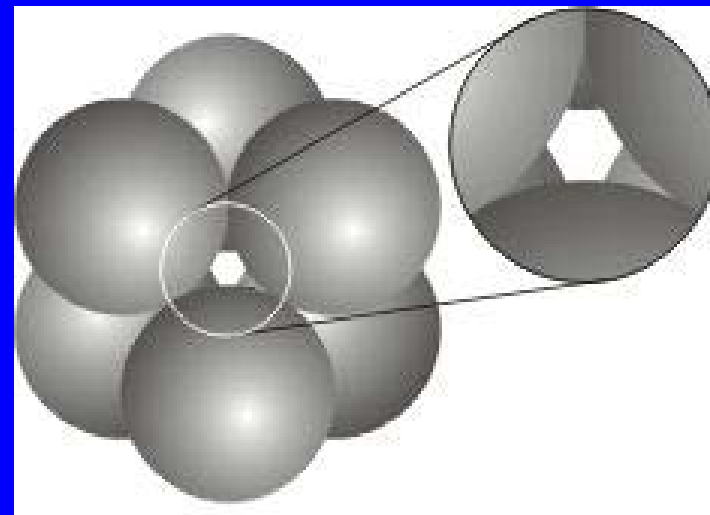
| Typ uspořádání | Packing Efficiency | Coordination Number |
|---|---------------------------|----------------------------|
| Simple cubic (sc) | | |
|  | 52% | 6 |
| Body-centered cubic (bcc) | | |
|  | 68% | 8 |
| Hexagonal close-packed (hcp) | 74% | 12 |
| Cubic close-packed (ccp or fcc) | 74% |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

Dva typy mezer v nejtěsnějším uspořádání

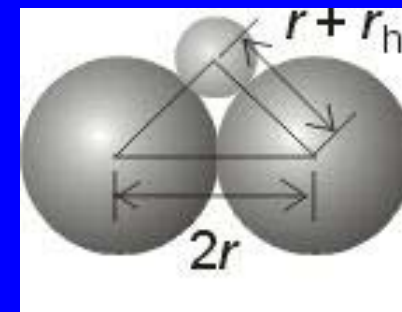
Tetraedrické mezery ($2N$)

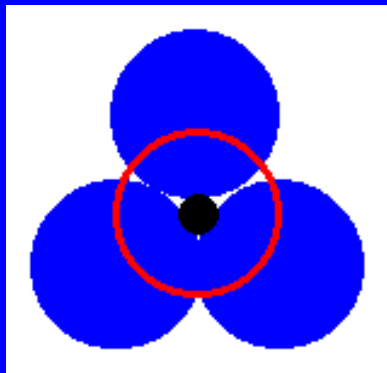


Oktaedrické mezery (N)

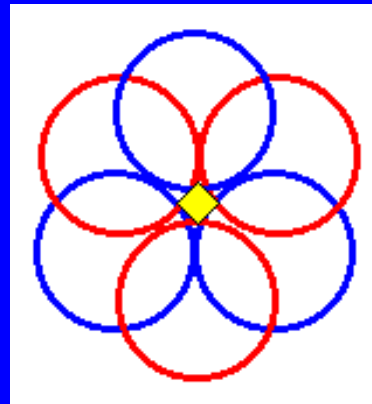


r = poloměr atomu
 r_h = poloměr mezery

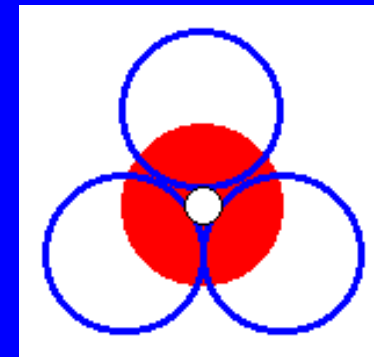




Tetraedrické T_+



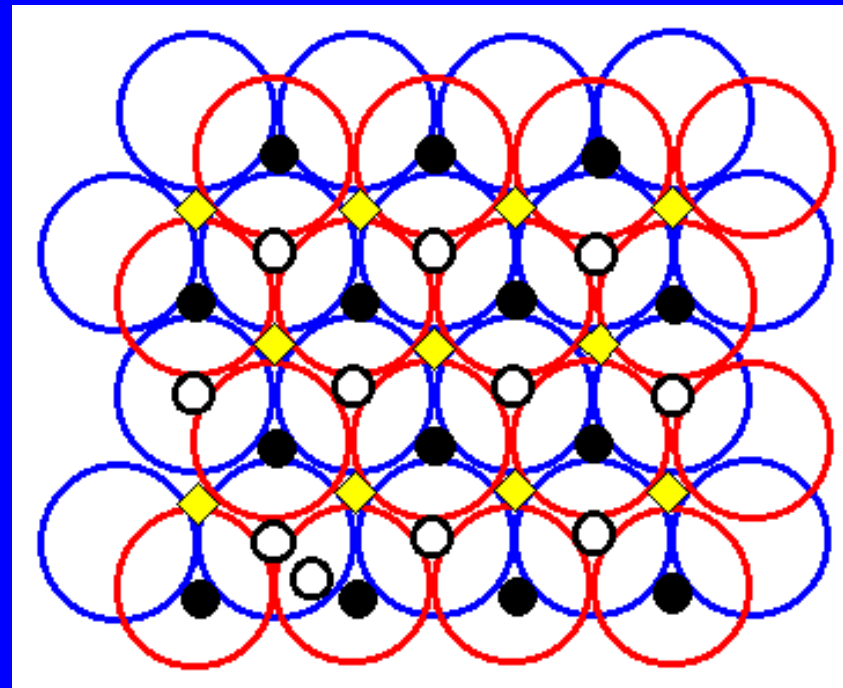
Oktaedrické O



Tetraedrické T_-

**Na N nejtěsněji
uspořádaných atomů v
buňce připadá:**

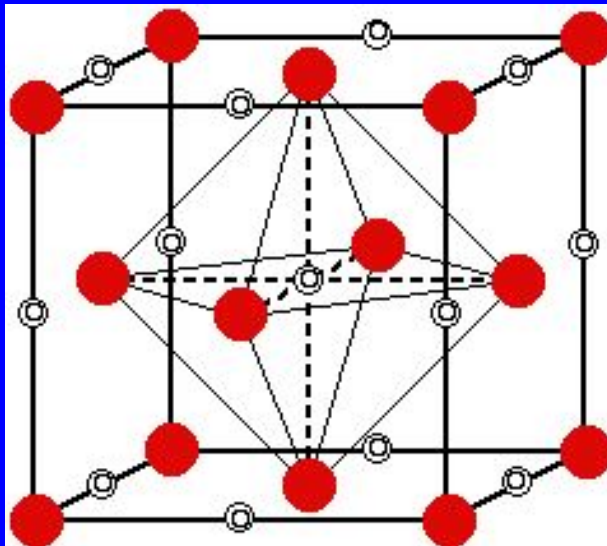
- **N oktaedrických mezer**
- **$2N$ tetraedrických mezer**



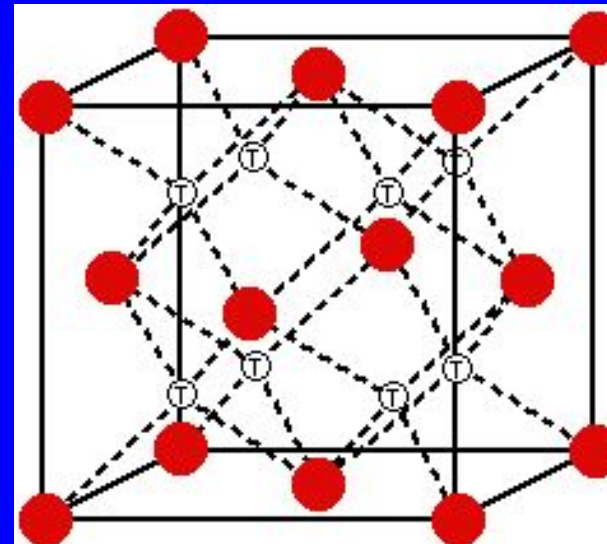
Zaplňování mezer

Nejtěsnější kubické uspořádání = plošně centrovaná buňka
Počet atomů v buňce $N = 4$ (obvykle anionty)

Zaplnění mezer kationty - struktury iontových sloučenin



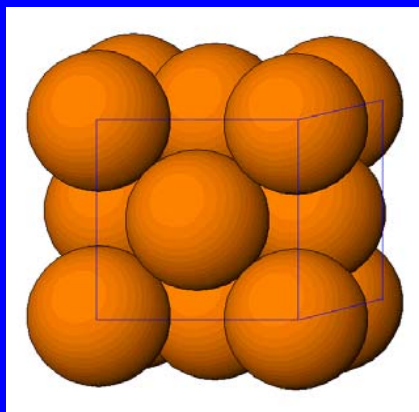
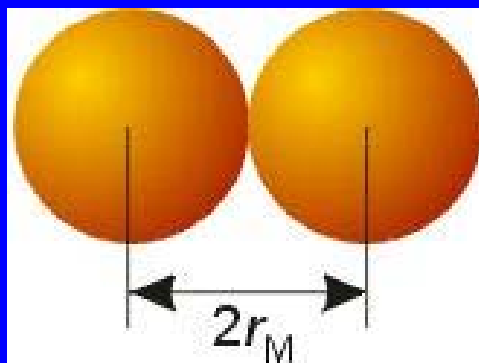
Oktaedrické mezery
($N = 4$)



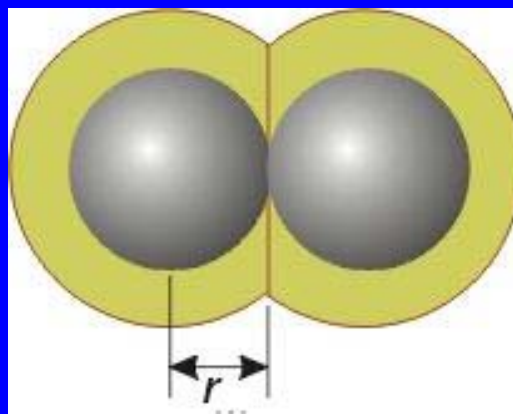
Tetraedrické mezery
($2N = 8$)

