

SLOVENSKÁ VYSOKÁ ŠKOLA TECHNICKÁ V BRATISLAVE

ELEKTROTECHNICKÁ FAKULTA

RNDr. Ivan Červeň

FYZIKA TUHÝCH LÁTOK I

Štruktúra látok

SVŠT 1977

© RNDr. Ivan Červeň

Lektori: RNDr. J. Maďar, CSc.

Doc. Ing. L. Valko, CSc,

Vydala Slovenská vysoká škola technická v Bratislave v Edičnom stredisku SVŠT,
Bratislava, Gottwaldovo nám. 17

Za odbornú a ideologickú náplň tohto vydania zodpovedá Doc. RNDr. Ivan
Náter, vedúci Katedry fyziky

Schválil Rektorát SVŠT v Bratislave výmerom č. 195/76 ako skriptum.

Obsah

1.	Úvod	5
2.	Kryštalické látky	6
2.1	Pojem kryštalickej látky	6
2.2	Niektoré dôležité kryštalografické pojmy	8
2.3	Reciproká mriežka	12
3.	Súmernosť kryštálových štruktúr	15
3.1	Pojem súmernosti	15
3.2	Grupa operácií symetrie	16
3.3	Súmernosť rovinných periodických štruktúr	19
3.3.1	Mriežky	19
3.3.2	Bodové grupy	22
3.3.3	Rovinné grupy	23
3.4	Súmernosť trojrozmerných periodických štruktúr	26
4.	Väzbové sily v tuhých látkach	28
4.1	Chemická väzba	28
4.1.1	Odpudivé sily	30
4.1.2	Kovalentná väzba	32
4.1.3	Iónová väzba	37
4.2	Iónové kryštály	39
4.3	Kovalentné kryštály	43
4.4	Kryštály s van der Waalsovou väzbou	47
4.5	Kovové kryštály	51
4.5	Kryštály s vodíkovými väzbami	53
5.	Niektoré významnejšie typy štruktúr	55
5.1	Atómy s orientovanými a nasýtenými väzbami	55
5.2	Atómy s neorientovanými a nenasýtenými väzbami	57
5.3	Štruktúry niektorých jednoduchých zlúčenín	61
5.4	Zliatiny	67
5.5	Nekryštalické tuhé látky	68
5.6	Polyméry	73
5.7	Kvapalné kryštály	76
6.	Kvantitatívny opis usporiadanosti štruktúry	78
6.1	Termodynamicky rovnovážna neusporiadanosť	78
6.2	Braggov – Wiliamsov parameter usporiadanosti	79
6.3	Usporiadanosť s krátkym dosahom	81
6.4	Parametre usporiadanosti podľa Stevelsa	82
6.5	Parametre smerovej usporiadanosti	84
6.6	Korelačná funkcia, radiálna distribučná funkcia	86

7. Súvislosť štruktúry a fyzikálnych vlastností	89
7.1 Tvrdosť, bod topenia, a štiepatelnosť	89
7.2 Piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti	90
7.3 Dvojlom a optická aktivita	92
8. Súmernosť makroskopických vlastností	95
8.1 Pojem fyzikálnej vlastnosti	95
8.2 Súmernosť fyzikálnej vlastnosti a fyzikálneho objektu	95
8.3 Polárne a axiálne vektory	96
8.4 Polárne a axiálne tenzory	98
8.5 Operácie súmernosti vlastností opísaných tenzormi	99
8.6 Neumannov princíp	100
8.7 Súmernosť niektorých fyzikálnych vlastností	102
8.7.1 Pyroelektrický jav	102
8.7.2 Elektrická susceptibilita a formálne podobné vlastnosti	103
8.7.3 Optická aktivita	106
8.8 Curieho princíp	107
8.9 Invarianty a hlavné smery tenzora 2. stupňa, kryštalofyzikálna sústava	108
9. Difrakčné metódy štruktúrnej analýzy tuhých látok	112
9.1 Princíp difrakčných metód	112
9.2 Základné rovnice opisujúce difrakciu	113
9.3 Difrakcia na zjednodušenom modeli kryštálu	115
9.4 Braggova rovnica	116
9.5 Integrálna intenzita difraktovaného žiarenia	118
9.6 Difrakcia na reálnom kryštáli	119
9.7 Fourierova transformácia	120
9.8 Difrakcia röntgenového žiarenia	121
9.9 Difrakcia elektrónov	123
9.10 Difrakcia neutrónov	124
9.11 Difrakcia na nekryštalických látkach	125
10. Doplnkové metódy pri analýze štruktúry tuhých látok	128
10.1 Infračervená a Ramanova spektroskopia	128
10.2 Mössbauerova spektroskopia	135
10.3 Fotoelektrónová spektroskopia	139
10.4 Jadrová magnetická rezonancia	142
10.5 Elektrónová paramagnetická rezonancia	146
Dodatky	
D1 Tenzory	152
D2 Grupy	157
D3 Multiplikačné tabuľky rovinných bodových grúp	161
D4 Obrázky bodových grúp	162
D5 Obrázky rovinných grúp	163
D6 Obrázky Bravaisových priestorových mriežok	165
Použitá literatúra	167

1. Úvod¹

Z atómov vyskytujúcich sa v prírode vzniká ich vzájomnými kombináciami celý rad zlúčenín, vyznačujúcich sa rozmanitými fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami. Vlastnosti zlúčenín vo všeobecnosti závisia od druhu atómov, z ktorých zlúčenina pozostáva, avšak v tuhom skupenstve závisia aj od vzájomného usporiadania základných stavebných častíc – atómov či molekúl, teda od štruktúry tuhej látky. Ako príklad možno uviesť uhlík, pri ktorom je rozdiel medzi vlastnosťami jeho dvoch modifikácií – diamantu a grafitu – zvlášť výrazný². Odlišné sú napr. i vlastnosti kryštalického a nekryštalického germánia, kde tzv. prepínací jav – využívaný v pamäťových prvkoch – je typický pre nekryštalickú modifikáciu. Štruktúra je preto jednou zo základných charakteristík tuhých látok. Jej poznanie má dva aspekty – praktický (napr. kontrola predpísanej štruktúry zliatiny, polovodivého materiálu), ale aj teoretický. Znalosť štruktúry umožňuje pochopiť vlastnosti látok a ich správanie sa pod účinkom rôznych vonkajších vplyvov.

Štúdium štruktúry látok od vzniku tejto disciplíny až po dnešok poskytlo obrovské množstvo údajov, na základe ktorých fyzika i chémia budujú naše názory na stavbu tuhých látok. Dnešná experimentálna technika je na takej úrovni, že prakticky niet látky, ktorej štruktúru by nedokázala rozriešiť. V súčasnej dobe už poznáme štruktúru viac než 10 000 zlúčenín, pričom ročne pribúda niekoľko desiatok až stoviek nových vyriešených štruktúr. Medzi vyriešené štruktúry patria nielen jednoduché štruktúry anorganických zlúčenín, ale i také zložité prípady, ako štruktúry nukleínových kyselín, ktoré sú nositeľkami genetických kódov.

Vzhľadom na usporiadanie základných stavebných častíc delíme tuhé látky predovšetkým na kryštalické a nekryštalické (často označované ako amorfné). Toto základné delenie sa odzrkadľuje aj v tejto učebnej pomôcke, pričom v súlade s historickým vývinom text začína rozborom kryštalických látok. Venuje sa im aj väčšia pozornosť, čo sa prejavuje v príslušnom rozsahu. Je to aj odzrkadením súčasného stavu v teórii tuhých látok, kde teória kryštalických látok je zvládnutá uspokojivo, zatiaľ čo teória nekryštalických látok je prakticky len na začiatku svojho rozvoja. Relatívne veľký rozsah je venovaný teórii súmernosti a jej opisu pomocou aparátu teórie grúp. Súvisí to s tým, že pomocou teórie grúp možno pomerne rýchlo a jednoduchorobiť kvalitatívne závery pri riešení niektorých problémov kryštalických tuhých látok .

¹ Tento prepis do Wordu v podstate zachováva pôvodný text, teda text z roku 1977, s výnimkou niektorých zjednodušení textu; doplnený je aktualizáčnými poznámkami pod čiarou.

² V súčasnosti sú známe až štyri modifikácie, popri uvedených dvoch aj fullerén a grafén (objavené 1970, resp. 2004)

2. Kryštalické látky

2.1 Pojem kryštalickej látky

Obsah pojmu *kryštál* prekonal po obsahovej stránke zaujímavý vývoj. Od najstarších čias až po začiatok 20. storočia sa spájal s dokonale vyvinutými vonkajšími plochami. S rozvíjajúcimi sa fyzikálnymi a chemickými metódami sa obsah pojmu postupne obohacoval. Najdôležitejšiu zmenu priniesli predstavy o vnútornej stavbe kryštálov – o štruktúre – čím sa vysvetlili aj zákonitosti ich vonkajších geometrických tvarov. Završením tejto etapy, ktorá začala približne v polovici 19. storočia predpokladom pravidelného usporiadania atómov v kryštáloch³, bolo až jeho experimentálne potvrdenie pokusmi Maxa von Laueho a jeho spolupracovníkmi v roku 1912. Využili difrakciu nedávno predtým objaveného röntgenového žiarenia, ktorého vlnová dĺžka mala približne rovnakú veľkosť ako medziatómové vzdialenosti v kryštáloch. Táto zhoda veľkostí umožnila pozorovať interferenciu difraktovaného žiarenia, ktorá bola dôkazom jeho vlnovej povahy, ako aj periodicity usporiadania základných stavebných častíc v kryštáloch.

Za významné makroskopické charakteristiky kryštálu považujeme homogénnosť, anizotropiu, presný chemický vzorec a presný bod topenia. Z hľadiska vnútornej stavby, ktorú dnes považujeme za rozhodujúcu, pod *ideálnym kryštálom* rozumieme tuhú látku s pravidelným, trojrozmerným periodickým usporiadaním jej základných stavebných častíc – atómov, iónov, elektrónov, či molekúl. Veľkosť, alebo vonkajší tvar kryštálu nie je pritom rozhodujúci.⁴ Napríklad pri výrobe kryštalického kremíka vyrastajú z taveniny kryštály s povrchom valcovitého tvaru, hoci patria do kubickej sústavy. Vnúterná stavba však tejto kryštalografickej sústave zodpovedá. Treba ďalej uviesť, že kryštály, či už prirodzené, lebo umelo pripravené, prísne vzaté, nevyhovujú uvedenej definícii kryštálu, lebo usporiadanie ich základných stavebných častíc nie je dokonale trojrozmerné periodické, ale odlišuje sa od neho poruchami rôznej kvality a množstva. S postupným zväčšovaním koncentrácie porúch sa tuhá látka svojim usporiadaním stále viac odchyľuje od kryštalickej látky. Je však veľmi ťažké určiť hranicu, kedy sa tuhá látka kvalitatívne mení z kryštalickej na nekryštalickú. Jediným vhodným kritériom potom zostáva kvantitatívna charakteristika usporiadanosti štruktúry (pozri kapitolu 6.)

Experimentálne sa zistilo, že vzdialenosť, po ktorej sa v kryštáli opakuje základný stavebný motív, je porovnateľná s rozmermi atómov, takže má obyčajne hodnotu niekoľkých desiatín

³ Názor, že hmota v kryštáloch má periodické usporiadanie, uverejnil už v roku 1781 francúzsky vedec René Just Haüy. Významný pokrok v tomto názore urobil v roku 1848 Auguste Bravais, opisom možných typov symetrie periodicky usporiadaných bodov v rovine a priestore.

⁴ Podľa Medzinárodnej kryštalografickej únie (IUCr) tuhá látka je kryštalická, ak v nej existuje usporiadanie atómov, iónov resp. molekúl na veľkej vzdialenosti; kryštalická látka poskytuje dostatočne ostré difrakčné maximá. Stavbu kryštalickej látky charakterizuje malý počet druhov stavebných jednotiek a ich konfigurácií.

nanometra. Napríklad v kryštáli NaCl je takouto vzdialenosťou 0,562 nm, čo je dvojnásobok minimálnej vzdialenosti medzi iónmi sodíka a chlóru v tomto kryštáli. V optickom mikroskope nemožno rozlíšiť detaily menšie než 10^{-6}m , čo je hodnota, ktorej zodpovedá až niekoľko tisíc medziatómových vzdialeností; preto sa z makroskopického hľadiska kryštál javí ako homogénny (rovnorodý).

Makroskopická homogénnosť znamená, že v každom objemovom elemente sú fyzikálne vlastnosti kryštálu rovnaké. Treba poznamenať, že aj objemový element musí byť makroskopického charakteru, tj. musí obsahovať dostatočný počet atómov. Na povrchu kryštálu môže byť situácia iná, preto povrch kryštálu z týchto úvah vylúčime, alebo – čo je formálne to isté – kryštál budeme považovať za nekonečne rozľahlý. To znamená, že uvažujeme len o takých vlastnostiach kryštálu, ktoré nezávisia od jeho rozmerov, neuvažujeme o vlastnostiach, súvisiacich s povrchom. Homogénnosť kryštálu možno potom definovať ako invariantnosť jeho ľubovoľnej vlastnosti Q vzhľadom na ľubovoľnú transláciu $\vec{t}$:

$$Q(\vec{r}) = Q(\vec{r} + \vec{t}), \quad (2.1)$$

kde $\vec{r}$ je polohový vektor. Symbol $Q(\vec{r})$ reprezentuje fyzikálnu vlastnosť (hodnotu veličiny) v blízkom okolí bodu s polohovým vektorom $\vec{r}$, pričom táto vlastnosť môže byť povahy skalárnej (napr. teplota), vektorovej (napr. intenzita poľa) alebo tenzorovej (pozri časť 8.1).

Z hľadiska submikroskopického však kryštál nie je homogénny. Iná je napríklad hustota elektrónov v blízkosti jadra atómu, iná uprostred medzi dvoma atómami. So zmenami hustoty elektrónov súvisia aj zmeny vnútorných polí – elektrického aj magnetického. Postupujúc kryštálom pozdĺž ľubovoľne zvolenej priamky mali by sa periodicky meniť elektrónové hustoty, vnútorné polia, aj iné charakteristiky. Hodnoty vnútorných polí a iných charakteristík (vlastností) v jednotlivých bodoch medzi atómami kryštálu nie je možné priamo experimentálne overiť. Periodicita všetkých fyzikálnych vlastností kryštálu v submikroskopickom meradle sa preto postuluje a overuje len nepriamo na základe dôsledkov vyplývajúcich z tzv. *mriežkového postulátu*. Podľa tohto postulátu sú všetky fyzikálne vlastnosti (charakteristiky) kryštálu invariantné vzhľadom na translácie typu

$$L_1\vec{a}_1 + L_2\vec{a}_2 + L_3\vec{a}_3,$$

kde L_1, L_2, L_3 sú ľubovoľné celé čísla a $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ tri nekomplanárne vektory, charakteristické pre daný kryštál. Veľkosti trojice vektorov sú na úrovni medziatómových vzdialeností. Mriežkový postulát možno potom zapísať podobne ako vzťah (2.1)

$$Q(\vec{r}) = Q(\vec{r} + L_1\vec{a}_1 + L_2\vec{a}_2 + L_3\vec{a}_3), \quad (2.2)$$

ktorý platí pre ľubovoľný vektor $\vec{r}$ a pre ľubovoľnú trojicu celých čísel L_i . To znamená, že každá fyzikálna vlastnosť Q kryštálu je trojrozmernou periodickou funkciou s periódami a_1, a_2, a_3 , čo sú dĺžky (veľkosti) vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Funkciu Q preto možno rozvinúť do trojrozmerného Fourierovho radu. Aj polohový vektor $\vec{r}$ je vhodné vyjadriť ako lineárnu kombináciu trojice vektorov $\vec{a}_i$:

$$\vec{r} = x^1 \vec{a}_1 + x^2 \vec{a}_2 + x^3 \vec{a}_3, \quad (2.3)$$

pričom stačí obmedziť sa na hodnoty súradníc $0 \leq x^i < 1$, ako vyplýva zo vzťahu (2.2).

Mriežkový postulát nie je v rozpore s makroskopickou homogenitou kryštálu, naopak, táto z neho vyplýva, lebo v ľubovoľnom mieste kryštálu sa submikroskopické vlastnosti rovnako opakujú.

V mriežkovom postuláte možno nájsť aj vysvetlenie anizotropie. Ak je totiž kryštál anizotropný, znamená to, že aspoň jedna jeho vlastnosť (napr. elektrická vodivosť, rýchlosť svetla a pod.) má odlišné hodnoty v rôznych smeroch kryštálu. Tri nekomplanárne vektory $\vec{a}_i$, charakteristické pre daný kryštál, môžu mať rôzne veľkosti, čo môže byť postačujúcou podmienkou pre vznik kvantitatívneho rozdielu medzi hodnotami niektorej fyzikálnej vlastnosti v príslušných smeroch.

S mriežkovým postulátom súvisí aj skutočnosť, že kryštál má presný chemický vzorec. V zmysle postulátu musí kryštál pozostávať zo stavebných jednotiek, ktoré sa trojrozmerné opakujú. V každej stavebnej jednotke musí teda byť rovnaký počet atómov, z čoho vyplýva, že kryštál má presný chemický vzorec.

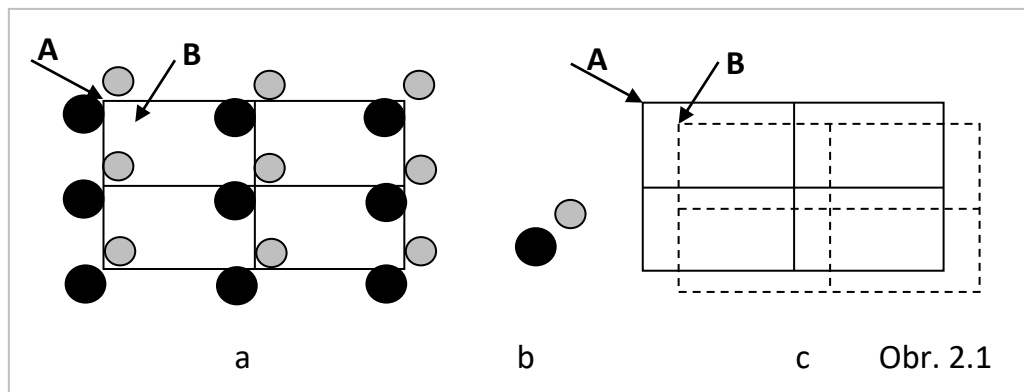
Mriežkový postulát je tak základom, na ktorom spočíva súčasná teória kryštalických látok, a to nielen klasická, ale aj kvantová.

2.2 Niektoré dôležité pojmy

Vzhľadom na trojrozmernú periodickú štruktúru možno v každom kryštáli nájsť množinu bodov, nazývaných *mriežkové body*⁵, vyznačujúcich sa rovnakým okolím. Na dvojrozmernom znázornení kryštálu (obr. 2.1a) takúto množinu rovnocenných bodov predstavujú napr. priesečníky vzájomne kolmých priamok. V kryštáli možno nájsť, alebo vybrať viacero množín bodov s rovnakým okolím – početnejšie, i menej početné. Najpočetnejšia z nich tvorí *priestorovú mriežku* kryštálu

Pri hľadaní priestorovej mriežky môžeme vychádzať z ľubovoľného bodu v kryštáli, výsledná mriežka bude vždy rovnaká, i keď posunutá. Na obrázku 2.1c sú znázornené dva východiskové body – A a B.

⁵ V minulosti sa používal termín *uzlový bod*, ale vzhľadom na skutočnosť, že v dynamickej teórii difrakcie má odlišný význam, uprednostňuje sa termín *mriežkový bod* (v medzinárodných tabuľkách lattice point)



Obr. 2.1 Mriežka a štruktúrny motív rovinnej periodickej štruktúry

Periodická štruktúra umožňuje rozdeliť stavebné častice kryštálu tak, aby na každý mriežkový bod pripadla rovnaká skupina častíc, nazývaná *štruktúrny motív*⁶ (obr. 2.1b). Výber štruktúrneho motívu je ľubovoľný, ale obyčajne sa pritom zohľadňuje chemické zloženie látky.

Štruktúru kryštálu preto opíšeme, keď udáme jeho mriežku, častice tvoriace štruktúrny motív a ich zoskupenie v ňom, ako aj umiestnenie štruktúrneho motívu v mriežke.

V odbornej fyzikálnej literatúre sa termín „kryštálová mriežka“ často používa vo význame kryštálu ako celku. Napríklad pri osvetlení kryštálu sa zvykne písať, že fotóny odovzdávajú svoju energiu kryštálovej mriežke. Používanie termínu kryštálová mriežka v takomto význame nie je správne, treba ho nahradiť termínom „kryštál“.

Priestorovú mriežku opisujeme pomocou trojice nekomplanárnych vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, pre ktoré sa používa pomenovanie *základné vektory*. Tvoria tzv. *bázu* súradnicovej sústavy. Ich celočíselnou lineárnou kombináciou dostaneme množinu tzv. *mriežkových vektorov*:

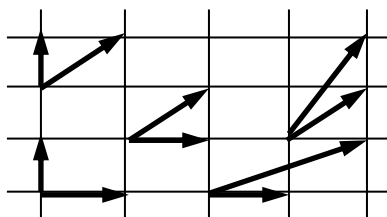
$$\vec{r}_L = L_1 \vec{a}_1 + L_2 \vec{a}_2 + L_3 \vec{a}_3 ,$$

ktorých koncové body tvoria priestorovú mriežku (L_i sú celé čísla). Pomocou trojice zadaných vektorov $\vec{a}_i$ dokážeme vytvoriť mriežku jednoznačne. Pri známej mriežke však výber trojice vektorov nie je jednoznačný. Na obrázku 2.2 je znázornený výber niekoľkých dvojíc vektorov charakterizujúcich tú istú rovinnú mriežku. Ich celočíselnou lineárnou kombináciou vznikne vždy tá istá mriežka. Aby pre danú mriežku (trojrozmernú) bol zaručený vždy rovnaký výber základných vektorov, A. Bravais zaviedol nasledujúce pravidlá:

- súmernosť rovnobežnostenu vytvoreného zo základných vektorov musí byť rovnaká ako súmernosť mriežky

⁶ V minulosti sa používal termín *báza*, ale týmto termínom sa označuje trojica vektorov určujúcich súradnicovú sústavu v kryštáli

- b) medzi základnými vektormi má byť čo najväčší počet pravých uhlov
- c) objem rovnobežnostenu má byť pritom najmenší (tj. základné vektory čo najkratšie)



Obr. 2.2
Výber základných vektorov mriežky

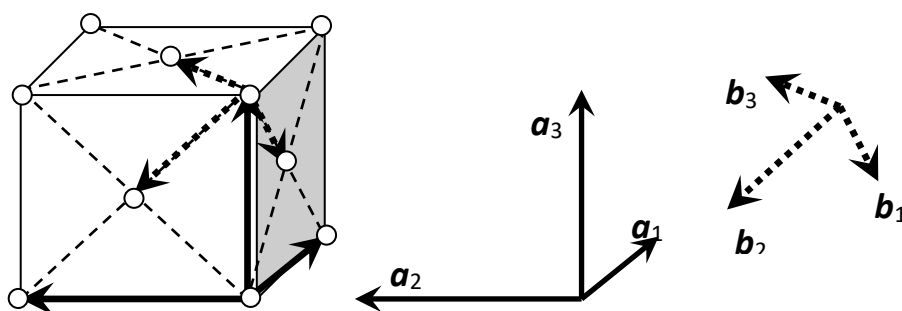
Ľahko si možno overiť, že z dvojíc vektorov nakreslených na obrázku 2.2 vyhovuje uvedeným podmienkam len dvojica celkom dolu vľavo. Treba poznamenať, že uvedené kritériá nemožno dôsledne uplatniť v hexagonálnej kryštalografickej sústave.

Veľkosti a_1, a_2, a_3 základných vektorov a uhly α, β, γ medzi nimi sú *mriežkové parametre*⁷. Rovnobežnosten zostrojený pomocou základných vektorov je *základná bunka*. Jej postupnými transláciami o všetky mriežkové vektory $\vec{r}_L$ vyplní sa celý kryštál bez zvyšku.

Splnenie prvej (a) Bravaisovej podmienky niekedy vedie k situácii, že mriežkové body ležia nielen v rohoch základnej bunky, ale i uprostred jej stien, či na priesečníku telesových uhlopriečok. Takéto bunky sú označované ako *centrované bunky*. Základné bunky, ktoré majú mriežkové body len v rohoch, sa nazývajú *primitívne*. Na obr. 2.3 je nakreslená tzv. *plošne centrovaná* kubická bunka, na ktorej sú krúžkami zvýraznené mriežkové body. Sú na nej nakreslené dve trojice vektorov – trojica *základných vektorov* $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ a trojica tzv. *primitívnych vektorov* $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Pomocou celočíselnej lineárnej kombinácie vektorov $\vec{b}_i$ sa dá vytvoriť úplná množina mriežkových vektorov danej mriežky, ale celočíselnou lineárnou kombináciou vektorov $\vec{a}_i$ získame len také mriežkové vektory, ktorých koncové body ležia v rohoch základnej bunky. Mriežkový vektor, ktorého koncový bod leží v bode A, získame súčtom $\frac{1}{2}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$ tj. „neceločíselnou“ lineárnou kombináciou vektorov. Bunka vytvorená trojicou $\vec{a}_i$ je *základná*, bunka (tj. rovnobežnosten) vytvorená trojicou $\vec{b}_i$ je *primitívna*; v uvedenom prípade zjavne nie sú rovnaké.

Priamka prechádzajúca aspoň cez dva mriežkové body je *mriežková priamka*. Orientovaný smer mriežkovej priamky vyjadrujeme pomocou súradníc najkratšieho mriežkového vektora, ktorý je s ňou súhlasne rovnobežný; kladú sa do hranatej zátvorky, napr. $[2\bar{3}1]$ a nazývajú sa *smerové čísla*.

⁷ V minulosti sa používal aj termín *mriežkové konštanty*, čo však nie je vhodný termín, lebo sa menia s teplotou či tlakom



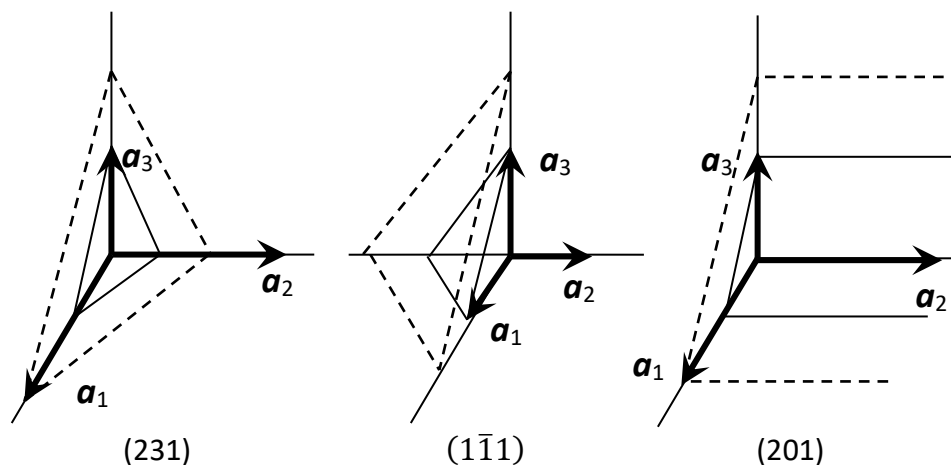
Obr. 2.3
Základné a primitívne vektory

V kryštalografii je zaužívaný spôsob označovania záporných súradníc znamienkom mínus nad číslom ($-3 \equiv \bar{3}$). Vzhľadom na periodickú štruktúru kryštálu pri každej mriežkovej priamke jestvuje množina mriežkových priamok s ňou rovnobežných, vyčerpávajúcich všetky mriežkové body mriežky – ide o *osnovu mriežkových priamok*.

Rovina prechádzajúca aspoň cez tri mriežkové body neležiace na jednej priamke, je *mriežková rovina*. Množina ekvidistatných a s ňou rovnobežných rovín, vyčerpávajúcich všetky body mriežky, je *osnova mriežkových rovín*. Sklon osnovy mriežkových rovín vzhľadom na základné vektory $\vec{a}_i$ sa vyjadruje pomocou *Millerových indexov*. Pre danú osnovu mriežkových rovín ich získame nasledovne. Jeden mriežkový bod zvolíme za začiatok súradnicovej sústavy, do ktorého umiestnime začiatky vektorov $\vec{a}_i$. Týmto bodom prechádza jedna z mriežkových rovín osnovy. Najbližšia rovina osnovy vytína na vektoroch $\vec{a}_i$ úseky napr. $\vec{a}_1/2$, $\vec{a}_2/3$, $-\vec{a}_3$, Prevrátené hodnoty zlomkov $1/2$, $1/3$, $-1/1$ vystupujúcich pri vektoroch $\vec{a}_i$ sú Millerove indexy, v uvedenom prípade teda 2, 3, -1 , čo sa zapisuje v tvare $(23\bar{1})$, a nazýva Millerov symbol. Millerove indexy sa vo všeobecnosti označujú písmenami h, k, l , pre konkrétnu rovinu sa zapisujú v okrúhlych zátvorkách – (hkl) , pre osnovu rovín $\{hkl\}$. Na obrázku 2.4 sú znázornené príklady mriežkových rovín s rôznymi Millerovými indexmi. Čiarkovane je naznačená najbližšia ďalšia z osnovy mriežkových rovín. Významnou charakteristikou osnovy mriežkových rovín je ich medzirovinná vzdialenosť, ktorá pri daných mriežkových parametroch závisí od sklonu rovín vzhľadom na základné vektory, čiže od Millerových indexov. Táto vzdialenosť sa všeobecne označuje ako d_{hkl} .

Často používaným termínom v kryštalografii a aj pri analýze štruktúry kryštálov je *zóna*. Rozumie sa tým množina mriežkových rovín, ktoré sú rovnobežné so zvoleným smerom, tzv. osou zóny. Roviny patriace do jednej zóny sa pretínajú v priamkach rovnobežných s osou zóny, normály na tieto roviny sú na os zóny kolmé.

Ak je rozloženie stavebných častíc periodické pozdĺž ľubovoľného smeru v celom objeme tuhej látky, ide o *monokryštál*. Výskyt väčších monokryštálov v prírode je zriedkavý. Oveľa častejšie sa stretávame s látkami polykryštalickými, ktoré pozostávajú z množstva drobných monokryštálov (zrín) navzájom náhodne orientovaných. Rozmery zrín môžu byť rôzne i v tom



Obr. 2.4

Roviny s rôznymi Millerovými indexmi

istom kuse látky a môžu nadobúdať hodnoty od makroskopicky pozorovateľných až po submikroskopické.

