

## Rotacijsko-translacijska simetrija

10 simetrijskih elementov v 32 simetrijskih razredih (točkovnih grupah) predstavlja **čisto rotacijsko simetrijo**.

**Čisto translacijsko simetrijo** vsebuje 14 različnih tipov prostorskih mrež.

Znotraj kristala so **atomi** razporejeni tako, da njihove preslikave ustrezajo simetrijski operaciji, ki kombinira rotacijo in translacijo.

Simetrijski elementi takih operacij so **vijačne osi simetrije** in **drsne ravnine simetrije**.

## Vijačne osi simetrije

V kristalu je set ekvivalentnih atomov  $a_1, a_2, a_3, \dots$ , povezanih preko simetrijske operacije, ki vključuje:

- 1) rotacijo okoli 2, 3, 4 ali 6-števne osi in
- 2) translacijo vzporedno z osjo simetrije.

## Drzne ravnine simetrije

Simetrijska operacija ki jo predstavlja drsna ravnina simetrije vsebuje:

- 1) zrcaljenje preko ravnine simetrije in
- 2) translacijo vzporedno ravnini simetrije  
(v smeri in za zamik, ki ju določa drsna komponenta).

## 230 prostorskih grup

Translacijski objekt lahko poleg simetrijskih elementov, ki pripadajo 32 prostorskim grupam vsebuje tudi vijačne osi simetrije in zrcalne ravnine simetrije.

Upoštevajoč vse možne kombinacije vseh simetrijskih elementov in tipov osnovnih celic v vseh simetrijskih razredih dobimo namesto prej naštetih 73 preprostih prostorskih grup skupaj **230 prostorskih grup**.

Prostorske grupe so natančno opisane v  
**International Tables for X-ray crystallography, Vol.1**

## Ekvivalentne pozicije

Vsaka točka ali mesto v strukturi kristala skupaj z vsemi točkami, ki so z njo povezane preko simetrijskih elementov predstavlja set simetrično ekvivalentnih točk ali pozicij.

Število ekvivalentnih pozicij v osnovni celici je odvisno od:

- 1) narave in števila simetrijskih elementov v prostorski grupi
- 2) položaja začetne pozicije glede na simetrijske elemente

**Posebna (specialna) pozicija** - sovpada s katerim od simetrijskih elementov

**Splošna pozicija** - ne sovpada z nobenim od simetrijskih elementov

# KRISTALOKEMIJA

## Atomi in njihova zgradba

Kristale gradijo atomi (radija 2-5Å).

Atome gradijo:

delec	el. naboj	AME*
proton	+1	1.00728
elektron	-1	0.00055
nevtron	0	1.00867

\*AME = atomska masna enota = 1/12 mase atoma <sup>12</sup>C



Jedro atoma sestavljajo protoni in nevtroni.

št. protonov = **atomsko število** (1-103) - določa kemijske lastnosti elementa, ki mu atom pripada.

**elektroni** - v orbitalah na različnih energijskih nivojih oz. ovojnicah (K, L, M, ..... ) - večja oddaljenost od jedra, višji energijski nivo

Pri prehodu iz ene v drugo orbitalo proti jedru elektron odda energijo

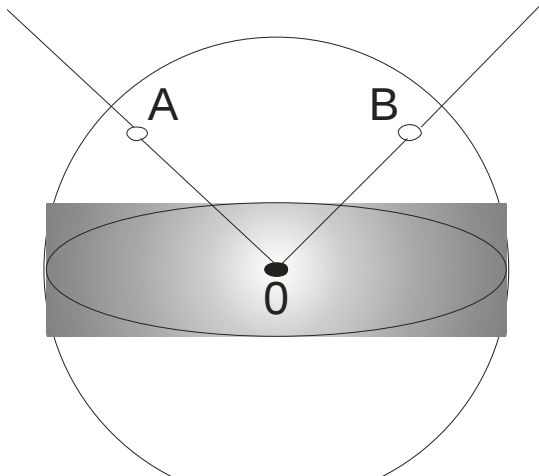
(kvant, foton)

ovojnica (lupina)	osnovno kvantno število (n)	maksimalna zasedenost ( $2n^2$ )
K	1	2
L	2	8
M	3	18
N	4	32
O	5	50
P	6	72
Q	7	98

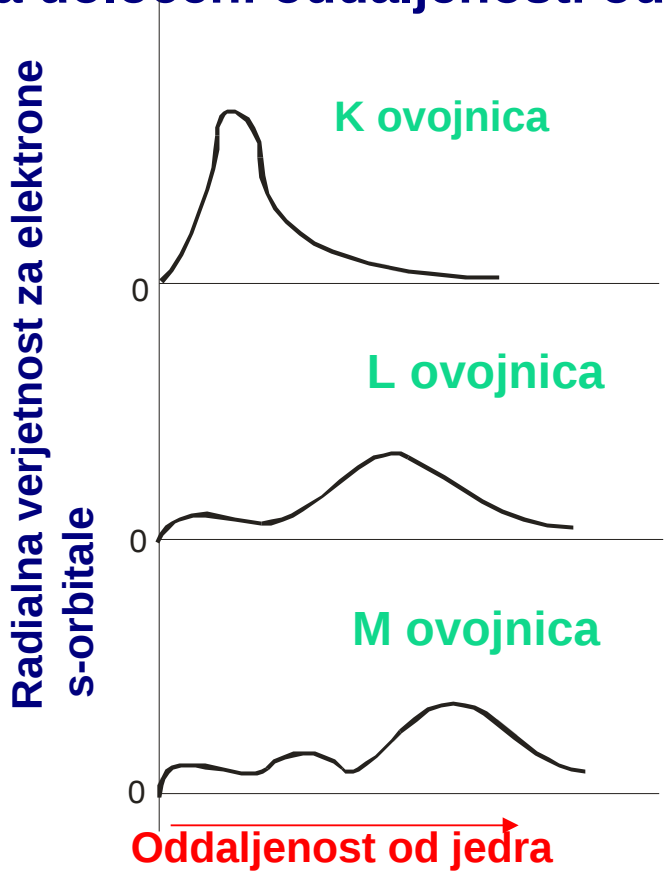
Elektroni določene ovojnice se nahajajo v **orbitalah**:  
**s** (sharp), **p** (principal), **d** (diffuse) in **f** (fundamental).

Naravo orbital lahko opišemo:

- 1) **S kotno verjetnostjo**  
(verjetnost da naletimo na elektron v določeni smeri iz jedra)
- 2) **Z radialno verjetnostjo**  
(verjetnost, da naletimo na elektron na določeni oddaljenosti od jedra)



Kotna verjetnost za elektrone s-orbitale katerekoli ovojnice

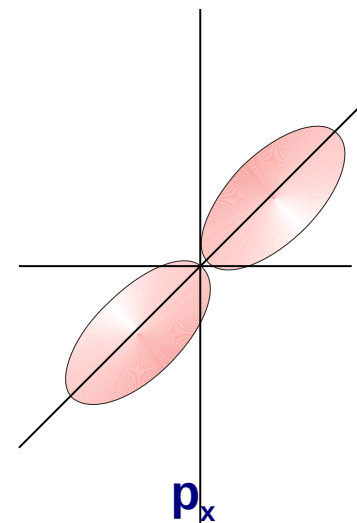
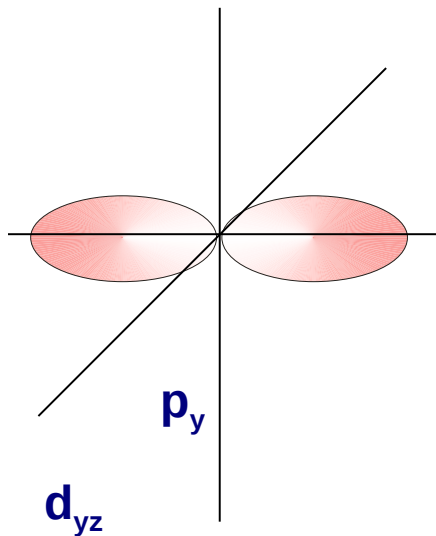
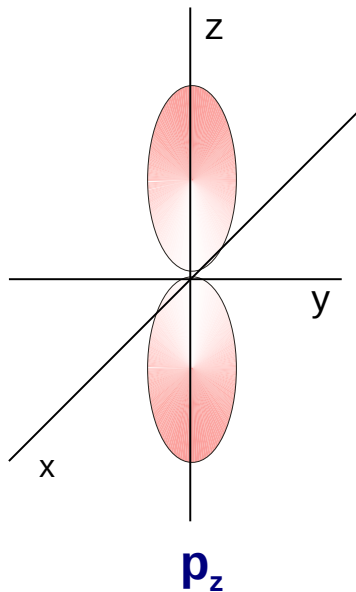




