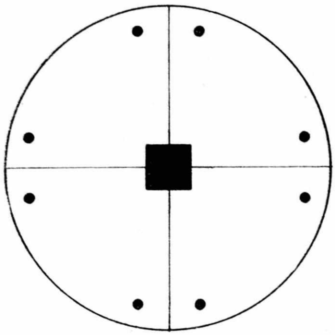
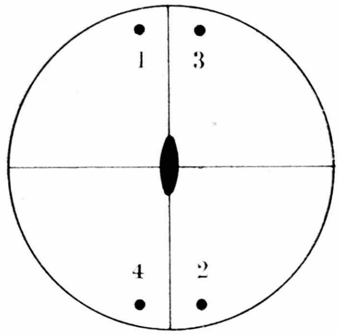
Prvky súmernosti, s ktorými sme sa doteraz oboznámili, t. j. stred, osi a rovinu súmernosti, možno považovať za predpisy pre také geometrické operácie, po vykonaní ktorých priestorová translačná mriežka zostáva sama so sebou totožná. Takto formulovaný pojem súmernosti pri jeho aplikovaní na štruktúru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



a



b

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 bodov (budeme ich nazývať *úsekovými vektormi*), v ktorých mriežková rovina pretína kryštalografické osi, písmenami $\mathbf{q}$, $\mathbf{s}$, $\mathbf{t}$.

Ako je známe z vektorového počtu, rovina určená koncovými bodmi troch nekomplanárnych vektorov $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ je daná rovnicou

$$\mathbf{r} = \frac{u\mathbf{r}_1 + v\mathbf{r}_2 + w\mathbf{r}_3}{u + v + w}$$

v ktorej u, v, w sú premenné reálne čísla. Rovnica mriežkovej roviny určenej mriežkovými vektormi

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= x_1\mathbf{e}_1 + y_1\mathbf{e}_2 + z_1\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{r}_2 &= x_2\mathbf{e}_1 + y_2\mathbf{e}_2 + z_2\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{r}_3 &= x_3\mathbf{e}_1 + y_3\mathbf{e}_2 + z_3\mathbf{e}_3 \end{aligned}$$

takže x_1, x_2 atď. sú racionálne čísla, je teda

$$\mathbf{r} = \frac{u(x_1\mathbf{e}_1 + y_1\mathbf{e}_2 + z_1\mathbf{e}_3) + v(x_2\mathbf{e}_1 + y_2\mathbf{e}_2 + z_2\mathbf{e}_3) + w(x_3\mathbf{e}_1 + y_3\mathbf{e}_2 + z_3\mathbf{e}_3)}{u + v + w}$$

Podľa tejto rovnice podmienkou toho, aby vektor $\mathbf{r}$ bol úsekovým vektorom $\mathbf{q}$, sú rovnice

$$\begin{aligned} uy_1 + vy_2 + wy_3 &= 0 \\ uz_1 + vz_2 + wz_3 &= 0 \end{aligned}$$

Keď podľa týchto rovníc vyjadríme čísla u a v pomocou čísla w a získané vyjadrenia dosadíme do predchádzajúcej rovnice, dostaneme prvý úsekový vektor

$$\mathbf{q} = \frac{x_1(y_2z_3 - y_3z_2) + x_2(y_3z_1 - y_1z_3) + x_3(y_1z_2 - y_2z_1)}{y_1(z_2 - z_3) + y_2(z_3 - z_1) + y_3(z_1 - z_2)}\,\mathbf{e}_1 = q\mathbf{e}_1 \qquad (1)$$

Vzorce pre úsekové vektory $\mathbf{s}$ a $\mathbf{t}$ by sme dostali cyklickou zámenou písmen x, y, z v predchádzajúcom vzorci, takže $\mathbf{s} = s\mathbf{e}_2$ a $\mathbf{t} = t\mathbf{e}_3$. Pre naše ďalšie úvahy je dôležité len to, že čísla q, s, t sú racionálne, lebo v zlomku, ktorý ich určuje, vystupujú len racionálne čísla.

