

6. Základy kryštalografie

hlavný cieľ: klasifikácia kryštálov z hľadiska symetrie

hlavný výsledok: existuje konečný počet rôznych symetrií kryštálov

Základné pojmy

grupa: množina prvkov G s operáciou násobenia $*$ s nasledovnými vlastnosťami:

1. uzavretosť: pre všetky $a, b \in G$ platí $a * b \in G$
2. asociatívnosť: $(a * b) * c = a * (b * c)$
3. jednotkový prvok: existuje taký prvok e , že pre všetky $a \in G$ platí $a * e = e * a = a$
4. inverzný prvok: pre každý prvok $a \in G$ existuje taký prvok a^{-1} , že platí $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$

operácia symetrie kryštálu: nezmení rozloženie atómov v priestore

množina operácií symetrie tvorí grupu (očividné) = priestorová grupa

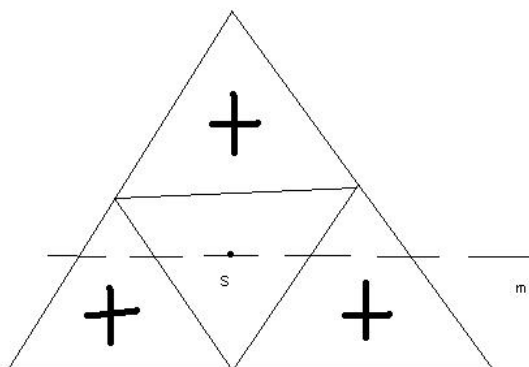
bodová symetria kryštálu: ponecháva aspoň jeden bod kryštálu na mieste

bodová grupa: grupa bodových symetrií

translačná grupa: grupa posunutí

symorfná priestorová grupa: každý jej prvok možno písať ako súčin prvku bodovej grupy a posunutia

nesymorfná priestorová grupa: obsahuje prvky, ktoré nemožno písať ako súčin prvku bodovej grupy a posunutia



Obrázok 1: Príklady netriviálnych symetrií. Pohľad na hcp kryštál pozdĺž trojnej osi. Plné čiary: rovina A. Plusy: rovina B. Skrutková os: otočenie okolo S o 60° a posunutie v smere osi z (kolmo na obrázok) o polovicu mriežkovej konštanty. Sklzová rovina: zrkadlenie vzhľadom na m a posunutie v smere osi z o polovicu mriežkovej konštanty.

Bravaisova mriežka

Teraz zavedieme užitočný pomocný pojem Bravaisovej mriežky.

Definícia 1:

Bravaisova mriežka je nekonečný diskretný súbor bodov s tou vlastnosťou, že pri pohľade z ľubovoľného bodu vyzerá orientácia a usporiadanie ostatných bodov rovnako.

Definícia 2:

Nech $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, a $\mathbf{a}_3$ sú tri nekoplanárne vektory, t.j. $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \neq 0$. Sada bodov $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, kde n_1, n_2, n_3 sú celé čísla, tvorí Bravaisovu mriežku. $\mathbf{a}_i$ sú primitívne vektory mriežky

Poznámka 1. Definície 1 a 2 sú ekvivalentné. Je totiž očividné, že sada bodov spĺňajúca definíciu 2 spĺňa aj definíciu 1. Na druhej strane, nech sada bodov spĺňa definíciu 1. Skonstruujeme vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, a $\mathbf{a}_3$ a ukážeme, že sada bodov $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ je totožná s pôvodnou sadou bodov. To bude znamenať, že sada bodov spĺňa definíciu 2.

Konstrukcia $\mathbf{a}_1$: uvažujme o priamke p prechádzajúcej cez dva body Bravaisovej mriežky. $\mathbf{a}_1$ nech je vektor spájajúci najbližšie mriežkové body na tejto priamke.

Konstrukcia $\mathbf{a}_2$: uvažujme o rovine r prechádzajúcej cez priamku p a bod Bravaisovej mriežky mimo priamky p . $\mathbf{a}_2$ nech je vektor spájajúci najbližšie mriežkové body, z ktorých jeden je na priamke p a druhý mimo priamky p , ale v rovine r .

Konstrukcia $\mathbf{a}_3$: $\mathbf{a}_3$ nech je vektor spájajúci najbližšie mriežkové body, z ktorých jeden je v rovine r a druhý mimo nej.

Keďže všetky body Bravaisovej mriežky majú rovnaké okolie, a keďže vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, a $\mathbf{a}_3$ spájajú mriežkový bod s mriežkovým bodom, budú všetky body tvaru $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ ležať v pôvodnej Bravaisovej mriežke. Stačí ukázať, že takto vygenerujeme všetky body, t.j. či mriežka bodov $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ nie je príriedka. Ale v okolí priamky p a roviny r je nová mriežka akurátne hustá. Tým je dôkaz hotový.

Poznámka 2. Výber $\mathbf{a}_i$ je nejednoznačný.