2.3 Reciproká⁸ mriežka

Vo fyzike tuhých látok, ako aj v štruktúrnej analýze má veľký význam tzv. *reciproká mriežka*. Zavádza sa definíciou, pričom sa vychádza z priestorovej mriežky kryštálu. So štruktúrou kryštálu nesúvisí tak bezprostredne ako pôvodná priestorová mriežka, ktorú budeme v protiklade k reciprokej nazývať *priama mriežka*.

K danej trojici nekomplanárnych vektorov $\vec{a}_i$ zavádzame trojicu reciprokových vektorov $\vec{a}^j$ pomocou skalárnych súčinov medzi vektormi:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}^j = \delta_{ij}, \quad (2.6)$$

pričom $\delta_{ij} = 1$ ak $i = j$ a $\delta_{ij} = 0$ ak $i \neq j$.

Celočíselnou lineárnou kombináciou vektorov $\vec{a}^j$ získame množinu reciprokových mriežkových vektorov, ktorých koncové body predstavujú mriežkové body reciprokej mriežky. Zo vzťahu (2.6) vyplýva, že napríklad vektor $\vec{a}^1$ je kolmý na vektory $\vec{a}_2$ a $\vec{a}_3$, čím je určený jeho smer v priestore. Jeho veľkosť určuje podmienka $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}^1 = 1$.

⁸ V niektorých starších publikáciách sa používal termín *recipročná mriežka*. Po diskusii s jazykovedcami sa však ustálil termín *reciproká*, → časopis Kultúra slova 2013 č. 4

Reciproký vektor $\vec{a}^1$ je kolmý na rovinu vektorov $\vec{a}_2$ a $\vec{a}_3$, takže sa dá vyjadriť ako skalárny násobok ich vektorového súčinu:

$$\vec{a}^1 = s_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3).$$

Skalár s_1 získame z podmienky $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}^1 = 1$, z ktorej vyplýva

$$s_1 = 1/[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3],$$

tj. rovná sa prevrátenej hodnote zmiešaného súčinu $[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]$ trojice základných vektorov priamej mriežky. Takýmto postupom dostávame pre trojicu reciprokých vektorov vzťahy:

$$\vec{a}^1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}, \quad \vec{a}^2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}, \quad \vec{a}^3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}. \quad (2.7)$$

Ak chceme získať reciproku mriežku kryštálu, musíme vychádzať z trojice primitívnych vektorov $\vec{a}_i$. Zo vzťahov (2.7) vyplýva, že aj objemy primitívnych buniek priamej a reciprokej mriežky sú reciproké, tj. že platí

$$[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3][\vec{a}^1 \vec{a}^2 \vec{a}^3] = 1. \quad (2.8)$$

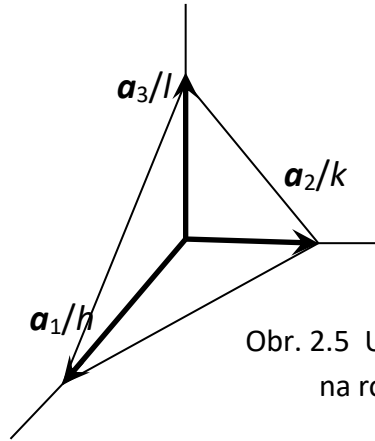
Z tohto vzťahu ďalej vyplýva, že ak je trojica v poradí $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ pravotočivá, tak pravotočivá je aj trojica $\vec{a}^1, \vec{a}^2, \vec{a}^3$ v rovnakom poradí podľa indexov.

Tak ako sme vyjadrili trojicu vektorov $\vec{a}^j$ pomocou trojice $\vec{a}_i$ vzťahmi (2.7), tak isto možno analogickými vzťahmi nájsť opačné vyjadrenie, tj. trojicu vektorov $\vec{a}_i$ pomocou trojice $\vec{a}^j$. Vzťah medzi priamou a reciprokou mriežkou je tak jedno-jednoznačný, čiže z matematického hľadiska sú tieto mriežky rovnocenné. Z fyzikálneho hľadiska však priama mriežka bezprostredne súvisí so štruktúrou kryštálu, zatiaľ čo reciproká mriežka má význam skôr metodický.

Používanie reciprokej mriežky (reciprokého priestoru) v mnohých prípadoch zjednodušuje zápis fyzikálnych vzťahov. Ako príklad uvidíme zápis vektora kolmého na osnovu rovín s Millerovými indexmi h, k, l . Jedna z rovín osnovy, ktorá prechádza tesne popri začiatku súradnicovej sústavy, vytína na základných vektoroch priamej mriežky úseky $\vec{a}_1/h$, $\vec{a}_2/k$ a $\vec{a}_3/l$ (obr. 2.5). Vektor

$$\vec{b} = \vec{a}_2/k - \vec{a}_1/h \quad \text{a vektor} \quad \vec{c} = \vec{a}_3/l - \vec{a}_2/k$$

ležia v rovine s Millerovými indexmi h, k, l , takže ich vektorový súčin, tj. vektor $\vec{g} = \vec{b} \times \vec{c}$ je na túto rovinu kolmý.



Obr. 2.5 Určenie normály na rovinu (hkl)

Vektor $\vec{g}$ môžeme zapísať v tvare

$$\begin{aligned}\vec{g} &= \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right) \times \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{kl} + \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{hl} + \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{hk} = \\ &= \frac{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}{hkl} \left(h \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]} + k \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]} + l \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]} \right) = \\ &= \frac{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}{hkl} (h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3) = \frac{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]}{hkl} \vec{N}\end{aligned}$$

Ak ide len o určenie smeru vektora kolmého na rovinu (hkl), tak tento je úplne charakterizovaný vektorom $\vec{N}$ z reciprokého priestoru

$$\vec{N} = h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3. \quad (2.9)$$

Millerove indexy sú celé čísla, takže vektor $\vec{N}$ je mriežkovým vektorom reciprokej mriežky.

Z obrázku 2.5 vidno, že vzdialenosť uvažovanej roviny od začiatku súradnicovej sústavy, čiže medzirovinná vzdialenosť osnvy rovín (hkl), sa rovná veľkosti priemetu vektora $\vec{a}_1/h$ do smeru ich normály, teda do smeru vektora $\vec{N}$:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3}{|h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3|} = \frac{1}{|h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3|} = \frac{1}{|\vec{N}|}. \quad (2.10)$$

Pomocou vektora $\vec{N}$ ľahko zistíme aj príslušnosť roviny s indexmi (hkl) k zóne. Ak je os zóny zadaná vektorom $\vec{z} = z^1\vec{a}_1 + z^2\vec{a}_2 + z^3\vec{a}_3$ potom rovina patrí do zóny, ak jej normála $\vec{N}$ je na os kolmá, čiže ak platí

$$\vec{z} \cdot \vec{N} = z^1h + z^2k + z^3l = 0. \quad (2.11)$$

3. Súmernosť kryštálových štruktúr

3.1 Pojem súmernosti

Súmernosť (symetria) je jednou z charakteristických vlastností každého kryštálu. Nemyslíme tým len súmernosť vonkajšieho tvaru dokonale vyvinutého kryštálu, ale najmä súmernosť usporiadania jeho základných stavebných častíc – atómov – čiže súmernosť štruktúry. Súmernosť nie je vlastnosťou len kryštálov, preto uvedieme jej všeobecnejšiu definíciu.

Budeme uvažovať o objekte umiestnenom v laboratórnej súradnicovej sústave, s ktorým spojíme ďalšiu súradnicovú sústavu – objektovú. Fyzikálne vlastnosti objektu (napríklad teplotu, hustotu a pod.) vyjadríme ako funkcie polohy $Q(\vec{r})$ vzhľadom na laboratórnú sústavu. Transformujme objekt tak, aby sa zachovali vzdialenosti medzi jeho ľubovoľnými dvoma bodmi⁹. Ak sa pri tom zachovávajú hodnoty funkcií $Q(\vec{r})$ vo všetkých bodoch $\vec{r}$ laboratórnej sústavy, príslušná transformácia je operáciou súmernosti (symetrie) objektu. Nech napríklad niektorý bod objektu má v laboratórnej sústave polohu opísanú polohovým vektorom $\vec{r}_1$. Ak sa tento bod operáciou súmernosti presunie do polohy $\vec{r}_2$, tak pre ľubovoľnú fyzikálnu vlastnosť Q vtedy platí: $Q(\vec{r}_1) = Q(\vec{r}_2)$. Body objektu, ktoré mali pred touto operáciou polohové vektory $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$, nazývame *ekvivalentné*. Množina všetkých operácií súmernosti objektu charakterizuje jeho *súmernosť* (symetriu).

Ako príklad za objekt zvolíme kryštál a za transformáciu posunutie (transláciu) o mriežkový vektor $\vec{r}_L$. Translácia kryštálu o ľubovoľný mriežkový vektor je zrejme operáciou súmernosti, lebo to vyplýva z mriežkového postulátu (2.2); preto sa nazýva *triviálna*. Ekvivalentnými bodmi v kryštáli sú teda body navzájom posunuté o ľubovoľný mriežkový vektor $\vec{r}_L$.

Štruktúra väčšiny kryštálov sa popri triviálnej translačnej súmernosti vyznačuje aj ďalšími typmi súmernosti, súvisiacimi s operáciami otočenia či zrkadlenia. Medzi operácie súmernosti započítavame i také transformácie objektu, ktoré nemusia byť reálne uskutočniteľné. Medzi reálne uskutočniteľné (tzv. *vlastné*) operácie súmernosti patrí *translácia* a *rotácia* (pootočenie) okolo osi súmernosti. Medzi reálne neuskutočniteľné operácie súmernosti (tzv. *nevlastné*) patrí napríklad *inverzia* (zrkadlenie v bode, nazývanom *stred súmernosti*) alebo *zrkadlenie v rovine súmernosti*.

Stred súmernosti, rovina súmernosti (zrkadlová rovina) a os súmernosti sú tzv. *jednoduché prvky súmernosti*. Pri štúdiu súmernosti štruktúr sa stretávame aj s kombinovanými prvkami súmernosti, ako sú inverzná os (otočenie + inverzia), sklzná rovina (zrkadlenie + posunutie

⁹ Ide o transformácie, ktoré objekt nedeformujú, napríklad otočenie, posunutie

rovnobežne s rovinou zrkadlenia) a skrutková os (otočenie okolo osi súmernosti + posunutie v jej smere).

Táto bohatá množina operácií súmernosti sa pri rôznych typoch štruktúr kryštálov uplatňuje v rôznych kombináciách. Kombinácie však nemôžu byť ľubovoľné, sú navzájom viazané tak, že množina všetkých operácií súmernosti štruktúry daného kryštálu tvorí z algebrického hľadiska grupu. Táto grupa sa nazýva *priestorová grupa kryštálu*. Operácie čisto translačné (ich množina sa zhoduje s množinou všetkých translácií o mriežkové vektory $\vec{r}_L$) tvoria tzv. *translačnú grupu* kryštálu, ktorá je podgrupou priestorovej grupy.

Operácie súmernosti, pri ktorých zostáva aspoň jeden bod štruktúry kryštálu na svojom mieste, sa nazývajú *bodové* a tvoria *bodovú grupu* kryštálu. Medzi bodové operácie súmernosti patria inverzia, rôzne otočenia a zrkadlenie.

Teóriou súmernosti kryštálov sa vedci zaoberali najmä v 19. storočí, kedy táto disciplína bola v podstate aj zavŕšená. Zaslúžili sa o to najmä J. Hessel (1830) – bodová symetria, A. Bravais (1848) – translačná symetria, a E.V. Fiodorov spolu s A. Schoenfliesom sa zaslúžili o vybudovanie sústavy priestorových grúp. Pozoruhodné je, že teória súmernosti štruktúry kryštálov bola zavŕšená ešte pred priamym experimentálnym overením periodickej štruktúry kryštálov. Nebola to ľahká úloha, veď priestorových grúp je 230. Všetky typy grúp bodových, translačných i priestorových možno odvodiť špekulatívnou cestou, ako to urobili Fiodorov a Schoenflies, ale i dôsledne cestou algebrickou, za pomoci teórie grúp, s využitím matíc či tenzorov. Takto postupoval F. Seitz (články 1934 – 1936) s použitím matíc, a W. Zachariasen (kniha 1945), s použitím tenzorov. V tejto kapitole je na odvodenie grúp symetrie použitý menej náročný, názornejší postup, ktorý je však na pochopenie problematiky postačujúci.

3.2 Grupa operácií súmernosti

Postup, ktorý použili Seitz [1] a Zachariasen [2] predpokladá určité znalosti z teórie grúp a tenzorového počtu. Pre úplnosť sú potrebné definície a vzťahy z týchto disciplín uvedené v dodatkoch.

Pri operácii súmernosti sa transformuje bod objektu určený v laboratórnej súradnicovej sústave polohovým vektorom $\vec{r}$ do ekvivalentného bodu $\vec{r}'$, čo symbolicky zapisujeme vzťahom

$$\vec{r}' = \vec{r} \cdot S, \quad (3.1)$$

kde S predstavuje operátor príslušnej operácie súmernosti. Z hľadiska teórie grúp má každý objekt aspoň jednu operáciu súmernosti – identitu, pri ktorej sa každý bod objektu transformuje do seba. Identickú operáciu symbolicky zapisujeme v tvare

$$\vec{r} = \vec{r} \cdot E \quad (3.2)$$

platným pre všetky vektory $\vec{r}$. Značka E predstavuje operátor tejto identickej operácie.

Pri operáciách súmernosti prichádzajú do úvahy len také transformácie, pri ktorých sa zachovávajú vzdialenosti medzi ľubovoľnými dvoma bodmi. Takýmito transformáciami môžu byť translácie celého objektu a rôzne otočenia. Otočenie sa dá matematicky vyjadriť ako skalárny súčin polohového vektora $\vec{r}$ s tenzorom druhého stupňa $\vec{\Phi}$, translácia pripočítaním vektora $\vec{t}$ k vektoru $\vec{r}$. Ak ide o kombináciu rotácie s transláciou, tak transformovaný vektor $\vec{r}'$ vyjadríme Seitzovým zápisom:

$$\vec{r}' = \vec{r} \cdot \vec{\Phi} + \vec{t} \equiv \vec{r} \cdot [\vec{\Phi}, \vec{t}] \equiv \vec{r} \cdot S \quad (3.3)$$

Operátor S zapisujeme v tvare $S \equiv [\vec{\Phi}, \vec{t}]$, pričom spôsob jeho aplikácie na vektor $\vec{r}$ je daný vzťahom (3.3). Operátor identickej transformácie má potom tvar

$$E \equiv [\vec{I}, \vec{0}] = \vec{I}, \quad (3.4)$$

kde $\vec{I}$ je tzv. tenzor identity.

Predpokladajme, že $S_1 = [\vec{\Phi}_1, \vec{t}_1]$ a $S_2 = [\vec{\Phi}_2, \vec{t}_2]$ predstavujú operátory dvoch rôznych operácií súmernosti S_1 a S_2 . Ak operácie vykonáme postupne za sebou, tak je logické, že zložená operácia ako celok je opäť operáciou súmernosti. Operáciou S_1 sa transformuje východiskový bod z polohy $\vec{r}$ do ekvivalentnej polohy $\vec{r}'$ a operáciou S_2 do ďalšej ekvivalentnej polohy $\vec{r}''$: $\vec{r}'' = \vec{r}' \cdot S_2 = \vec{r} \cdot S_1 \cdot S_2$, alebo podrobnejšie

$$\begin{aligned} \vec{r}'' &= (\vec{r} \cdot \vec{\Phi}_1 + \vec{t}_1) \cdot S_2 = (\vec{r} \cdot \vec{\Phi}_1 + \vec{t}_1) \cdot \vec{\Phi}_2 + \vec{t}_2 = \\ &= \vec{r} \cdot \vec{\Phi}_1 \cdot \vec{\Phi}_2 + \vec{t}_1 \cdot \vec{\Phi}_2 + \vec{t}_2. \end{aligned}$$

Operátor reprezentujúci postupnú aplikáciu dvoch operácií S_1 a S_2 môžeme symbolicky napísať ako súčin operátorov $S_1 \cdot S_2$; operátor výslednej operácie sa tak dá vyjadriť takto:

$$S_1 \cdot S_2 = [\vec{\Phi}_1, \vec{t}_1] \cdot [\vec{\Phi}_2, \vec{t}_2] = [\vec{\Phi}_1 \cdot \vec{\Phi}_2, \vec{t}_1 \cdot \vec{\Phi}_2 + \vec{t}_2]. \quad (3.7)$$

alebo zreteľnejšie: $S_1 \cdot S_2 = [(\vec{\Phi}_1 \cdot \vec{\Phi}_2), (\vec{t}_1 \cdot \vec{\Phi}_2 + \vec{t}_2)]$, kde rotačná a translačná časť sú v samostatných okrúhlych zátvorkách. Výraz $\vec{t}_1 \cdot \vec{\Phi}_2$ predstavuje posunutie o dĺžku vektora $\vec{t}_1$, ale v otočenom smere.

Z tohto zápisu vidno, že operácie nemusia byť komutatívne, tj. že $S_1 \cdot S_2 \neq S_2 \cdot S_1$. Každá z operácií súmernosti premiestňuje body objektu do ekvivalentných polôh, takže to platí aj pre ich postupnú aplikáciu; preto aj výsledný operátor $S_1 \cdot S_2$ je operátorom operácie súmernosti.

Postupnú aplikáciu dvoch operácií súmernosti možno zovšeobecniť na postupnú aplikáciu n -operácií, reprezentovanú súčinom príslušných operátorov $S_1 \cdot S_2 \cdot \dots \cdot S_n$. Zvláštnym

prípadoch je n -násobná aplikácia tej istej operácie, reprezentovaná n -tou „mocninou“ operátora¹⁰, pre ktorú sa pomocou vzťahu (3.7) dá získať vzťah

$$S^n = [\bar{\Phi}^n, \vec{r} \cdot \{\bar{1} + \bar{\Phi} + \bar{\Phi}^2 + \dots + \bar{\Phi}^{n-1}\}], \quad (3.8)$$

kde $\bar{\Phi}^2 = \bar{\Phi} \cdot \bar{\Phi}$ atď.

Ku každej operácii súmernosti S môžeme nájsť inverznú operáciu označenú ako S^{-1} , s tou vlastnosťou, že výsledkom ich postupnej aplikácie je operácia identity; pre príslušné operátory potom platí

$$S \cdot S^{-1} = S^{-1} \cdot S = E. \quad (3.9)$$

Pomocou vzťahov (3.4), (3.7) a (3.9) pre operátor S^{-1} získame vyjadrenie:

$$S^{-1} = [\bar{\Phi}^{-1}, -\vec{t} \cdot \bar{\Phi}^{-1}]. \quad (3.10)$$

Je zrejmé, že aj inverzná operácia je operáciou súmernosti, lebo vracia transformovaný bod do pôvodnej ekvivalentnej polohy.

Pri predošlých úvahách sme zistili, že

- množina operácií súmernosti ľubovoľného objektu vzhľadom na postupnú aplikáciu týchto operácií je množinou uzavretou, lebo postupná aplikácia dvoch operácií je opäť operáciou súmernosti; to platí aj pre príslušné operátory
- pri postupnej aplikácii operácií súmernosti platí asociatívny zákon, čo vyplýva z asociatívnosti súčinov príslušných operátorov (tenzorov)
- v množine operácií súmernosti je vždy prítomná aj identická operácia, v teórii grúp nazývaná *neutrálna*; má tú vlastnosť, že pri postupnej aplikácii s ľubovoľnou inou operáciou súmernosti, túto nemení
- ku každej operácii súmernosti existuje inverzná operácia

Množina operácií súmernosti ľubovoľného objektu spĺňa týmto všetky grupové postuláty, čiže tvorí grupu – grupu súmernosti objektu. O dvoch objektoch tvrdíme že majú rovnakú súmernosť (symetriu), ak ich grupy súmernosti pozostávajú z rovnakých množín operácií súmernosti.

¹⁰ Ide napríklad o viacnásobné otočenie o ten istý uhol

3.3 Súmernosť rovinných periodických štruktúr¹¹

Postup ktorý použili Seitz a Zachariasen je náročný čo do obsahu, ale najmä rozsahu. Rozsah v tejto časti zmenšíme tak, že nebudeme sa zaoberať štruktúrami priestorovými, ale rovinnými. Metodiku zjednodušíme tým, že budeme postupovať názorne geometricky [5].

3.3.1 Mriežky rovinných štruktúr

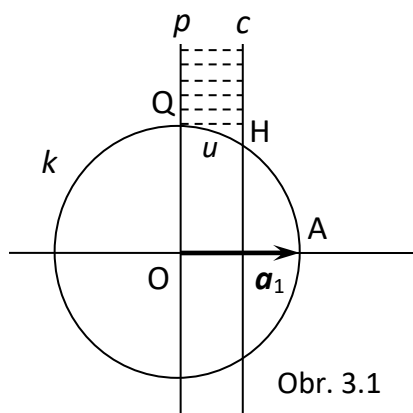
Rovinná mriežka je charakterizovaná dvoma nekolineárnymi vektormi $\vec{a}_1, \vec{a}_2$, ich veľkosťami a uhlom medzi nimi. Pre danú mriežku majú byť tieto vektory zvolené tak, aby v súlade s Bravaisovými podmienkami (2.5) bol obsah rovnobežníka z nich vytvoreného čo najmenší. To možno dosiahnuť tak, že z množiny mriežkových vektorov vyberieme dva najkratšie.

Nech vektor $\vec{a}_1$ je najkratším vektorom danej rovinatej mriežky. Smer a veľkosť druhého najkratšieho vektora závisia od typu mriežky. Napríklad v tetragonálnej (štvorcovej) mriežke volíme druhý vektor kolmo na prvý, pričom obidva majú rovnakú veľkosť. Pri hľadaní druhého najkratšieho vektora v rôznych typoch mriežok budeme vychádzať z obr. 3.1. Ukážeme, že stačí sa obmedziť na prípady, keď koncový bod druhého najkratšieho vektora leží v začiarikovanej oblasti, vrátane jej hraníc. Podľa predpokladu vektor $\vec{a}_1$ je najkratší mriežkový vektor. Ak aj vektor $\vec{a}_2$ vynášame z bodu O, jeho koncový bod nemôže ležať vo vnútri kruhu ohraničeného kružnicou k . Nemôže ležať ani vpravo od priamky c (tá je kolmá na vektor $\vec{a}_1$ a prechádza jeho stredom), lebo jeho vzdialenosť od bodu A by bola menšia než od bodu O, takže vektor $\vec{a}_2$ by v tomto prípade nebol druhým najkratším vektorom v mriežke. Nebudeme uvažovať ani body ležiace vľavo od priamky p , lebo mriežky s takýmito dvojicami vektorov sú rovnocenné s tými (sú ich zrkadlovým obrazom), ktoré vzniknú, keď koncový bod vektora $\vec{a}_2$ leží vpravo od priamky p – sú ich zrkadlovým obrazom. Išlo by v podstate len o pohľad zhora, resp. zdola na tú istú mriežku. Z rovnakého dôvodu

netreba brať do úvahy ani body v dolnej polovici obrázka – pod osou OA.

Zostávajú teda len nasledujúce možnosti, kam umiestniť koncový bod vektora $\vec{a}_2$:

a) Koncový bod leží vnútri začiarikovanej oblasti, nie na jej hraniciach. Vzniká šikmá mriežka, pričom vektory $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$ nemajú rovnakú dĺžku (vektor $\vec{a}_2$ je dlhší) a uhol medzi nimi nemá žiadnu z významných hodnôt (rozumie sa 90° , alebo 60°). Základná bunka aj mriežka sa vyznačujú

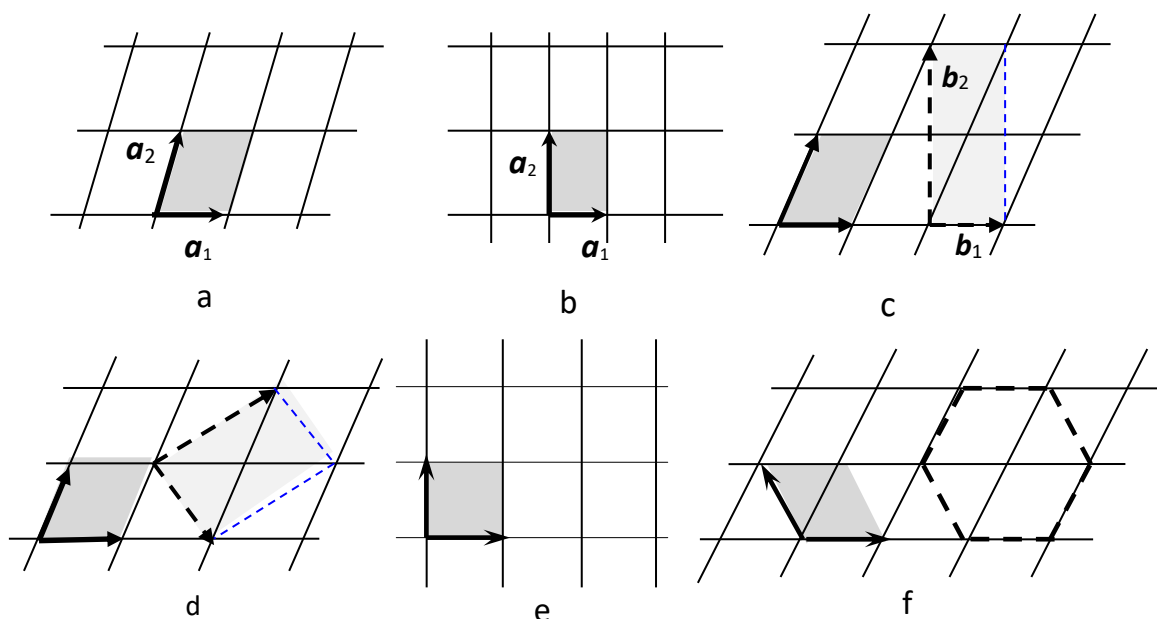


Obr. 3.1

¹¹ Príkladom môžu byť tapety, alebo rovinné rezy štruktúrou kryštálov

prítomnosťou len dvojnásobných osí súmernosti, bez zrkadlových priamok. Takáto bodová súmernosť sa označuje symbolom 2 .

- b) Koncový bod vektora $\vec{a}_2$ leží na polpriamke p , nie však v bode Q . Vznikne ortogonálna (pravouhlá) mriežka, základná bunka má tvar obdĺžnika. Mriežka aj základná bunka sa vyznačujú dvojnásobnými osami súmernosti a dvoma na seba kolmými sústavami zrkadliacich priamok. Bodovú súmernosť tohto typu označujeme symbolom $2mm$. Značky m reprezentujú zrkadlové priamky¹².



Obr. 3.2

- c) Koncový bod druhého najkratšieho vektora leží na priamke c , nie však v bode H . Takto vytvorená mriežka má dvojnásobné osi súmernosti, a dve na seba kolmé sústavy zrkadliacich priamok. Má rovnakú bodovú súmernosť ako mriežka z predošlého prípadu, tj. $2mm$. Základná bunka vytvorená z vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ má však len dvojnásobné osi súmernosti, nemá zrkadlové priamky. Preto v súlade s Bravaisovou podmienkou 2.5a volíme nové základné vektory $\vec{b}_1, \vec{b}_2$, ktoré vytvárajú bunku s rovnakou súmernosťou akú má mriežka. Základná bunka vytvorená z vektorov $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ má však mriežkový bod aj uprostred svojej plochy, preto sa nazýva *centrovaná*. Základná bunka vytvorená z vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ sa nazýva *primitívna* a má mriežkové body len vo svojich vrcholoch. Vektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ tvoria tzv. *primitívnu dvojicu*. (Obr. 3.2c).

- d) Koncový bod druhého najkratšieho mriežkového vektora leží na úseku u kružnice k medzi bodmi Q a H , ale mimo nich. Vektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ majú rovnakú veľkosť,

¹² Pri trojrozmerných útvaroch sa používa termín *zrkadlová rovina*. Pri rovinných mriežkach priesečník dvojnásobnej osi súmernosti s rovinou mriežky sa zhoduje so stredom súmernosti.

a vytvárajú kosoštvorcovú bunku. Mriežka aj základná bunka sa vyznačujú dvojnásobnými osami súmernosti a dvoma sústavami zrkadlových priamok, tentoraz však rovnobežných s uhlopriečkami rovnobežníka vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ (Obr.3.2d). Keď si túto mriežku lepšie všimneme, zistíme, že ide o rovnaký typ súmernosti ako v predošlom prípade. Aj táto má bodovú súmernosť $2mm$, vektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ tvoria primitívnu dvojicu, za nové základné vektory možno zvoliť vektory $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ tvoriace pravouhlú centrovanú bunku.

- e) Koncový bod $\vec{a}_2$ je totožný s bodom Q. Mriežka aj základná bunka majú súmernosť štvorca, obsahujú štvornásobné osi súmernosti a štyri sústavy zrkadlových priamok. Dve z nich sú rovnobežné so základnými vektormi, dve s uhlopriečkami základnej bunky. Takáto bodová súmernosť sa označuje symbolom $4mm$.
- f) Koncovým bodom vektora $\vec{a}_2$ je bod H. Mriežka má šesťnásobné osi súmernosti a šesť sústav zrkadlových priamok, pootočených postupne o 30° . Označenie bodovej súmernosti je $6mm$.

Takto sme získali 5 typov rovinných mriežok, pričom mriežky *c* a *d* sú rovnakého typu. Ich prehľad je uvedený v tabuľke 3.1. Päť typov rovinných mriežok sa vyznačuje len štyrmi typmi bodovej súmernosti, štyrmi typmi *rovinných bodových grúp*. Bodová súmernosť mriežky určuje jej príslušnosť do jednej zo štyroch rovinných kryštalografických sústav, ktoré sú tiež uvedené v tab. 3.1. V ortogonálnej (pravouhlej) sústave rozlišujeme dva typy mriežok (resp. základných buniek) a to primitívnu (*p*) a centrovanú (*c*). V ostatných kryštalografických sústavách sú len primitívne bunky. Päť typov mriežok predstavuje päť typov rovinatej translačnej súmernosti, tj. 5 typov *rovinných translačných grúp*.

Tab. 3.1 Typy mriežok, kryštalografické sústavy, bodové grupy				
Mriežka	Kryštalografická sústava (syngónia)	Typ bunky	Základné vektory	Bodové grupy
a)	klinogonálna (kosouhlá)	<i>p</i>	$a_1 \neq a_2, \alpha \neq 90^\circ$	1, 2
b)	ortogonálna (pravouhlá)	<i>p</i>	$a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$	m, 2mm
c), d)		<i>c</i>		
e)	tetragonálna (štvorcová)	<i>p</i>	$a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$	4, 4mm
f)	hexagonálna (šesťuholníková)	<i>p</i>	$a_1 = a_2, \alpha = 120^\circ$	3, 3m, 6, 6mm

3.3.2 Bodové grupy rovinných periodických štruktúr

V predchádzajúcej časti boli opísané súmernosti rovinných mriežok bez náplne, tj. bez ohľadu na prítomnosť štruktúrneho motívu. Štruktúrny motív má vlastnú bodovú súmernosť, ktorá môže byť vyššia, rovnaká, alebo nižšia než bodová súmernosť mriežky¹³. Vložením štruktúrneho motívu do mriežky vznikne rovinná štruktúra, ktorej bodová súmernosť – v porovnaní s bodovou súmernosťou mriežky – môže byť len nižšia, alebo rovnaká. Nižšia je vtedy, keď je bodová súmernosť štruktúrneho motívu nižšia než mriežky. To znamená, že rovinná štruktúra môže mať rovnaké operácie súmernosti ako jej mriežka, alebo menej operácií. Z množiny bodových operácií súmernosti mriežky niektoré môžu vypadnúť, ale zvyšok musí opäť tvoriť grupu. Preto bodová grupa súmernosti rovinnnej štruktúry sa buď zhoduje s bodovou grupou mriežky, alebo je jej podgrupou.