Čísla úmerné veľkostiam úsekových vektorov

$$a = kq\mathbf{e}_1, \qquad b = ks\mathbf{e}_2, \qquad c = kt\mathbf{e}_3 \qquad (2)$$

kde k je ľubovolná kladná konštanta, sú tzv. *parametre* mriežkovej roviny. Postačujú na určenie polohy mriežkovej roviny vzhľadom na kryštalografický osový kríž, lebo zmena konštanty úmernosti k má za následok len jej paralelné posunutie.

Jednu z mriežkových rovín, určenú parametrami (2), z ktorých ani jeden sa nerovná nule, zvoľme si za základnú a označme ju písmenom P. Okrem základnej roviny nech je daná aj iná mriežková rovina S parametrami

$$a' = k'q'\mathbf{e}_1, \qquad b' = k's'\mathbf{e}_2, \qquad c' = k't'\mathbf{e}_3$$

Čísla

$$m = \frac{a'}{a} = \frac{k'q'}{kq}, \qquad n = \frac{b'}{b} = \frac{k's'}{ks}, \qquad p = \frac{c'}{c} = \frac{k't'}{kt} \tag{3}$$

nazývajú sa v kryštalografii *odvodzovacie čísla*, lebo pomocou nich sa od parametrov za základnú zvolenej mriežkovej roviny môžu odvodiť parametre inej mriežkovej roviny

$$a' = ma, \qquad b' = nb, \qquad c' = pc \tag{4}$$

Pretože konštanty úmernosti k a k' sú ľubovoľne voliteľné, možno ich zvoliť tak, aby zlomok k'/k bol racionálne číslo. Potom, keďže čísla q, s, t a q', s', t' sú tak isto racionálne čísla, budú aj odvodzovacie čísla racionálne. Získaný výsledok sa v kryštalografii nazýva *zákon o racionálnosti odvodzovacích čísiel.* Vzhľadom na význam parametrov mriežkovej roviny (rozhoduje len ich pomer) za odvodzovacie čísla možno zvoliť celé čísla bez spoločného deliteľa.

Reciproké hodnoty odvodzovacích čísiel sa nazývajú *Millerove indexy*

$$h = \frac{1}{m}, \qquad k = \frac{1}{n}, \qquad l = \frac{1}{p} \tag{5}$$

ktoré tiež možno zvoliť tak, aby to boli celé čísla bez spoločného deliteľa. Pri takomto postupe odvodzovacie čísla aj Millerove indexy plôch ohraničujúcich kryštál sú najčastejšie celé a malé čísla, málokedy väčšie ako číslo 3.

Príklad 1. Za základnú mriežkovú rovinu zvoľme rovinu určenú koncovými bodmi základných vektorov $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Iná mriežková rovina nech je určená polohovými vektormi so súradnicami (2, 3, 0), (3, 1, 0), (2, 2,2). Podľa vzorca (1) dostaneme:

$$q' = \frac{2(2-0) + 3(0-6) + 2(0-0)}{3\,.\,-2 + 1\,.\,2 + 2\,.\,0} = \frac{-14}{-4} = \frac{7}{2}$$

Podľa podobného vzorca by sme dostali $s' = 7$ a $t' = 14$. Pretože v našom prípade $q = s = t = 1$, voľbou $\frac{k'}{k} = \frac{2}{7}$ dostaneme odvodzovacie čísla $m = 1$, $n = 2$, $p = 4$. Millerove indexy našej roviny sú teda 4, 2, 1.

Súbor všetkých navzájom rovnobežných mriežkových rovín sa nazýva *osnova mriežkových rovín.* Z rovnocennosti uzlov priestorovej translačnej mriežky bezprostredne vyplýva, že každým jej uzlom prechádza jedna mriežková rovina osnovy, ako aj to, že vzájomná vzdialenosť dvoch susedných rovín osnovy je konštantná. Táto vzdialenosť sa nazýva *medzirovinná vzdialenosť* a označuje sa d. Odvodíme jej súvis s Millerovými indexmi osnovy najprv pre prípad, že základná bunka mriežky je totožná s jej primitívnou bunkou, takže uzlové body sú len v jej vrcholoch.

