

Pevné látky

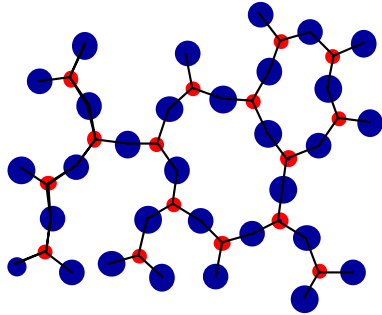
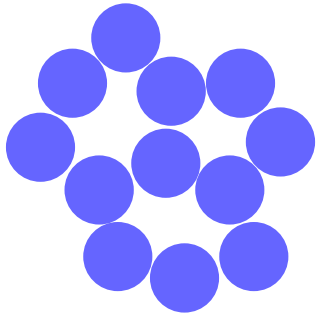
Amorfní

- nepravidelné vnitřní uspořádání
- *izotropie* fyzikálních vlastností
- termodynamicky nestabilní

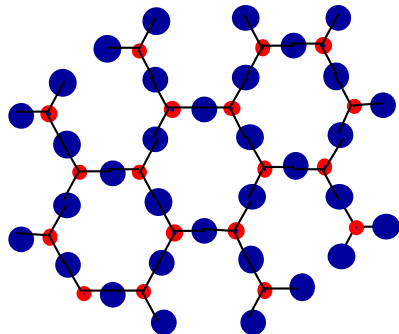
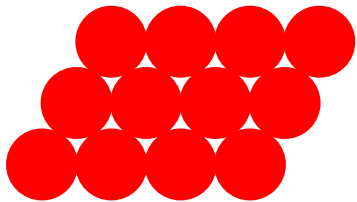
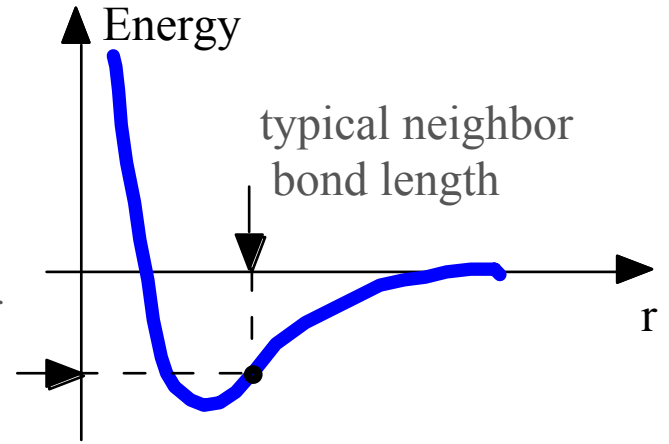
Krystalické

- pravidelné vnitřní uspořádání
- *anizotropie* fyzikálních vlastností
(pro symetrii nižší než kubickou)

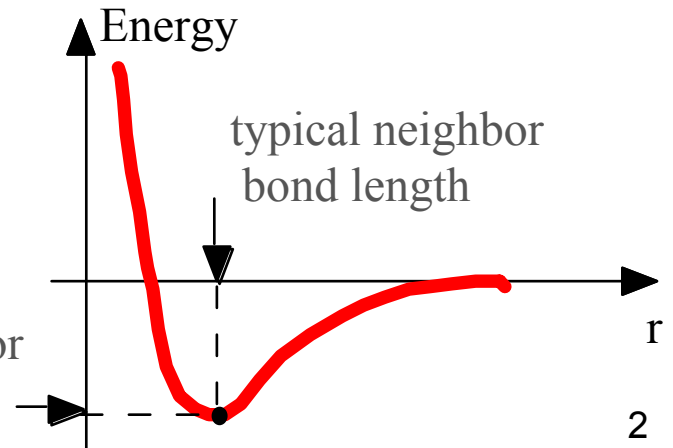
Pevné látky



typical neighbor
bond energy



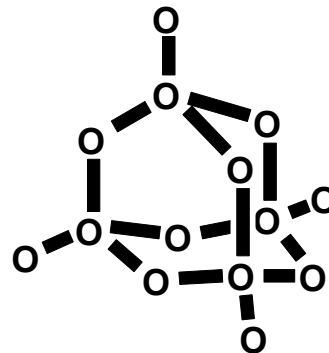
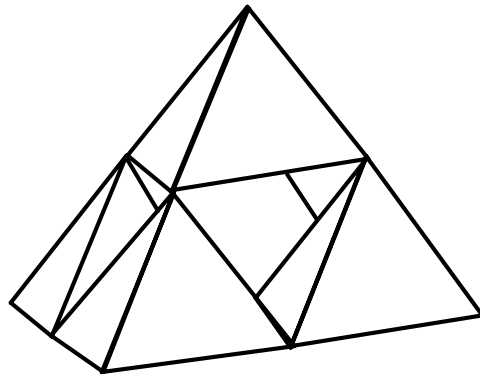
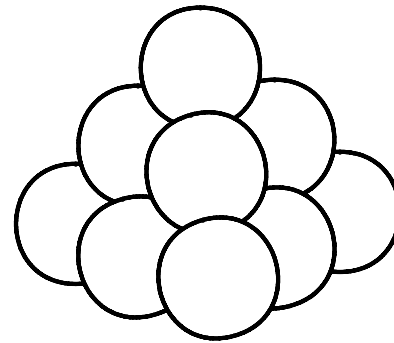
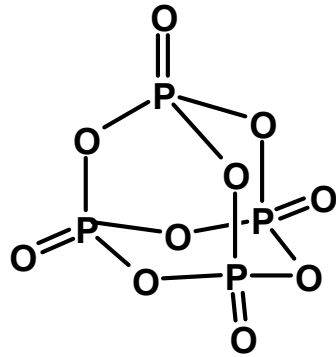
typical neighbor
bond energy



Krystalické látky

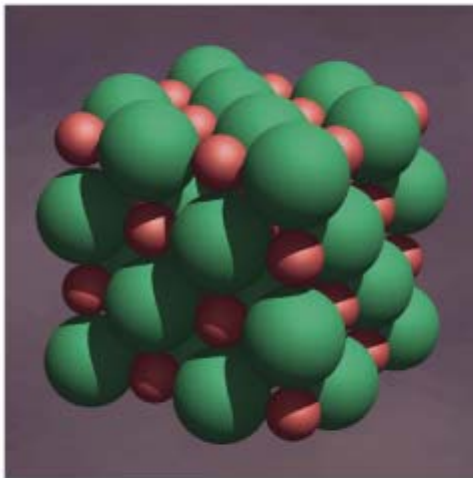
- kovové (Cu, Fe, Au, Ba, slitiny CuAu)
atomy kovu, kovová vazba
- iontové (NaCl, CsCl, CaF₂, ...)
kationty a anionty, elektrostatická interakce
- kovalentní (C-diamant, grafit, SiO₂, AlN,...)
atomy, kovalentní vazba
- molekulární (Ar, C₆₀, HF, H₂O, CO₂, organické sloučeniny, proteiny)
molekuly, van der Waalsovy a vodíkové interakce

Modely struktur

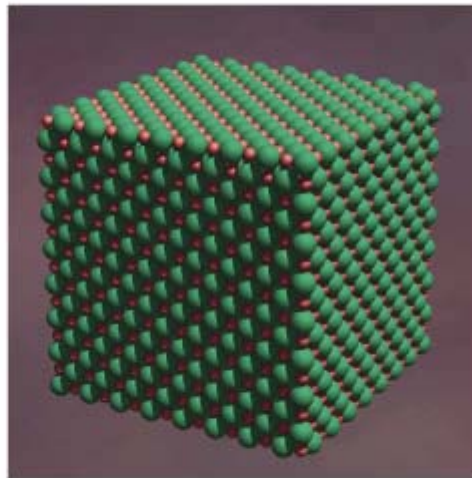


Krystalické látky

pravidelné vnitřní uspořádání



(a)



(b)



(c)

Příprava monokrystalů

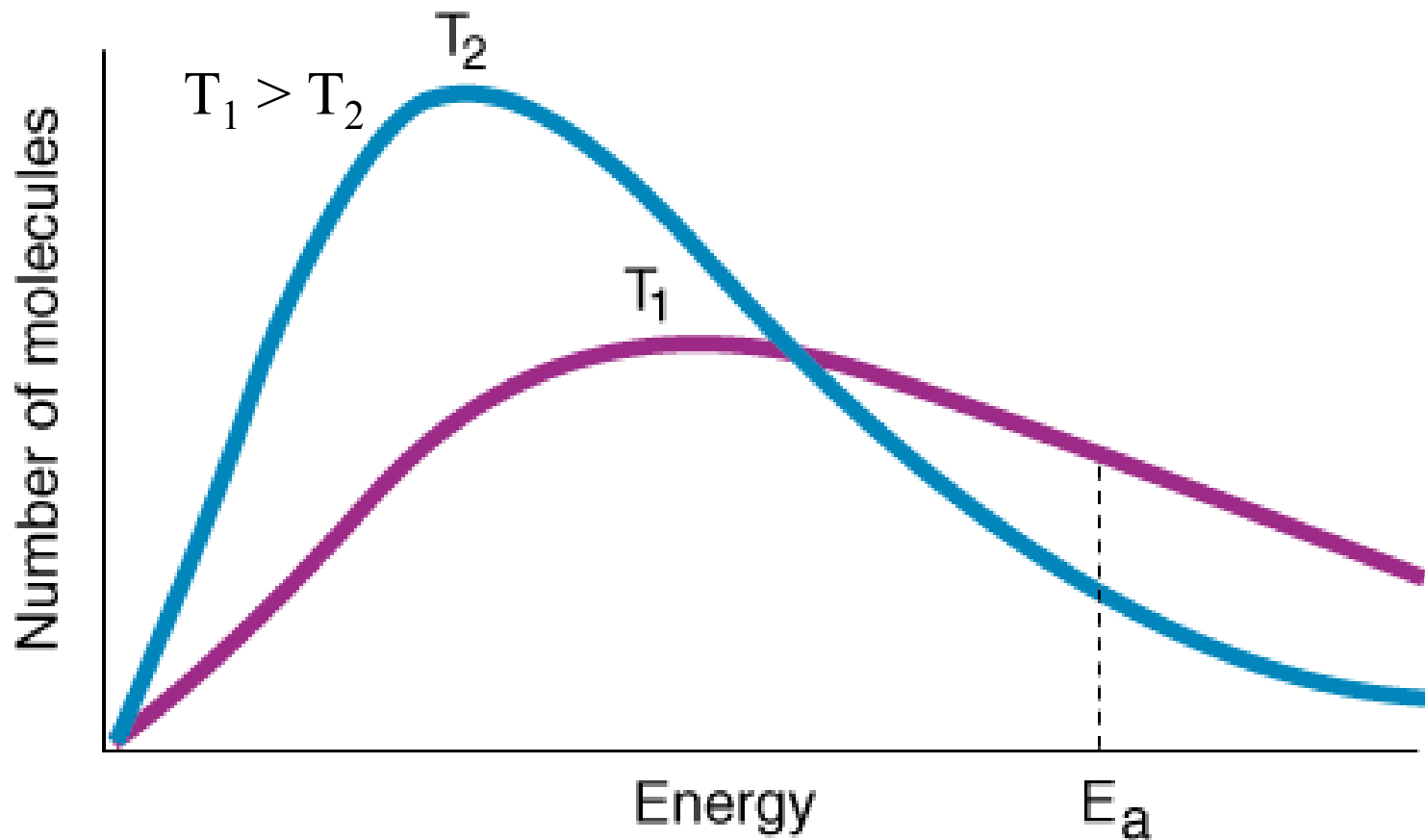
Vysokoteplotní metody
Czochralski

Střední teploty
Hydrotermální metoda
Sublimace

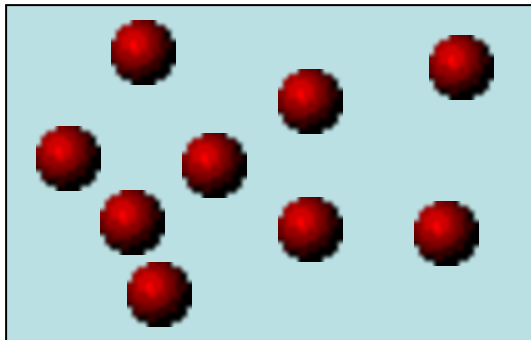
Nízkoteplotní metody
Krystalizace z roztoku

Přechod do pevného skupenství

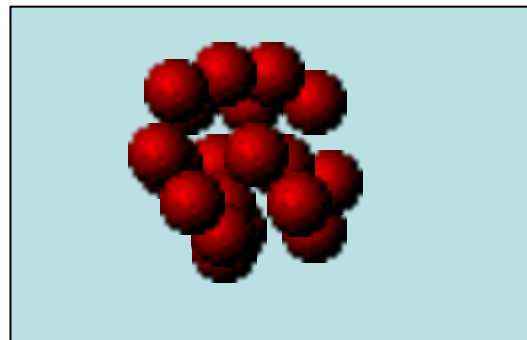
Boltzmanovo rozdělení – při ochlazování klesá kinetická energie



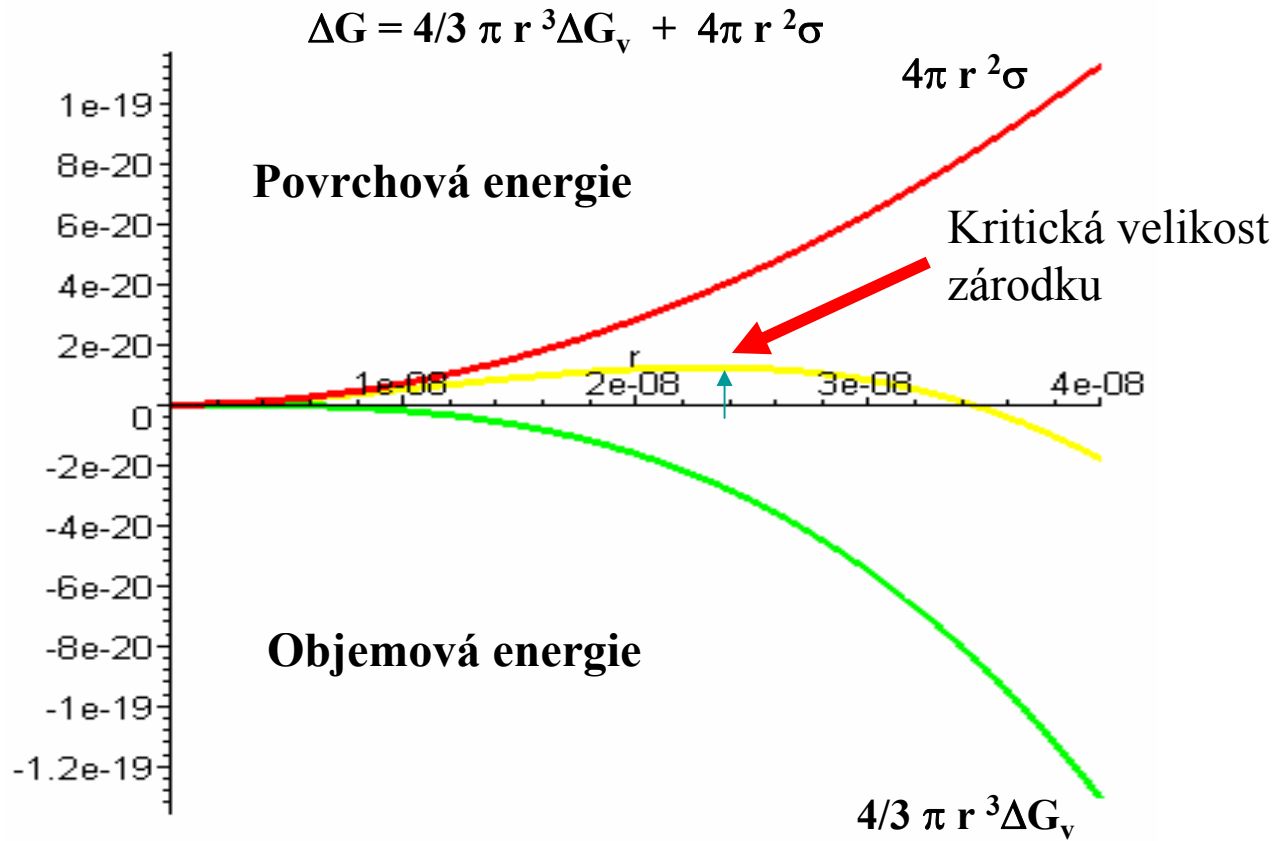
Vznik nukleačních center



Ochlazení



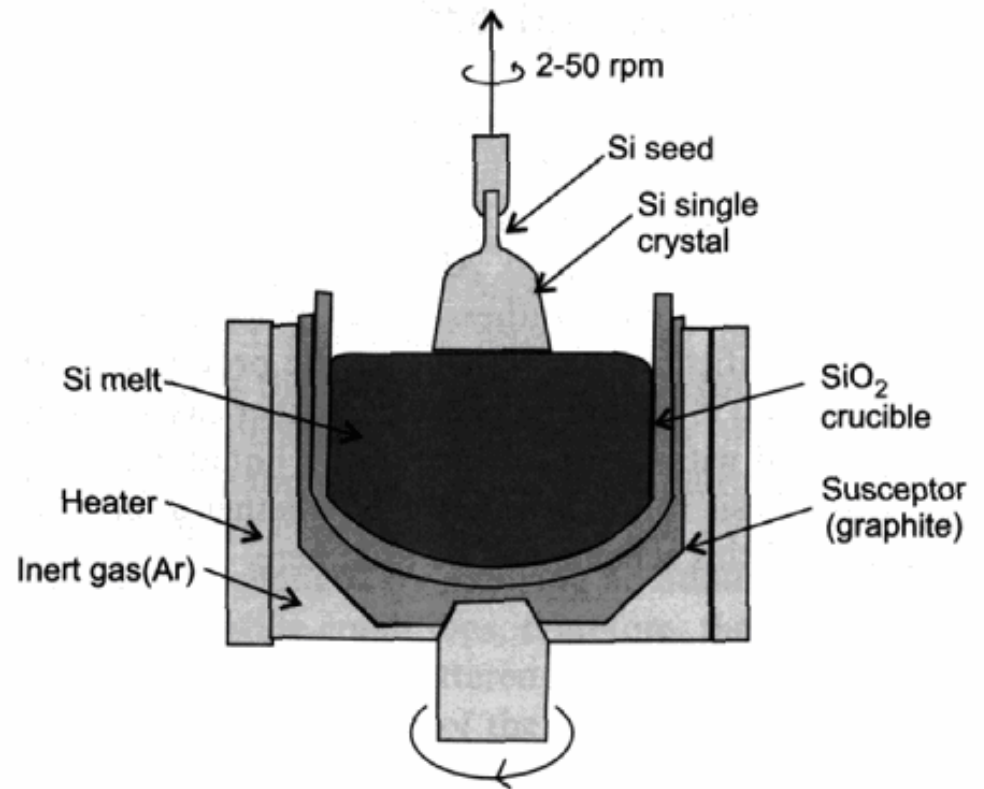
Nukleace



Příprava monokrystalů



Jan Czochralski
(1885–1953)



Příprava monokrystalů Si

$D = 300 \text{ mm}$

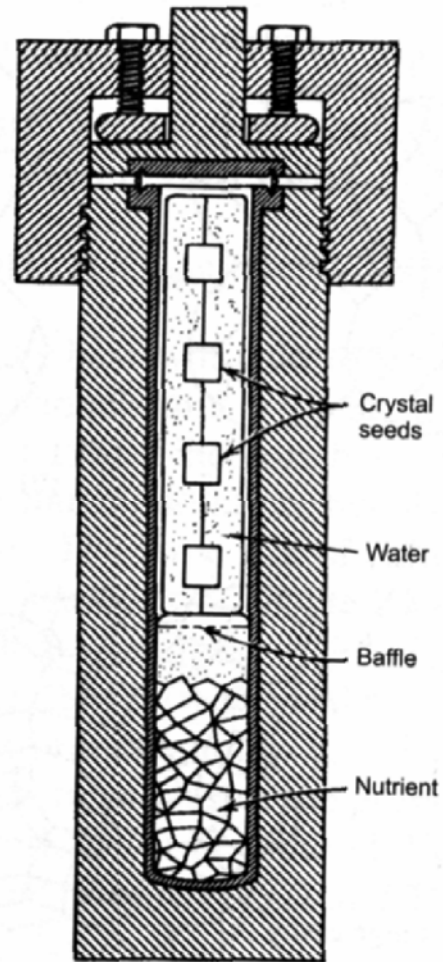
$l = 2 \text{ m}$

$m = 265 \text{ kg}$

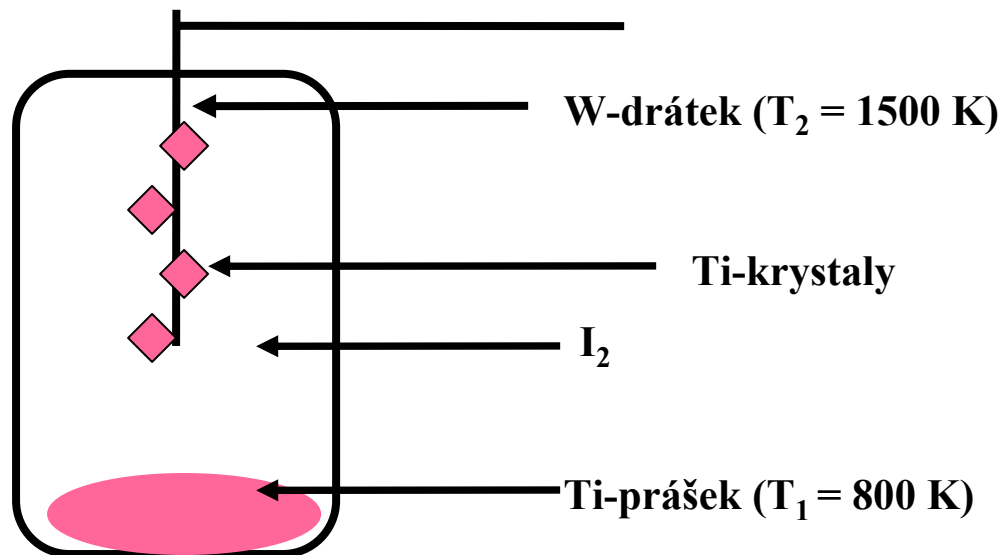


Hydrotermální metoda

Teplotní gradient



Van Arkelova metoda



exothermní: transport z chladnějšího na horký konec

Krystalizace z roztoku

KDP krystaly
(KH_2PO_4)

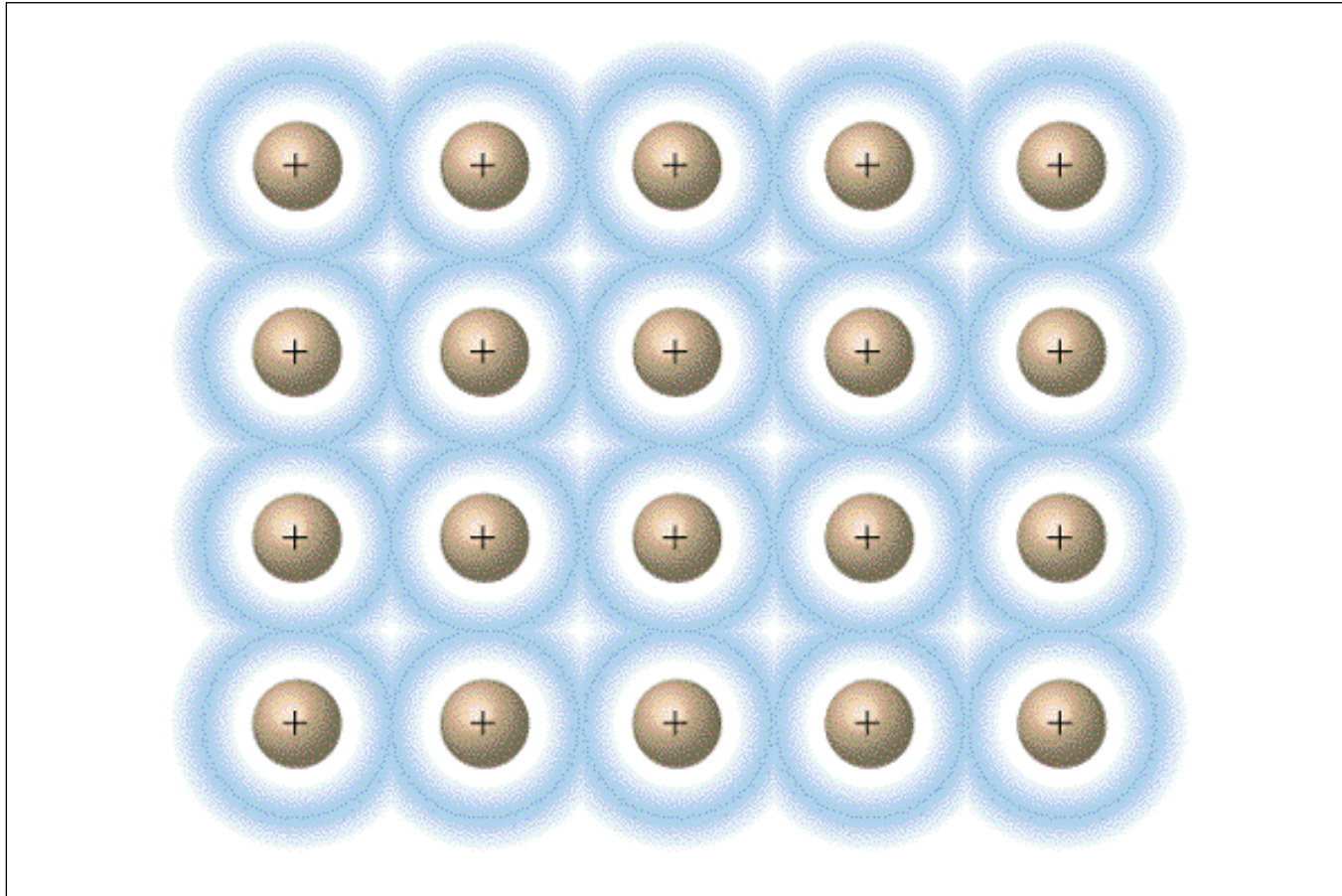
Přesycený roztok

Očkování

Pomalé chlazení



Kovová vazba

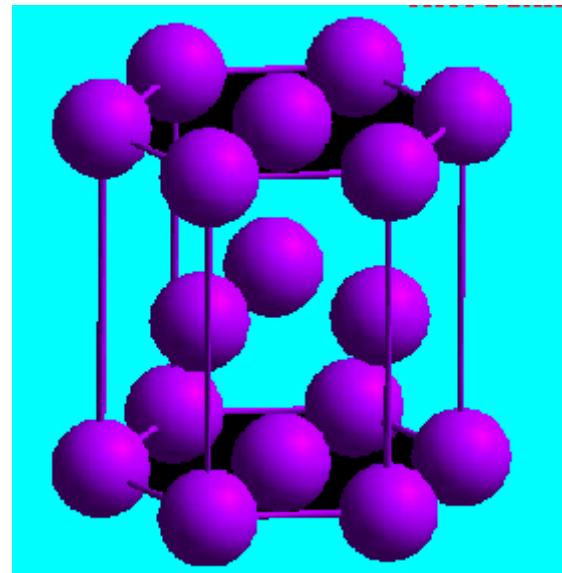
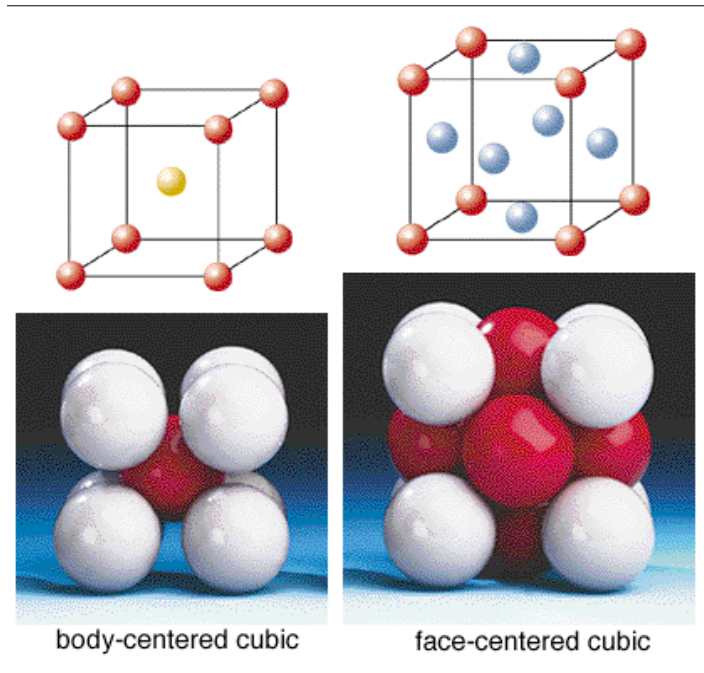


Struktura kovů

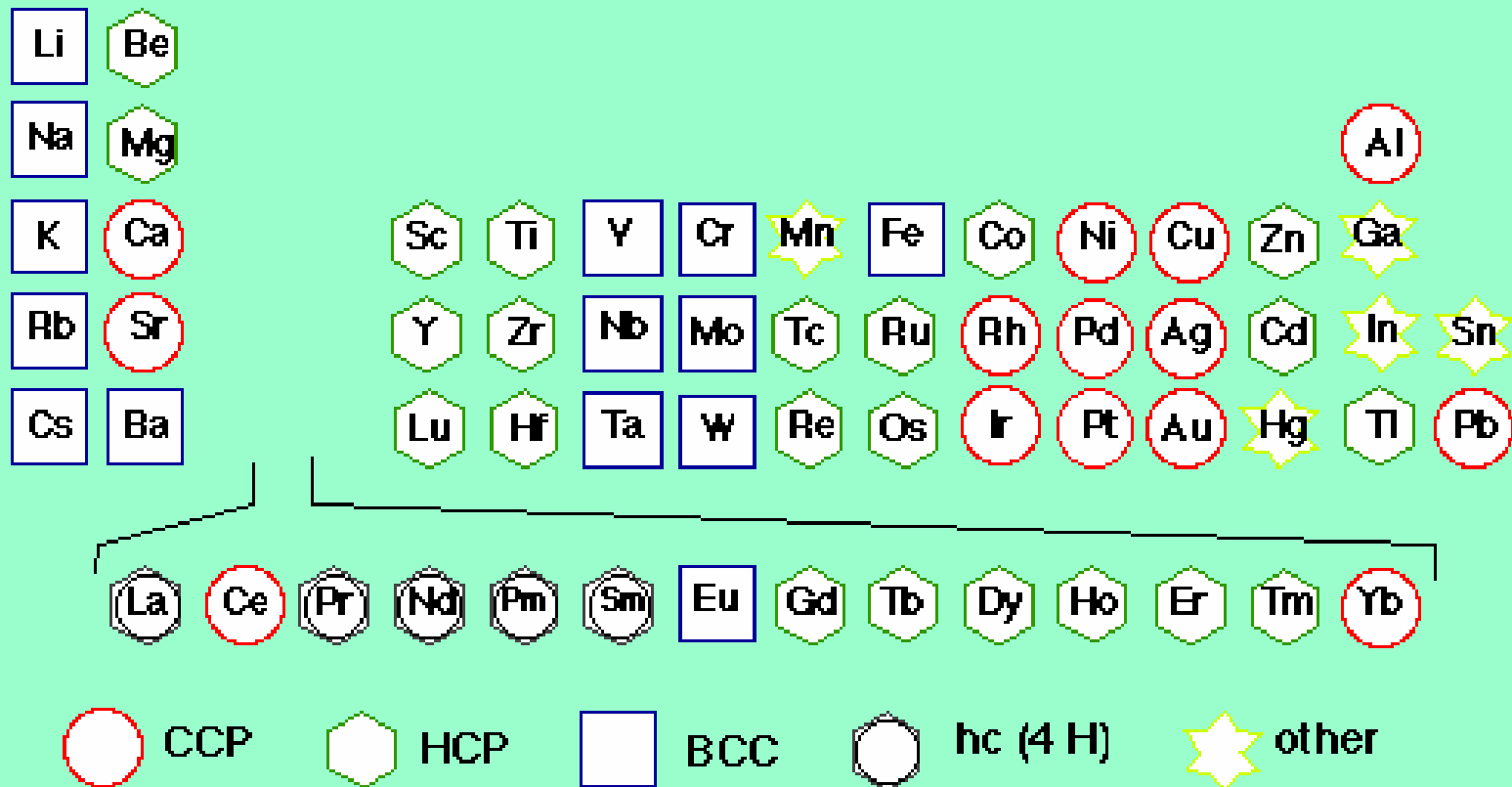
Nejtěsnější kubické uspořádání

Nejtěsnější hexagonální uspořádání

Tělesně centrovaná kubická mřížka

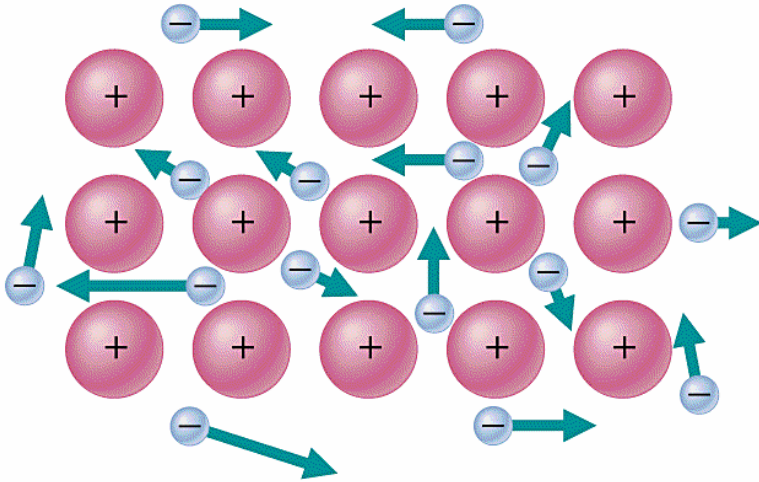


Periodic Table of Metal Structures



CCP Nejtěsnější kubické uspořádání
 HCP Nejtěsnější hexagonální uspořádání
 BCC Tělesně centrovaná kubická mřížka

Elektronový plyn



Tepelná vodivost:

Přenos energie elektrony

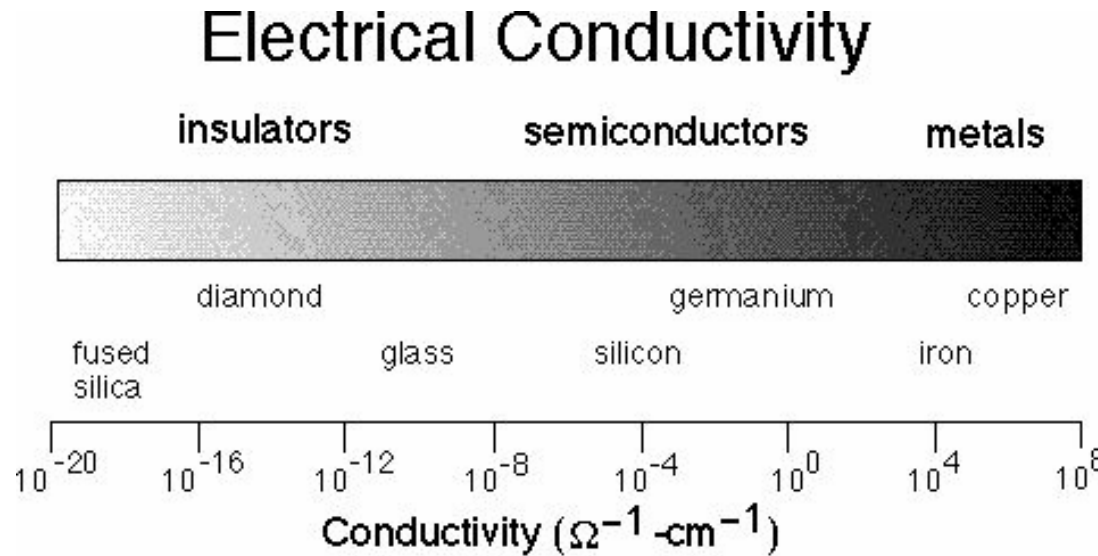
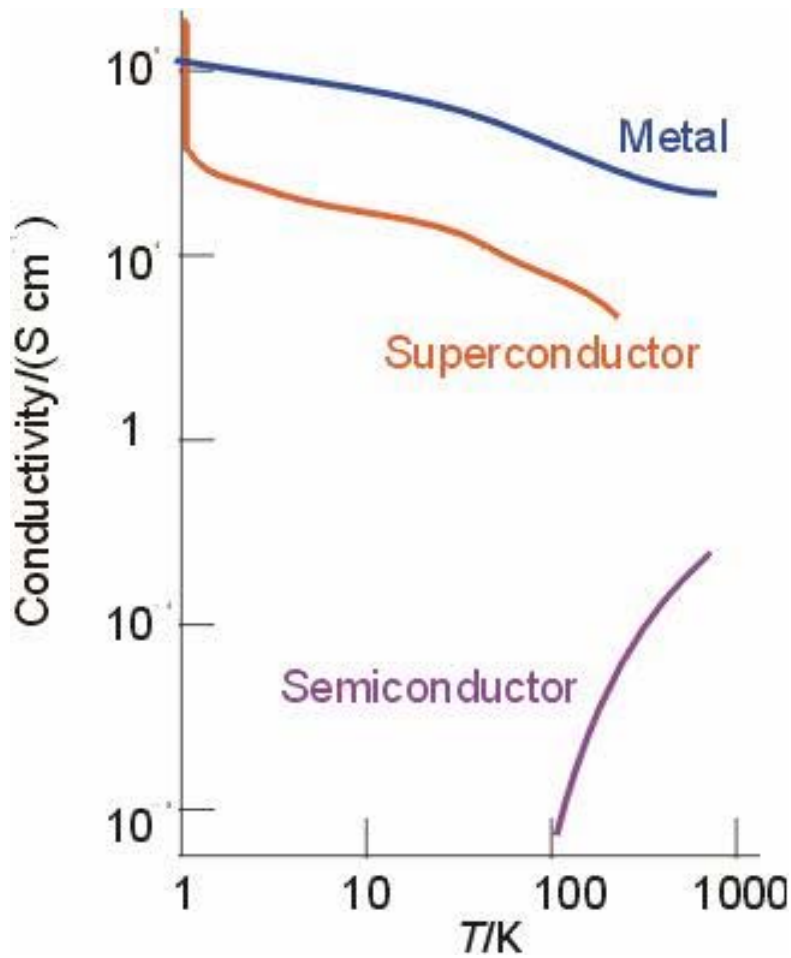
Elektrická vodivost:

Elektrony se pohybují volně v poli kladných nábojů jader

Elektrický odpor kovu roste s teplotou – větší kmity atomů

Elektrický odpor kovu roste s koncentrací nečistot – překážky pohybu elektronů

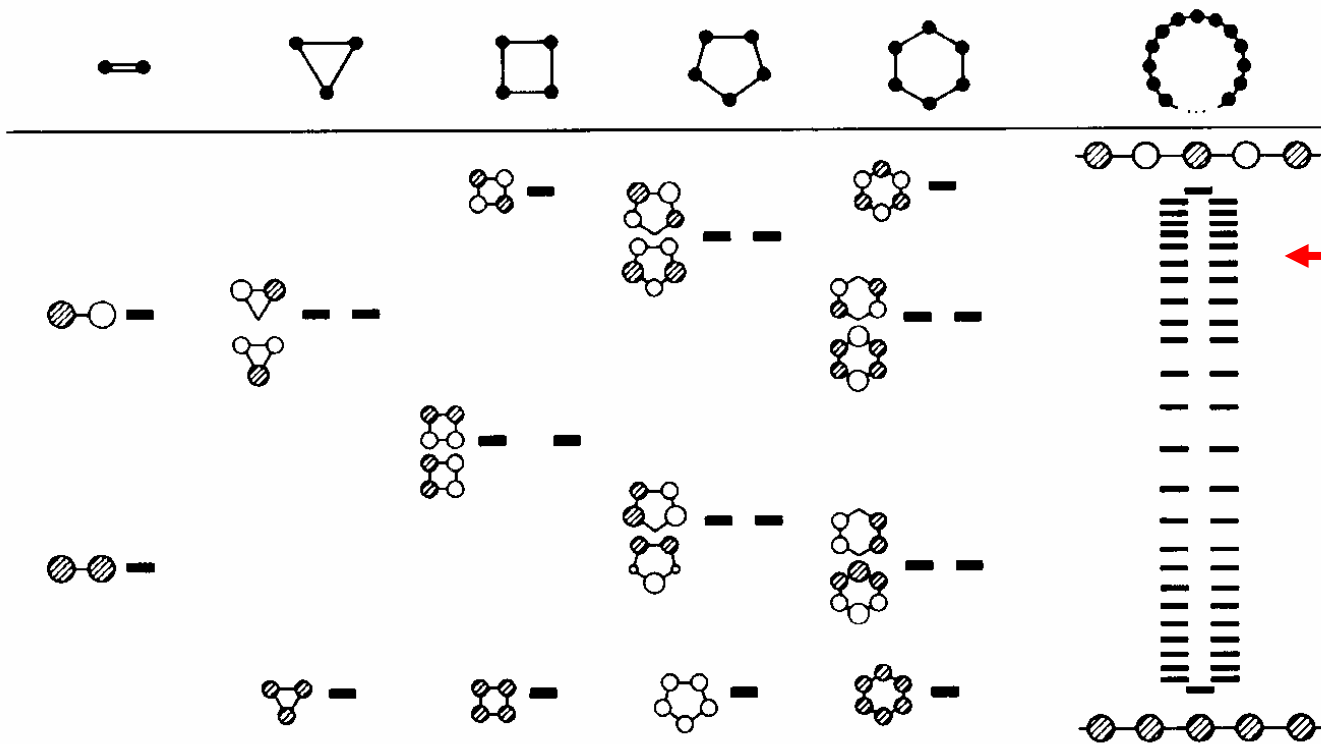
Elektrická vodivost



Pásová teorie

MO pro 2, 3, 4, ..., N_A atomů

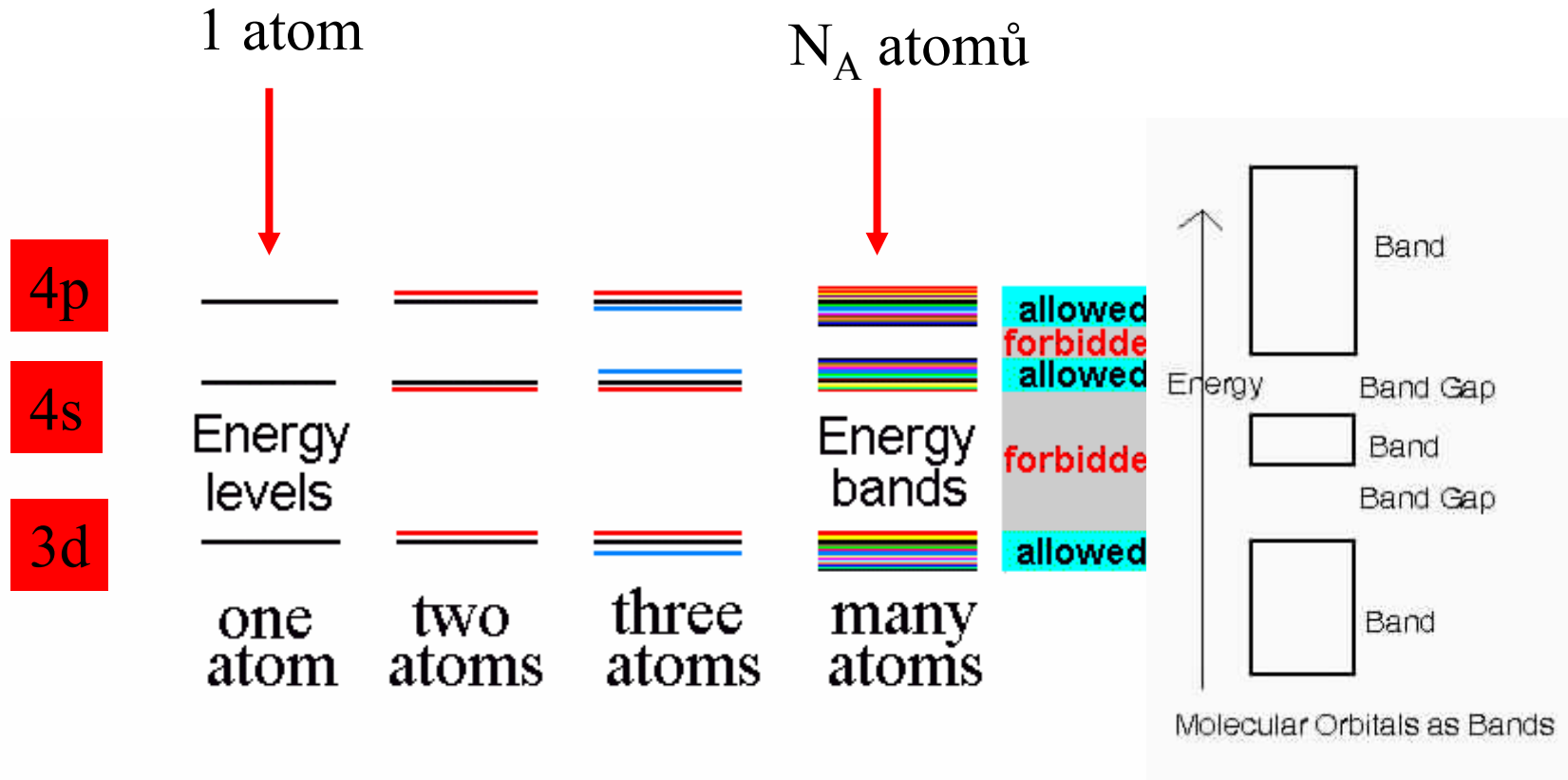
Protivazebné orbitály = vodivostní pás



Mnoho hladin
s velmi
blízkou energií
splyne a
vytvoří pás

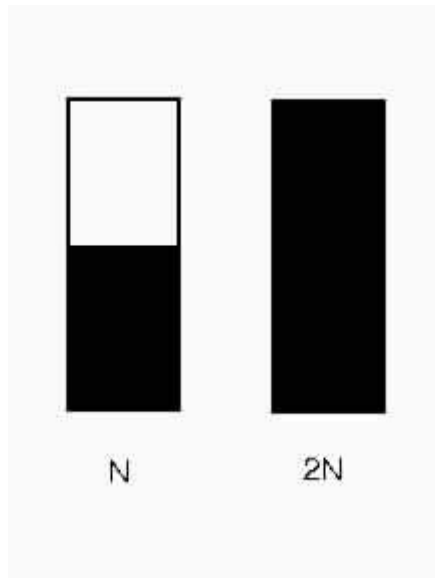
Vazebné orbitály = valenční pás

Pásová teorie



Energie elektronů je kvantována = mohou mít jen určité hodnoty energie, obsazovat jen povolené hladiny, nesmí se vyskytovat v zakázaných pásech.

Zaplňování pásů elektrony



N atomů, každý s 1 elektronem

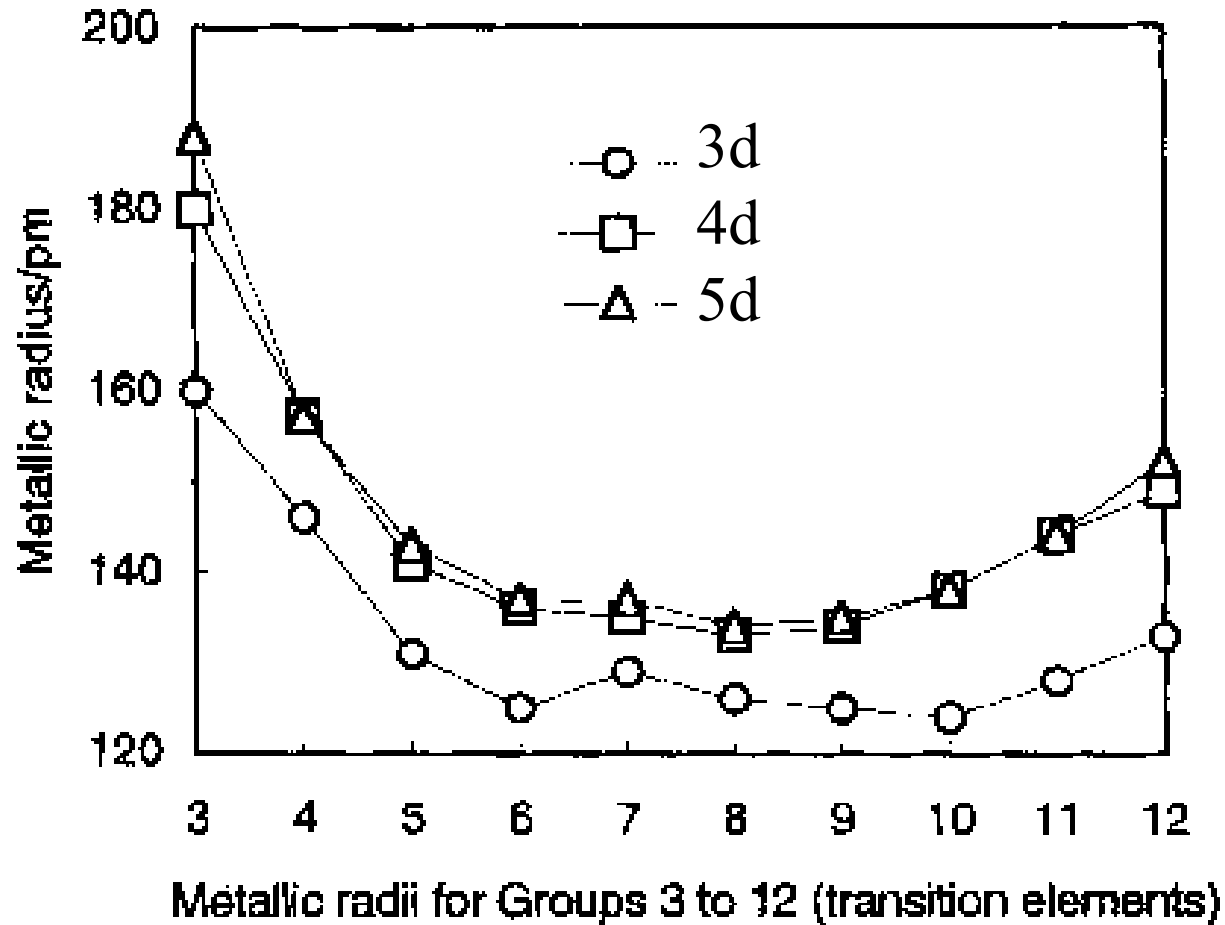
N hladin v pásu

obsazují se dvojicemi elektronů

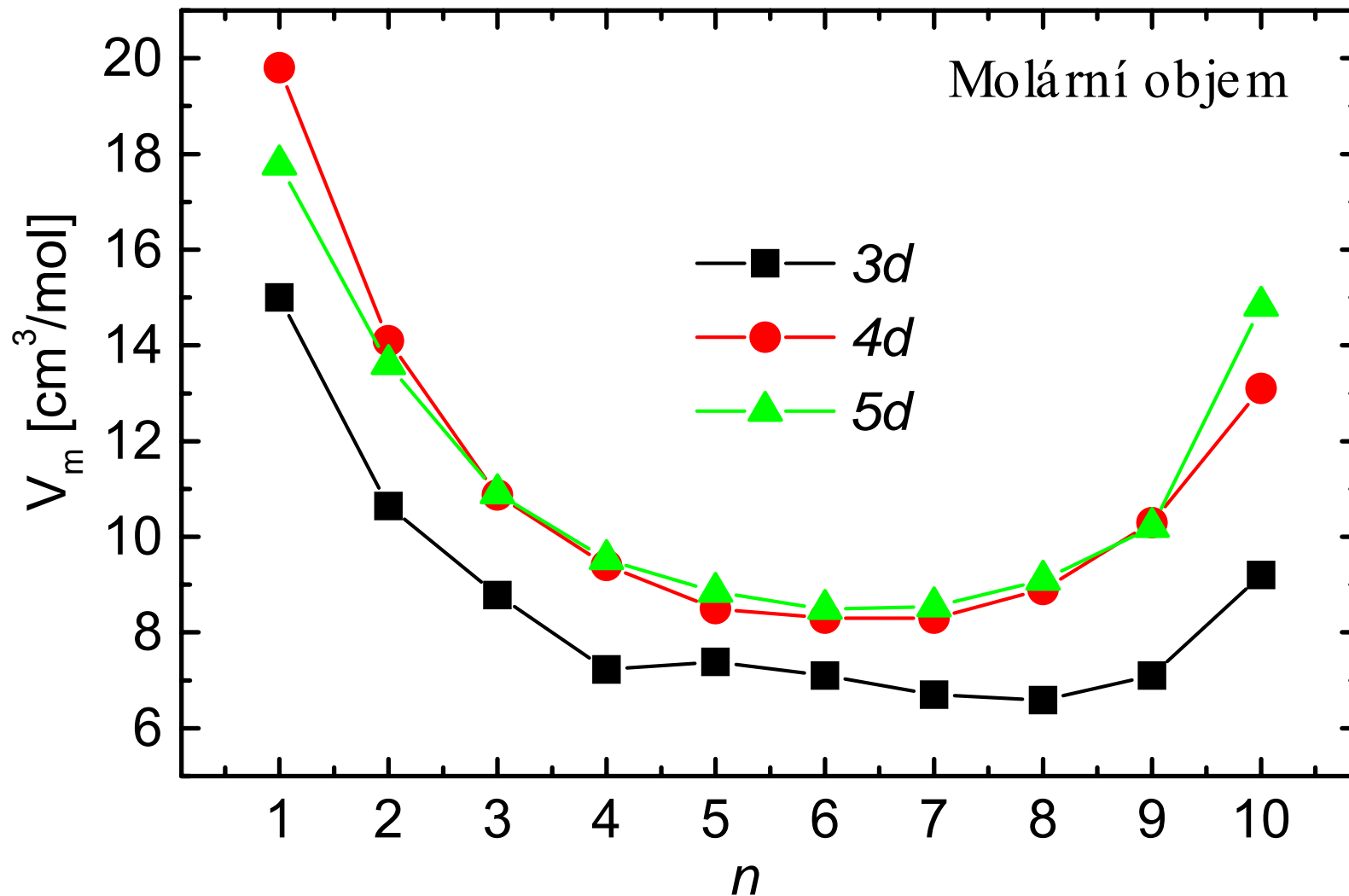
$N/2$ hladin zaplněno

$N/2$ hladin neobsazeno

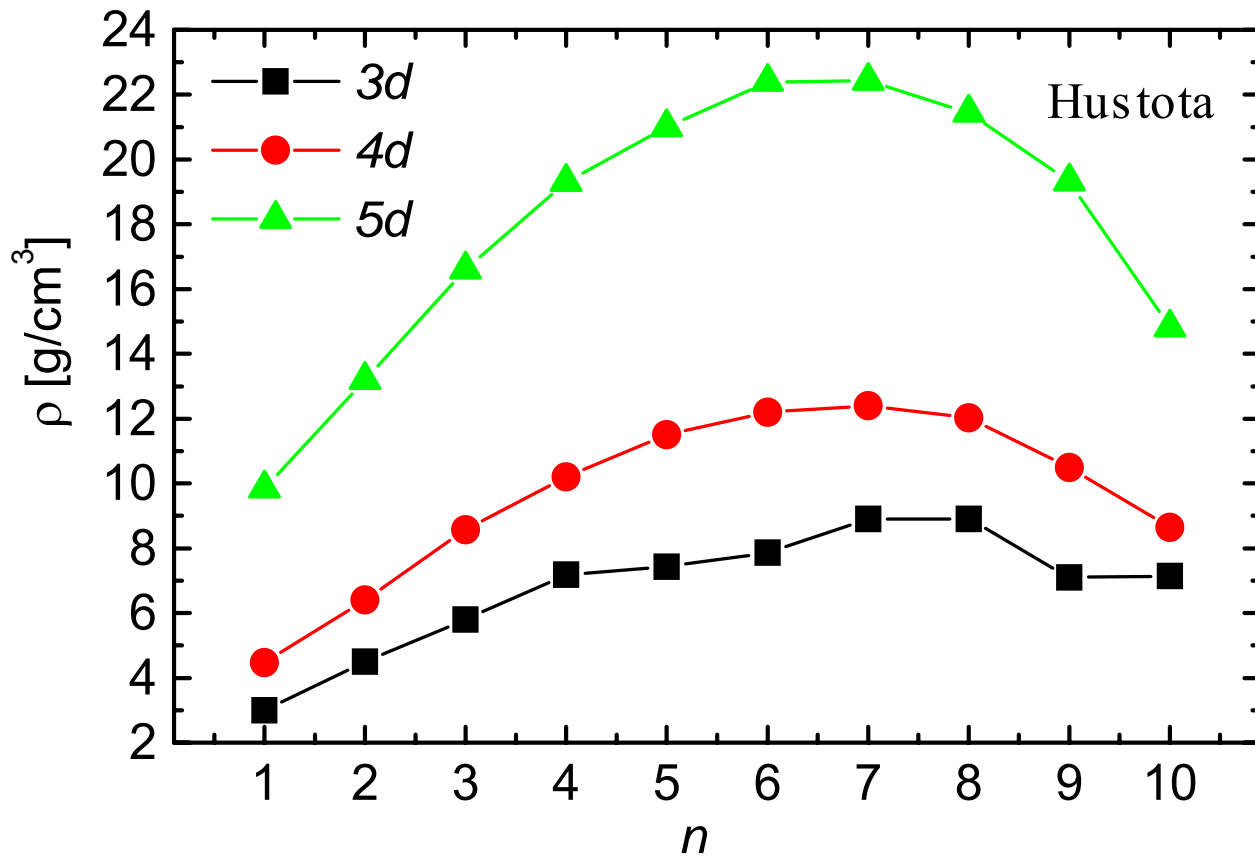
Atomové poloměry přechodných kovů, pm



Molární objem přechodných kovů

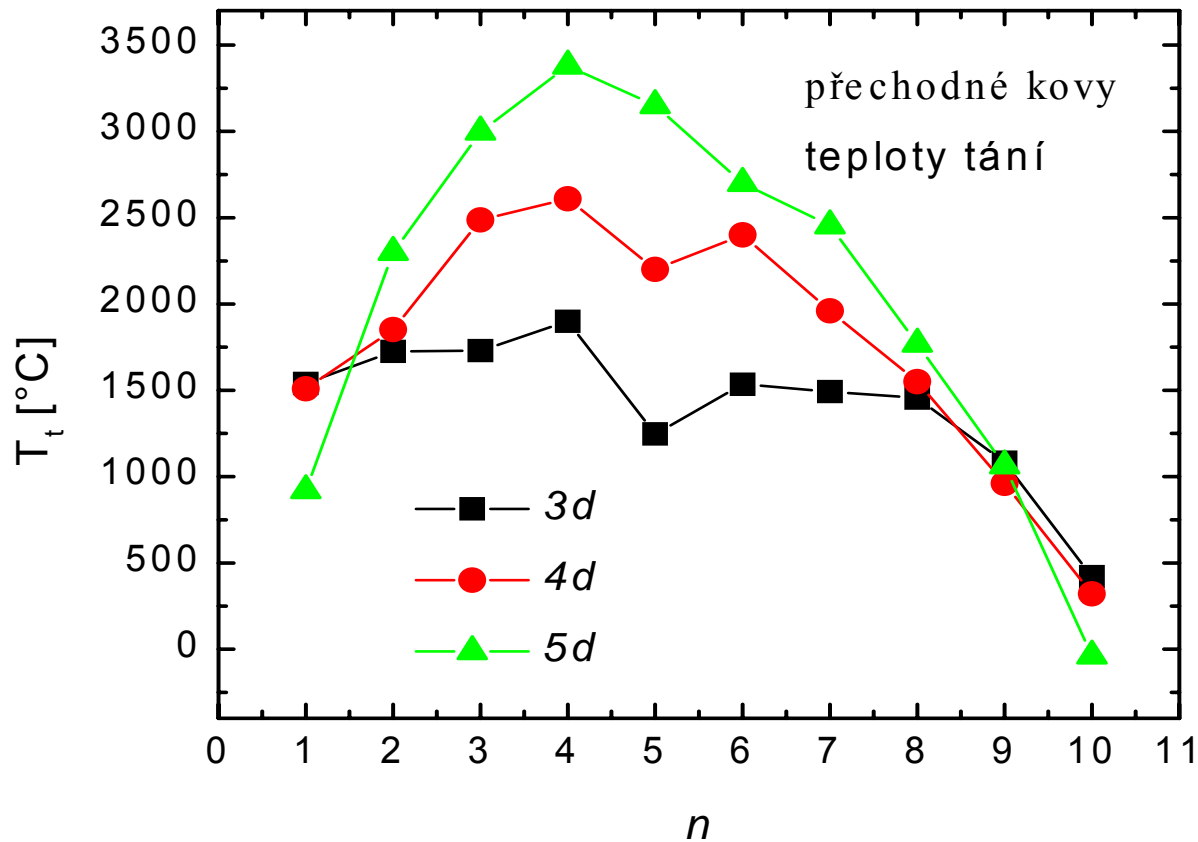


Hustota přechodných kovů



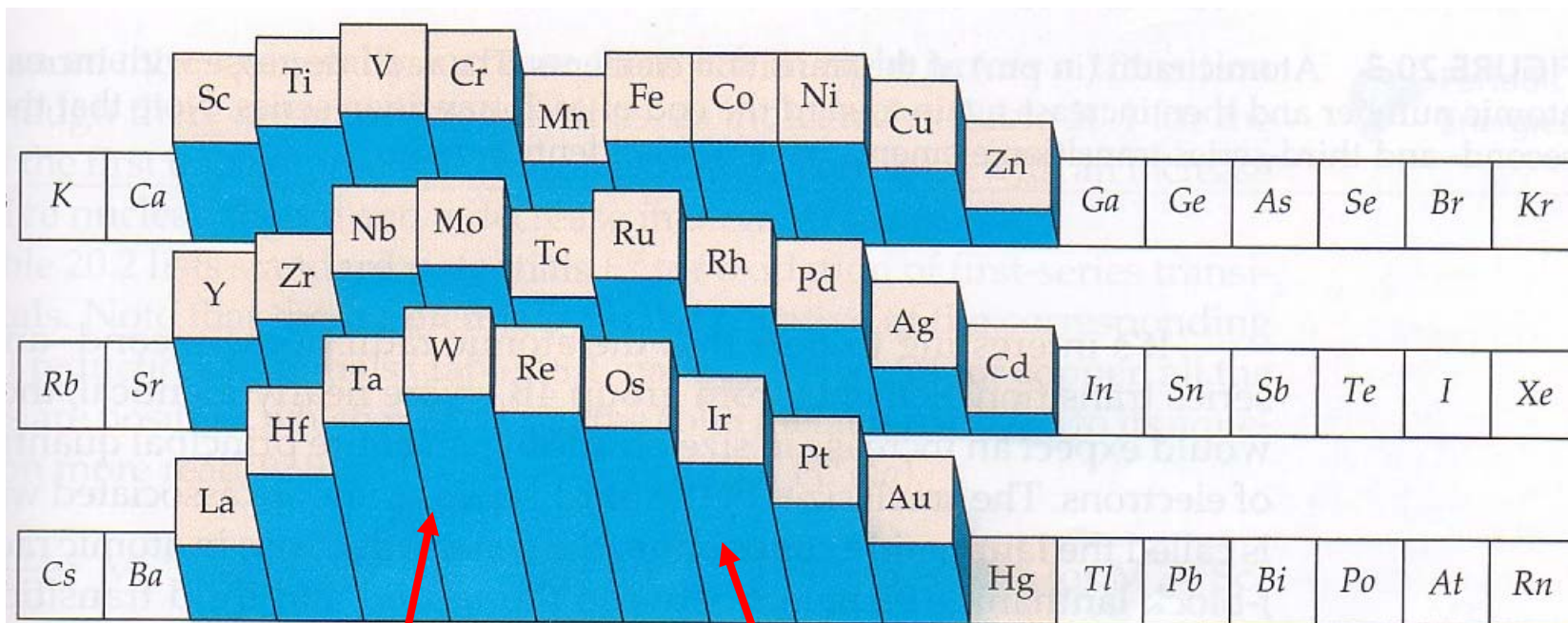
Os 22.5 g cm⁻³
Ir 22.4 g cm⁻³

Teploty tání přechodných kovů



Teplota tání = Síla kovové vazby

Teploty tání přechodných kovů



Zaplňování vazebných orbitalů t_{2g} (pásů)

Zaplňování protivazebných orbitalů e_g (pásů)

Kapalná rtuť

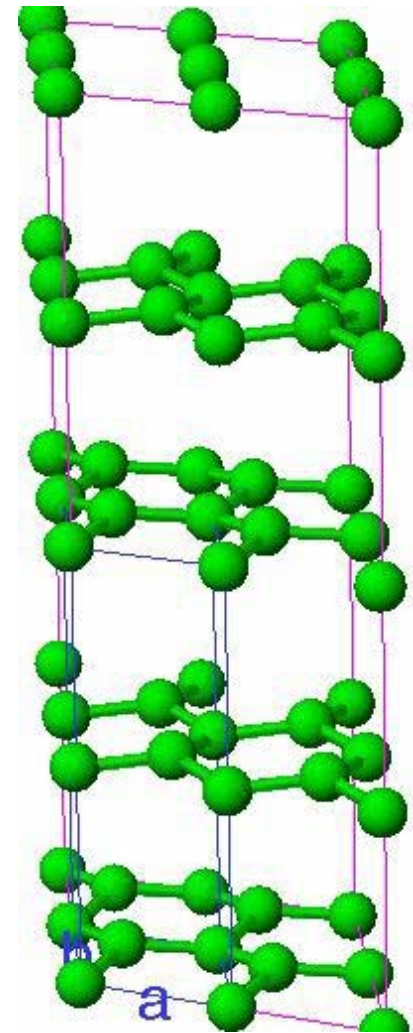
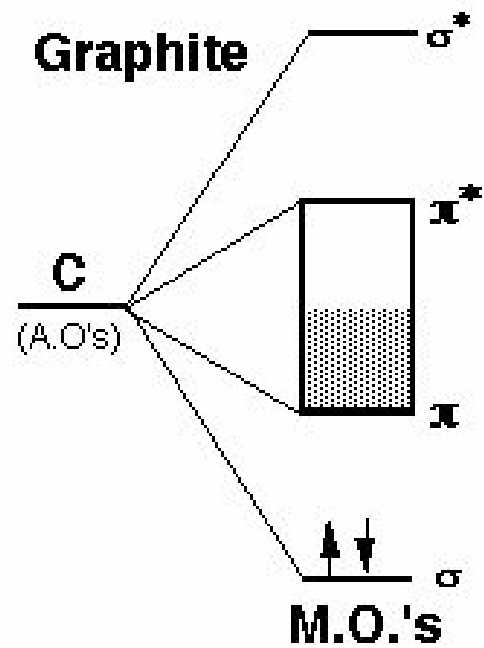
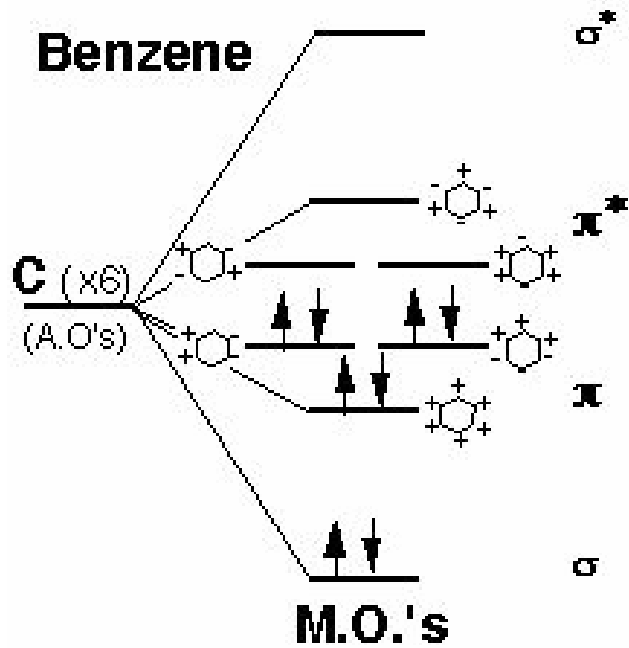
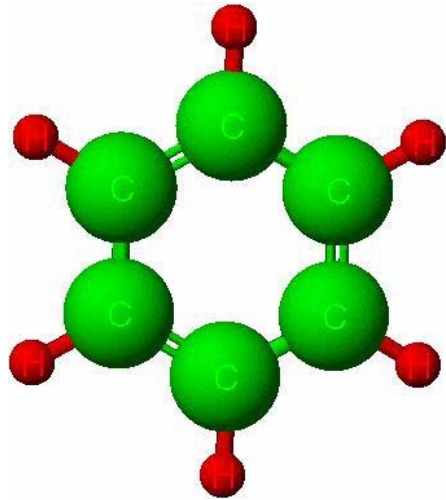
Kov	El. konf.	T. tání, °C	$\Delta H_{\text{tání}}$, kJ mol ⁻¹
Au	5d ¹⁰ 6s ¹	1064	12.8
Hg	5d ¹⁰ 6s ²	-39	2.3

Lanthanidová kontrakce, sníží se energie pásu 6s, vzdálí se od 6p pásu.

