KRYŠTALOGRAFIA

hlavný cieľ: klasifikácia kryštálov z hľadiska symetrie

hlavný výsledok: existuje <u>konečný</u> počet rôznych symetrií kryštálov

operácia symetrie: premieňa objekt do seba samého

operácie symetrie tvoria grupu (= priestorová grupa)

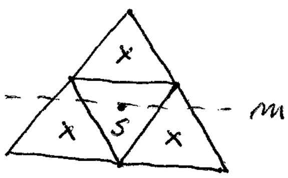
bodové symetrie: ponechávajú aspoň jeden bod na mieste

symorfná priest. grupa = grupa posunutí × bodová grupa

nesymorfná priest. grupa: ak obsahuje prvky, ktoré nemožno písať ako súčin translácie a prvku bod. grupy

príklady: skrutková os, sklzová rovina

hcp:



<u>skrutková os</u>: otočenie okolo S o 60° + posunutie v smere osi z o $c/2$

<u>sklzová rovina</u>: zrkadlenie vzhľadom na m + posunutie v smere osi z o $c/2$

<u>Bravaisova mriežka</u>

konštrukcia kryštálu: zoberieme motív (= sada atómov) a periodicky ním "vydláždime" priestor

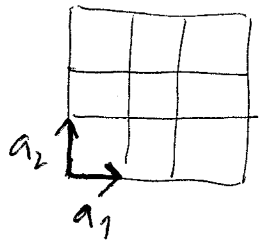
definícia 1: nekonečný súbor diskrétnych bodov
usporiadanie a orientácia vyzerá rovnako pri pohľade z ktoréhokoľvek bodu mriežky

definícia 2: sada bodov $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
n_i = celé čísla, $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0$, $\vec{a}_i$ = primitívne vektory

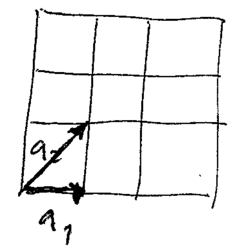
definície 1,2 sú ekvivalentné

$\boxed{\text{každý kryštál = Bravaisova mriežka + báza}}$

Nejednoznačnosť výberu $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, 2D príklad:

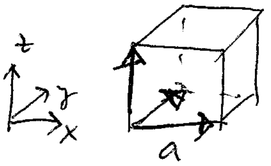


alebo



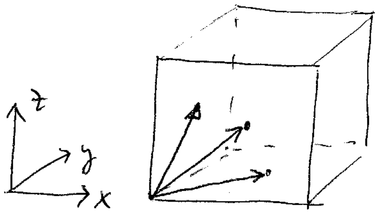
3 kubické Bravaisove mriežky:

1) jednoduchá kubická (SC – simple cubic)



$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$
$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$
$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

2) fcc mriežka (Bravaisova mriežka: dôkaz pomocou def. 1)

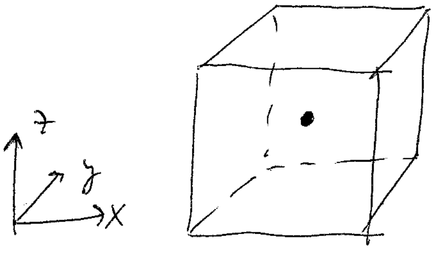


$$\left.\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \end{aligned}\right\}$$ kubická symetria nie je očividná

alternatívny popis: SC mriežka + 4-atómová báza

báza: atómy v bodoch $(0,0,0)$; $(\frac{a}{2},\frac{a}{2},0)$; $(\frac{a}{2},0,\frac{a}{2})$; $(0,\frac{a}{2},\frac{a}{2})$

3) bcc mriežka (objemovo centrovaná mriežka)



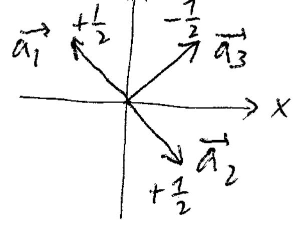
z def. 1 vidno, že ide o Bravaisovu mriežku

primitívne vektory:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$$

Symetrická voľba primitívnych vektorov:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}-\hat{x})$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}-\hat{y})$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})$$



