

ZGRADBA KRISTALOV

(Lazarini, Brencic)

- vodikova vez
- molekulske vezi
 - orientacijske
 - indukcijske
 - disperzijske

ZGRADBA KRISTALOV

KRISTAL - pravilen in periodičen razpored gradnikov
AMORFNA SNOV - gradniki razporejeni brez reda

glede na tip vezi: molekulski kristali vez neusmerjena
ionski kristali
kovalentni kristali
kovinski kristali

OSNOVE KRISTALOGRAFIJE

ravne ploskve
oblika posledica pravilne notranje zgradbe

SIMETRIJA (v NA-MA vedah defin. kot prostorsko ali časovno ponavljanje enakih elementov)

Nesimetričen vzorec se v prostoru lahko ponavlja glede na:

4 osnovni simetr. elementi:

- translacija** - vzporedno premikanje, eno-, dve- ali trodim.
- rotacija** - vrtenje za določen kot okrog osi
- refleksija** - zrcaljenje skozi ravnino
- inverzija** - preslikava skozi točko

ali glede na kombinacije osnovnih simetrijskih elementov.

Za označevanje simetr. elementov v rabi 2 sistema:

- **kristalografski sistem** (Hermann - Mauguinsov sistem)
- **spektroskopski sistem** (Schoenfliesov sistem)

a) translacija (ilustr.)

b) refleksija (ilustr.)

c) rotacija (ilustr.)

vzorec se ponavlja z obracanjem za kot $\frac{360}{n}$

d) inverzija (ilustr.)

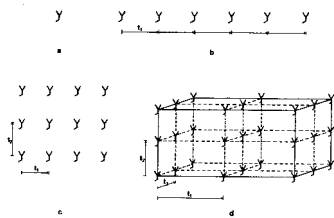
točka se imenuje center inverzije

$$x, y, z \rightarrow x, y, z$$

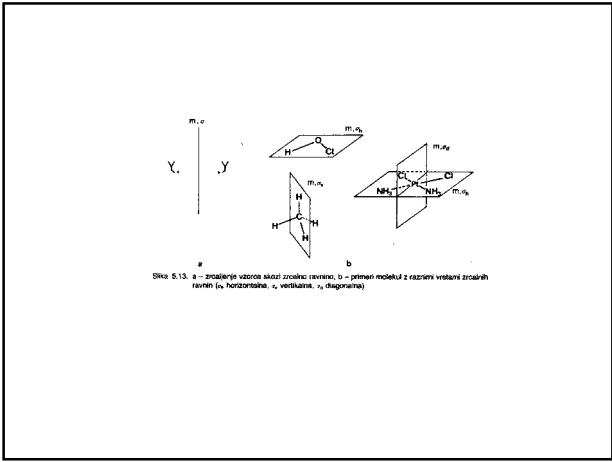
Doslej smo opisali le simetrijo molekul.
Lahko podamo tudi zunanjo obliko kristalov (ilustr. primer za kocko).

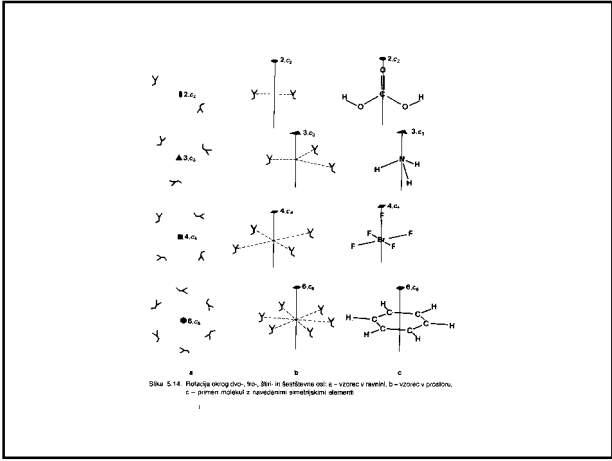
Simetrijska operacija - proces, pri katerem dobimo s premikanjem vzorca situacijo, ki je identična začetni