# s-orbitala

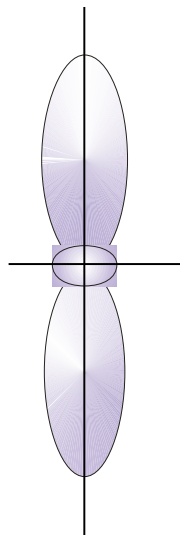


# p-orbitale

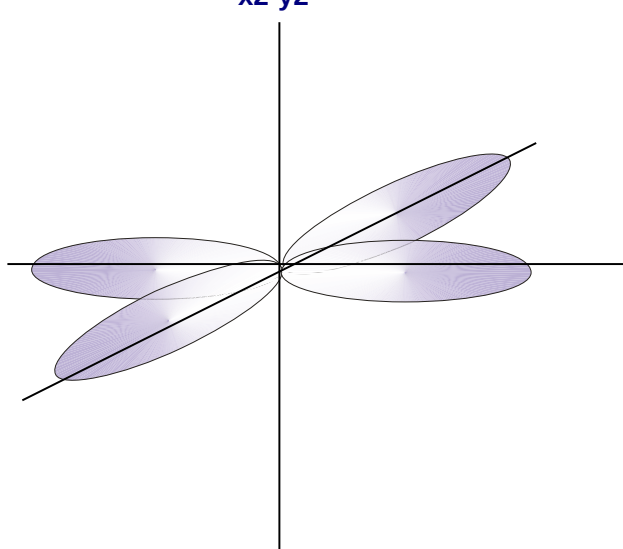


# d-orbitale

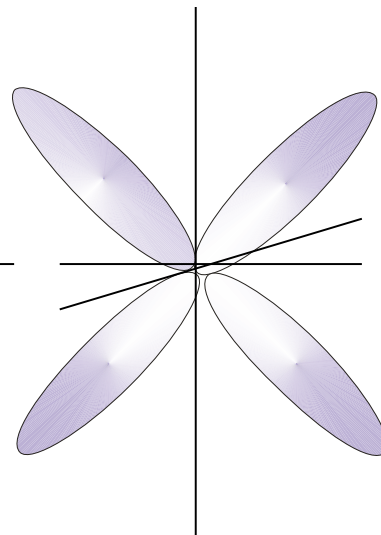
$d_{z^2}$



$d_{x^2-y^2}$



$d_{yz}$



$d_{xz}$

analogno

$d_{xy}$

# Elektronska konfiguracija atomov:

						5f 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102	6d 89 90	7s 87 88
					4f 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70	5d 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80	6p 81 82 83 84 85 86	6s 55 56
				4d 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48		5p 49 50 51 52 53 54		
			3d 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	4p 31 32 33 34 35 36		5s 37 38		
			3p 13 14 15 16 17 18	4s 19 20				
			3s 11 12					
			2p 5 6 7 8 9 10					
			2s 3 4					
			1s 1 2					
<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>		<b>N</b>		<b>O</b>	<b>P</b>	<b>Q</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>

## **Shematski prikaz relativnih energijskih nivojev za različne orbitalne elektrone**

Številke predstavljajo atomsko število elementa, katerega atomi imajo elektron na tem mestu (in na vseh označenih z nižjim številom).

**Kemijske lastnosti atoma so odvisne od:**

- 1) atom pridobi, odda ali deli elektrone zunanje ovojnice (valenčne elektrone)**
- 2) števila valenčnih elektronov**
- 3) "prizadevnosti" atoma za oddajanje, pridobivanje ali delitev elektronov**

Količina energije potrebne za **odvzem prvega, drugega ali tretjega elektrona** atomu v plinastem stanju se imenuje **prvi, drugi ali tretji ionizacijski potencial**.

Ionizacijski potencial elektronskih konfiguracij elementov tretje periode  
(po Addisonu, 1961)

	Na(I)	Mg(II)	Al(III)	Si(IV)	P(V)	S(VI)	Cl(VII)	Ar(VIII)
Prvi	5.1	7.6	6.0	8.1	11.0	10.4	13.0	15.0
Drugi	47.3	15.0	18.8	16.3	19.7	23.4	23.8	27.6
Tretji		80.1	28.4	33.5	30.2	35.0	39.9	
Četrti			120.0	45.1	51.4	47.2	53.5	
Peti				166.7	65.0	72.5	67.8	
Šesti					220.4	88.0	96.7	

## Elektronska konfiguracija

K				polna					
L				polna					
s	1	2	2	2	2	2	2	2	
M									
p			1	2	3	4	5	6	

Sposobnost atoma da pritegne elektrone v svojo zunanjo lupino, v kristalni strukturi ali molekuli imenujemo **elektronegativnost**.

Kovine - elektronegativnost  $< 1.9$  → težijo k oddaji el. (postanejo kationi)

Nekovine - elektronegativnost  $> 2.1$  → težijo k prejemanju el. (anioni)

Polkovine -  $1.9 < \text{el. negativnost} < 2.1$

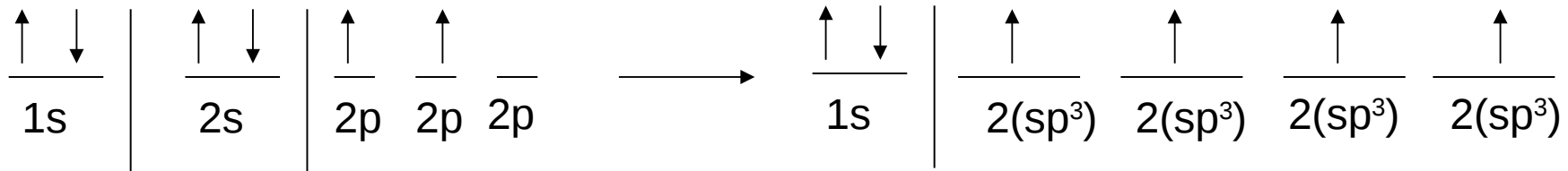
## Kemijske vezi

Privlačne sile med dvema ali več atomi imenujemo kemijske vezi.

**1) Ionska vez - elektrostatična privlačnost med negativno- in pozitivno nabitim delcem - neusmerjena**

**2) Kovalentna vez - vez med atomoma, ki delita skupne elektrone - enojna (en elektronski par), dvojna (dva elektronska para), trojna (trije elektronski pari) - usmerjena**

## Hibridne orbitale - v diamantu

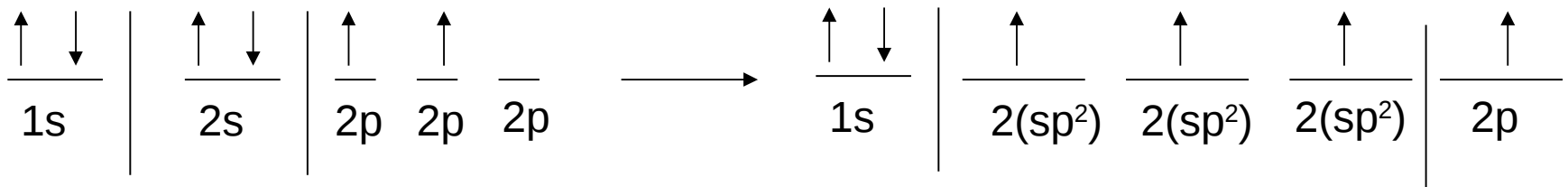


ogljik

ogljik v diamantu

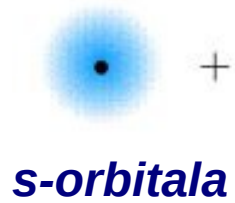
**2(sp<sup>3</sup>)** - 4 energetsko enakovredne orbitale katerih lastnosti zajemajo lastnosti ene 2s in treh 2p orbital