Alternatívny opis (explicitná kubická symetria):

SC mriežka + 2-atómová báza

báza: $(0,0,0)$; $(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2})$

Koordinačné číslo : počet najbližších susedov

sc : 6 , bcc : 8 , fcc : 12

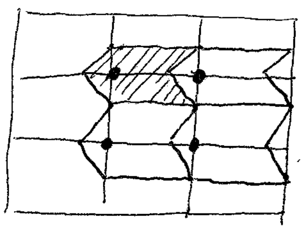
Primitívna jednotková bunka : "dlaždica", ktorú možno asociovať s každým mriežkovým bodom

2 podmienky dláždenia : 1) vyplní celý priestor
2) dlaždice sa neprekrývajú

n = koncentrácia mriežk. bodov

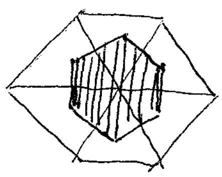
v = objem dlaždice

$$\boxed{n = \frac{1}{v}}$$



dlaždica vo všeobecnosti nemá symetriu mriežky

Wignerova - Seitzova primitívna bunka : každý bod patrí do dlaždice prislúchajúcej k nemu najbližšiemu mriežkovému bodu



má plnú symetriu mriežky

Symetria Bravaisových mriežok (BM)

- priestorová grupa symetrie BM je symorfná

Naozaj: nech U je akákoľvek operácia symetrie BM
nech T_R je posunutie o R

Platí: $U = T_R T_{-R} U$ označme $S = T_{-R} U$. Potom $U = T_R S$.

Ukážeme, že R možno zvoliť tak, aby S patrilo do bodovej grupy.

Naozaj: nech U posunie bod $\vec{A}$ mriežky do bodu $\vec{B} = \vec{A} + \vec{\rho}$.

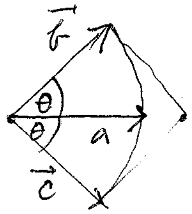
Zvolíme $\vec{R} = \vec{\rho}$. Potom S patrí do bodovej grupy a teda pre každú operáciu symetrie U vieme písať

$$U = T_R S \quad \text{kde } S \text{ je prvok bodovej grupy.}$$

QED

- Bodová grupa BM obsahuje inverziu (očividné)
- Bodové grupy BM môžu obsahovať len 2, 3, 4, 6 – násobné osi otočenia

Dôkaz: Nech $\vec{a}$ = najkratší primitívny vektor



Nech θ je dovolený uhol otočenia.
Potom $\vec{b}, \vec{c}$ sú vektory mriežky.
Potom $\vec{b}+\vec{c}$ je vektor mriežky.
Potom $\vec{b}+\vec{c}$ musí byť násobkom $\vec{a}$.
$\longrightarrow 2a\cos\theta \overset{!}{=} n a$ (n = celé číslo)

n	θ	prvok symetrie
-2	$180°$	dvojná os
-1	$120°$	trojná os
0	$90°$	4-ná os
1	$60°$	6-násobná os
2	$0°$	identita

Tvrdenia bez dôkazu:

1) Existuje 7 bodových grúp pre BM. Zodpovedá im 7 kryštálových systémov: kubický, tetragonálny, ortorombický, monoklinický, triklinický, trigonálny, hexagonálny (viď internet)

2) Existuje 14 priestorových grúp pre BM. Sú to:

3 kubické (sc, fcc, bcc) $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$
2 tetragonálne (prostá, objemovo centrované) $a=b$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$
4 ortorombické (prostá, bazálne, objemovo, plošne centrované) $\alpha=\beta=\gamma=90°$
2 monoklinické (prostá, bazálne centrované) $\alpha=\beta=90°$
1 triklinická — žiadne symetrie (iba inverzia)
1 trigonálna $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
1 hexagonálna $a=b$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=60°$

3) Existuje 32 bodových grúp pre mriežky s bázami

4) Existuje 230 priestorových grúp —"—
(Fedorov, Schönflies 1891–95)