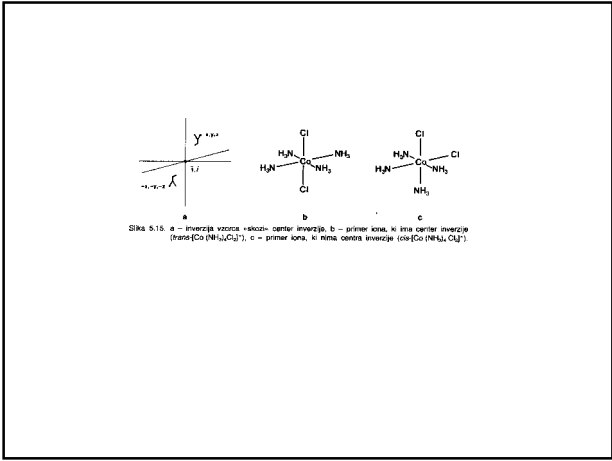
Pri opisovanju zgradbe molekul in zunanje oblike kristalov uporabljamo le tri od štirih osnovnih simetrijskih elementov (**translacije ne!**). Vsaj ena točka ostane nespremenjena, zato tako simetrijo imenujemo **točkovna simetrija**.

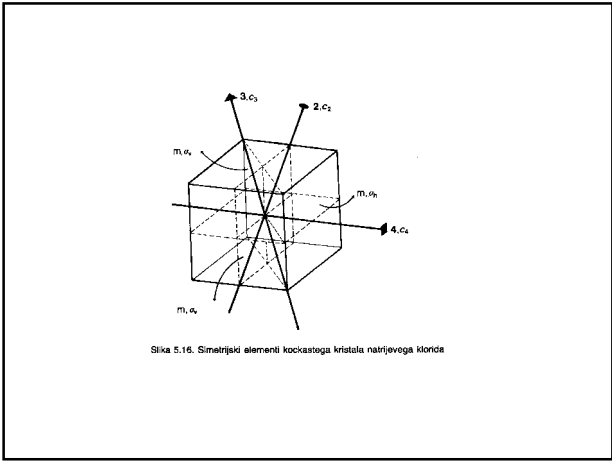


Slika 5.12: a - vsmeren objekt ali vzorec (na primer molekula, skupina atomov); b - translacija vzorca v eni dimenziji (krzno premico); c - translacija vzorca v dveh dimenzijah (v ravnini); d - translacija v treh dimenzijah (povzdignjeno poravnanje vzorca v prostoru)









Simetrijske elemente lahko kombiniramo na mnogo načinov. Če upoštevamo, da ima večina molekul (in vse možne oblike kristalov) le dvo-, tri-, štiri- in šestštevne osi, je različnih kombinacij 32. Imenujemo jih **kristalografske točkovne skupine**.

Za zunanjo obliko kristalov in simetrijo molekul so najvažnejši simetrijski elementi: refleksija, rotacija in inverzija; za **kristalno strukturo (torej za notranjo zgradbo kristalov)** pa je najbolj značilna translacijska simetrija.

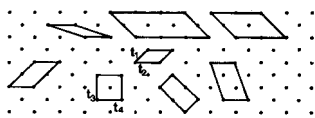
V kristalu običajno asimetrični vzorec zamenjamo s **točko**. Množico takih točk imenujemo **kristalna mreža**, točke same pa **mrežne točke**. Mrežne točke lahko povežemo v **mrežne premice** ali v **mrežne ravnine**.

Skozi mrežne točke lahko potegnemo nešteto mrežnih premic in ravnin. Vselej potrebujemo trojico vektorjev, ki niso koplanarni. Geometrijsko telo, ki ga tako definirajo izbrani translacijski vektorji, imenujemo **osnovna celica**.

robovi osn. celice a, b, c } **konstante osnovne**
 koti med njimi α, β, γ } **celice**

Kristalno strukturo opišemo tako, da opišemo lego atomov v osnovni celici. Ta se potem ponavlja po celotni prostornini kristala.

Izberemo: najmanjšo osnovno celico ali najbolj simetrično osnovno celico (ilustr.)