Nech sú základné vektory mriežky $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Vektorová rovnica roviny, ktorá pretína kryštalografické osi vo vzdialenostiach $\mathbf{e}_1/h$, $\mathbf{e}_2/k$, $\mathbf{e}_3/l$, kde čísla h, k, l sú Millerove indexy osnovy, je:

$$\mathbf{r} = \frac{\frac{u}{h}\,\mathbf{e}_1 + \frac{v}{k}\,\mathbf{e}_2 + \frac{w}{l}\,\mathbf{e}_3}{u + v + w}$$

Keď vektor $\boldsymbol{r}$ napíšeme v tvare súčtu jeho zložiek $\boldsymbol{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3$, z rovnosti koeficientov základných vektorov po obidvoch stranách znamienka rovnosti v predchádzajúcej rovnici dostaneme rovnice

$$hx = \frac{u}{u+v+w}, \quad ky = \frac{v}{u+v+w}, \quad lz = \frac{w}{u+v+w}$$

a ich sčítaním rovnicu tej istej roviny v úsekovom tvare

$$hx + ky + lz = 1$$

Zvoľme Millerove indexy našej roviny tak, aby to boli celé čísla bez spoločného deliteľa. Potom — podľa príslušnej vety z teórie čísiel — jestvujú také celé čísla x, y, z, ktoré predchádzajúcej rovnici vyhovujú. To však znamená, že rovina, ktorá pretína kryštalografické osi vo vzdialenostiach $\mathbf{e}_1/h$, $\mathbf{e}_2/k$, $\mathbf{e}_3/l$, ak h, k, l sú Millerove indexy zvolené ako celé čísla bez spoločného deliteľa, je mriežková.

Dokážeme o nej, že je to mriežková rovina najbližšia k začiatku kryštalografického osového kríža. Aby sme to dokázali, predpokladajme, že mriežková rovina najbližšia začiatku zvolenej osnovy vytína na osiach úseky e_1/h', e_2/k', e_3/l', takže

$$\frac{\mathbf{e}_1}{h} = p\frac{\mathbf{e}_1}{h'}, \quad \frac{\mathbf{e}_2}{k} = p\frac{\mathbf{e}_2}{k'}, \quad \frac{\mathbf{e}_3}{l} = p\frac{\mathbf{e}_3}{l'}$$

pričom p je celé číslo, pretože medzirovinná vzdialenosť je konštantná. Z týchto vzťahov vyplýva $h' = ph$, $k' = pk$, $l' = pl$. Rovnica roviny s týmito úsekmi v úsekovom tvare je:

$$phx + pky + plz = 1$$

alebo $hx + ky + lz = \dfrac{1}{p}$. Táto rovnica nemôže však byť rovnicou mriežkovej roviny, lebo nie je splnená nijakou trojicou celých čísiel x, y, z.

Rovina s úsekmi $\mathbf{e}_1/h$, $\mathbf{e}_2/k$, $\mathbf{e}_3/l$ je teda mriežková rovina osnovy najbližšia k začiatku. Jej vzdialenosť je hľadaná medzirovinná vzdialenosť d. Nájdeme ju takto:

Nech $\boldsymbol{n}$ je jednotkový vektor kolmý na rovinu (h, k, l) a orientovaný od začiatku súradnicového systému. Medzirovinnú vzdialenosť možno potom vypočítať podľa ktoréhokoľvek z týchto troch vzorcov

$$d = \frac{\boldsymbol{n}}{h} \cdot \mathbf{e}_1, \quad d = \frac{\boldsymbol{n}}{k} \cdot \mathbf{e}_2, \quad d = \frac{\boldsymbol{n}}{l} \cdot \mathbf{e}_3$$

ktoré sú rovnocenné s rovnicami

$$hd = \boldsymbol{n} \cdot \mathbf{e}_1, \quad kd = \boldsymbol{n} \cdot \mathbf{e}_2, \quad ld = \boldsymbol{n} \cdot \mathbf{e}_3$$

Vynásobme ich postupne vektormi $\mathbf{e}_1^*$, $\mathbf{e}_2^*$, $\mathbf{e}_3^*$, k vektorom $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ reciprokými a sčítajme. Dostaneme:

$$hd\mathbf{e}_1^* + kd\mathbf{e}_2^* + ld\mathbf{e}_3^* = \boldsymbol{n}(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1^* + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_2^* + \mathbf{e}_3\mathbf{e}_3^*) = \boldsymbol{n}$$

lebo trojčlen v zátvorke je tenzor identity. Vektor

$$\boldsymbol{r}^* = \frac{\boldsymbol{n}}{d} = h\boldsymbol{e}_1^* + k\boldsymbol{e}_2^* + l\boldsymbol{e}_3^* \tag{6}$$

sa nazýva *reciproký mriežkový vektor*. Jeho absolútna hodnota — ako vidíme — rovná sa reciprokej hodnote medzirovinnej vzdialenosti osnovy navzájom rovnobežných mriežkových rovín.