Velikost atomů a iontů

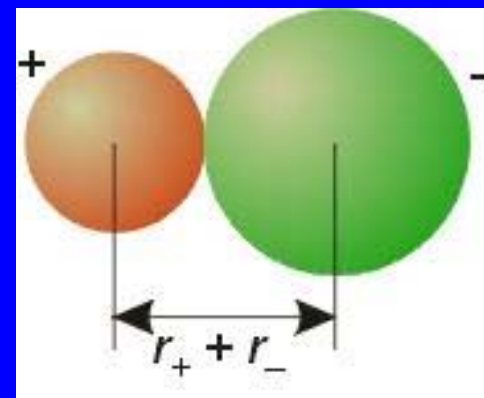
Kovový poloměr



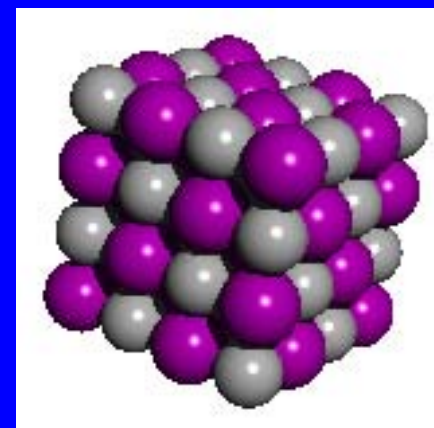
Kovalentní poloměr



Iontový poloměr

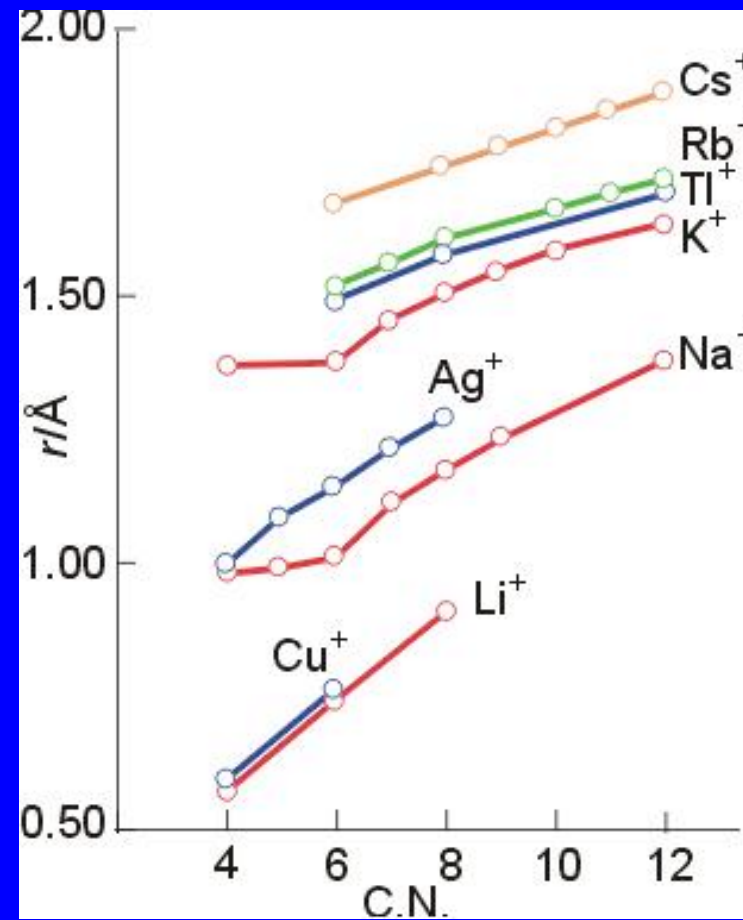
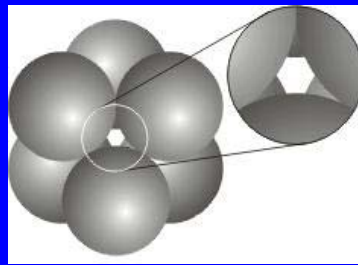
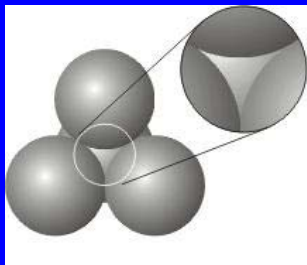
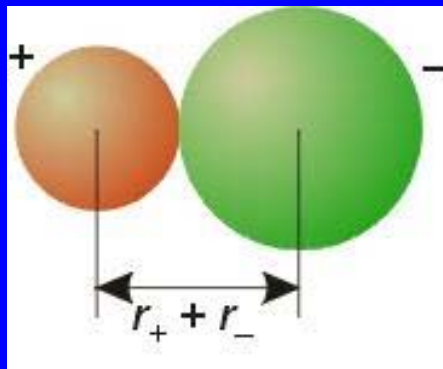


$r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$



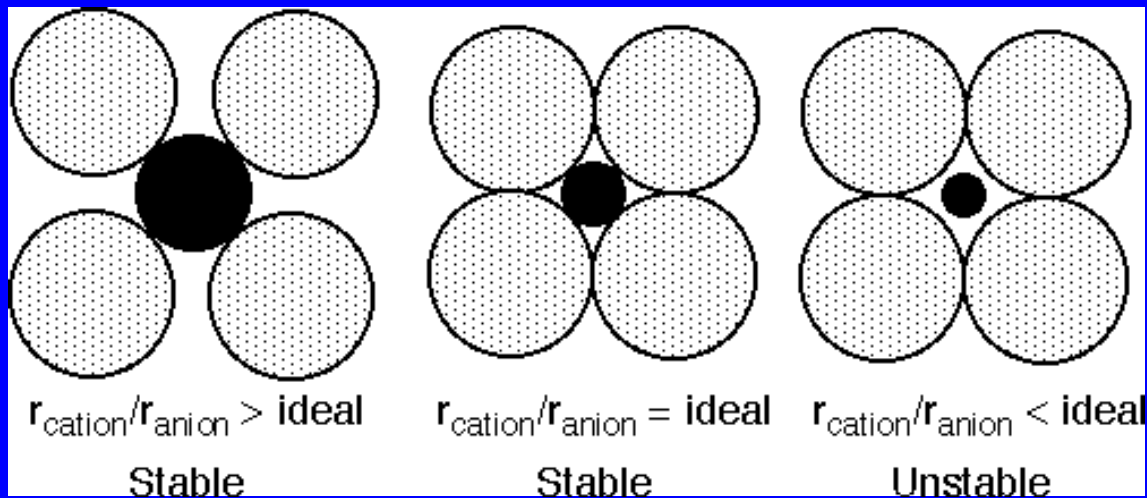
Iontový poloměr

Iontový poloměr roste s rostoucím koordinačním číslem



Koordinační číslo

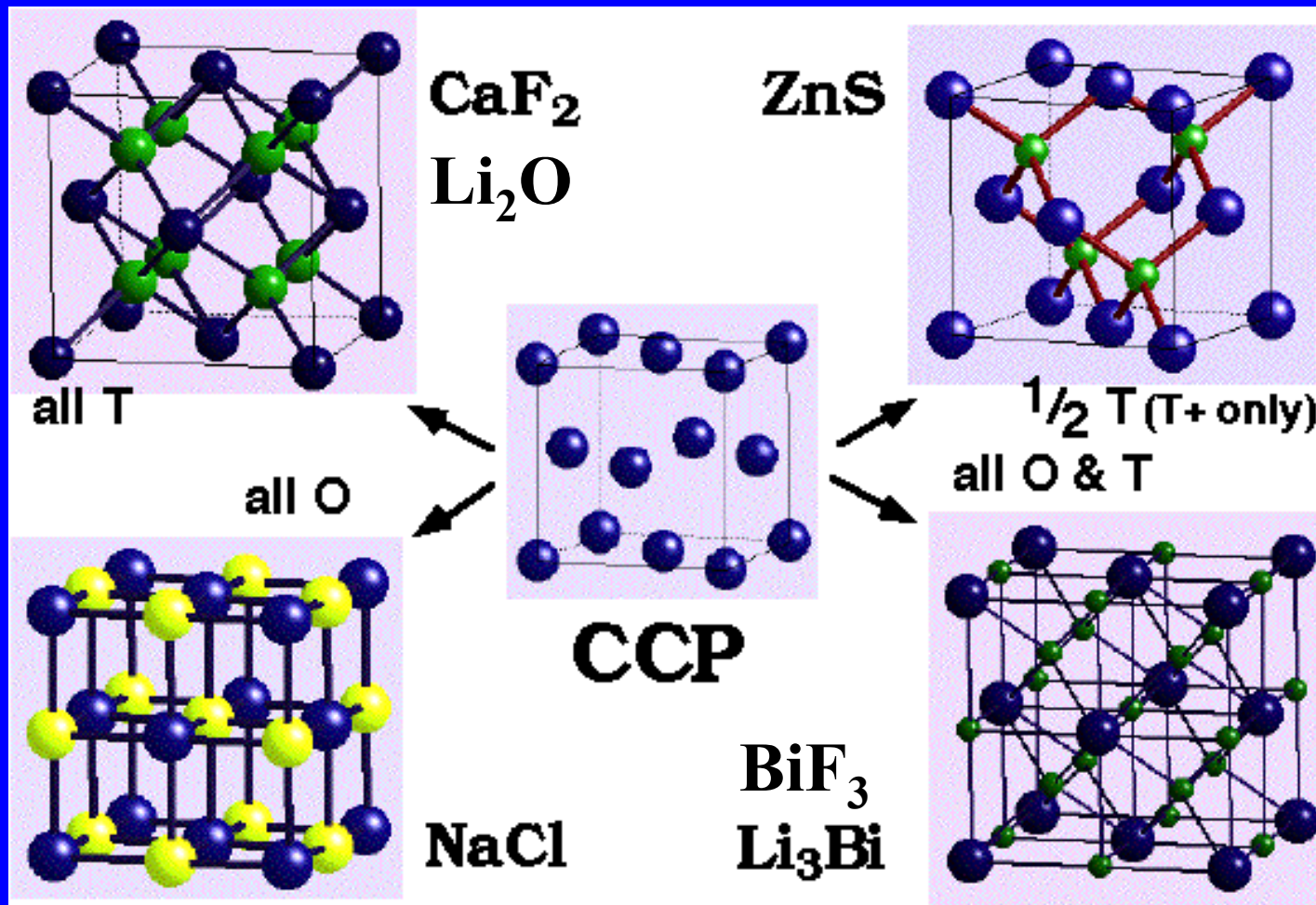
Poměr velikostí kationtu/aniontu



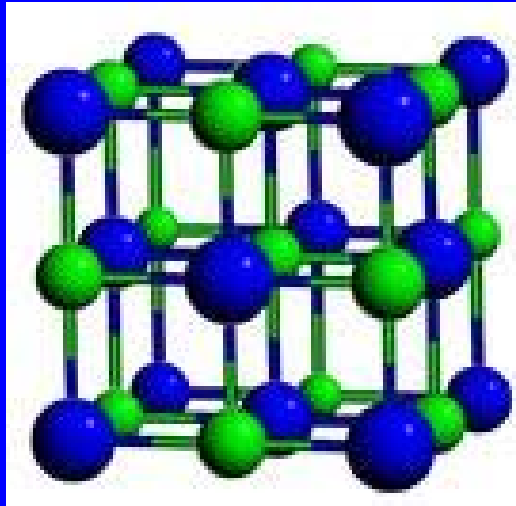
| Koordinační číslo | $r_{\text{kation}} / r_{\text{anion}}$ |
|-------------------|--|
| 12 – kub. a hex. | 1,00 (substituce) |
| 8 – Kubická | 0,732 – 1,00 |
| 6 – Oktaedrická | 0,414 – 0,732 |
| 4 – Tetraedrická | 0,225 – 0,414 |