- v grafitu

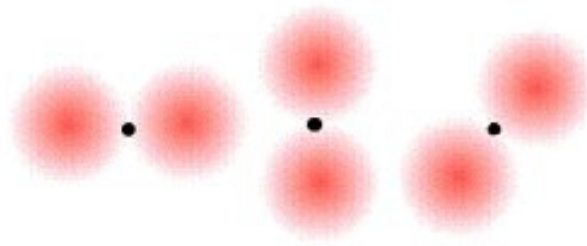


ogljik

ogljik v grafitu

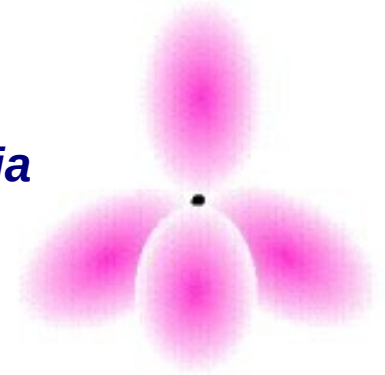


+

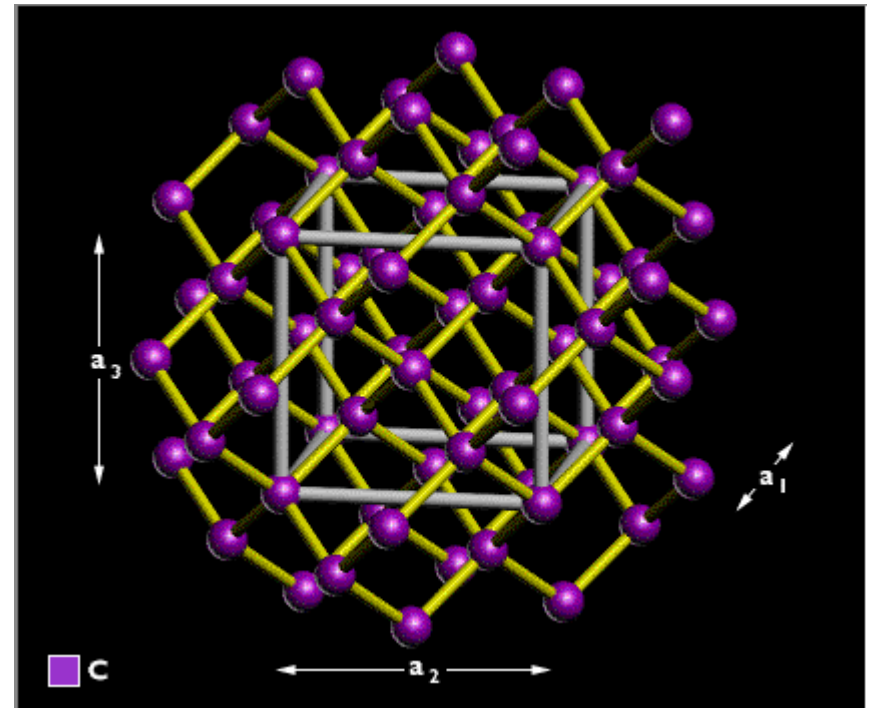
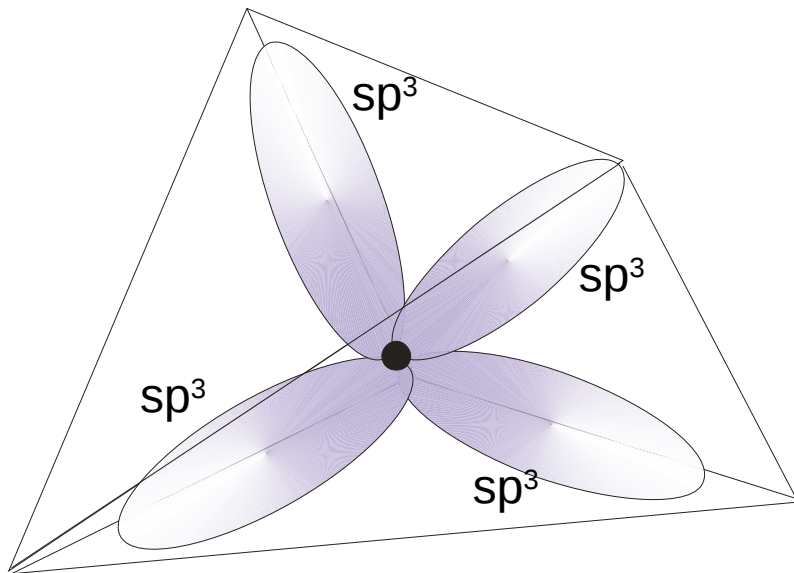


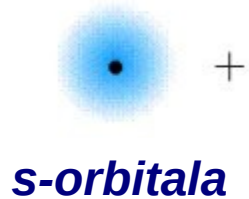
*p-orbitale*

*hibridizacija*

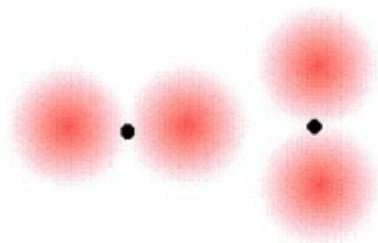


*sp<sup>3</sup>-hibridne orbitale (tetraedrične)*



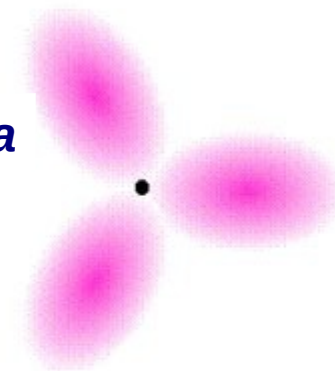


+

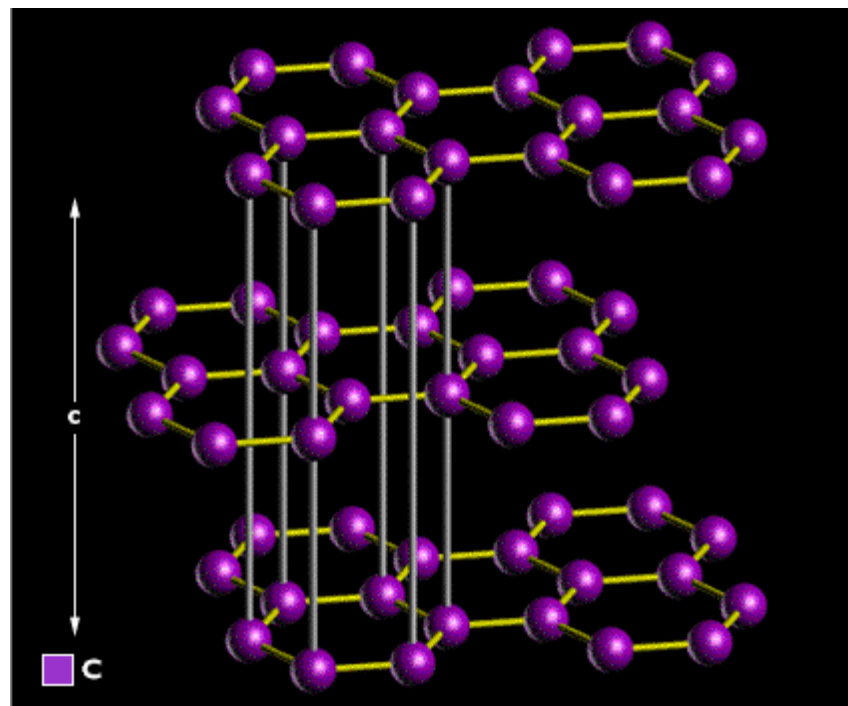
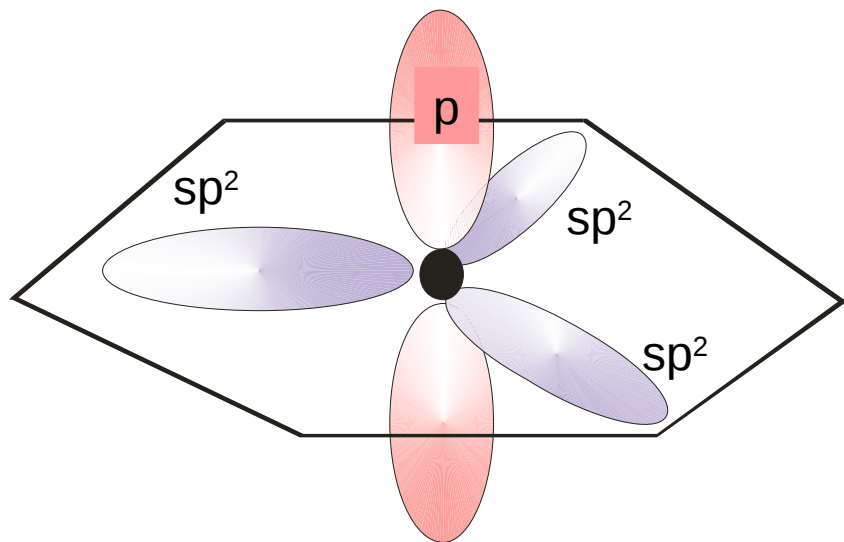


*p-orbitale*


*hibridizacija*



*sp<sup>2</sup> hibridne  
orbitale  
(trigonalno planarne)*







3) Kovinska vez - pozitivno nabiti ioni obdani s prosto gibajočimi se elektroni - nastane med atomi z nizko, vendar podobno elektronegativnostjo.