Poznámka. Vektory reciproké k trojici nekomplanárnych vektorov $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ sú definované vzorcami

$$\mathbf{e}_1^* = \frac{\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3}{[\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\mathbf{e}_3]}, \quad \mathbf{e}_2^* = \frac{\mathbf{e}_3 \times \mathbf{e}_1}{[\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\mathbf{e}_3]}, \quad \mathbf{e}_3^* = \frac{\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2}{[\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\mathbf{e}_3]}.$$

Príklad 2. Vypočítame medzirovinné vzdialenosti sústav mriežkových rovín daných Millerovými indexmi (0, 0, 1), (0, 1, 1) a (1, 1, 1) kubickej mriežky s mriežkovou konštantou a, ktorej základná bunka nie je centrovaná. V tomto prípade základné vektory môžeme napísať v tvare $a\mathbf{i}$, $a\mathbf{j}$, $a\mathbf{k}$, takže vektory k nim reciproké sú $\mathbf{i}/a$, $\mathbf{j}/a$, $\mathbf{k}/a$. Recipróky mriežkový vektor je:

$$\mathbf{r}^* = \frac{h}{a}\mathbf{i} + \frac{k}{a}\mathbf{j} + \frac{l}{a}\mathbf{k}.$$

jeho absolútna hodnota teda je:

$$|r^*| = \frac{1}{a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

a medzirovinná vzdialenosť

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Podľa tohto vzorca medzirovinná vzdialenosť sústavy (0, 0, 1) je $d_1 = a$, sústavy (0, 1, 1) $d_2 = a/\sqrt{2}$ a sústavy (1, 1, 1) $d_3 = a/\sqrt{3}$.

Vzorec (6), ktorý vyjadruje medzirovinnú vzdialenosť osnovy mriežkových rovín, sme odvodili za predpokladu, že základná bunka mriežky je totožná s jej primitívnou bunkou. Z jeho odvodenia je však zrejmé, že ho možno použiť aj vtedy, keď to tak nie je. V týchto prípadoch treba len za súradnicový systém zvoliť systém určený nie základnými vektormi, ale primitívnymi vektormi, teda hranami primitívnych buniek, ktoré sme v predchádzajúcom článku aj rovnako označovali.

Pri odvodzovaní vzorca (6) sme použili túto vetu z teórie čísiel:

Keď celé čísla h, k, l okrem 1 nemajú spoločného deliteľa, jestvujú celé čísla x, y, z vyhovujúce rovnici $xh + yk + zl = 1$. Pre úplnosť tohto článku pripojujeme aj jej dôkaz.

Množina celých čísiel sa nazýva vzhľadom na sčítanie a odčítanie *uzavretou*, keď každý súčet aj rozdiel čísiel množiny je tiež prvkom množiny. Takouto množinou je napr. množina čísiel ..., -9, -6, -3, 0, 3, 6, 9, 12, ... Je nepochybné, že v množine celých čísiel v tom zmysle uzavretej, ktorá obsahuje aspoň jedno celé číslo nerovnajúce sa nule, jestvuje kladné číslo, ktoré je v nej najmenšie. Presvedčíme sa, že toto najmenšie kladné číslo a_1 je deliteľom všetkých čísiel množiny, akú máme na mysli.

Dôkaz. Predstavme si, že sme všetky čísla množiny zostavili do radu podľa ich stúpajúcej veľkosti. Rozdiel $a_{n+1} - a_n$ dvoch susedných čísiel nemôže byť menší ako a_1, lebo by potom číslo a_1 nebolo najmenším kladným číslom množiny. Tento rozdiel nemôže byť však ani väčší ako a_1, lebo čísla a_{n+1} a a_n by potom neboli susedné. Každý člen množiny možno teda napísať v tvare $a_n = na_1$, takže číslo a_1 je spoločným deliteľom všetkých čísiel množiny.

