6. VNÚTORNÁ STAVBA TUHÝCH LÁTOK

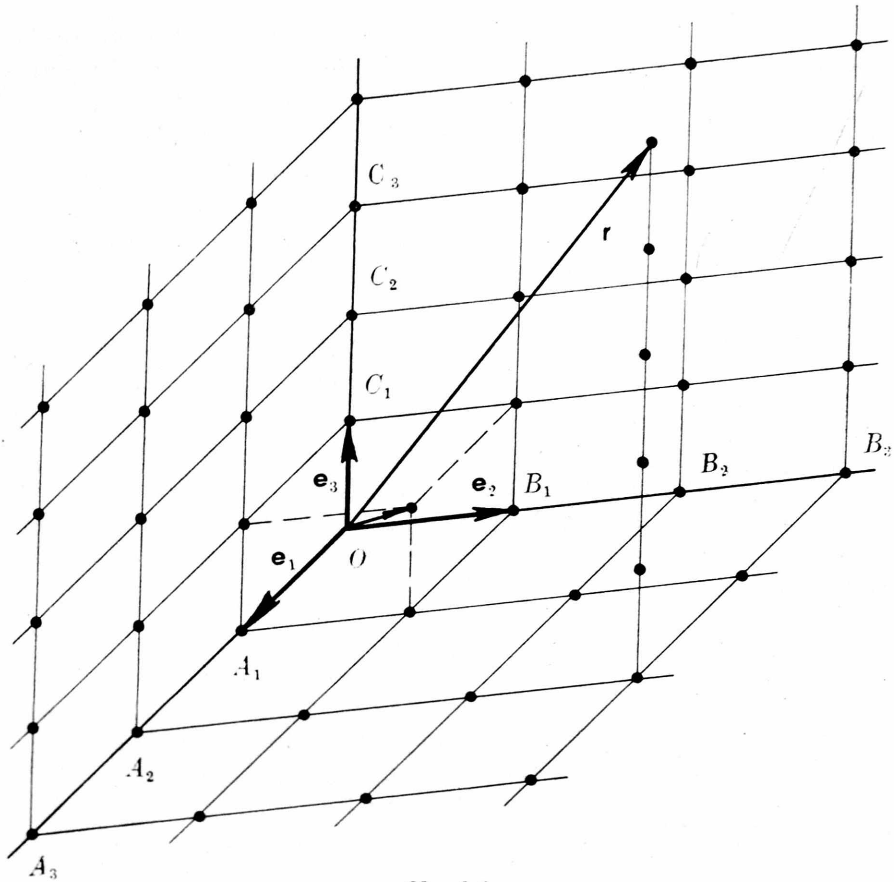
Tuhé látky, ktoré nachádzame v prírode v podobe nerastov alebo hornín, a umele vyrábané látky možno rozdeliť podľa ich vnútornej stavby na *kryštály*, *kryštalické látky* a *amorfné látky*. Amorfná sa nazýva látka, ktorej vnútorná stavba (usporiadanie atómov, molekúl a iónov) sa nevyznačuje nijakou pravidelnosťou. Pre túto príčinu amorfná tuhá látka je *izotropická*, t. j. jej vlastnosti sú vo všetkých smeroch rovnaké a nevzniká v nijakých význačných tvaroch, je *beztvará*. Keďže dokonale amorfná látka sa nevyznačuje ani určitým bodom topenia a príslušným skupenským teplom fázovej premeny, amorfné tuhé látky možno považovať aj za kvapaliny s veľmi veľkým vnútorným trením.

Opakom dokonale amorfnej látky, ktorá sa ani vo veľmi malých oblastiach nevyznačuje pravidelnosťou svojej vnútornej stavby, je dokonalý (ideálny) kryštál. Kryštál možno definovať aj bez zreteľa na jeho vonkajšie ohraničenie ako takú homogénnu a vo všeobecnosti anizotrópnu látku, v ktorej jestvujú trojrozmerné súbory bodov s rovnakým okolím.

Skutočné kryštály obsahujú rôzne lokálne poruchy a kryštalické látky sú zhluky drobných, nedokonalo ohraničených kryštálov. Budeme sa najprv zaoberať vnútornou stavou len dokonalých kryštálov.