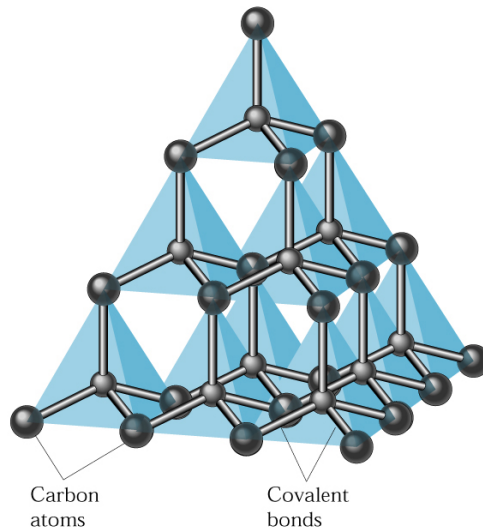
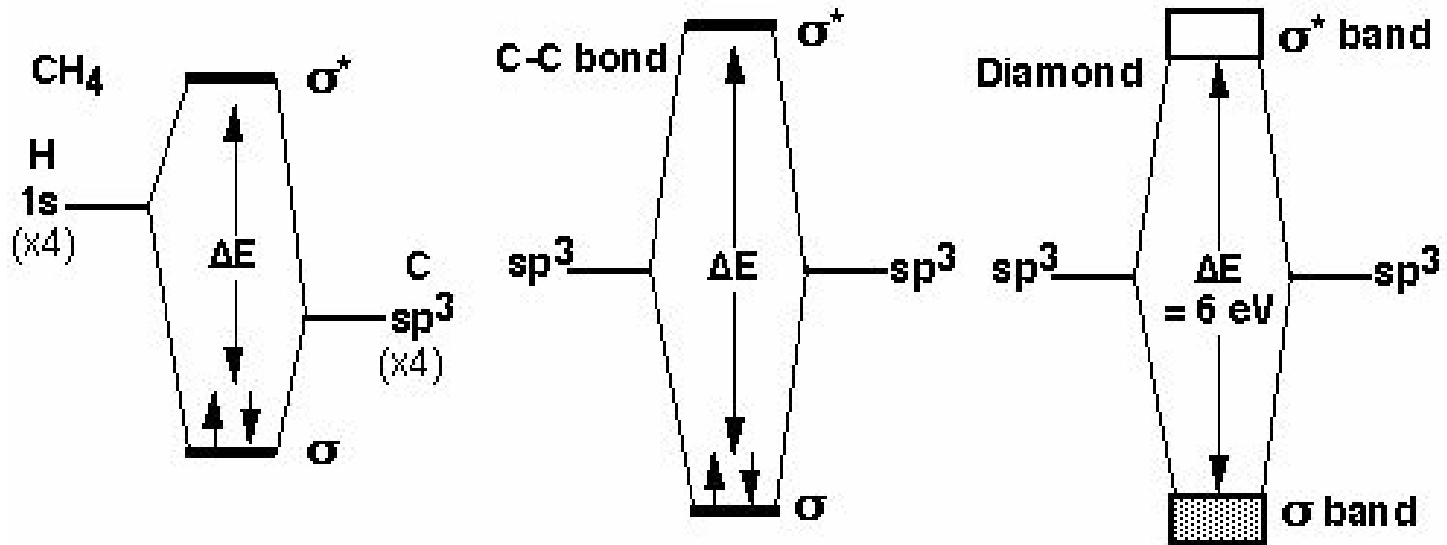
6s² inertní pár

Pásy v grafitu

Grafit je vodič



Pásy v diamantu



Fermiho hladina

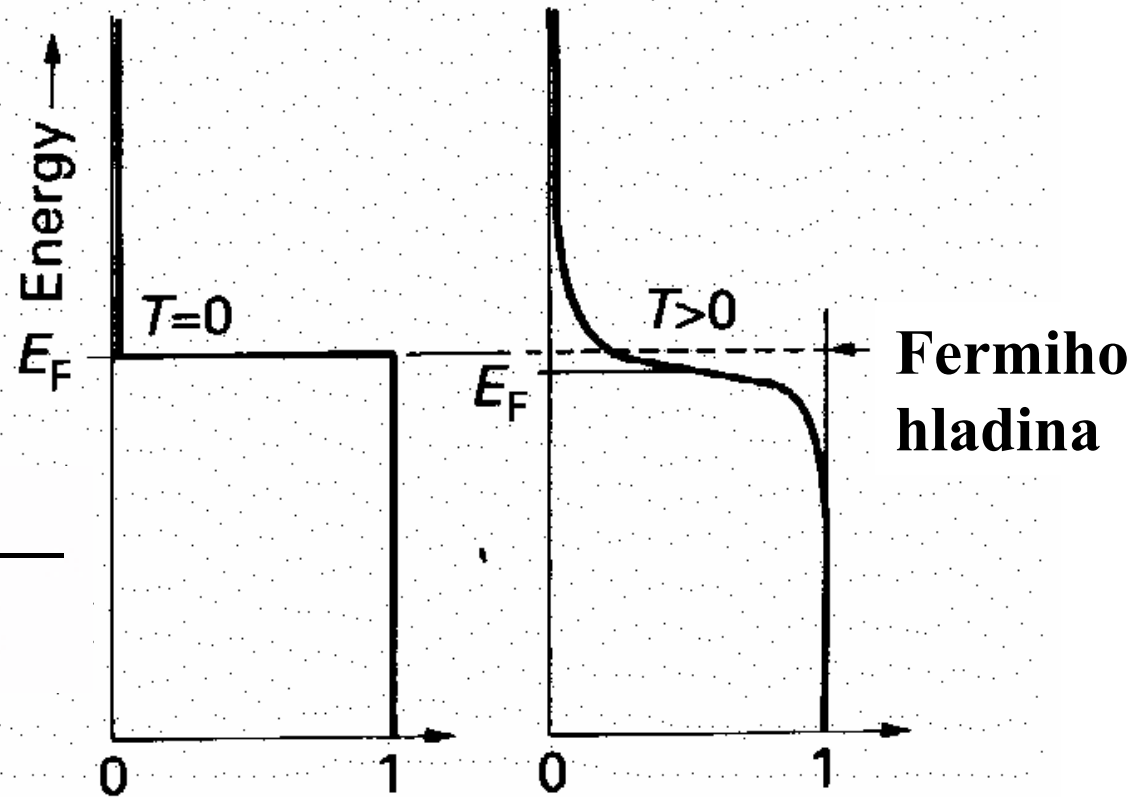
E_f hladina má pravděpodobnost obsazení $\frac{1}{2}$

hladiny

$E < E_f$ obsazené

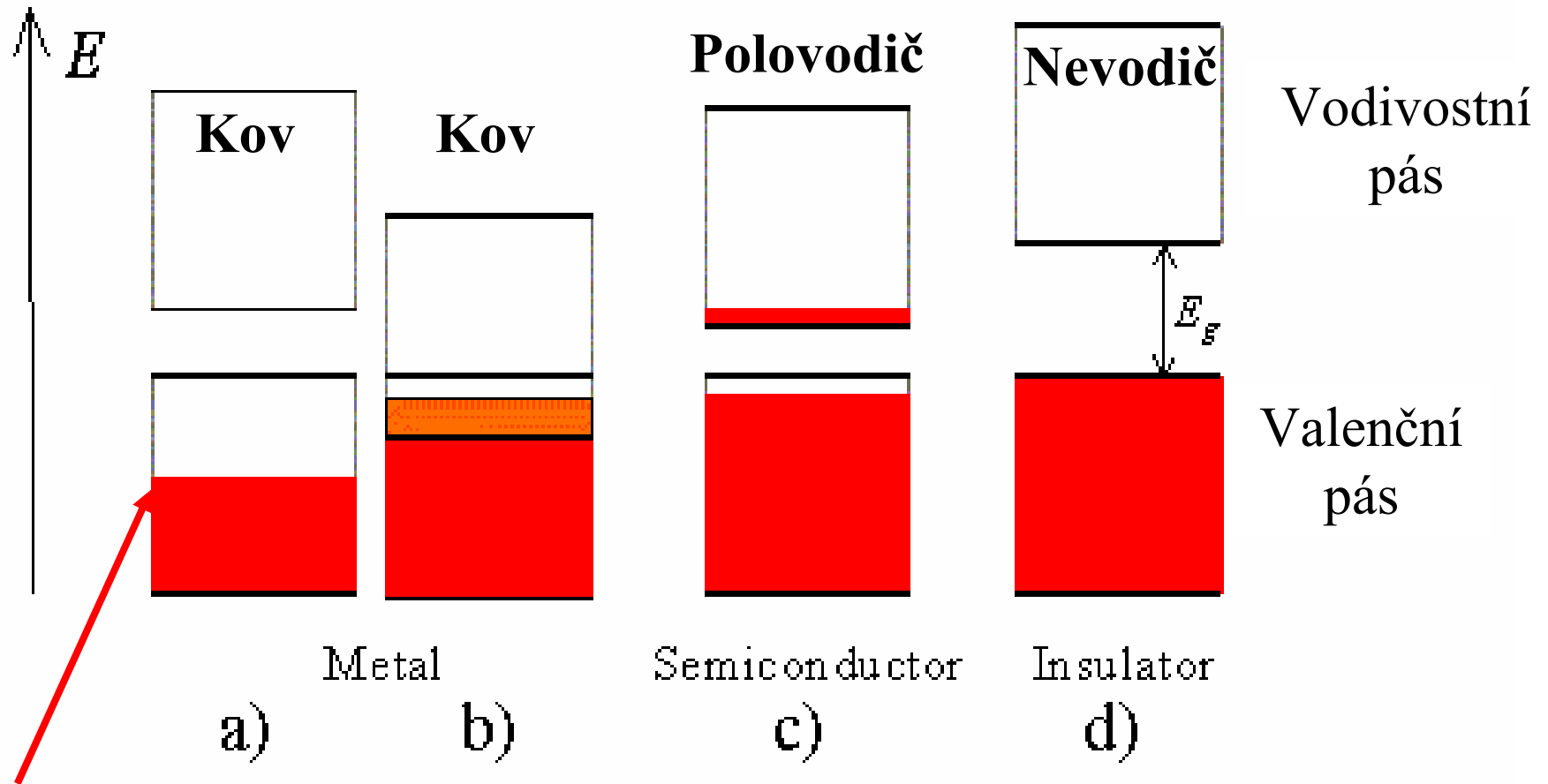
$E > E_f$ prázdné

$$P = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}$$



Obsazení hladin

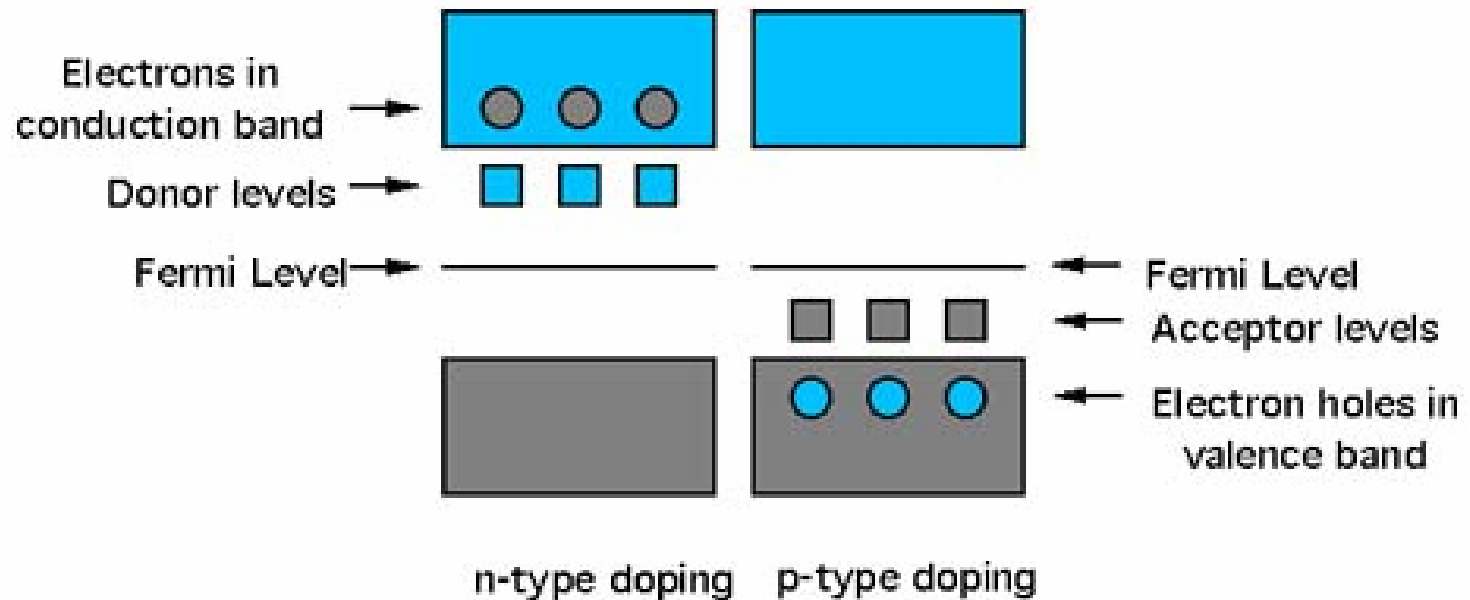
Kovy, vlastní polovodiče, nevodiče



Fermiho hladina

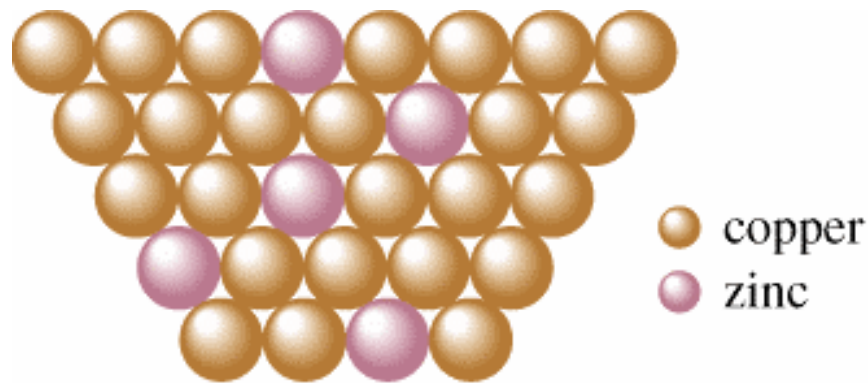
Dopované polovodiče

Semiconductors: n- and p-Type



Slitiny

Substituční

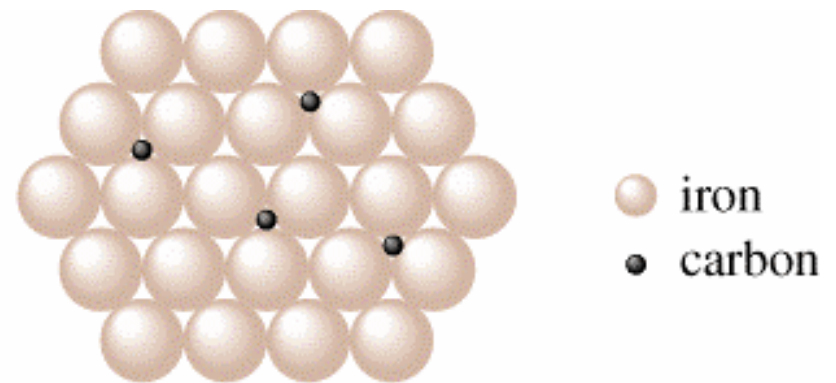


Brass

(a)

Tuhý roztok
Podobná velikost atomů

Intersticiární



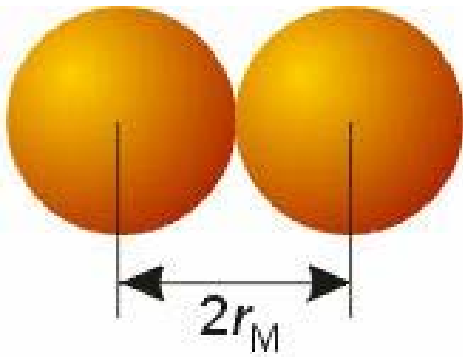
Steel

(b)

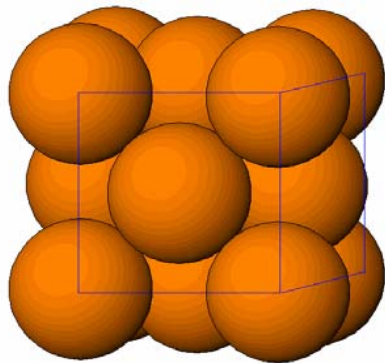
Zaplnění mezer malými atomy
(C, N, H)
Pokud stálý poměr kov/nekov
Intersticiární sloučenina (Fe_3C)

Velikost atomů a iontů

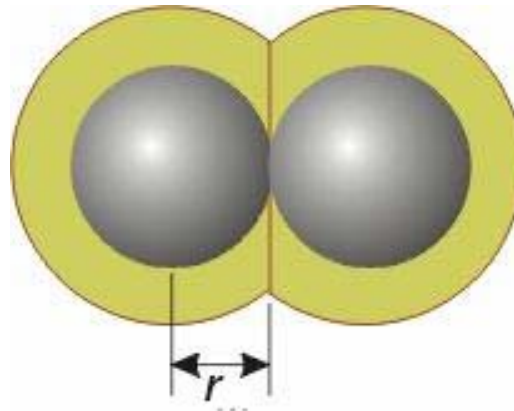
Kovová



1 Metallic radius

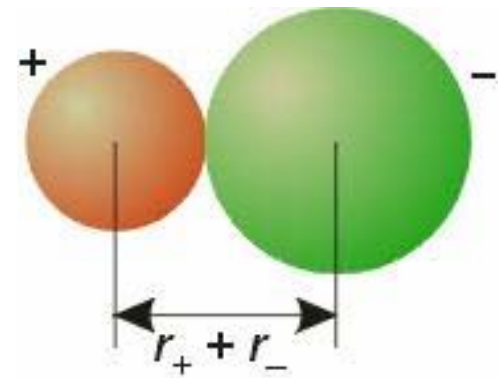


Kovalentní



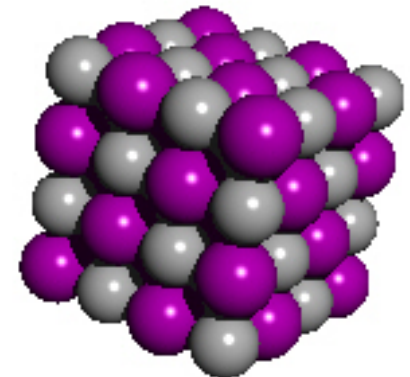
2 Covalent radius

Iontová



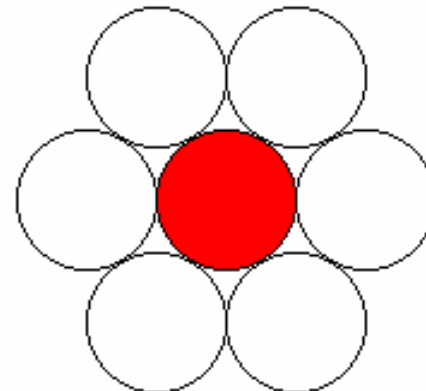
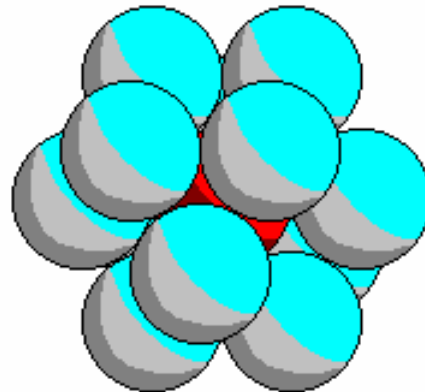
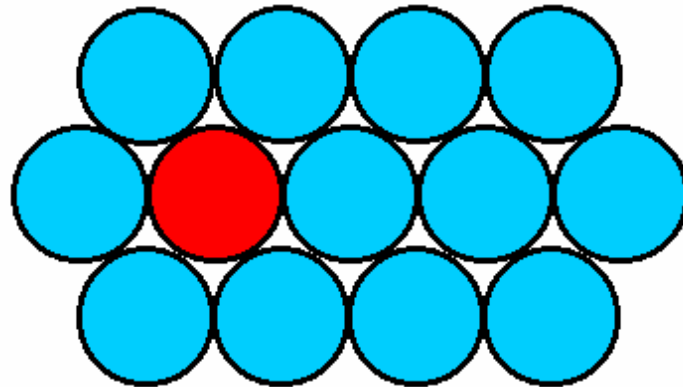
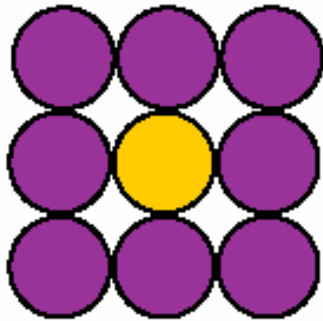
3 Ionic radius

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



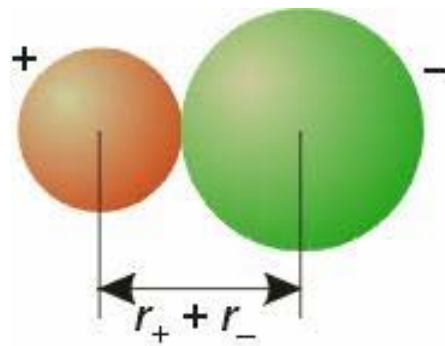
Koordinační číslo

Koordinační číslo = počet nejbližších susedů

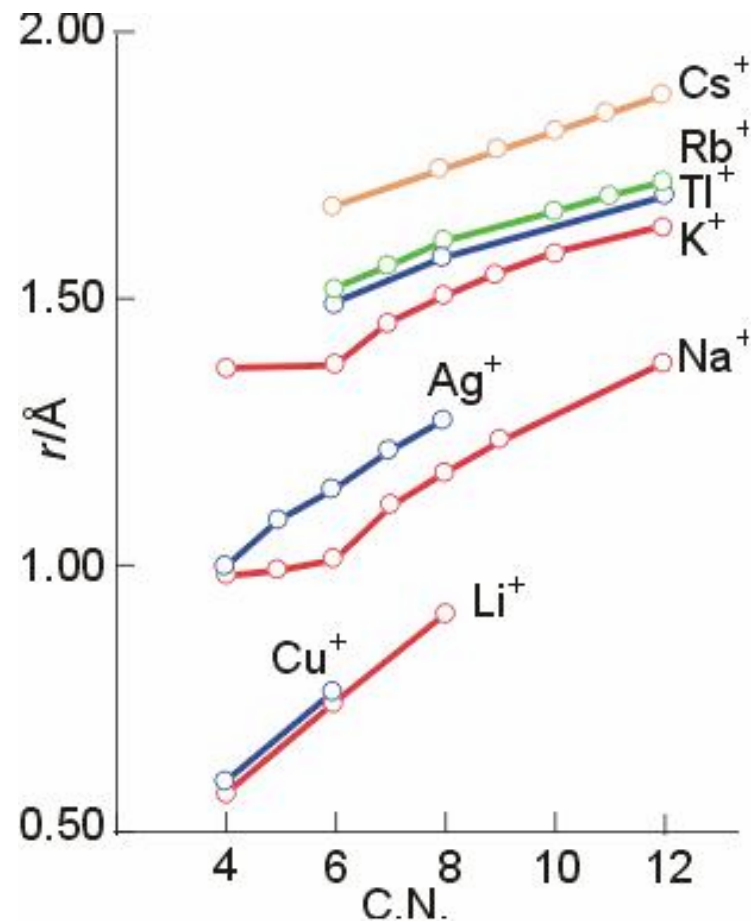


Iontový poloměr

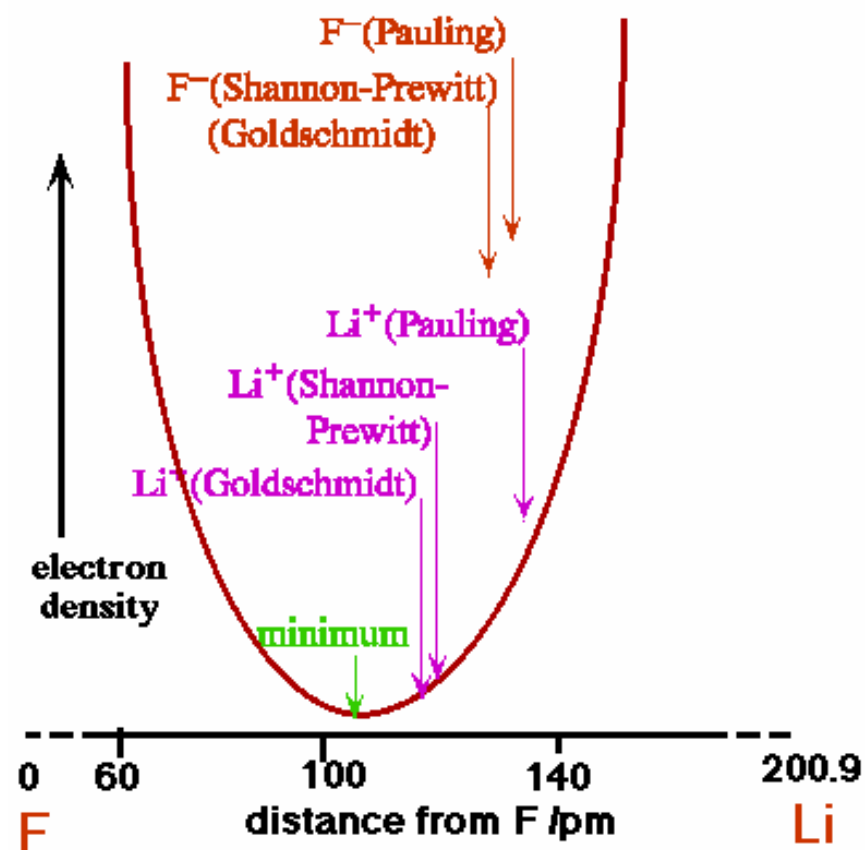
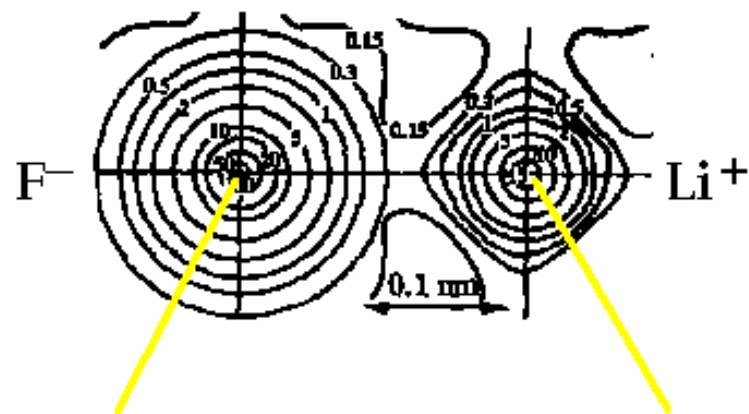
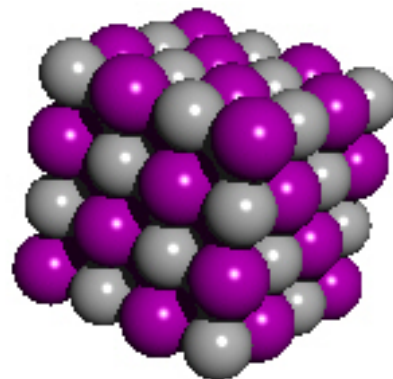
Iontový poloměr roste s rostoucím koordinačním číslem



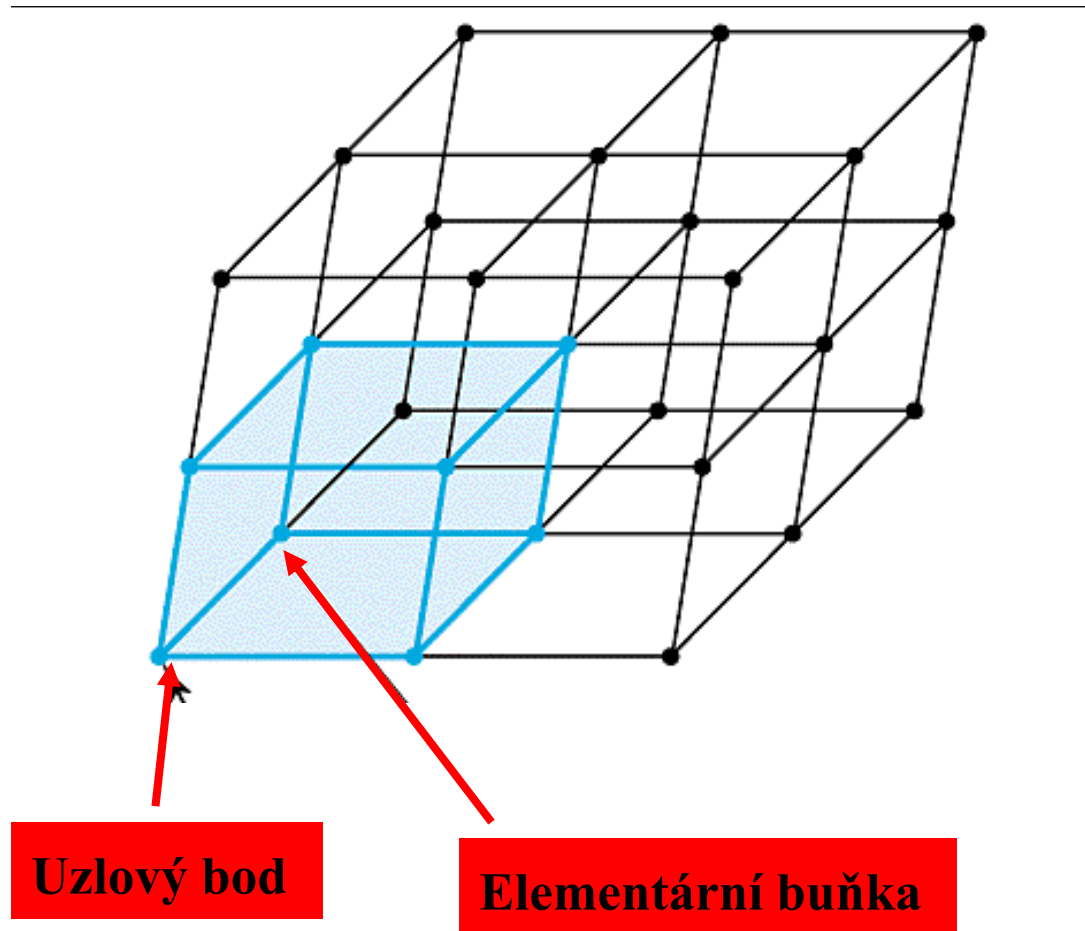
3 Ionic radius



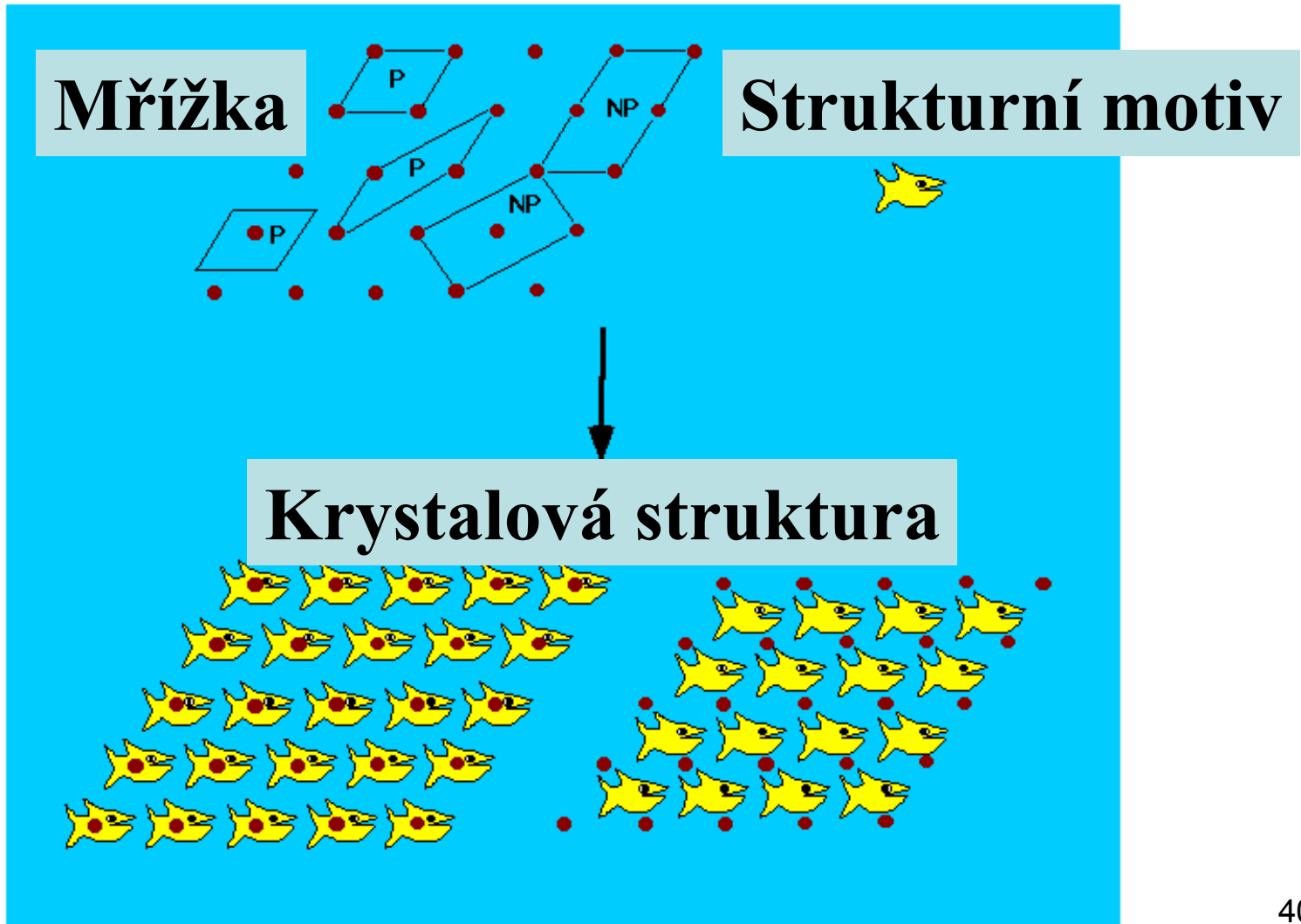
Koordinační číslo



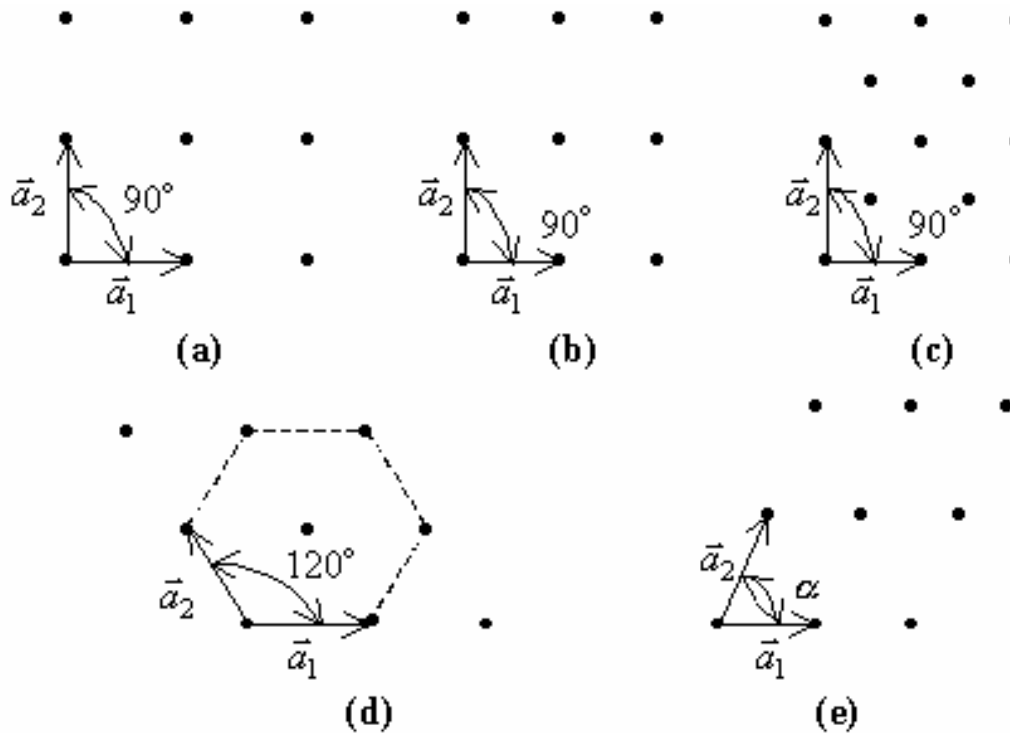
Mřížka a elementární buňka



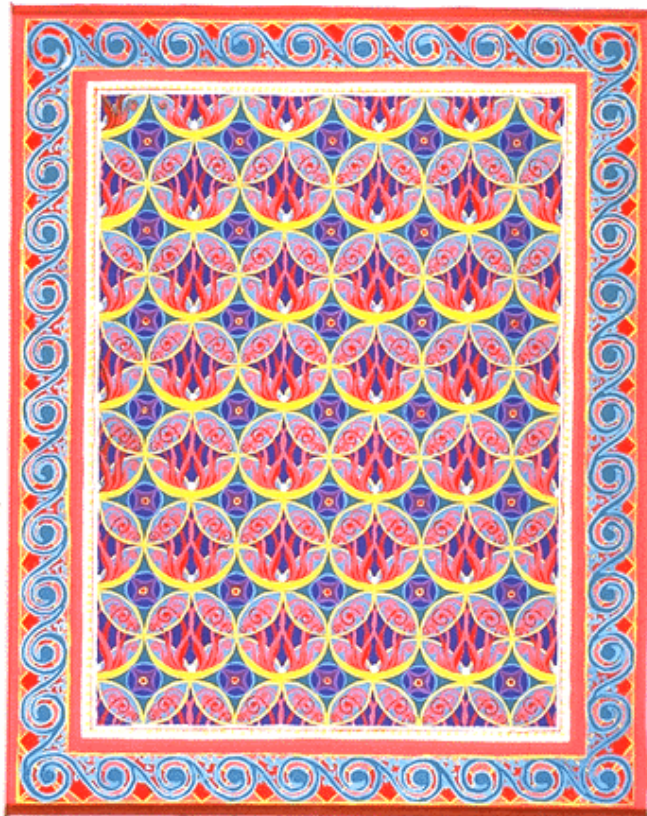
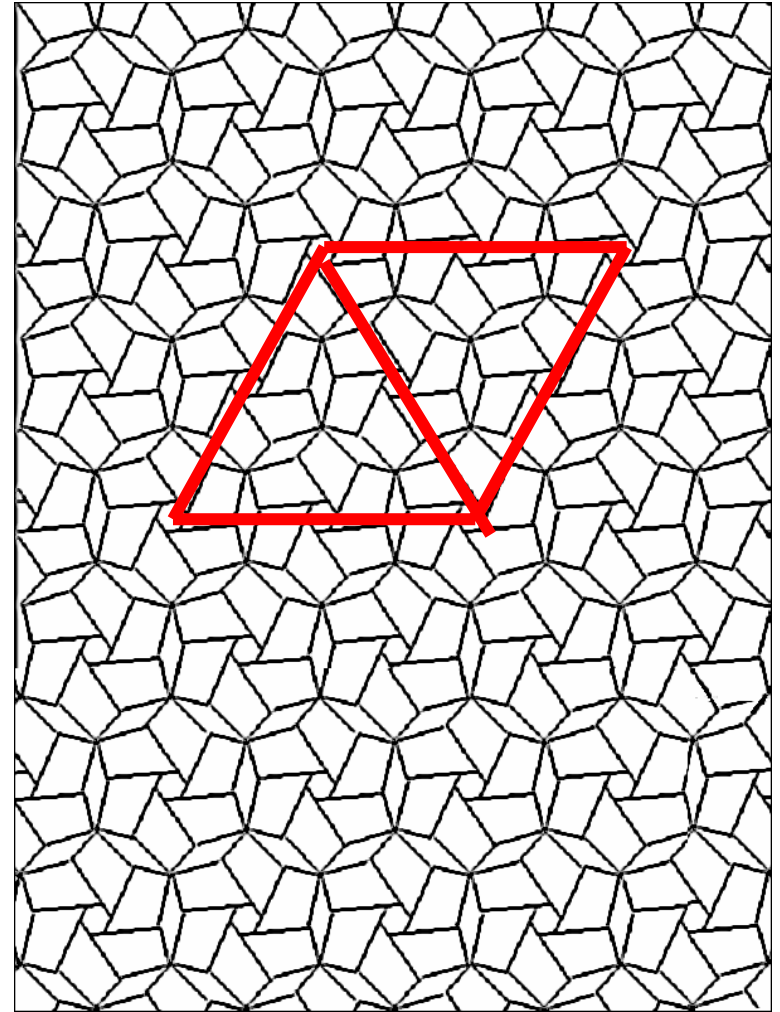
Mřížka a struktura