Slika 5.21. Izbira osnovne celice v ravninski mreži

V tridimenz. prostoru imajo osn. celice le 6 razl. oblik

↓

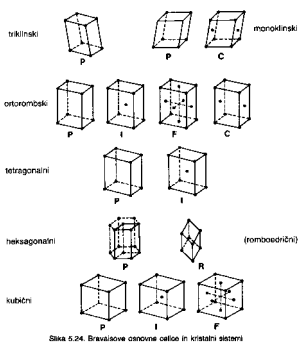
6 kristalnih sistemov (singonij)

triklinski	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklinski	$a = b = c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 90^\circ$
ortoromski	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonalni	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
heksagonalni	$a = b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubicni	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Glede na simetr. kriterij izbiranja osn. celice je možna izbira 5 osn. tipov:

<i>enostavna ali primitivna</i>	<i>P</i>
<i>telesno centrirana</i>	<i>I</i>
<i>ploskovno centrirana</i>	<i>F</i>
<i>centr. dve nasprotni ploskvi</i>	<i>A, B ali C</i>
<i>romboedrična</i>	<i>R</i>

Vsak od navedenih tipov osn. celice ni možen v vsakem kristalnem sistemu. Vseh možnih tipov je 14 Bravaisovih osnovnih celic ali kristalnih mrež. (ilustr.)



Pri opisovanju kristalnih struktur so pomembni vsi 4 osnovni simetrijski elementi, ter kombinacije, posebno

rotacije in translacije → vijacna os
in
refleksije in translacije → zrcalno-drsna ravnina

vijacna os: $\frac{360}{n}$ zasuk za ... + translacija

$2_1; 3_1; 3_2; 4_1; 4_2; 4_3; 6_1; 6_2; 6_3; 6_4; 6_5$

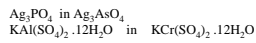
zrcalno-drsna ravnina: zrcaljenje skozi ravnino + translacija

Ce pri kombinaciji 32 kristalografskih tokovnih skupin s translacijo upoštevamo, da je možnih le 6 kristalnih sistemov oz. le 14 Bravaisovih mrež, dobimo 230 kombinacij, ki jih imenujemo **prostorske skupine**. (ilustr.)

Tabela 5.5. Pregled kristalografskih točkovnih in prostorskih skupin po kristalnih sistemih

kristalni sistem	kristalografske točkovne skupine	(H)	število prostorskih skupin						kristalografski simboli tipičnih prostorskih skupin
			P	T	F	C	A	S	
triklinski	1, 1 ₁	(2)	2					2	P1, P1
monoklinski	2, n, 2n ₁	(3)	4			5		13	P2 ₁ , P2 ₁ m, C2/m, P2 ₁ /c, C2/c
ortorombni	222, mm2, mmm	(3)	30	9	5	15		59	P2 ₂ 2 ₂ , Pmc2 ₁ , Pbam, Pnma, Fddd, Immm
trigonalni	4, 4 ₂ , 6, 6 ₂ , 6m, 6 ₃ , 6 ₃ m, 6 ₃ m ⁺	(7)	48	19				68	P4, P4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₂ m, P4 ₃ m, P4 ₃ m ⁺ , P4 ₂ m ⁺ , P4 ₂ m ⁻
romboedrični	3, 3, 3 ₂ , 3m, 3 ₂ m	(6)	25					25	R3 ₂ , R3, P3m1, P3c1, R3m, R3c
heksagonalni	6, 6, 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₃ m, 6 ₃ m ⁺ , 6 ₃ m ⁻	(7)	27					27	P6, P6 ₃ m, P6 ₃ m ⁺ , P6 ₃ m ⁻ , P6/mmm, P6 ₃ /mcm
kubični	23, m3, 432, 43m, m3m, m3 ₂	(5)	16	10	11			36	P23, P23, I23, Pa3, F4 ₃ 2, P43m, P43 ₂
		(32)						230	

Izomorfija (isos - enak; morfos - oblika)



kristalizirajo v isti prostorski skupini in imajo približno enake dimenzije osnovnih celic.
Zaradi podobnih dimenzij gradnikov tvorijo zmesne kristale.

Izostrukturnost

spojine z analognim razporedom gradnikov, osnovne celice pa imajo različne dimenzije;
ne tvorijo zmesnih kristalov;

primer: NaCl strukturni tip, vsi alkalijski halogenidi (razen cezijevega),
MgO, CaO, SrO,
CaS, SrS, FeO

IONSKI KRISTALI

Ioni so povezano pretežno z elektrostatskimi silami.