Mriežku, ktorá má bodovú súmernosť typu $2mm$ charakterizujú nasledujúce operácie súmernosti (tj. prvky bodovej grupy):

1. identita – označenie e
2. otočenie o 180° okolo dvojnásobnej osi – označenie 2
3. zrkadlenie v jednej sústave priamok – označenie m_x
4. zrkadlenie v druhej sústave priamok, kolmej na prvú – označenie m_y

Bodovú grupu $2mm$ vyjadríme zapísaním všetkých jej prvkov: $2mm \equiv (e, 2, m_x, m_y)$. Symbol m_x predstavuje sústavu priamok rovnobežných s osou x karteziánskej súradnicovej sústavy, analogicky symbol m_y . Podgrupami grupy $2mm$ sú množiny operácií $(e, 2)$, (e, m_x) a (e, m_y) , pokiaľ neuvažujeme aj dve tzv. *triviálne podgrupy* $1 \equiv \{e\}$ a $2mm$. Podgrupa $(e, 2)$ sa označuje symbolom 2 , ďalšie dve spoločným symbolom m , lebo obidve predstavujú rovnaký typ súmernosti, líšia sa iba označením osí karteziánskej súradnicovej sústavy.

Ak ortogonálna mriežka má súmernosť $2mm$, tak rovinná štruktúra na nej vytvorená môže mať súmernosti s označeniami $1, 2, m, 2mm$.

Bodové súmernosti 1 a 2 sa vyskytujú aj v klinogonálnej kryštalografickej sústave, sú charakteristické práve pre ňu, a preto sa do ortogonálnej sústavy nezaraďujú. Ak uvážime všetky podgrupy bodových grúp mriežok, tj. podgrupy grúp $2, 2mm, 4mm$ a $6mm$, tak zistíme, že vrátane triviálnych jestvuje 10 rozličných typov bodových grúp, charakterizujúcich bodovú súmernosť rovinných periodických štruktúr. Sú to grupy s označeniami:

$$1, 2, m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm. \quad (3.11)$$

Ich zaradenie do štyroch kryštalografických sústav je uvedené v tab. 3.1, a zobrazené sú v dodatku D4.

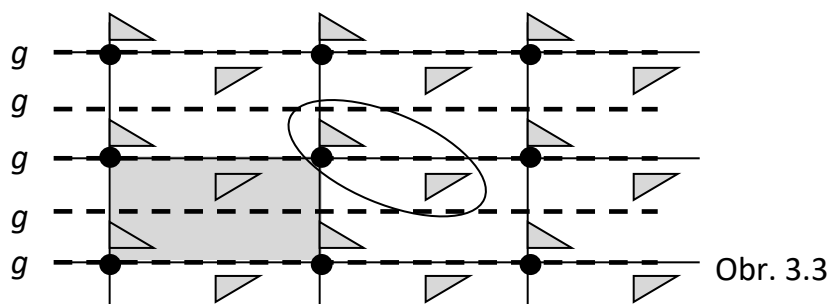
¹³ Objekt s vyššou súmernosťou (symetriou) má väčší počet operácií súmernosti

Podľa bodovej súmernosti sa posudzuje príslušnosť rovinnej štruktúry do kryštalografickej sústavy. Ak mriežka má súmernosť vyššiu ako vyžaduje kryštalografická sústava, do ktorej patrí štruktúra, tak ide o tzv. *pseudosymetriu*. Napríklad ak mriežka je tetragonálna, ale štruktúrny motív znižuje symetriu na ortogonálnu. Bodové grupy uvedené v tabuľke 3.1 na konci svojho riadku, charakterizujú súmernosť mriežky tejto sústavy a nazývajú sa *holoédrické* (úplné). V tabuľke sú uvedené aj údaje o mriežkových parametroch charakterizujúcich príslušnú kryštalografickú sústavu.

3.3.2 Rovinné grupy rovinných periodických štruktúr¹⁴

Každá rovinná periodická štruktúra sa vyznačuje jedným z piatich typov translačnej súmernosti a jedným z desiatich typov bodovej súmernosti. Translačné a bodové súmernosti však nemožno kombinovať ľubovoľne. Napríklad hexagonálna mriežka sa nekombinuje s bodovou súmernosťou $4mm$ a pod. Kombinácie vznikajú len v rámci kryštalografických sústav (tab. 3.1). Počet rovinných grup symetrie v jednotlivých sústavách získame vynásobením počtu typov mriežky počtom bodových grup. Takto dostaneme v klinogonálnej sústave 2, ortogonálnej 4, tetragonálnej 2 a v hexagonálnej 4 typy rovinných grup. Spolu je to 12 typov, v tabuľke 3.2 sú uvedené pod číslami 1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 16, a 17.

Uvedenými dvanástimi typmi sa súmernosť rovinných periodických štruktúr nevyčerpáva. Štruktúrny motív, ale aj mriežka samotná v niektorých prípadoch vyvolávajú v štruktúre zvláštny prvok súmernosti – *sklznú priamku*. Príslušná operácia sa skladá zo zrkadlenia v priamke a nasledujúcej translácie rovnobežnej s touto priamkou. Translačná časť operácie nepatrí do translačnej grupy štruktúry, lebo jej veľkosť sa rovná polovici najkratšieho mriežkového vektora rovnobežného so sklznou priamkou. Táto translácia je neoddeliteľnou súčasťou takejto operácie súmernosti. Na obr. 3.3 je znázornený príklad rovinnej štruktúry so sklznými priamkami. Mriežkové body sú vyznačené čiernymi krúžkami, sklznú priamku čiarkovane a písmenom *g* (z angl. glide), štruktúrny motív je v elipse, základná bunka je sivá.



¹⁴ Pri trojrozmerných periodických štruktúrach sa používa termín *priestorové grupy*

Tab. 3.2 Rovinné grupy					
Číslo grupy	Kryštalografická sústava	Typ základnej bunky	Bodová grupa	Označenie rovinnej grupy	
				úplné	skrátené
1	klinogonálna (kosouhlá)	p	1	$p1$	$p1$
2			2	$p211$	$p2$
3	ortogonálna (pravouhlá)	p	m	$p1m1$	pm
4				$p1g1$	pg
5		c		$c1m1$	cm
6		p	$2mm$	$p2mm$	pmm
7				$p2mg$	pmg
8				$p2gg$	pgg
9		c		$c2mm$	cmm
10	tetragonálna (štvorcová)	p	4	$p4$	$p4$
11			$4mm$	$p4mm$	$p4m$
12				$p4gm$	$p4g$
13	hexagonálna (šesťuholníková)	p	3	$p3$	$p3$
14			$3m$	$p3m1$	$p3m1$
15				$p31m$	$p31m$
16			6	$p6$	$p6$
17			$6mm$	$p6mm$	$p6m$

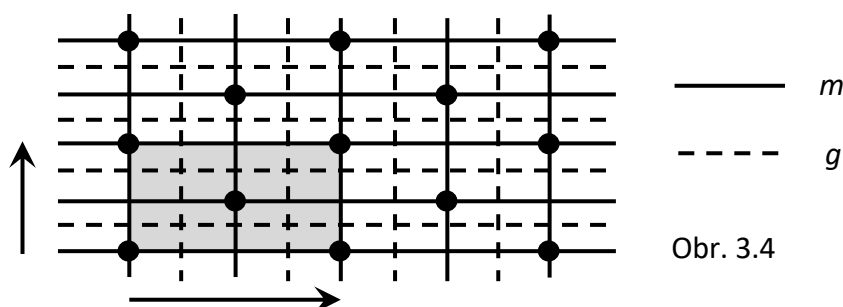
Sklzné priamky sú súčasťou štyroch typov súmernosti (štyroch rovinných grúp), v tabuľke 3.2 uvedené pod číslami 4, 7, 8 a 12. Posledná, sedemnásť grupa – uvedená pod číslom 15, sa podobá na grupu pod číslom 14, odlišujú sa len orientáciou štruktúrneho motívu so súmernosťou $3m$ vzhľadom na mriežku. Zmenená poloha štruktúrneho motívu má vplyv na rozloženie prvkov súmernosti po základnej bunke, o čom sa možno presvedčiť na obrázkoch týchto grúp v dodatku D5.

Jestvuje teda 17 typov súmernosti rovinných periodických štruktúr, tj. 17 typov rovinných grúp, obsahujúcich operácie súmernosti týchto štruktúr. Ich zoznam aj s rozdelením do kryštalografických sústav a bodových grúp je uvedený v tab. 3.2. Označenia v tabuľke nadväzujú na označenia mriežok a bodových grúp. Napríklad symbol $p4gm$ predstavuje typ súmernosti s primitívnou (p) základnou bunkou so štvornásobnými osami (4) so sústavou sklzných (g) a zrkadlových (m) priamok.

Vrátime sa ešte k štruktúre so sklznými priamkami. V klinogonálnej sústave sa nevyskytujú, lebo tam niet ani zrkadlových priamok.

V ortogonálnej sústave, ak je mriežka primitívna, môžu sa vplyvom tvaru štruktúrneho motívu zmeniť zrkadlové priamky na sklzné (obr. 3.3). Takže popri grupách pm a $p2mm$

patria do kryštalografickej sústavy aj grupy pg , $p2mg$ a $p2gg$. Ak je mriežka centrovaná, vyskytujú sa v nej sklzné priamky bez vplyvu štruktúrneho motívu (obr. 3.4). Ich prítomnosť v centrovanej štruktúre preto nepredstavuje nový typ súmernosti, takže napríklad typ cg sa v tabuľke ako samostatný nevyskytuje, lebo je totožný s typom cm . Na obrázku sú mriežkové body vyznačené čiernymi krúžkami, sklzné priamky čiarkovane a písmenom g , zrkadlové priamky plnou čiarou, základná bunka je sivá. Naznačené sú aj základné vektory.



V tetragonálnej mriežke sa spájajú vlastnosti ortogonálnej mriežky a mriežky s kosoštvorcovou základnou bunkou (typ d na obr. 3.2). Obidve mriežky majú bodovú súmernosť $2mm$, ale odlišujú sa polohou zrkadlových priamok vzhľadom na dvojicu primitívnych vektorov – v ortogonálnej sú rovnobežné so stranami primitívnej bunky, v kosoštvorcovej s jej uhlopriečkami. V tetragonálnej mriežke sú prítomné obidva druhy zrkadlových priamok. Pre mriežku s kosoštvorcovou základnou bunkou sú teda charakteristické šikmé sklzné priamky, ktoré sa vyskytujú aj v tetragonálnej mriežke. Ich prítomnosť v tetragonálnej štruktúre preto neznamena nový typ súmernosti, Nový typ však môže vytvoriť vhodný štruktúrny motív, ktorý zmení horizontálne a vertikálne zrkadlové priamky na sklzné.

V symbole $p4mm$ sa prvé m vzťahuje na sústavu zrkadlových priamok rovnobežných so základnými vektormi (horizontálne a vertikálne priamky), druhé m sa vzťahuje na priamky rovnobežné s uhlopriečkami základnej bunky (šikmé priamky). Preto popri type súmernosti $p4mm$ sa v tetragonálnej kryštalografickej sústave môže vyskytovať ako samostatný aj typ $p4gm$, nie však typy $p4mg$ a $p4gg$. Aj tieto typy je vhodné porovnať na obrázkoch v dodatku D5.

V hexagonálnej kryštalografickej sústave niet takých typov symetrie, v ktorých by prítomnosť sklzných priamok bola vyvolaná štruktúrnym motívom. Základom tejto sústavy je hexagonálna mriežka, v ktorej sa opäť spájajú súmernosti dvoch typov mriežok – centrovanej ortogonálnej a kosoštvorcovej. V centrovanej ortogonálnej mriežke sa vyskytujú horizontálne aj vertikálne sklzné priamky. Preto sa v hexagonálnej mriežke vyskytujú horizontálne, vertikálne, aj šikmé sklzné priamky. Ich prítomnosť v hexagonálnej štruktúre nepredstavuje nový typ súmernosti.

3.3 Súmernosť trojrozmerných periodických štruktúr

Pri trojrozmerných štruktúrach, v porovnaní s dvojrozmernými štruktúrami, je situácia zložitejšia. Pri hľadaní možných typov priestorových mriežok mohli by sme postupovať podobne ako pri rovinných mriežkach, tj. hľadať tretí najkratší vektor. Zistili by sme, že jestvuje 14 typov priestorových mriežok, čiže 14 typov translačnej súmernosti ($\rightarrow$ dodatok D6), ktoré určil A. Bravais už v roku 1848. Podľa typov bodovej súmernosti sa delia do siedmich kryštalografických sústav. Sedem bodových holoédrických grúp, charakterizujúcich súmernosť mriežok, spolu so svojimi podgrupami, tvorí 32 rozličných grúp bodovej súmernosti trojrozmerných periodických štruktúr. Nižšiu než holoédrickú bodovú súmernosť majú štruktúry, ktorých štruktúrny motív má nižšiu súmernosť než mriežka, alebo je vzhľadom na mriežku nevhodne orientovaný. Pre bodové grupy kryštálov sa používal aj termín oddelenia, resp. triedy súmernosti. Opisujú makroskopickú súmernosť kryštálov – súmernosť ich vonkajších tvarov, ako aj súmernosť fyzikálnych vlastností. V tabuľke 3.3 je uvedené rozdelenie 14 typov Bravaisových mriežok a 32 bodových grúp do siedmich kryštalografických sústav. Toto rozdelenie je dôležité, lebo podľa bodovej súmernosti (príslušnej bodovej grupy) sa posudzuje príslušnosť kryštálu do kryštalografickej sústavy.

V tabuľke je uvedené, aké sú vzťahy medzi mriežkovými parametrami v jednotlivých sústavách. Posledná bodová grupa uvedená pri kryštalografickej sústave je holoédrická, ostatné sú jej podgrupy. Na označenie bodových grúp je použitá neskrátená medzinárodná symbolika. Napríklad symbol $\bar{1}$ predstavuje inverziu, $\bar{4}$ štvornásobnú inverznú os, $\frac{6}{m}$ šesťnásobnú os a zrkadlovú rovinu na ňu kolmú, $3m$ trojnásobnú os ležiacu v zrkadlovej rovine. Symboly v bodových grupách majú určené aj poradie. Napríklad v kubickej sústave, ak sa symbol skladá z troch značiek za sebou, prvý sa vzťahuje na hranu kocky, druhý na telesovú a tretí na stenovú uhlopriečku. Pri označení uhla medzi dvoma základnými vektormi sa v tabuľke používa index tretieho z vektorov. Značka P predstavuje primitívnu základnú bunku, C – bázičky centrovanú, I – objemovo centrovanú a F – plošne centrovanú. Ak je niekoľko takýchto symbolov uvedených v zátvorke, znamená to, že príslušné typy mriežok sú rovnocenné, líšia sa len voľbou základných vektorov. Index sa pripisuje podľa toho, ktorá stena základnej bunky je centrovaná (napr. C_1 , C_2), pričom pri priradení indexu platí rovnaké pravidlo ako pri uhloch medzi základnými vektormi.

Štruktúra každého kryštálu má istú súmernosť translačnú aj bodovú. Rôzne kombinácie translačnej a bodovej súmernosti, ďalej prítomnosť rôznych sklzných rovin a skrutkových osí vytvára 230 rôznych typov súmernosti trojrozmerných periodických štruktúr, stručne – 230 priestorových grúp. Ich podrobný opis je v medzinárodných tabuľkách [3]. V prírode nie sú jednotlivé typy súmernosti zastúpené rovnomerne, niektoré sa vyskytujú často, iné nemajú medzi kryštálmi doposiaľ reprezentantov.

Počet typov súmernosti v rovinných a priestorových štruktúrach je pre porovnanie súhrnne uvedený v tabuľke 3.4.

Tab. 3.3 Mriežky a bodové grupy trojrozmerných štruktúr

Kryštalografická sústava	Mriežkové parametre	Typ mriežky	Bodové grupy
Triklinická	a_1, a_2, a_3 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	P	$1, \bar{1}$
Monoklinická	a_1, a_2, a_3 $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ, \alpha_2$	P (C_1, C_2, I)	$2, m, \frac{2}{m}$
Rombická	a_1, a_2, a_3 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	P, I, F (C_1, C_2, C_3)	$222, mm2, \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Tetragonálna	$a_1 = a_2, a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	P, I	$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 422$ $4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Trigonálna (Romboédrická)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ alebo: $a_1 = a_2, a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ,$ $\alpha_3 = 120^\circ$	R P	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3} \frac{2}{m}$
Hexagonálna	$a_1 = a_2, a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ,$ $\alpha_3 = 120^\circ$	P	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 622$ $6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Kubická	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	P, I, F	$23, \frac{2}{m} \bar{3}, 432$ $\bar{4}3m, \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$

Tab 3.4 Prehľad počtu typov súmernosti

Periodické štruktúry	Kryštalografické sústavy	Typy mriežok	Bodové grupy	Priestorové (rovinné) grupy
rovinné	4	5	10	17
priestorové	7	14	32	230

4. Väzbové sily v tuhých látkach

4.1 Chemická väzba

Predchádzajúce časti boli venované systematike štruktúr tuhých látok. Nasledujúca časť sa zaoberá súdržnosťou častíc, ktoré tuhú látku vytvárajú. Základným je v tomto smere problém chemickej väzby. Ak ho chceme dôsledne fyzikálne vysvetliť, nemožno sa v súčasnej dobe zaobiť bez kvantovej mechaniky. Kvantová mechanika nielen že spresňuje klasickú teóriu chemickej väzby, ale napríklad povahu kovalentnej väzby nemožno klasicky vôbec interpretovať. Napriek tomu niektoré problémy chemickej väzby možno aspoň kvalitatívne vysvetliť klasicky.

Presný opis interakcie dvoch atómov tvoriacich molekulu, je veľmi náročný. Obidva atómy pozostávajú z jadra a elektrónov, tj. z väčšieho počtu mikročastíc, pri ktorých je nevyhnutné počítať s ich vlnovými vlastnosťami. Preto sa principiálne treba opierať o riešenia Schrödingerovej rovnice. Vo všeobecnosti možno povedať, že ak úhrnná energia interagujúcich atómov je menšia než súčet ich energií v izolovanom stave, potom atómy vytvárajú stabilnú molekulu. Ak pri približovaní sa atómov energia sústavy vzrastá, pôsobia medzi nimi odpudivé sily, a vznik stabilnej molekuly nie je možný.

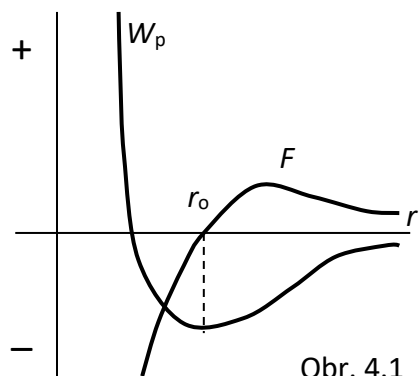
Medzi atómami pôsobia sily gravitačné, magnetické a elektrické. Ohodnotíme ich veľkosti. Dva najťažšie atómy s hmotnostnými číslami 250, nachádzajúce sa vo vzdialenosti 0,3 nm majú vzájomnú gravitačnú polohovú energiu $-2,4 \times 10^{-32}$ eV. Dva Bohrove magnetóny (elementárne magnetické momenty) majú v rovnakej vzdialenosti vzájomnú polohovú energiu veľkosti -7×10^{-6} eV. Táto energia je už podstatne väčšia než gravitačná, dá sa už merať. Napriek tomu je podstatne menšia než väzbová energia atómov v molekulách a kryštáloch. Väzbovej energii veľkosťou zodpovedá elektrostatická interakcia medzi atómami.

Vzájomná polohová energia dvoch elementárnych elektrických nábojov, nachádzajúcich sa vo vzdialenosti 0,3 nm má hodnotu -5 eV. Rádovo sa zhoduje s rozdielmi energií medzi hladinami vonkajších, tzv. valenčných elektrónov, prostredníctvom ktorých sa uskutočňuje chemická väzba medzi atómami.

Pre každú molekulu je charakteristická rovnovážna vzdialenosť jadier atómov, z ktorých pozostáva. Na zväčšenie ale aj na zmenšenie tejto vzdialenosti je potrebné vonkajšie silové pôsobenie. Pri zväčšovaní vzdialenosti sa medzi atómami molekuly prejavujú príťažlivé sily, pri zmenšovaní – sily odpudivé. V rovnovážnej vzdialenosti sa tieto sily vzájomne kompenzujú.

Sila sa dá vyjadriť ako gradient polohovej energie, čo poukazuje na súvislosť medzi silou a energiou pri opise väzby medzi dvoma atómami. Všeobecná závislosť vzájomnej polohovej

energie W_p dvoch atómov, tvoriacich stabilnú molekulu, od ich vzájomnej vzdialenosti, je znázornená na obr. 4.1. Príťažlivé sily sa prejavujú v oblasti, kde so vzrastom vzdialenosti rastie vzájomná polohová energia (od bodu r_0 vpravo), odpudivá tam, kde klesá. Rovnovážna poloha – pri vyrovnaní príťažlivých a odpudivých síl – preto zodpovedá minimu vzájomnej polohovej energie. Na obr. 4.1 je schematicky znázornený aj priebeh závislosti sily F od vzdialenosti atómov. Hodnoty pod vodorovnou osou odpovedajú odpudivým silám.



Obr. 4.1

Závislosť polohovej energie W_p od vzdialenosti medzi atómami, ako je znázornená na obr. 4.1, sa dá analyticky vyjadriť približným vzťahom

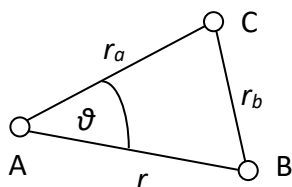
$$W_p = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad (4.1)$$

kde prvý člen súvisí s odpudivými silami, a druhý (záporný) s príťažlivými silami; všetky členy A, B, m, n sú kladné konštanty, pričom $n > m$. Tento vzťah vystihuje skutočnosť, že príťažlivé a odpudivé sily sa so vzdialenosťou r nemenia rovnako, že odpudivé sily majú strmšiu závislosť ($n > m$). Vhodným výberom konštant vo vzťahu (4.1) sa dá dosiahnuť pomerne dobrý súhlas medzi vypočítanými a experimentálne získanými závislosťami energie W_p od vzdialenosti r . Napriek tomu vzťah (4.1) nedokáže vystihnúť všetky detaily tejto závislosti. Analyticky vhodnejšia závislosť je známa z kvantovej mechaniky, i keď treba poznamenať, že svojim priebehom je zhodná so závislosťou na obr. 4.1

Z hľadiska kvantovej mechaniky je delenie energie W_p na časť odpudivú a príťažlivú viacmenej konvenčné, ale pri klasickom, resp. poloklasickom pohľade na chemickú väzbu je výhodné hovoriť oddelene o príčinách odpudivých a príťažlivých síl. Príťažlivé sily budú opísané v dvoch krajných prípadoch chemickej väzby – pri kovalentnej a pri iónovej väzbe. Ostatné typy interakcií medzi atómami resp. molekulami budú opísané až v článkoch o kryštáloch, v ktorých sa takéto interakcie prejavujú.

4.1.1 Odpudivé sily

Príťažlivé sily medzi atómami vytvárajúcimi molekuly, resp. tuhú látku sa pri jednotlivých typoch chemickej väzby navzájom odlišujú svojim charakterom. Odpudivé sily sú však vo všetkých prípadoch rovnakej povahy¹⁵. Medzi odpudivé sily treba zaradiť v prvom rade interakciu jadier atómov, na ktorých je skoncentrovaný kladný náboj. Ich interakcia je však tienená elektrónmi. K odpudivým silám treba pripočítať vzájomné pôsobenie prenikajúcich sa elektrónových obalov atómov. Ešte pred vznikom kvantovej mechaniky Max Born počítal na základe takýchto predstáv potenciál odpudivých síl a dostal preň mocninovú závislosť typu b/r^n ako je uvedená vo vzťahu (4.1). Born si vytvoril statický model s elektrónmi nehybne uloženými na povrchu gule, v strede ktorej sa nachádzalo jadro atómu. Takýto postup nezohľadňoval vlnové vlastnosti elektrónov, preto nemohol viesť k dokonalému vysvetleniu vlastností odpudivých síl. Uspokojivé výsledky poskytuje výpočet využívajúci kvantovú mechaniku, pri ktorom sa statické rozdelenie elektrónov nahrádza spojitou distribučnou funkciou určenou druhou mocninou modulu vlnovej funkcie.



Obr. 4.2

Najjednoduchší výpočet potenciálu odpudivých síl metódou kvantovej mechaniky možno ukázať na prenikaní protónu do atómu vodíka. Nech sa v bode A (obr. 4.2) nachádza jadro atómu, bod C nech reprezentuje okamžitú polohu jeho elektrónu. Keď sa k atómu priblíži ďalší protón (bod B), celkovú energiu sústavy vyjadríme ako súčet energie atómu vodíka a dodatočnej polohovej energie:

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_b} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + r_a^2 - 2rr_a \cos \vartheta}} \right). \quad (4.2)$$

Takto vyjadrená energia W sa vzťahuje na okamžitú polohu bodového elektrónu. Pri výpočte metódou kvantovej mechaniky treba počítať so strednou hodnotou energie $\langle W \rangle$, ktorá sa získa stredovaním pomocou vlnovej funkcie Ψ elektrónu

$$\langle W \rangle = \int_V W |\Psi|^2 dV, \quad (4.3)$$

pričom treba integrovať cez celý priestor, v ktorom sa elektrón nachádza. Predpokladajme, že atóm vodíka sa nachádza v základnom stave $1s$, takže vlnová funkcia príslušná tomuto stavu má tvar

¹⁵ Vo všetkých prípadoch však ide o sily elektromagnetickej povahy, o elektromagnetickú fyzikálnu interakciu

$$(\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}, \quad (4.4)$$

kde a je polomer prvej Bohrovej dráhy. Vzťah (4.2) pred dosadením do (4.3) treba najprv upraviť. Keď zavedieme substitúcie

$$y = \frac{2r_a}{a}, \quad \text{a} \quad R = 2r/a$$

energiu rozvieme do Taylorovho radu a upravíme podľa mocnín y/R , tak pre $y < R$ dostaneme

$$W = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{y \cos \vartheta}{R^2} + \frac{y^2}{R^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) + \dots \right]$$

a pre $y > R$

$$W = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\left(\frac{1}{y} - \frac{1}{R} \right) + \frac{R \cos \vartheta}{y^2} + \frac{R^2}{y^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) + \dots \right].$$

Vzhľadom na guľovú symetriu atómu vodíka v základnom stave je výhodné počítať integrál (4.3) vo sférickej súradnicovej sústave, v ktorej $dV = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr$. Pri integrácii vypadnú všetky členy obsahujúce funkciu $\cos \vartheta$, takže zostane len výraz

$$\langle W \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \int_R^\infty \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{R} \right) e^{-y} y^2 dy = 2E_o \left(1 + \frac{a}{r} \right) e^{-2r/a}, \quad (4.5)$$

kde

$$E_o = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

je energia atómu vodíka v základnom stave.

Tento postup teda vedie k exponenciálnej závislosti polohovej energie odpudivých síl a nie k mocninovej, ako to vyplýva z Bornovho klasického výpočtu.

Získaný exponenciálny tvar má širšiu platnosť, ako iba v uvedenom jednoduchom príklade. Všeobecne sa používa závislosť v tvare $be^{-r/q}$, kde b a q sú konštanty, ktoré sa dajú určiť aj experimentálne. Exponenciálny tvar lepšie súhlasí s experimentálnymi údajmi, než mocninový. Napríklad exponent n v mocninovom tvare br^{-n} sa pri alkalických halogenidoch (NaCl, LiBr a pod.) mení v rozsahu od 5 (zlúčeniny lítia) až po 11 (zlúčeniny cézia), zatiaľ čo q z exponenciálnej závislosti sa od svojej strednej hodnoty neodlišuje viac než o 6%.

Uvedená kvantovomechanická metóda výpočtu odpudivej energie je len približná. Ak sa k atómu vodíka značne priblíži ďalší protón, vlnová funkcia elektrónu sa už nebude zhodovať s vlnovou funkciou základného stavu atómu. Pri presnom výpočte treba uvažovať

s pohybom elektrónu v poli obidvoch protónov, čo vedie k iným vlnovým funkciám a odlišnému spektru energií v porovnaní so spektrom izolovaného atómu vodíka.

Keď sa dva atómy natoľko priblížia, že tvoria jednotnú sústavu, vzniká nové energetické spektrum líšiace sa od pôvodného spektra rozštiepením hladín energie. Podľa Pauliho vylučovacieho princípu sa v jednej sústave nemôžu nachádzať dva elektróny v rovnakom kvantovom stave. Ak sú v dôsledku toho niektoré elektróny nútené obsadiť vyššie hladiny energie, ako v izolovaných atómoch, tak podstatne vzrastie energia sústavy, s čím súvisí vznik odpudivých síl. Tento faktor je pri vzniku väzby medzi atómami oveľa dôležitejší než odpudivé elektrostatické pôsobenie medzi elektrónmi.

Vzrast energie pri zmenšení vzdialenosti atómov molekuly pod jej rovnovážnu hodnotu je neobyčajne prudký. Zo vzťahu (4.5) vyplýva, že keď sa vzdialenosť z rovnovážnej hodnoty zmenší na polovicu, odpudivá časť polohovej energie vzrastie približne 8-krát (príťažlivá časť polohovej energie v iónových kryštáloch sa pritom zväčší len 2-krát). Tento prudký vzrast energie vysvetľuje charakteristické vlastnosti tuhých látok – neprestupnosť a tvrdosť. Súčasne umožňuje priradiť atómom významnú veličinu – efektívny atómový polomer, pod ktorého hodnotu je veľmi ťažké zmenšiť ich rozmery.