4) Van der Waals-ova vez - šibka privlačnost med nasprotnima poloma sosednjih molekul

5) Vodikova vez - privlačna sila vodikovega jedra za elektrone, ki nastane zaradi "razkritega" jedra pri kovalentni vezi

## Atomski in ionski radij

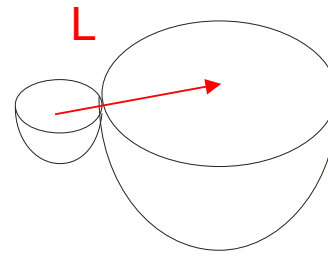
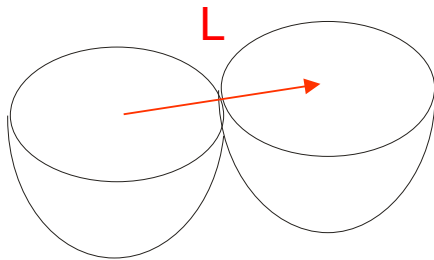
Radija atoma ali iona ne moremo natančno definirati.

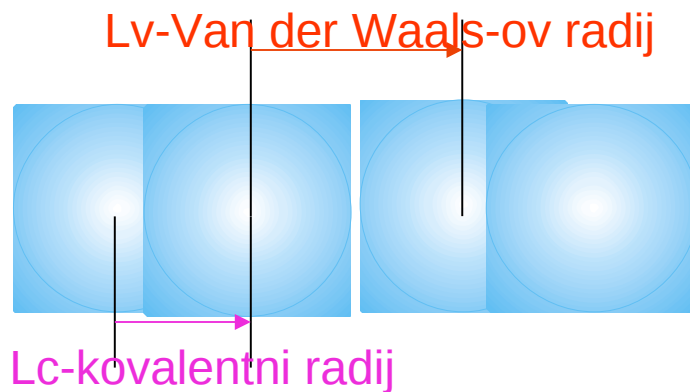
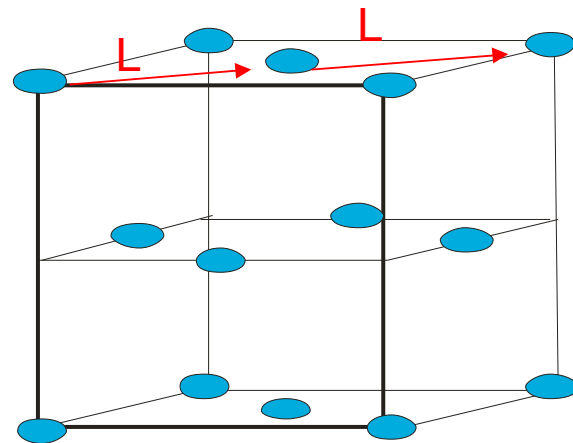
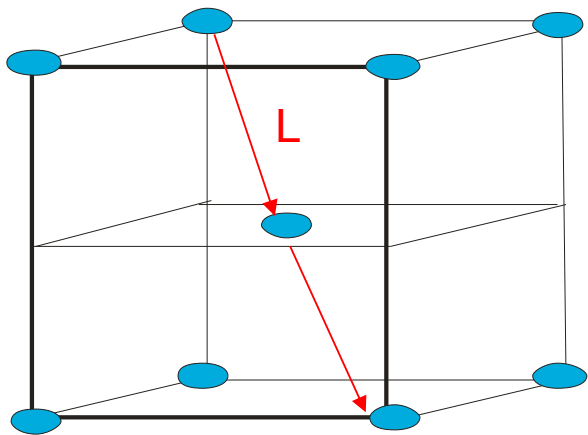
V kristalni strukturi imenujemo razdaljo med centroma dveh atomov, ki tvorita vez, **dolžina vezi**.

Privzeto je, da je dolžina vezi enaka vsoti radijev povezanih atomov ali ionov.

Razlogi za variacije velikosti atomskih ali ionskih radijev

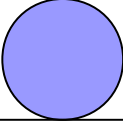

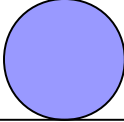



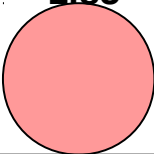

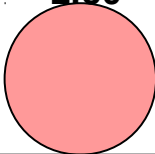









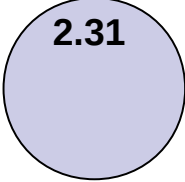
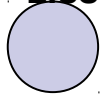
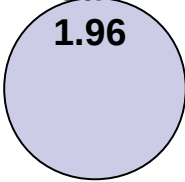
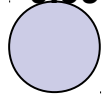


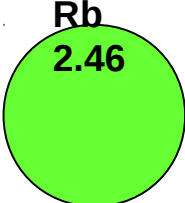
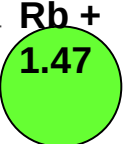
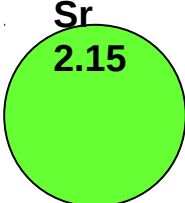
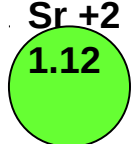








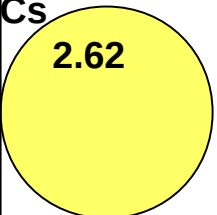
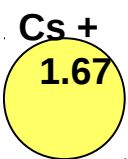
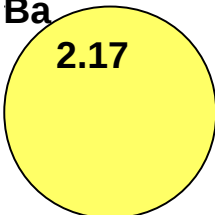
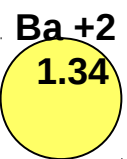









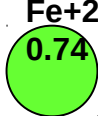

- 1) relativni delež ionske, kovalentne ali kovinske vezi s sosednjimi atomi v strukturi
- 2) število najbližjih tangentnih sosedov (koordinacijsko število)





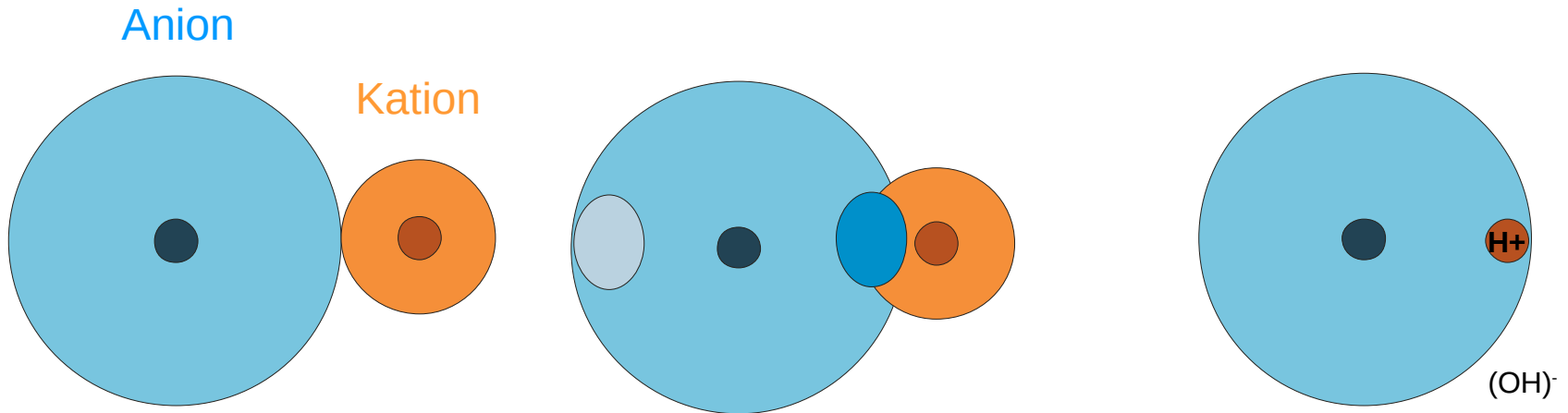
Za kristale zgrajene iz dvoatomskih molekul je najkrajša vez med atomoma v molekuli ( $L_c$ ) in je enaka dvojni vrednosti atomovega kovalentnega radija, dolžina vezi med atomoma sosednjih molekul ( $L_v$ ) pa je enaka dvojni vrednosti atomovega van der Waals-ovega radija.