Koordinacijsko število - število anionov, ki obkrožajo kation (oz. število kationov, ki obkrožajo anion) je odvisno od razmerja radijev kationa in aniona.

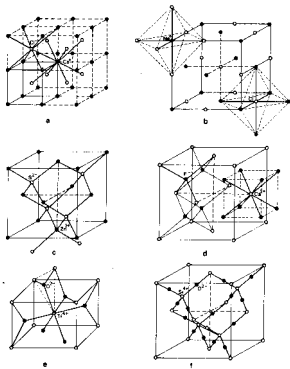
Najpogostejša koordinacijska števila v ionskih kristalih so **8, 6 ali 4**, koordinacijski poliedri pa **kocka, oktaeder (ali tristr. prizma) in tetraeder**.

Največ AB spojin ima NaCl strukturo s koordinacijo 6/6, oz.

NaCl _{6,6}	oktaeder/oktaeder	(ilustr.)
CsCl _{8,8}	kocka/kocka	
ZnS _{4,4} (sfalerit)	tetraeder/tetraeder	

AB₂ spojine; kristalna struktura odvisna od razmerja radijev

CaF ₂ fluorit	→ CaF _{8,4}	kocka/tetraeder
TiO ₂ rutil	→ TiO _{6,3}	oktaeder/trikotnik
SiO ₂ kristobalit	→ SiO _{4,2}	tetraeder/linearno



Slika 5.29 Koordinacijska števila v enostavnih kristalnih strukturah anorganskih spojin: a - cizeliv fluorid (CaF₂), b - cesarjev klorid (CsCl), c - sfalerit (ZnS), d - aluminijev oksid (Al₂O₃), e - titanov oksid (rutil TiO₂), f - silicijev oksid (kristobalit SiO₂). (V vsaki sliki je prikazana ena polovica sklopa, sledijo primeri CaCl₂ ter je razložen osem osnovnih vrst; zaradi preglednosti pa niso označeni vsi koordinacijski poliedri v obeh vrstah.)

Razmerje radijev kationa (K^+) in aniona (A^-), ki je značilno za določen tip koordinacije, izračunamo:

(ilustr.)

za oktaedrično koordinacijo:

$$2(r_{K^+} + r_{A^-})^2 = (2 r_{A^-})^2$$

$$\sqrt{2} (r_{K^+} + r_{A^-}) = 2 r_{A^-}$$

$$\frac{r_{K^+}}{r_{A^-}} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$$

za osemštevno koordinacijo je razmerje radijev mogoče izračunati iz polovice telesne diagonale kocke:

$$(r_{A^-} + r_{K^+})^2 = 3 r_{A^-}^2$$

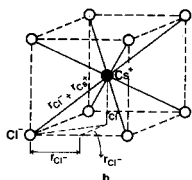
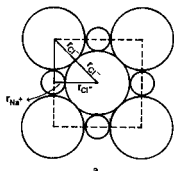
$$r_{A^-} + r_{K^+} = \sqrt{3} r_{A^-}$$

$$\frac{r_{K^+}}{r_{A^-}} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

Ce je razmerje radijev v neki strukturi tipa K^+A^- med 0.73 in 0.41, kristalizira v NaCl-strukturnem tipu; če pa je to razmerje večje od 0.73, spojina kristalizira v CsCl-strukturnem tipu.

Za ZnS-strukturni tip je razmerje radijev okrog 0.225.

Ionski radiji ; L. Pauling ; preračunani na koordinacijo 6/6



MREŽNA ENERGIJA

Nastanek kristala je eksotermni proces. **Mrežna energija** je energija, ki se sprosti, če nastane 1 mol trdne, kristalizirane snovi iz gradnikov, ki so v plinastem agregatnem stanju. (ilustr.)

ionski in kovalentni kristali - na splošno velike mrežne energije

molekulski kristali - majhne mrežne energije

Haber - Bornov cikel

≡ Entalpijski diagram za delne procese, s katerimi razložimo nastanek kristala.

Mrežno energijo je mogoče izračunati z upoštevanjem vseh privlakov in odbojev med ioni v neki kristalni strukturi ⇒ poznati moramo kristalno strukturo.