Symetria Bravaisových mriežok (BM)

1. Priestorová grupa symetrie BM je symorfnná.

Dôkaz. Nech U je akákoľvek operácia symetrie BM. Nech U zobrazí bod $\mathbf{r}$ mriežky do bodu $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}$ mriežky. Nech $T_{\mathbf{R}}$ je posunutie o $\mathbf{R}$. Zrejme platí $T_{\mathbf{R}} * T_{-\mathbf{R}} = e$ kde e je jednotkový prvok, t.j. posunutie tam a zasa naspäť nie je posunutím. Potom tiež musí platiť

$$U = T_{\mathbf{R}} * T_{-\mathbf{R}} * U = T_{\mathbf{R}} * S,$$

kde sme zaviedli novú operáciu symetrie $S = T_{-\mathbf{R}} * U$. Všimnime si, že operácia S zobrazuje bod $\mathbf{r}$ do seba samého, a teda je bodovou symetriou. Teda každý prvok priestorovej grupy symetrie vieme písať ako súčin posunutia a prvku bodovej grupy. Tým je dôkaz hotový.

2. Bodová grupa symetrie BM obsahuje operáciu inverzie so stredom inverzie v ľubovoľnom bode mriežky. (očividné)

3. Bodová grupa symetrie BM môže obsahovať nanajvýš 2,3,4 a 6 násobné rotácie.

Dôkaz urobíme pre dvojrozmernú BM pre os prechádzajúcu mriežkovým bodom. Nech $\mathbf{a}$ je najkratší vektor BM. Nech otočenie o θ je operáciou symetrie mriežky. Nech $\mathbf{b}$ vznikne otočením $\mathbf{a}$ o θ . Podobne nech $\mathbf{c}$ vznikne otočením $\mathbf{a}$ o $-\theta$ (inverzný prvok). Vektor $\mathbf{b} + \mathbf{c}$ musí patriť do Bravaisovej mriežky. Na druhej strane, vektor $\mathbf{b} + \mathbf{c}$ je rovnobežný s $\mathbf{a}$, preto musí byť jeho násobkom:

$$2a \cos \theta = na$$

Kvôli ohraničenosti kosínusu pripadajú do úvahy len riešenia pre $n = -2, -1, 0, 1, 2$. Dovoľené uhly otočenia potom sú $180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ, 0^\circ$. Tým je dôkaz hotový.

Klasifikácia Bravaisových mriežok (Tvrdenia bez dôkazu)

1. Existuje 7 bodových grúp pre BM. Zodpovedá im 7 kryštálových systémov.

Bodová grupa kubického kryštálového systému obsahuje 3 navzájom kolmé 4-né osi, 4 trojné osi pozdĺž telesových uhlopriečok a dvojné osi prechádzajúce cez stredy protiľahlých hrán, spolu 24 čistých rotácií.

Okrem nich obsahuje 24 súčinov čistej rotácie a inverzie. Teda bodová grupa kubického kryštálového systému obsahuje spolu 48 operácií symetrie.

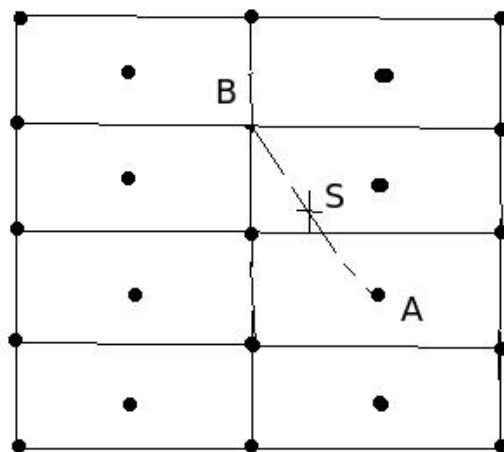
Tetragonálny, ortorombický, monoklinický a triklinický systém vznikajú z kubického postupným znižovaním symetrie. Trigonálny systém si tiež možno predstaviť ako deformovaný kubický systém. Hexagonálny systém je svojbytný, lebo obsahuje prvok symetrie, ktorý absentuje v kubickom systéme: 6-násobnú os symetrie.

2. *Existuje 14 priestorových grúp pre BM. Zodpovedá im 14 Bravaisových mriežok.*

Ako príklad uvádzame 3 kubické BM:

1. jednoduchá kubická mriežka: $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$
2. objemovo centrovaná kubická mriežka: obsahuje okrem bodov jednoduchej kubickej mriežky aj stredy elementárnych kociek; z definície 1 vidno, že ide o BM; primitívne vektory možno zvoliť takto:
 $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, -a/2)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2, -a/2, a/2)$, $\mathbf{a}_3 = (-a/2, a/2, a/2)$
3. plošne centrovaná kubická mriežka: obsahuje okrem bodov jednoduchej kubickej mriežky aj stredy stien elementárnych kociek; primitívne vektory možno zvoliť takto:
 $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2, 0, a/2)$, $\mathbf{a}_3 = (0, a/2, a/2)$

Ľahko vidno, že všetky kubické BM majú tú istú bodovú grupu.