Majme teraz na mysli množinu celých čísiel tvaru $sa + rb + pc$, kde a, b, c sú pevne zvolené celé čísla a s, r, p postupne všetky celé čísla. Dokážeme najprv o nej, že je vzhľadom na sčítanie a odčítanie uzavretá.

Dôkaz: $(s_1a + r_1b + p_1c) \pm (s_2a + r_2b + p_2c) = (s_1 \pm s_2)\,a + (r_1 \pm r_2)\,b + (p_1 \pm p_2)\,c$. Najmenšie kladné číslo $a_1 = xa + yb + zc$ množiny celých čísiel tvaru $sa + rb + pc$ je teda deliteľom všetkých čísiel množiny. Dokážeme o ňom, že je súčasne najväčším spoločným deliteľom čísiel a, b, c.

Dôkaz: Čísla a, b, c sú nepochybne prvkami množiny celých čísiel tvaru $sa + rb + pc$, napr. $a = 1 \,.\, a + 0 \,.\, b + 0 \,.\, c$. Teda všetky tri čísla a, b, c sú deliteľné číslom $a_1 = xa + yb + zc$. Keby celé čísla a, b, c mali aj spoločného deliteľa $d > a_1$, takže by bolo $d = ta_1$, $t > 1$, potom

$$\frac{1}{t} = \frac{a_1}{d} = \frac{1}{d}\,(xa + yb + zc) = xa' + yb' + zc'$$

kde a', b', c' sú celé čísla. To však nie je možné, lebo $\frac{1}{t}$ je pravý zlomok. Najväčší spoločný deliteľ celých čísiel a, b, c je teda $a_1 = xa + yb + zc$, kde x, y, z sú tak isto celé čísla.

Keď však najväčším spoločným deliteľom čísiel h, k, l je číslo 1, je $1 = xh + yk + zl$, čo sme chceli dokázať.

6.3. Typy kryštálov. Výsledky získané podrobným a veľmi rozsiahlym štúdiom štruktúry rôznych kryštálov pomocou Röntgenovho žiarenia na jednej strane a štúdiom konštitúcie molekúl chemickými metódami na druhej strane dokazujú, že sily, ktoré udržujú stavebné elementy kryštálov v ich pevných vzájomných polohách, a sily chemických väzieb, od ktorých závisí tvar a súdržnosť molekúl, majú rovnaký pôvod. Sú to sily pôsobiace medzi atómami, iónmi a molekulami následkom ich vlastnej vnútornej stavby. Pre túto príčinu, aj keď sa ešte vždy zaoberáme štruktúrou kryštálov, pripomenieme si najprv niektoré poznatky vzťahujúce sa na väzby atómov v molekulách.

Ako vieme aj zo štúdia základov chémie, atóm môžeme považovať za útvar skladajúci sa z elektricky kladne nabitého jadra, okolo ktorého obiehajú po rôznych dráhach elektróny nesúce záporný náboj. Elektrónov je v každom atóme toľko, že v dostatočnej vzdialenosti od atómu rušia silové pôsobenie atómového jadra nesúceho kladný náboj. Podobne molekulu môžeme považovať za útvar obsahujúci väčší počet atómových jadier, ktoré sú obklopené zákonite vytvoreným mrakom zákonite sa pohybujúcich elektrónov.

Elektróny aj v osamotenom atóme obiehajú okolo atómového jadra po nerovnakých dráhach. Ich tvar, rozmery a uloženie v priestore sa od elektrónu k elektrónu skokom menia. Vyplýva to z tzv. *kvantových podmienok*, ktorými sa budeme zaoberať až v príslušnej časti 2. dielu tejto učebnice, venovanej atómovej fyzike. Tie elektróny atómu, ktoré sú od jeho jadra pomerne ďaleko, sú k nemu aj slabo priťahované. Je ich v každom atóme väčšinou len málo. Keďže od nich závisí chemické mocenstvo *(valencia)* prvku, nazývajú sa