Krystalografia

Typowe struktury pierwiastków i związków chemicznych

Wiązania w kryształach

- jonowe
  - silne, bezkierunkowe
- kowalencyjne
  - silne, kierunkowe
- metaliczne
  - słabe lub silne, bezkierunkowe
- van der Waalsa (w tym wodorowe)
  - słabe

Struktury pierwiastków

- Struktury z wiązaniem metalicznym
  - często są to struktury najgęstszego upakowania jednakowych kul
- Struktury z wiązaniami kowalencyjnymi
  - jeden rodzaj wiązania – homodesmiczne, np. diament
  - kilka rodzajów wiązań – heterodesmiczne , np. grafit
- Wiązania van der Waalsa
  - zestalone gazy, w tym szlachetne

Symbolika struktur

- Tradycyjna, niemiecka „strukturübericht”, podział na grupy (+ numer)
  - pierwiastki A
  - związki AB B
  - związki AB_2 C
  - ...
  - stopy L
  - organiczne O
  - krzemiany S

Najgęstsze upakowanie kul

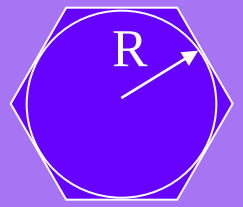
- kule styczne upakowane najgęściej w jednej płaszczyźnie tworzą ułożenie heksagonalne
- w przestrzeni trójwymiarowej możliwe są dwa ułożenia o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni: regularne i heksagonalne

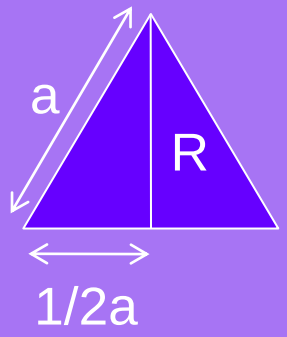
Zwarta warstwa heksagonalna

- stopień pokrycia powierzchni

$$w = \frac{\pi R^2}{2\sqrt{3}R^2} = 0{,}907$$

$$6P_{\Delta} = 6\frac{1}{2}ah = 3\frac{2}{\sqrt{3}}RR$$

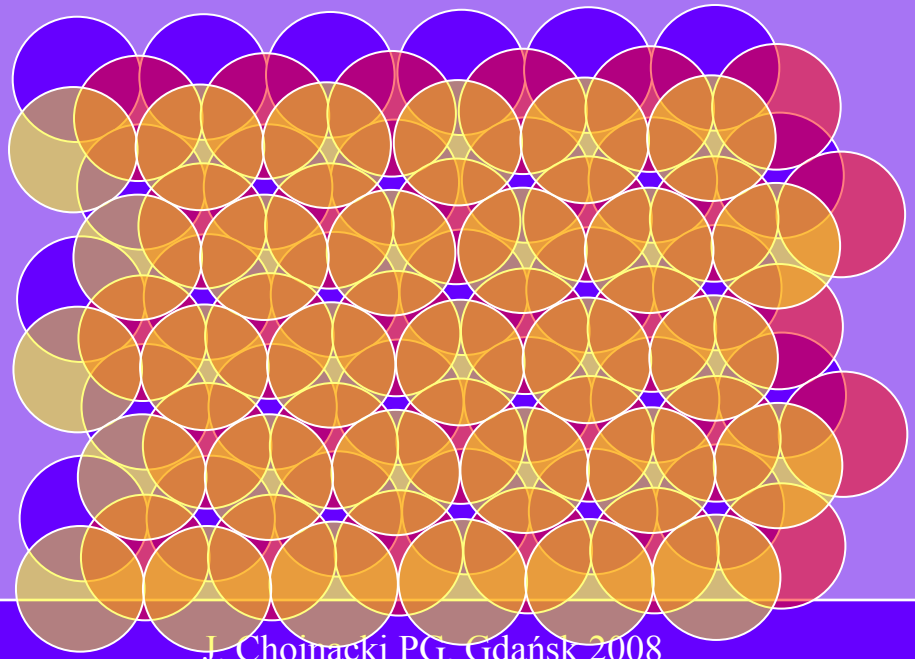




$$a^2 = (\frac{1}{2}a)^2 + R^2$$

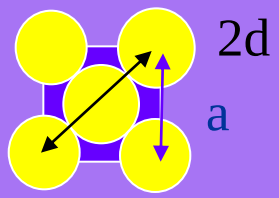
Symetria warstw

- Kule w warstwie mają symetrię 6mm, utworzone luki 3m. Trzecia warstwa może być ułożona
  - tak jak pierwsza A: ABA – układ heksagonalny
  - w położeniach C: ABC – układ regularny