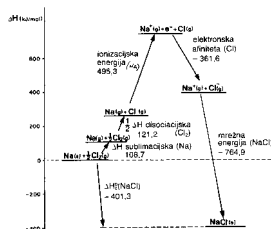


Tabela 5.6. Mrežne energije ionnih kristalov

(NaCl-strukturni tip)	spojna mrežna energija (kJ/mol)	spojna mrežna energija (kJ/mol)	
LiF	-1018	Al ₂ O ₃	-15 008
LiCl	-851	CaF ₂	-2 608
LiBr	-797	CaCl ₂	-648
LiI	-741	CaBr ₂	-623
NaF	-907	CsI	-587
NaCl	-785		
NaBr	-721		
KCl	-702		
RbCl	-694		
CsCl	-569		
MgO	-3925		
BaO	-3039		

Slika 5.31. Haber-Bornov cikel

KOVALENTNI KRISTALI

Kovalenca atoma je obicajno majhna, zato je vecina struktur, ki vsebujejo kovalentno vez, molekularna \Rightarrow kovalentne vezi so med diskretnimi atomi, molekule med seboj pa so vezane z drugacnimi vezmi (obicajno van der Waalsovimi).

Nekaj struktur pa ima kovalentno vez skozi ves kristal

- *diamant* koordinacijsko število 4 (ilustr.)
C - C 1.54 Å

Formalno lahko gledamo kot ZnS - svetlicna struktura (sfalerit), na mestih Zn in S pa so atomi ogljika.

Vendar obstaja bistvena razlika: v ZnS (sfalerit) je razmerje radijev tako, da je s koordinacijo 4/4 najgostejše pakiranje.

V diamantu enako veliki delci \rightarrow geometrijsko bi bilo lahko iz 12 sosedov, vendar je zaradi sp^3 hibridizacije na C atomih koordinacija 4.

- *ZnS - wurcitra struktura* (ilustr.)
heksagonalna simetrija
(ZnS - sfalerit : kubicna simetrija)

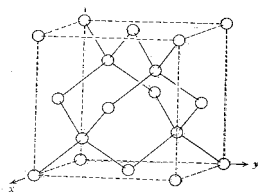


Fig. 4.02. Clinographic projection of the unit cell of the cubic structure of diamond, C.

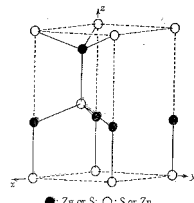


Fig. 4.03. Clinographic projection of the unit cell of the hexagonal structure of wurtzite, ZnS.

KOVINSKA VEZ

- preko 3/4 vseh elementov so kovine
- mrežne energije na splošno velike
- enaki gradniki → koordinacijsko število 8 ali 12
68,1% 74,1%
- prostor dobro izkoriščen, zato praviloma velike gostote

55 kovin ima strukturo s koordinacijo $M_{12/12}$

- najgostejši sklad** (ilustr.)
- **kubicni najgostejši sklad**
ABC ABC ABC ...
 - **heksagonalni najgostejši sklad**
AB AB AB ...

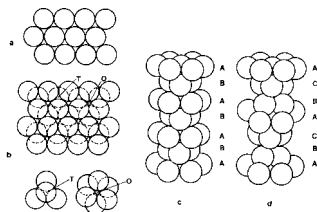
tetraedricne praznine

oktaedricne praznine

Osnovni celici

- kubicno najgostejšega sklada in
- heksagonalno najgostejšega sklada (ilustr.)

telesno centrirana kubicna osnovna celica
koordinacija 8 + 6 (ilustr.)



Slika 5.34: Heksagonalni in kubični najgostejši skladi: a - ena plast najgostejšega sklada, (vsak gostek je obdan s šestimi sosednjimi gosteki); b - dve plasti najgostejšega sklada, drugo med drugo, (vsaka plast - polna žla, spodnja plast prekrivata žla); T - tetraedrične praznine; O - oktaedrične praznine; (praznine, ki splošno obstajajo v vsaki od obeh plasti, so tudi posebni primeri); c - "A" vrstne plasti v heksagonalnem najgostejšem skladu (ABABAB...); d - "A" vrstne plasti v kubičnem najgostejšem skladu (ABCABC...).