Velikost
mezery
klesá

Struktury odvozené od nejtěsnějšího kubického uspořádání (CCP = FCC)

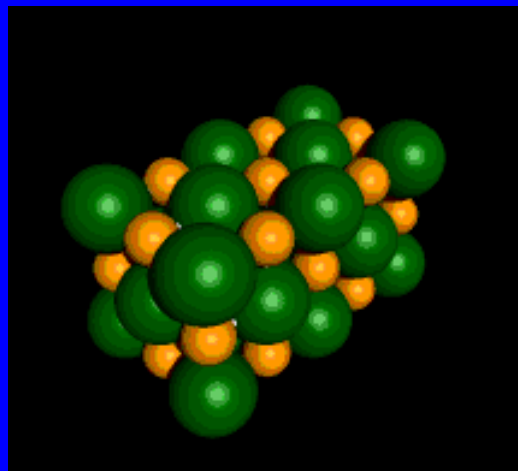
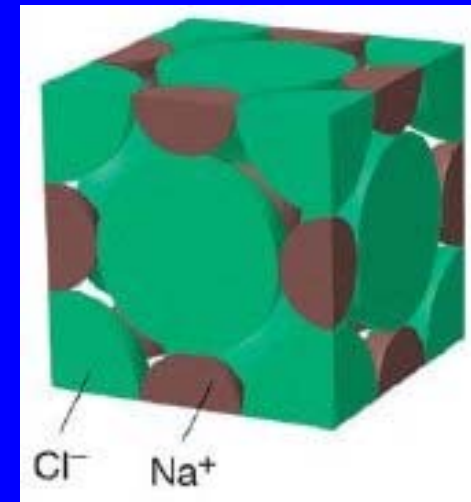


Chlorid sodný, NaCl



Nejtěsnější kubické
uspořádání Cl⁻

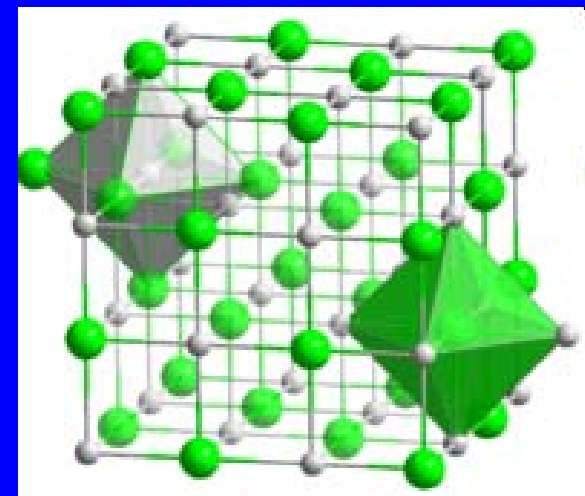
Na⁺ obsazuje
oktaedrické mezery

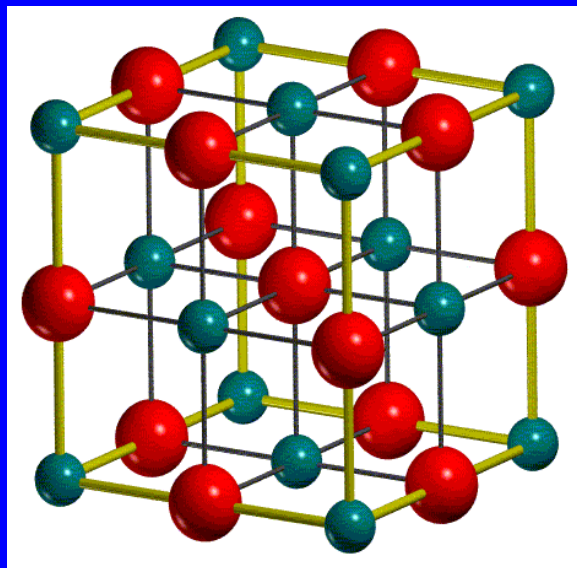


Koordinační číslo:

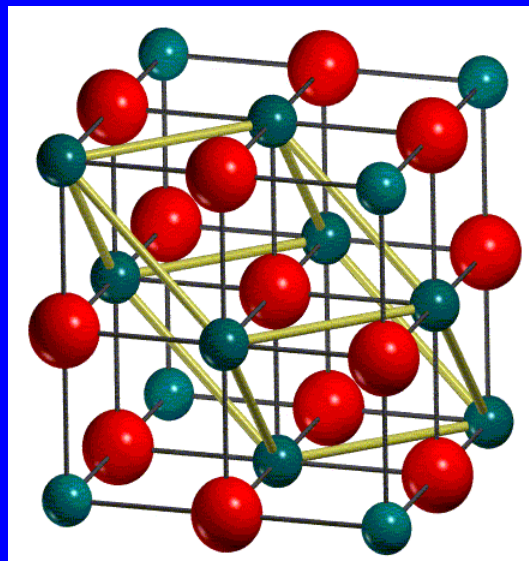
Na = 6

Cl = 6



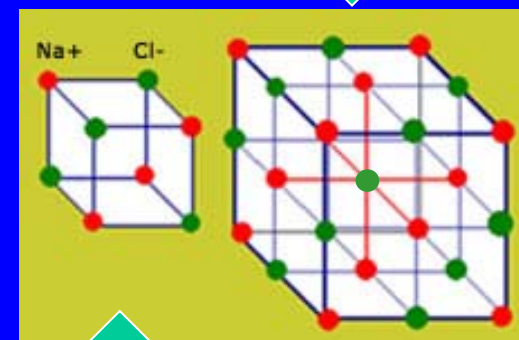


**Plošně centrovaná
kubická
FCC = CCP
 Na_4Cl_4**

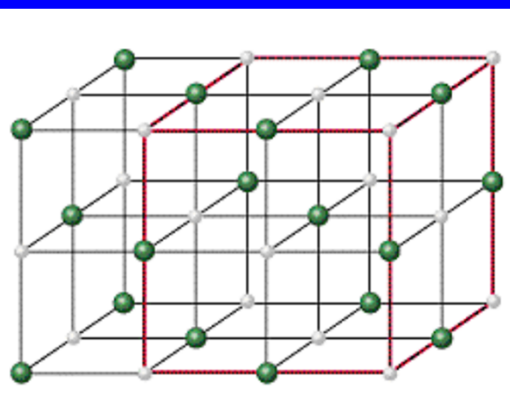
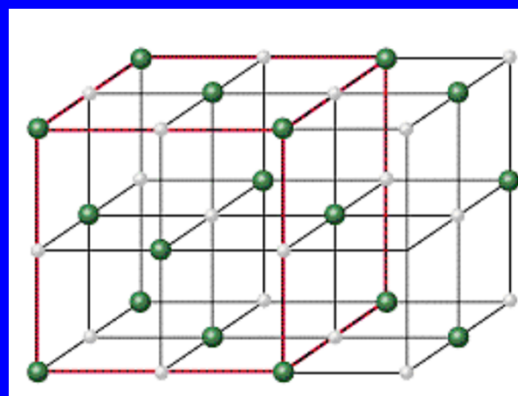


**Primitivní
Není kubická
 Na_1Cl_1**

Základní buňka



Není základní buňka



Dvě stejné nejtěsněji uspořádané kubické mřížky kationtů a aniontů

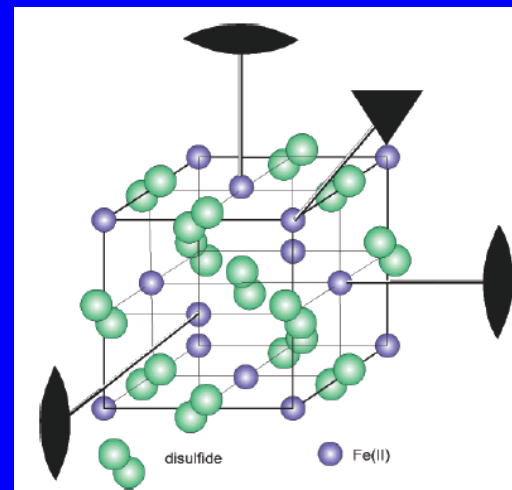
Chlorid sodný, NaCl

NaCl: LiCl, KBr, AgCl, MgO, TiO, FeO, SnAs, UC, TiN, ...