4.1.2 Kovalentná väzba

Kovalentná väzba medzi atómami sa realizuje prostredníctvom jednej, alebo viacerých dvojíc elektrónov, ktoré pri väzbe nadobúdajú charakter elektrónov spoločných pre obidva viažuce sa atómy. Hustota pravdepodobnosti výskytu týchto elektrónov je najväčšia na spojnici medzi atómami, čím sa medzi kladnými atómovými zvyškami vytvára záporný priestorový náboj, pôsobiaci na ne príťažlivými silami. Typickým a najjednoduchším príkladom sústavy, v ktorej sa realizuje kovalentná väzba, je vodíková molekula. Získať rozdelenie hustoty pravdepodobnosti výskytu elektrónov vo vodíkovej molekule nie je možné klasickou cestou, ale len prostredníctvom riešenia Schrödingerovej rovnice. Uvedieme základné črty postupu, ktorým ho touto cestou získali W. Heitler a F. London v roku 1927.

Predstavme si dva izolované vodíkové atómy, označme ich indexmi a a b . Dovoľené stavy elektrónov (hladiny energie) získame riešením Schrödingerových rovníc

$$\hat{H}_{oa}\Psi_a(1) = E_o\Psi_a(1) \quad \text{a} \quad \hat{H}_{ob}\Psi_b(2) = E_o\Psi_b(2),$$

kde

$$\hat{H}_{oa} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}, \quad \hat{H}_{ob} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}$$

sú operátory celkovej energie, v ktorých ∇^2 je Laplaceov operátor, $\hbar$ Planckova konštanta delená hodnotou 2π , r_{a1} vzdialenosť prvého elektrónu od jadra „a“, r_{b2} vzdialenosť

druhého elektrónu od jadra „b“. Ďalej, veličina E_0 predstavuje celkovú energiu atómu a $\Psi_a(1)$ vlnovú funkciu prvého elektrónu v okolí jadra „a“, pričom jednotka v zátvorke symbolizuje priestorové súradnice prvého elektrónu. Ak je jadro „a“ umiestnené v začiatku súradnicovej sústavy, a jadro „b“ na osi x vo vzdialenosti R od neho, potom

$$r_{a1} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}, \quad r_{b2} = [(x - R)^2 + y^2 + z^2]^{1/2}.$$

Pre základný stav atómu vodíka z riešenia Schrödingerovej rovnice vyplýva, že príslušná energia $E_0 = -13,51$ eV, pričom vlnové funkcie elektrónov majú tvar

$$\Psi_a(1) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{a1}/a), \quad \Psi_b(2) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{b2}/a),$$

kde a je polomer prvej Bohrovej dráhy (kružnice).

Druhá mocnina vlnovej funkcie $\Psi_a(1)$ predstavuje objemovú hustotu pravdepodobnosti výskytu prvého elektrónu v okolí jadra „a“; analogický význam má druhá mocnina vlnovej funkcie $\Psi_b(2)$.

Obidva atómy, i keď sú od seba veľmi vzdialené, takže prakticky na seba nepôsobia, môžeme skúmať ako jednotnú sústavu a hľadať vlnovú funkciu opisujúcu stav oboch elektrónov súčasne. Príslušnú Schrödingerovu rovnicu zapíšeme v tvare

$$\hat{H}_0 \Psi_0(1,2) = E_0 \Psi_0(1,2), \quad (4.6)$$

kde

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{0a} + \hat{H}_{0b} \quad \text{a} \quad \Psi_0(1,2) = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2).$$

Druhá mocnina vlnovej funkcie $\Psi_0(1,2)$ udáva, aká je pravdepodobnosť, že prvý elektrón sa nachádza v jednotkovom objeme v okolí istého zvoleného bodu a súčasne druhý elektrón v okolí iného zvoleného bodu. Pokiaľ sú atómy od seba dostatočne vzdialené, nepôsobia na seba, pohyb elektrónov a teda aj pravdepodobnosť ich výskytu v priestore sú nezávislé javy. Preto je výsledná pravdepodobnosť daná súčinom jednotlivých pravdepodobností. Táto okolnosť sa preto odzrkadľuje na vlnovej funkcii $\Psi_0(1,2)$, ktorá je súčinom vlnových funkcií elektrónov v izolovaných atómoch.

Schrödingerovej rovnici (4.6) vyhovuje aj vlnová funkcia $\Psi_0(2,1) = \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)$. Takáto vlnová funkcia opisuje stav sústavy dvoch atómov, v ktorom sa prvý elektrón nachádza pri jadre „b“ a druhý pri jadre „a“. Podľa kvantovej mechaniky je výmena elektrónov medzi dvoma hoci vzdialenými atómami reálna. Príslušný výpočet ukazuje, že napríklad v sústave elektrón – dva protóny, vzdialené od seba 0,1 nm, môže elektrón prejsť od jedného protónu k druhému až 10^{15} -krát za jednu sekundu. S rastúcou vzdialenosťou protónov táto pravdepodobnosť síce prudko klesá (pri vzdialenosti 1 nm je to už len 1-krát za sekundu), ale pri teoretických úvahách treba kalkulovať s výmenou aj pri väčších vzdialenostiach. Stavy opísané funkciami $\Psi_0(1,2)$ a $\Psi_0(2,1)$ sa realizujú s rovnakou pravdepodobnosťou, čo znamená, že v dlhodobom časovom priemere sa prvý aj druhý elektrón nachádzajú rovnako dlho pri každom jadre.

Rovnaká pravdepodobnosť realizácie obidvoch stavov úzko súvisí s nerozlíšiteľnosťou elektrónov. Ich výmenou (permutáciou) sa pravdepodobnosti nemôžu zmeniť. takže pre vlnovú funkciu $\Psi(1,2)$, opisujúcu stav dvoch elektrónov súčasne, musí platiť

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2, \quad \text{tj.} \quad \Psi(1,2) = \pm \Psi(2,1). \quad (4.7)$$

Permutáciou elektrónov sa môže zmeniť nanajvýš znamienko vlnovej funkcie.

Schrödingerova rovnica je lineárna, a tak jej riešením je aj lineárna kombinácia vlnových funkcií $c_1\Psi_o(1,2) + c_2\Psi_o(2,1)$. S ohľadom na podmienku (4.7) sa z množiny lineárnych kombinácií môžu realizovať len dve:

$$\Psi_S(1,2) = \Psi_o(1,2) + \Psi_o(2,1) \quad \text{a} \quad \Psi_A(1,2) = \Psi_o(1,2) - \Psi_o(2,1).$$

Pre prvú z nich – symetrickú – platí

$$\Psi_S(1,2) = +\Psi_S(2,1),$$

a pre druhú – antisymetrickú

$$\Psi_S(1,2) = -\Psi_S(2,1).$$

Keď sa atómy priblížia natoľko, že treba uvažovať ich vzájomné pôsobenie, treba riešiť zložitejšiu Schrödingerovu rovnicu

$$(\hat{H}_o + \hat{W})\Psi(1,2) = E \Psi(1,2), \quad (4.8)$$

kde

$$\hat{W} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right)$$

predstavuje energiu interakcie dvoch elektrónov medzi sebou, prvého elektrónu s jadrom „b“ a druhého elektrónu s jadrom „a“. Do energie nie je započítaná interakcia jadier ($-e^2/4\pi\epsilon_o R$), ktorá sa však do vzťahov vyjadrujúcich úhrnnú energiu musí pridať.

Riešenie rovnice (4.8) by malo poskytnúť vlnové funkcie $\Psi(1,2)$ a vlastné hodnoty energie E . Pre posúdenie stability molekuly je dôležité získať závislosť energie E od vzdialenosti R jadier. Presné riešenie úlohy nie je možné, lebo ide o problém štyroch častíc. Za základ približného riešenie možno vziať vlnovú funkciu neinteragujúcich atómov, korigovanú opravným členom:

$$\Psi(1,2) = \Psi_S(1,2) + \phi \quad \text{alebo} \quad \Psi(1,2) = \Psi_A(1,2) + \phi.$$

V prvom priblížení sa však aj korekčné funkcie zanedbávajú, takže zostávajú len funkcie $\Psi_S(1,2)$ a $\Psi_A(1,2)$. Vlnová funkcia elektrónov v molekule (tzv. molekulová vlnová funkcia – molekulový orbitál) sa teda v prvej aproximácii získava lineárnou kombináciou atómových vlnových funkcií (atómových orbitálov). Táto široko používaná metóda sa označuje symbolom LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Energia E z rovnice (4.8) môžeme zapísať v tvare

$$E = 2E_o + W,$$

tj. ako súčet energií izolovaných vodíkových atómov a interakčnej energie W . Veľkosť interakčnej energie sa pritom počíta podľa vzťahu

$$W = \frac{\int \Psi^*(1,2) \hat{W} \Psi(1,2) dV_1 dV_2}{\int \Psi^*(1,2) \Psi(1,2) dV_1 dV_2},$$

kde $\Psi^*(1,2)$ je komplexne združená funkcia s funkciou $\Psi(1,2)$, dV_1 a dV_2 objemové elementy počítané podľa súradníc prvého, resp. druhého elektrónu. Výsledok výpočtu závisí od toho, či za $\Psi(1,2)$ dosadíme symetrickú, alebo antisymetrickú funkciu. Podľa toho dostaneme výsledky

$$W_S = \frac{C + A}{1 + S^2}, \quad W_A = \frac{C - A}{1 - S^2}, \quad \text{kde}$$

$$C = \int \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) \hat{W} dV_1 dV_2,$$

$$A = \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) \hat{W} dV_1 dV_2,$$

$$S^2 = \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) dV_1 dV_2 = \left[\int \Psi_a(1) \Psi_b(2) dV_1 dV_2 \right]^2.$$

Integrál C predstavuje energiu elektrostatickej interakcie, lebo $\{e \cdot \Psi_a^2(1)\}$, a $\{e \cdot \Psi_b^2(2)\}$ sú elektrónové hustoty v atóme „a“ resp. „b“ (e je náboj elektrónu). Integrál A nemá takú klasickú analógiu ako integrál C . Vystupujú v ňom tzv. výmenné hustoty elektrónov vyjadrené výrazmi $\{e \cdot \Psi_a(1) \Psi_b(1)\}$ a $\{e \cdot \Psi_a(2) \Psi_b(2)\}$, preto sa nazýva *výmenný integrál*. Veličina S je mierou vzájomného prekrytia vlnových funkcií $\Psi_a(1)$ a $\Psi_b(2)$ atómov vzdialených o R . Výpočtom možno pre S získať výsledok

$$S = \left[1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] \exp\{-R/a\},$$

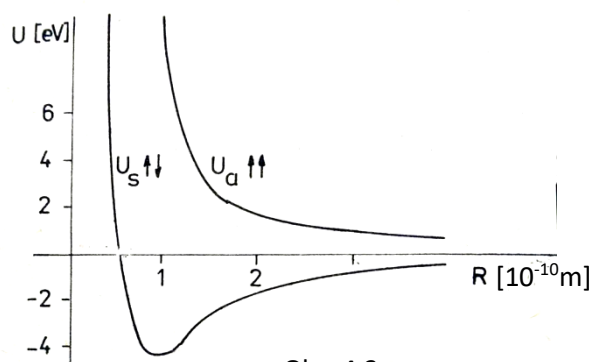
podľa ktorého pri $R \gg a$ $S \approx 0$, pri $R = 2a$ $S \cong 0,6$ a pri $R = a$ $S \cong 0,85$.

Aj integrály C a A závisia od vzdialenosti jadier, takže možno nájsť závislosti W_S a W_A od R . Tieto závislosti našli Heitler a London, po veľmi náročných a rozsiahlych výpočtoch. Ak sa k interakčným energiám pripočíta aj vzájomná polohová energia protónov, dostaneme celkovú energiu vodíkovej molekuly:

$$U_S = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + 2E_0 + W_S, \quad U_A = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + 2E_0 + W_A.$$

Závislosti U_S a U_A sú nakreslené na obrázku 4.3. Energia U_A má len kladné hodnoty, približovaním atómov energia sústavy len rastie. Pri antisymetrickej lineárnej kombinácii vlnových funkcií stabilná molekula nevznikne. Naproti tomu energia U_S nadobúda aj záporné hodnoty, podľa Heitlera a Londona dosahuje minimálnu hodnotu $-2,9$ eV pri vzdialenosti jadier $0,08$ nm. Experimentálne získané hodnoty sú $-4,478$ eV pri vzdialenosti $0,075$ nm.

Neskôr, presnejším riešením Schrödingerovej rovnice získali James a Coolidge hodnoty $-4,454$ eV pri vzdialenosti jadier $0,074$ nm.

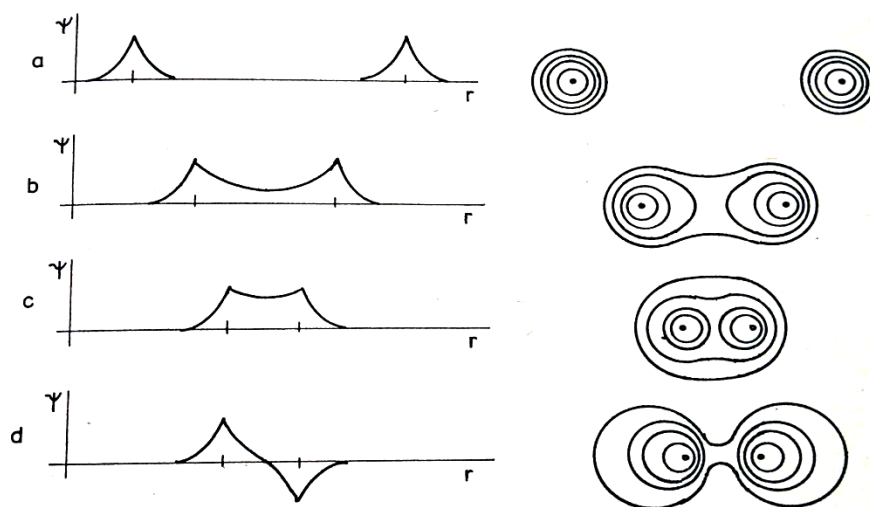


Obr. 4.3

Doterajšie úvahy vynechali úlohu spinových momentov elektrónov, ich orientáciu. Z vlastností vlnových funkcií, ktoré súvisia s Pauliho vylučovacím princípom vyplýva, že spinové momenty v stavoch opísaných symetrickou vlnovou funkciou musia byť orientované nesúhlasne. Dvojica elektrónov sprostredkujúca kovalentnú väzbu má teda spinové momenty orientované proti sebe, takže výsledný spinový moment dvojice je nulový. Tento výsledok sa potvrdzuje nielen pri vodíkovej molekule, ale platí všeobecne.

Pomocou obrázkov možno názorne ilustrovať vznik stabilnej vodíkovej molekuly, resp. jej iónu – H_2^+ . Tento ión predstavuje sústavu dvoch protónov a jedného elektrónu. Podľa metódy LCAO zvolíme vlnovú funkciu elektrónu v tvare lineárnej kombinácie vlnových funkcií zodpovedajúcich izolovanému stavu atómu vodíka. Do úvahy prichádzajú opäť len dve kombinácie – symetrická $\Psi_a + \Psi_b$ a antisymetrická $\Psi_a - \Psi_b$, kde napr. Ψ_a opisuje stav elektrónu v okolí izolovaného atómu „a“. Súčet vlnových funkcií $\Psi_a + \Psi_b$ v závislosti od vzdialenosti protónov je znázornený na obr. 4.4. Pri veľkej vzdialenosti sa vlnové funkcie Ψ_a a Ψ_b neprekrývajú, takže uprostred medzi protónmi je nulová hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu. Pri vzdialenosti niekoľkých Bohrových polomerov začínajú sa vlnové funkcie pozorovateľne prekrývať a pri rovnovážnej vzdialenosti protónov iónu H_2^+ je už na spojnici protónov značná hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu. S tým súvisí vznik záporného priestorového náboja a príťažlivých síl zaručujúcich stabilitu sústavy. Ako vidno z obrázku 4.4d, antisymetrická kombinácia vlnových funkcií vedie k zmenšeniu záporného priestorového náboja medzi protónmi, takže chýba kompenzácia odpudivých síl medzi nimi. Preto antisymetrická kombinácia vlnových funkcií nemôže opisovať stabilnú sústavu H_2^+ .

Kovalentná väzba sa v tuhých látkach vyskytuje veľmi často. Jej vysvetlenie, ktoré podali Heitler a London, bolo veľkým úspechom kvantovej mechaniky, ktorá sa tak stala dôležitým nástrojom v teoretickej chémii a fyzike tuhých látok.



Obr, 4.4

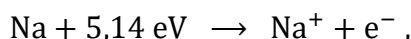
4.1.3 Iónová väzba

Vysvetlenie iónovej väzby nie je po matematickej stránke také zložité ako v prípade kovalentnej väzby. Jej vznik je podmienený elektrónovými konfiguráciami viazucich sa atómov. Typickým príkladom na iónovú väzbu je molekula NaCl. Izolovaný atóm sodíka má obsadené prvé dve vrstvy desiatimi elektrónmi, v tretej vrstve má jediný elektrón. Nachádza sa od jadra najďalej, navyše príťažlivý účinok jadra je tienený ostatnými elektrónmi. Efektívny náboj pôsobiaci na najvzdialenejší elektrón je tak len $+e$, a nie $+11e$, akým je pre elektróny nachádzajúce sa k jadrú najbližšie. Preto na ionizáciu atómu sodíka postačuje pomerne malá energia. Podobná situácia je aj pri ostatných prvkoch z prvého stĺpca Mendelejevovej tabuľky.

Atóm chlóru má spolu 17 elektrónov, ktoré celkom zaplňajú prvé dve vrstvy a stav 3s. V stave 3p, kam sa v súlade s Pauliho vylučovacím princípom môže umiestniť 6 elektrónov, sa ich nachádza len 5. Je známe, že atómy s podobnou konfiguráciou ochotne prijímajú ďalší elektrón, čím sa vytvorí konfigurácia elektrónov zhodná s konfiguráciou niektorého vzácneho plynu. Z elektricky neutrálneho atómu chlóru tak vznikne pomerne stabilný ión Cl^- , lebo prijatím elektrónu sa uvoľní energia, takže celková energia iónu Cl^- je menšia než energia neutrálneho atómu Cl.

Atóm sodíka pomerne ľahko stráca vonkajší elektrón a prípadný blízky atóm chlóru sa ochotne s ním spojí na záporný ión. Kladný ión sodíka a záporný ión chlóru môžu vplyvom príťažlivých elektrostatických síl vytvoriť stabilnú molekulu. Na rozdiel od kovalentnej väzby vo vytvorenej molekule niet elektrónových dvojíc spoločných oboj atómom (iónom). Hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónov na spojnici medzi iónmi dosahuje prakticky nulovú hodnotu, čím sa iónová väzba podstatne líši od kovalentnej.

Na posúdenie stabilnosti molekuly NaCl uvidíme energetickú bilanciu. Na ionizáciu atómu sodíka je potrebné dodať energiu 5,14 eV, čo vyjadríme zápisom



Pri prijatí elektrónu neutrálnym atómom chlóru sa uvoľní energia 3,61 eV, takže



Na vytvorenie obidvoch iónov treba dodať rozdiel uvedených energií, takže

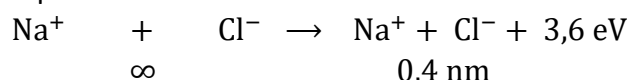


Vzniknuté ióny pôsobia na seba elektrostatickou príťažlivou silou. Predpokladajme, že sa nachádzajú od seba nekonečne ďaleko a že ich vzájomná polohová energia je vtedy nulová. Po priblížení na vzdialenosť napr. 0,4 nm, nadobudne ich vzájomná polohová energia takú hodnotu, ako dva elementárne náboje e^- a e^+ v rovnakej vzdialenosti:

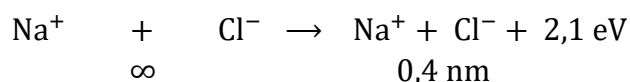
$$W_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} ,$$

po výpočte $W_p = -3,6 \text{ eV}$.

To znamená, že pri priblížení sa iónov z nekonečna do vzdialenosti 0,4 nm sa uvoľní energia 3,6 eV. Znázorníme to zápisom



Ak do bilancie energie započítame aj vznik iónov, tj. spotrebu 1,5 eV, dostaneme výsledný vzťah



z ktorého vyplýva, že pri vzdialenosti 0,4 nm by molekula NaCl mohla byť stabilná. Pri tejto vzdialenosti iónov sa odpudivé sily prakticky ešte neuplatňujú, vznikajú až vtedy, keď sa elektrónové obaly iónov (presnejšie – vlnové funkcie elektrónov) začnú čiastočne prekrývať. Odpudivé pôsobenie má vplyv na hodnotu väzbovej energie molekuly, ktorá sa tým znižuje.

Závislosť celkovej energie molekuly od vzdialenosti iónov, ak má byť určená exaktne, musí sa počítať metódami kvantovej mechaniky. Je podobná ako závislosť energie U_S na obr. 4.3, pravda s odlišnými číselnými hodnotami. V izolovanej molekule NaCl dosahuje celková energia minimum $-4,2 \text{ eV}$ pri vzdialenosti iónov 0,24 nm. Pri tejto vzdialenosti sú príťažlivé a odpudivé sily v rovnováhe a molekula je stabilná.

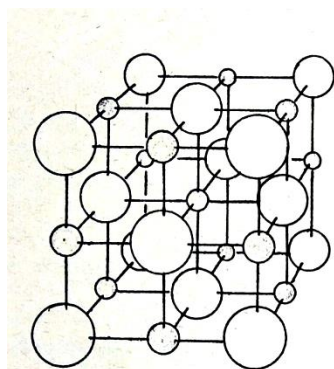
V prírode sa však izolované molekuly prakticky nevyskytujú, známa je len kryštalická forma NaCl. Súvisí to s bilanciou energie čo bude podrobne rozobrané v nasledujúcom článku o iónových kryštáloch.

Okrem kovalentnej a iónovej väzby sa v tuhých látkach uplatňujú aj ďalšie typy chemickej väzby, čo do významu a výskytu menej dôležité. Pri ich vysvetľovaní sa však možno oprieť o predstavy získané v uvedených dvoch prípadoch, takže ich možno uvádzať už priamo v súvislosti s väzbami častíc v tuhých látkach, nie je nevyhnutné uvádzať ich samostatne.

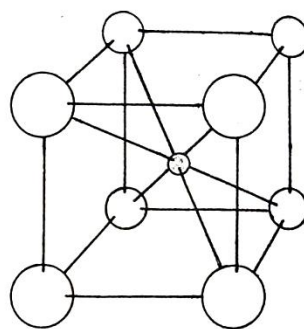
4.2 Iónové kryštály

Podmienky na vznik iónového kryštálu sú podobné ako podmienky na vznik molekuly s iónovou väzbou. Aj iónový kryštál pozostáva z dvoch druhov atómov, z ktorých jeden pomerne ľahko stráca elektróny a druhý naopak – elektróny ľahko príberá.

V iónovom kryštáli sa uplatňujú dva druhy elektrostatických síl – príťažlivé medzi iónmi s opačnými znamienkami, a odpudivé – medzi iónmi so súhlasnými znamienkami. Nevyhnutnou podmienkou pre vznik iónového kryštálu je, aby príťažlivé sily medzi iónmi prevládli nad odpudivými. Preto ióny musia byť v kryštáli rozmiestnené tak, aby najbližší susedia každého iónu mali opačnú elektrickú polaritu. Takéto usporiadanie je zreteľné napríklad na štruktúrach kryštálov NaCl (obr. 4.5) a CsCl (obr. 4.6), typických reprezentantoch kryštálov s iónovou väzbou.



Obr. 4.5
Štruktúra NaCl



Obr. 4.6
Štruktúra CsCl

Pre tieto štruktúry je typické striedavé obsadzovanie koordinačných sfér iónmi opačného znamienka. Na prvej koordinačnej sfére (sféra najbližších susedov) majú ióny opačné znamienka ako centrálny ión, na druhej sfére ióny majú súhlasné znamienka atď. Počet iónov na jednotlivých koordinačných sférach, ako aj polomery týchto sfér, závisia od štruktúry a chemického zloženia kryštálu.

Iónová väzba nemá charakter nasýtenej väzby, ako má kovalentná väzba, tj. počet najbližších susedov iónu (*koordinačné číslo*) nie je obmedzovaný mocenstvom iónu. Kryštál je však ako celok elektricky neutrálny, čím je určený podiel počtu kladných a záporných iónov v kryštáli, resp. v každej základnej bunke.

Väzbová energia pripadajúca na jeden ión je v kryštáli iná než v izolovanej molekule. Uvedieme výpočet pre kryštál NaCl. Na ľubovoľný ión Na^+ ležiaci ďalej od povrchu kryštálu pôsobí :

- a) 6 iónov Cl^- prvej koordináčnej sféry príťažlivými silami. S tým súvisí vzájomná polohová energia

$$W_1 = -6 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1},$$

kde r_1 je polomer prvej koordináčnej sféry, tj. najkratšia vzdialenosť medzi iónmi Na^+ a Cl^- (v kryštáli NaCl $r_1 = 2,814 \times 10^{-10} \text{ m}$.)

- b) 12 iónov Na^+ druhej koordináčnej sféry odpudivými silami ($r_2 = r_1\sqrt{2}$), s čím súvisí polohová energia

$$W_2 = +12 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1\sqrt{2}},$$

- c) 8 iónov Cl^- tretej koordináčnej sféry s polomerom $r_3 = r_1\sqrt{3}$ príťažlivými silami, pričom príslušná polohová energia má hodnotu

$$W_3 = -8 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1\sqrt{3}},$$

atď.

Súčet energií $W_1, W_2 \dots$ poskytnite výsledok

$$W_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} A,$$

kde A je tzv. *Madelungova konštanta*. S ohľadom na pomalý pokles coulombovskej energie so vzdialenosťou treba pri výpočte konštanty A vziať do úvahy pomerne veľký počet členov súčtu, tj. započítať interakciu iónu aj s pomerne vzdialenými koordináčnymi sférami. Madelungova konštanta nezávisí od veľkosti mriežkového parametra, takže pre všetky iónové kryštály s rovnakým typom štruktúry má rovnakú hodnotu. Pre štruktúrne typy pozostávajúce z kladných a záporných iónov rovnakého mocnenstva má nasledujúce hodnoty:

typ NaCl	1,748
typ CsCl	1,763
typ sfaleritu	1,638
typ wurtzitu	1,641

Príspevok odpudivých síl, ktoré vznikajú prekrývaním elektrónových obalov (vlnových funkcií) iónov vyjadríme pomocou Bohrovho vzorca (4.1) v tvare $W = +B/r^n$, kde kladné znamienko dokumentuje odpudivý charakter interakcie. Úhrnná polohová energia jedného iónu má hodnotu

$$W' = -A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}. \quad (4.9)$$

Pri rovnovážnej vzdialenosti iónov r_o energia W' nadobúda minimum, takže platí

$$\left(\frac{dW'}{dr} \right)_{r=r_o} = A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_o^2} - \frac{nB}{r_o^{n+1}} = 0,$$

z čoho vyplýva

$$B = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_o^{n-1} \quad (4.10)$$

a pre energiu iónu

$$W' = -A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Posledný vzťah vyjadruje energiu ľubovoľného iónu (Na^+ alebo Cl^-) v poli ostatných iónov. Energia kryštálu skladajúceho sa z N kladných a N záporných iónov má hodnotu

$$W = \frac{1}{2} 2NW' = -NA \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4.11)$$

Faktor $1/2$ v tomto vzťahu vystupuje preto, lebo vo výraze $2NW'$ sa energia každého páru iónov vyskytuje dvakrát.

Exponent n z člena pre energiu súvisiacu s odpudivými silami sa dá získať meraním stlačiteľnosti kryštálu. Táto možnosť súvisí s tým, že pri všestrannom tlaku na kryštál sa pôsobenie vonkajších síl kompenzuje práve odpudivými silami, vzrastajúcimi pri prekrývaní sa vlnových funkcií iónov.

Koeficient stlačiteľnosti k sa definuje vzťahom

$$k = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp},$$

kde V je objem a p tlak. Pri adiabatickom stláčaní platí $dW = -p dV$, takže

$$\frac{1}{k} = V \frac{d^2 W}{dV^2}. \quad (4.12)$$

Objem kryštálu sa dá vyjadriť pomocou vzdialenosti r dvoch najbližších iónov s opačnými znamienkami

$$V = cNr^3, \quad (4.13)$$

pričom hodnota konštanty c závisí od štruktúry kryštálu. Pre štruktúru typu NaCl má hodnotu $c = 2$, pre štruktúru typu CsCl $c = 8\sqrt{27}$. Vzťah (4.13) umožňuje prepísať vzťah (4.12) do tvaru, v ktorom ako nezávisle premenná vystupuje r . Najprv však treba uskutočniť nasledujúcu úpravu

$$\frac{dW}{dV} = \frac{dW}{dr} \frac{dr}{dV} \Rightarrow \frac{d^2 W}{dV^2} = \frac{dW}{dr} \frac{d^2 r}{dV^2} + \frac{d^2 W}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV}\right)^2.$$

V rovnovážnej polohe, tj. pri $r = r_o$, platí $\left(\frac{dW}{dr}\right) = 0$, pričom pre výraz $\left(\frac{dr}{dV}\right)^2$ pomocou vzťahu (4.13) získame

$$\left(\frac{dr}{dV}\right)_{r_o}^2 = \frac{1}{9c^2 N^2 r_o^4}.$$

Ďalej zo vzťahov (4.9), (4.10) a (4.11) získame údaj

$$\left(\frac{d^2W}{dr^2}\right)_{r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} NA \frac{1}{r_0^3} (n-1).$$

Po ich dosadení do vzťahu (4.12) dostaneme pre koeficient stlačiteľnosti výsledok

$$\frac{1}{k} = \frac{e^2 A (n-1)}{9 c 4\pi\epsilon_0 r_0^4}. \quad (4.14)$$

Extrapoláciou experimentálne získaných hodnôt koeficienta stlačiteľnosti k absolútne nulovej teplote a ich dosadením do vzťahu (4.14) boli získané nasledujúce hodnoty pre exponent n :

kryštál	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
n	5,9	8,0	8,7	9,1	9,5

V porovnaní so závislosťou potenciálnej energie medzi dvoma bodovými nábojmi, má exponent n veľkú hodnotu, čo súvisí s prudkým vzrastom odpudivých síl a polohovej energie pri približovaní sa iónov pod ich rovnovážnu vzdialenosť. Hodnoty n sa pre rôzne kryštály navzájom dosť odlišujú. Treba však uviesť, že zmena n z hodnoty 9 na 10 predstavuje zmenu energie (4.11) len o 1 %.

Hodnota exponentu n súvisí s počtom elektrónov v obale iónov. Čím väčší je ich počet, tým silnejšie odpudivé sily možno očakávať. Preto v LiF $n = 5,9$, a LiBr $n = 8,7$. Túto závislosť vysvetlil L. Pauling už v roku 1927.