5 plošných mřížek



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	$a_1 \neq a_2, \alpha \neq 120^\circ, \alpha \neq 90^\circ$

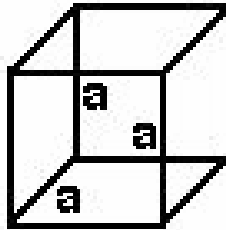


Sedm krystalových systémů

Cubic

$$a = b = c$$

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



Rhombohedral

$$a = b = c$$

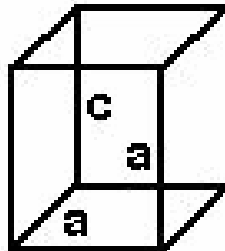
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Tetragonal

$$a = b \neq c$$

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

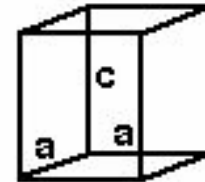


Hexagonal

$$a = b \neq c$$

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

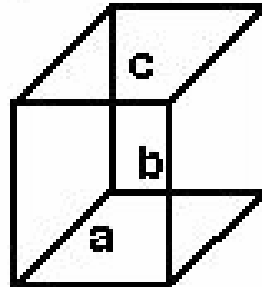
$$\gamma = 120^\circ$$



Orthorhombic

$$a \neq b \neq c$$

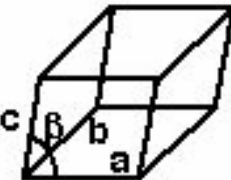
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

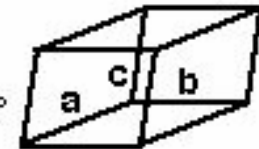
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$










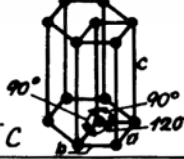





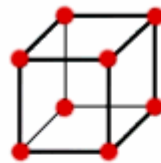
Triclinic

$$a \neq b \neq c$$

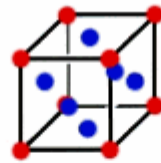
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



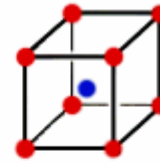
Krystalová soustava	Čtrnáct Bravaisových mříží s osami a úhly jednotkových buněk
trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  P (jednoduchá)
jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  P (jednoduchá)  C (basálně centrovaná)
kosočtverečná (ortorombická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ I (prostorově) F (plošně)  P (jednoduchá)  C (basálně cent.)  centrovaná)
trigonální (romboedrická)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, 90^\circ$  trigonální R
čtverečná (tetragonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  P (jednoduchá)  I (prostorově centrovaná)
šesterečná (hexagonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ šesterečná C a trigonální C 
krychlová (kubická)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ I (prostorově) F (plošně)  P (jednoduchá)  centrovaná) 



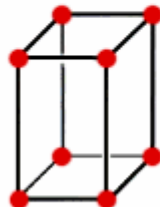
Simple cubic



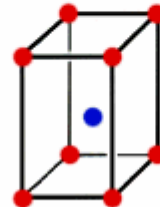
Face-centered cubic



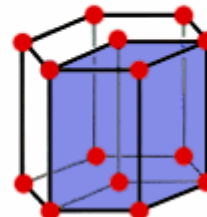
Body-centered cubic



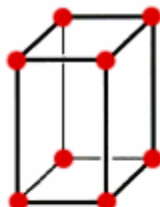
Simple tetragonal



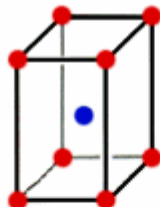
Body-centered tetragonal



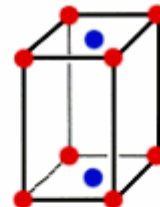
Hexagonal



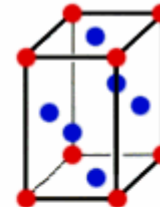
Simple orthorhombic



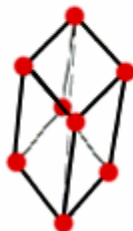
Body-centered orthorhombic



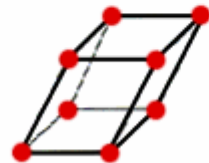
Base-centered orthorhombic



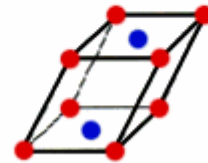
Face-centered orthorhombic



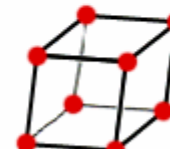
Rhombohedral



Simple Monoclinic



Base-centered monoclinic

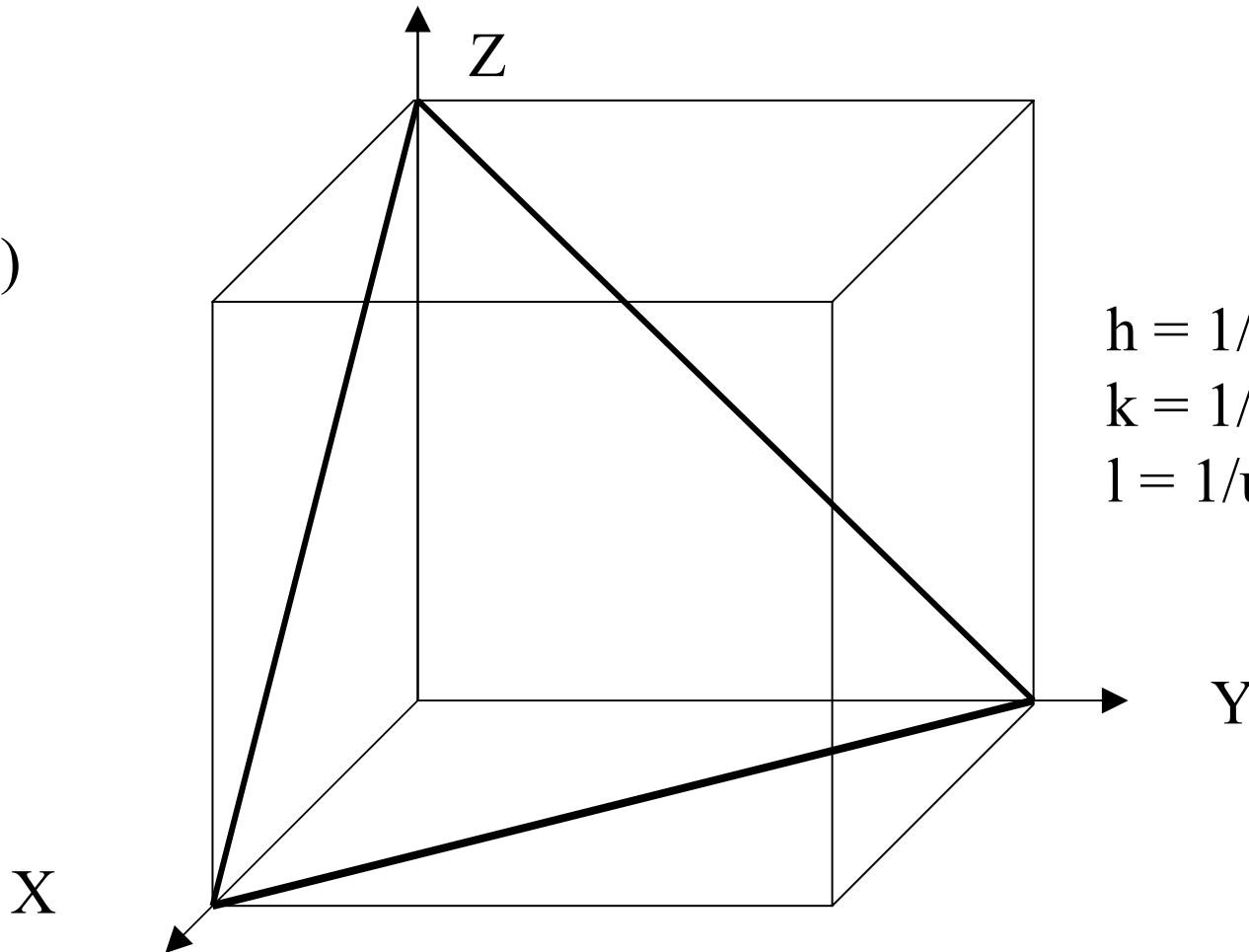


Triclinic

Millerovy indexy

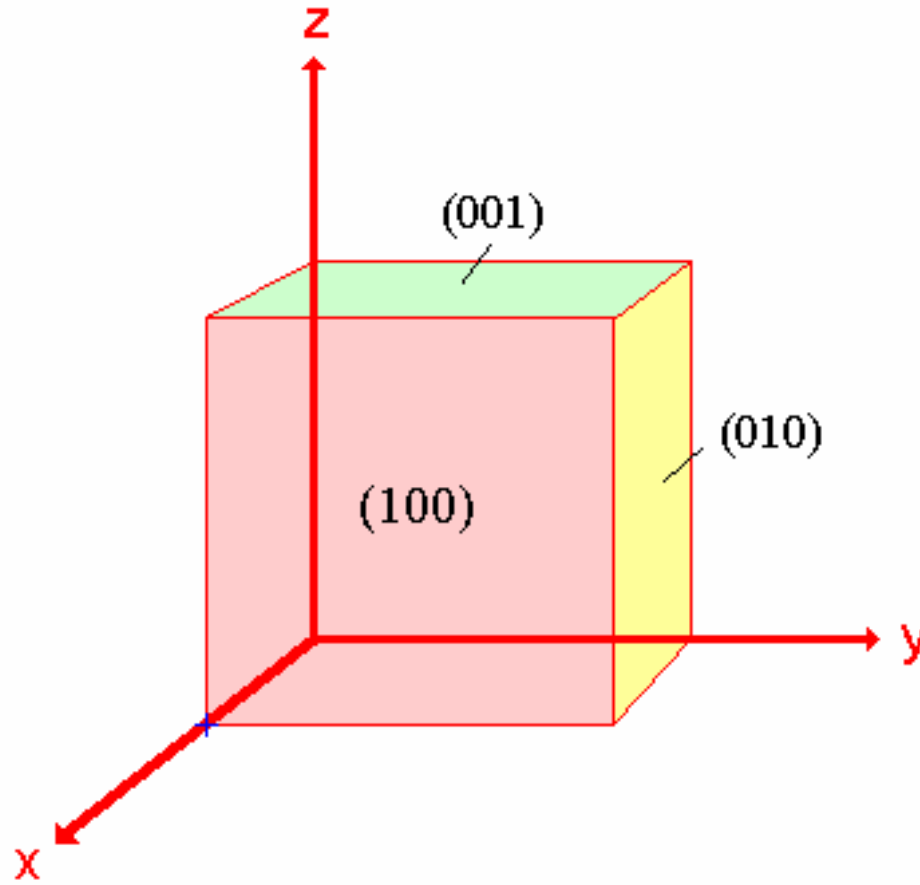
(h k l)

(1 1 1)

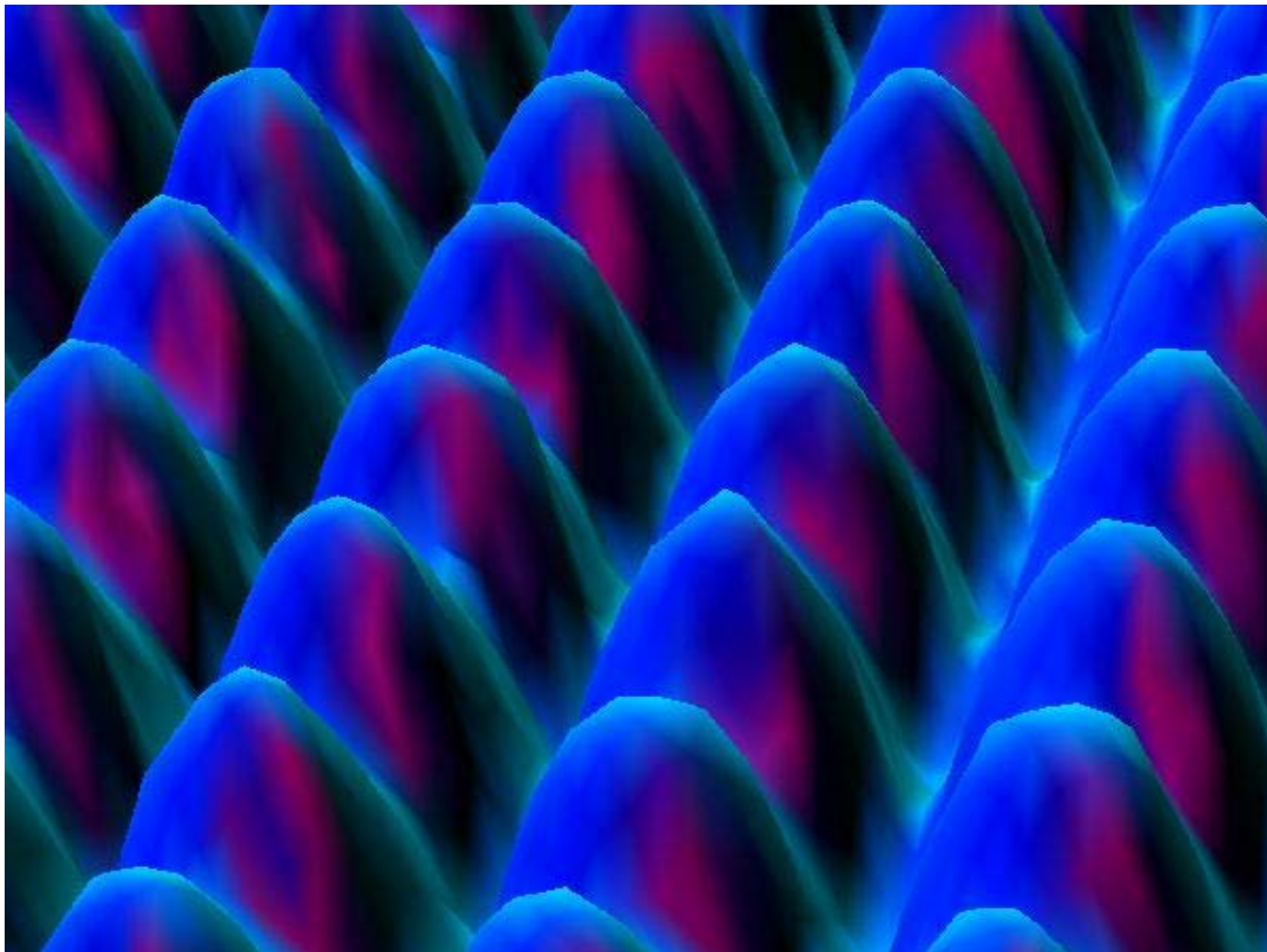


$h = 1/\text{úsek na } x$
 $k = 1/\text{úsek na } y$
 $l = 1/\text{úsek na } z$

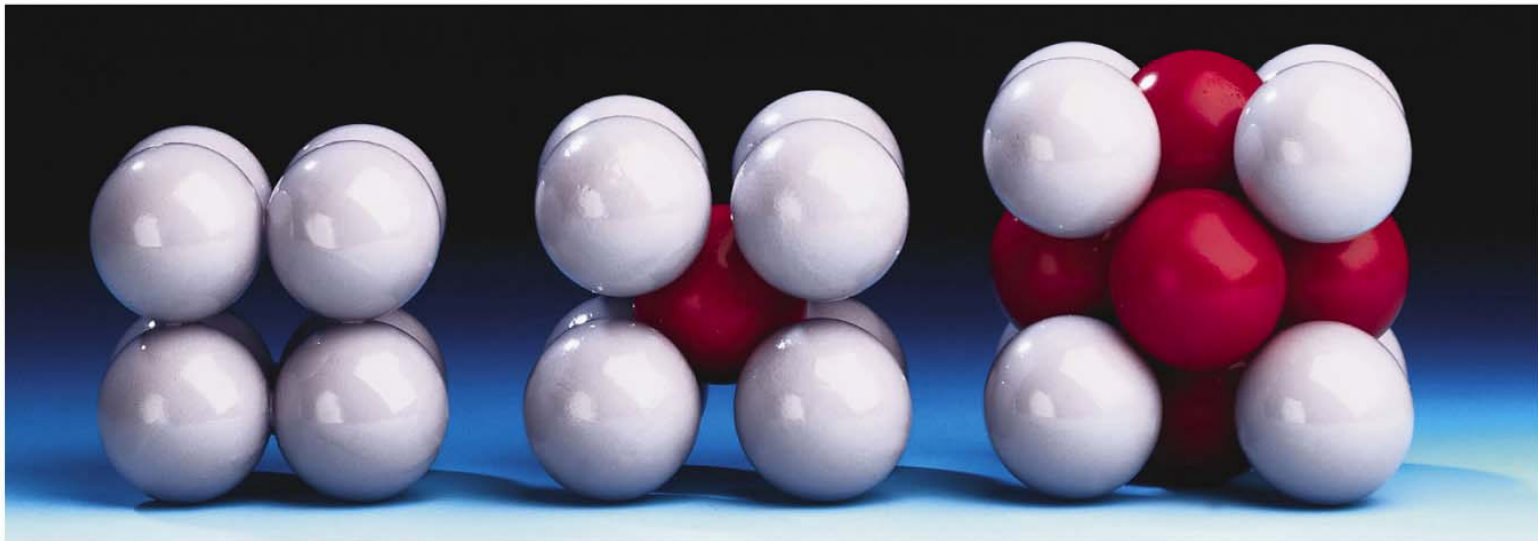
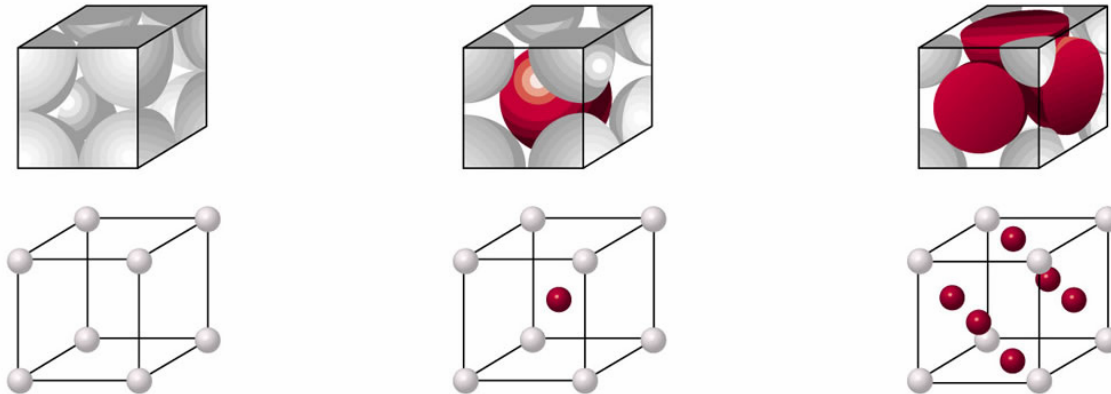
Millerovy indexy



STM obraz Fe v (110) rovině



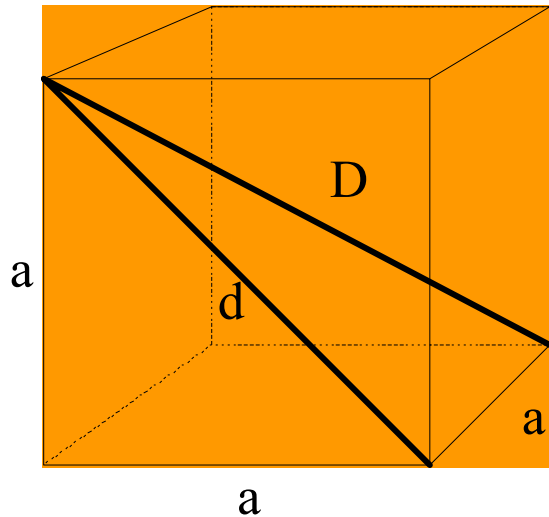
3 kubické buňky



Primitivní (P) Prostorově centrovaná (I) Plošně centrovaná (F)

Krychle

a = hrana



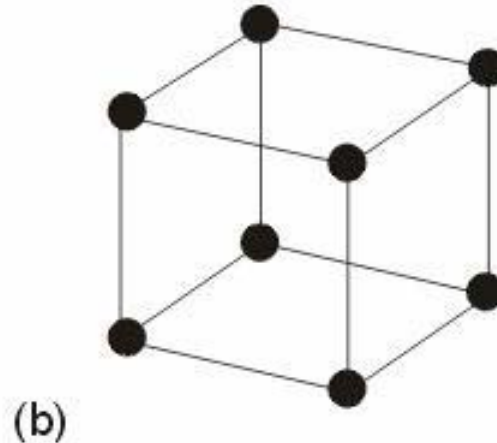
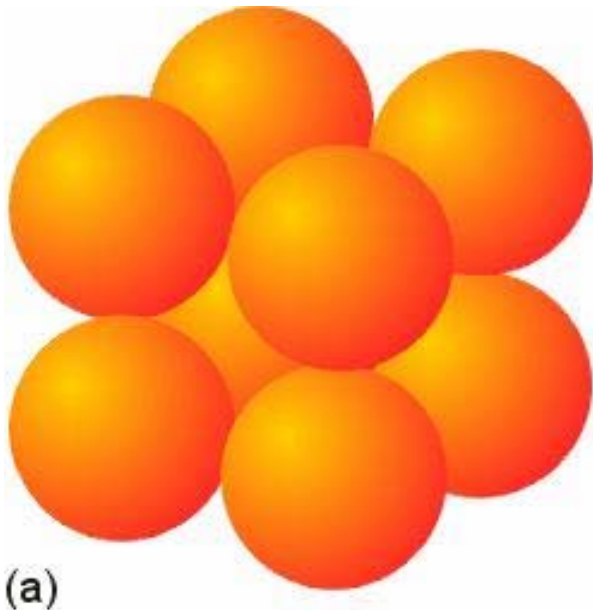
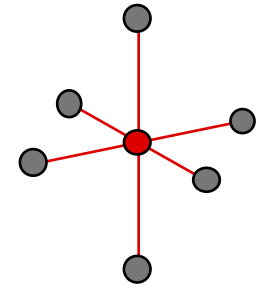
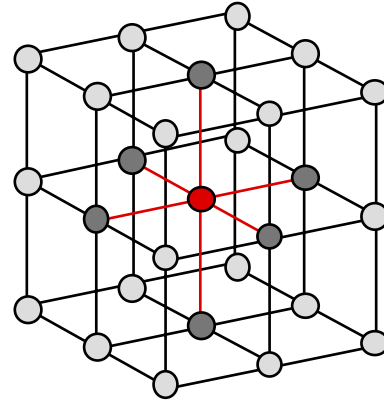
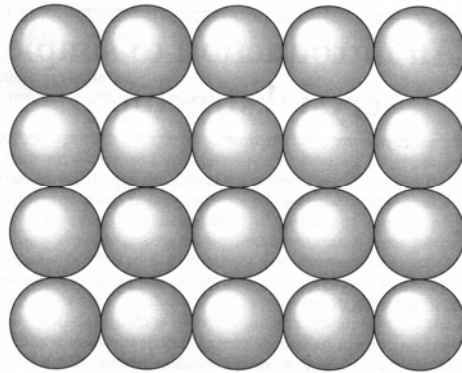
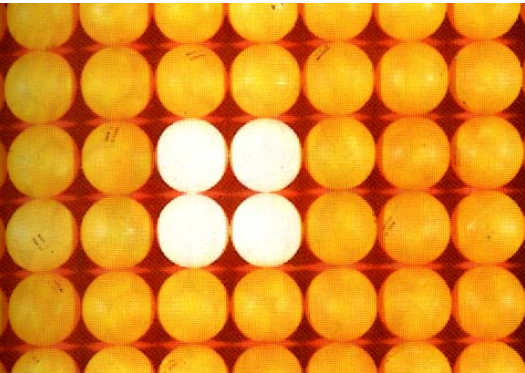
d = stěnová diagonála
($d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$)

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

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

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

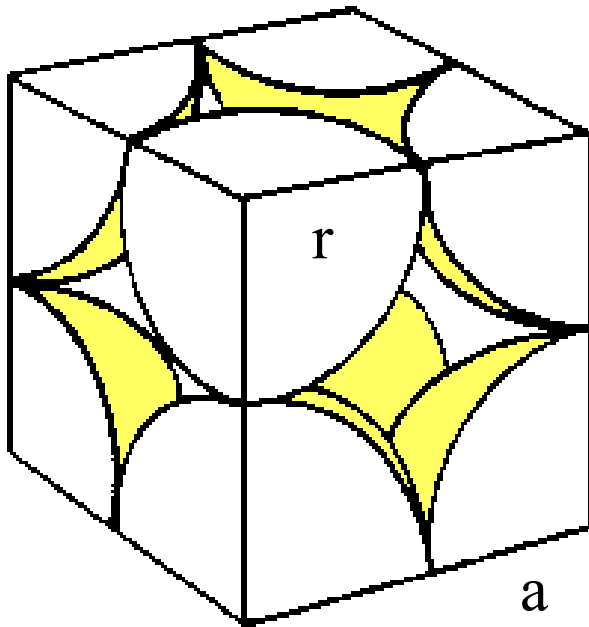
Primitivní kubická buňka, Po - Litviněnko



Zaplnění prostoru
52%

Koord. číslo 6

Primitivní kubická buňka



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

atomy se dotýkají podél hrany (a)

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

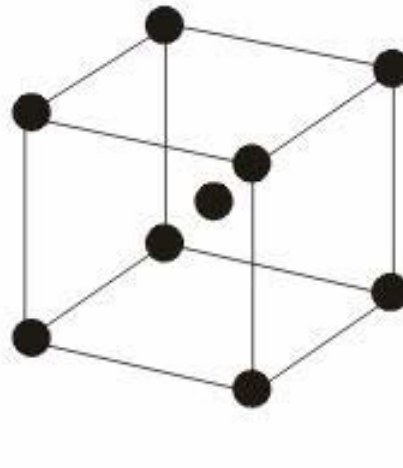
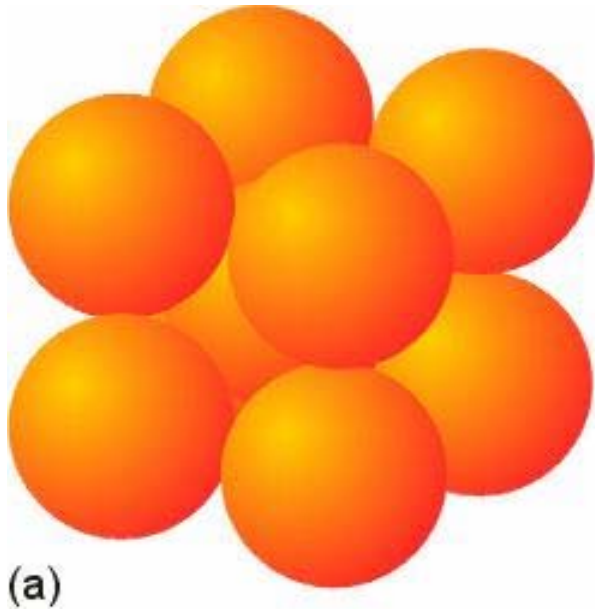
$$\text{Objem buňky } V = a^3 = 8r^3$$

Objem atomu uvnitř buňky

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

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

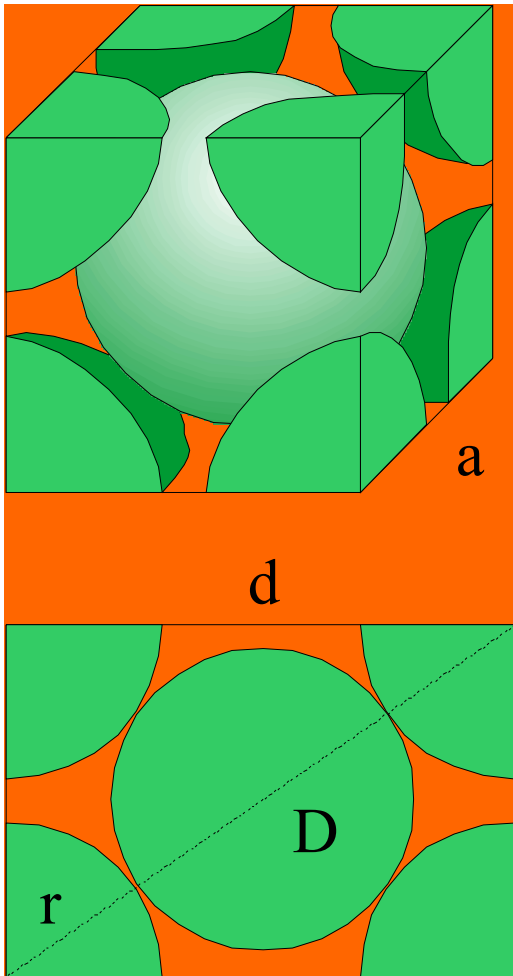
Tělesně centrovaná buňka, W



Zaplnění prostoru 68%

Koord. číslo 8

Tělesně centrovaná buňka, W



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

$$+ \text{střed} = 1 \text{ atom}$$

$$\mathbf{2 \text{ atomy/buňku}}$$

atomy se dotýkají podél tělesové diagonály (D)

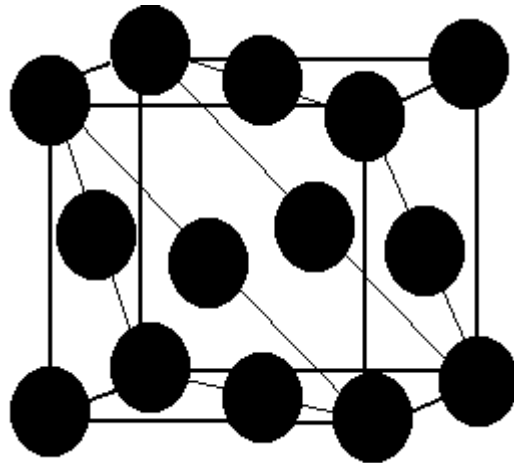
$$\mathbf{D = 4r = \sqrt{3} \cdot a}$$

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

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



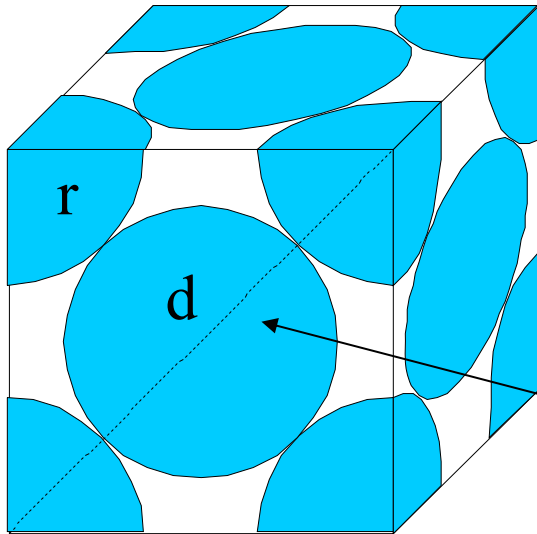
Plošně centrovaná buňka, Cu (= nejtěsnější kubické uspořádání)



Zaplnění prostoru 74%

Koord. číslo 12

Plošně centrovaná buňka



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

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

4 atomy/buňku

atomy se dotýkají podél stěnové diagonály(d)

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

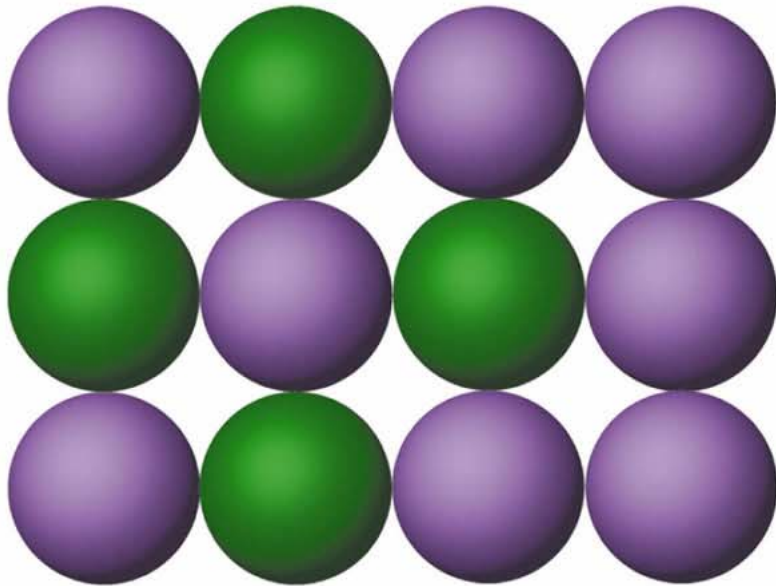
$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad \text{or} \quad r = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$$