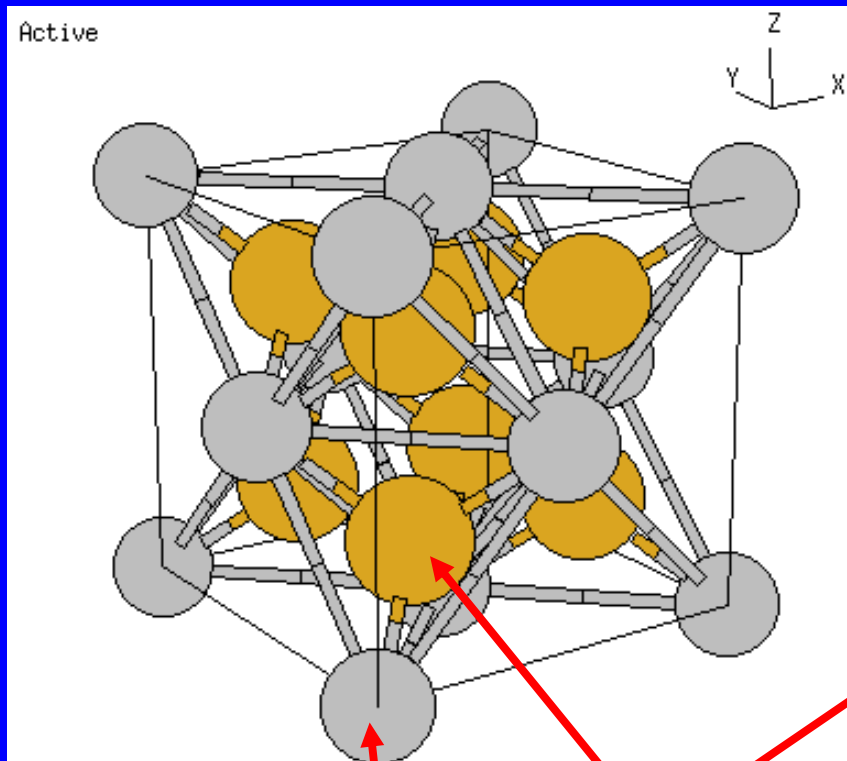
> 3550 sloučenin krystaluje ve strukturním typu NaCl !!!

Struktura pyritu - FeS₂

Odvození složitějších struktur od jednoduchých strukturních typů



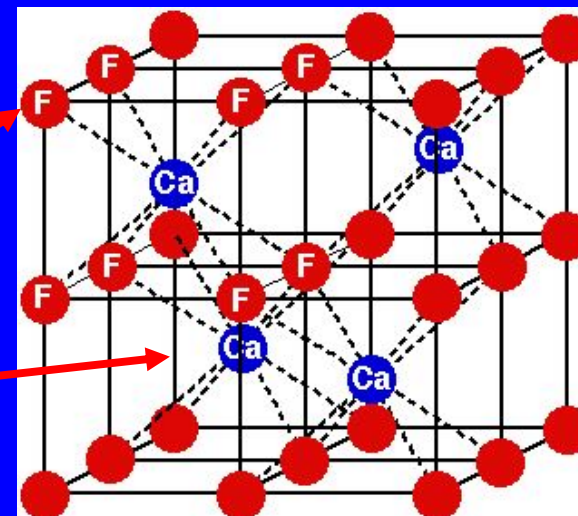
Fluorit, CaF_2 (inverzní typ Li_2O)



Nejtěsnější kubické
uspořádání Ca/O

F/Li obsazuje všechny
tetraedrické mezery

F / Li
Ca / O

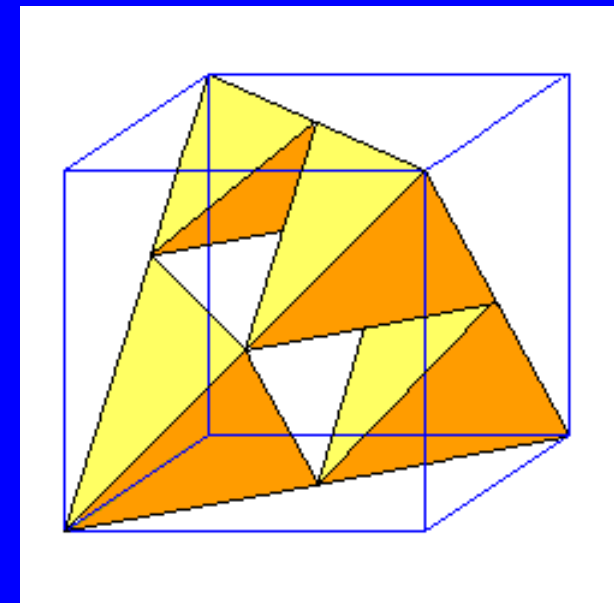
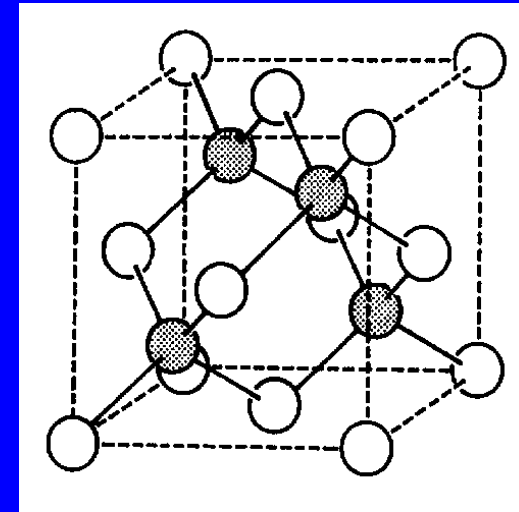
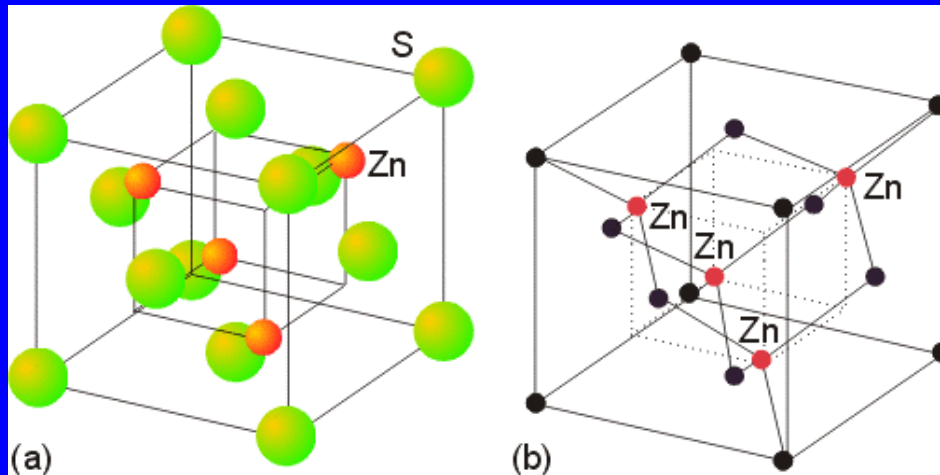


$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, Na_2O , K_2O , UO_2 , CdF_2 , HgF_2 , PbO_2

Sfalerit, ZnS

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

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

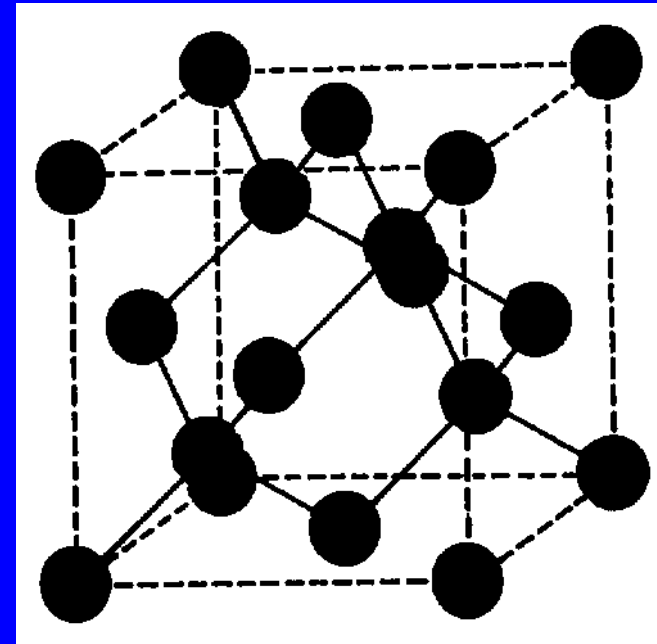
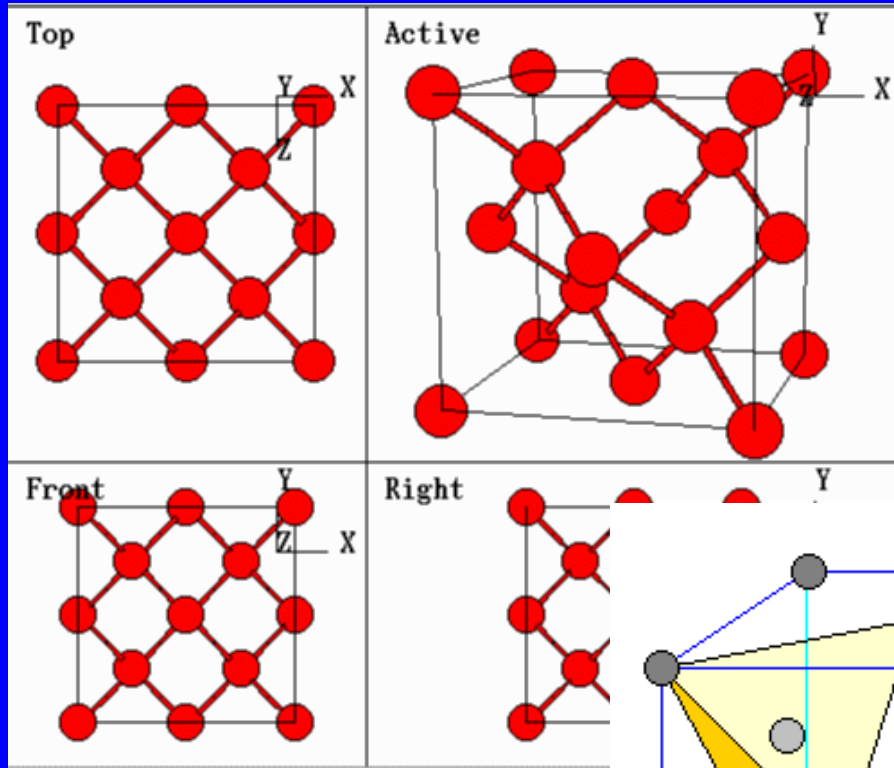


Koordinační číslo:

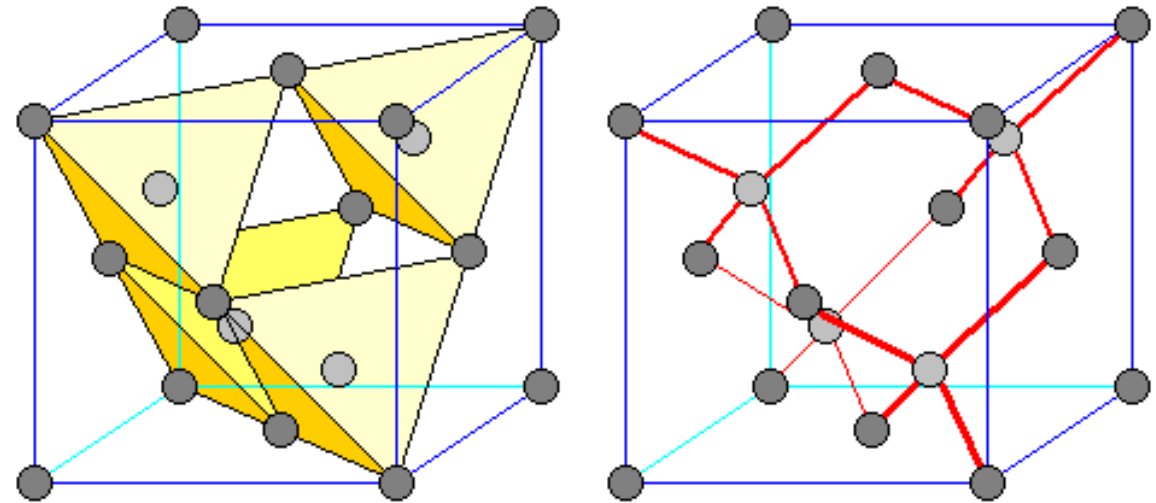
Zn = 4

S = 4

Diamant, C



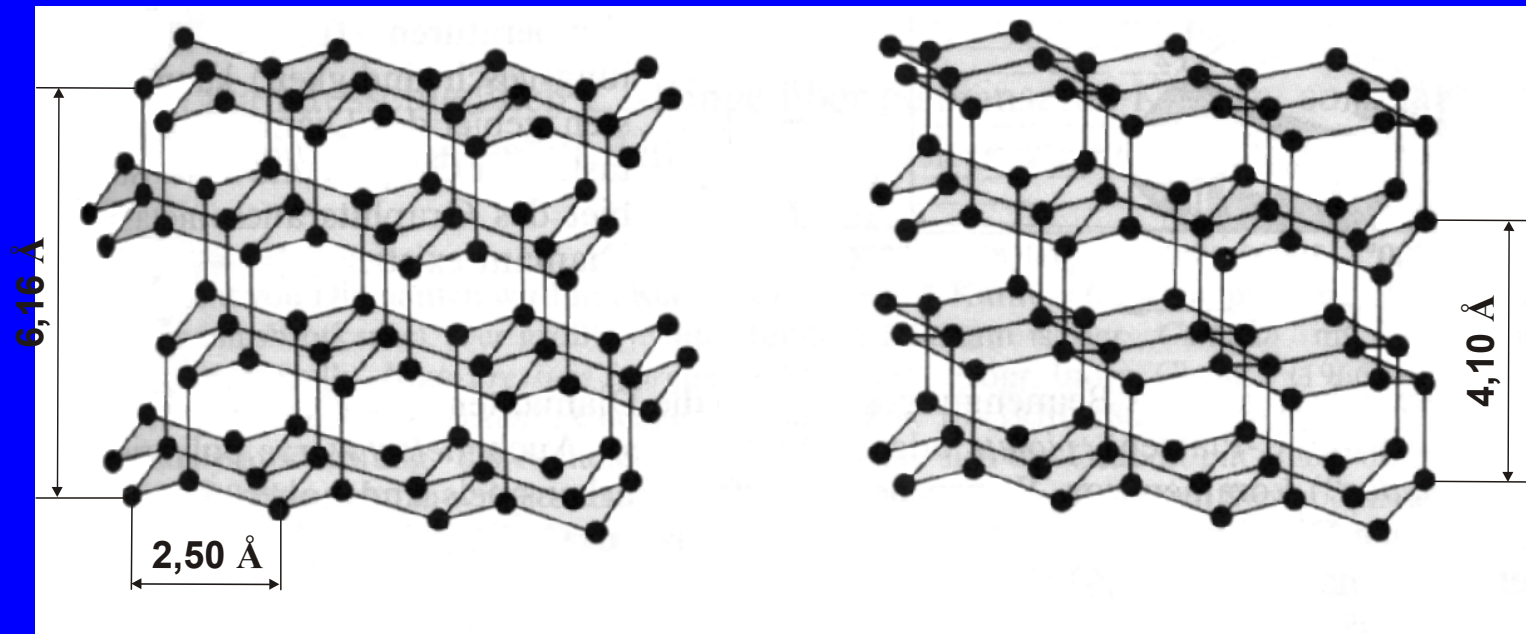
$Zn = C$
 $S = C$



Diamant, C

kubický

hexagonální
lonsdaleite



SiO₂ kristobalit

SiO₂ tridymit

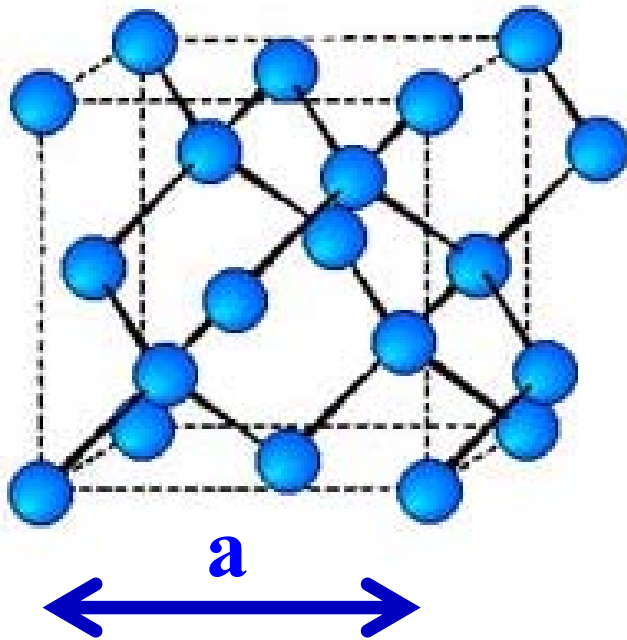
Si → C

Led

C-C → Si-O-Si

C-C → O-H·····O

Struktura prvků 14. skupiny

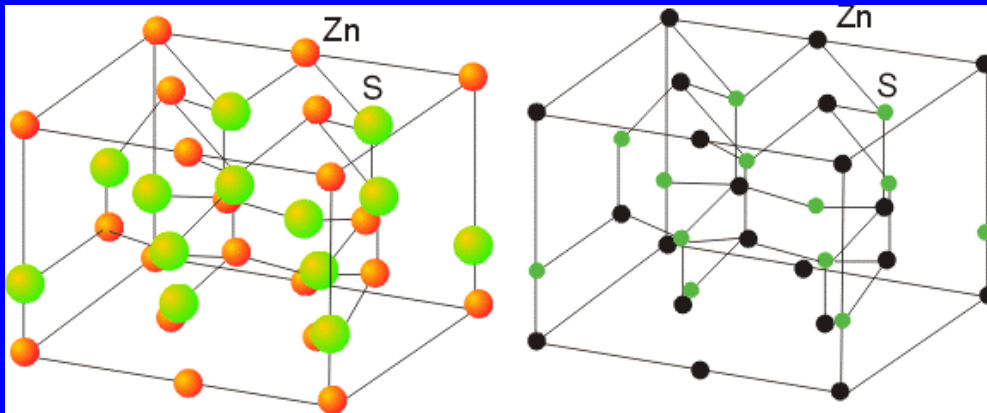


| | a (Å) | d (g.cm ⁻³) |
|--------------|---------|---------------------------|
| C | 3.566 | 3.515 |
| Si | 5.431 | 2.329 |
| Ge | 5.657 | 5.323 |
| α -Sn | 6.489 | 7.285 |

Stejná struktura – velikost buňky roste směrem dolů ve skupině

Wurzit, ZnS

Polymorfie ZnS

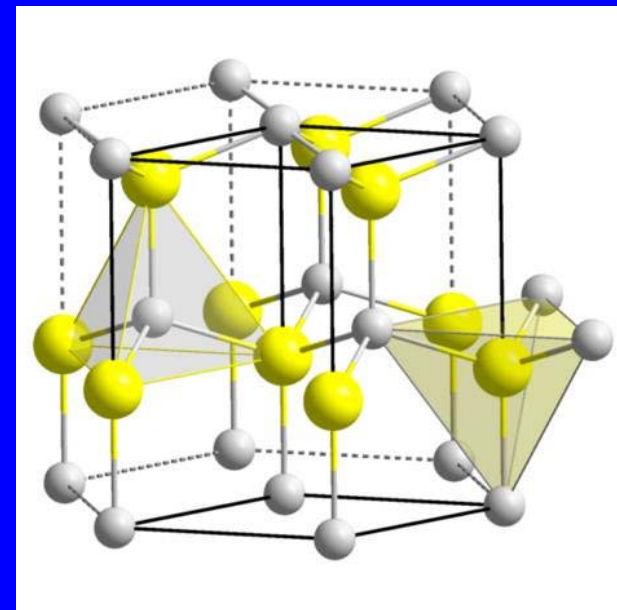


Koordinační číslo:

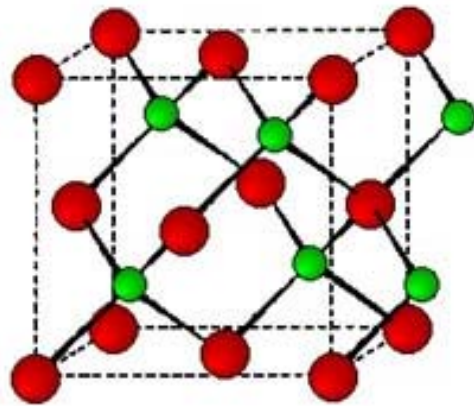
Zn = 4

S = 4

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



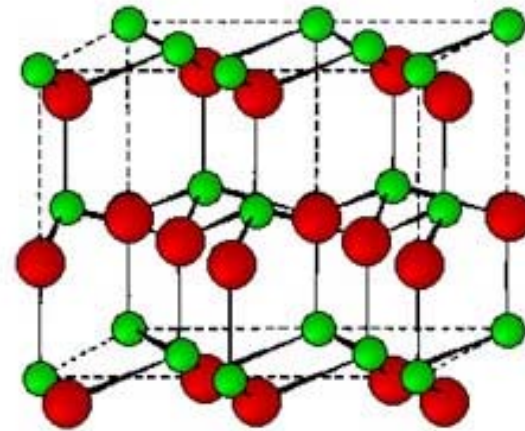
Polovodiče - sloučeniny skupin 13-15 a 12-16



Sfalerit

InP, GaAs

HgTe, CdTe

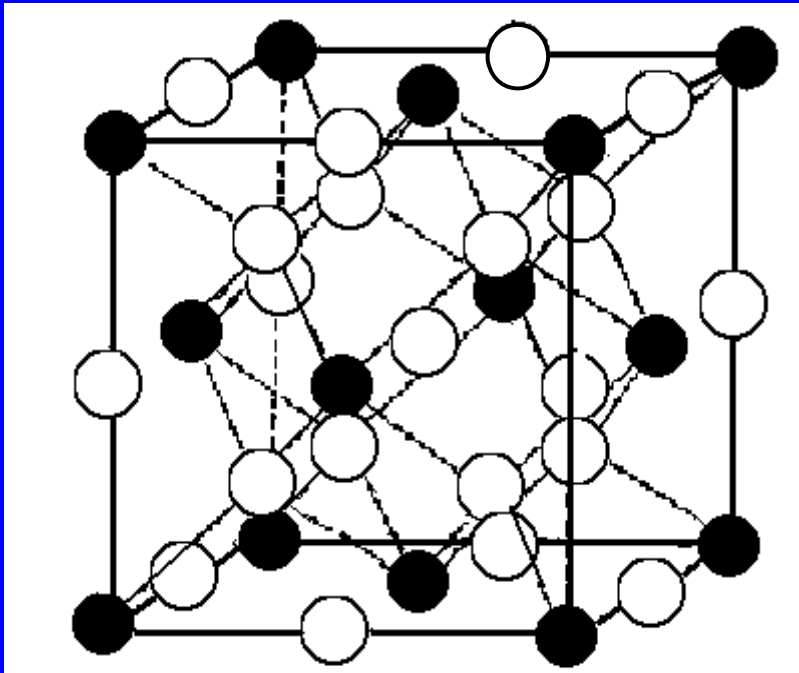


Wurzit

AlN, GaN

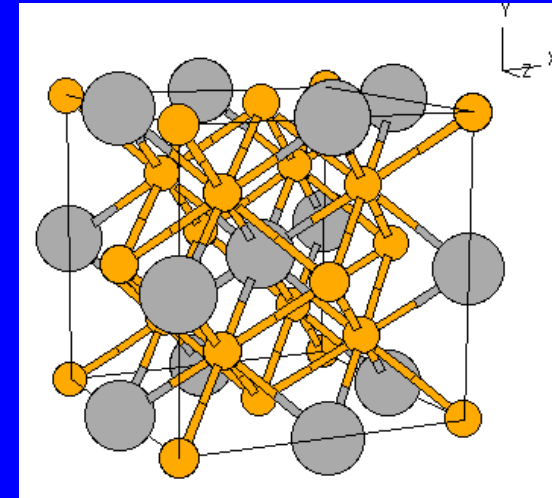
ZnO, CdSe

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



$\text{Fe}_3\text{Al}, \text{K}_3\text{C}_{60}$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



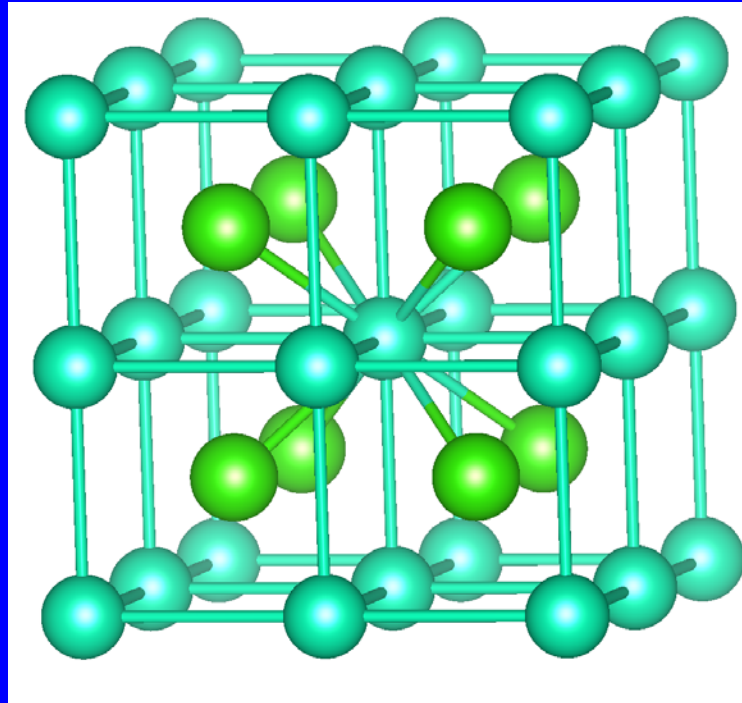
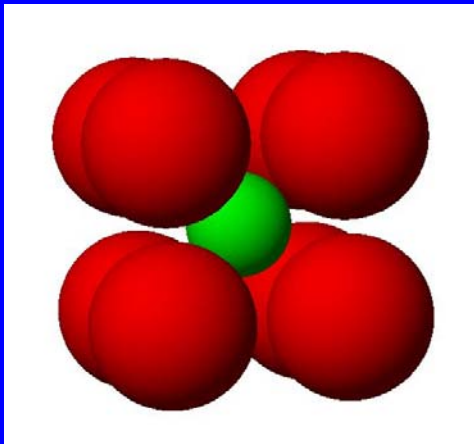
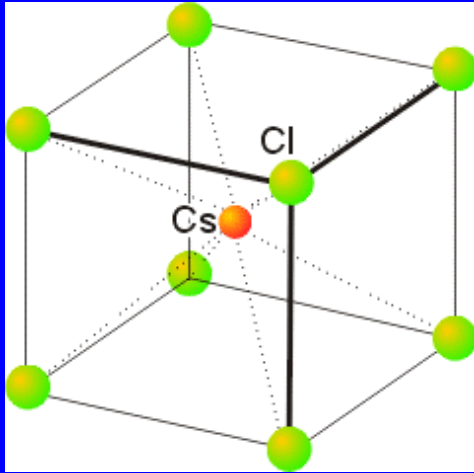
BiF_3