V kryštáli NaCl je rovnovážna vzdialenosť $r_0 = 2,81 \times 10^{-10} \text{ m}$, Madelungova konštanta $A = 1,748$ a exponent $n \cong 9$. Po dosadení týchto hodnôt do vzťahu (4.11) by sme dostali energiu celého kryštálu, ktorá závisí od jeho veľkosti. Pre porovnávanie je dôležitá energia pripadajúca na jeden pár iónov, tj. hodnota W/N . Pre kryštál NaCl vychádza hodnota $W/N = -7,97 \text{ eV}$. Ak započítame aj energiu $1,53 \text{ eV}$ potrebnú na vytvorenie iónového páru Na^+ a Cl^- z pôvodne neutrálnych atómov (článok 4.1.3), tak pre väzbovú energiu pripadajúcu na iónový pár dostaneme

$$W_v = (-7,97 + 1,53) \text{ eV} = -6,44 \text{ eV}.$$

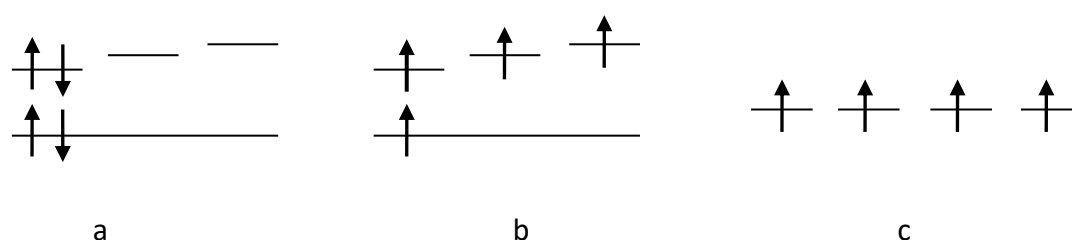
Experimentálne získaná hodnota $-6,56 \text{ eV}$ pomerne dobre súhlasí s vypočítanou.

Väzbová energia izolovanej molekuly NaCl je $-4,2 \text{ eV}$. Je teda menšia než väzbová energia v kryštáli. To vysvetľuje skutočnosť, prečo sú samostatné molekuly NaCl v prírode zriedkavé.

4.3 Kovalentné kryštály

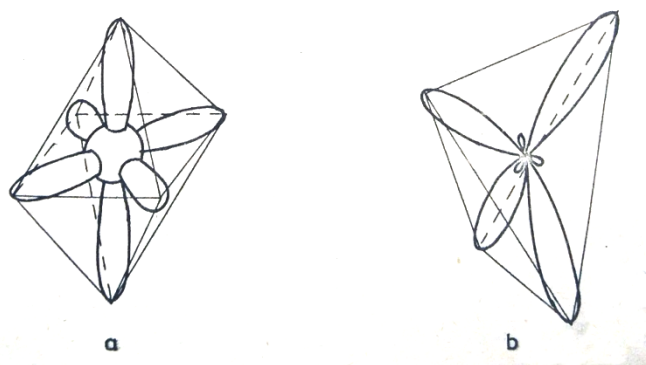
V prírode sa vyskytuje pomerne málo kryštálov, v ktorých sa medzi atómami uplatňuje len kovalentná väzba. Patria medzi ne napríklad diamant, germánium, kremík, sivý cín. Vznik kovalentnej väzby je podmienený vhodnou konfiguráciou elektrónov v ich najvyššej, tzv. valenčnej vrstve. Preto nie je prekvapujúce, že konfigurácie v uvedených prípadoch sú podobné. Atóm uhlíka má konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, kremík má zaplnené prvé dve vrstvy, v tretej má konfiguráciu $(3s)^2 (3p)^2$, germánium má zaplnené prvé tri vrstvy, a vo štvrtej konfiguráciu $(4s)^2 (4p)^2$, a konečne cín má v piatej vrstve usporiadanie elektrónov $(5s)^2 (5p)^2$.

So stavom p súvisia tri prakticky zhodné hladiny energie. Na každej z nich sa môžu nachádzať dva elektróny s opačne orientovanými spinovými momentmi. Všetky uvedené prvky majú na týchto hladinách len po dva elektróny, takže tam zostávajú ešte štyri voľné miesta (obr. 4.7a). Na obrázku 4.8a je znázornené rozloženie hustoty pravdepodobnosti výskytu elektrónu nachádzajúceho sa na p -orbitáli. Z obrázku vidno, že maximálne hodnoty môže dosahovať v smere súradnicových osí x , y alebo z . Dva elektróny s opačne orientovanými spinovými momentmi by sa mohli pohybovať napr. po orbitáli p_x , tj. mali by spoločné maximum hustoty pravdepodobnosti svojho výskytu v smere osi x . V takomto usporiadaní by však boli blízko pri sebe (obr. 4.7a) a ich elektrostatická interakcia by zvyšovala celkovú energiu atómu. Preto je z hľadiska energie výhodnejšie, ak sa elektróny nachádzajú na rôznych orbitáloch, napr. jeden na p_x , druhý na p_y , pričom spinové momenty majú orientované súhlasne. Toto je v súlade s tzv. Hundovým pravidlom, podľa ktorého sa na podhladinách s rovnakým vedľajším kvantovým číslom (tj. na podhladinách p , d , f , ...) vytvárajú také konfigurácie elektrónov, aby výsledný spinový moment podhladiny bol maximálny.



Obr. 4.7 Hladiny 2s a 2p atómu uhlíka pri hybridizácii

Dva elektróny na podhladine 2s atómu uhlíka majú priestorové rozdelenie hustoty pravdepodobnosti výskytu guľovo súmerné. Keď sa však atóm uhlíka chemicky viaže, tak z hľadiska energie je výhodnejšie, ak jeden elektrón z podhladiny 2s prejde na podhladinu 2p (obr. 4.7b) a keď sa nakoniec vytvorí zvláštna konfigurácia elektrónov, nazývaná *hybridná* (obr. 4.7c). V takejto konfigurácii sú všetky štyri elektróny rovnocenné jednak z hľadiska energie, jednak z hľadiska schopnosti sprostredkovať chemickú väzbu. Hustota pravdepodobnosti výskytu týchto elektrónov má pritom súmernosť tetraédra (obr. 4.8b) s uhlami medzi smermi maxim už nie 90°, ale 109,5°.



Obr. 4.8 Čisté a hybridné orbitály atómu uhlíka

Opísaná hybridná konfigurácia sa označuje symbolom sp^3 . Na vysvetlenie hybridnej konfigurácie využijeme vlnové funkcie elektrónov, ale v jednoduchšom prípade, označovanom sp , kde interagujú len dva elektróny. Ako príklad na takúto hybridizáciu uvidíme atóm berýlia, ktorý má konfiguráciu elektrónov $(1s)^2 (2s)^2$. Pri hybridizácii prechádza jeden elektrón z podhladiny $2s$ na podhladinu $2p$. Po hybridizácii už nie sú stavy týchto dvoch elektrónov opísané vlnovými funkciami Ψ_{2s} a Ψ_{2p} (v ďalšom stručnejšie S resp. P), ale novými tzv. hybridnými funkciami, ktoré označíme ako Ψ_1 a Ψ_2 .

Vlnové funkcie Ψ_{2p} sú však tri: Ψ_{2px} , Ψ_{2py} a Ψ_{2pz} – označené v indexe podľa súradnicovej osi, v smere ktorej dosahujú maximálnu hodnotu.

Namiesto vlnových funkcií elektrónov v atóme berýlia uvidíme podobné funkcie opisujúce stavy v atóme vodíka, ktoré však dobre poslúžia v ďalšom opise. Tri z možných stavov elektrónu v atóme vodíka opisujú tieto funkcie:

$$\begin{aligned}\Psi_{2s} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_o^{3/2}} (2 - r/a_o) \exp\{-r/2a_o\}, \\ \Psi_{2pz} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_o^{3/2}} \frac{r}{a_o} \exp\{-r/2a_o\} \cos \theta, \\ \Psi_{2px,y} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}a_o^{3/2}} \frac{r}{a_o} \exp\{-r/2a_o\} \sin \theta \exp\{\pm i\varphi\}.\end{aligned}$$

V nasledujúcom postupe ich využijeme.

Elektróny zo stavov „s“ vo všeobecnosti vytvárajú slabšie chemické väzby ako elektróny zo stavov „p“, čo súvisí s iným priestorovým rozdelením hustoty pravdepodobnosti ich výskytu. Hybridná dvojica „sp“ však vytvára dve rovnocenné väzby. Hybridné vlnové funkcie hľadáme v tvare lineárnej kombinácie východiskových vlnových funkcií S a napríklad P_z ($\equiv \Psi_{2pz}$):

$$\Psi_1 = a_1 S + b_1 P_z, \quad \Psi_2 = a_2 S + b_2 P_z, \quad (4.15)$$

kde a_1 , a_2 , b_1 , b_2 sú koeficienty, ktoré treba určiť. Vychádza sa pritom z podmienok, kladených na hybridné funkcie.

Žiada sa, aby boli

- normované, tj. $\int \Psi_1^2 dV = \int \Psi_2^2 dV = 1$,
- ortogonálne, tj. $\int \Psi_1 \Psi_2 dV = 0$,
- ekvivalentné; ekvivalentnosť hybridných vlnových funkcií znamená, že vhodným otočením súradnicovej sústavy je možné previesť jednu funkciu do druhej a naopak.

Z podmienky ekvivalentnosti funkcií Ψ_1 a Ψ_2 a z guľovej súmernosti funkcie S vyplýva, že koeficienty a_1 , a_2 sú rovnaké, tj.

$$a_1 = a_2 = a.$$

Z podmienky normovania pre funkciu Ψ_1 vyplýva

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^2 dV &= \int (aS + b_1 P_z)^2 dV = \int a^2 S^2 dV + \int b_1^2 P_z^2 dV + 2 \int ab_1 S P_z dV = \\ &= a^2 \int S^2 dV + b_1^2 \int P_z^2 dV + 2ab_1 \int S P_z dV = a^2 + b_1^2 = 1, \end{aligned}$$

lebo aj funkcie S a P_z sú normované a vzájomne ortogonálne, tj. platí

$$\int S^2 dV = 1, \quad \int P_z^2 dV = 1, \quad \int S P_z dV = 0.$$

Z podmienky normovania funkcie Ψ_2 získame podobným postupom vzťah $a^2 + b_2^2 = 1$. Spojením výsledkov z oboch podmienok normovania dostaneme

$$b_2^2 = b_1^2 \Rightarrow b_2 = \pm b_1.$$

Znamienko + neakceptujeme, lebo poskytuje totožné, a nie ekvivalentné funkcie. Z podmienky ortogonálnosti hybridných vlnových funkcií sa dá vypočítať veľkosť koeficientov a , b_1 :

$$\int \Psi_1 \Psi_2 dV = \int (aS + b_1 P_z)(aS - b_1 P_z) dV = a^2 - b_1^2 = 0.$$

V spojení so vzťahom $a^2 + b_1^2 = 1$ dostaneme:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

a pre hybridní vlnové funkcie

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} S + \frac{1}{\sqrt{2}} P_z = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a_o^{3/2}} \exp\{-r/2a_o\} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(2 - \frac{r}{a_o}\right) + \frac{r}{a_o} \cos \theta \right] \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_z = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a_o^{3/2}} \exp\{-r/2a_o\} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(2 - \frac{r}{a_o}\right) - \frac{r}{a_o} \cos \theta \right]. \end{aligned}$$

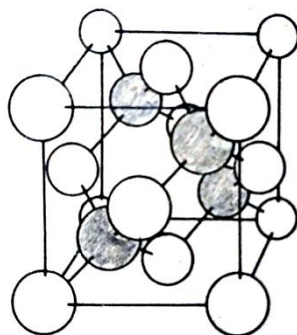
Do konečného vzťahu boli dosadené vlnové funkcie atómu vodíka, ale závislosť od uhla θ je rovnaká aj pri atóme berýlia, resp. všeobecne pri kombinácii vlnových funkcií Ψ_S a Ψ_{P_z} .

Ľahko sa môžeme presvedčiť, že získané dve hybridné vlnové funkcie určujú rovnaké rozdelenie elektrónovej hustoty – prvá v smere osi $+z$, druhá v smere $-z$. To znamená, že

uhol medzi väzbami realizovanými hybridným stavom „sp“ je 180° , a že príslušná molekula je lineárna. Ako príklad poslužia molekuly BeCl_2 alebo ZnCl_2 . Dá sa pritom ukázať, že pevnosť väzby vytvorenej hybridnými stavmi je väčšia než pri čistých stavoch „s“ alebo „p“. Hybridizácia vzniká len vtedy, keď je energeticky výhodná, keď zisk s ňou súvisiaci preváži stratu energie pri prechode elektrónu zo stavu „s“ do stavu „p“ s vyššou energiou. Hybridizácia sa preto neuplatňuje v izolovaných atómoch, ale len v atómoch, ktoré sú chemicky viazané.

V atóme uhlíka sa hybridné vlnové funkcie vytvárajú lineárnou kombináciou vlnových funkcií S, P_x, P_y, P_z , pričom maximá hybridných vlnových funkcií sa nachádzajú na spojnicách vrcholov tetraédra s jeho stredom, v ktorom je jadro atómu. Tým je podmienená smerovosť vytváraných väzieb zreteľná v kryštáli diamantu. To isté platí o štruktúre kremíka, germánia a sivého cínu – štruktúra diamantu je nakreslená na obr. 4.9. Okrem smerovosti sa kovalentná väzba vyznačuje aj nasýtenosťou – jeden elektrón sprostredkuje väzbu nanajvyš s jedným susedným atómom. Aj susedný atóm sa väzby zúčastňuje prostredníctvom jedného zo svojich elektrónov, pričom vzniká charakteristická dvojica väzbových elektrónov s opačne orientovanými spinovými momentmi. Preto je pre kovalentnú väzbu v kryštáloch typická koordinácia s malým počtom najbližších susedov. V diamantovej štruktúre – v súlade s tetraédrickou konfiguráciou väzieb – má každý atóm štyroch najbližších susedov. V kryštáloch s kovalentnou väzbou nie je mysliteľná koordinácia so šiestimi alebo viacerými najbližšími susedmi, ako je tomu napr. v iónových kryštáloch, kde sa väzba uskutočňuje prostredníctvom nenasýtených elektrostatických síl.

Väzbová energia v kovalentných kryštáloch dosahuje hodnoty 3 až 5 eV na jeden atóm, čo sa približne zhoduje s hodnotami v kryštáloch s iónovou väzbou. Preto sú kovalentné kryštály veľmi tvrdé, topia sa pri vysokej teplote a sú nerozpustné v bežných rozpúšťadlách.



Obr. 4.9

Štruktúra diamantu – svetlejšie krúžky predstavujú atómy, ktoré ležia v mriežkových bodoch plošne centrovanej kubickej mriežky, tmavšie krúžky atómy posunuté v smere telesovej uhlopriečky o $\frac{1}{4}$ jej dĺžky; svetlejší spolu s tmavším predstavujú štruktúrny motív; pri štruktúre typu sfaleritu tmavšie krúžky predstavujú atómy iného druhu

Väzba čisto kovalentná a čisto iónová predstavujú extrémne prípady, veľmi často sa v kryštáloch uplatňuje prechodný typ medzi nimi. Ako príklad uvedieme zlúčeniny typu

$A^{III}B^V$, medzi ktoré patria významné polovodivé materiály InSb a GaAs. Ich štruktúra sa podobá diamantovej, tj. majú kubickú plošne centrovanú mriežku, ale štruktúrny motív sa skladá z dvoch rôznych atómov. Napríklad atómy In sa nachádzajú v mriežkových bodoch, atómy Sb sú posunuté v smere telesovej uhlopriečky základnej bunky o $\frac{1}{4}$ jej dĺžky. Elektrónová konfigurácia v atóme In je $(5s)^2 (5p)^1$ a v atóme antimónu $(5s)^2 (5p)^3$. Ak jeden elektrón antimónu prejde k atómu india, vytvorí sa pri oboch atómoch konfigurácia, ktorá má tendenciu k tetraédrickej hybridizácii sp^3 a ku vzniku kovalentnej väzby. Súčasne z oboch atómov vznikajú ióny, čím sa vytvárajú podmienky pre väzbu iónového charakteru. Elektrón antimónu však neprechádza k atómu india úplne, takže vzniká chemická väzba prechodného typu, tzv. polárna väzba.

Prechodný typ chemickej väzby sa uplatňuje aj pri iných typoch štruktúr s vyšším koordinačným číslom, napr. pri type NaCl (kryštál AgCl a iné), ako aj v rade ďalších zlúčenín. Významným rozlišovacím znakom medzi kovalentnou a iónovou väzbou je hustota elektrónov na spojnici jadier viažucich sa atómov, o čom bola zmienka už v predošlom článku. Ďalším znakom je odlišná frekvenčná závislosť permitivity príslušných kryštálov. V iónových kryštáloch sa pri nízkych frekvenciách zúčastňujú kmitov ióny ako celky, pri vyšších už len elektróny, ktoré vzhľadom na svoju malú zotrvačnosť stačia sledovať aj rýchlejšie zmeny vonkajšieho elektromagnetického poľa. Napríklad v kryštáli KCl (typický iónový kryštál) pri rádiových frekvenciách má relatívna permitivita hodnotu 4,7, pri optických frekvenciách už len 2,1. Permitivita kovalentných kryštálov je v celej frekvenčnej oblasti prakticky konštantná.

4.4 Kryštály s van der Waalsovou väzbou

Príčinou vzniku kryštálu môže byť aj pomerne slabé silové – tzv. van der Waalsovo pôsobenie medzi molekulami, založené na interakcii elektrických dipólových momentov molekúl. Ak látka pozostáva z molekúl, v ktorých sú všetky chemické väzby nasýtené, uplatňujú sa medzi molekulami len interakcie reprezentované rôznymi typmi van der Waalsových síl. Aj inertné plyny kryštalizujú len vďaka existencii van der Waalsových síl, lebo elektrónové konfigurácie atómov im neumožňujú viazať sa kovalentne, alebo prostredníctvom iónovej väzby.

Vlastnosti van der Waalsových síl sa dajú dobre vysvetliť pomocou jednoduchého elektrostatického modelu. Súdržnosť kryštálov možno pritom vysvetliť podobne ako pri iónových kryštáloch, s tým rozdielom, že coulombovská interakcia medzi iónmi sa nahradí interakciou dipól–dipólovou.

V súvislosti so vzájomným pôsobením elektrických dipólov molekúl treba rozlišovať, či molekula má vlastný (trvalý) dipólový moment, alebo či vznikol indukciou – pôsobením elektrického poľa okolitých molekúl.

Elektrický potenciál V vo vzdialenosti r od elektrického dipólu s momentom $\vec{p}$ sa počíta podľa vzťahu

$$V = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (4.16)$$

Zo vzťahu vyplýva, že znamienko potenciálu v ľubovoľnej vzdialenosti r od dipólu závisí od uhla medzi vektormi $\vec{p}$ a $\vec{r}$ (kladné je pri uhloch menších než 90°), pričom absolútna hodnota potenciálu sa vždy znižuje s druhou mocninou vzdialenosti r .

Polohová energia U dipólu $\vec{p}' = q'\vec{a}'$ v poli dipólu $\vec{p}$ sa počíta pomocou vzťahu ($q' \equiv q'_+$)

$$U = q'_+ V(\vec{r}_+) + q'_- V(\vec{r}_-) = q'(V_+ - V_-) \cong q'dV \cong q'\vec{a}' \cdot \text{grad } V$$

takže

$$U = -q'\vec{a}' \cdot \vec{E} = -\vec{p}' \cdot \vec{E}, \quad (4.17)$$

kde

$$\vec{E} = -\text{grad } V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} - \frac{\vec{p}}{r^3} \right]. \quad (4.18)$$

(Aj vo vzťahoch (4.17) a (4.18) vzájomná orientácia vektorov ovplyvňuje znamienka.)

Silu pôsobiacu medzi dvoma elektrickými dipólmi vyjadríme vzťahom

$$\vec{F} = -\text{grad } U. \quad (4.19)$$

Absolútna hodnota elektrického potenciálu V (4.16) okolo dipólu klesá s druhou mocninou vzdialenosti, veľkosť intenzity elektrostatického poľa s treťou mocninou. Ak obidve molekuly majú vlastné dipólové momenty, absolútna hodnota ich vzájomnej polohovej energie U sa znižuje s treťou mocninou vzdialenosti a teda veľkosť sily $\vec{F}$ (4.19) medzi nimi so štvrtou mocninou. So spomenutými znamienkami súvisí aj smer sily zo vzťahu (4.19)¹⁶.

Polárna molekula, tj. molekula s vlastným dipólovým momentom, dokáže priťahovať aj molekuly bez trvalého dipólového momentu, ak sú polarizovateľné¹⁷. Van der Waalove sily takéhoto pôvodu nazývame indukčné. Pri polarizácii molekuly sa jej pôvodne splývajúce ťažiská kladného a záporného náboja separujú, takže molekula získa indukovaný dipólový moment $\vec{p}_i$, pre ktorý platí

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E},$$

kde $\vec{E}$ je vektor intenzity elektrického poľa v mieste nepochopiteľnej molekuly a α koeficient polarizovateľnosti molekuly. V takomto prípade pre polohovú energiu indukovaného dipólu $\vec{p}_i$ v poli dipólu $\vec{p}$ s vlastným momentom platí vzťah

$$U = -\vec{p}_i \cdot \vec{E} = -\alpha E^2 = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \varphi), \quad (4.20)$$

¹⁶ Ak sa dva dipóly môžu v priestore voľne otáčať, tak vplyvom vzájomného elektrostatického pôsobenia majú tendenciu otočiť sa tak, aby sa navzájom priťahovali.

¹⁷ Tj. ich dipólový moment vznikne vplyvom vonkajšieho elektrického poľa.

kde φ je uhol medzi vektormi $\vec{p}$ a $\vec{r}$. Podľa tohto výsledku polohová energia U klesá so šiestou mocninou vzdialenosti a príťažlivá sila medzi dipólmi so siedmou mocninou. Príťažlivý charakter sily vyplýva aj zo záporného znamienka vo vzťahu (4.20). Pokles príťažlivej sily so vzdialenosťou je taký prudký, že pri zdvojnásobení vzdialenosti medzi molekulami sila poklesne na 0,8 % pôvodnej hodnoty.

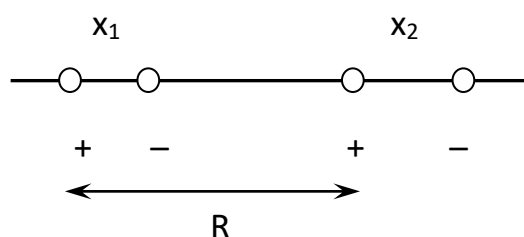
Medzi nepolárnymi molekulami vznikajú tzv. disperzné van der Waalsove sily. Aj nepolárna molekula, v dôsledku kmitania, má v každom okamihu nenulový dipólový moment, ktorého veľkosť aj smer sa rýchlo menia, takže jeho časová stredná hodnota, ktorá je meraniu dostupná, sa rovná nule. Avšak stredná hodnota druhej mocniny momentu p^2 nie je nulová, takže nulová nie je ani energia (4.20), ani príťažlivé sily s ňou súvisiace. Z tohto dôvodu sa van der Waalsove sily uplatňujú aj medzi atómami inertných plynov a molekulami akéhokoľvek druhu. Tieto sily spôsobujú kondenzáciu plynov na kvapaliny, kvapaliny na tuhé látky, sú príčinou povrchového napätia v kvapalinách, viskozity, aj trenia.

Van der Waalsova väzba je veľmi slabá, dosahuje len desatiny, či stotiny elektrónvolta na atóm. To vysvetľuje veľmi nízke body topenia takýchto kryštálov, ako napríklad: Ne: – 24 K, Ar: – 24 K, Kr: – 117 K, Xe: – 161 K.

Pokles vzájomnej polohovej energie dvoch dipólov so šiestou mocninou ich vzdialenosti si môžeme overiť nasledujúcim výpočtom, pri ktorom využijeme výsledky kvantovej mechaniky.

Nech sa na jednej priamke nachádzajú dva elektrické dipóly s nepohyblivými kladnými nábojmi, pričom záporné náboje môžu oscilovať okolo kladných len pozdĺž ich spojnice (jednorozmerný model – obr. 4.10). Dipólový moment vyjadríme podobne ako predtým v tvare

$$p = ex = \alpha E,$$



Obr. 4.10

kde e je veľkosť nábojov dipólu a x ich vzdialenosť. Keď dipól považujeme za harmonický oscilátor, tak platí vzťah

$$\left| m \frac{d^2 x}{dt^2} \right| = |F| = |eE| = |kx| \quad \Rightarrow \quad k = \left[\frac{eE}{x} \right] = \frac{e(ex/\alpha)}{x} = \frac{e^2}{\alpha}.$$

Uhlová frekvencia takéhoto oscilátora je

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{e^2}{\alpha m}}.$$

Ak sú oscilátory na sebe nezávislé, tj. nepôsobia na seba, majú energie

$$E_1 = \frac{q_1^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_1^2 = \frac{q_1^2}{2m} + \frac{e^2}{2\alpha} x_1^2,$$

$$E_2 = \frac{q_2^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_2^2 = \frac{q_2^2}{2m} + \frac{e^2}{2\alpha} x_2^2,$$

kde q je hybnosť kmitajúcej časti molekuly nesúcej záporný náboj.

Pri vzdialenosti R medzi kladnými nábojmi dipólov ich vzájomnú polohovú energiu vyjadruje klasický vzťah

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R - x_2 - x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} - \frac{e^2}{R - x_1} \right],$$

z čoho po rozvinutí do Taylorovho radu a zanedbaní členov vyšších rádov zostane

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}.$$

Úhrnná energia interagujúcich dipólov predstavuje súčet

$$E = E_1 + E_2 + W = \frac{1}{2m} (q_1^2 + q_2^2) + \frac{e^2}{2\alpha} (x_1^2 + x_2^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}.$$

Ďalším cieľom je taká úprava tohto vzťahu, aby mal vzhľad súčtu energií dvoch nezávislých (neinteragujúcich) oscilátorov. To sa dá dosiahnuť zavedením nových premenných

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) & x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \\ q_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) & q_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \end{aligned}$$

čím výraz pre úhrnnú energiu nadobudne tvar:

$$E = \frac{1}{2m} (q_s^2 + q_a^2) + \frac{e^2}{2\alpha} (x_s^2 + x_a^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_s^2 - x_a^2),$$

a po ďalšej úprave

$$E = \left[\frac{1}{2m} q_s^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} q_a^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2 \right].$$

Energiu sa tak podarilo rozdeliť na dve samostatné časti, formálne opisujúce kmitanie dvoch nezávislých harmonických oscilátorov (ale virtuálnych), kmitajúcich s uhlovými frekvenciami

$$\omega_a = \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha} \left(1 + \frac{2\alpha}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)}, \quad \omega_s = \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)}.$$

Až potiaľto bol výpočet klasický. Kvantová mechanika poskytuje pre tzv. *nulovú energiu* oscilátorov výraz $\frac{1}{2} \hbar \omega$. Úhrnná *nulová energia* dvoch nezávislých oscilátorov po dosadení vypočítaných uhlových frekvencií má tak hodnotu

$$E_o = \frac{1}{2} \hbar \omega_a + \frac{1}{2} \hbar \omega_s = \frac{1}{2} \hbar \omega \left[\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{4\pi\epsilon_0 R^3}} + \sqrt{1 - \frac{2\alpha}{4\pi\epsilon_0 R^3}} \right],$$

kde $\hbar\omega$ nahrádza výraz $\sqrt{e^2/m\alpha}$. Odmocniny rozvineme pomocou Newtonovho binomického vzorca $(1 \pm x)^{1/2}$, do úvahy zoberieme len začiatkové členy, a tak dostaneme výsledok

$$= \hbar\omega \left(1 - \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \frac{1}{R^6} + \dots \right).$$

Pred výrazom s členom $1/R^6$ je znamienko mínus, čo znamená, že s rastúcou vzdialenosťou medzi dipólmi sa energia sústavy zväčšuje, takže dipóly sa navzájom priťahujú.

4.5 Kovové kryštály

Typické kovy, napr. Li, Na, Cu, Fe, majú rad charakteristických vlastností elektrických, optických i mechanických. Všetky majú relatívne veľkú elektrickú a tepelnú vodivosť, silne absorbujú svetlo, a sú plastické (kujné). Tieto vlastnosti svedčia o tom, že v kovoch jestvuje veľký počet tzv. voľných elektrónov (rádovo zhodný s počtom atómov), citlivých na slabé vonkajšie elektrické či iné podnety.

Súčasnú predstavu o kovoch sa nelíšia principiálne od pôvodných názorov Drudeho a Frenkela zo začiatku storočia¹⁸, podľa ktorých kov pozostáva z pravidelne usporiadaných kladných „atómových zvyškov“ (iónov) a elektrónového plynu, pohybujúceho sa medzi iónmi. Výsledkom interakcie elektrónového plynu a kladných iónov kovu je priťažlivá sila, udržiavajúca kryštál kovu pohromade.

Jeden z pohľadov vysvetľujúcich tendenciu atómov kovu vytvárať kryštál spočíva na predpoklade, že kovová väzba je v podstate nenasýtená kovalentná väzba. Napríklad kryštalické lítium má kubickú mriežku s priestorovo centrovanou základnou bunkou, pričom na každý mriežkový bod pripadá jeden atóm lítia. Každý atóm lítia má preto osem najbližších susedov. Lítium má zaplnenú elektrónovú K-vrstvu (v stave 1s dva elektróny) a vo vrstve L v stave 2s má jeden elektrón. Tento elektrón – ak považujeme väzbu za „kovalentnú“ – by mal sprostredkovať väzbu s ôsmimi susednými atómami. Na väzbu medzi dvoma atómami by tak pripadala len 1/4 elektrónu, nie dva ako v normálnej kovalentnej väzbe. V tomto zmysle by sa dalo hovoriť o nenasýtenosti väzby v kovoch. Dôležitým predpokladom pritom je, že elektrón nezotrváva medzi jedinou dvojicou atómov, ale že sa v kryštáli neustále pohybuje.

Jedným z dôsledkov nenasýtenosti kovovej väzby je jej menšia pevnosť v porovnaní s iónovou alebo kovalentnou väzbou. Okolnosť, že väzba medzi atómami sa neuskutočňuje presne lokalizovanými párami elektrónov (tj. prísne smerovou väzbou), ani pravidelným striedaním kladných a záporných iónov, podmieňuje dobrú plastickosť (kujnosť) kovov. S tým súvisí aj relatívna nezávislosť vlastností kovových zliatin od percentuálneho zloženia, pokiaľ veľkosti rôznych druhov atómov tvoriacich zliatinu, sú približne rovnaké.

¹⁸ Ide o začiatok 20. storočia

Najvýznamnejšou vlastnosťou kovovej väzby je schopnosť elektrónov voľne prechádzať od atómu k atómu, pričom ich pohyb možno prirovnať k pohybu molekúl plynu. Z hľadiska modelu nenasýtenej väzby to znamená, že elektrón sprostredkuje väzbu postupne medzi rôznymi dvojicami atómov kovu.