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

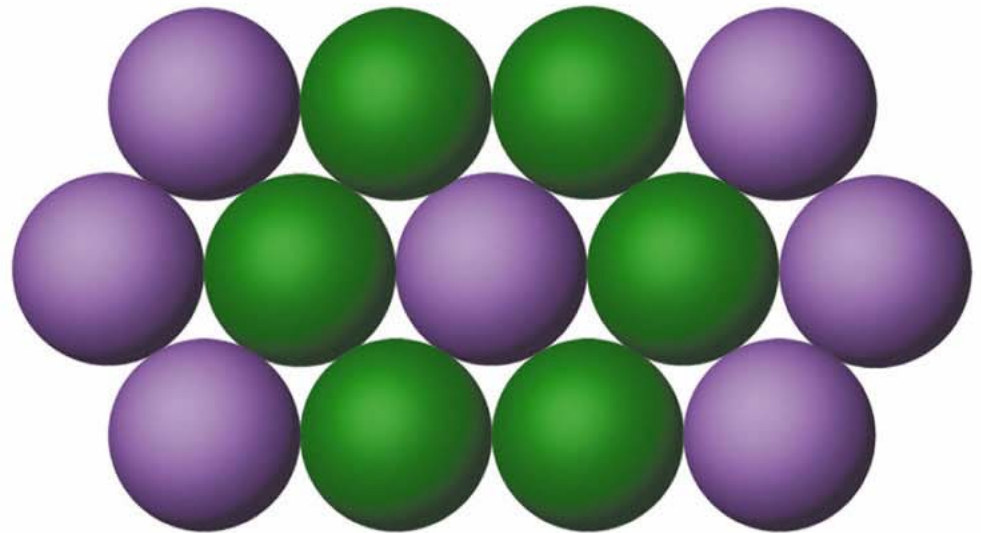
Zaplnění prostoru

	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%

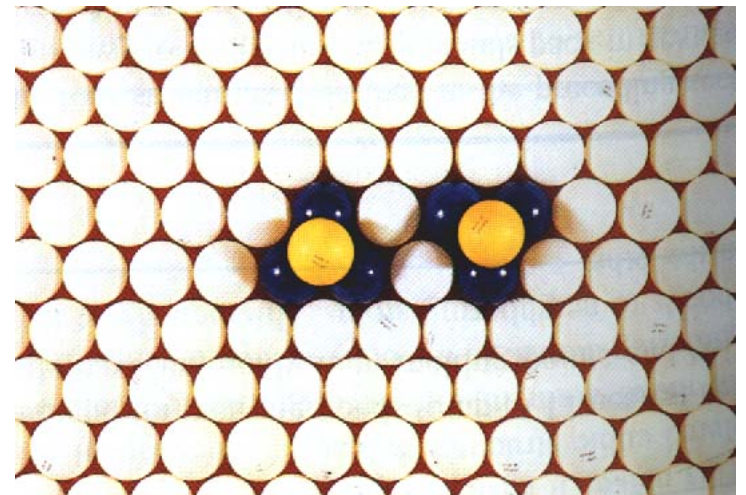
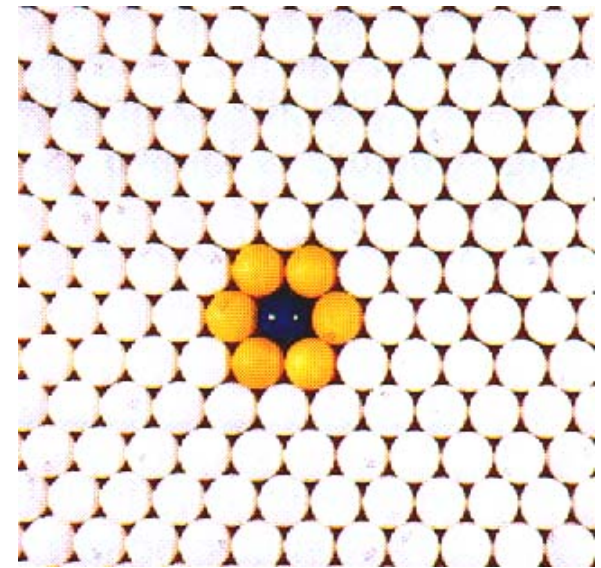
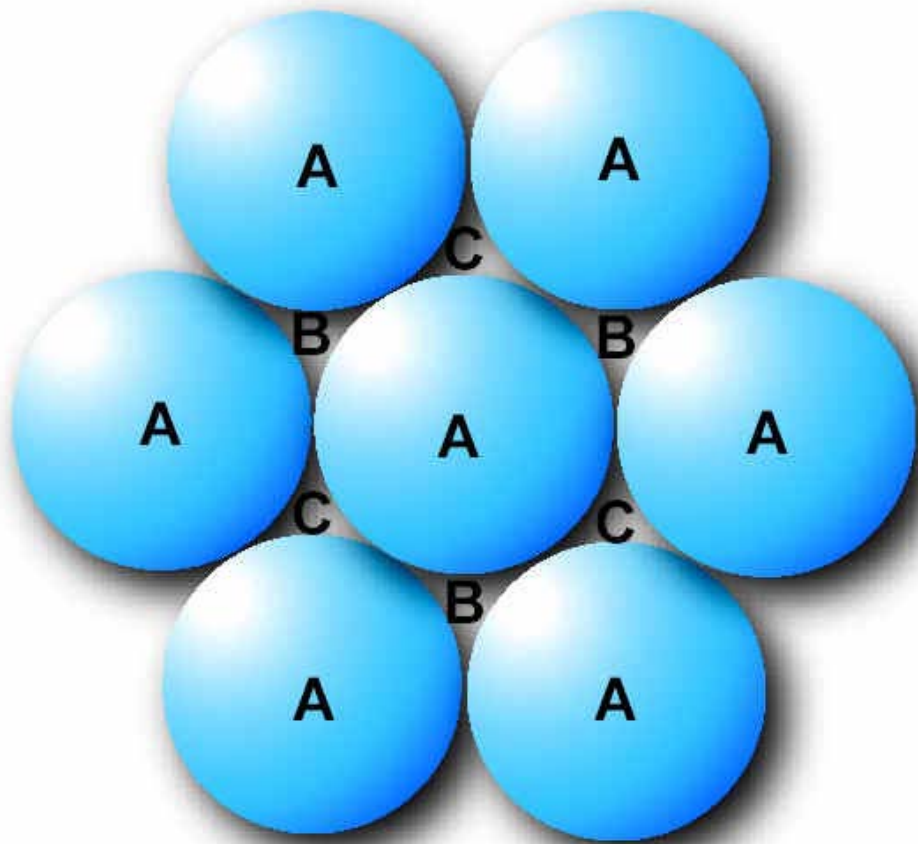
Nejtěsnější uspořádání na ploše



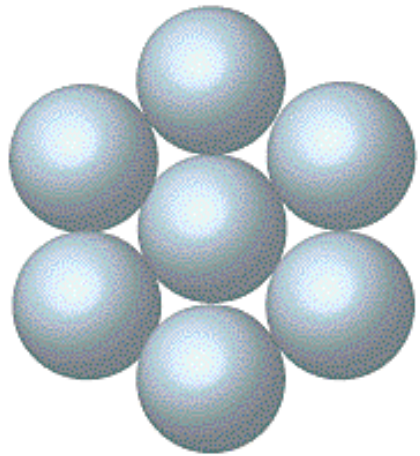
(a) An "open" packing



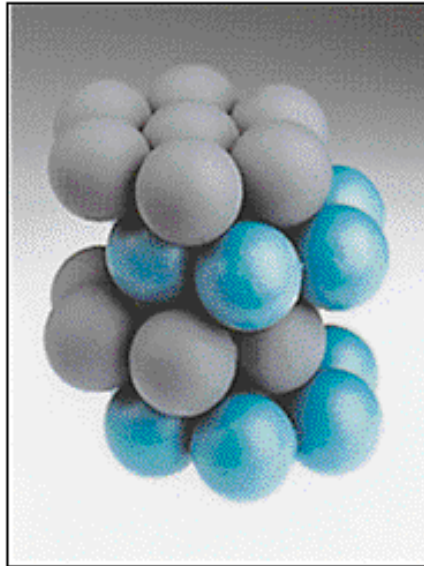
(b) Close packing



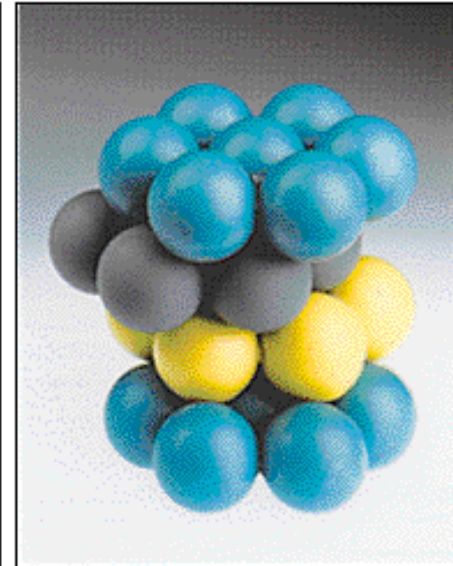
Nejtěsnější uspořádání v prostoru



Close-packed layer of spheres



(b)



(c)

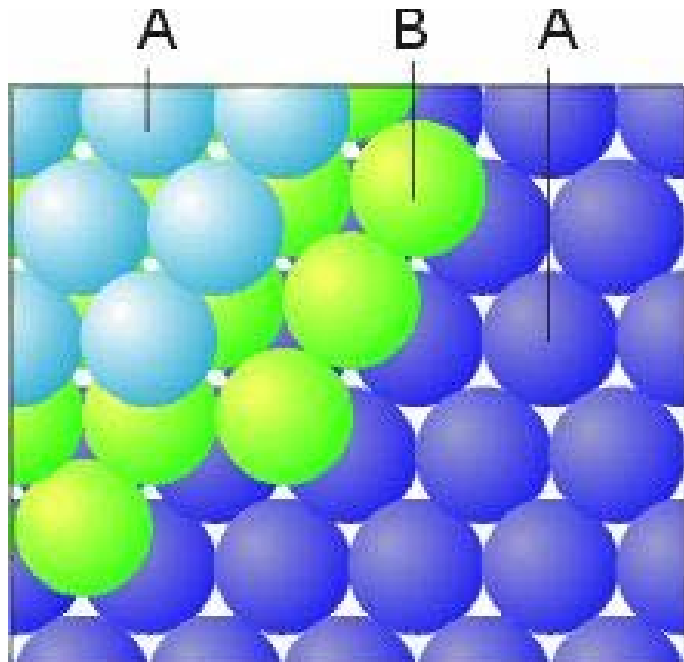


(a)

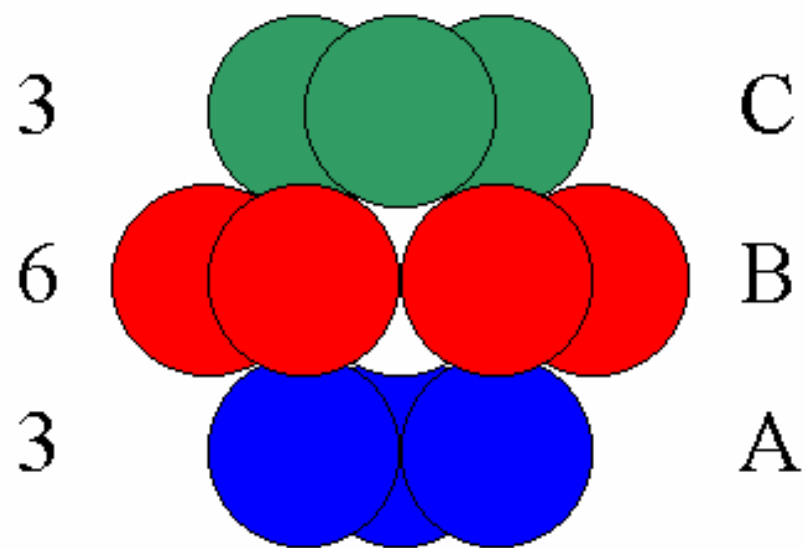
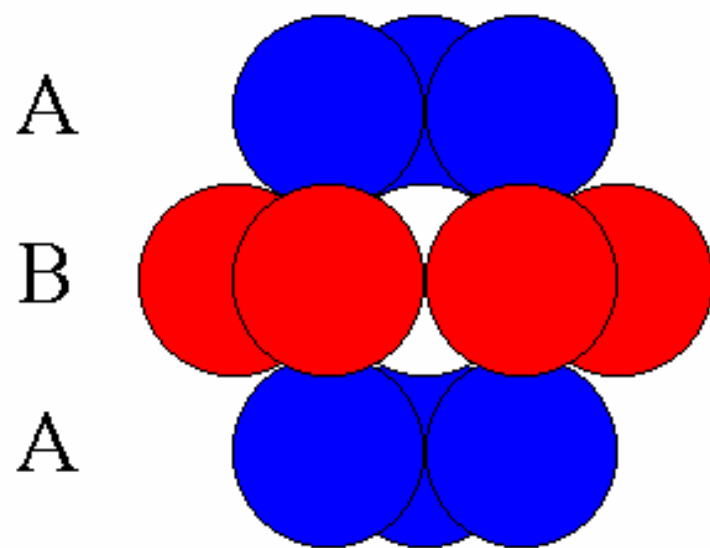
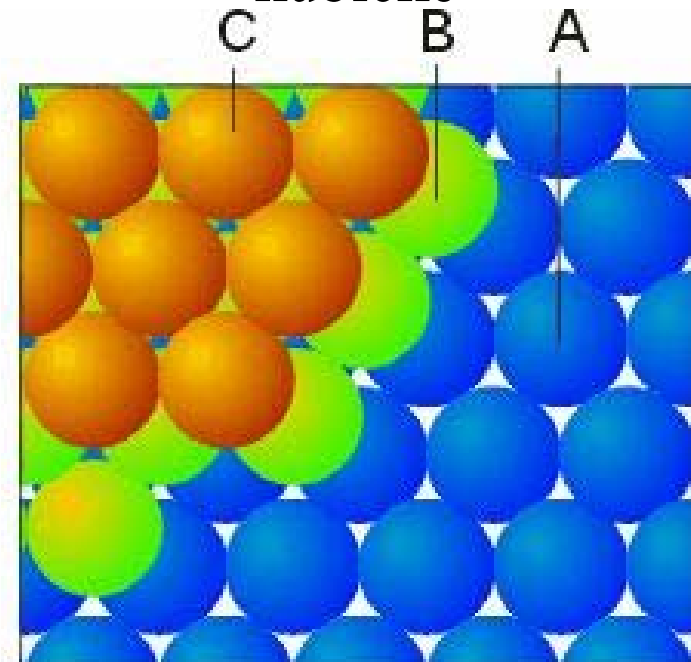
hexagonální

kubické

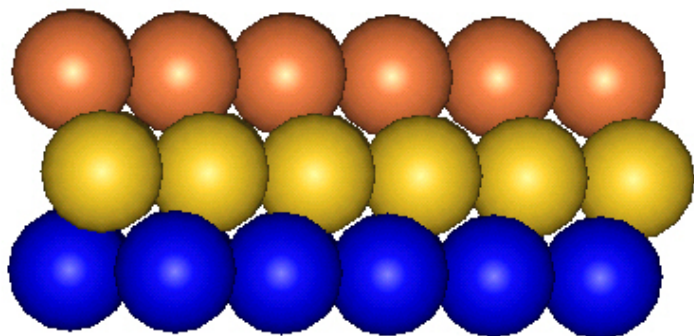
hexagonální



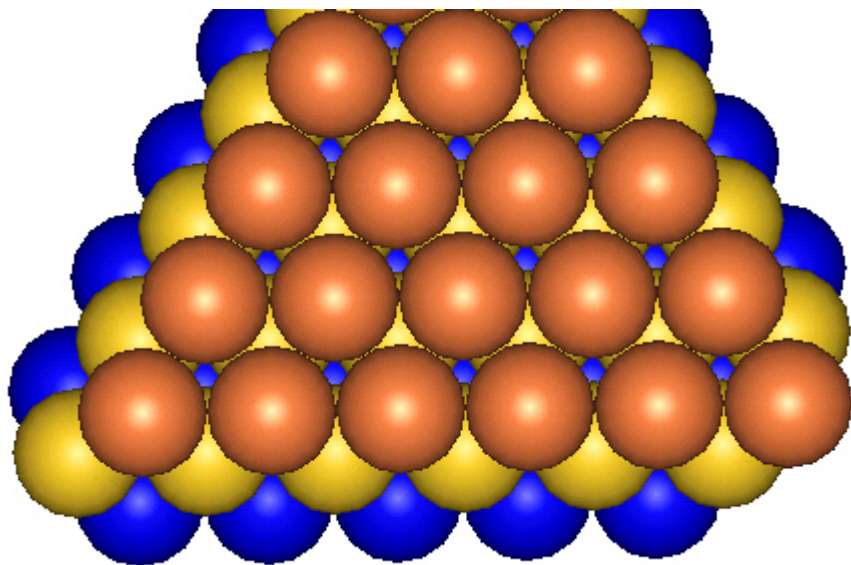
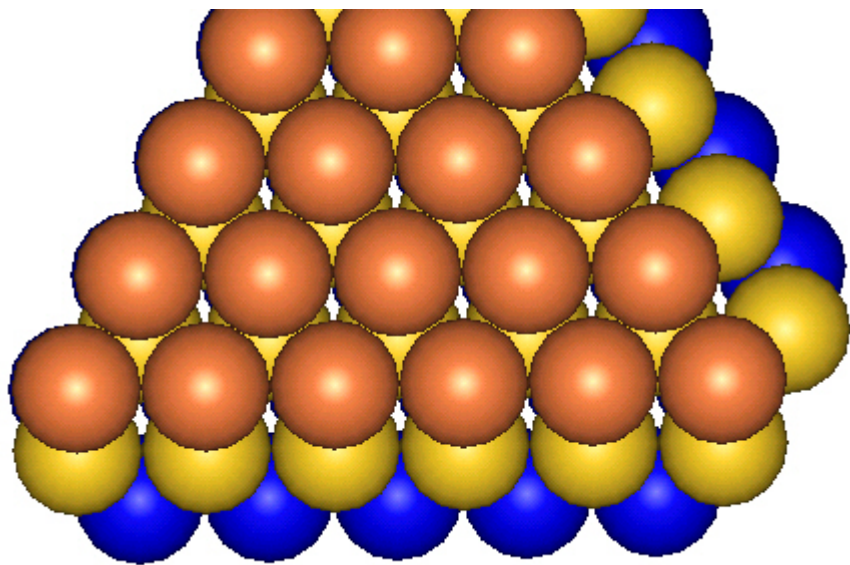
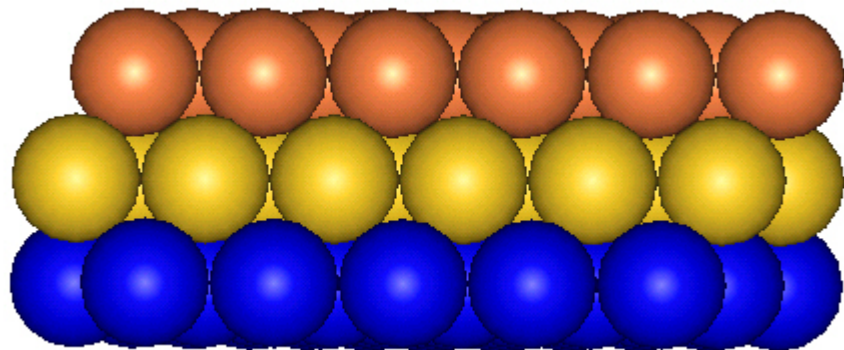
kubické



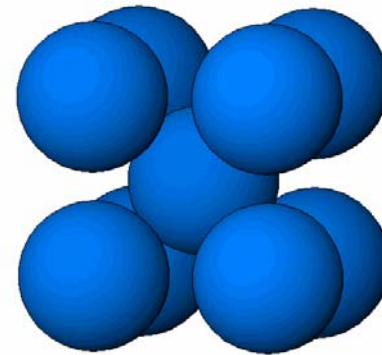
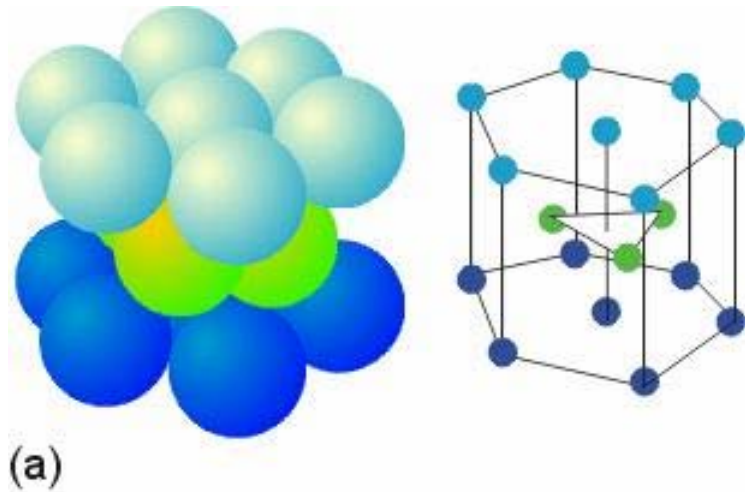
hexagonální



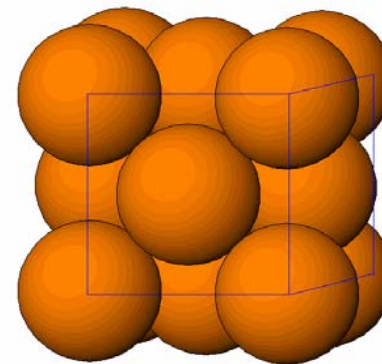
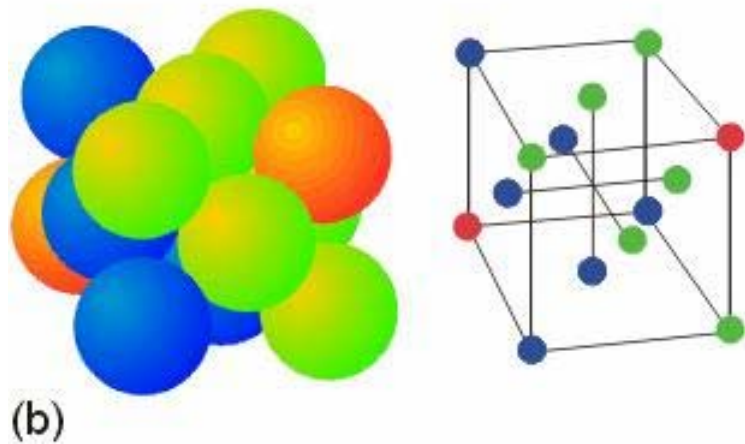
kubické



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



hexagonální

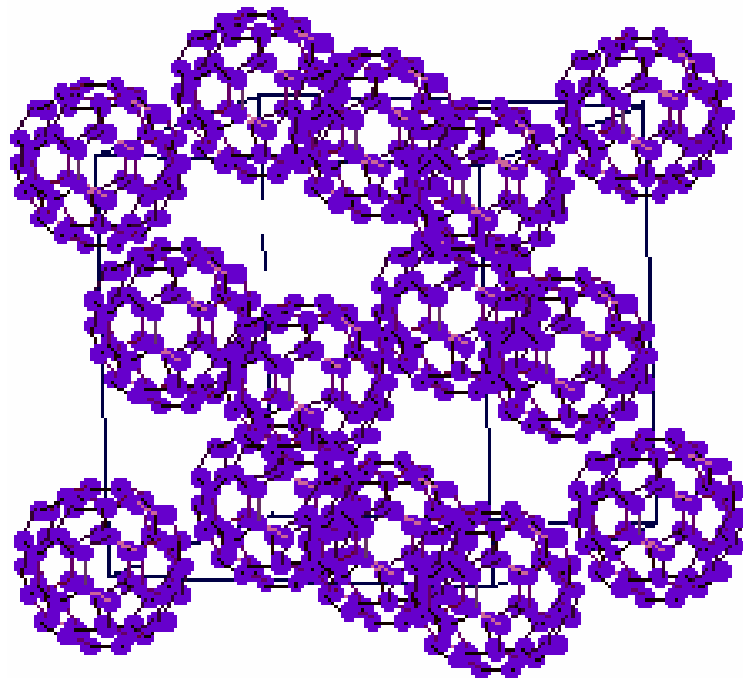


kubické

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

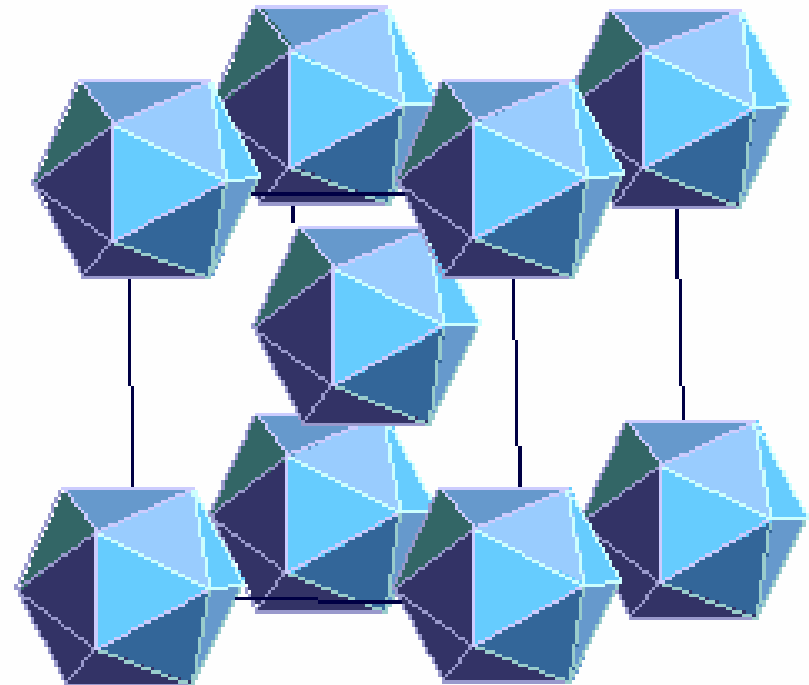
Struktury z velkých částic

BUCKMINSTERFULLERENE

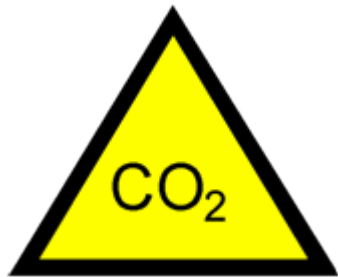


FCC

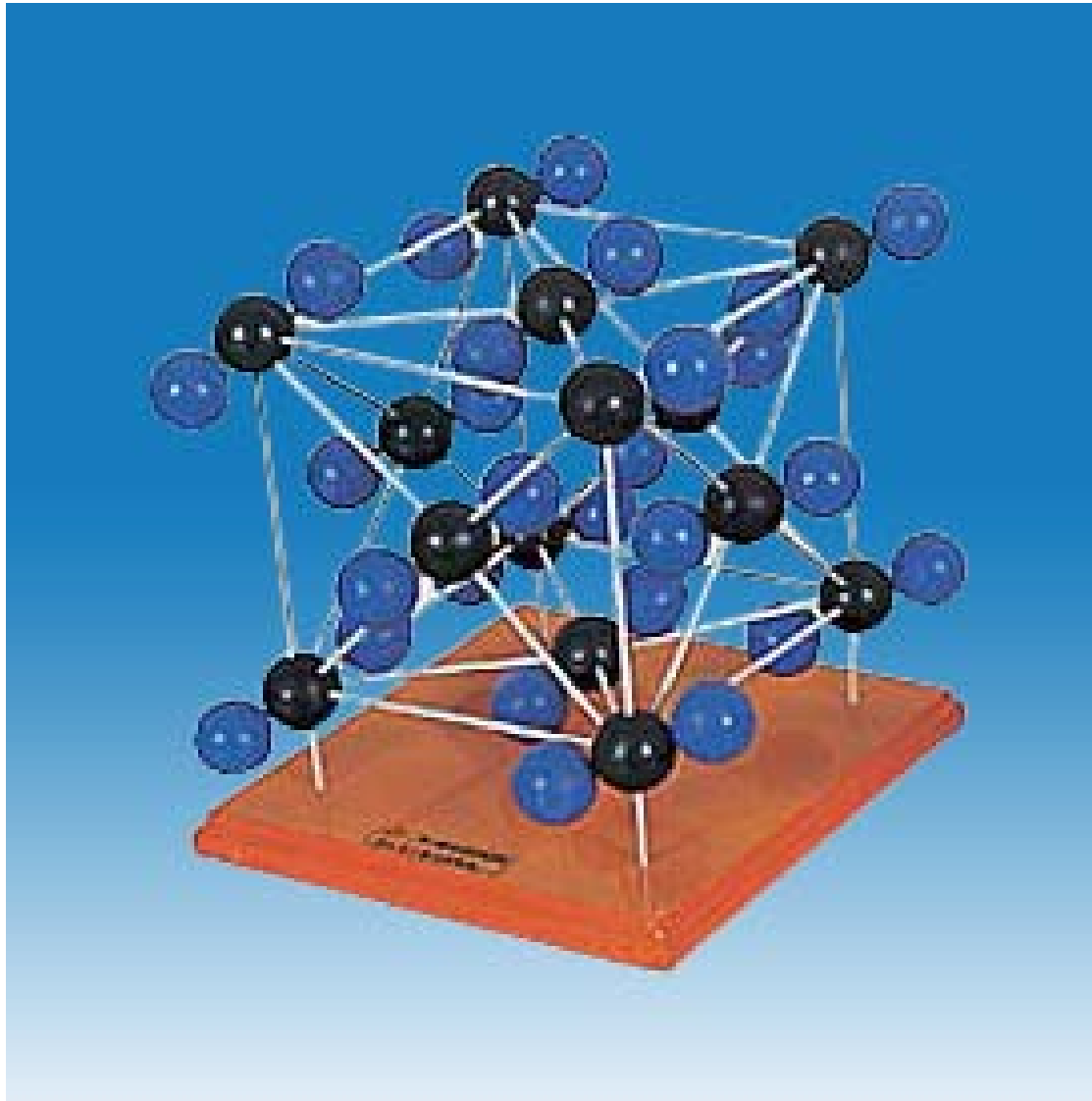
FOOT & MOUTH VIRUS



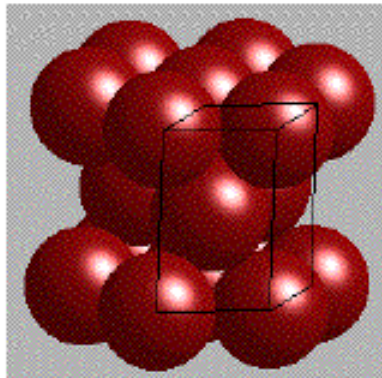
BCC



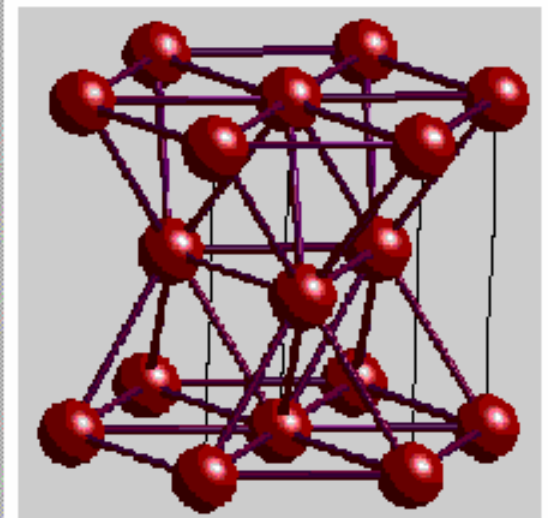
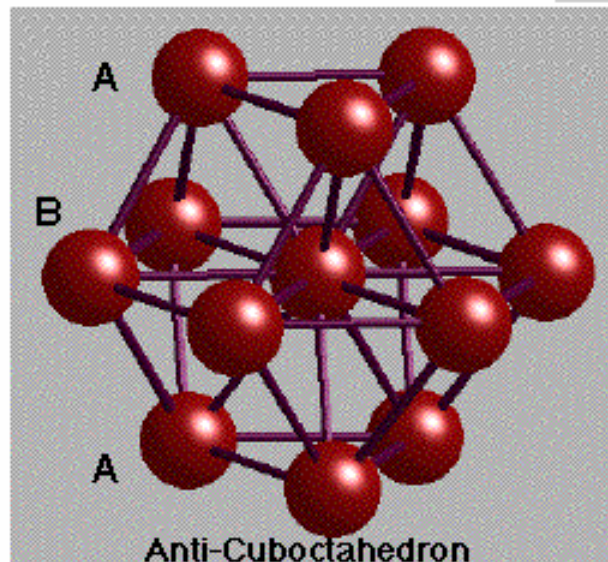
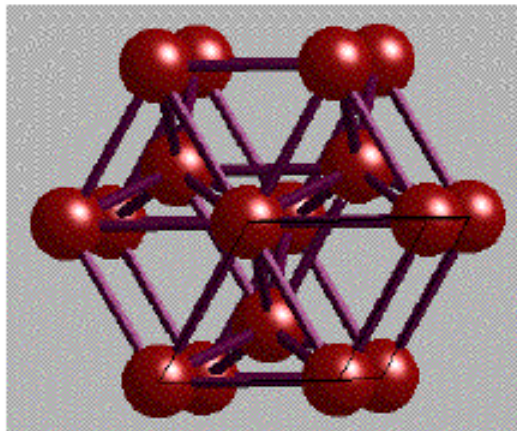
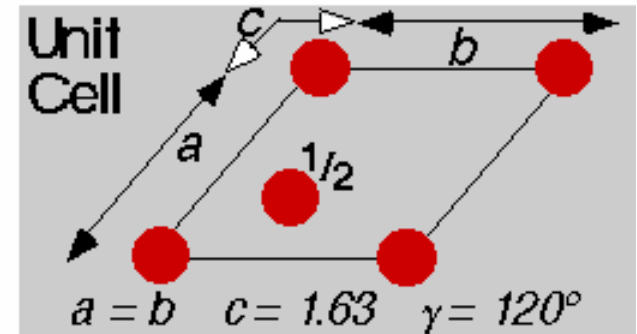
Struktura suchého ledu



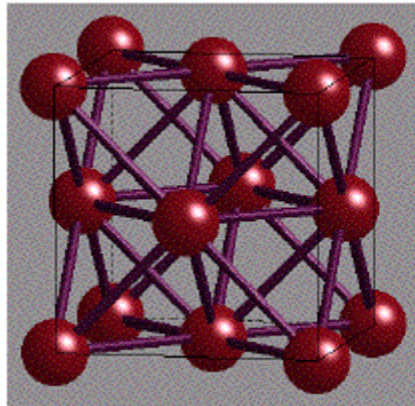
Nejtěsnější hexagonální uspořádání



HEXAGONAL CLOSE-PACKING

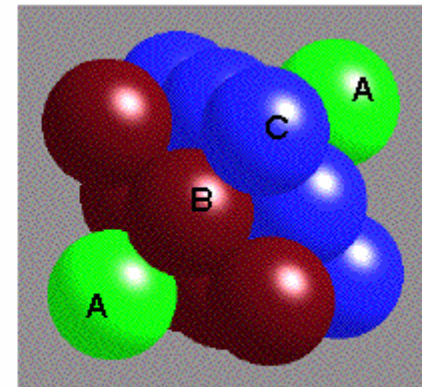
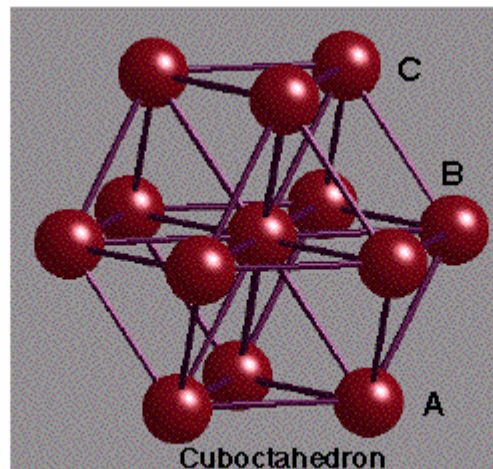
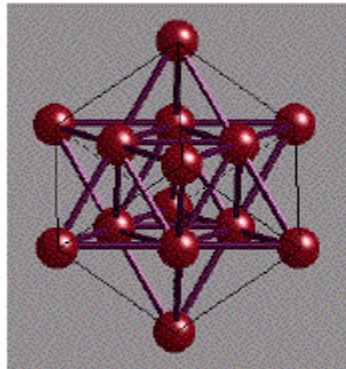
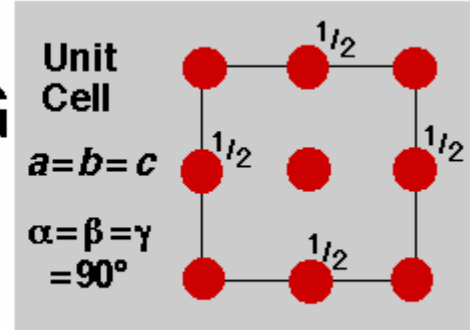