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

Li_3Bi

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

Chlorid cesný, CsCl



**Koordinační
číslo:**
Cs = 8
Cl = 8

CsBr, CsI, CsCN

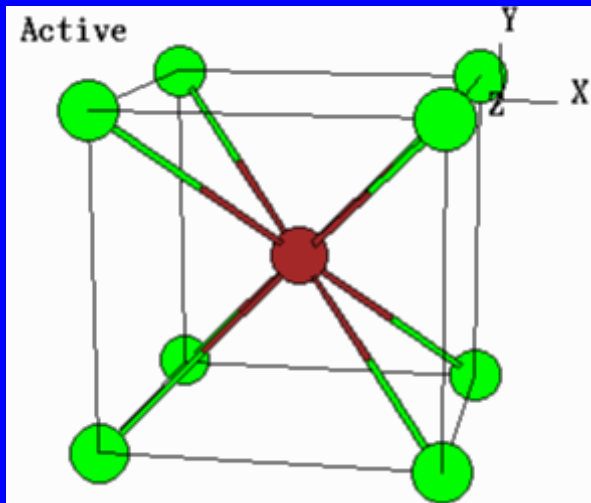
NH_4Cl , NH_4Br

TlCl, TlBr, TlI

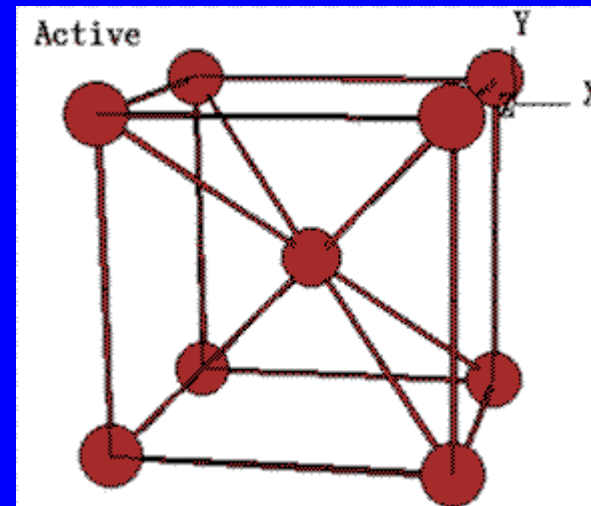
CuZn, CuPd, LiHg

Chlorid cesný, CsCl

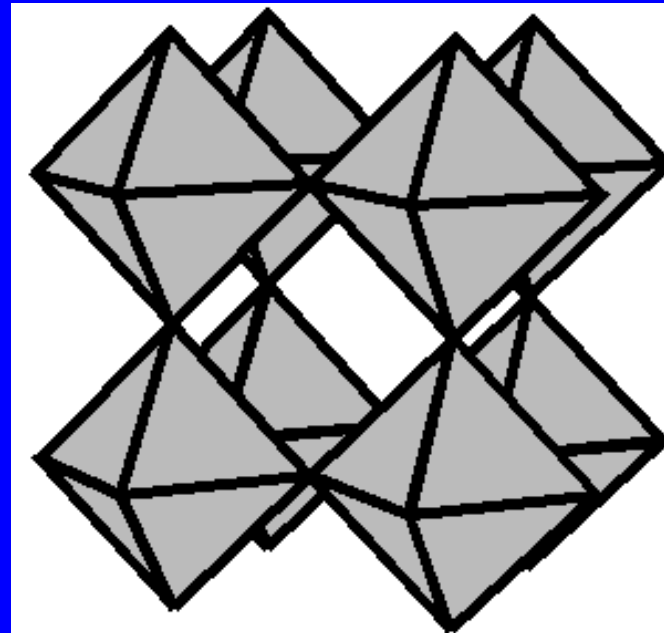
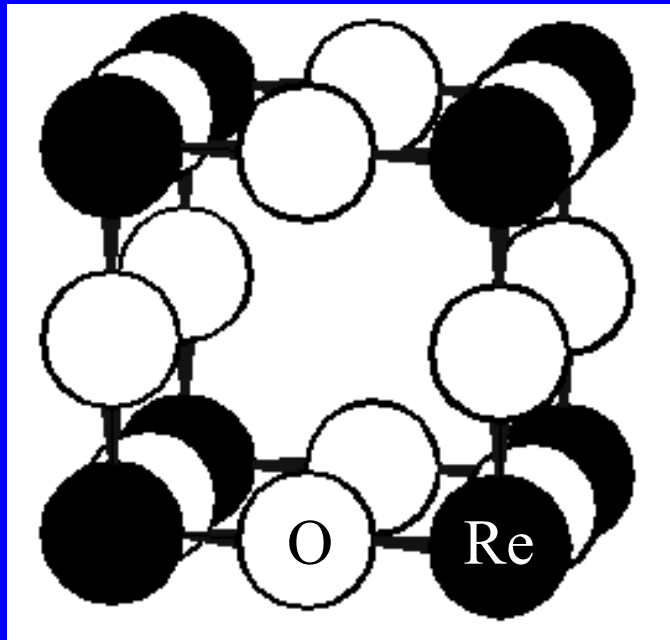
CsCl není tělesně centrovaná kubická buňka



Primitivní kubická
 $Z = 1$ (CsCl)



Tělesně centrovaná kubická
 $Z = 2$



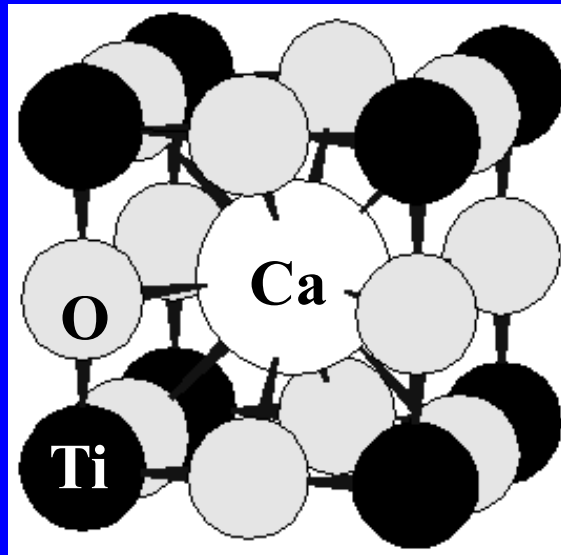
Primitivní kubická

$$Z = 1$$

Strukturní motiv = ReO_3

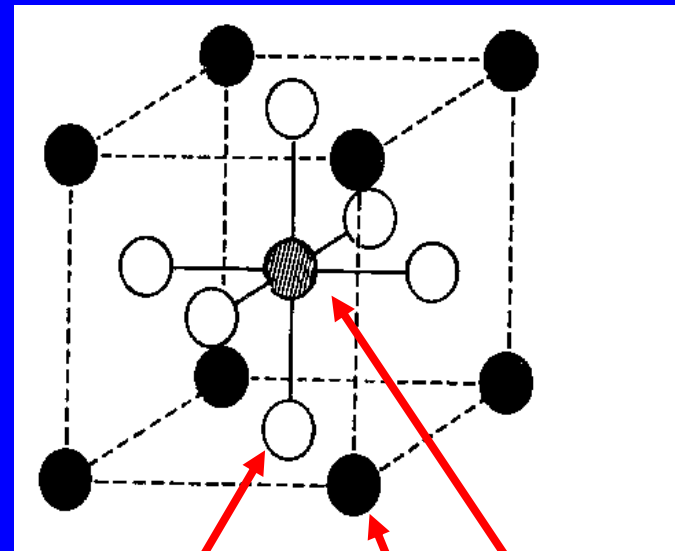
Perovskit CaTiO_3

Dva ekvivalentní pohledy na základní buňku perovskitu

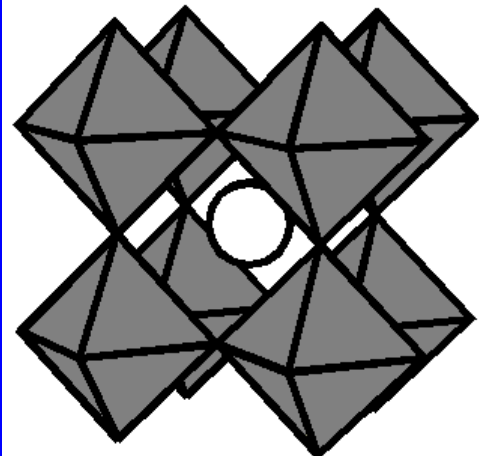


Primitivní
kubická

$$Z = 1$$



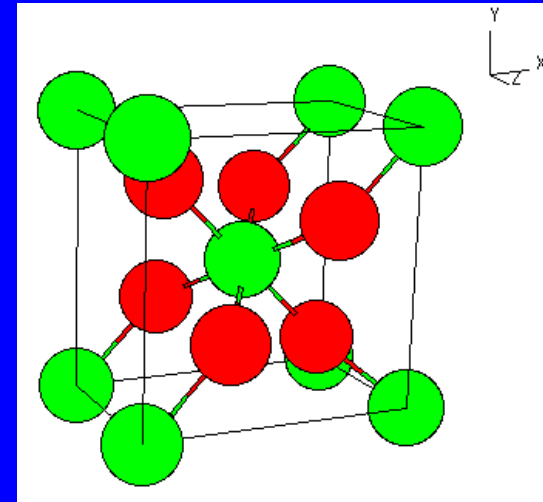
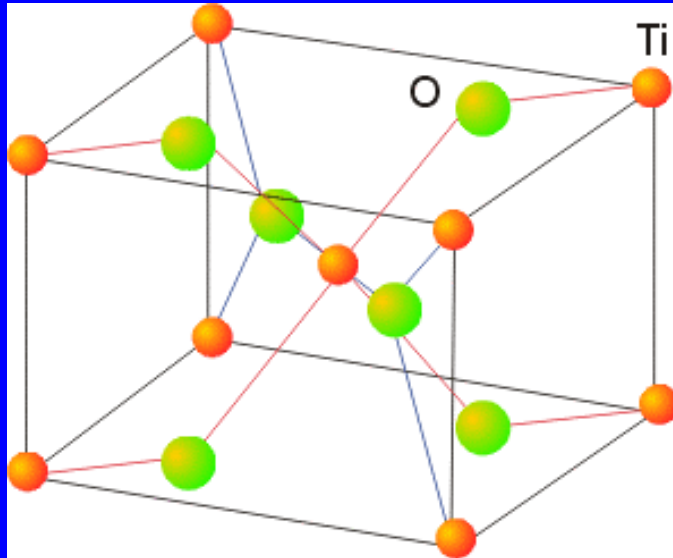
O Ca Ti