## Nekateri pomembnejši atomi in ioni, ter velikosti njihovih radijev:

<p><b>Li</b> 1.52</p>  <p><b>Li +</b> 0.68</p> 	<p><b>Be</b> 1.12</p>  <p><b>Be +2</b> 0.35</p> 				<p><b>F</b> 0.72</p>  <p><b>F-</b> 1.33</p> 
<p><b>Na</b> 1.85</p>  <p><b>Na +</b> 0.97</p> 	<p><b>Mg</b> 1.60</p>  <p><b>Mg +2</b> 0.66</p> 	<p><b>B</b> 0.89</p>  <p><b>B+3</b> 0.23</p> 	<p><b>C</b> 0.77</p>  <p><b>C+4</b> 0.2</p> 	<p><b>N</b> 0.74</p>  <p><b>N+3</b> 0.1-0.2</p> 	<p><b>O</b> 0.74</p>  <p><b>O-2</b> 1.40</p> 
<p><b>K</b> 2.31</p>  <p><b>K +</b> 1.33</p> 	<p><b>Ca</b> 1.96</p>  <p><b>Ca +2</b> 0.99</p> 				<p><b>Cl</b> 1.07</p>  <p><b>Cl-</b> 1.81</p> 
<p><b>Rb</b> 2.46</p>  <p><b>Rb +</b> 1.47</p> 	<p><b>Sr</b> 2.15</p>  <p><b>Sr +2</b> 1.12</p> 	<p><b>Al</b> 1.4</p>  <p><b>Al+3</b> 0.51</p> 	<p><b>Si</b> 1.17</p>  <p><b>Si+4</b> 0.42</p> 	<p><b>P</b> 1.10</p>  <p><b>P+5</b> 0.35</p> 	<p><b>S</b> 1.04</p>  <p><b>S+6</b> 0.3</p> 
<p><b>Cs</b> 2.62</p>  <p><b>Cs +</b> 1.67</p> 	<p><b>Ba</b> 2.17</p>  <p><b>Ba +2</b> 1.34</p> 	<p><b>Ti</b> 1.46</p>  <p><b>Ti+4</b> 0.68</p> 	<p><b>V</b> 1.31</p>  <p><b>V+3</b> 0.74</p> 	<p><b>Cr</b> 1.25</p>  <p><b>Cr+3</b> 0.63</p> 	<p><b>Mn</b> 1.12</p>  <p><b>Mn+2</b> 0.8</p> 
		<p><b>Fe</b> 1.24</p>  <p><b>Fe+2</b> 0.74</p>  <p><b>Fe+3</b> 0.64</p> 			

## Polarizacija

Polarizacijo imenujemo porušitev razporeditve ionskega naboja zaradi bližine iona z nasprotnim nabojem.



Polarizacija narašča v primeru (Fajan-ova pravila):

- 1) Kation ima majhen radij in/ali visok naboj
- 2) Anion ima velik radij in/ali visok naboj
- 3) Konfiguracija kationa se precej razlikuje od konfiguracije inertnega plina.

Kristali - molekularni  
- nemolekularni

- kovinski
- kovalentni
- ionski

Vezi v kristalih so najpogosteje hibridi med zgoraj naštetimi.

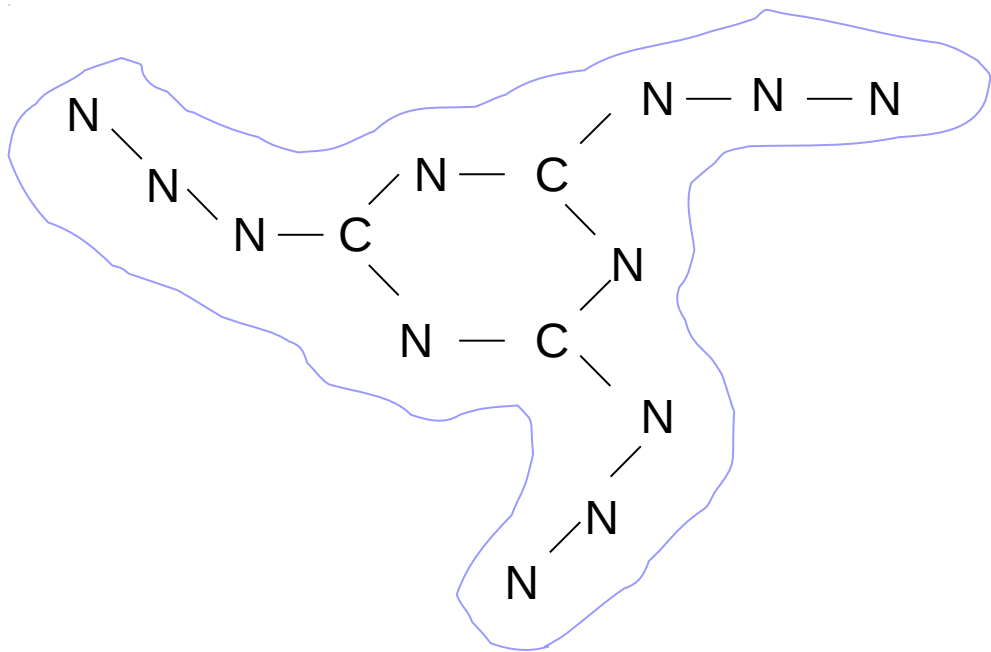
## MOLEKULARNI KRISTALI

Molekularne kristale predstavljajo pravilno "zložene" molekule, v katerih so **kovalentne vezi**, bistveno močnejše od vezi, ki jih molekula lahko tvori navzven.

Med molekulami delujajo šibke **Van der Waals-ove sile**, zaradi česar imajo molekularni kristali **nizko trdoto in odpornost na delovanje zunanjih sil**, zlahka se razijo in poškodujejo.

Pri povišanju temperature se zvišuje termalna vibracija molekul. Posledično narašča tudi volumen molekularnih kristalov.

**Molekularni kristali so izolatorji in imajo nizko tališče.**



Molekula C<sub>3</sub>N<sub>12</sub>

## KOVINSKI KRISTALI

Vez med atomi z nizko, vendar podobno elektronegativnostjo je najpogosteje kovinska. Kovinska vez ni usmerjena.

Kovinski kristali imajo kristalno strukturo v kateri so atomi zloženi tako, da so razdalje med njimi najmanjše in:

- 1) vsak atom se dotika 12 najbližjih sosednjih atomov
- 2) volumen praznin med atomi je minimalen