Nejtěsnější kubické uspořádání

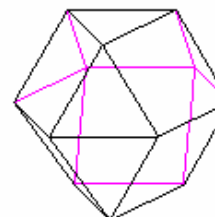
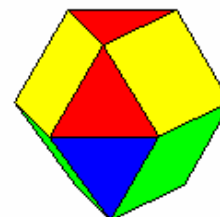
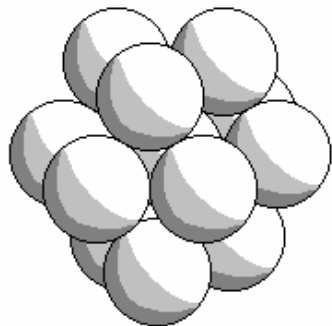
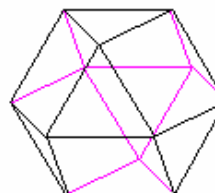
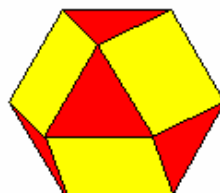
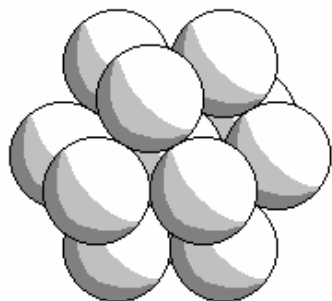
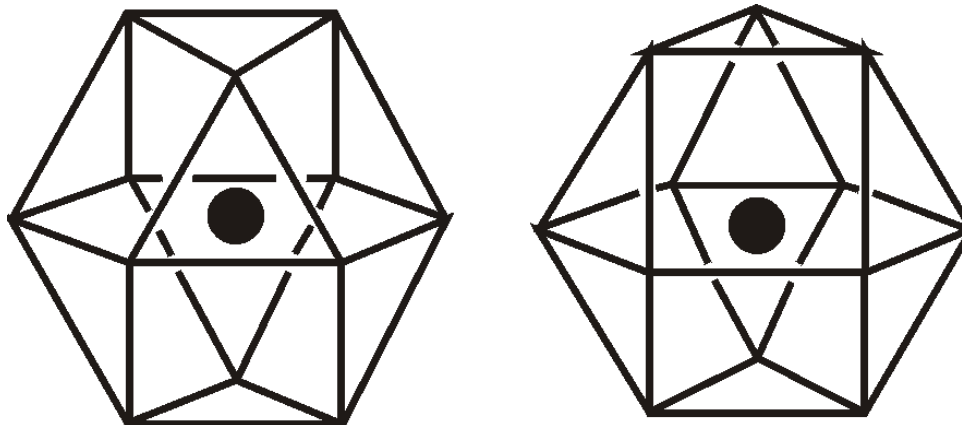


CUBIC CLOSE-PACKING

Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell

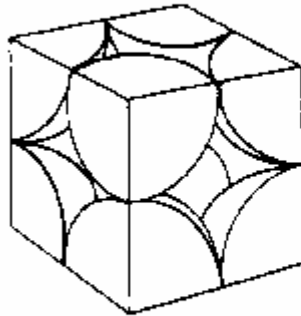


Koordinální polyedry



Type of Packing	Packing Efficiency	Coordination Number
-----------------	--------------------	---------------------

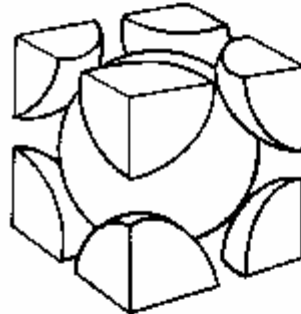
Simple cubic (sc)



52%

6

Body-centered cubic (bcc)



68%

8

Hexagonal close-packed (hcp)

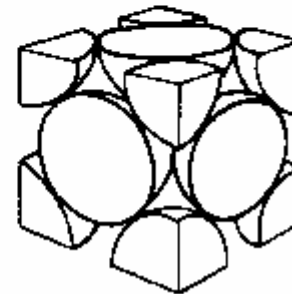
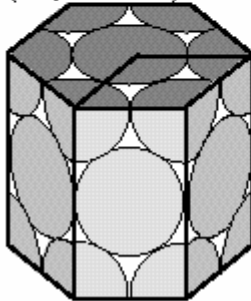
74%

12

Cubic close-packed (ccp or fcc)

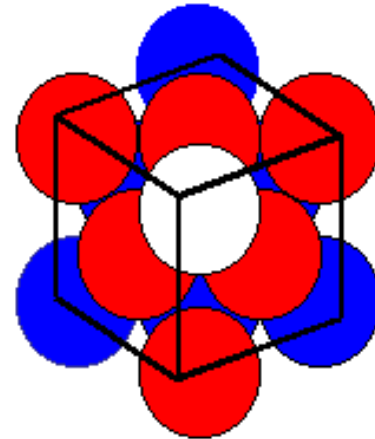
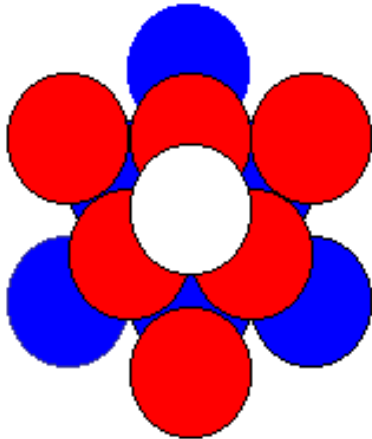
74%

12

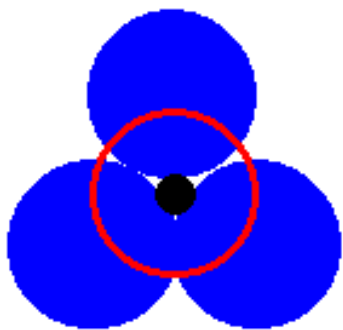


Nejtěsnější kubické uspořádání = plošně centrovaná buňka

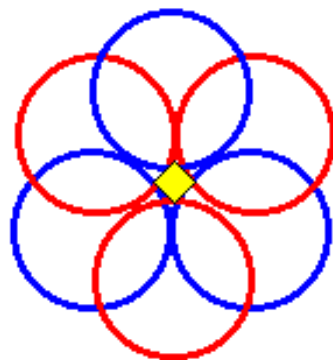
Skládání vrstev (ABC)



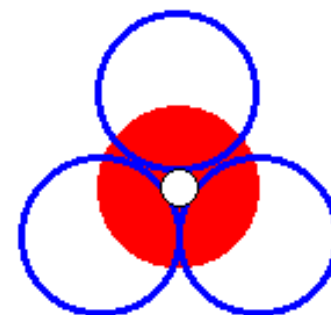
Nejtěsněji uspořádané vrstvy jsou orientovány kolmo k tělesové diagonále kubické buňky



Tetraedrické T_+

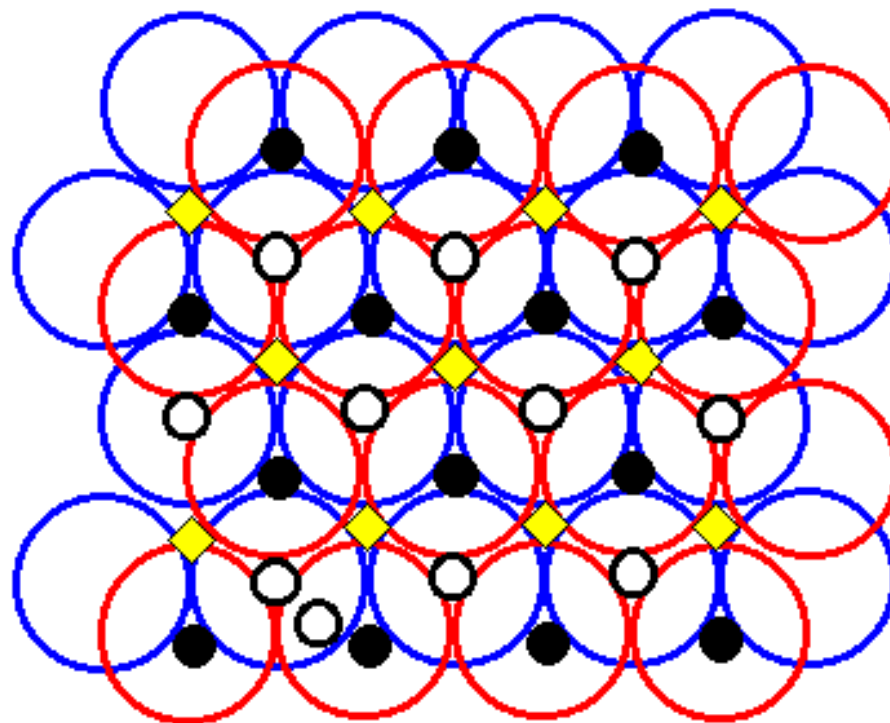


Oktaedrické O



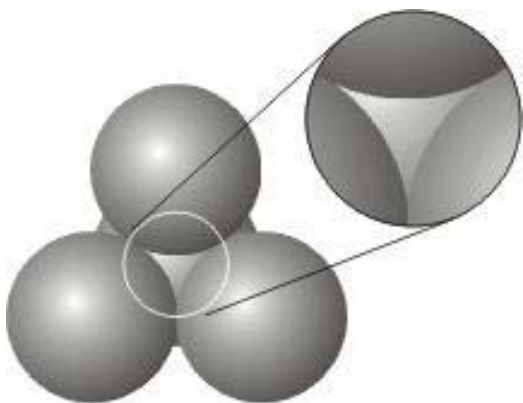
Tetraedrické T_-

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

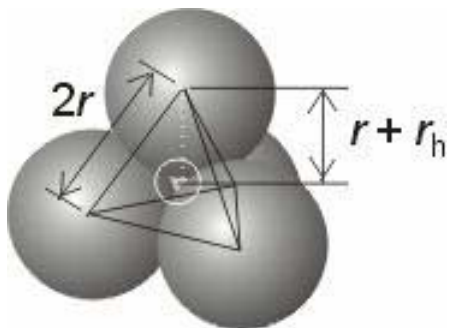


Dva typy mezer

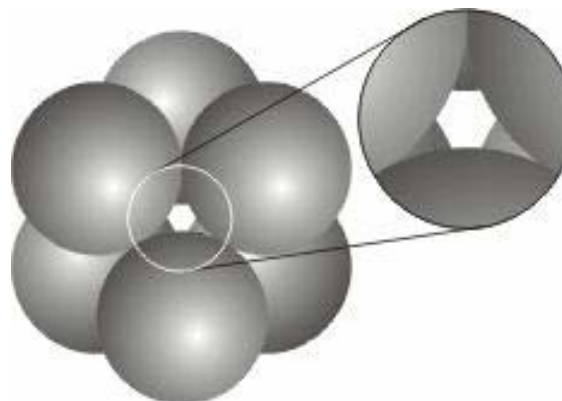
Tetraedrické mezery ($2N$)



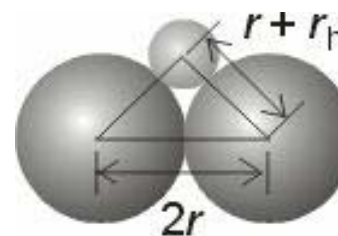
5 Tetrahedral hole



Oktaedrické mezery (N)

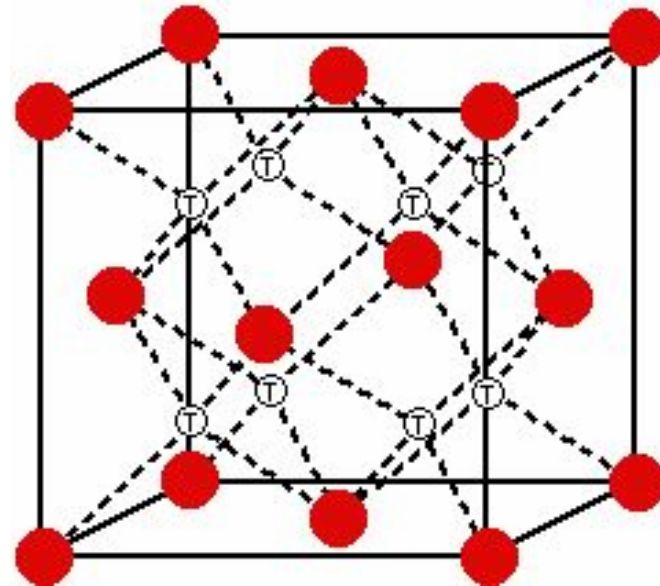
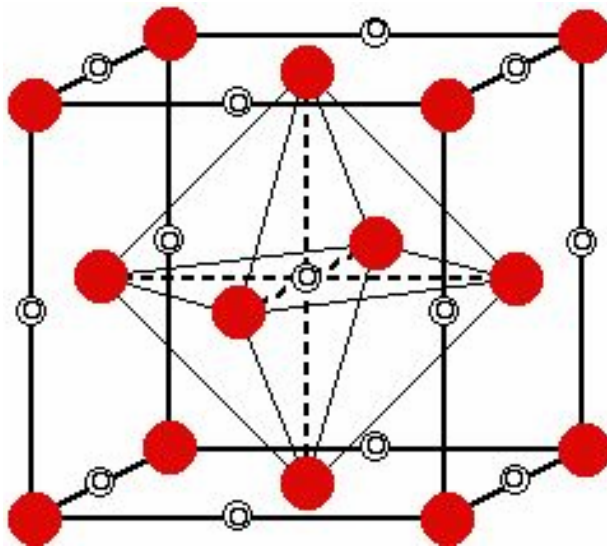


2 Octahedral hole

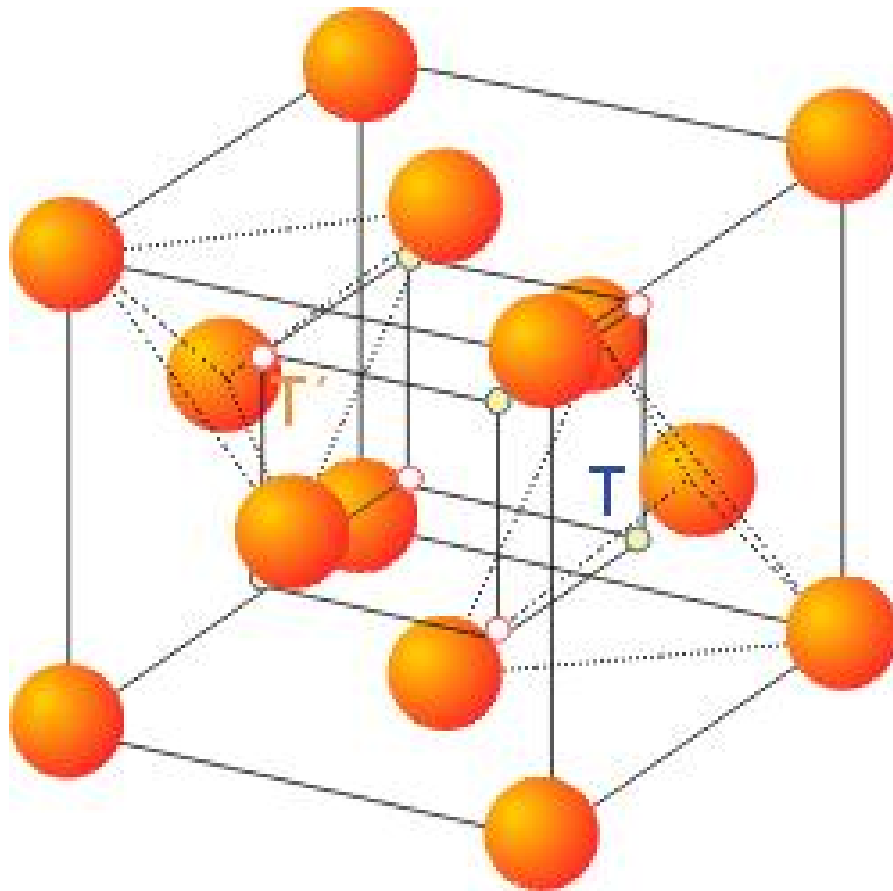


3

Dva typy mezer



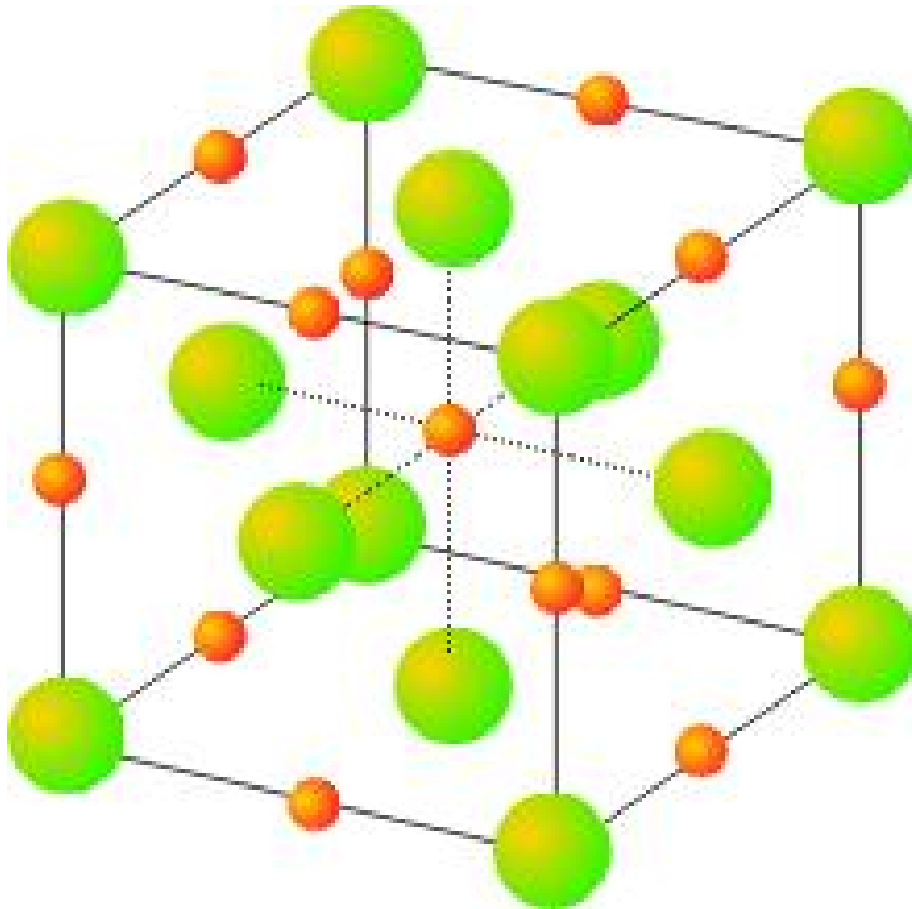
Tetraedrické mezery (2N)



$Z = \underline{4}$
počet atomů v buňce

$N = \underline{8}$
počet tetraedrických
mezer

Oktaedrické mezery (N)



$$Z = \underline{4}$$

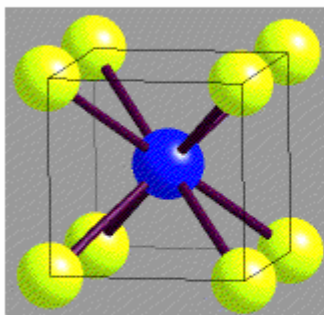
počet atomů v buňce

$$N = \underline{4}$$

počet oktaedrických
mezer

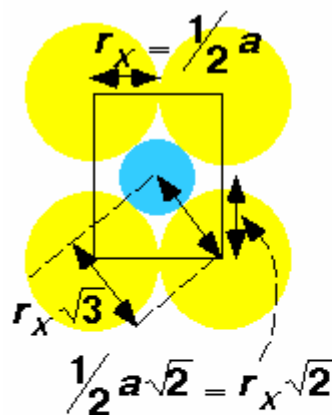
Limiting Radius Ratios

CsCl 8:8



unit cell

cell side a

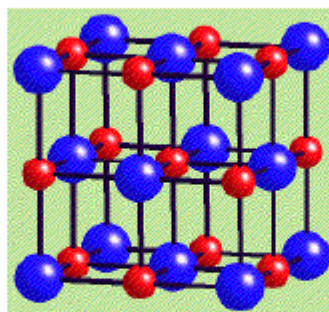


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

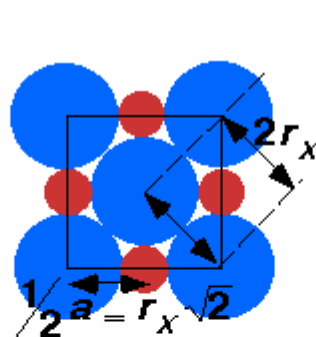
$$= 0.732$$

NaCl 6:6



unit cell

face diagonal $a\sqrt{2}$

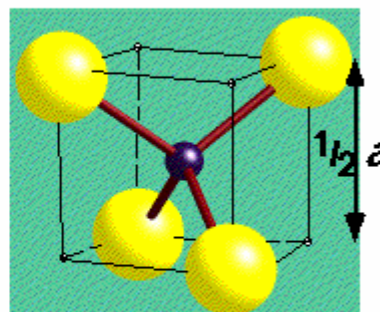


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

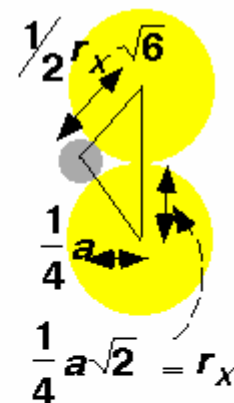
$$= 0.414$$

ZnS 4:4



1/8th unit cell

body diagonal $a\sqrt{3}$

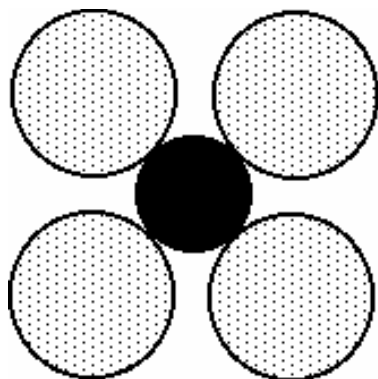


$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

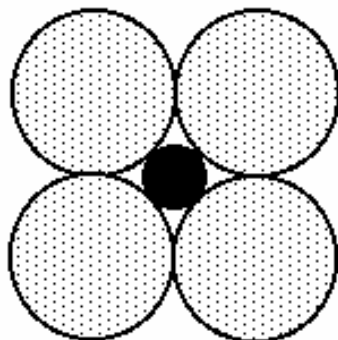
$$= 0.225$$

Poměr velikostí kationtu/aniontu



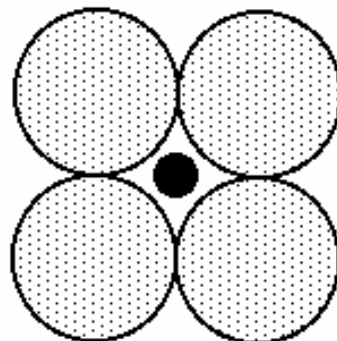
$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > \text{ideal}$$

Stable



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = \text{ideal}$$

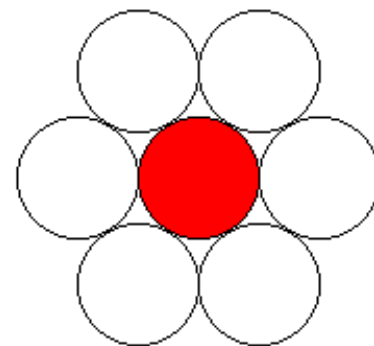
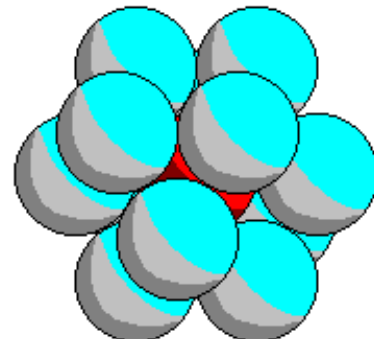
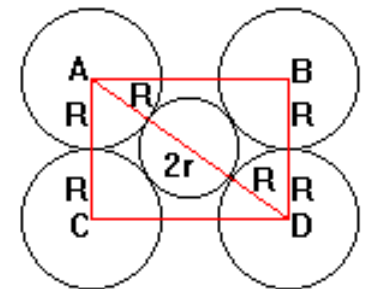
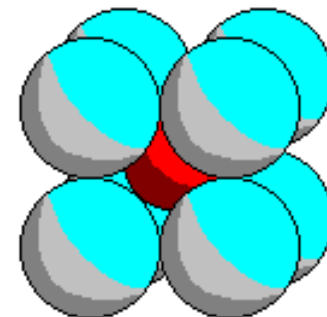
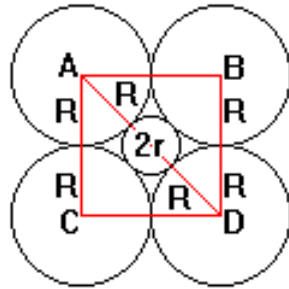
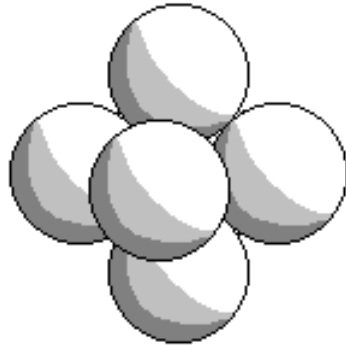
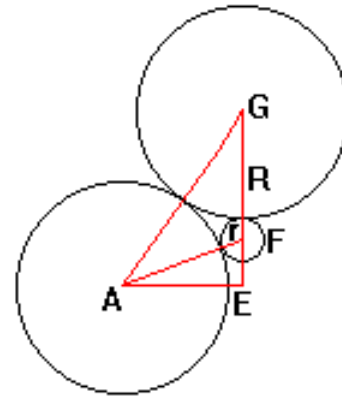
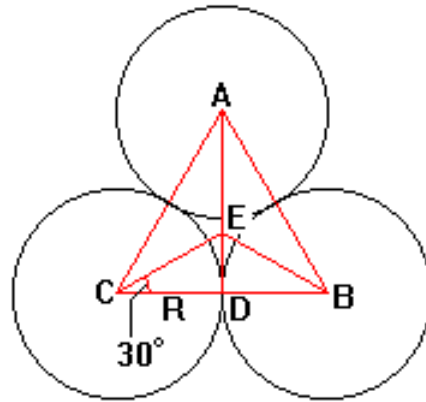
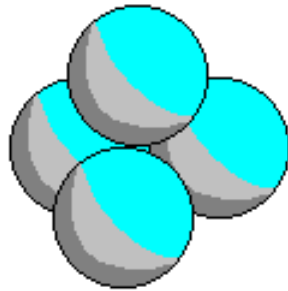
Stable



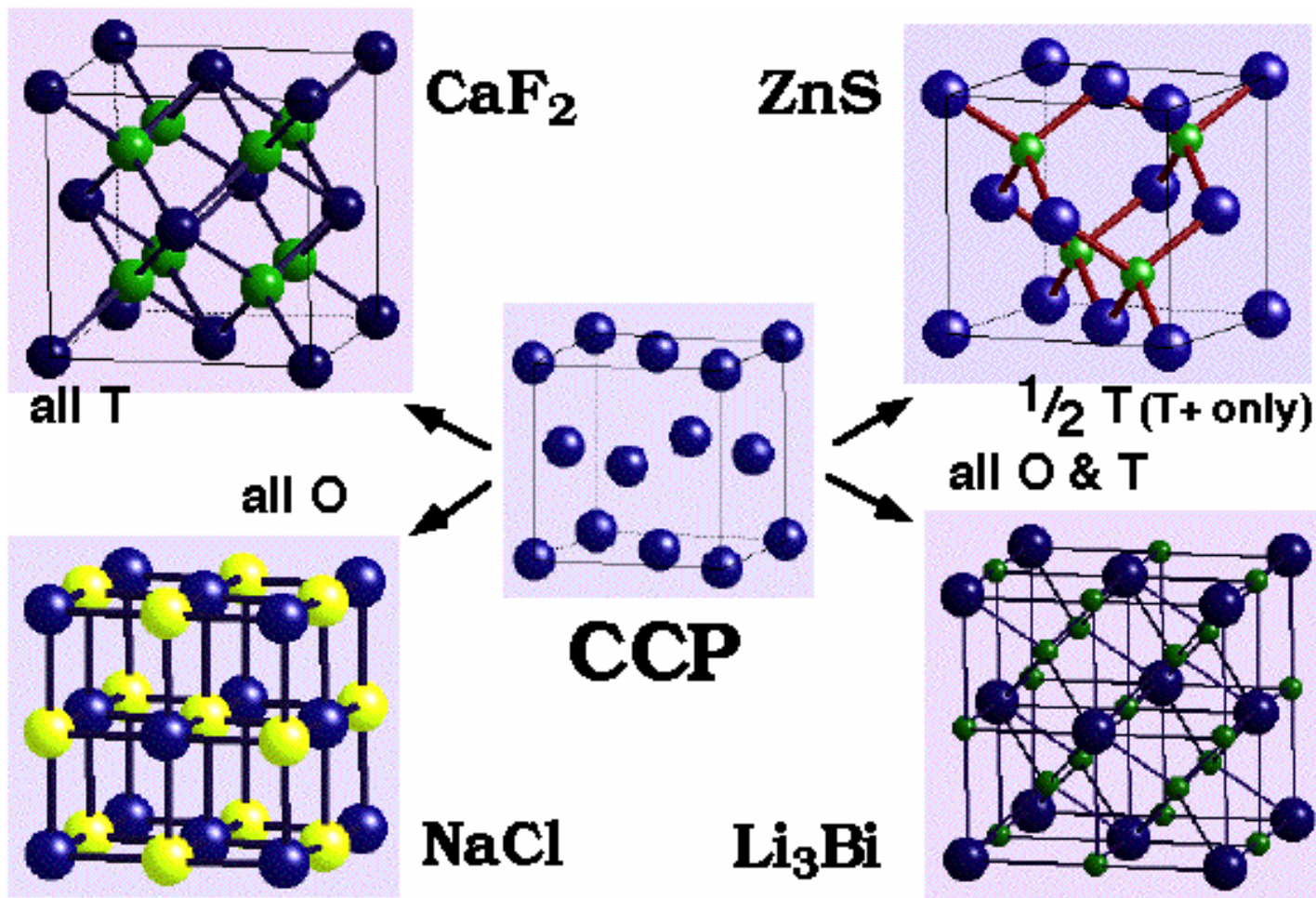
$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < \text{ideal}$$

Unstable

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



Struktury odvozené od nejtěsnějšího kubického uspořádání

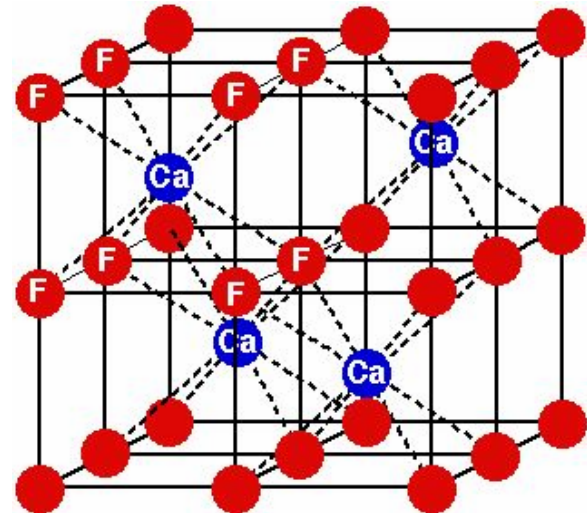
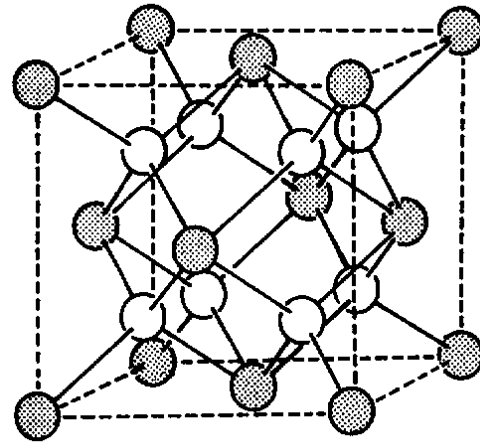
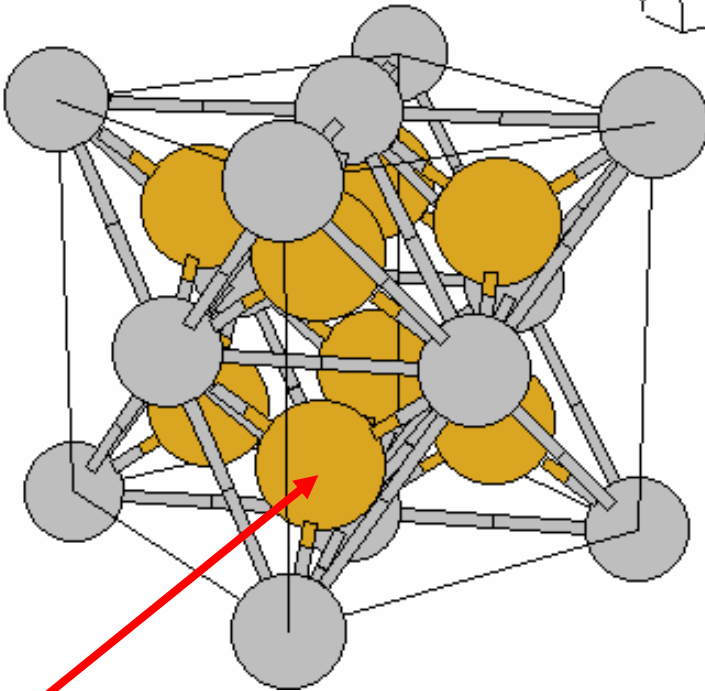
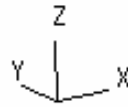


Struktury odvozené od nejtěsnějšího kubického uspořádání

Anionty/buňku (= 4)	Okt. (Max 4)	Tet. (Max 8)	Stechiometrie	Příklady
4	100% = 4	0	$M_4X_4 = MX$	NaCl (6:6 koord.)
4	0	100% = 8	$M_8X_4 = M_2X$	Li ₂ O (4:8 koord.)
4	0	50% = 4	$M_4X_4 = MX$	ZnS, sfalerit (4:4 koord.)
4	50% = 2	0	$M_2X_4 = MX_2$	CdCl ₂
4	100% = 4	100% = 8	$M_{12}X_4 = M_3X$	Li ₃ Bi
4	50% = 2	12.5% = 1	M_3X_4	MgAl ₂ O ₄ , spinel

Fluorit, CaF_2 (inverzní typ Li_2O)