Pre každý stabilný útvar vytvorený väzbou medzi atómami (molekulu alebo kryštál) platí, že celková energia vytvorenej sústavy je menšia než súčet energií izolovaných častíc tvoriacich príslušný útvar. V kove vzniká také priestorové rozloženie potenciálu, ktoré dovoľuje valenčným elektrónom menšie energie než v izolovaných atómoch. Tento zisk energie súvisí so zmenšením priemernej vzdialenosti valenčných elektrónov od jadier atómov v porovnaní so vzdialenosťou v izolovaných atómoch.

Na druhej strane z Pauliho vylučovacieho princípu vyplýva, že v jednej sústave môžu jeden kvantový stav obsadzovať nanajvýš dva elektróny. To znamená, že v kove by sa elektróny mali posúvať do vyšších hladín energie v porovnaní s energiami v izolovaných atómoch. To by znamenalo podstatne väčší prírastok energie, než zisk energie predtým. V tuhých látkach – a teda aj v kovoch – sa však pôvodné hladiny energie izolovaných atómov štiepia na množstvo veľmi tesne ležiacich hladín (vzniká tzv. pásmo energií), ktorých počet sa rovná počtu atómov vytvárajúcich daný kov. Všetky valenčné elektróny kovu sa potom umiestnia v tzv. valenčnom pásme. Niektoré sa umiestnia na jeho spodnom okraji, ostatné s postupne narastajúcou energiou naplnia (pri teplote 0K) pásmo až po tzv. Fermiho hladinu. Napríklad v kryštáli Li Fermiho hladine zodpovedá energia 4,72 eV, v kryštáli sodíka 3,12 eV a v zlate 5,54 eV. Stredná hodnota kinetickej energie valenčných elektrónov v kryštáli lítia je pritom 2,8 eV. O túto hodnotu sa väzbová energia kovového lítia znižuje. Čím väčší je počet valenčných elektrónov pripadajúci na jeden atóm, tým väčší je uvedený prírastok kinetickej energie a tým slabšia je kovová väzba. Preto sa kovy v Mendeleejevovej periodickej tabuľke prvkov vyskytujú najmä v jej prvých troch stĺpcoch.

Kovová väzba je vo všeobecnosti slabšia než kovalentná či iónová, dosahuje v prepočítaní na jeden atóm napríklad v zinku 1,4 eV, v lítiu 1,6 eV, olove 2,0 eV. Pomerne veľké hodnoty dosahuje v železe – 4,2 eV, kobalte 4,6 eV, nikli 4,4 eV (na atóm), ako aj pri ďalších kovoch z prechodných grúp periodickej tabuľky prvkov, čo súvisí s uplatnením výmennej interakcie medzi nezaplnenými vnútornými vrstvami elektrónov v týchto atómoch.

Na kovovú väzbu sa možno dívať aj ako by mala charakter iónovej väzby. Voľné elektróny sa v kove pohybujú medzi kladne nabitými iónmi, takže v istom priblížení si kov môžeme predstaviť ako iónový kryštál so striedajúcimi sa kladnými iónmi a elektrónmi vystupujúcimi v úlohe záporných iónov. Vychádzajúc z takéhoto zjednodušeného modelu môžeme energiu kovového kryštálu počítať na základe vzťahu, ktorý sa podobá vzťahu (4.9) pre energiu iónových kryštálov:

$$W' = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + W_2 ,$$

kde A má význam Madelungovej konštanty, r je minimálna vzdialenosť medzi kladnými a zápornými „iónmi“ kovu. Energia W_2 je kladná, znižuje väzbovú energiu, súvisí s odpudivými silami. Jej hodnota a závislosť od vzdialenosti r sa dá získať experimentálne,

alebo aj vhodnými teoretickými postupmi. Pri jednom z nich (tzv. Fermiho – Thomsonova metóda) sa energia W_2 stotožňuje so strednou energiou valenčných elektrónov. Tieto obsadzujú hladiny energie valenčného pásma až po Fermiho hladinu (pri 0 K !!). Energia W_2 , a teda aj odpudivé sily preto úzko súvisia s Pauliho princípom. Výpočet strednej energie valenčných (tj. voľných) elektrónov v kove pri 0 K poskytuje hodnotu ($\rightarrow$ napr. [6] alebo [7]):

$$E = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{8\pi} n \right)^{2/3},$$

kde n je koncentrácia¹⁹ valenčných elektrónov.

Ak uvažíme aj vzťah (4.13) tj.

$$n = \frac{1}{c} \frac{1}{r^3},$$

tak pre energiu W_2 vychádza závislosť $W_2 = B/r^2$ a pre energiu jedného „iónu“

$$W' = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^2}.$$

To znamená, že závislosť $W'(r)$ má podobný charakter ako pri iónovej väzbe. Je zaujímavé, že aj takýto zjednodušený model poskytuje pre energiu kryštálu, ako aj pre rovnovážnu vzdialenosť medzi „iónmi“ kovu hodnoty, ktoré sa v mnohých prípadoch dobre zhodujú s pozorovanými hodnotami.

Výpočet väzbovej energie kryštálu kovu vychádzajúci dôsledne z riešenia Schrödingerovej rovnice obsahuje aj ďalšie členy, ako výmennú interakciu medzi kladnými „iónmi“, van der Waalovu interakciu i ďalšie. V niektorých prípadoch môže na tieto členy pripadať značné percento celkovej väzbovej energie (napr. pri Fe a Cu), takže nie je možné ich vždy zanedbať.

4.6 Kryštály s vodíkovými väzbami

Neutrálny vodíkový atóm má jediný elektrón, môže sa teda kovalentne viazať nanajvýš s jedným ďalším atómom. V niektorých štruktúrach sa napriek tomu viaže s dvomi atómami, pričom však interakcia s druhým atómom nemá charakter kovalentnej väzby. Atóm vodíka viazaný na silne elektronegatívne prvky (fluór, kyslík, dusík) je schopný interagovať ešte s jedným elektrónovým párom takýchto atómov.

Ak sa atóm vodíka viaže polárnou kovalentnou väzbou s elektronegatívnym atómom, dvojica elektrónov, ktorá túto väzbu sprostredkuje, je posunutá viac k elektronegatívnemu atómu, čím sa protón atómu vodíka čiastočne „odhalí“. Takýto protón môže elektrostaticky viazať voľný elektrónový pár druhého elektronegatívneho atómu. Takto môže vzniknúť

¹⁹ tj. počet elektrónov pripadajúci na jednotku objemu

medzimolekulová (napr. v nylone) alebo vnútromolekulová *vodíková väzba*, nazývaná aj ako *vodíkový mostík*.

Vodíkový mostík sa uplatňuje napríklad pri vzájomnom pôsobení molekúl vody a spolu s ich dipól-dipólovou interakciou podmieňuje špeciálne vlastnosti vody a ľadu. Uplatňuje sa aj v molekulách bielkovín, pri polymerizácii fluorovodíka aj inde. Rozhodujúci význam má pri niektorých piezoelektrikách a feroelektrikách, kde sa vznik spontánnej polarizácie dáva do súvislosti s vodíkovým mostíkom v molekulách týchto látok. Energia takejto väzby dosahuje okolo 0,2 eV na jednu väzbu.

5. Niektoré významnejšie typy štruktúr

Spomedzi množstva známych štruktúr niektoré majú osobitný význam. Buď sa v prírode vyskytujú veľmi často, alebo predstavujú zaujímavý typ pre fyziku tuhých látok, či už z hľadiska teoretického, alebo praktického. Takto je zameraná aj nasledujúca kapitola, preto ju nemožno považovať za vyčerpávajúci prehľad typov štruktúr kryštálov. Možno ho nájsť napr. v tabuľkách autorov Landolt – Börnstein [13] alebo v stručnejšom podaní v učebnici J. Nováka [10]. Štruktúry konkrétnych kryštálov sú uvedené vo viacväzkovom diele R. Wyckoffa [12].

Medzi látkami vyskytujúcimi sa v prírode, ale aj medzi umelo syntetizovanými je málo takých, v ktorých by sa vyskytoval jediný typ chemickej väzby. V zlúčeninách sa vyskytujú vedľa seba rôzne typy väzby, pričom ani jednotlivé väzby nemožno jednoznačne charakterizovať, ale obyčajne predstavujú prechodný typ medzi rôznymi typmi väzieb.

Vznik konkrétneho typu štruktúry je podmienený celým radom faktorov. Závisí napríklad od počtu, veľkosti aj polarizovateľnosti atómov vytvárajúcich kryštál, ale aj od fyzikálnych podmienok pri ktorých kryštál vzniká. Pre vznik určitého typu štruktúry je z termodynamického hľadiska rozhodujúce, že práve tomuto typu pri daných podmienkach (teplota, tlak) zodpovedá minimum voľnej energie. Pomerne jednoducho možno nahliadnuť do súvislosti týchto faktorov so štruktúrou pri kryštáloch pozostávajúcich z jediného druhu atómov. Typ štruktúry závisí vtedy najmä od súmernosti priestorového rozloženia valenčnej vrstvy elektrónov, a od vlastností vznikajúcich väzieb. Z tohto hľadiska možno rozlišovať dva dôležité prípady – štruktúry vytvárané atómami s nasýtenými a orientovanými väzbami (kovalentná väzba) a štruktúry vytvárané atómami s neorientovanými a nenasýtenými väzbami (kovová väzba).

5.1 Atómy s orientovanými a nasýtenými väzbami

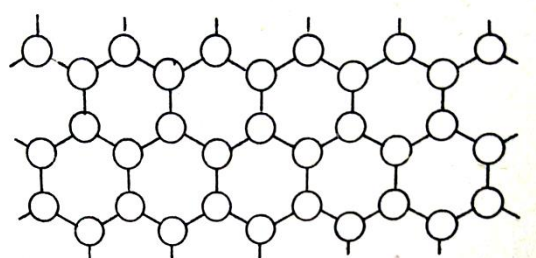
Takéto atómy si možno zjednodušene predstaviť ako guľôčky s niekoľkými trčiacimi predĺženými polomermi, reprezentujúcimi smery väzieb. Väzba môže byť jedna, môžu byť dve (s uhlom medzi väzbami 180° alebo 90°), tri rovinné (s uhlami po 120°), tri pyramidálne (s uhlami po 90°) alebo štyri tzv. tetraédrické, rovnomerne rozdelené v priestore, zvierajúce medzi sebou po $109,5^\circ$. Uvedené hodnoty uhlov sú ideálne, v reálnych štruktúrach sa pozorujú odchýlky od nich.

Atómy s jedným valenčným elektrónom môžu vytvárať dvojice (dvojatómové molekuly), ktoré sa pri vzniku kryštálu viažu medzi sebou van der Waalsovými silami. Kryštál má vtedy tzv. molekulovú štruktúru. Slabá van der Waalsova väzba súvisí s nízkym bodom topenia

takýchto kryštálov, medzi ktoré patria napríklad kryštály Cl_2 , Br_2 aj H_2 , ktorý sa topí už pri teplote -259°C .

Atómy s dvoma elektrónmi schopnými viazať sa kovalentne môžu pri vzájomnej väzbe vytvárať nekonečné reťazce, (napríklad Se a Te), alebo uzavreté kruhy (Se, S).

Grafit je typickým reprezentantom kryštálu s trigonálnou hybridizáciou sp^2 , v ktorom sa realizujú tri rovinné kovalentné väzby každého atómu uhlíka s tromi najbližšími susedmi. Vzniká rovinná sieť atómov (vrstva) skladajúca sa z pravidelne usporiadaných šesťuholníkov (obr. 5.1). Vzdialenosť medzi atómami uhlíka v sieti je $0,142\text{ nm}$. V kryštáli grafitu sa takéto vrstvy viažu medzi sebou van der Waalsovými silami, čo zapríčiňuje, že grafit sa ľahko otiera. Vzdialenosť medzi vrstvami je pritom $0,34\text{ nm}$. Uhlík má však aj štvrtý valenčný elektrón, ktorý je v grafitе pomerne voľný, a netvorí hybridný stav s ostatnými tromi ako je tomu v diamante. Hustota pravdepodobnosti jeho výskytu je najväčšia tesne nad (resp. pod) vrstvou, môže sa pozdĺž nej ľahko pohybovať, čo vysvetľuje väčšiu elektrickú a tepelnú vodivosť grafitu v smere pozdĺž vrstiev, než kolmo na vrstvy.



Obr. 5.1
Štruktúra grafitovej vrstvy

V prípade troch pyramídálne orientovaných väzieb vznikajú podobné vrstvy ako v grafitе, ale atómy jednej vrstvy ležia v dvoch blízkych rovinách. Takto kryštalizujú napríklad As, Sb, Bi.

Štyri kovalentné väzby pravidelne v priestore rozdelené sú typické pre diamantovú modifikáciu uhlíka. Všetky štyri valenčné elektróny uhlíka sú väzbou lokalizované medzi susediace atómy, žiaden z nich nie je voľný, takže diamant je výborný izolant. V kryštáloch vytvorených z ďalších prvkov patriacich do štvrtého stĺpca Mendelejevovej tabuľky, hoci majú štruktúru ako diamant, nie sú už elektróny viazané tak pevne ako v diamante, takže kryštalický kremík a germánium pri izbových teplotách už nemožno považovať za izolanty. Charakter chemickej väzby v týchto kryštáloch už nie je dokonale kovalentný, ale začínajú sa prejavovať znaky kovovej väzby. Súvisí to s tým, že s rastúcim atómovým číslom sa valenčné elektróny nachádzajú vždy ďalej a ďalej od jadra. Vplyv jadra (príťažlivá sila pôsobiaca na elektróny) je potom menší (a čiastočne ju tienia elektróny spodných vrstiev obalu), takže vnútorná energia kryštálu pri izbových teplotách postačuje na to, aby sa nezanedbateľné percento elektrónov uvoľnilo z kovalentných väzieb. Uvoľnené elektróny ovplyvňujú elektrickú a tepelnú vodivosť kryštálu a menia aj charakter chemickej väzby.

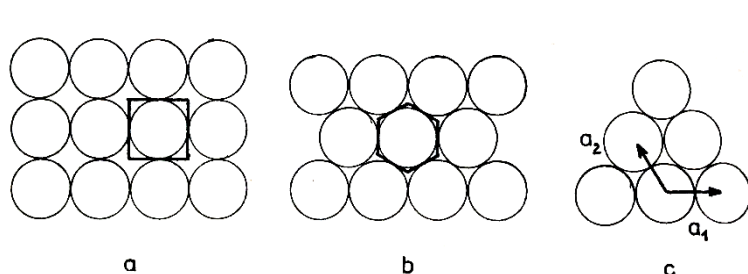
Olovo, ktoré je tiež zo štvrtého stĺpca Mendelejevovej tabuľky, by svojou elektrónovou konfiguráciou $(6s)^2 (6p)^2$ malo predpoklady na vytvorenie hybridného stavu sp^3 a diamantovej štruktúry, ale jeho valenčné elektróny sú už tak slabo viazané, že olovo je známe len ako kov s jednoduchou kubickou plošne centrovanou štruktúrou.

Štruktúry vytvárané časticami s nasýtenými väzbami sa vyznačujú nízkymi koordináčnymi číslami. V kryštáloch pozostávajúcich z dvojatómových molekúl je koordináčné číslo $k = 1$. V kryštáloch vytvorených z reťazcov alebo uzavretých prstencov $k = 2$, v štruktúrach ako grafit alebo arzén $k = 3$ a v štruktúrach diamantového typu $k = 4$.

5.2 Atómy s neorientovanými a nenasýtenými väzbami

Takéto atómy si predstavujeme ako guľôčky rovnako veľké, nestlačiteľné a pôsobiace na seba príťažlivými silami. Z nenasýteného charakteru ich väzbových síl vyplýva, že každý atóm sa snaží interagovať s čo najväčším počtom ostatných atómov; to vedie k vzniku štruktúr s vysokými koordináčnymi číslami. Priestorové usporiadanie atómov je pritom úsporné, s minimálnym „voľným“ objemom medzi atómami. Ide potom o štruktúry s tesným, alebo najtesnejším usporiadaním atómov. Sú to štruktúry typické pre kovy.

Priestorovú úspornosť takýchto štruktúr možno jednoducho znázorniť na príklade rovinnej vrstvy guľ. Gule možno ukladať tesne vedľa seba tak, že vytvoria štruktúru s tetragonálnou, alebo hexagonálnou symetriou (obr. 5.2).



Obr. 5.2 Tesné a najtesnejšie usporiadanie guľ v rovinnej vrstve

Z obrázku vidno, že pri tetragonálnom usporiadaní (a) koordináčné číslo $k = 4$, pri hexagonálnom (b) $k = 6$. Plošnú úspornosť usporiadania hodnotíme podielom plochy jedného kruhu a časti celkovej plochy pripadajúcej na jeden kruh, tzv. (plošným) faktorom kompaktности q . Pri usporiadaniach podľa obr. 5.2a, resp. 5.2b vychádzajú tieto hodnoty:

$$q_a = \frac{\pi R^2}{4R^2} = 0,785, \quad q_b = \frac{\pi R^2}{2\sqrt{3}R^2} = 0,907.$$

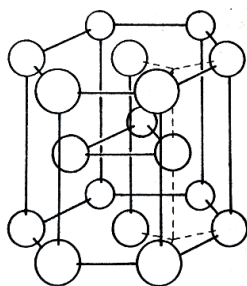
Pri vzniku priestorových štruktúr sú možné viaceré typy najtesnejšieho usporiadania, charakterizované rovnakým, najvyšším možným (priestorovým) faktorom kompaktности s hodnotou $q = 0,74$ a koordináčnym číslom $k = 12$. Všetky sa vytvárajú postupným

nakladaním vrstiev s hexagonálnou súmernosťou. Ich vznik sa dá objasniť využitím obr. 5.2c. Stredy gúľ základnej horizontálnej vrstvy (vrstva A) majú v súradnicovej sústave určenej vektormi $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ celočíselné súradnice. Gule druhej vrstvy pri najtesnejšom usporiadaní „sadrnú“ do jamôk prvej vrstvy, pričom druhá vrstva môže zaujať jednu z dvoch možných polôh – buď sa všetky gule umiestnia do jamôk, ktoré sa na obrázku javia ako „trojuholníky“ s vrcholmi nahor, alebo v druhom prípade do jamôk s vrcholom nadol. V prvom prípade sú stredy gúľ horizontálne posunuté o $(1/3)\vec{a}_1 + (2/3)\vec{a}_2$ vzhľadom na gule prvej vrstvy, v druhom prípade o $(2/3)\vec{a}_1 + (1/3)\vec{a}_2$. Analogické možnosti sú aj pri ukladaní tretej vrstvy. Ak je horizontálne posunutie druhej vrstvy vzhľadom na prvú $(1/3)\vec{a}_1 + (2/3)\vec{a}_2$ a tretej vrstvy vzhľadom na druhú o $(2/3)\vec{a}_1 + (1/3)\vec{a}_2$, tak tretia vrstva vzhľadom na prvú je posunutá o $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. Vtedy stredy gúľ tretej vrstvy sa nachádzajú nad stredmi gúľ prvej vrstvy. Tak vzniká usporiadanie vrstiev, ktoré sa opisuje symbolom ABABAB... a ktoré patrí do hexagonálnej kryštalografickej sústavy. Takto kryštalizujú napríklad prvky horčík, zinok aj osmium (obr. 5.3).

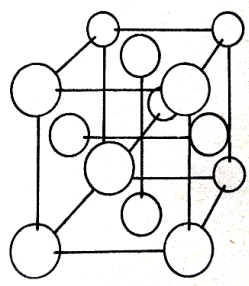
Ak sa hexagonálne vrstvy ukladané na seba pravidelne posúvajú o $(1/3)\vec{a}_1 + (2/3)\vec{a}_2$, tak vzniknú vrstvy s takýmito posunutiami:

A	0
B	$(1/3)\vec{a}_1 + (2/3)\vec{a}_2$
C	$(2/3)\vec{a}_1 + (4/3)\vec{a}_2$
D	$\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$

V tomto prípade nie tretia, ale až štvrtá vrstva – vrstva D je v zhodnej polohe s vrstvou A, čo sa zapisuje symbolom ABCABC... Zaujímavé pritom je, že takáto štruktúra patrí do kubickej kryštalografickej sústavy, hoci vznikla ukladaním vrstiev s hexagonálnou symetriou. Príslušná základná bunka je kubická plošne centrovaná. Takto kryštalizuje mnoho kovov, napr. meď, striebro, zlato, platina, aj olovo (obr. 5.4).



Obr. 5.3 Štruktúra horčíka

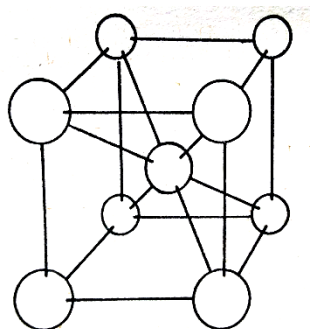


Obr. 5.4 Štruktúra medi

V obidvoch prípadoch je koordinačné číslo rovnaké a má hodnotu $k = 12$, lebo každý atóm má 6 najbližších susedov vo svojej vrstve a dotýka sa troch najbližších susedov z hornej aj z dolnej vrstvy. Hexagonálne usporiadanie sa označuje symbolom Hcp (hexagonal closed packing), kubické symbolom Fcc (Face centred cubic)-

Je mysliteľný rad ďalších variantov postupného ukladania vrstiev pri najtesnejšom usporiadaní, dokonca variantov s nepravidelnosťami, z ktorých však už žiadny nemá kubickú súmernosť.

Okrem uvedených štruktúrnych typov pri jednoatómových kryštáloch s nenasýtenými väzbami sa často vyskytuje kubická štruktúra s priestorovo centrovanou základnou bunkou (označovaná ako Bcc – body centered cubic), s koordinačným číslom 8 a faktorom kompaktnosti $q = 0,681$. Takúto štruktúru majú prvky volfrám, železo²⁰, bário, osmium, lítium, molybdén, i sodík (obr. 5.5). Vznik takejto štruktúry súvisí podľa niektorých údajov s tým, že pole v okolí atómov kryštálu nie je dokonale guľovo symetrické.



Obr. 5.5 Štruktúra volfrámu

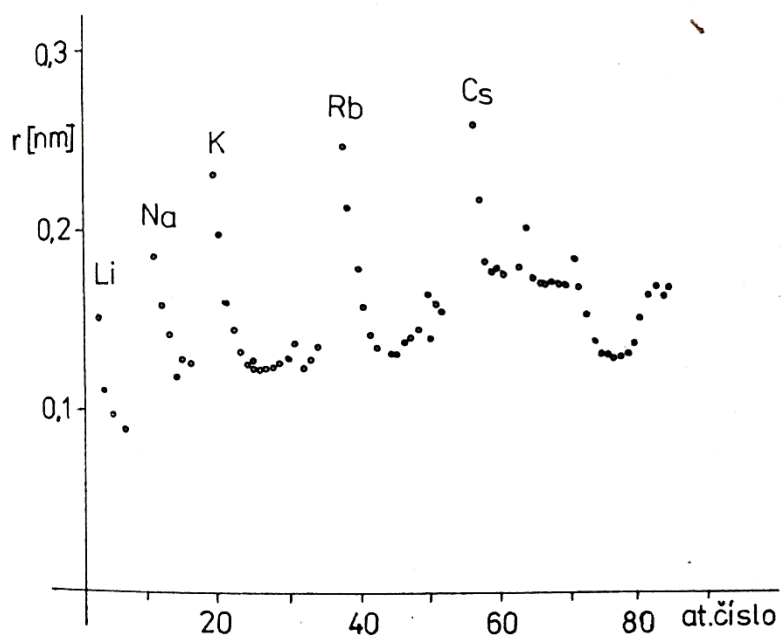
Pre porovnanie uvedieme, že v kubickej štruktúre s primitívnou základnou bunkou $k = 6$, a $q = 0,523$, takže atómy, ak si ich predstavujeme ako ohraničené gule, zaplňajú svojim objemom prakticky len polovicu objemu kryštálu. Pri diamantovej štruktúre $k = 4$, $q = 0,340$, takže na atómy pripadá len $1/3$ objemu kryštálu.

Uvedené hodnoty faktora kompaktnosti, ako aj dôsledky z toho vyplývajúce, sú odvodené z modelu v ktorom atómy tvoriace kryštál majú tvar dokonale tuhých gúľ, navzájom sa dotýkajúcich. Tento model umožňuje zo známych mriežkových parametrov určiť veľkosti (polomery) atómov. V skutočnosti sa vlnové funkcie susediacich atómov čiastočne prekrývajú, takže údaje o faktore kompaktnosti, ako aj o veľkosti atómov sú viac-menej konvenčné. O relatívnosti týchto údajov svedčí napríklad skutočnosť, že polomery takto počítaných atómov závisia od koordinačného čísla.

Na obrázku 5.6 sú graficky znázornené polomery atómov, zoradené podľa atómových čísiel. Najväčšie polomery majú alkalické kovy, čo možno vysvetliť relatívne slabým pôsobením jadra atómu na jediný valenčný elektrón, odtienený od jadra zaplnenými elektrónovými vrstvami. Informatívne údaje o polomeroch niektorých atómov a ich iónov sú uvedené v tabuľke 5.1. Podrobné údaje možno nájsť v početných tabuľkách či učebniciach chémie, ako aj v medzinárodných kryštalografických tabuľkách [3].

²⁰ Pri vyššej teplote železo prechádza z Bcc štruktúry na Fcc štruktúru

Tab. 5.1 Polomery atómov a ich iónov v nanometroch



Obr. 5.6
Polomery atómov

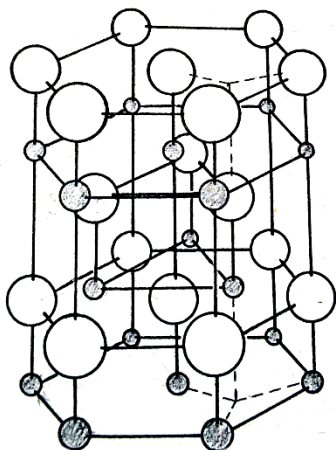
Tabuľka 5.1 Polomery niektorých atómov a ich iónov v nanometroch

Prvok	Polomery atómov podľa väzby			Polomery iónov			
	kovalent-nej	kovovej	van der Waalsovej	ión	polomer	ión	polomer
3 Li	0,133	0,155	-	Li ⁺	0,068		
5 B	0,083	0,089	-	B ⁺	0,042		
6 C	0,077	-		C ⁺	0,038		
8 O	0,073	-	-			O ²⁻	0,136
10 Ne	-	-	0,160				
11 Na	0,154	0,189		Na ⁺	0,098		
13 Al	0,126	0,143		Al ³⁺	0,057		
14 Si	0,117	-		Si ⁴⁺	0,039		
17 Cl	0,099	-		Cl ⁺	0,063	Cl ⁻	0,081
18 Ar	-	-	0,192				
19 K	-	0,236		K ⁺	0,133		
29 Cu	-	0,128		Cu ⁺	0,098		
30 Zn	0,127	0,139		Zn ²⁺	0,083		
32 Ge	0,122	-		Ge ²⁺	0,065		
37 Rb	-	0,248		Rb ⁺	0,149		
47 Ag	-	0,144		Ag ⁺	0,113		
50 Sn	0,140	0,158		Sn ²⁺	0,102		
52 Te	0,137	-				Te ⁻	0,247
53 J	0,133	-				J ⁻	0,220
74 W	-	0,140		W ⁴⁺	0,068		
79 Au	-	0,144		Au ⁺	0,137		

5.3 Štruktúry niektorých jednoduchých zlúčenín

Do tejto skupiny patrí neobyčajne pestrá množina kryštálov, z ktorej uvedieme len niektoré jednoduché príklady.

Z hľadiska uplatnenie v súčasnej polovodičovej technike majú značný význam zlúčeniny označované symbolom $A^{III}B^V$, najmä InSb a GaAs. Niektoré údaje o nich boli už uvedené v časti 4.3. Majú tzv. sfaleritovú štruktúru (obr. 4.9), ktorá sa zhoduje so štruktúrou jednej z modifikácií kryštálu ZnS. Je to kubická štruktúra, podobná štruktúre diamantu. Štruktúrny motív v diamante sa skladá z dvoch rovnakých atómov, vo sfaleritovej štruktúre je zložený z dvoch odlišných atómov, ale jeho umiestnenie v základnej bunke je rovnaké ako v štruktúre diamantu. Koordináčné číslo v takejto štruktúre $k = 4$, pričom väzby majú tetraédrické usporiadanie. Sírnik zinočnatý ZnS kryštalizuje aj v hexagonálnej modifikácii, tzv. wurtzitovej, pričom sa tetraédrické usporiadanie smerových väzieb zachováva (obr. 5.7).



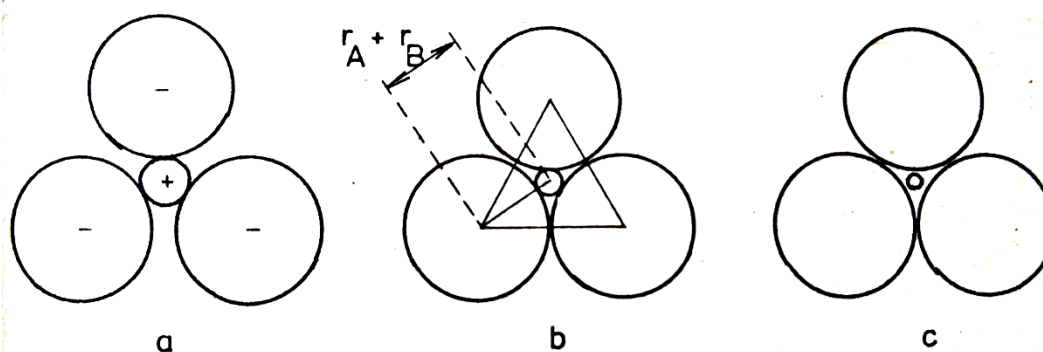
Obr. 5.7 Štruktúra wurtzitu (ZnS)

Sfaleritovú štruktúru má aj karbid kremíka SiC – jedna z najtvrdších látok. Nízke koordináčné číslo sfaleritovej aj wurtzitovej štruktúry naznačuje, že ide o kovalentný typ väzby medzi atómami. Treba však poznamenať, že štruktúry takéhoto typu majú aj niektoré zlúčeniny, ktoré považujeme za iónové (napr. AgI, CuCl, CuBr, CuI).

V kryštáloch typu A_1B_1 (tj. rovnaký počet dvoch druhov atómov) vyskytujú sa aj vyššie koordináčné čísla, a to pri iónovom charaktere väzby. Medzi štruktúrne typy, ktoré sa v tomto prípade najčastejšie vyskytujú, patria najmä typ NaCl (obr. 4.5) a CsCl (obr. 4.6). V štruktúrach typu NaCl má každý atóm 6 najbližších susedov, umiestnených vo vrchoch oktaédra. Štruktúru typu NaCl majú napr. PbCl, PbS, PbTe, ktoré sú fotovodivé v infračervenej oblasti. V štruktúrach typu CsCl koordináčné číslo má hodnotu $k = 8$, susedné atómy sú umiestnené vo vrchoch kocky (koordináčny polyéder je kocka).