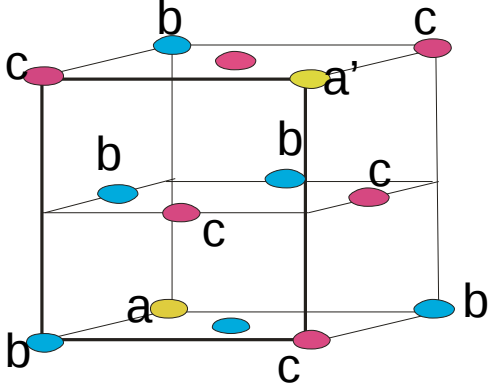
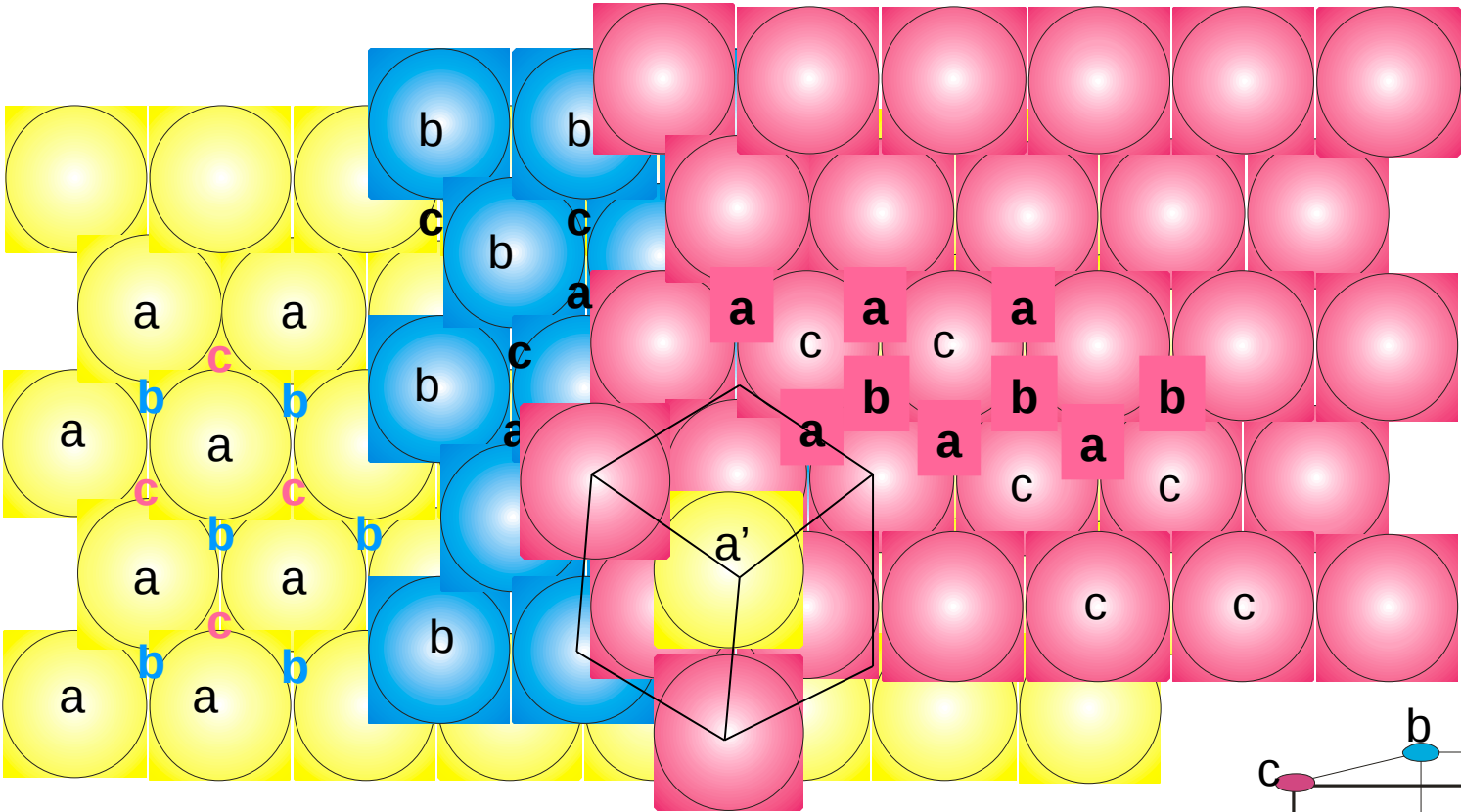
Pogoja sta enakovredna za zlog atomov z enakimi radiji.

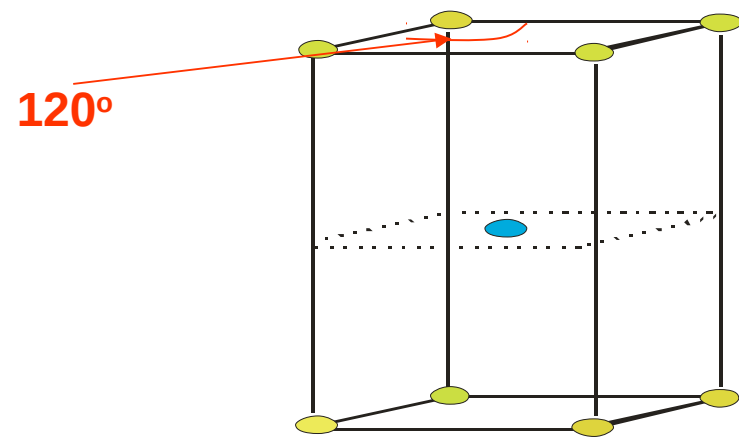
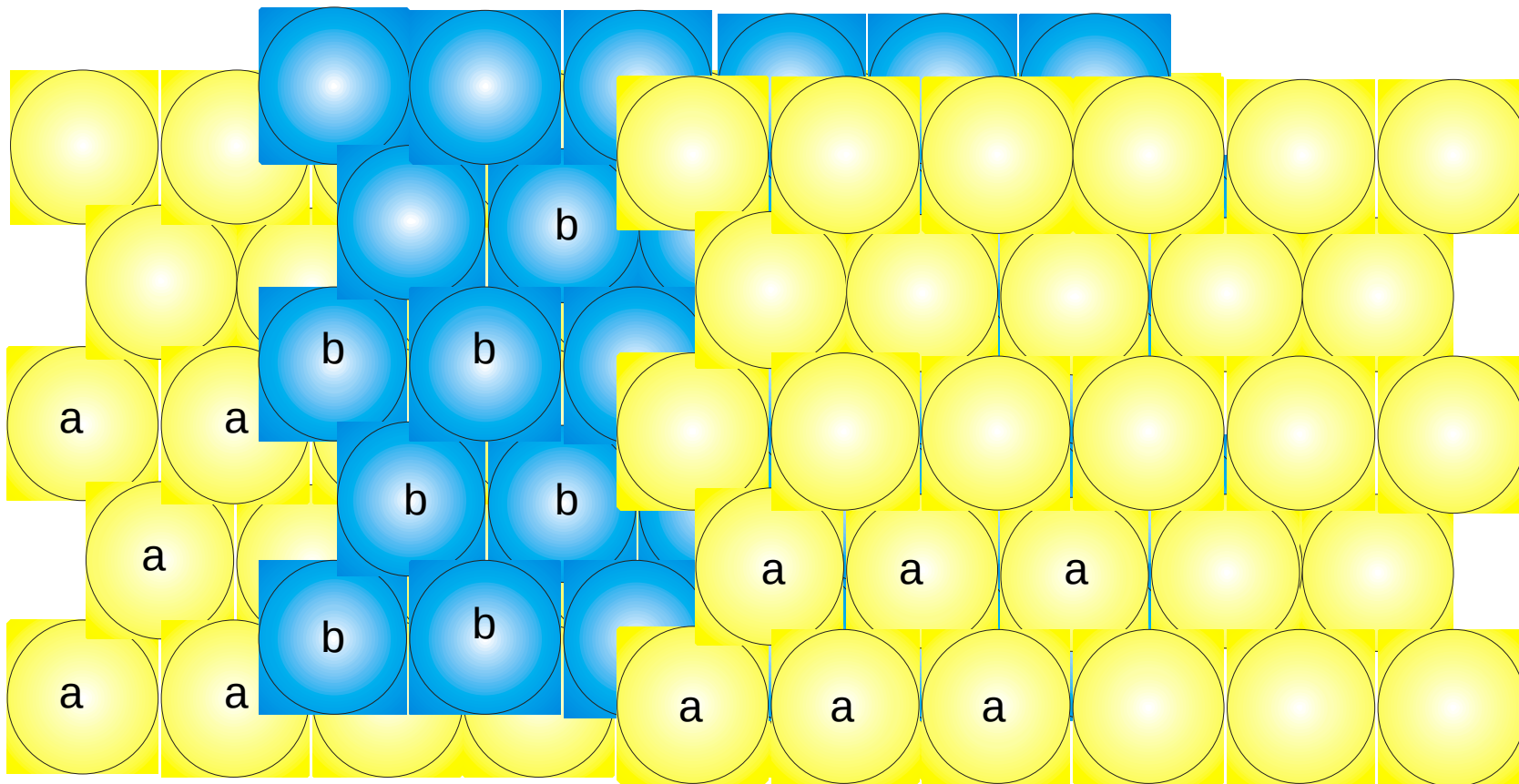
## GOSTI ZLOG

Razporeditev atomov v kovinskih kristalih najpogosteje ustreza kubičnemu gostemu zlogu (CubicClosestPacking), ki pripada prostorski grupi  $F 4/m -3 2/m$  ali heksagonalnemu gostemu zlogu (HexagonalClosestPacking), ki pripada prostorski grupi  $P 63/m 2/m 2/c$ .