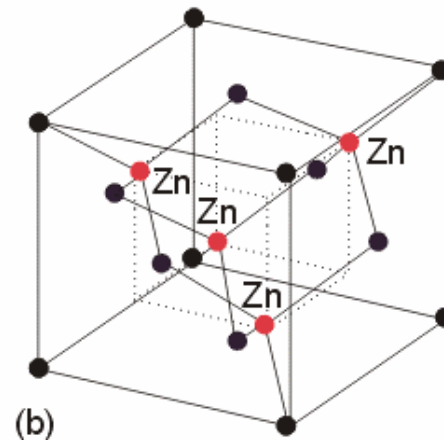
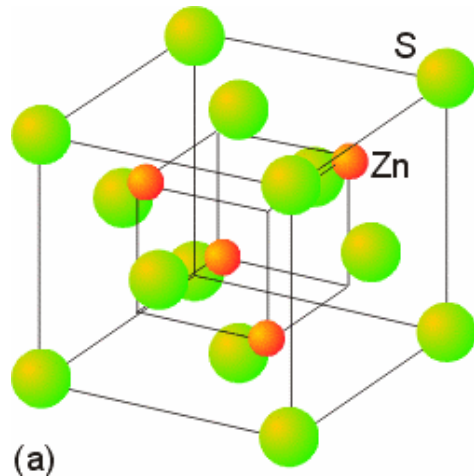
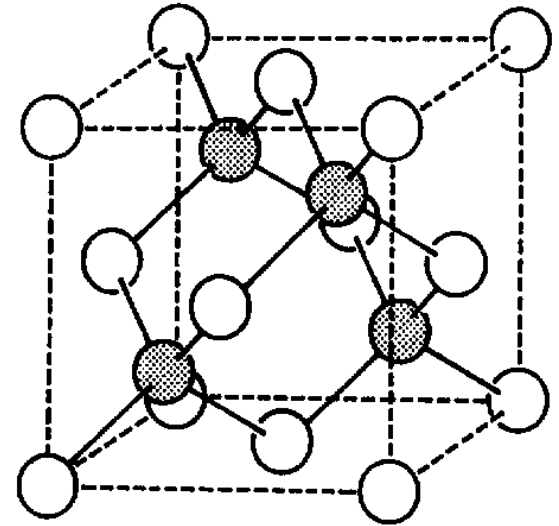
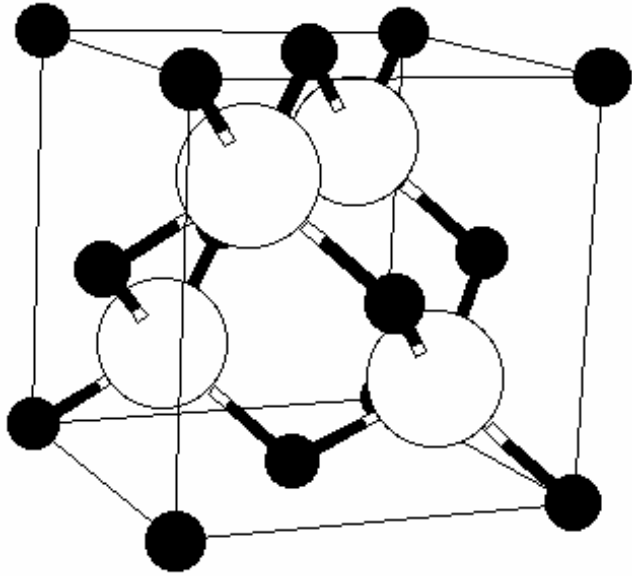
Active



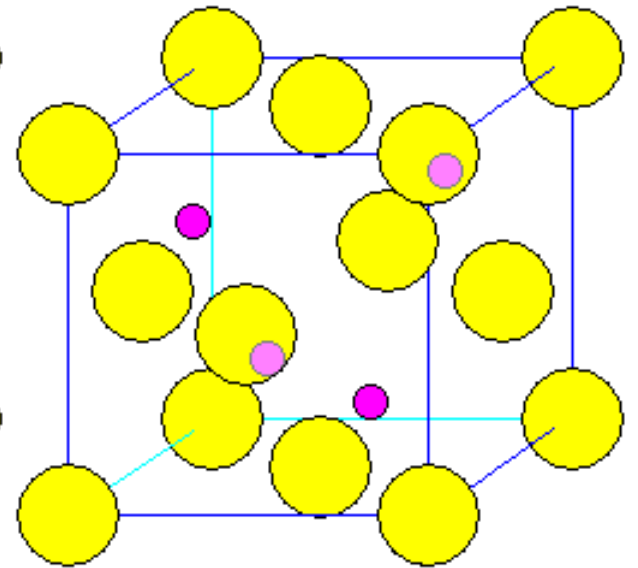
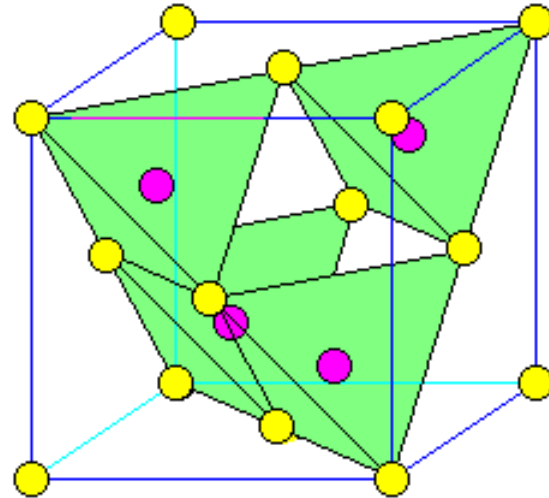
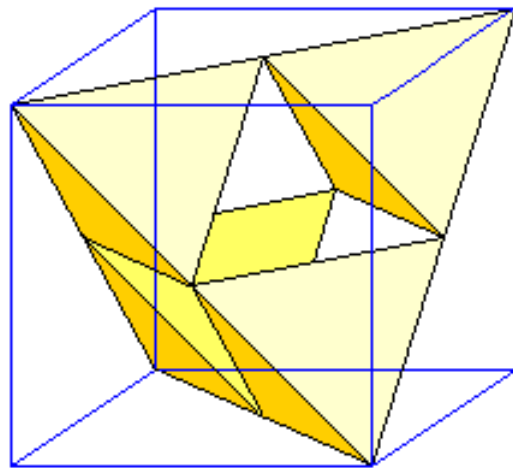
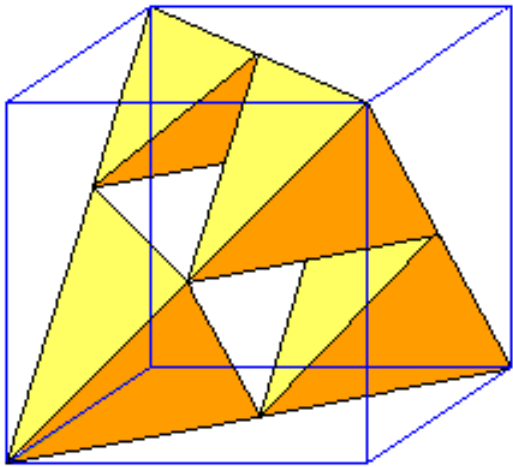
F / Li

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

Sfalerit, ZnS

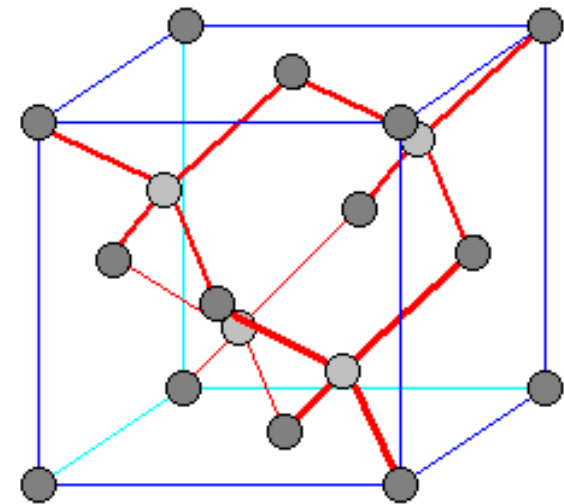
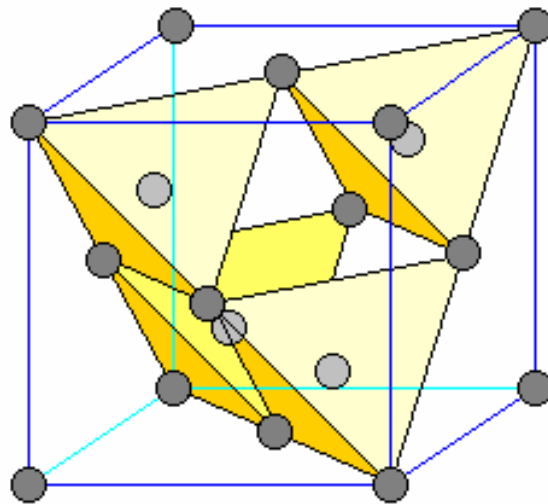
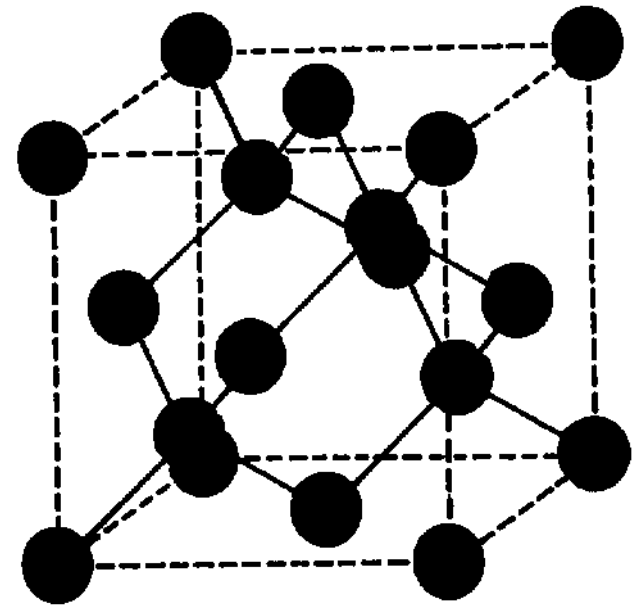
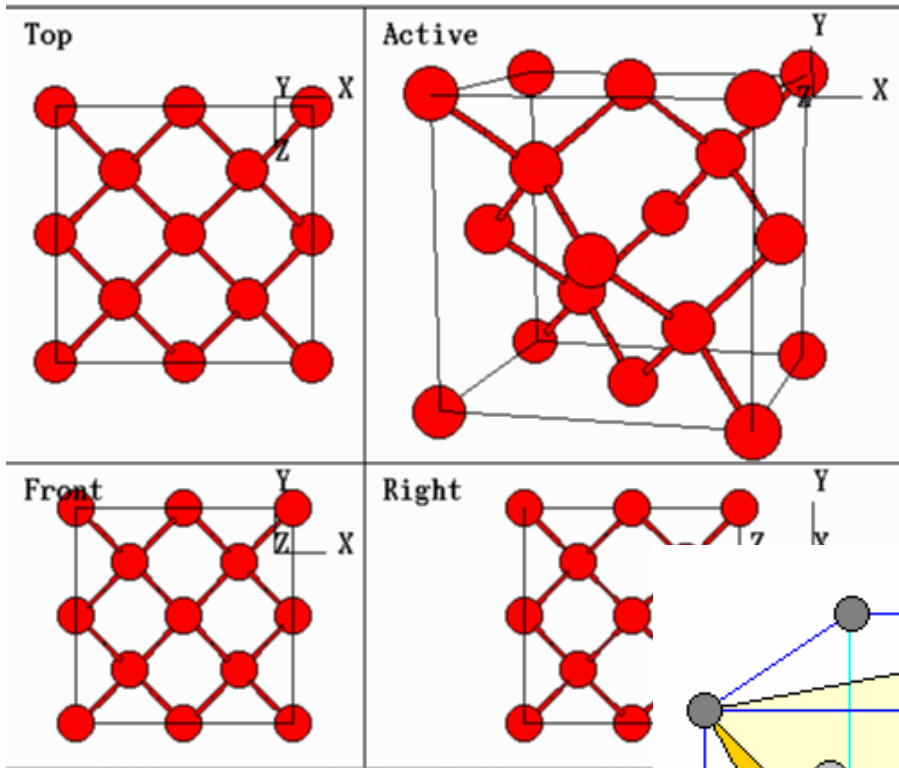


Sfalerit, ZnS



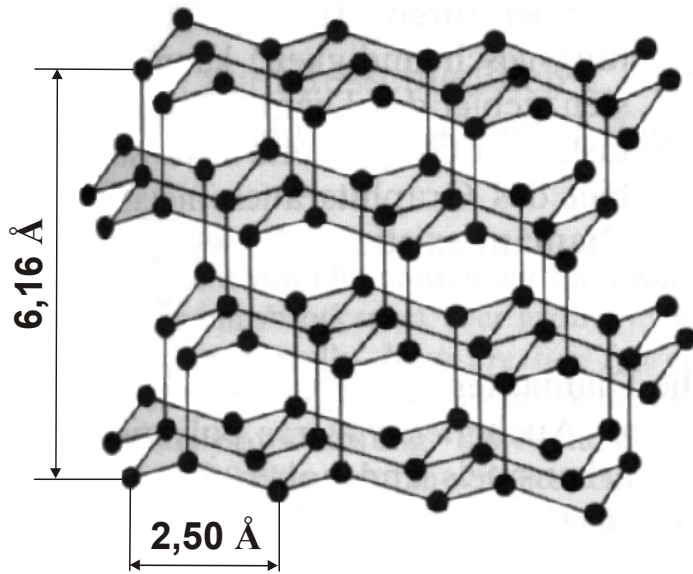
Sphalerite ZnS

Diamant, C



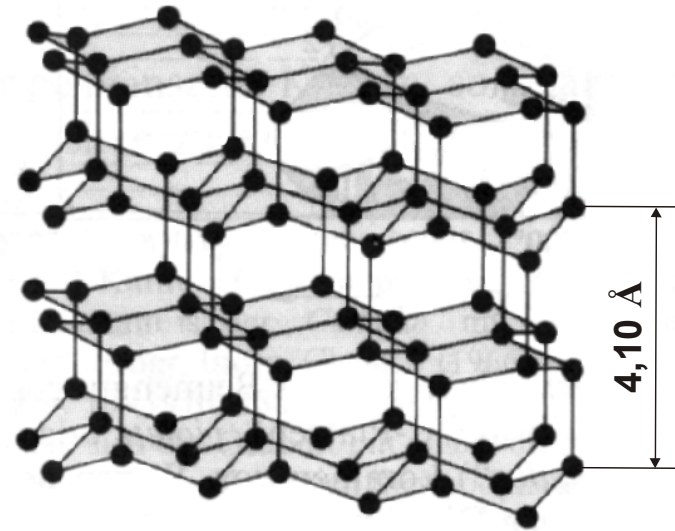
Diamant, C

kubický



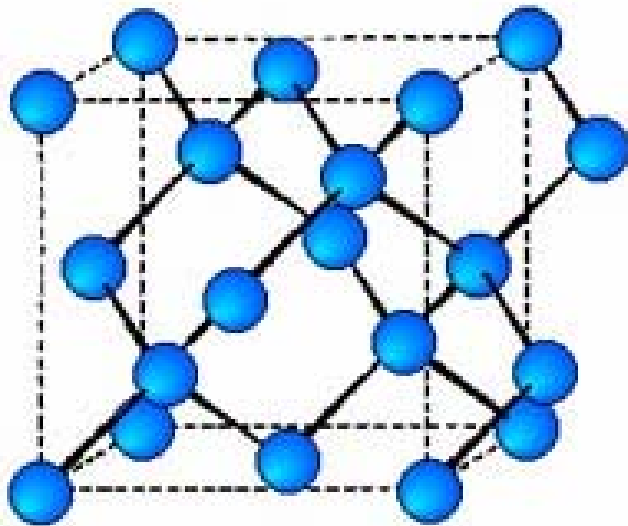
SiO₂ kristobalit

hexagonální



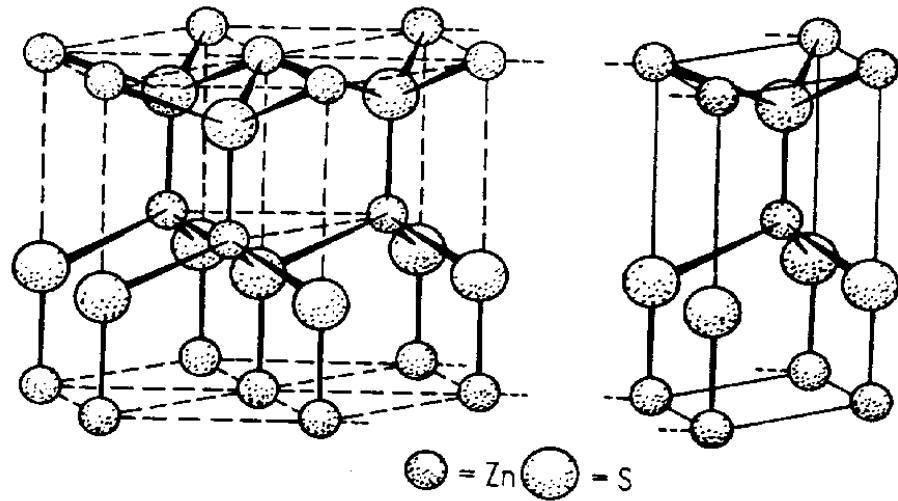
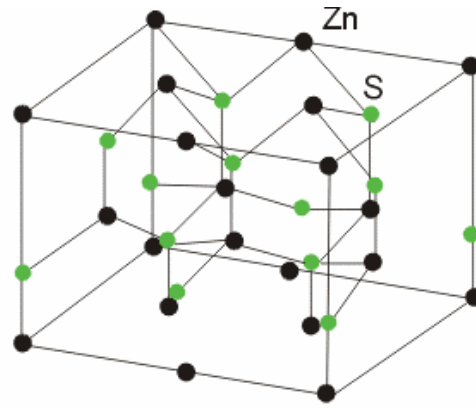
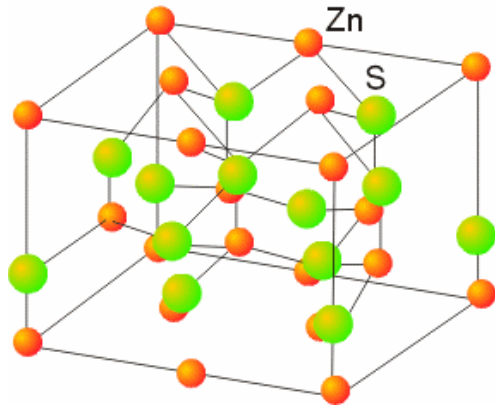
SiO₂ tridymit
led

Struktura prvků 14. skupiny



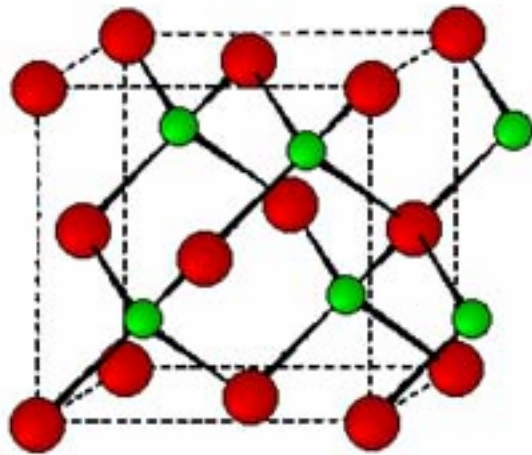
	a (Å)	d (g.cm ⁻³)
C	3.566	3.515
Si	5.431	2.329
Ge	5.657	5.323
a-Sn	6.489	7.285

Wurzit, ZnS

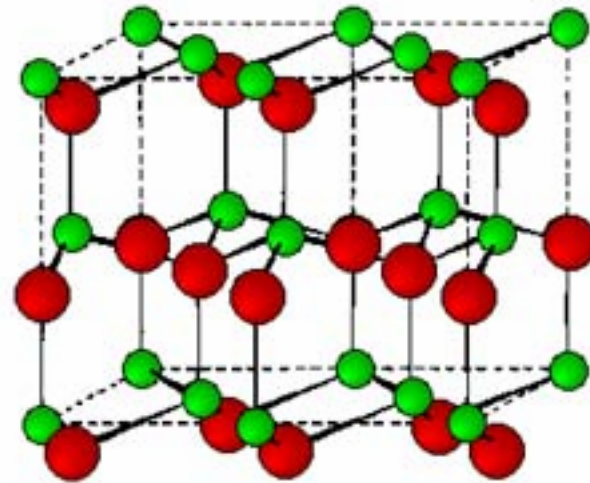


Polovodiče 13-15 a 12-16

Structure of III-V and II-VI
Compound Semiconductors

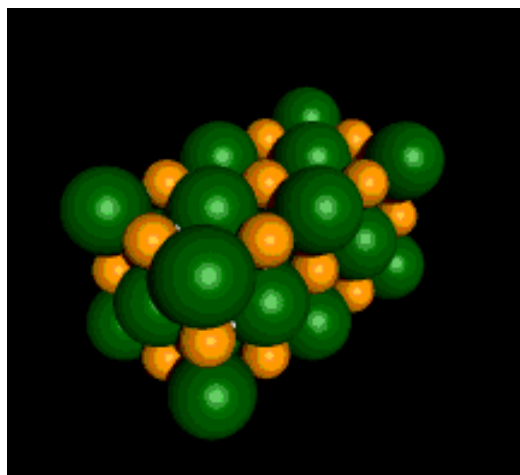
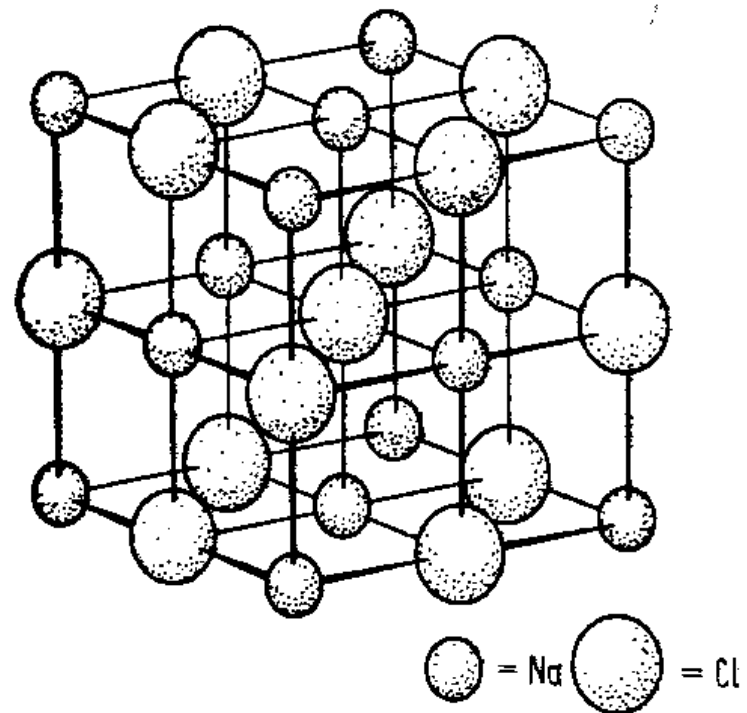
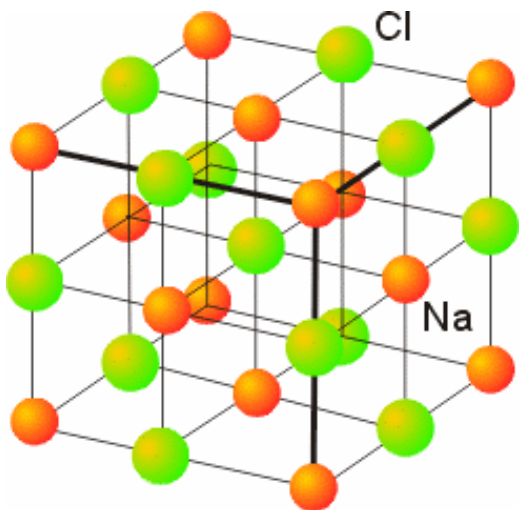


Zinc blende

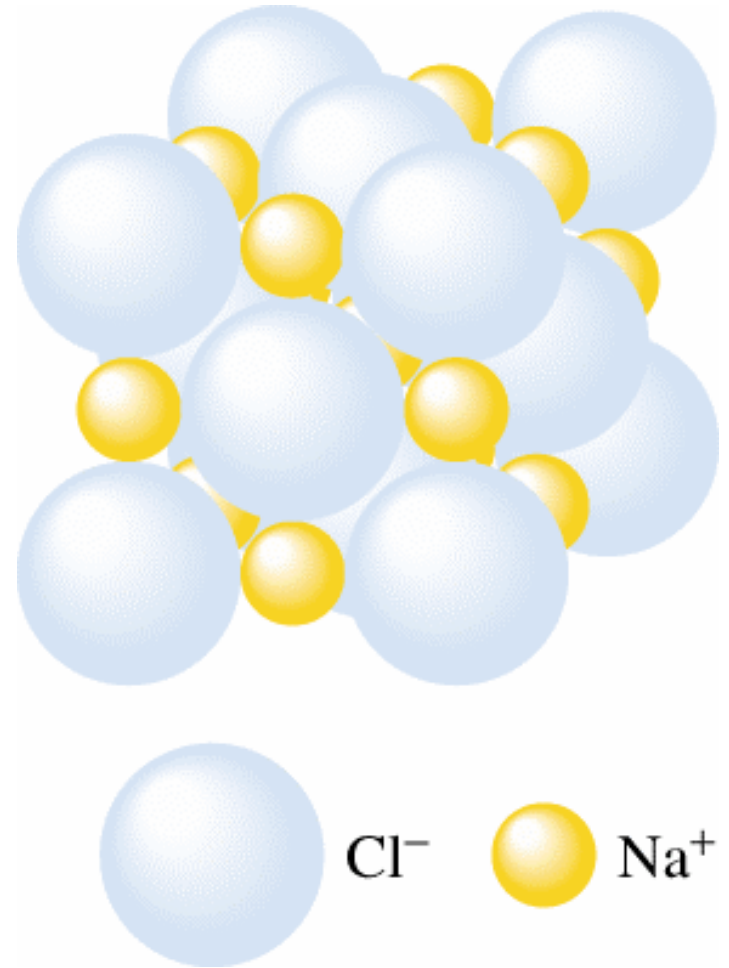
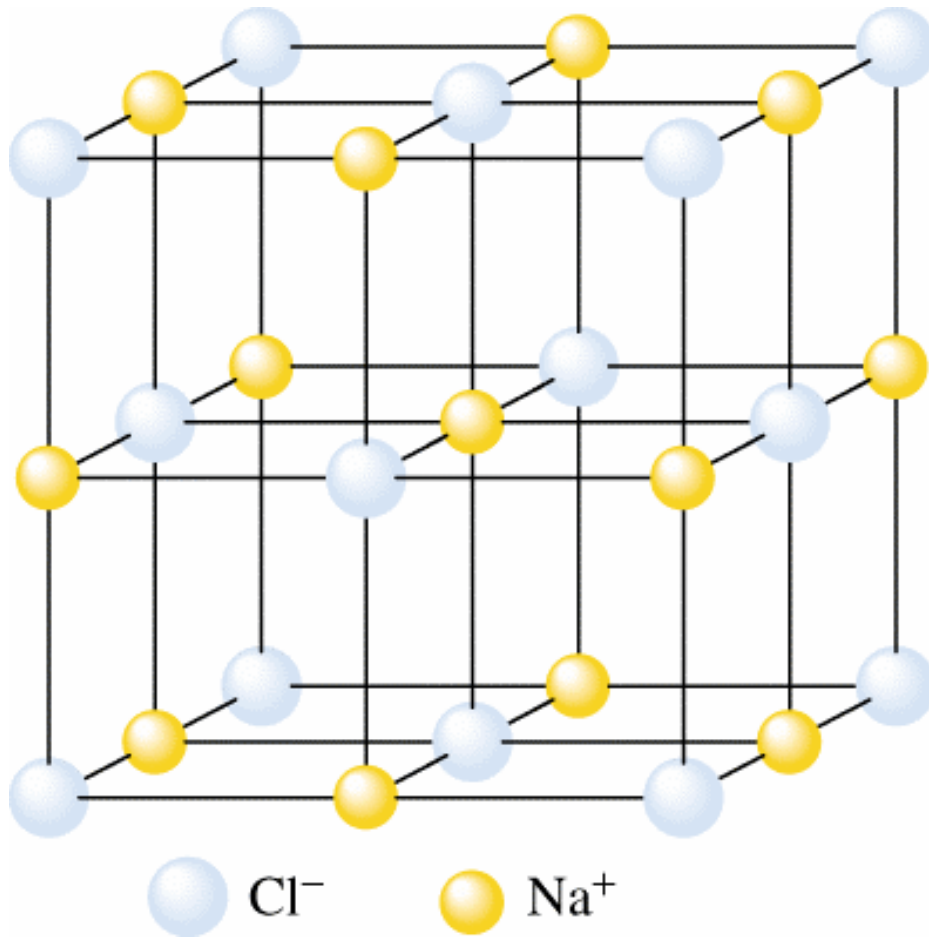


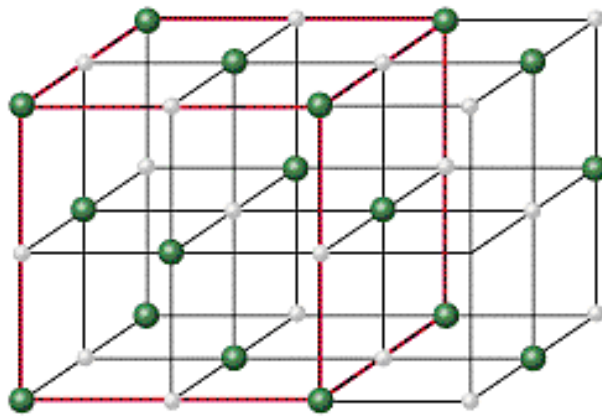
Wurtzite

Chlorid sodný, NaCl

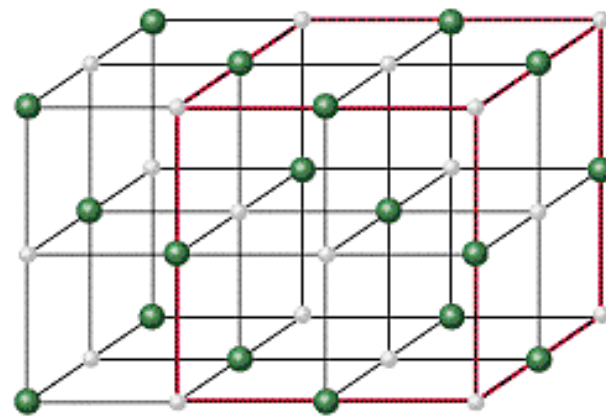


Chlorid sodný, NaCl





(a)



(b)

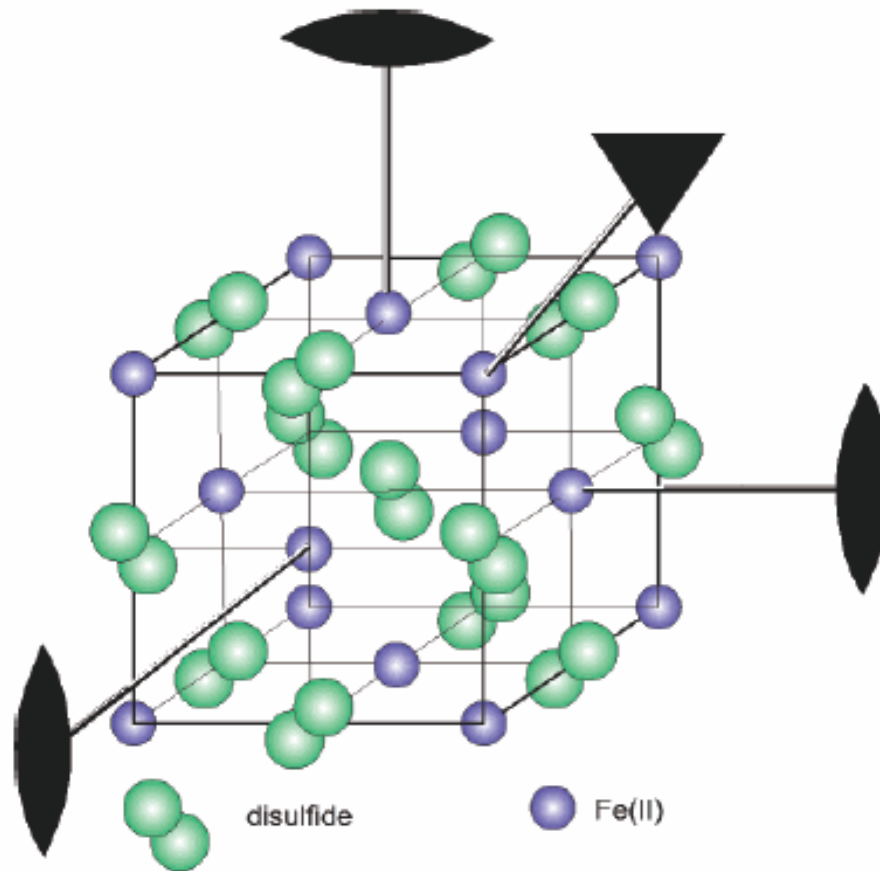
Dvě stejné nejtěsněji uspořádané kubické mřížky kationtů a aniontů

Struktura pyritu - FeS_2

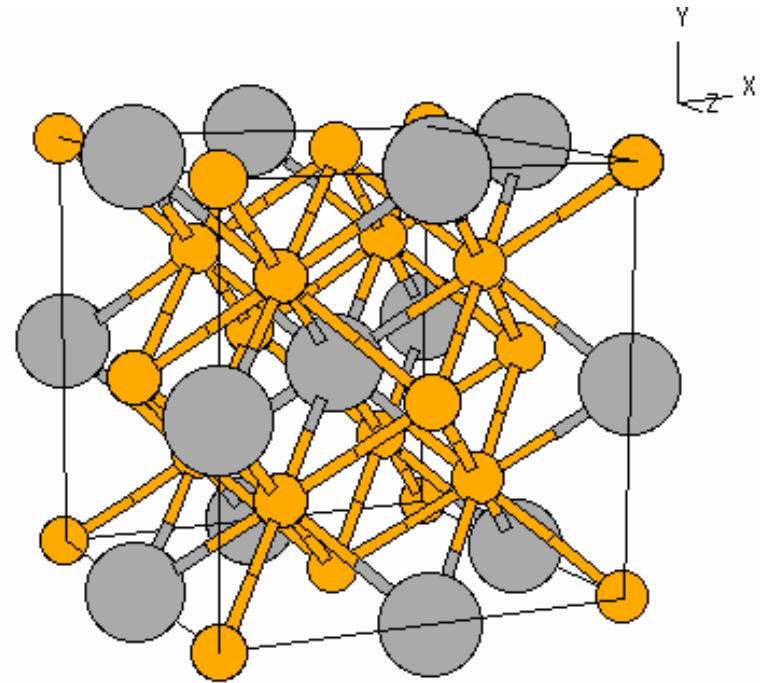
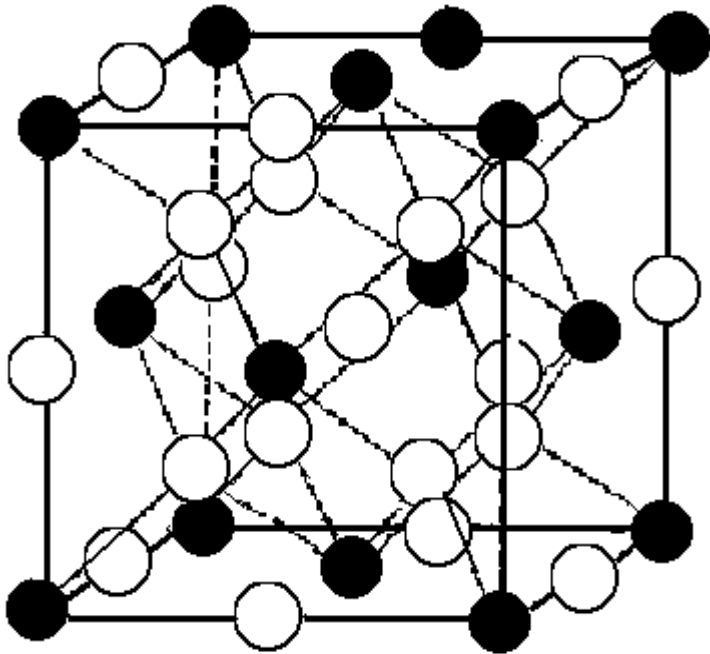
Odvození složitějších struktur od jednoduchých strukturních typů