Obrázok 2: Obrázok demonštruje existenciu inverzie voči bodu S obdĺžnikovej centrovanej mriežky. (Bod A sa zobrazí do bodu B.) Jednoduchá (necentrovaná) obdĺžniková mriežka túto symetriu nemá. Treba si všimnúť, že inverzia voči bodu S nie je bodovou symetriou.

Primitívna bunka Bravaisovej mriežky:

definujeme ju ako “dlaždicu”, ktorú možno asociovať s bodom BM; podmienky dláždenia:

1. dláždenie vyplní celý priestor
2. dlaždice sa neprekrývajú

Nech koncentrácia bodov BM je n . Potom objem primitívnej jednotkovej bunky musí byť $v = 1/n$.

Tvar primitívnej jednotkovej bunky nie je jednoznačne určený.

Wignerova-Seitzova primitívna bunka: primitívna bunka so všetkými symetriadami BM

Konstruktia: do Wignerovej-Seitzovej bunky príslušnej k bodu X Bravaisovej mriežky patria tie body priestoru, ktorých vzdialenosť od bodu X je menšia než vzdialenosť od hociktorého iného bodu BM.

Klasifikácia kryštálov

Ideálne kryštály (t.j. nekonečné kryštály bez porúch) možno “skonštruovať” nasledovným spôsobom: zoberme motív (t.j. sadu atómov), pripravme nekonečne veľa jeho replík a periodicky ich rozmiestnime v bodoch nejakej Bravaisovej mriežky. Je jasné, že takto dostaneme kryštál. Ukážeme, že takto možno

kryštálový systém	Bravaisove mriežky	geometria
kubický	sc,bcc,fcc	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonálny	st,bct	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ortorombický	so,Bco,bco,fco	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklinický	sm, Bcm	$\alpha = \beta = 90^\circ$
triklinický	1	žiadne symetrie
trigonálny	1	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
hexagonálny	1	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Σ	14	

Tabuľka 1: Klasifikácia Bravaisových mriežok. sc,bcc,fcc=jednoduchá, objemovo centrovaná a plošne centrovaná kubická mriežka; st,bct=jednoduchá a objemovo centrovaná tetragonálna mriežka;so,Bco,bco,fco=jednoduchá, bazálne centrovaná, objemovo centrovaná a plošne centrovaná ortorombická mriežka;sm, Bcm= jednoduchá a bazálne centrovaná monoklinická mriežka

skonštruovať každý kryštál. Naozaj, uvažujme kryštál obsahujúci atóm typu A . Pre jednoduchosť predpokladajme, že všetky atómy typu A majú v kryštáli rovnaké okolie.^{1 2} Sada atómov A musí vytvoriť Bravaisovu mriežku, lebo súčasťou okolia atómu A sú aj všetky ostatné atómy typu A . Argument možno použiť na akýkoľvek typ atómu, preto každý typ atómu by mal obsadiť nejakú Bravaisovu mriežku.³ Teraz už stačí iba ukázať, že Bravaisove mriežky pre všetky typy atómov musia byť rovnaké. Ale to je intuitívne zrejmé, lebo keby napr. BM pre atómy typu A bola iná ako pre atómy typu B , potom by okolie každého z atómov typu A nemohlo byť rovnaké. Teda rekapitulujme:

ideálny kryštál=Bravaisova mriežka+báza

Príklad. Kryštál NaCl s mriežkovou konštantou a možno zostrojiť z fcc Bravaisovej mriežky vložením dvojatómovej bázy:

atóm Na v bode $(0,0,0)$

atóm Cl v bode $(a/2,0,0)$

Nejednoznačnosť rozkladu na BM a bázu:

Napríklad bcc kryštál si možno predstaviť alebo ako bcc Bravaisovu mriežku s jednoatómovou bázou, alebo ako jednoduchú kubickú Bravaisovu mriežku s dvojatómovou bázou.

Tvrdenia bez dôkazu:

Existuje 32 bodových grúp symetrie pre kryštály

Toto možno chápať nasledovne. Existuje 7 bodových grúp pre BM. Po vložení do každého bodu BM objektu s danou symetriou niektoré z prvkov symetrie BM môžu vymiznúť. Preto symetria mriežok s bázou môže byť nižšia ako symetria BM. Existuje veľa možností výberu (vhodnou voľbou symetrie vlozenej bázy) bodovej symetrie kryštálu.

Existuje 230 priestorových grúp symetrie pre kryštály

(Fedorov, Schönflies 1891-95)

¹Nemusela by to byť pravda napríklad pre atómy kyslíka v kryštáli pozostávajúcom z molekúl O_2 .

²Ak by taká sada atómov s rovnakým okolím neexistovala, zoskupenie atómov by sme nevolali kryštálom.

³Kyslíky v molekulárnom kryštáli pozostávajúcom z molekúl O_2 by sme mohli oindexovať. Mali by sme dva typy atómov: atóm O_a a atóm O_b .