6.1. Základy štruktúrnej kryštalografie. Nech sa body O, A_1, B_1, C_1, určujúce trojicu nekomplanárnych vektorov $\mathbf{e}_1 = OA_1$, $\mathbf{e}_2 = OA_2$, $\mathbf{e}_3 = OA_3$, vyznačujú rovnakým okolím *(obr. 6.1)*. Keďže v okolí bodu O v smere vektora $\mathbf{e}_1$ a vo vzdialenosti e_1 od neho sa nachádza bod A_1, ktorý má podľa predpokladu rovnaké okolie ako bod O, na priamke OA_1 vo vzdialenosti e_1 od bodu A_1 a v jeho smere sa nachádza ďalší bod A_2 tak isto s rovnakým okolím atď. To isté platí aj pre body B_1 a C_1 a všetky ostatné. Súbor všetkých bodov *(uzlov)*, ktoré majú v kryštáli rovnaké okolie, nazýva sa *translačná priestorová mriežka* a vektory $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$, ktoré ju určujú, nazývajú sa *základné translačné vektory* alebo aj *primitívne vektory*. Takto definovaná priestorová mriežka sa nazýva translačná preto, lebo každá translácia daná translačným mriežkovým vektorom $\boldsymbol{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3$, kde x, y, z sú celé čísla, stotožní ju s ňou samou.

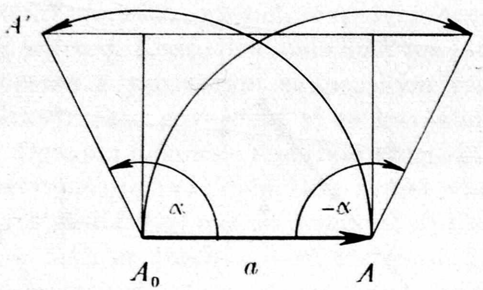
Vo všeobecnosti kosouhlý rovnobežnosten, určený základnými translačnými vektormi $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$, nazýva sa *primitívna bunka*. Priamka prechádzajúca cez ľubovoľné dva uzly mriežky sa nazýva *mriežková (uzlová) priamka* a rovina obsahujúca ľubovoľné tri uzly mriežky, ktoré neležia všetky na tej istej priamke, nazýva sa *mriežková (uzlová) rovina*. Vzájomná vzdialenosť dvoch susedných uzlov na mriežkovej priamke sa nazýva *perióda identity* na tejto priamke. Zatiaľ čo zvolené základné translačné vektory jednoznačne určujú translačnú priestorovú mriežku, obrátene to tak zrejme nie je. Napríklad trojica vektorov $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ na *obr. 6.1* a trojica $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3$ určujú tú istú mriežku, pričom objemy príslušných primitívnych buniek sú rovnako veľké. Pri úvahách o konkrétnych kryštáloch sa za uzlové body volia body obsadené totožnými a pre stavbu kryštálu rovnocennými atómami, iónmi alebo molekulami.



Obr. 6.1

Priestorová mriežka sa vždy vyznačuje *stredom súmernosti* a môže sa vyznačovať aj dvojnásobnými alebo viacnásobnými *osami súmernosti* a *rovinami súmernosti*. Priamo z pojmu translačnej mriežky vyplýva, že ak jej vonkajšie ohraničenie nemáme na mysli, každý jej uzlový bod je jej stredom súmernosti. Zatiaľ čo stred súmernosti a rovina súmernosti sú pojmy známe z elementárnej geometrie, os súmernosti má v kryštalografii svoj špecifický význam.

Hovoríme, že priamka p je n-násobnou osou súmernosti priestorovej mriežky, keď jej otočením o uhol $360°/n$ okolo tejto priamky sa mriežka stotožní sama so sebou, n-krát sa teda stotožní sama so sebou pri svojom otočení okolo n-násobnej osi súmernosti o $360°$. Je bezprostredne zrejmé, že os súmernosti priestorovej mriežky je kolmá na niektorú jej uzlovú rovinu. Dokážeme, že os súmernosti priestorovej mriežky môže byť len 1, 2, 3, 4 alebo 6-násobná. Dokážeme to tak, že budeme mať najprv na mysli len rovinnú translačnú mriežku v uzlovej rovine na príslušnú os súmernosti priestorovej mriežky kolmej.