Zwarte przestrzenne ułożenie kul

- Zwarte ułożenie heksagonalne, $P6_3/mmc$, hcp
- Zwarte ułożenie regularne, $Fm\bar{3}m$, fcc
- Stopień wypełnienia przestrzeni jest jednakowy i wynosi 74,05%



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

$$w = \frac{ZV_k}{a^3} = \frac{4\frac{\pi}{6}d^3}{a^3} = \frac{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}a^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \cong 0.74$$

Kryształy metaliczne

- Cechy:
  - atomy przyjmują stabilną konfigurację elektronową odpowiedniego gazu szlachetnego poprzez oddanie elektronów do pasma przewodnictwa
  - wiązania elektronowe są zdelokalizowane na cały kryształ -wysoka kowalność i plastyczność
  - rdzenie atomowe w sieci rozmieszczone są często w sposób wynikający z najgęstszego upakowania kul w przestrzeni
  - naruszenie tego porządku nie podwyższa znacząco energii układu

Struktura miedzi

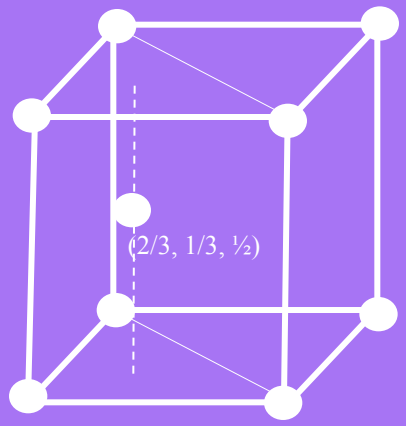
- Typ A1, $F\ 4/m\ \bar{3}\ 2/m$, skrócony $Fm\bar{3}m$, fcc (face centred cubic), LK = 12, kubooktaedr regularny
  - również Ag, Au, Ne, Ar, Kr, Xe, Ca, Ni, Al, Pd, Pt, Pb

Struktura A2 – typ wolframu α

- Układ regularny $I4/m\bar{3}2/m$, $Im\bar{3}m$, Z=2, LK=8, sześcian, upak. 68%
- również: V, Mo, Nb, Ta, Na, K, Zr...

Struktura A3 – typ magnezu

- Heksagonalny układ najgęstszego upakowania: hcp, grupa $P6_3/m\ 2/m\ 2/c$, symbol skrócony $P6_3/mmc$, Z=2, LK=12, kubooktaedr heksagonalny
  - również: Be, Zn, Cd, H_2, He, Ti, Co ...



Wiązanie kowalencyjne

- Cechy:
  - atomy przyjmują stabilną konfigurację elektronową odpowiedniego gazu szlachetnego poprzez uwspólnienie elektronów (tak jak *np.* w etanie $H_3C–CH_3$)
  - wiązania kowalencyjne są silne - wysokie temperatury topnienia, wysoka twardość
  - atomy w sieci związane są z sąsiadującymi atomami w sposób ukierunkowany (*np.* tetraedrycznie), liczba wiązań ograniczona
  - nie ma wyodrębnionych pojedynczych atomów pierwiastka, cały kryształ stanowi jedną „cząsteczkę”

Inne pierwiastki, w tym niemetale

- A4 – typ diamentu $Fd\bar{3}m$, Z=8, LK=4, tetraedr
  - również Si, Ge i Sn szara
- A9 – typ grafitu, $P6_3mc$, Z=4

Związki chemiczne – wiązanie jonowe

- Cechy:
  - atomy przyjmują stabilną konfigurację elektronową odpowiedniego gazu szlachetnego poprzez wymianę elektronu i utworzenie jonów
  - wiązania są bezkierunkowe, liczba wiązań może być duża
  - wiązania elektrostatyczne między jonami są silne - wysokie temperatury topnienia, twardość
  - jony w sieci otaczają się w sieci jonami o przeciwnym ładunku; przesunięcie warstwy powoduje powstanie odpychania: kruchość, łupliwość kryształów
  - brak wyodrębnionych prostych cząsteczek, *np.* typu NaCl