Podobnost s CsCl



Rutil, TiO_2



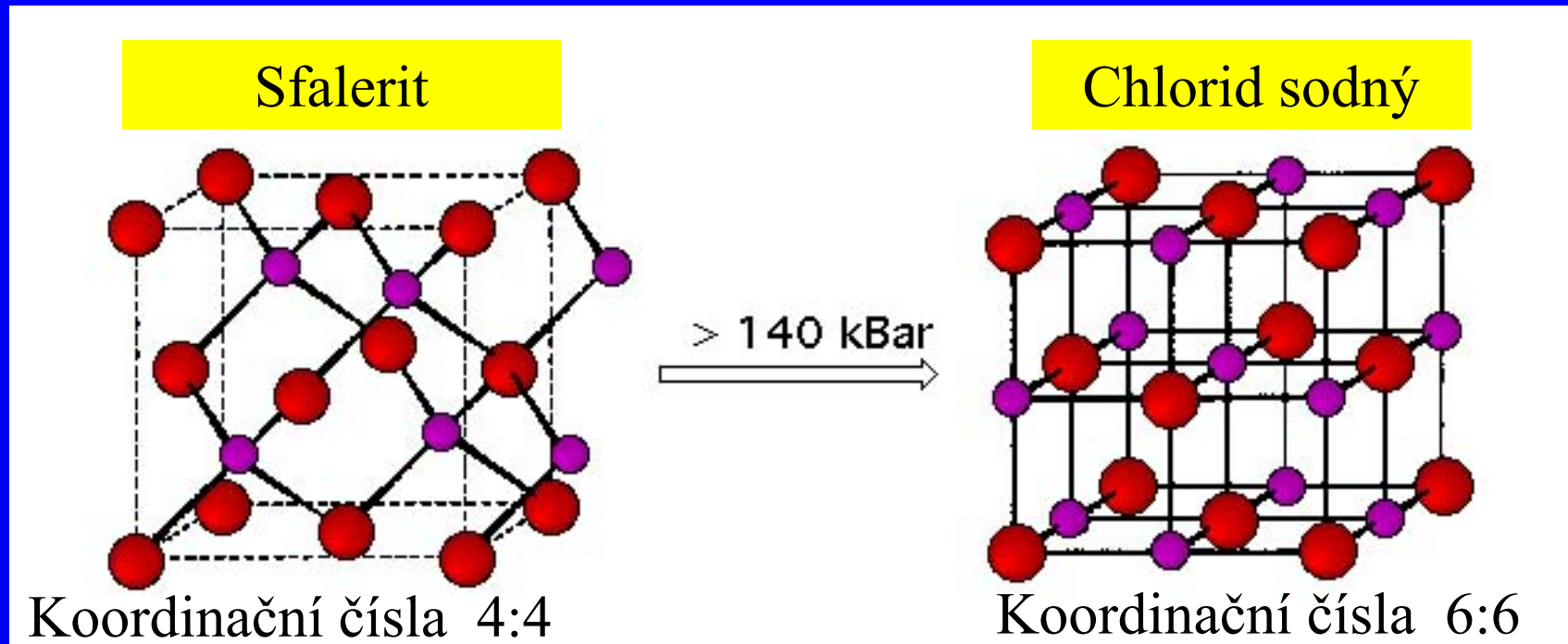
Pravidlo koordinačních čísel

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

$$1 \text{ Ti} / 2 \text{ O} = 3(\text{O}) / 6(\text{Ti})$$

Koordinační čísla jsou v obráceném poměru stechiometrických koeficientů

Fázové přeměny za zvýšeného tlaku



Důsledky zvýšení tlaku

Zvýšení koordinačního čísla

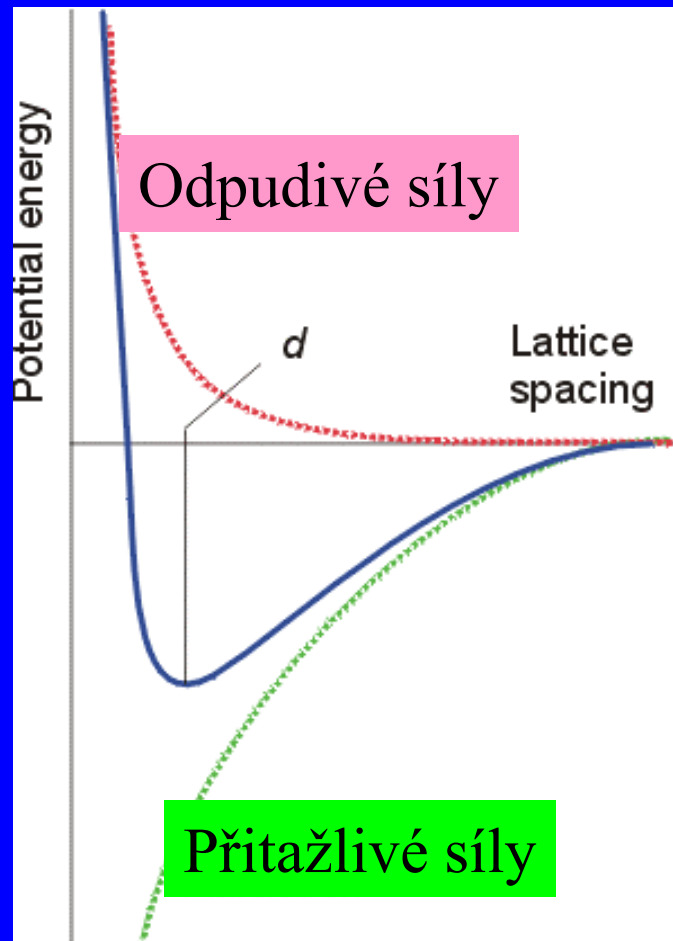
Zvýšení hustoty

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



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

Iontový pár

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

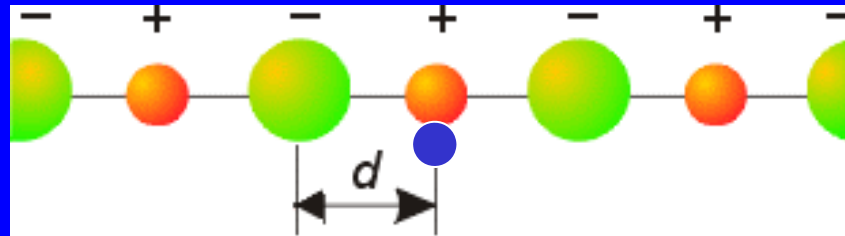
$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{d^n}$$

n = Bornův exponent
(experimentálně zjistit z měření stlačitelnosti)

d = meziiontová vzdálenost

Madelungova konstanta

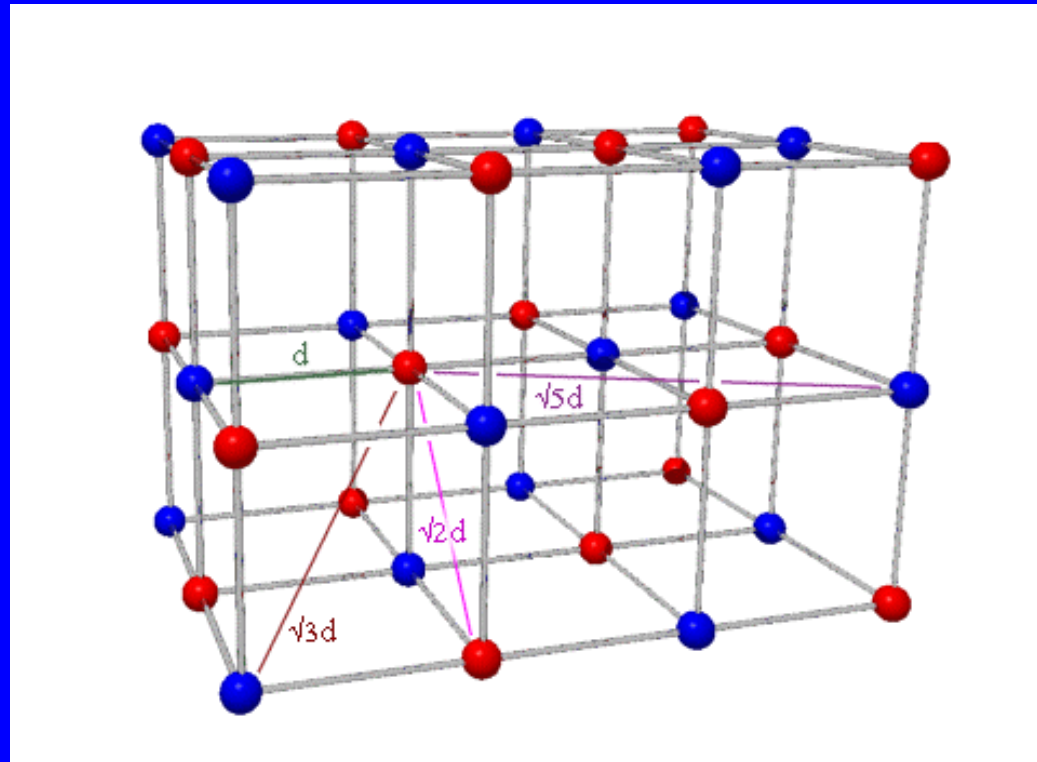
Nutno přihlédnout ke všem interakcím v krystalové mřížce
- Se všemi ionty postupně vzdálenějších vrstvách



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

Madelungova konstanta M
(pro lineární uspořádání)
= součet nekonečné 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

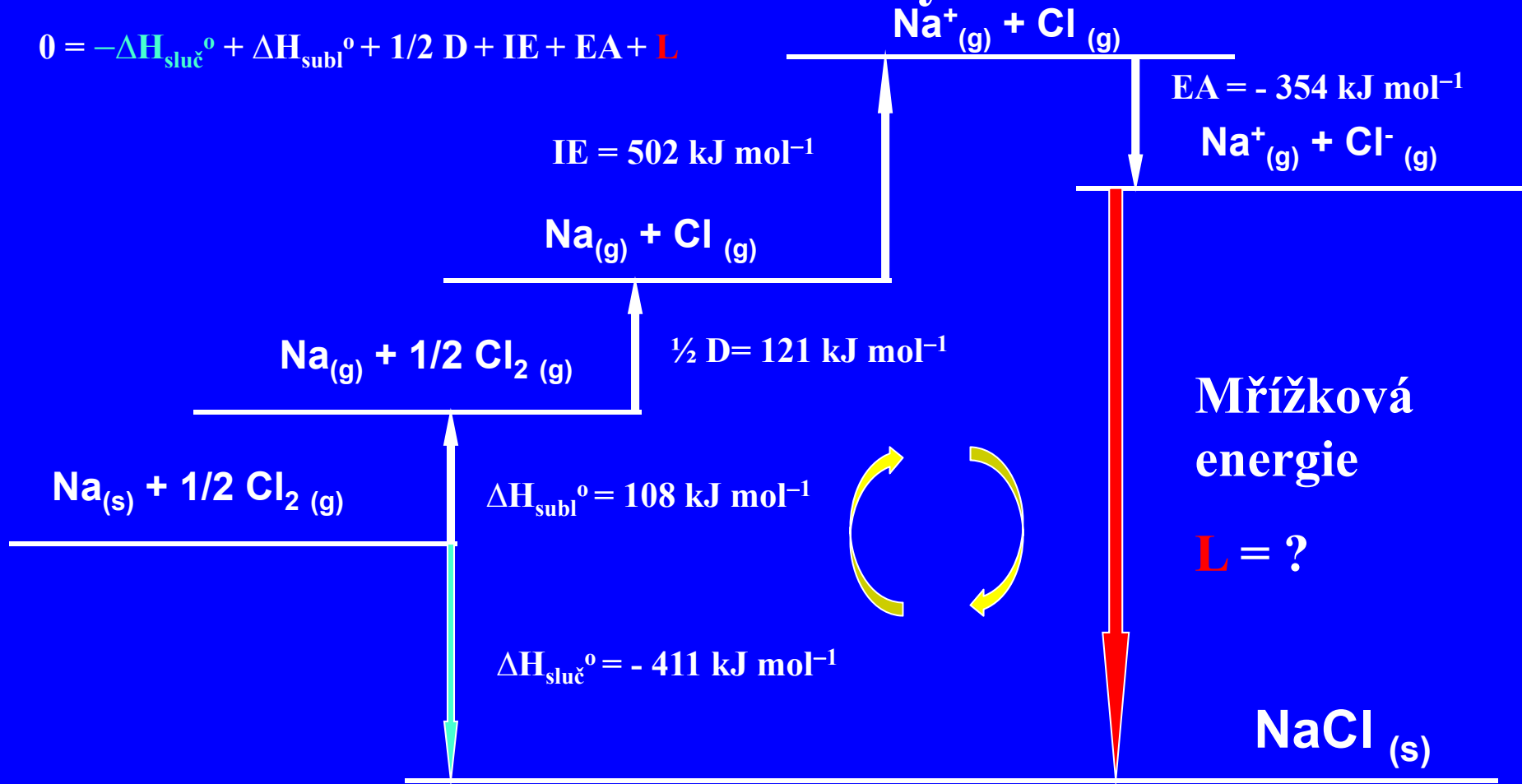
$$L = N_A M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right)$$

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

$$d^* = 0,345 \text{ \AA}$$

Born-Haberův cyklus

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



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

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

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