Obr. 6.2

Nech sú body A_0 a A dva susedné body ľubovoľnej uzlovej priamky v tejto rovine (*obr. 6.2*). Polohový vektor bodu A vzhľadom na bod A_0 nech je $\mathbf{a}$. Otočením roviny okolo osi idúcej bodom A o uhol $-\alpha = -360°/n$ bod A_0 prejde do polohy A_0' a otočením okolo osi idúcej bodom A_0 o uhol $\alpha = 360°/n$ bod A prejde do polohy A'. Keďže v obidvoch prípadoch mriežka sa stotožnila sama so sebou a spojnice $A_0'A'$ a A_0A sú rovnobežné, znamená to, že polohový vektor bodu A' vzhľadom na bod A_0' je $\mathbf{a}' = k\mathbf{a}$, kde k je nula alebo celé číslo.

Podľa *obr. 6.2* je:

$$\mathbf{a}' = -[a + 2a \cos(\pi - \alpha)] \frac{\mathbf{a}}{a} = -(1 - 2\cos\alpha)\,\mathbf{a}$$

Porovnaním obidvoch vyjadrení vektora $\mathbf{a}'$ dostaneme rovnicu

$$k = 2\cos\alpha - 1$$

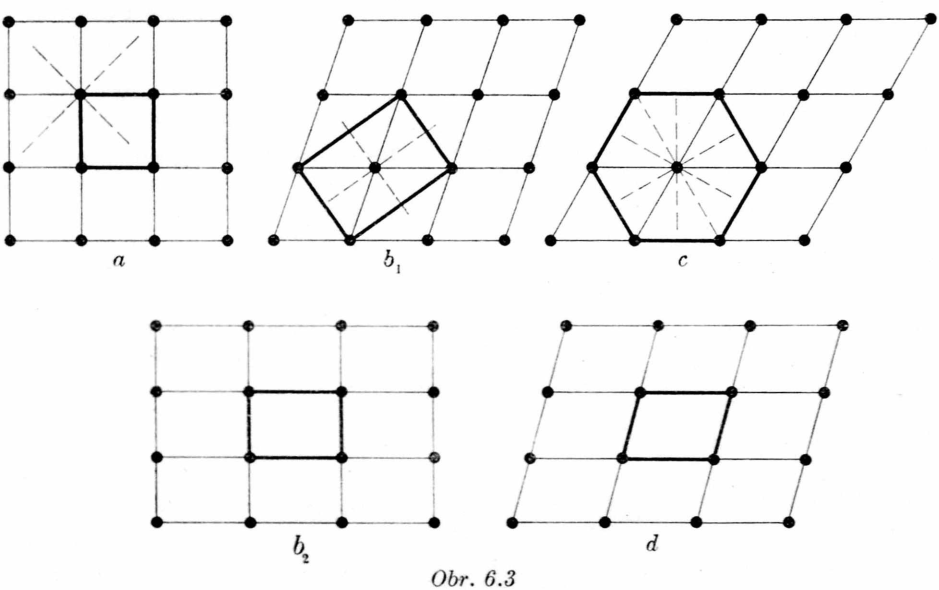
takže

$$\cos\alpha = \frac{1 + k}{2}$$

Keďže všeobecne $-1 \leqq \cos\alpha \leqq 1$, číslo k môže byť len $-3, -2, -1, 0, 1$, $\cos\alpha$ len $-1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1$, uhol α len $180°, 120°, 90°, 60°, 360°$, a preto číslo n len 1, 2, 3, 4, 6. Získaný výsledok platí nepochybne aj pre celú priestorovú mriežku, lebo jej súmernosť nemôže byť vyššia ako súmernosť jej uzlovej roviny.

Priestorové mriežky majú rozličnú súmernosť podľa toho, aký je pomer absolútnych hodnôt (najkratších, za základné voliteľných) translačných vektorov a aké sú uhly nimi zovreté. Pretože rozdeľovanie priestorových translačných mriežok do skupín je dosť neprehľadná úloha, rozdelíme príslušnou úvahou do skupín len rovinné mriežky. Jednotlivé skupiny budeme charakterizovať číslom označujúcim násobnosť osi súmernosti mriežky, za ktorým napíšeme písmeno *m* (podľa latinského slova miror = zrkadlo), keď sa mriežka bude vyznačovať priamkou súmernosti v zmysle zrkadla a ďalšími priamkami súmernosti vyplývajúcimi z násobnosti osi súmernosti. Ak sa mriežka bude vyznačovať ešte aj inými priamkami súmernosti, znak skupiny sa bude skladať z čísla a dvoch písmen *m*. Štyri možné kombinácie prvkov súmernosti rovinných mriežok sú *(obr. 6.3)*:

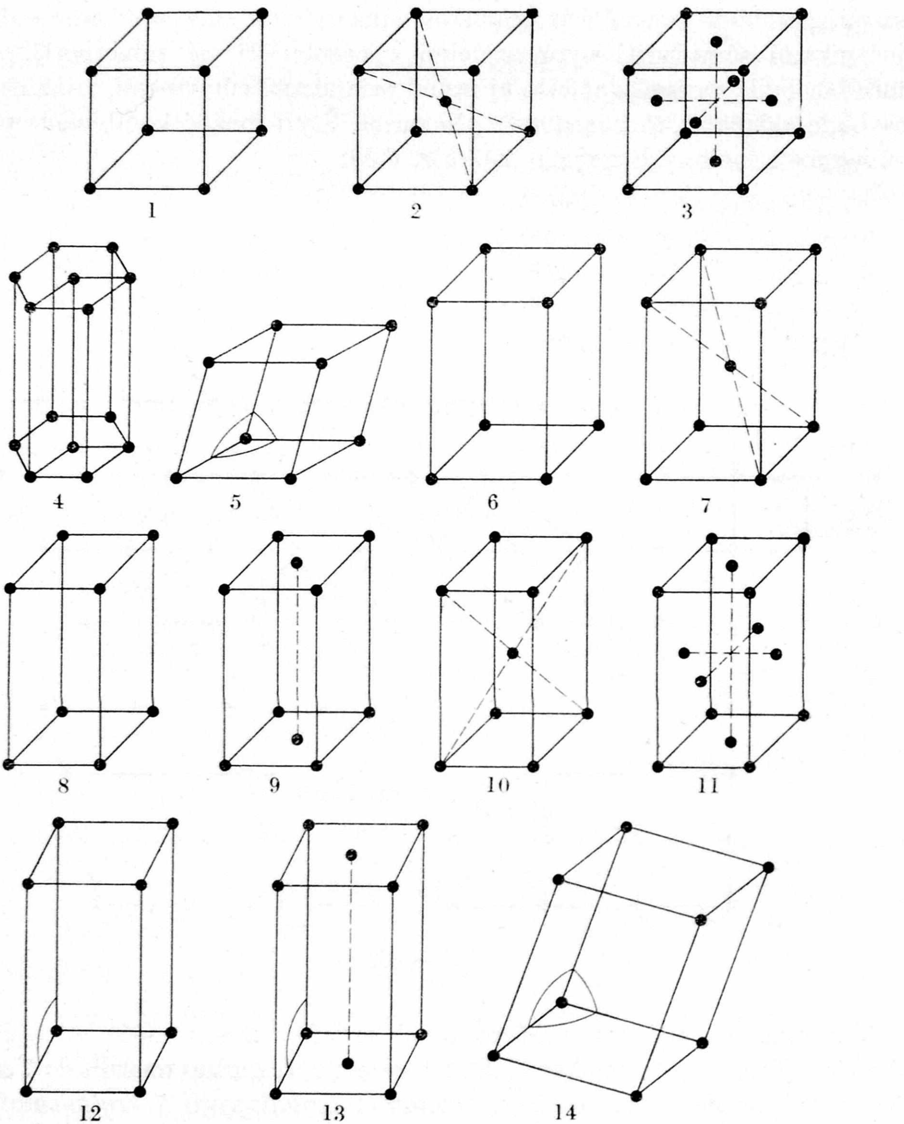
a) 4 *mm*; $e_1 = e_2$, $\gamma = 90°$
b$_1$) 2 *mm*; $e_1 = e_2$, $\gamma \neq 90°$, $\gamma \neq 60°$
b$_2$) 2 *mm*; $e_1 \neq e_2$, $\gamma = 90°$
c) 6 *mm*; $e_1 = e_2$, $\gamma = 60°$
d) 2; $e_1 \neq e_2$, $\gamma \neq 90°$



Obr. 6.3

Všimnime si, že súmernosť rovinnej mriežky 2 *mm* môže sa realizovať dvojako. Priestorové mriežky podľa ich súmernosti možno rozdeliť do 7 skupín, čomu zodpovedá v *morfologickej (tvarovej) kryštalografii* 7 *kryštalografických sústav (syngonií)*.