V štruktúrach iónových kryštálov sa uplatňuje všeobecné pravidlo, podľa ktorého každý ión sa má „dotýkať“ čo najväčšieho počtu iónov opačného znamienka, aby väzbová energia bola

maximálna. Koordinačné číslo v iónových kryštáloch veľmi úzko súvisí s pomernou veľkosťou iónov. Na obrázku 5.8 sú nakreslené tri záporné ióny obklopujúce postupne sa zmenšujúci kladný ión. V prvom prípade sa záporné ióny dotýkajú len kladného iónu, odpudivé sily (ktoré vznikajú pri prekrývaní elektrónových vrstiev záporných iónov) sa ešte neprejavujú; konfigurácia je preto stabilná. V druhom prípade sa záporné ióny už dotýkajú, čo je krajný prípad stabilnej konfigurácie. Ďalšie zmenšenie kladného iónu má za následok zmenšenie príťažlivých elektrostatických síl, prevládnu odpudivé sily, konfigurácia je už nestabilná.



Obr. 5.8

Vplyv pomernej veľkosti iónov na stabilitu štruktúry

Pomocou obrázku 5.8b môžeme vypočítať kritický pomer veľkostí polomerov iónov, odpovedajúci vytvoreniu stabilnej konfigurácie s koordinačným číslom $k = 3$:

$$\cos 30^\circ = \frac{r_B}{r_A + r_B} \Rightarrow \frac{r_A}{r_B} = \frac{1 - \cos 30^\circ}{\cos 30^\circ} = 0,155.$$

Takže polomer kladného iónu má byť väčší než $0,155 r_B$, aby konfigurácia s tromi zápornými iónmi bola stabilná. Keď polomer kladného iónu značne narastie, vznikne možnosť, aby sa ho tesne dotýkali až 4 záporné ióny. Podobným výpočtom, ako v predošlom prípade, sa dá zistiť, že tetraédrická konfigurácia (tj. $k = 4$) je stabilná až po hodnotu $r_A = 0,225 r_B$. V intervale $0,155 < r_A/r_B < 0,225$ sa teda medzi iónmi uplatňuje koordinácia $k = 3$.

Takýmto postupom môžeme vytvoriť tabuľku vyjadrujúcu súvislosť medzi pomerom polomerov iónov a koordinačným číslom v iónových kryštáloch (tab. 5.2).

Tabuľka 5.2		
r_-/r_+	r_+/r_-	Koordinačné číslo
6,45 – 4,45	0,155 – 0,225	3
4,45 – 2,44	0,225 – 0,414	4
2,44 – 1,37	0,414 – 0,732	6
1,37 – 1,00	0,732 – 1,00	8
1,00	1,00	12

Pravidlo vyjadrené touto tabuľkou však nemá všeobecnú platnosť. Možno skonštatovať, že štruktúru typu CsCl ($k = 8$) mávajú zlúčeniny s pomerom polomerov iónov blízkym jednotke, štruktúru sfaleritu ($k = 4$) tie, v ktorých je pomer $r_-/r_+ > 2$, čo si možno overiť na niekoľkých príkladoch uvedených v tabuľke 5.3.

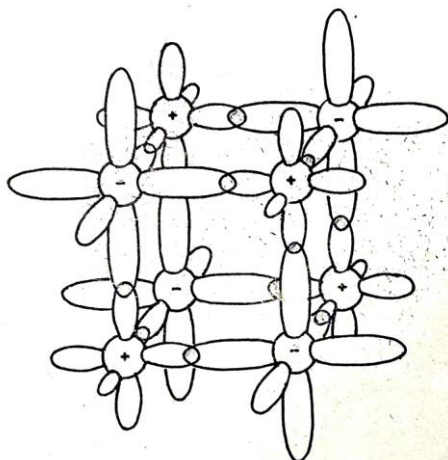
Tabuľka 5.3			
Typ CsCl	r_-/r_+	Typ sfaleritu	r_-/r_+
CsCl	1,1	ZnS	2,1
CsBr	1,2	ZnSe	2,3
CsI	1,3	BeS	5,1
TlCl	1,2	BeSe	5,6
TlBr	1,3	CuCl	1,9
TlI	1,5	CuBr	2,0

Určovanie polomerov iónov nie je také jednoznačné, ako určovanie polomerov atómov zo štruktúr jednoatómových kryštálov. V jednoatómových kryštáloch sa polomer atómu určuje ako polovica vzdialenosti medzi najbližšími atómami. V iónových zlúčeninách nemožno vzdialenosť medzi susednými iónmi rozdeliť jednoznačne na polomery iónov, lebo niet na to presného kritéria. Postupuje sa potom tak, že polomer niektorého iónu, často sa vyskytujúceho v zlúčeninách (napr. ión O^{2-}) sa v podstate definuje, takže veľkosti ostatných iónov sa dajú vypočítať na základe štruktúrnych údajov príslušných zlúčenín. Polomery iónov, či atómov, nie sú jednoznačné konštanty, ale závisia od viacerých faktorov, najmä od koordinačného čísla a typu chemickej väzby. Informatívne údaje o polomeroch niektorých iónov sú uvedené v tabuľke 5.1.

Iónová väzba, ako nenasýtená, má tendenciu vytvárať štruktúry s vysokými koordinačnými číslami. Ale ani v najtypickejších iónových kryštáloch, za aký považujeme napr. kryštál NaCl, nemožno vysvetliť všetky detaily štruktúry len na základe coulombovskej interakcie iónov. Treba počítať aj s výmennou interakciou, ktorá väzbe v iónových kryštáloch dáva čiastočne kovalentný charakter. Existencia výmennej interakcie v iónových kryštáloch sa potvrdzuje pri riešení problému väzby pomocou Schrödingerovej rovnice, tj. pri riešení metódami kvantovej mechaniky. Objasníme to na príklade kryštálu NaCl.

Ióny chlóru aj sodíka majú zaplnené vonkajšie elektrónové vrstvy [konfigurácie elektrónov $(3s)^2 (3p)^6$, resp. $(2s)^2 (2p)^6$]. Priestorové rozdelenie s-elektrónov je guľovo symetrické, rozdelenie p-elektrónov má tvar „osmičiek“ pretiahnutých pozdĺž ortogonálnych súradnicových osí (obr. 4.8.a). Ich dĺžka v smere ortogonálnych osí značne prevyšuje polomer guľového s-orbitálu. Interakcia p-orbitálov nesúhlasne nabitých iónov má v štruktúre NaCl veľký význam. Vplyvom coulombovskej interakcie sa ióny Na^+ a Cl^- dostávajú tak blízko, že sa začínajú prekrývať ich p-orbitály, ktorých ortogonálne usporiadanie podmieňuje vznik kubickej štruktúry kryštálu NaCl (obr. 5.9). Účinkom

coulombovských síl sa ióny k sebe približujú, ale ich usporiadanie do kubickej štruktúry „organizuje“ výmenná interakcia p -orbitálov.

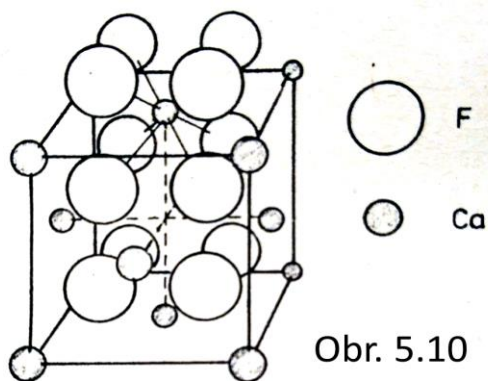


Obr. 5.9

Podobným spôsobom možno vysvetliť aj štruktúru CsCl. Rovnako v kovoch, v ktorých sa neuplatňuje najtesnejšie usporiadanie atómov, ale kubická štruktúra s objemovo centrovanou základnou bunkou, sa v značnej miere uplatňuje výmenná interakcia medzi orbitálmi p alebo d , ktoré nie sú guľovo symetrické.

V súvislosti s uvedenými skutočnosťami možno aj v typických iónových kryštáloch pripísať väzbe čiastočne kovalentný charakter. Napríklad v kryštáli NaCl pripadá na kovalentnú väzbu až 33 %, v KCl 30 %, v LiF 11 % [14].

Pri zlúčeninách typu AB_2 už nie sú koordináčne čísla pre obidva druhy atómov rovnaké, ich pomer je 2 : 1. Najprv uvedieme štruktúru fluoritu CaF_2 , ktorý kryštalizuje v kubickej



Obr. 5.10

sústave. Ióny vápnika tvoria najtesnejšie usporiadanie – kubickú štruktúru s plošne centrovanou základnou bunkou. Medzi iónmi vápnika vznikajú dva druhy dutín – oktaédrické a tetraédrické. Na jednu základnú bunku pripadajú štyri oktaédrické dutiny a osem tetraédrických. Oktaédrické dutiny predstavujú priestor medzi šiestimi iónmi tvoriacimi bipyramídu (oktaéder) a nachádzajú sa uprostred hrán základnej bunky a v jej ťažisku. Tetraédrické

dutiny sú tvorené tetraédrickým zoskupením štyroch iónov a nachádzajú sa na telesových uhlopriečkach základnej bunky, v jednej štvrtine ich dĺžok. Ióny fluóru v CaF_2 obsadzujú všetky tetraédrické dutiny, oktaédrické dutiny zostávajú prázdne (obr. 5.10). Koordináčne číslo iónov vápnika $k_{Ca} = 8$, iónov fluóru $k_F = 4$.

Pomocou obsadzovania dutín je možné interpretovať štruktúry celého radu iónových kryštálov, napríklad aj NaCl. Veľké záporné ióny chlóru tvoria kubickú plošne centrovanú mriežku, ióny sodíka obsadzujú všetky oktaédrické dutiny. Ióny sodíka sú však väčšie než dutiny, takže ióny chlóru – podľa takéhoto modelu – sa nedotýkajú. Aj v štruktúre sfaleritu atómy síry tvoria kubickú plošne centrovanú mriežku, pričom atómy zinku obsadzujú polovicu tetraédrických dutín.

Pomocou obsadzovania dutín možno interpretovať aj štruktúru spinelu, ktorá sa často vyskytuje pri ferimagnetických látkach. Je to opäť štruktúra patriaca do kubickej sústavy, ktorej základom je plošne centrované usporiadanie aniónov kyslíka. Tetraédrické aj oktaédrické dutiny sú obsadzované dvojmocnými a trojmocnými kationmi, zvyčajne v pomere 1 : 2. Táto štruktúra dostala pomenovanie podľa minerálu spinel (MgAl_2O_4). Základná bunka spinelovej štruktúry má vo všetkých troch priestorových smeroch dvojnásobné rozmery v porovnaní s bunkou kyslíkových aniónov, čo je zapríčinené rozmiestnením kationov po oktaédrických a tetraédrických dutinách. Na jednu základnú bunku spinelovej štruktúry pripadá 8 vzorcových jednotiek typu AB_2O_4 , čiže 32 aniónov kyslíka, 8 dvojmocných a 16 trojmocných kationov. Z celkového počtu 32 oktaédrických a 64 tetraédrických dutín pripadajúcich na základnú bunku kationy zapĺňajú len 24 dutín. Zapĺňanie je periodické vo všetkých troch rozmeroch, ale môže sa uskutočniť dvoma významnými spôsobmi. Ak dvojmocné kationy (označené symbolom A) obsadzujú len polohy tetraédrické a trojmocné len oktaédrické polohy, vzniká tzv. normálna spinelová štruktúra. Ak polovica trojmocných kationov zapĺňa dutiny tetraédrické a druhá polovica spolu s dvojmocnými iónmi oktaédrické polohy, vzniká inverzná spinelová štruktúra. Názorne sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Poloha	tetraédrická	oktaédrická	
normálny spinel	A	B_2	O_4
inverzný spinel	B	AB	O_4

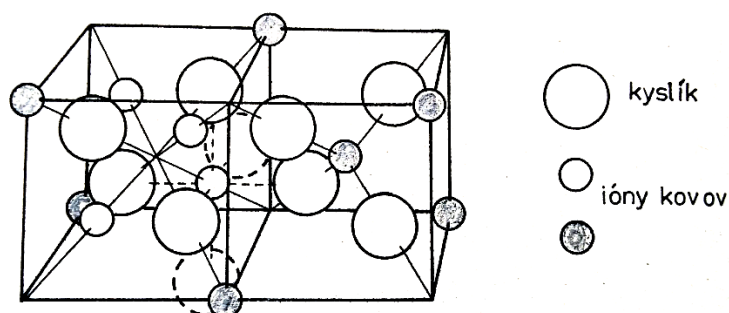
Mnohé látky s praktickým významom majú spinelovú štruktúru prechodného typu, ktorá je akoby zmesou oboch krajných štruktúr. Medzi najznámejšie látky so spinelovou štruktúrou patria ferity, významné svojimi magnetickými vlastnosťami, napr. ferit horečnatý $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ktorý je najdôležitejšou súčasťou žiaruvzdorných materiálov (magnezitové tehly), ferit manganatý $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ako súčasť vysokofrekvenčných feritov, a aj magnetovec $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ čo je historicky prvý známy magnetický materiál – známy už v období pred začiatkom nášho letopočtu.

Perovskitová štruktúra (názov podľa minerálu s chemickým vzorcom CaTiO_3) sa stala vo fyzike zaujímavou v súvislosti s feroelektrickými vlastnosťami titaničitanu barnatého (BaTiO_3), ktorého štruktúra je znázornená na obr. 5.12. Štruktúru má v podstate kubickú, ale mierne deformovanú na tetragonálnu (podľa stavu polarizácie kryštálu), základná bunka je primitívna. Anióny kyslíka a veľké kationy bária tvoria akoby kubické najtesnejšie

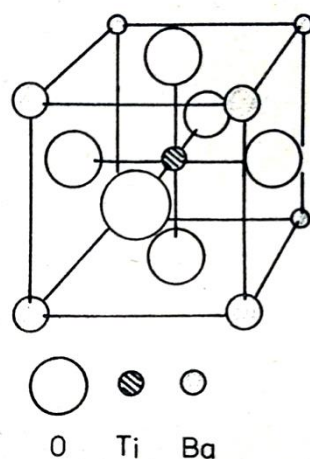
usporiadanie, malé katióny titánu sú umiestnené v oktaédrických dutinách. Titaničitán barnatý je kubický až nad 120 °C , pri izbových teplotách je tetragonálny, pričom ión Ti^{4+} je posunutý k jednému z atómov kyslíka, čo má za následok spontánnu polarizáciu – kryštál je feroelektrický.

Zapĺňanie dutín medzi aniónmi nie je typické len pre kubické najtesnejšie usporiadanie aniónov, pomocou neho sa dajú interpretovať aj iné typy štruktúr.

Model najtesnejšieho usporiadania aniónov uspokojivo vysvetľuje štruktúry iónových zlúčenín iba potiaľ, pokiaľ možno anióny považovať za takmer tuhé guľôčky. V mnohých prípadoch to je realistický predpoklad, lebo polomer iónov je prakticky nezávislý od vonkajších okolností. Podľa Goldschmidta v kryštáloch s rovnakým typom štruktúry sa polomery iónov neodlišujú viac než o 1 %. Pri prechode k štruktúre blízkeho typu sa polomery iónov nemenia o viac než niekoľko percent.



Obr. 5.11 Dva oktanty základnej bunky spinelovej štruktúry – malé prázdne krúžky predstavujú katióny v oktaédrických polohách, plné krúžky v tetraédrických polohách.



Obr. 5.12 Perovskitová štruktúra

Ióny si však nemožno predstavovať ako tuhé guľôčky v tých prípadoch, keď sa v štruktúre vzájomne silno polarizujú, následkom čoho sa v niektorých smeroch približujú k sebe viac

než v iných smeroch v kryštáli. Silne polarizujúcimi sú malé kladné ióny s veľkým kladným nábojom, ľahko polarizovateľné sú veľké anióny.

Za prítomnosti silnej polarizácie iónov si už nemožno predstaviť štruktúru kryštálu ako najtesnejšie usporiadanie tuhých guľôčok. Vtedy vznikajú osobitné štruktúry, napríklad vrstevnaté, pozorované pri CdI_2 alebo MoS_2 . V takýchto štruktúrach ku každej vrstve katiónov tesne priliehajú dve vrstvy aniónov, čím vznikajú trojvrstvy. Väzbové sily v trojvrstve sú iónovej povahy, medzi trojvrstvami už len van der Waalsove, čo sa prejavuje podobne ako pri grafitе, že jednotlivé trojvrstvy môžu po sebe pomerne ľahko klzať.

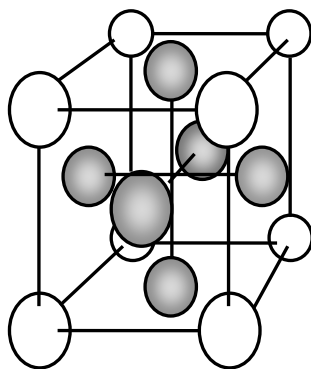
Silná polarizácia iónov má v štruktúre za následok zmeny vzdialeností medzi iónmi v niektorých smeroch, tým zníženie koordinačného čísla a symetrie štruktúry.

5.4 Zliatiny

Pri zliatinách sa stretávame s niektorými špecifickými vlastnosťami štruktúr, ktoré sa pri zlúčeninách nevyskytujú. Čím viac komponentov zliatina obsahuje, tým pestrejšie sú možnosti pri vytváraní rôznych usporiadaní atómov v zliatine. Najjednoduchšou je zrejme binárna zliatina, obsahujúca iba dva kovy. Ale aj v takomto jednoduchom prípade štruktúra zliatiny závisí od celého radu faktorov, ako koncentrácia rozpúšťaného kovu A v kove B, pomer veľkostí atómov, priemerný počet valenčných elektrónov pripadajúcich na jeden atóm (tzv. Hume-Rotheryho elektrónové zliatiny), či elektronegativita atómov.

Pri rozpúšťaní napríklad kovu B v kove A môžu sa jeho atómy umiestňovať v polohách prislúchajúcich atómom A (substituovať ich), alebo v tzv. intersticiálnych polohách, tj. vo voľných priestoroch medzi atómami základného kovu. V prvom prípade ide o substitučný tuhý roztok, v druhom prípade o intersticiálny tuhý roztok. Ako príklad na intersticiálny tuhý roztok uvedieme austenit, v ktorom sa atómy uhlíka umiestňujú v stredoch kubických plošne centrovaných buniek železa. Substitučný aj intersticiálny roztok vzniká obyčajne len v obmedzenom intervale vzájomného pomeru počtu atómov.

Najjednoduchšie binárne zliatiny vznikajú pri kovoch s rovnakým mocenstvom atómov a približne rovnakými rozmermi atómov. Napríklad Ag–Au, Ti–Zr, a K–Rb tvoria tuhé roztoky pri ľubovoľnom pomere zložiek, pričom atómy jedného kovu nahrádzajú (substituujú) atómy druhého kovu v spoločnej kryštálovej mriežke. Keď rozdiel veľkostí atómov nie je zanedbateľný, alebo ak štruktúry čistých kovov tvoriacich zliatinu nie sú rovnaké, dokonalý tuhý roztok pri ľubovoľnom pomere zložiek nie je možný. Malý rozdiel vo veľkosti atómov má obyčajne za následok, že atómy rozpúšťaného kovu sa usporadúvajú v štruktúre základného kovu pravidelne, čím vznikajú tzv. *superštruktúry*. Superštruktúrou sa



Obr. 5.13 Superštruktúra zliatiny Cu_3Au

vyznačuje napríklad zliatina Cu_3Au , ktorá má kubickú štruktúru, pričom atómy zlata sú umiestnené v rohoch základnej bunky, a atómy medi uprostred jej stien (obr. 5.13).

Zliatina vytvorená z prvkov, ktorých kryštály majú rovnaký typ štruktúry a málo odlišné mriežkové parametre (napr. Au : Fcc, $a = 0,40783 \text{ nm}$, Ag : Fcc, $a = 0,40856 \text{ nm}$) má rovnaký štruktúrny typ pri ľubovoľnom pomere zložiek. V iných prípadoch sa typ štruktúry mení v závislosti od pomeru zložiek. Napríklad v mosadzi, čo je zliatina medi a zinku, (Cu: Fcc $a = 0,36153 \text{ nm}$, Zn : Hcp $a = 0,2664 \text{ nm}$ $c = 0,4945 \text{ nm}$) vznikajú podľa obsahu zinku až štyri typy štruktúry.

Superštruktúry sú stabilné len pri nízkych teplotách, so vzrastajúcou teplotou sa ich usporiadanie naruša. Ak sa veľkosti atómov vytvárajúcich zliatinu odlišujú o viac než 15 %, je vznik superštruktúry energeticky nevýhodný. Vznikajú početné typy špeciálnych štruktúr, závisiace od pomeru veľkostí atómov. Kvantitatívne hodnotenie usporiadosti takýchto štruktúr je obsahom ďalšej kapitoly.

5.5 Nekryštalické tuhé látky

Od svojho vzniku bola fyzika tuhých látok zameraná prakticky len na štúdium kryštalických látok. Iba v poslednom desaťročí neobyčajne narástol záujem o nekryštalické látky, v súvislosti s možnosťami ich technického využitia (pamäťové prvky, prepínače). Nekryštalické látky predstavujú pomerne široké spektrum látok líšiacich sa spôsobom prípravy, aj usporiadaním atómov. Táto okolnosť, ďalej pomerne málo času čo uplynulo od začiatku intenzívneho štúdia nekryštalických látok, ako aj búrlivý rozvoj tejto oblasti, majú za následok nepresné vymedzenie používaných pojmov. Často sa na označenie *stavu* látok, o ktorých bude v tomto článku reč, používajú termíny *amorfný*, *nekryštalický* alebo aj *neusporiadaný* stav. Neustálenosť terminológie súvisí aj s nedokonalými vedomosťami o štruktúre nekryštalických látok. Mnohí autori považujú termín *kryštál* za synonymum

s termínom *tuhá látka*, a nekryštalické látky považujú v podstate za tekutiny s extrémne vysokou viskozitou. Niektorí autori považujú (definujú) za tuhú látku takú, ktorej viskozita má hodnotu väčšiu než istá stanovená hodnota (obyčajne 10^{13} Pa·s).

V tomto texte sa prikloníme k poslednému názoru, a pre látky ktoré nebude možné považovať za kryštalické, budeme používať termín *nekryštalické látky*.

Ideálny kryštál si predstavujeme ako tuhú látku, v ktorej jestvuje dokonalá trojrozmerná periodicitu v usporiadaní molekúl, atómov, iónov či elektrónov. Pravidelnosť nie je v žiadnom smere obmedzená. V *reálnom* kryštáli je situácia podobná, ale kmitanie atómov a prítomnosť rôznych porúch usporiadania (bodových, čiarových, či plošných) čiastočne obmedzuje rozľahlosť pravidelného usporiadania, toto sa však zachováva ešte na pomerne veľkých vzdialenostiach. V reálnom kryštáli sa teda zachováva *usporiadanie s dlhým dosahom*, (*na veľkú vzdialenosť*),²¹ pričom pod veľkou vzdialenosťou treba rozumieť aspoň niekoľko desiatok medziatómových vzdialeností.

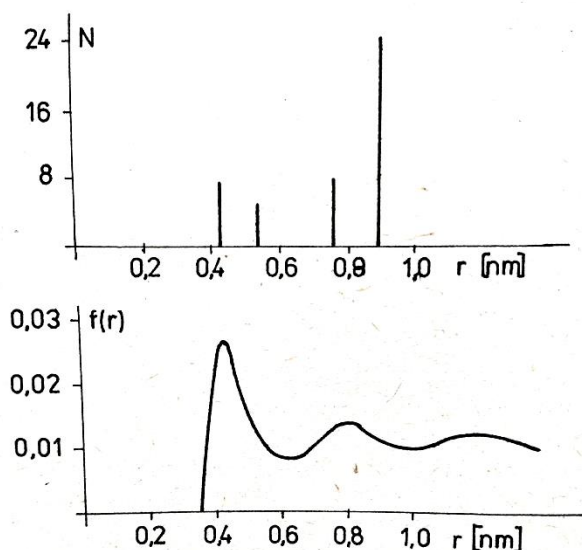
Tuhá látka môže vzniknúť aj pri takých podmienkach, ktoré neumožňujú vytvorenie kryštálov s pravidelným usporiadaním „na veľkú vzdialenosť“. Môže to byť napríklad pri vákuovom naparovaní na studenú podložku, pri rýchlom chladení taveniny, alebo pri inej technológii. Aj v takýchto prípadoch sa však zachovávajú niektoré charakteristiky kryštalického stavu, najmä povaha chemickej väzby. To má za následok, že napríklad v látkach s kovalentnou väzbou (Si, Ge) sa aj v nekryštalickom stave zachováva priemerný počet najbližších susedov, pričom ich stredná vzdialenosť a priestorové rozdelenie smerov väzieb – v porovnaní s kryštalickým stavom – sa mení len málo. Usporiadanie ďalších koordinačných sfér sa postupne viac a viac odlišuje od usporiadania v kryštáli, ale usporiadanie v prvej koordinačnej sfére sa mu podobá. Zachováva sa už len *usporiadanie s krátkym dosahom*, (*na malú vzdialenosť*) nazývané aj *usporiadanie nablízko*.²²

Usporiadanie s krátkym dosahom sa prejavuje aj v taveninách a všeobecne v kvapalinách. Vzťah medzi usporiadaním v kryštáli a jeho tavenine opíšeme na príklade draslíka.

Draslík v kryštalickom stave má kubickú štruktúru s priestorovo centrovanou základnou bunkou a mriežkovým parametrom $a = 0,5344$ nm. Na základe týchto údajov môžeme nakresliť graf, v ktorom na vodorovnú os vynášame vzdialenosť od ľubovoľne zvoleného atómu vo vnútri kryštálu a na zvislú os počet atómov v tejto vzdialenosti. Výsledok je na obrázku 5.14. Na prvej koordinačnej sfére kryštálu draslíka je 8 atómov, na druhej 6 atd'. V kvapalnom stave je rozdelenie atómov draslíka v okolí náhodne zvoleného atómu odlišné a navyše neustále sa meniace. V dolnej časti obrázku je nakreslená časová stredná hodnota počtu atómov ako funkcia vzdialenosti od náhodne zvoleného atómu. Nakreslená funkcia $f(r)$ predstavuje počet atómov draslíka pripadajúcich v danej vzdialenosti r na objemovú jednotku (10^{-30}m^{-3}) – nazýva sa *radiálna distribučná funkcia* (RDF).

²¹ V angličtine „long range order“.

²² angličtine „short range order“.



Obr. 5.14
Radiálne rozdelenie atómov draslíka v kryštalickom
a kvapalnom stave

Z obrázkov sa dá usúdiť na podobnosť usporiadania v kvapaline s usporiadaním v kryštáli, ale len pri malých vzdialenostiach r . Integrál $\int 4\pi r^2 f(r) dr$ počítaný cez prvé maximum radiálnej distribučnej funkcie udáva počet najbližších susedov, čosi ako koordinačné číslo. Toto má hodnotu blízku koordinačnému číslu v kryštáli, najmä tesne nad bodom topenia kryštálu. Šírka prvého maxima súvisí s rozptylom vzdialenosti medzi najbližšími susedmi v tavenine, s rastúcou teplotou sa rozširuje, a teda usporiadanosť atómov znižuje.

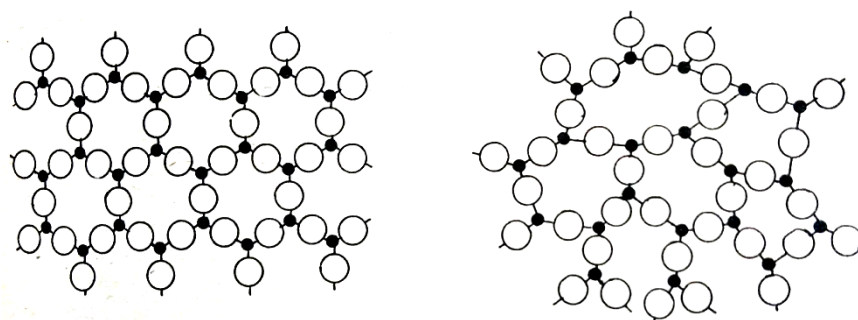
Aj v nekryštalických tuhých látkach možno usporiadanie „nablízko“ charakterizovať radiálnou distribučnou funkciou, ktorá podáva istú základnú informáciu o štruktúre. RDF sa určuje difrakčnými metódami, difrakciou röntgenových lúčov, neutrónov alebo elektrónov.

Na vysvetlenie vlastností nekryštalických tuhých látok sa postupne vytvárali rôzne modely a hypotézy. Možno ich rozdeliť na niekoľko druhov.

A. Hypotéza neusporiadanej sieťoviny

Prvýkrát bola predložená v roku 1923 W. H. Zachariasenom, na vysvetlenie štruktúry kysličníkových skiel. Experimentálne bola overená (pomocou difrakcie röntgenových lúčov) B. E. Warrenom. Hypotéza vychádzala z podobnosti mechanických, geometrických a iných vlastností skiel a im odpovedajúcich kryštálov. Podľa tohto modelu je v sieťovej štruktúre každý atóm viazaný k takému počtu najbližších susedov, ktorý je potrebný na nasýtenie jeho chemického mocenstva. Počet najbližších susedov a ich stredná vzdialenosť sú preto rovnaké ako v odpovedajúcom kryštáli. Jestvuje malý rozptyl vzdialeností najbližších susedov. Uhly medzi väzbami sa odlišujú od hodnôt v kryštáli, pričom aj tu jestvuje isté rozdelenie veľkostí odchýlok. Napríklad v usporiadaní väzieb v SiO_2 môžu byť odchýlky od ideálneho tetraédrického uhla (tj. $109^\circ 28'$) až 20° , pričom menšie odchýlky sú

pravdepodobnejšie. Schematicky (rovinne) je model neusporiadanej štruktúry znázornený na obr. 5.15. a to v porovnaní s usporiadanou štruktúrou.

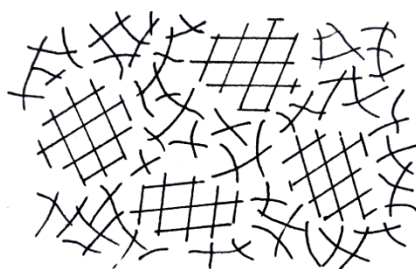


Obr. 5.15
Model neusporiadanej sieťoviny

Rozdiely vo vzdialenostiach medzi najbližšími susedmi a odchýlky od ideálnych hodnôt väzbových uhlov (tj. hodnôt v kryštáloch) majú za následok rozptyl hodnôt väzbovej energie a tým stratu presného bodu topenia. Namiesto bodu topenia jestvuje potom interval mäknutia tuhej látky, ktorý je tým väčší, čím väčší je rozptyl medziatómových vzdialeností najbližších susedov a valenčných uhlov medzi nimi.