Struktura związków AB

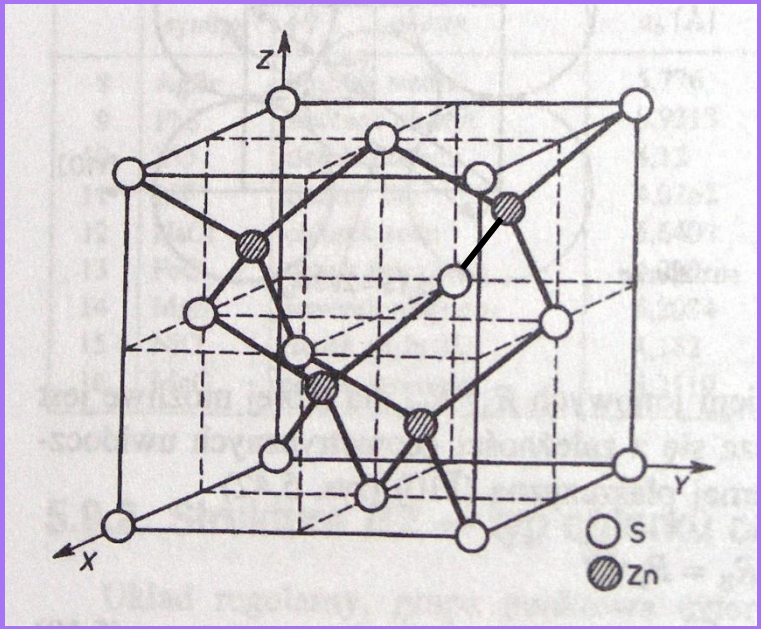
- Typ B1 – typ NaCl, grupa $Fm\bar{3}m$, LK=6, okteadr, R_A/R_B=0,47-0,82
  - również NaF, KCl, RbCl, AgCl, CaO, MgS, FeO

Typ B2 – chlorku cezu

- Grupa przestrzenna $Pm\bar{3}m$, LK=8, sześcian R_A/R_B=0,68-0,92
  - również CsBr, NH_4Cl, TlCl, TlBr ...

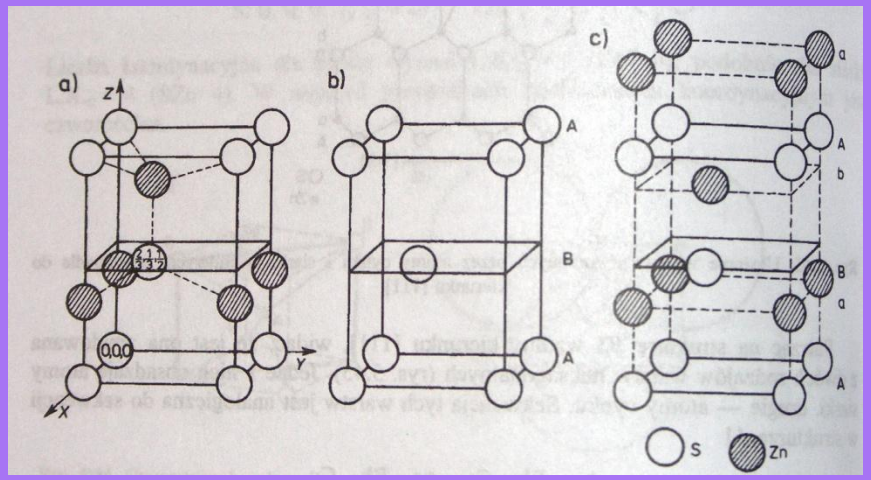
Typ B3 – typ sfalerytu

- Grupa $F\bar{4}3m$, analog diamentu, w którym co drugi atom zastąpiony jest Zn i S



Typ B4 – wurcytu, ZnS

- Grupa $P6_3mc$,
  - przypomina układ najgęstszego upakowania zawierającego na przemian warstwy atomów siarki i cynku



Typ $E2_1$ – perowskitu $CaTiO_3$

- Grupa $Pm\bar{3}m$,
  - również $BaTiO_3$, $PbZrO_3$, $YAlO_3$, $KZnF_3$ ... ferromagnetyki, nadprzewodnki

perowskit.mry

Podsumowanie

- Wiele ze struktur pierwiastków i prostych związków można opisać analogicznie do opisu struktur najgęstszego upakowania jednakowych kul
- Kryształy tworzą makroukłady, w których niekiedy cały kryształ należy traktować jako jedną cząsteczkę