Každý ideálny kryštál možno vytvoriť transláciami $\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3$ primitívnej bunky s udanou materiálnou náplňou, pričom $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ sú základné translačné (primitívne) vektory a x, y, z sú celé čísla. Možno ho však vytvoriť transláciami aj tzv. *základnej bunky*, definovanej tak, že podľa druhu mriežky je buď totožná s primitívnou bunkou, buď je väčšia. Vysvetlíme vec opäť na prehľadnejšom prípade rovinných mriežok.



Obr. 6.4

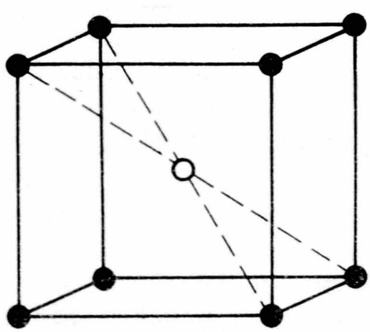
Základná bunka rovinnej mriežky sa v kryštalografii definuje takto:

1. Súmernosť základnej bunky je totožná so súmernosťou mriežky.
2. Počet pravých uhlov v ohraničení základnej bunky je maximálny.
3. Pri rešpektovaní podmienok 1 a 2 obsah základnej bunky je minimálny.

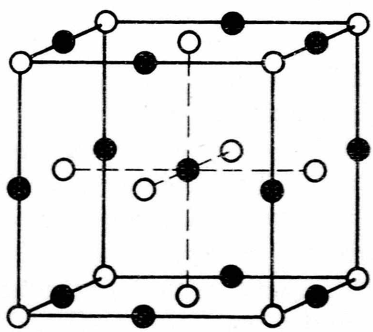
Podľa týchto podmienok vybrané základné bunky pri mriežkach a, b_2, d na *obr. 6.3* sú totožné s primitívnymi bunkami, avšak pri mriežkach b_1 a c majú iný tvar, sú väčšie a sú *centrované*, t.j. nielen vo vrcholoch, ale aj v strede svojho ohraničenia majú uzlový bod. Keď teda berieme do úvahy nielen súmernosť rovinných mriežok, ale aj tvar a veľkosť ich základných buniek, máme 5 typov rovinných mriežok. Súmernosť 2 *mm* sa rozpadla na dva typy.

Základné bunky priestorových translačných mriežok sú definované rovnako ako základné bunky rovinných mriežok, len v podmienke 3 treba slovo obsah nahradiť slovom „objem". A. Bravais zistil už v r. 1848, že podľa súmernosti priestorových mriežok a vlastností ich základných buniek jestvuje 14 typov priestorových mriežok. Ich základné bunky sú znázornené na *obr. 6.4.* Bunky s centrovanými základňami (centrované sú dve protiľahlé steny) sa nazývajú *bázicky centrované*, bunky s doplnkovým uzlom v svojom strede *priestorovo centrované* a bunky, ktorých všetky steny sú centrované, nazývajú sa *plošne centrované* bunky.

Zatiaľ čo primitívna bunka obsahuje 1 uzol (každý uzol vo vrchole primitívnej bunky prispieva k jej obsahu svojou osminou), základné bunky, ktoré nie sú primitívne, obsahujú viac uzlov, bunka bázicky alebo priestorovo centrovaná 2 uzly, bunka plošne centrovaná 4 uzly.



Obr. 6.5



Obr. 6.6

Na *obr. 6.5* je znázornená kubická základná bunka CsCl, ktorá je totožná s primitívnou bunkou tohto kryštálu a na *obr. 6.6* kubická základná plošne centrovaná bunka NaCl, ktorej objem je štvornásobkom objemu primitívnej bunky.

Ako už vieme, orientovaná úsečka spojujúca ľubovoľné dva body translačnej mriežky nazýva sa mriežkový vektor. Mriežkové vektory **a**, **b**, **c** určené hranami základnej bunky, so spoločným začiatkom v niektorom jej vrchole, nazývajú sa v kryštalografii *základné vektory* (nie základné translačné vektory!). Ich absolútne hodnoty a, b, c spolu s uhlami α, β, γ, ktoré zvierajú, predstavujú veličiny nazývané *mriežkové konštanty*. Podľa ich vzťahu a veľkostí rozdeľujú sa všetky priestorové mriežky do 7 kryštalografických sústav, totožných so sústavami, ktoré vyplývajú zo súmerností vonkajšieho ohraničenia dokonalých kryštálov. Smery osí v morfologickej kryštalografii používaných súradnicových systémov sa volia rovnobežne so smermi základných vektorov. Ich začiatok, keď kryštál má stred súmernosti, sa s ním stotožňuje.