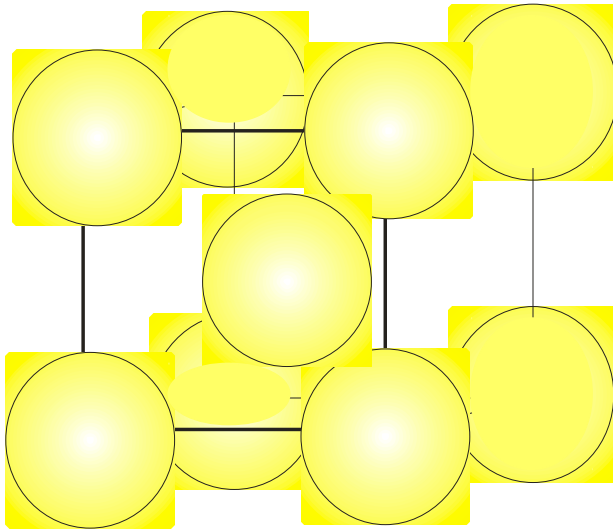
Zloga se ločita po načinu zamika plasti atomov.







## TELESNO CENTRIRANE KUBIČNE STRUKTURE ( $I 4/m -3 3/m = Im\bar{3}m = O_h^5$ )



V telesno centrirani kubični strukturi (BodyCenteredCubic) je **vsak atom obdan z osmimi sosednjimi atomi**. Zlog ni tako gost kot pri CCP ali HCP in ima nekoliko višji odstotek praznin med atomi.

Zaradi gostega zloga in visoke atomske mase imajo kovinski kristali visoko gostoto in prevajajo elektriko tako v trdnem kot v talini. Kadar kovinski atom lahko tvori različne strukture, so kovinski kristali istega elementa v kubičnem gostem zlogu mehkejši in bolj kovni od tistih s heksagonalnim gostim zlogom ali telesno centrirano kubično strukturo.

Sposobnost snovi (elementa ali spojine) da **kristali v različnih strukturnih oblikah** imenujemo **polimorfizem**.

Različne strukturne tipe spojine pa **polimorfi** ali **polimorfne modifikacije**.

**Alotropizem - polimorfizem elementov (modifikacije - alotropi)**

**Primer: Fe**

**BCC do 909°C in nad 1403 °C**

**CCP od 909 do 1403 °C**

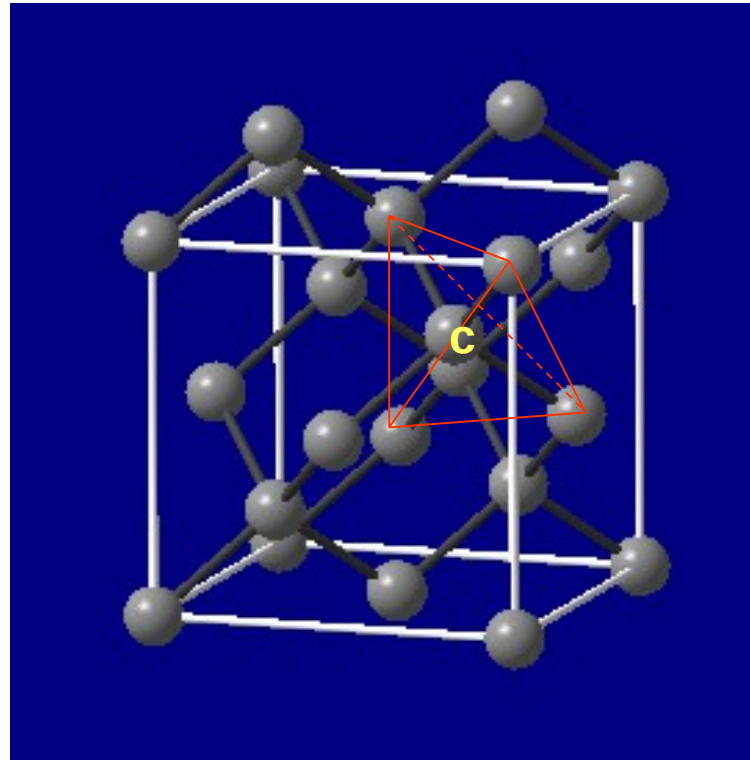
## KOVALENTNI STRUKTURNI TIPI

V kovalentnih kristalih kovalentne vezi močno povezujejo sosednje atome. **Šibke vezi niso prisotne**. Kristal v celoti predstavlja molekulo velikanko.

**Kovalentni kristali imajo** visoko trdoto in visoko tališče. Usmerjena narava kovalentnih vezi ustreza strukturam z **nizkim koordinacijskim številom**, kar ima za posledico veliko medatomskega prostora in **nizko gostoto minerala**.

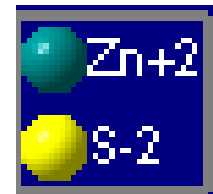
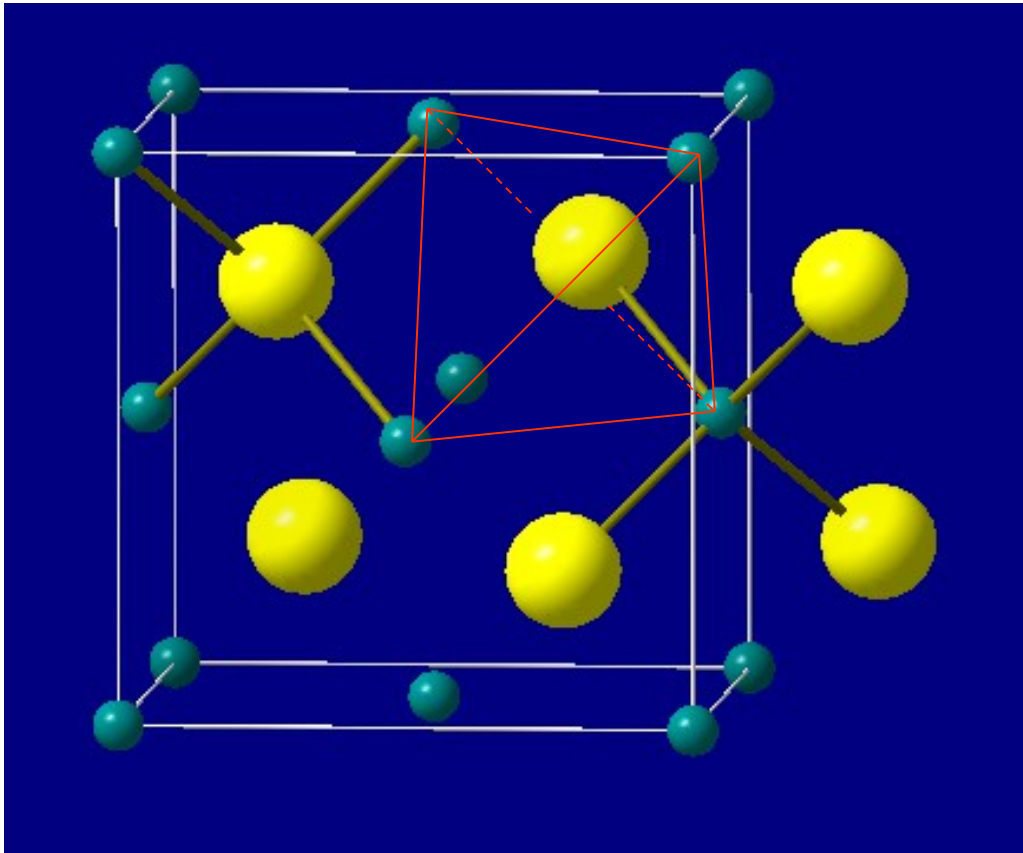
# STRUKTURA DIAMANTA

(F 41/d -3 2/m = Fd3m = O<sub>h</sub><sup>7</sup>)



Atom c na zgornji sliki je tetraedrično koordiniran.  
Koordinacijski polieder - polieder, ki ga definirajo veznice med vsemi atomi, ki obkrožajo izbrani atom.

## STRUKTURA SFALERITA ( $F - 43m = T_d^2$ )



Dva elementa, oba z visoko elektronegativnostjo in sposobnostjo tvorbe tetraedrično koordiniranih  $sp^3$  orbital, lahko tvorita kristalno strukturo značilno za sfalerit (ZnS). Struktura je podobna diamantovi, z razliko da je v strukturi sfalerita atom enega elementa tetraedrično obdan z atomi drugega elementa. Strukturo sfalerita tvorita dve penetrirajoči ploskovno centrirani kubični prostorski celici, eno gradi S, drugo Zn.