Na^+ Cl^-

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

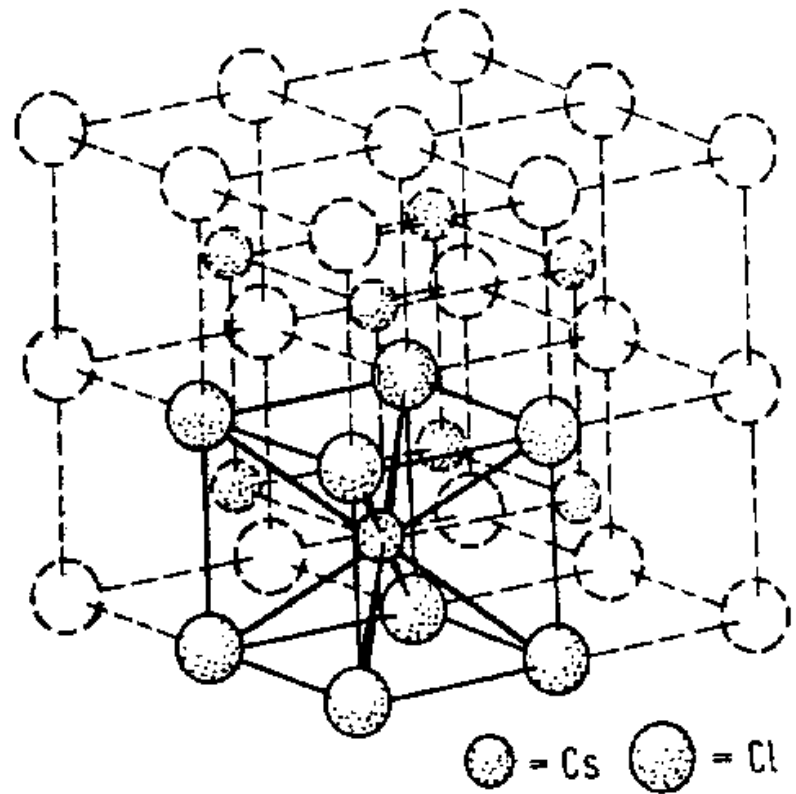
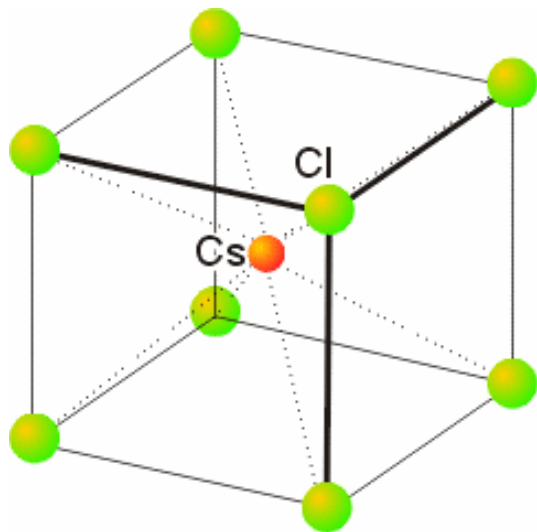


BiF₃/Li₃Bi

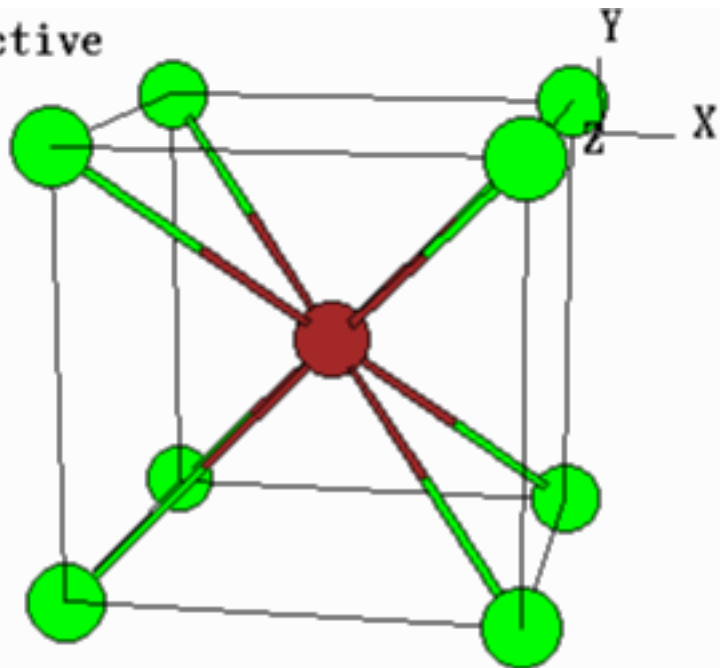


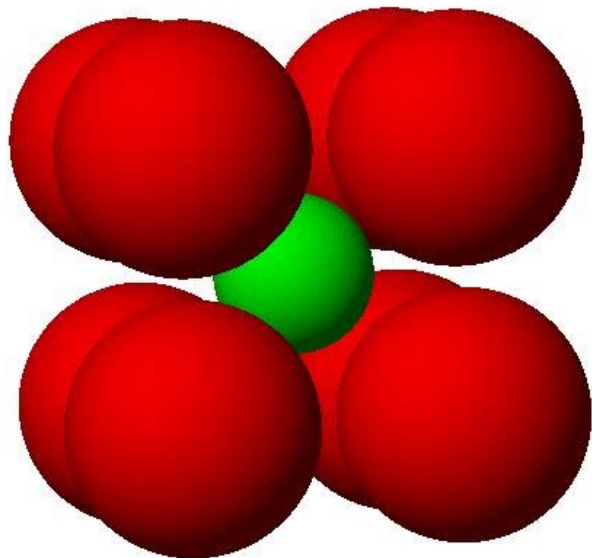
[Cr(NH₃)₆]Cl₃, K₃[Fe(CN)₆]
bcc

CsCl

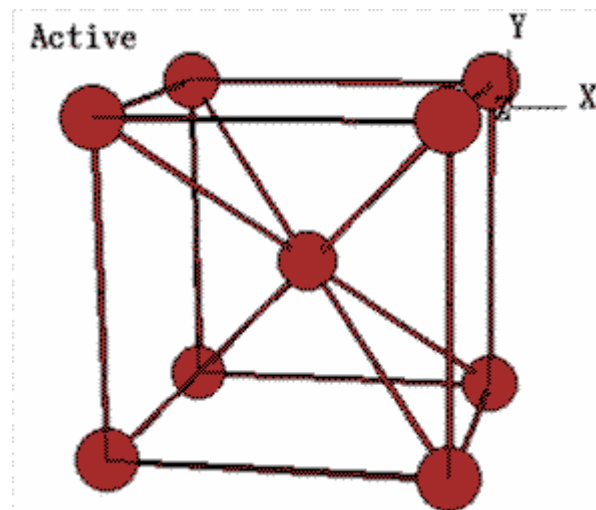
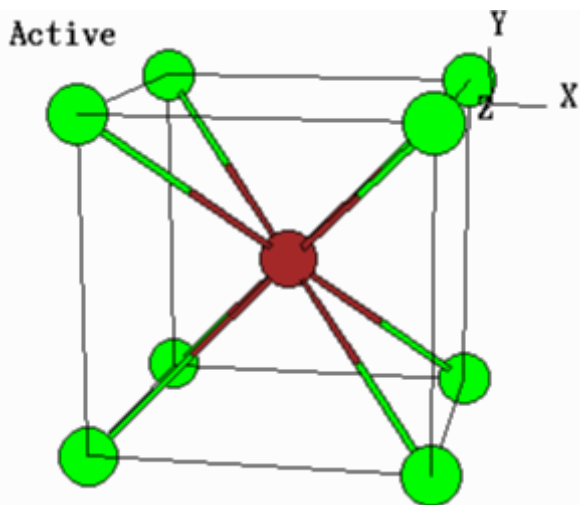


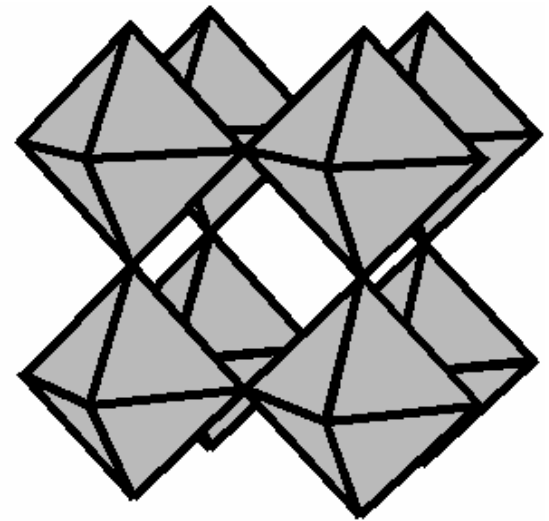
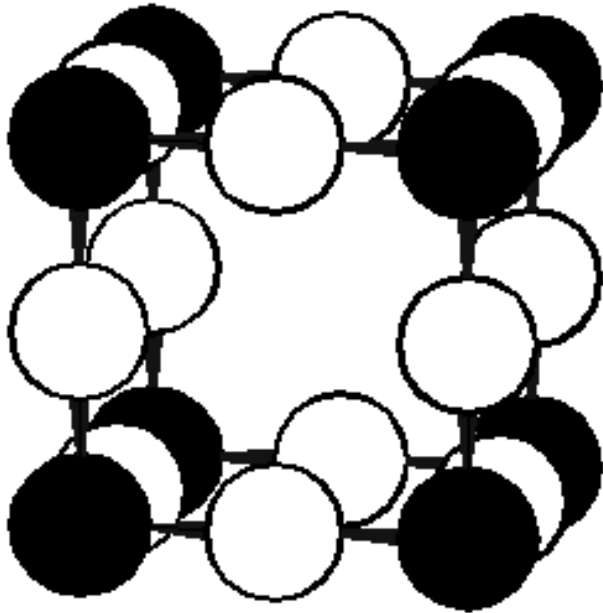
Active





CsCl není tělesně centrovaná kubická buňka

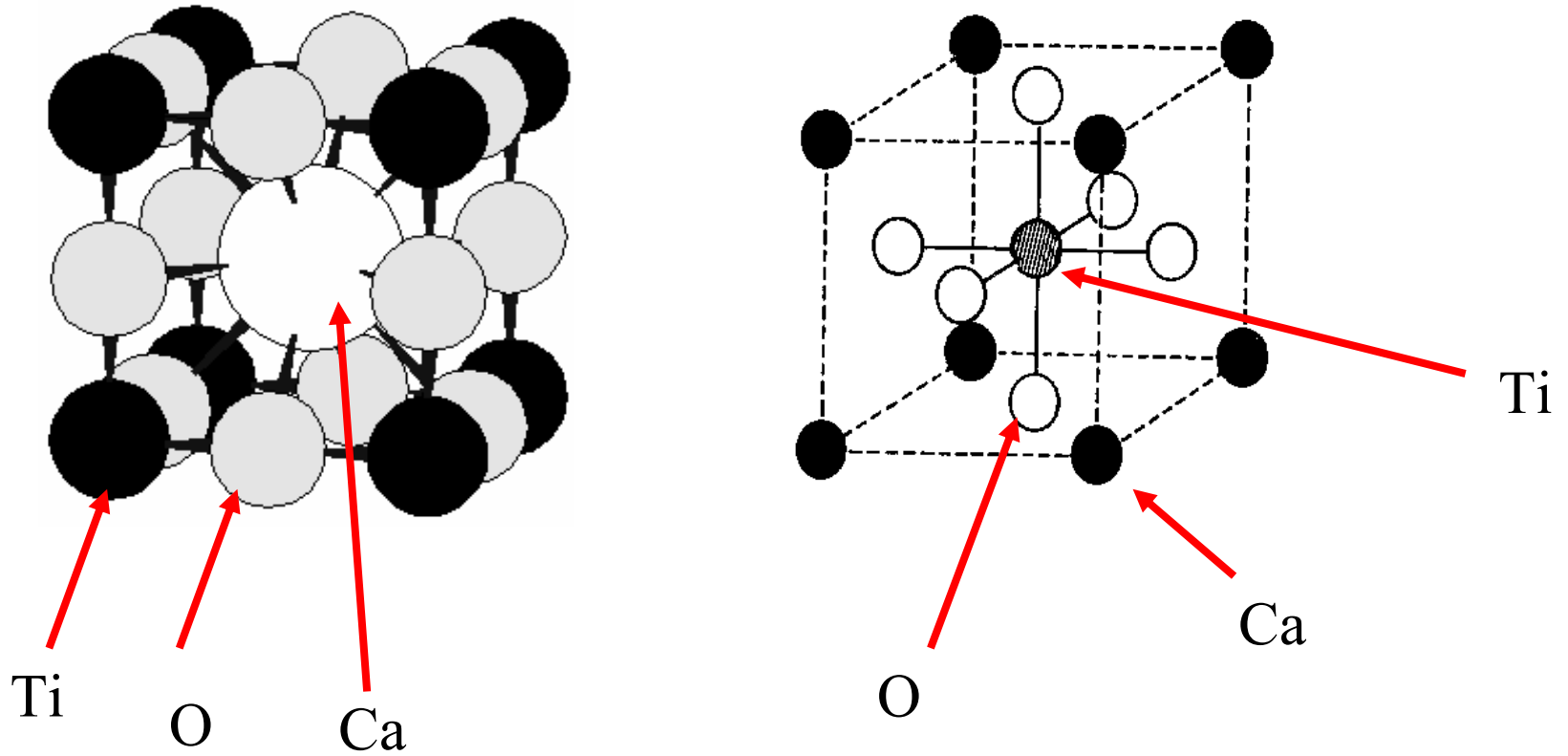




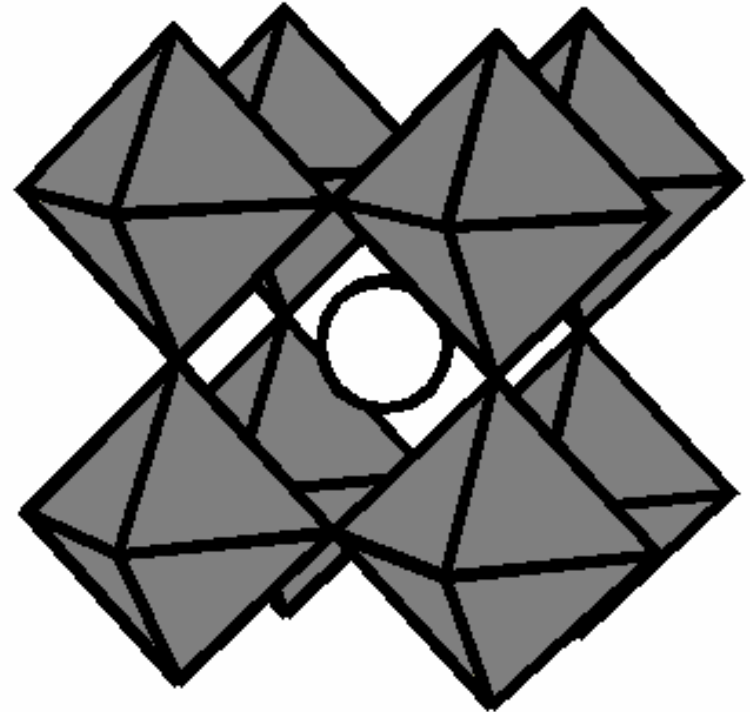
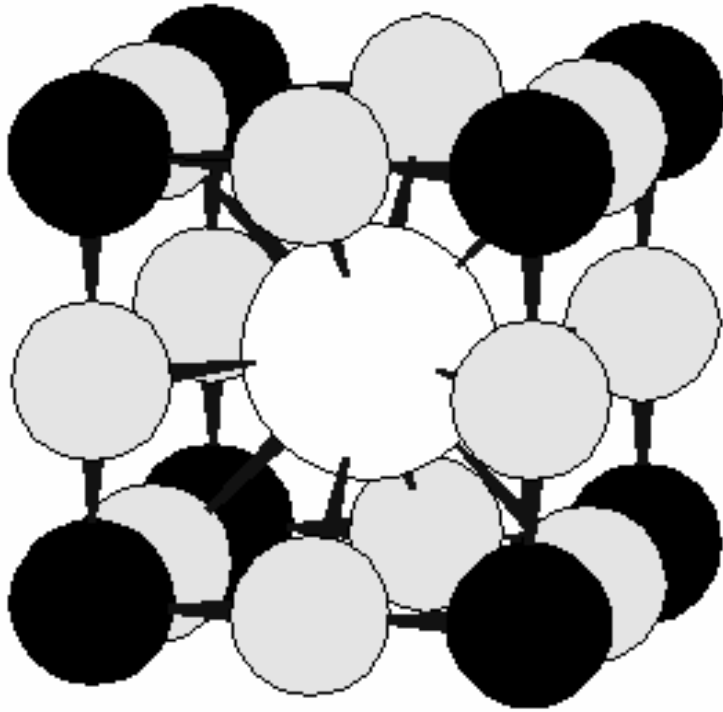
Primitivní kubická

Perovskit CaTiO_3

Dva ekvivalentní pohledy na základní buňku perovskitu

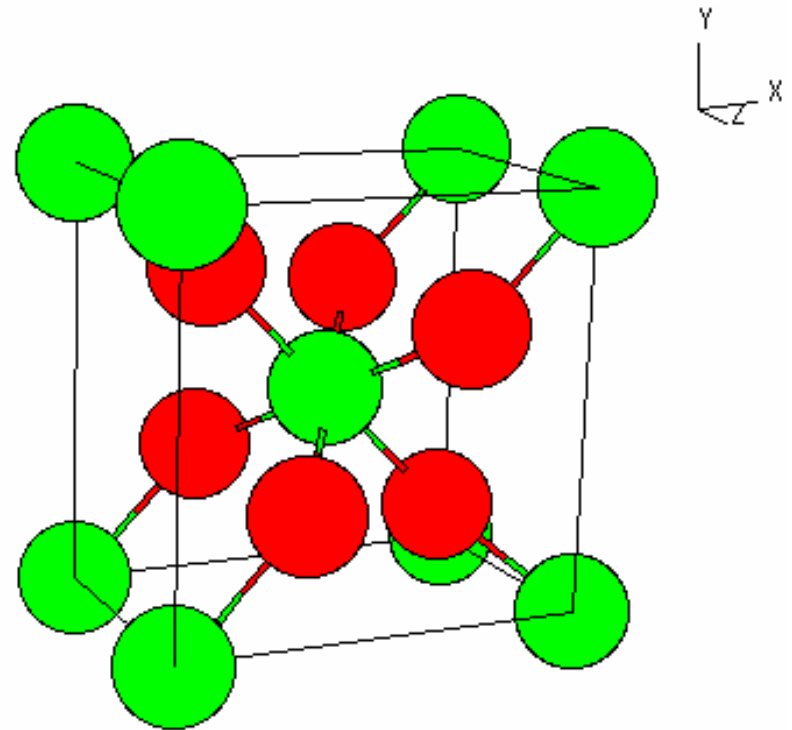
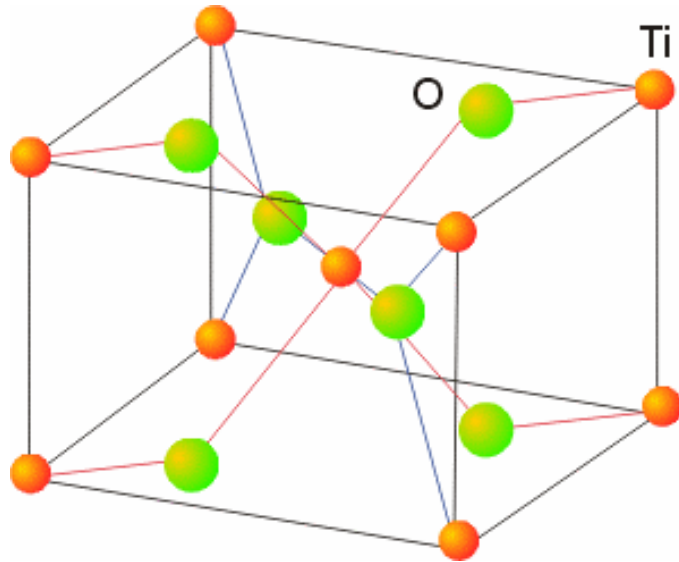


Perovskit CaTiO_3



Podobnost s CsCl

Rutil, TiO_2

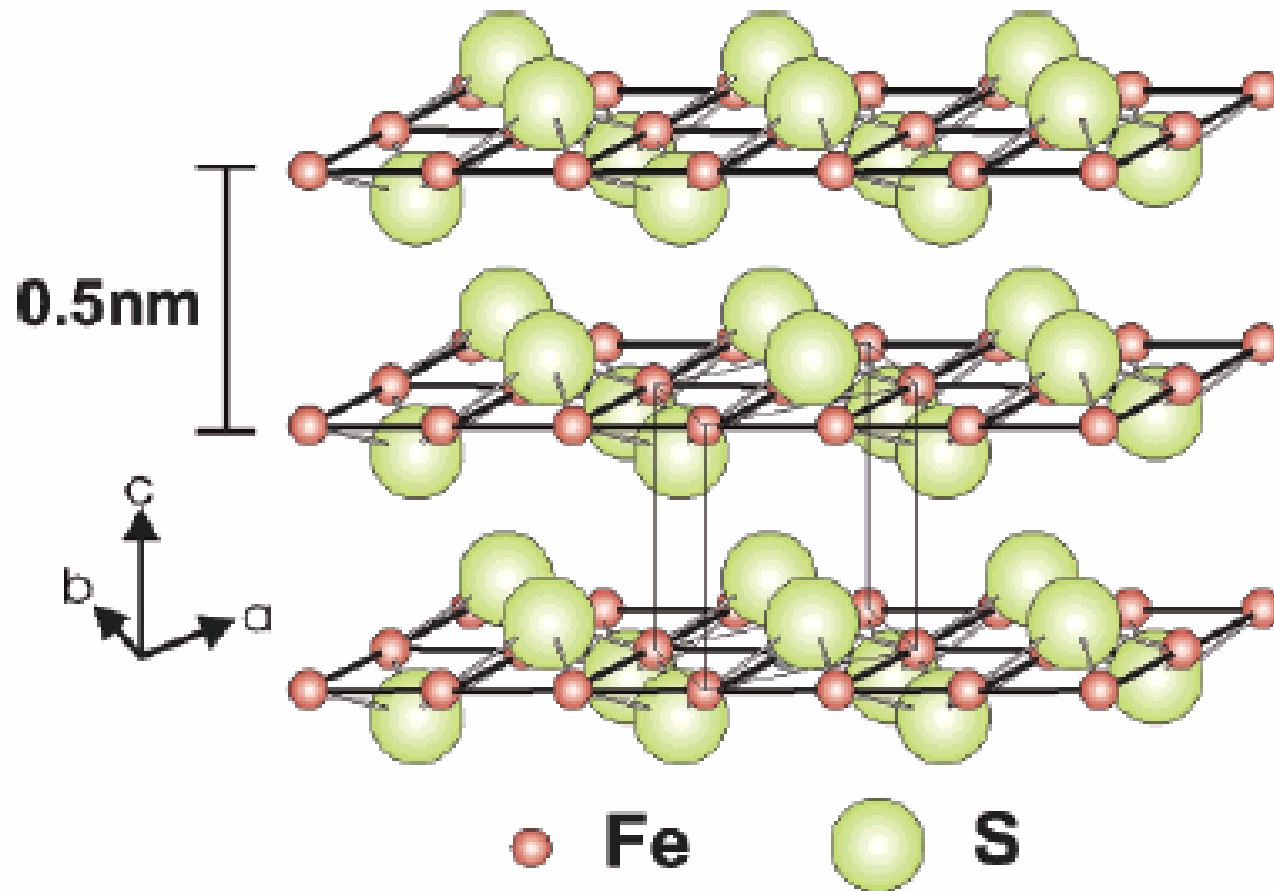


Pravidlo koordinačních čísel

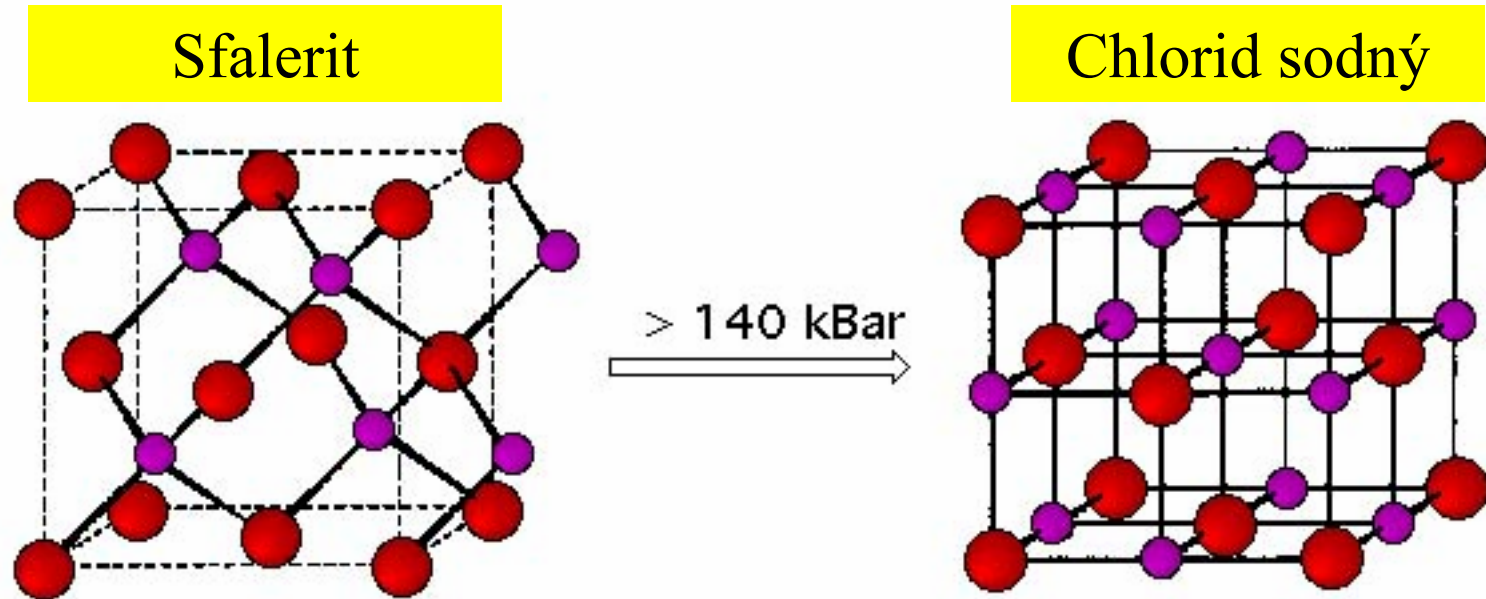


$$\text{k.č.}(A) / \text{k.č.}(B) = y / x$$

Struktura mackinawitu - FeS



Fázové přeměny za zvýšeného tlaku



Důsledky zvýšení tlaku

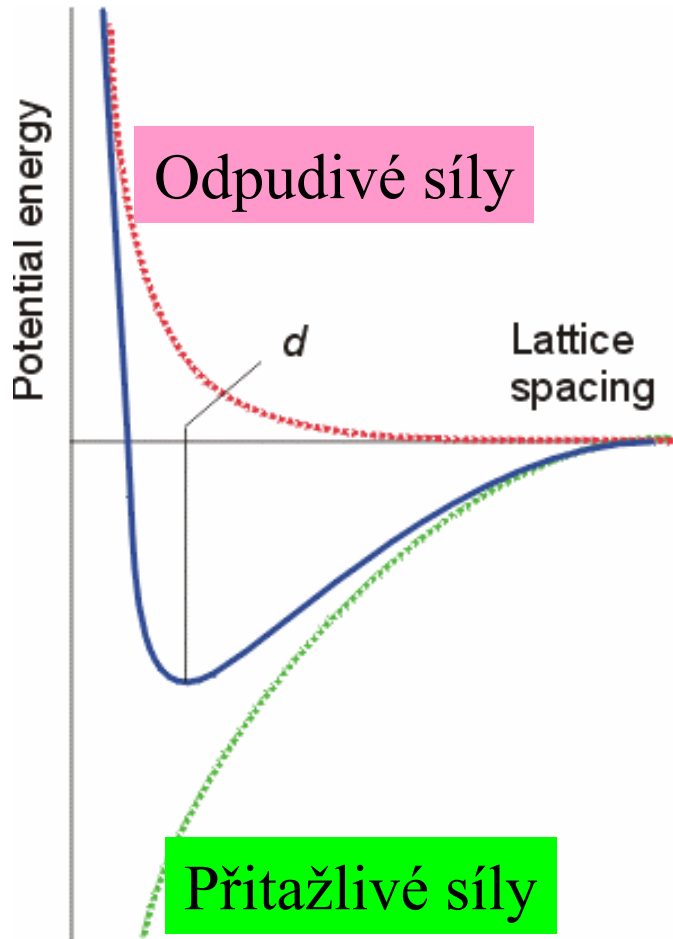
Zvýšení koordinačního čísla

Zvýšení hustoty

Prodloužení vazebných délek

Přechod ke kovovým modifikacím

Mřížková energie



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

Iontový pár

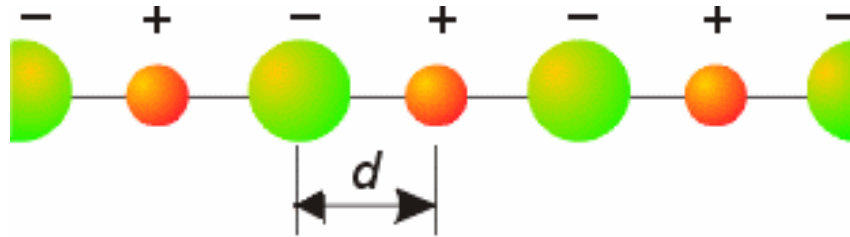
$$E_{\text{coul}} = (1/4\pi\epsilon_0) z_A z_B / d$$

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

n = Bornův exponent
(experimentálně z měření
stlačitelnosti)

Madelungova konstanta

Nutno přihlédnout ke všem interakcím v krystalové mřížce

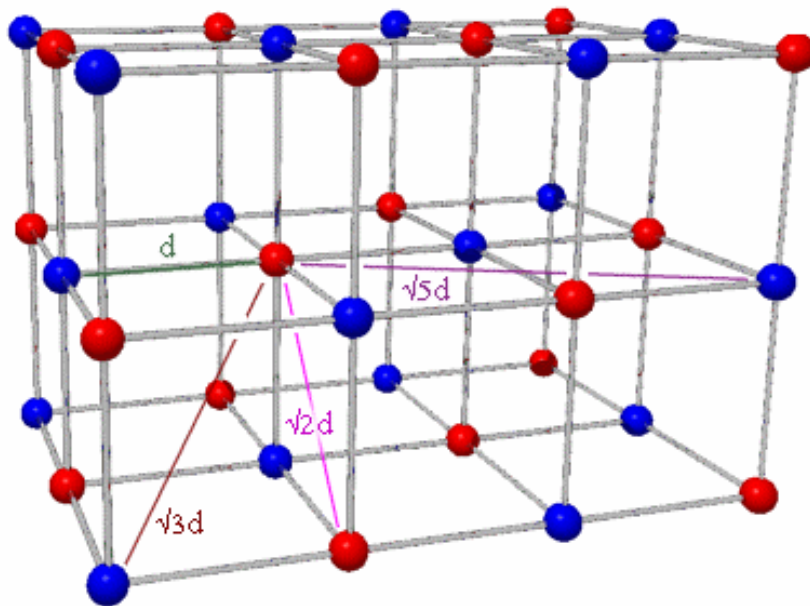


$$E_{\text{coul}} = (e^2 / 4 \pi \epsilon_0) * (z_A z_B / d) * [+2(1/1) - 2(1/2) + 2(1/3) - 2(1/4) + \dots]$$

$$E_{\text{coul}} = (e^2 / 4 \pi \epsilon_0) * (z_A z_B / d) * (2 \ln 2)$$

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

Madelungova konstanta pro NaCl



$$E_{\text{coul}} = (e^2 / 4 \pi \epsilon_0) * (z_A z_B / d) * [6(1/) - 12(1/) + 8(1/) - 6(1/\sqrt{4}) + 24(1/) \dots]$$

Konvergentní řada

$$E_{\text{coul}} = (e^2 / 4 \pi \epsilon_0) * (z_A z_B / d) * M$$

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

$$E_{\text{coul}} = N_A (e^2 / 4 \pi \epsilon_0) (z_A z_B / d) M$$

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

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

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

Najít minimum $dL/d(d) = 0$

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

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

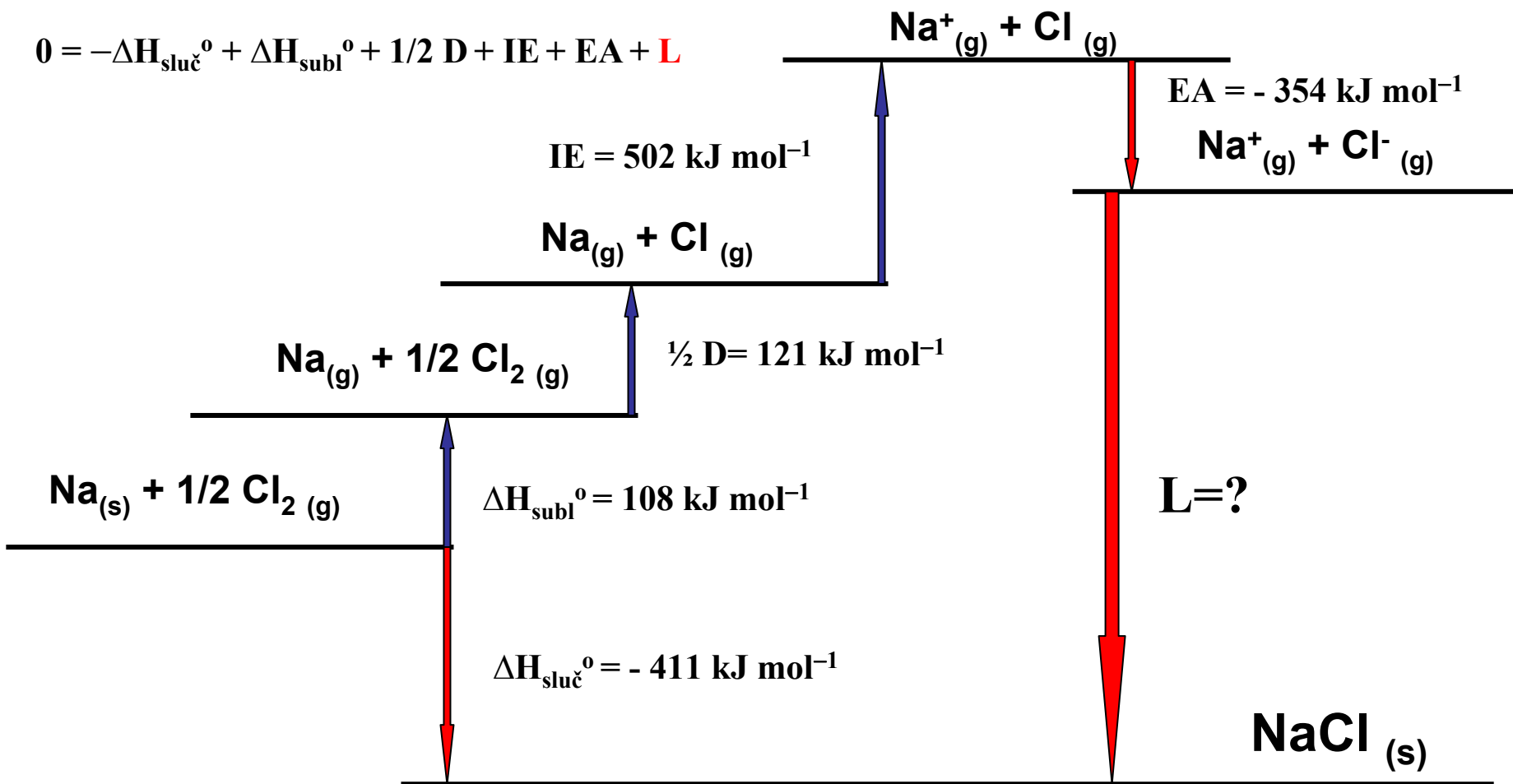
Kapustinski

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

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



$$0 = 411 + 108 + 121 + 502 + (-354) + \mathbf{L}$$

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

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