Tabuľka 6.1

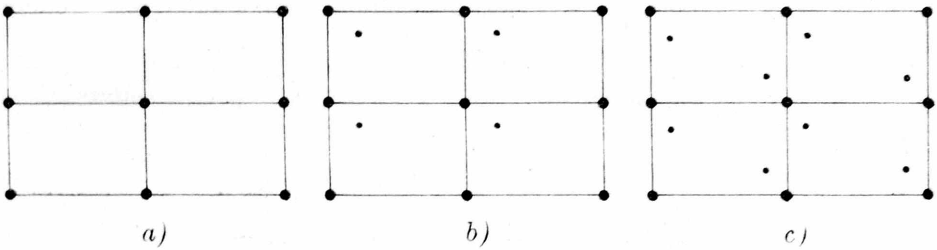
Prehľad kryštalografických sústav

Sústava	Mriežkové konštanty	Typy mriežok
Kubická	$a = b = c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	1, 2, 3
Tetragonálna	$a = b,\ c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	6, 7
Rombická	$a,\ b,\ c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	8, 9, 10, 11
Monoklinická	$a,\ b,\ c;\ \alpha = \gamma = 90°,\ \beta$	12, 13
Triklinická	$a,\ b,\ c;\ \alpha,\ \beta,\ y$	14
Hexagonálna	$a = b,\ c;\ \alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$	4
Trigonálna	$a = b = c;\ \alpha = \gamma = \gamma \neq 90°$	5

Čísla uvedené v poslednom stĺpci tohto prehľadu sú poradové čísla základných buniek znázornených na *obr. 6.4*.

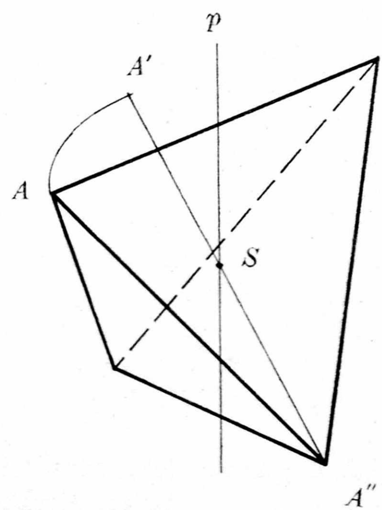
Podľa svojej definície základná bunka má rovnakú súmernosť ako mriežka sama. Keď však do všetkých buniek mriežky vložíme na zodpovedajúce si miesta materiálny bod, napríklad ďalší atóm tak, aby nebol ani v strede súmernosti bunky, ani na jej osi súmernosti, ani v jej rovine súmernosti, stratí bunka a tým aj príslušná mriežka všetky svoje prvky súmernosti.

Na dvojrozmernom príklade je to znázornené na *obr. 6.7*. Zatiaľ čo mriežka a má stred súmernosti, 1 dvojnásobnú os súmernosti a dve priamky súmernosti, mriežka b s náhodile vloženou materiálnou náplňou nemá už ani jeden prvok súmernosti, mriežka c s dvoma materiálne totožnými a vhodne vloženými bodmi má ešte stred súmernosti a dvojnásobnú os súmernosti, nemá však už priamky súmernosti. Z toho je zrejmé, že mriežka s určitou materiálnou náplňou, alebo — ako hovoríme — s určitou štruktúrou, môže mať nižšiu súmernosť ako prázdna mriežka. Uberaním prvkov súmernosti možno teda každú kryštalografickú sústavu rozdeliť na oddelenia. Možno dokázať, že vo všetkých sústavách je spolu 32 oddelení, keď prizeráme aj k tzv. inverzným osám súmernosti, o ktorých sme však doteraz ešte nehovorili.