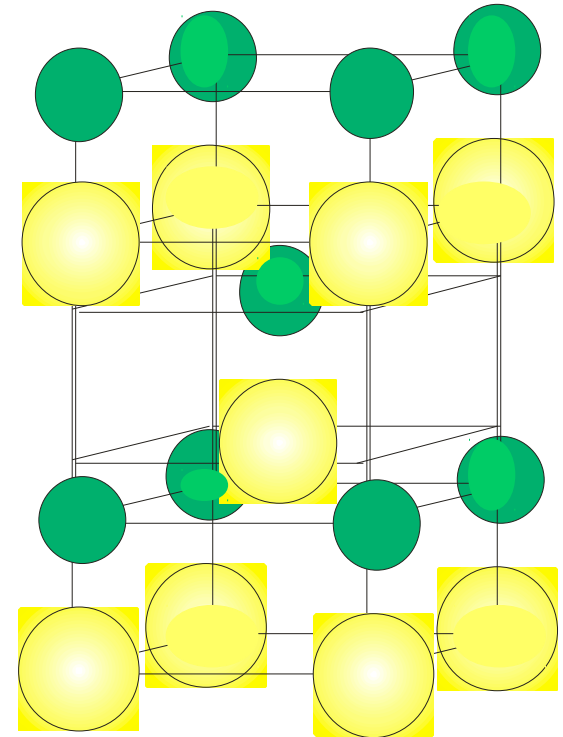
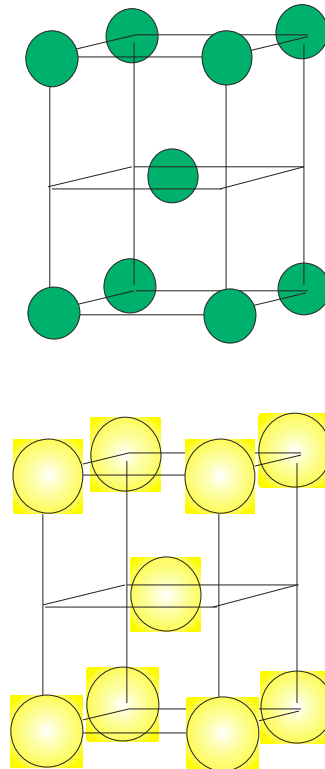
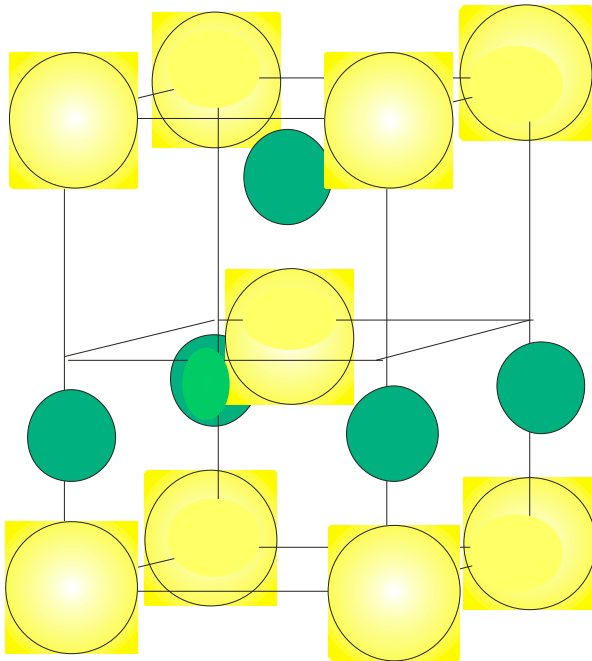
Ena celica je zamaknjena glede na drugo za  $1/4$  smeri  $a_1$ ,  $a_2$  in  $a_3$ .

# STRUKTURA WURTZITA ( $P 63mc = C_{6v}^4$ )

Spojina ZnS lahko kristali v kubični strukturi sfalerita ali v **heksagonalni strukturi wurtzita**.

V slednji je vsak atom cinka koordiniran s štirimi atomi žvepla in vsak atom žvepla tvori vezi s štirimi atomi cinka.

Strukturo wurtzita lahko predstavimo kot **dve interpenetrirajoči osnovni celici heksagonalnega gostega zloga od katerih ena leži neposredno nad drugo**.



## Potencialna energija in tangentnost

V prvem približku ionsko kristalno strukturo sestavljajo relativno **veliki anioni v gostem zlogu** z **manjšimi kationi**, ki zapolnjujejo nekatere od intersticijskih praznin.

Taka struktura lahko sprejme le katione, ki so dovolj veliki, da intersticije v celoti zapolnijo in so tangentni z ioni, ki jih obdajajo. Na tak način je potencialna energija rezultirajočega kristala najmanjša.

## Razmerje radijev in koordinacijski poliedri

Največje število velikih ionov (X), ki lahko obkroža in se hkrati dotika manjšega iona (A) je odvisno od razmerja njunih radijev  $R_A/R_X$ .

$$R_A/R_X = 1$$

$$1 > R_A/R_X > 0.73$$

$$0.73 > R_A/R_X > 0.414$$

$$0.414 > R_A/R_X > 0.225$$

$$0.225 > R_A/R_X > 0.155$$

$$R_A/R_X < 0.155$$

koord. št. = 12 (kubični ali heksagonalni gosti zlog)

koord. št. = 8 (v ogliščih kocke)

koord. št. = 6 (v ogliščih oktaedra)

koord. št. = 4 (v ogliščih kvadrata)

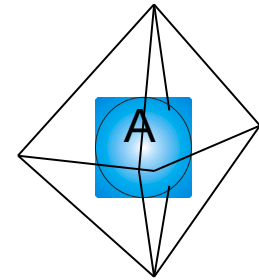
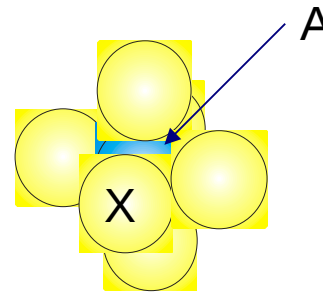
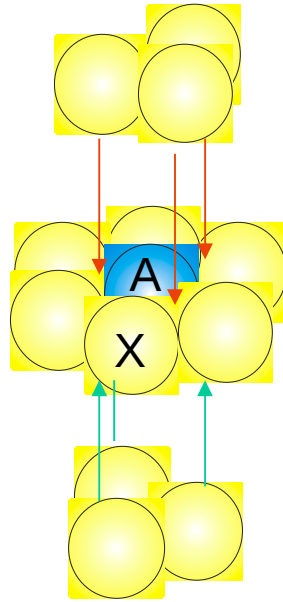
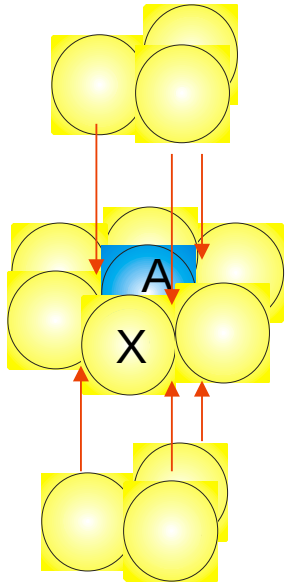
koord. št. = 4 (v ogliščih tetraedra)

koord. št. = 3 (v ogliščih trikotnika)

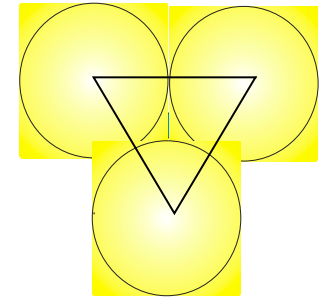
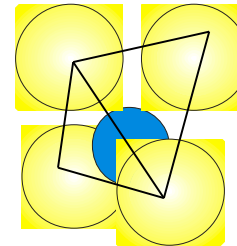
koord. št. = 2 (linearno na nasprotnih straneh kationa)



RA/RX=1

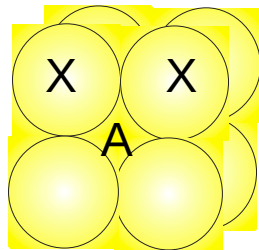
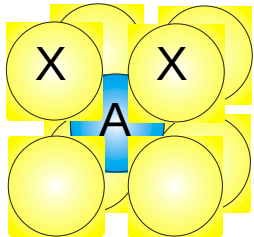


RA/RX=0.73-0.41

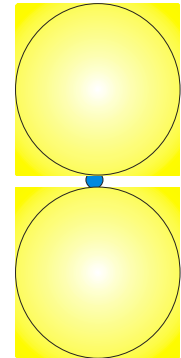


RA/RX=0.41-0.21

RA/RX=0.22-0.15



RA/RX manj od 0.15



Regularni koordinacijski poliedri (anioni ekvidistantni glede na kation)