Obr. 6.7

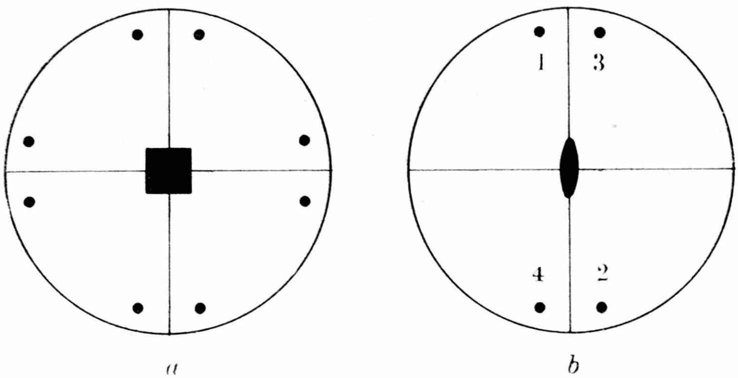
Objasníme si význam *inverznej osi súmernosti*. Predstavme si, že sme nejaký útvar otočili okolo priamky p o uhol $360°/n$. Tým sa jeho ľubovoľne zvolený bod A_i dostal do polohy A_i'. Bodom A_i' priraďme body A_i'' podľa vhodne zvoleného bodu S priamky p ako stredu súmernosti. Keď sa tým útvar stotožnil sám so sebou, hovoríme, že priamka p je n-násobnou inverznou osou súmernosti. Príkladom telesa s 4-násobnou inverznou osou súmernosti je štvorsten znázornený na *obr. 6.8*.



Obr. 6.8

Všetkých kryštalografických oddelení vyplývajúcich z prvkov súmernosti, s ktorými sme sa oboznámili, je preto pomerne len málo, lebo uberanie prvkov súmernosti nemôže byť akékoľvek. Náplň kruhu na *obr. 6.9a* má stred súmernosti, 4-násobnú os súmernosti a dve priamky súmernosti. Súbor týchto prvkov súmernosti nemôžeme nahradiť súborom skladajúcim sa napr. zo stredu súmernosti, 2-násobnej osi súmernosti a z jedinej priamky súmernosti, lebo existencia týchto prvkov súmernosti má za následok vznik aj ďalšej priamky súmernosti, ako je to zrejmé z *obr. 6.9b*. Stred súmernosti aj 2-násobná os súmernosti priraďujú bodu 1 bod 2 a zvislá priamka súmernosti priraďuje bodu 1 bod 3 a bodu 3 bod 4. Vzniknutá štvorica bodov má však zrejme aj vodorovnú priamku súmernosti.

Prvky súmernosti, s ktorými sme sa doteraz oboznámili, t. j. stred, osi a rovinu súmernosti, možno považovať za predpisy pre také geometrické operácie, po vykonaní ktorých priestorová translačná mriežka zostáva sama so sebou totožná. Takto formulovaný pojem súmernosti pri jeho aplikovaní na štruktúru kryštálu, t. j. na mriežku s materiálnou náplňou, možno doplniť ďalšími prvkami súmernosti, a to: skrutkovými osami a sklznými rovinami.



Obr. 6.9

Skrutková os je prvok symetrie, pri ktorom sa kombinuje dovolené pootočenie o $2\pi/n$, kde $n = 1, 2, 3, 4$ alebo 6, s transláciou v smere osi otáčania o zlomok periódy identity v jej smere. *Sklzná rovina* predstavuje prvok súmernosti, pri ktorom sa zrkadlenie v rovine kombinuje s transláciou v smere niektorej význačnej uzlovej priamky, rovnobežnej so sklznou rovinou, o zlomok jej periódy identity.

Po uvážení aj týchto prvkov symetrie sa kryštalografické oddelenia rozpadnú na 230 pododdelení (230 priestorových grúp). V r. 1890 ruský kryštalograf J. S. Fedorov publikoval rozdelenie kryštalografických oddelení na 229 pododdelení (priestorových grúp), o rok neskôr A. Schoenflies nezávisle od Fedorova našiel ich 227. Až porovnaním ich prác sa zistilo, že ich počet je 230.

6.2. Kryštalografické odvodzovacie čísla a Millerove indexy. Je prirodzené predpokladať a výskum štruktúry kryštálov ohybom Röntgenových lúčov to aj dokázal, že roviny tvoriace vonkajšie ohraničenie kryštálu sú rovnobežné s tými jeho mriežkovými rovinami, ktoré sú uzlovými bodmi vnútornej štruktúry kryštálu husto obsadené. Odvodíme rovnicu takejto roviny vo vektorovom tvare. V tomto článku základné vektory Bravaisovej priestorovej translačnej mriežky, s ktorými — ako už vieme — sú rovnobežné príslušné kryštalografické osi, budeme označovať $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ a polohové vektory