B. Mikrokryštalitová hypotéza

Vychádza z predpokladu, že v nekryštalickej tuhej látke jestvujú malé oblasti s usporiadaným rozmiestnením atómov, takým ako v príslušnom kryštáli. Drobné kryštáliky, s rozmermi niekoľkých medziatómových vzdialeností, sú oddelené oblasťami s neusporiadanou štruktúrou (obr. 5.16). Takáto štruktúra je heterogénna, s usporiadanými oblasťami dispergovanými v neusporiadanom prostredí.



Obr. 5.16
Mikrokryštalitný model

V niekoľkých prípadoch boli urobené pokusy na určenie veľkosti mikrokryštalitov. Získané hodnoty lineárnych rozmerov okolo 1 až 1,2 nm boli na hranici veľkosti základnej bunky, a teda aj na hranici oprávnenosti tohto modelu.

Pomocou mikrokryštalitovej hypotézy sa dajú vysvetliť napríklad vlastnosti nekryštalických (amorfných) feromagnetík. Podarilo sa vysvetliť aj teplotnú závislosť indexu lomu niektorých nekryštalických látok. Na základe výsledkov získaných v poslednom období precíznymi

difrakčnými metódami sa však tento model štruktúry nekryštalických látok (kovov aj polovodičov) stáva neopodstatneným.

C. Polymérová hypotéza

Vznikla v súvislosti so snahou vysvetliť elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti niektorých skiel (Tarasov, Stevels). Teplotná závislosť tepelnej kapacity niektorých nekryštalických látok má taký priebeh, ako predpovedá teória pre lineárne (jednorozmerné) reťazce atómov, typické pre polymérové látky. Podľa niektorých autorov väčšina látok so sklovitou štruktúrou má tendenciu polymerizovať, tj. vytvárať lineárne reťazce, prípadne rovinnú sieťovinu. Mechanické metódy skúmania vlastností takýchto materiálov (pružnosť, viskozita) polymérovej hypotéze neodporujú.

D. Zhukové modely

Tieto modely vychádzajú z predpokladu, že pravidelné zhukky²³ malého počtu častíc (cca 100) v určitých konfiguráciách, nevedúcich k periodickému usporiadaniu, môžu mať menšiu voľnú energiu ako pri usporiadaní v kryštáli. Jeden z takýchto modelov (Grigorovici – Manaila) predpokladá existenciu zhukov vytvorených z pravidelných pentagonálnych prstencov spájajúcich sa do tzv. dodekaédrov. V pentagonálnych dodekaédroch má uhol medzi väzbami hodnotu 108° , čo sa veľmi približuje veľkosti uhla v ideálnej tetraédrickej konfigurácii väzieb. Aj takáto malá odchýlka však postačuje na to, aby nemohla vzniknúť trojrozmerné periodická štruktúra. Vznikajú len malé zhukky s veľkosťou 1 až 2 nanometre, niektorými autormi nazývané amorfóny. Napriek úspechu pri vysvetlení RDF amorfného kremíka a germánia, tento model neuspokojuje, ponecháva otvorené niektoré termodynamické otázky.

E. Model náhodného tesného usporiadania²⁴

Používa sa pri opise štruktúry nekryštalických kovov a zliatin. Kryštalické štruktúry čistých kovov predstavujú tesné (Bcc), resp. najtesnejšie (Fcc a Hcp) usporiadanie atómov. Štruktúra nekryštalických (amorfných) kovov a zliatin sa uvedeným usporiadaniam približuje, zachováva sa však len usporiadanie nablízko, na rozdiel od usporiadanosti na veľkú vzdialenosť v kryštalickej modifikácii.

²³ V angličtine: clusters

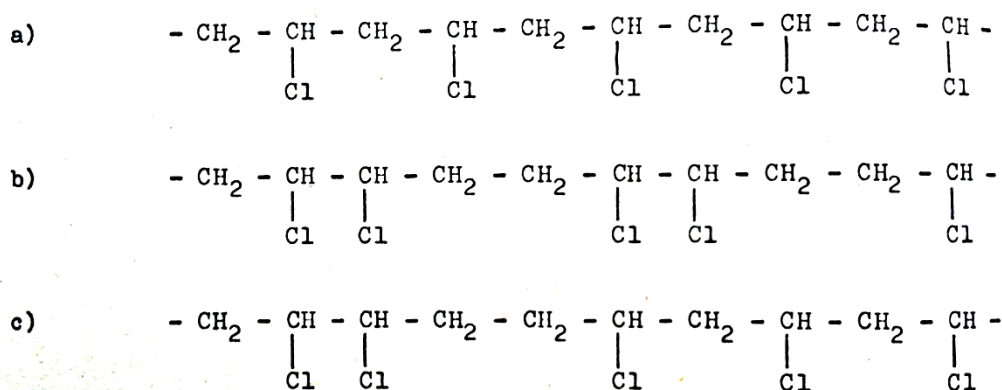
²⁴ V angličtine „randome closed packing“ – RCP

5.6 Polyméry

Základnými štruktúrnymi jednotkami v polyméroch sú veľké molekuly, obsahujúce aj niekoľko tisíc monomérnych jednotiek. Napríklad typická molekula polyetylénu je reťazec s tvarom valca s priemerom 0,5 nm a dĺžkou ≈ 5000 nm, čo predstavuje približne 40 000 monomérnych jednotiek CH_2 . Takáto molekula môže byť poskrúcaná, prípadne posplietaná s inými molekulami, môže však byť súčasťou aj usporiadanej štruktúry. Polymérne látky môžu vytvárať bohatú škálu fáz líšiacich sa vzájomným usporiadaním, najmä v prípade kopolymérov, keď základom látky sú dva, prípadne viaceré druhy monomérnych jednotiek.

V podstate možno rozlišovať kryštalické a nekryštalické polymérne látky, treba však zdôrazniť, že pripraviť dokonale kryštalický polymér prakticky nie je možné, vždy zostáva časť reťazcov v stave neusporiadanej štruktúry.

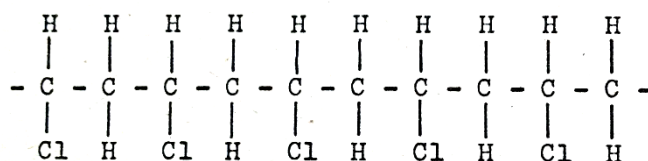
Dôležitým faktorom podmieňujúcim možnosť kryštalizácie polyméru je vzájomné priestorové usporiadanie monomérnych jednotiek v polymérnom reťazci. Napríklad vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ môže vytvárať tri typy PVC reťazcov, schematicky naznačené nasledovne:



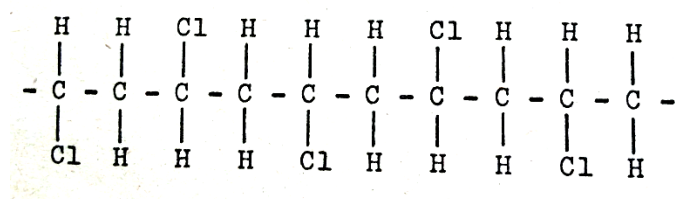
Prvé dva typy predstavujú pravidelné usporiadanie, tretí nepravidelné. Čím nepravidelnejšie je usporiadanie monomérnych jednotiek, tým menšia je pravdepodobnosť vzniku kryštalickej fázy.

Polymérny reťazec, aj keď si ho predstavujeme ako čiarový útvar, predsa je len priestorovým útvarom. V polyvinylchloride sa chlór môže viazať na reťazec z rôznych strán. Schematicky, v plošnom zobrazení, možno uviesť ďalšie tri prípady:

ak sa atómy chlóru umiestňujú len z jednej strany reťazca, vzniká molekula *izotaktická*



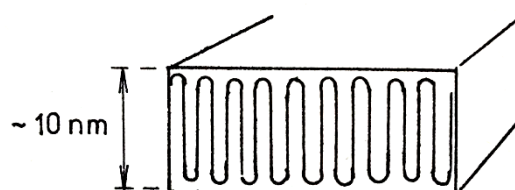
ak sa umiestňujú striedavo, vzniká molekula *syndiotaktická*



a ak v striedaní umiestnenia chýba pravidelnosť, molekula sa označuje ako *ataktická*. Pre pravdepodobnosť vzniku kryštalickej fázy platí aj v tomto prípade to isté ako v prípade predošlom.

Nakoniec treba uviesť, že štvorväzbový atóm uhlíka má väzby orientované tetraédricky. Najjednoduchší reťazec vznikne, ak všetky atómy uhlíka ležia v jednej rovine. Je však zrejmé, že reťazec môže postupne meniť smer podľa toho, v ktorom z možných tetraédrických smerov sa nasledujúci atóm uhlíka naviaže na predchádzajúcu časť reťazca.

Z možných priestorových usporiadaní reťazcov polyméru len niektoré tvoria kryštalickú fázu. Jedným z nich je „cik-cak“ usporiadanie (obr. 5.17), pri ktorom vznikajú platničky s hrúbkou cca 10^{-8}m . Reťazce sa na hornej a spodnej strane platničky otáčajú o 180° . Medzi jednotlivými ohybmi reťazca nie je vždy rovnaký počet monoméryných jednotiek, takže vzdialenosť medzi ohybmi, teda hrúbka platničky nemôže predstavovať rozmer základnej bunky. Rozmery základnej bunky sa dajú určiť pomocou difrakcie röntgenového žiarenia. V prípade kryštalickej fázy polyetylénu, ktorý kryštalizuje uvedeným spôsobom, je základná bunka ortorombická, s mriežkovými parametrami $a = 0,740\text{ nm}$, $b = 0,493\text{ nm}$, $c = 0,253\text{ nm}$ pričom parameter c predstavuje periódu identity v smere pozdĺž reťazca. Reťazce sú teda rovnobežné s „osou c “ a prechádzajú hranami základnej bunky a jej stredom.



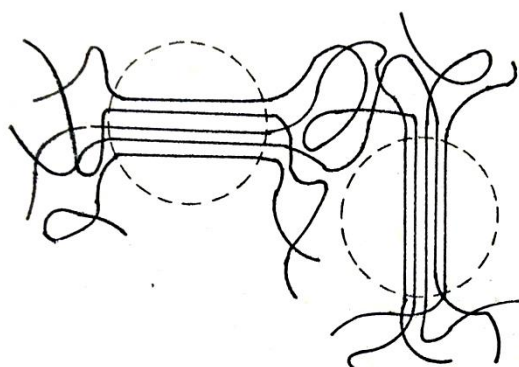
Obr. 5.17
Usporiadanie polymérnych reťazcov
v kryštalickom polyetyléne

Usporiadanosť štruktúry polyméru závisí aj od síl pôsobiacich medzi reťazcami (tj. molekulami) polyméru. Napríklad v polyamide (nylon 6-6) sa medzi reťazcami uplatňujú vodíkové mostíky, čím sa vysvetľuje jeho veľká pevnosť. Nylon kryštalizuje v triklinickej sústave.

Štruktúry mnohých polymérnych látok nemajú pravidelnú geometriu kryštálov, a podobajú sa viac štruktúre kvapalín. Napríklad ataktický polystyrén, ktorého bočné substitučné

skupiny sú veľmi veľké, pri prechode z kvapalného do tuhého stavu nemá predpoklady na to, aby sa jeho molekuly usporiadali do pravidelnej štruktúry. Namiesto postupného usporadúvania molekúl pri chladnutí kvapaliny nastáva len znižovanie ich pohyblivosti. Usporiadanie reťazcov polyméru si možno v takom prípade predstaviť ako „posplietané špagety“. Takto „usporiadané“ molekuly má aj polymetylmetakrylát (plexisklo). Nekryštalický polymér môže vzniknúť aj z monomérnych jednotiek s vysokou súmernosťou, ak medzi reťazcami nie je dostatok interakcie na vznik kryštalického usporiadania.

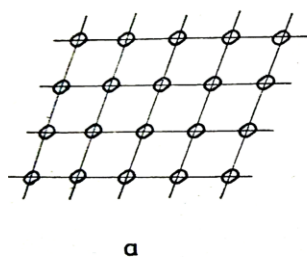
Reťazce niektorých polymérov tvoria klobká (globuly) s priemerom 10 – 30 nm, ktoré sú už viditeľné v elektrónovom mikroskope. Pri prechode do tuhého skupenstva sa globuly usporadúvajú podľa princípu najtesnejšieho usporiadania, vzniká tzv. globulárny kryštál. Je zaujímavé, že takýto kryštál môže mať dobre vyvinuté vonkajšie plochy, čím sa podobá na kryštály s pravidelným usporiadaním častíc. Jeho vnútorné usporiadanie však nie je periodické, takže z hľadiska difrakcie röntgenového žiarenia sa javí ako nekryštalický.



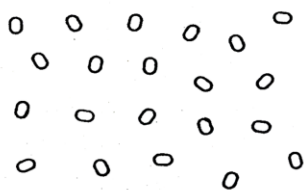
Obr. 5.18
Model posplietaných reťazcov

Model posplietaných reťazcov dobre vysvetľuje štruktúru nekryštalických polymérov len na prvý pohľad. Vyplýva z neho príliš malá hustota pre nekryštalickú fázu v porovnaní s kryštalickou fázou. Pripúšťa existenciu kryštalických oblastí (kružnicami vyznačené oblasti na obr. 5.18), ťažko si však možno predstaviť zväčšovanie obsahu kryštalickej fázy na úkor nekryštalických častí, tj. kryštalizáciu. Za prijateľnejší je preto vhodné považovať model reťazcových zväzkov, podľa ktorého sa reťazce ukladajú v podstate

navzájom rovnobežne do zväzkov. Ich usporiadanie v rovine kolmej na os zväzku môže byť pravidelné, čo zodpovedá kryštalickej štruktúre (obr. 5.19a) alebo nepravidelné (obr. 5.19b), ako v nekryštalických látkach. Takýto model poskytuje jednak menšie rozdiely medzi hustotami kryštalickej a nekryštalickej fázy, jednak pomerne jednoduché vysvetlenie procesu kryštalizácie. Podľa modelu posplietaných reťazcov sa pri kryštalizácii reťazec musí vymotať z klobka reťazcov a uložiť sa do usporiadaného zväzku, čo si sotva možno predstaviť geometricky aj energeticky. Pri druhom modeli ide len o prechod rovnobežných reťazcov z neusporiadaného stavu do usporiadaného.



a



b

Obr. 5.19 Model
reťazcových zväzkov

5.7 Kvapalné kryštály

Predstavujú prechod medzi kryštalickým a kvapalným stavom. Majú veľa typických vlastností kvapalín, ako kvapalnosť, vytváranie kvapiek, či nulový modul pružnosti v šmyku. Súčasne však prejavujú anizotropiu elektrických, magnetických aj optických vlastností, čo je typické pre kryštály.

Kvapalné kryštály, ktoré vznikajú pri zohrievaní tuhých látok, resp. pri ochladzovaní izotropných kvapalín, sa nazývajú *termotropné*. Kvapalné kryštály sa dajú pripraviť aj rozpúšťaním tuhých látok v rozpúšťadlách, alebo zahusťovaním roztoku odparovaním rozpúšťadla. Takto pripravené kvapalné kryštály sa nazývajú *lyotropné*. Termotropné kryštály existujú len v určitom teplotnom intervale, ktorý zvyčajne predstavuje len niekoľko stupňov, zriedka desiatky. Podobne pri lyotropných kvapalných kryštáloch jestvuje obmedzený interval koncentrácie látky v rozpúšťadle.

Kvapalné kryštály sa vyskytujú medzi organickými zlúčeninami. Dnes²⁵ je známych už niekoľko tisíc látok, ktoré vo vhodnom intervale teploty, resp. koncentrácie roztoku prejavujú takúto vlastnosť. Po chemickej stránke sú to látky rôzneho typu (kyseliny, étery, .) majú však isté spoločné charakteristiky svojich molekúl:

- a) molekuly sú podlhovasté, pričom je výhodné, ak obsahujú ploché segmenty, napríklad benzénové kruhy
- b) pozdĺžnu os molekuly tvorí temer tuhý reťazec, obsahujúci dvojité chemické väzby
- c) dôležitá je prítomnosť silných dipólov a ľahko polarizovateľných skupín v molekule
- d) skupiny pripojené na konce molekúl nie sú veľmi dôležité

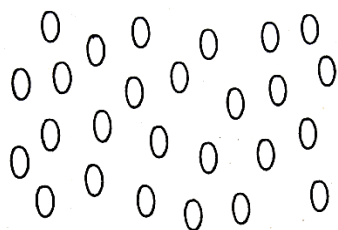
Kvapalné kryštály sa podľa usporiadania svojich molekúl delia na tri hlavné skupiny – *nematické*, *cholesterické* a *smectické*.

Termín *nematický* pochádza z gréckeho slova „nema“, čo znamená nič. Usporiadanie molekúl v tomto type spočíva v tom, že v určitom objeme odpovedajúcom „kryštalickému zrnu“, sú pozdĺžne osi molekúl rovnobežné (obr. 5.20). Nejestvuje však periodické usporiadanie ťažísk molekúl, takže chýba usporiadanie s dlhším dosahom. Ide len o usporiadanie orientácie osí molekúl. Molekuly môžu rotovať okolo pozdĺžnej osi, sú nepolárne (obidva konce molekuly sú fyzikálne rovnocenné). Nematické kvapalné kryštály sú preto opticky jednoosové. Majú stred súmernosti, takže nemôžu byť feroelektrické a negenerujú druhú vyššiu harmonickú frekvenciu pri rozptyle svetla.

Cholesterické kvapalné kryštály sa usporiadaním molekúl podobajú na nematické, odlišujú sa tým, že smer osí molekúl sa pri postupe kryštálom v istom smere pravidelne mení, akoby sa otáčal po skrutkovici (obr. 5.22). Stúpanie skrutkovice je pri väčšine cholesterických kvapalných kryštáloch porovnateľné s vlnou dĺžkou viditeľného svetla. Skrutkovicovitě

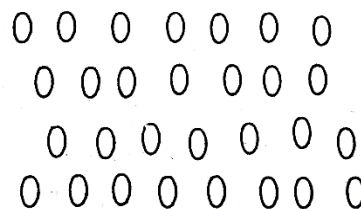
²⁵ tj. v roku 1977

usporiadanie molekúl je príčinou charakteristického sfarbenia týchto látok pri odraze svetla a ich neobyčajne veľkej optickej aktivity. Stúpanie skrutkovice citlivo závisí od teploty, chemického zloženia a vonkajších elektrických a magnetických polí.



Obr. 5.20

Usporiadanie molekúl v nematickom kvapalnom kryštáli

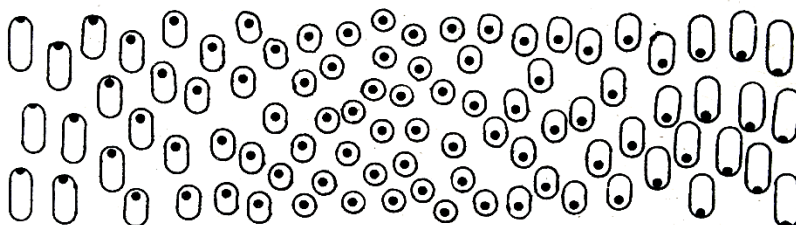


Obr. 5.21

Usporiadanie molekúl v smectickom kvapalnom kryštáli

Smectické kvapalné kryštály sa od nematických odlišujú vrstevnatým usporiadaním molekúl (obr. 5.21). Osi molekúl sú obyčajne kolmé na roviny vrstiev, ale môžu s nimi zvierajú aj iné uhly. V takýchto prípadoch vznikajú opticky dvojsové kvapalné kryštály. Smectický kvapalný kryštál vzniká napríklad pri rozpustení mydla vo vode (smegma znamená v gréčtine mydlo). Jeho jednotlivé vrstvy sa po sebe môžu pomerne ľahko kĺzať. V samotných vrstvách však pravidelné usporiadanie molekúl chýba.

Všeobecne platí pravidlo, že čím nižšia je teplota kvapalného kryštálu, tým vyšší stupeň usporiadanosti v ňom existuje. Nematická fáza sa objavuje pri teplotách vždy vyšších než fáza smectická.



Obr. 5.22

Usporiadanie molekúl v cholesterickom kvapalnom kryštáli

Fyzikálne vlastnosti niektorých látok v stave kvapalného kryštálu neobyčajne závisia od vonkajších podmienok, ako teplota, vlnová dĺžka svetla, elektrické aj magnetické pole. Táto ich vlastnosť sa aj prakticky využíva. Na báze kvapalných kryštálov bol skonštruovaný menič infračerveného zobrazenia na viditeľné (pozorovanie objektov v noci), pripravujú sa z nich polaroidy (tenké vrstvy polarizujúce svetlo), niektoré sú vhodné ako detektory prítomnosti nevhodných látok v ovzduší.

Mnohé látky biologického pôvodu sa správajú ako kvapalné kryštály. Medzi ne patria aj nukleínové kyseliny, ktoré sú nositeľmi genetických kódov. Preto je pochopiteľné, že kvapalné kryštály sú predmetom záujmu biofyziky, resp. biológie všeobecne.

Ďalšie podrobnosti o štruktúre a rôznych vlastnostiach kvapalných kryštálov sú uvedené napr. v obsiahlom referatívnom článku od autorov Stephen a Straley [38].

6. Kvantitatívny opis usporiadanosti štruktúry

V predošlých kapitolách boli použité rôzne hodnotenia usporiadanosti štruktúry, ako napríklad usporiadanosť s krátkym dosahom (na malú vzdialenosť), nekryštalická látka, alebo látka s neusporiadanou štruktúrou. Všetky takéto termíny opisujú usporiadanosť len kvalitatívne, zatiaľ čo v mnohých prípadoch je žiaduce aj kvantitatívne ohodnotenie usporiadanosti. Toto je dôležité napríklad z hľadiska technického využitia nekryštalických látok, lebo ich fyzikálne vlastnosti závisia od stupňa usporiadanosti štruktúry. V tejto kapitole uvedieme niekoľko parametrov, ktoré môžu poslúžiť na takéto hodnotenie.

6.1 Termodynamicky rovnovážna neusporiadanosť

Štruktúru ideálneho kryštálu si predstavujeme ako dokonale periodickú. V reálnych kryštáloch sa však vyskytujú rozličné poruchy usporiadania, bodové, čiarové, alebo aj rozsiahlejšie. Ich prítomnosť v kryštáli je zákonitá, lebo vyplýva z podmienok termodynamickej rovnováhy. Rovnovážny stav kryštálu je určený podmienkou minima voľnej energie F , ktorá súvisí s vnútornou energiou U , entropiou S a termodynamickou teplotou T vzťahom

$$F = U - TS.$$

Podmienka minima voľnej energie vedie k určitej neusporiadanosti štruktúry pri teplotách $T > 0$ K aj pre kryštál, ktorý by pri $T = 0$ K bol ideálny.

Uvážime najjednoduchší prípad – jednoatómový kryštál, pozostávajúci z N atómov, v ktorom sa pri teplote T vyskytuje n vakancií (tj. atómami neobsadených polôh). Odstránenie atómu z vnútra kryštálu a premiestnenie na povrch vyžaduje energiu E , ktorú tento atóm musí získať od okolia, teda na úkor vnútornej energie. Pri n navzájom sa neovplyvňujúcich vakanciách to predstavuje úbytok vnútornej energie kryštálu $U = nE$. Relatívna pravdepodobnosť, že pri teplote T jeden atóm v kryštáli nadobudne potrebnú energiu E , je $\exp(-E/kT)$. Ak má kryštál N atómov, tak počet vakancií n v prvej aproximácii je

$$n = N \exp(-E/kT).$$

Počet vakancií má vplyv na entropiu kryštálu. Pri výskyte n vakancií, počet ich principiálne možných rozmiestnení v kryštáli je

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

kde W je tzv. termodynamická pravdepodobnosť. Po jej dosadení do Boltzmannovho vzťahu

$$S = k \ln W$$

(k je Boltzmannova konštanta) dostaneme tzv. konfiguračnú entropiu

$$S_k = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

S rastom počtu vakancií rastie entropia S_k a tým pri danej teplote klesá voľná energia F . takže pre jeho voľnú energiu dostaneme

$$F = U - nE - Tk \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Z podmienky extrému $(\partial F / \partial n)_T = 0$, po zohľadnení istých aproximácií sa dá opäť dospieť k výsledku

$$\frac{n}{N} = \exp(-E/kT). \quad (6.1)$$

Počet vakancií s rastúcou teplotou stúpa. Ak do vzťahu (6.1) dosadím hodnoty $T = 1100$ K, a $E = 1,1$ eV (údaj hodiaci sa napr. pre kryštál medi), dostaneme hodnotu $n/N = 10^{-5}$.

Koncentrácia porúch (vakancií) je prvým dôležitým parametrom charakterizujúcim neusporiadanosť štruktúry. Pri poruchách iného typu je výpočet čiastočne odlišný, ale teplotná závislosť ich koncentrácie zostáva kvalitatívne rovnaká.

6.2 Braggov – Wiliamsov parameter usporiadanosti

Bragg a Williams navrhli v roku 1934 parameter charakterizujúci usporiadanosť s dlhým dosahom, (usporiadanosť na veľkú vzdialenosť), vhodný napríklad pre binárne zliatiny.

Uvážime binárnu zliatinu typu A_1B_1 , ktorú si v prípade dokonalého usporiadania (superštruktúry) môžeme predstaviť ako dve jednoduché do seba zasunuté mriežky α a β , pričom mriežkové body jednej z nich sú obsadené atómami A, druhej atómami B. Pri nedokonalom usporiadaní budeme rozlišovať atómy umiestnené v správnych polohách (atómy A v mriežke α a atómy B v mriežke β) a atómy nesprávne umiestnené (atómy A v mriežke β a atómy B v mriežke α). Umiestnenie v intersticiálnych polohách nepredpokladáme. Ak počet správne umiestnených atómov označíme písmenom R , a počet nesprávne umiestnených písmenom W ($R + W = N$, tj. počtu všetkých atómov), potom parameter U charakterizujúci usporiadanosť s veľkým dosahom (na veľkú vzdialenosť) zavedieme vzťahom

$$U = \frac{R - W}{N} = \frac{2R - N}{N}. \quad (6.2)$$

Ak $R = N$, čo predstavuje dokonalé usporiadanie, je $U = 1$, ak $R = W$, tak $U = 0$, čo odpovedá dokonalej neusporiadanosti. Dokonale usporiadaný stav predstavuje aj hodnota $U = -1$, čiže stav $W = N$.

Zvláštny význam má závislosť tohto parametra od teploty, ktorú odvodíme nasledujúcou úvahou. Nech v ideálnej štruktúre (parameter $U = 1$) na zámenu atómu A v polohe α , so susediacim atómom B v polohe β je potrebná energia E_o . Pri ich návrate do pôvodnej polohy sa rovnaká energia uvoľní. Ak pri istej teplote T jestvuje R správne umiestnených

atómov, potom, ako uvidíme, na vytvorenie ďalšej nesprávne umiestnenej dvojice je potrebná v priemere už menšia energia než E_o . Ľubovoľne zvolený atóm A sa vtedy nachádza v správnej polohe s pravdepodobnosťou R/N , v nesprávnej W/N , pričom rovnaké pravdepodobnosti platia aj pre jeho najbližšieho suseda. Pri vzájomnej výmene ich polohy zmení sa energia sústavy len vtedy, ak sú buď obidva atómy v správnej polohe, alebo obidva v nesprávnej. Ak posudzujeme umiestnenie jednotlivých atómov ako nezávislé javy, potom pravdepodobnosť, že obidva atómy sú súčasne v správnych polohách je R^2/N^2 , v nesprávnych W^2/N^2 . V prvom prípade na ich výmenu treba dodať energiu E_o , v druhom prípade sa takáto energia uvoľní. Stredná hodnota energie potrebnej na výmenu polohy dvoch susedných atómov má tak hodnotu

$$E = E_o \frac{R^2 - W^2}{N^2} = E_o \frac{R - W}{N} = E_o U.$$

Konfiguračná entropia má pritom hodnotu

$$S_k = k \ln \binom{N}{R} = k(N \ln N - R \ln R - W \ln W)$$

a jej zmena pri výmene polôh dvoch susedných atómov

$$\begin{aligned} \Delta S_k &= -k(\Delta R \ln R - \Delta W \ln W - \Delta W - \Delta R) = \\ &= -k(\Delta R \ln R - \Delta W \ln W) = -k \Delta R \left(\ln R - \frac{\Delta W}{\Delta R} \ln W \right) = -k \Delta R \ln R/W, \end{aligned}$$

lebo $\Delta W = \Delta R$. Keď vymeníme dva atómy v správnych polohách, tak $\Delta R = -2$, vtedy

$$\Delta S_k = 2k \ln R/W.$$

Pre zmenu voľnej energie potom dostaneme údaj

$$\Delta F = E - 2kT \ln R/W.$$

V rovnovážnom stave $\Delta F = 0$, takže $E = 2kT \ln R/W$, resp.

$$\frac{R}{W} = \exp\{E/2kT\}. \quad (6.4)$$

Keď si uvedomíme, že $R + W = N$, tak zo vzťahu (6.4) dostaneme

$$R = N \frac{\exp\{E/2kT\}}{1 + \exp\{E/2kT\}}, \quad W = N \frac{1}{1 + \exp\{E/2kT\}},$$

čo po dosadení do vzťahu (6.2), ak použijeme aj vzťah (6.1), vedie k výslednej implicitnej závislosti

$$U = \text{th}(E_o U/4kT).$$

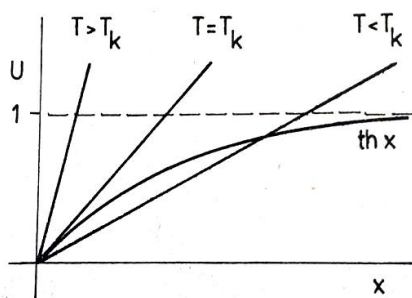
Túto transcendentnú rovnicu pre parameter U možno riešiť graficky. Ak zavedieme substitúciu $x = E_0 U / 4kT$, môžeme napísať dve závislosti U od x

$$U = \frac{4kT}{E_0} x, \quad (6.6)$$

$$U = \text{th}(x). \quad (6.7)$$

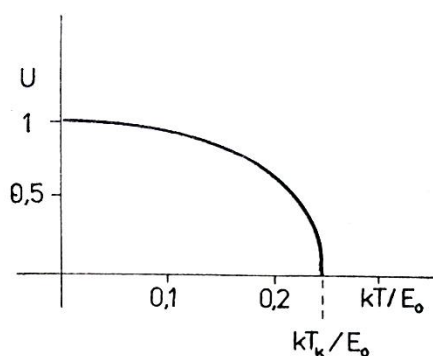
Keď obidve funkčné závislosti nakreslíme na graf (U, x) , riešenie nájdeme ako priesečník priamky (6.6) s krivkou (6.7).

Pri teplote $T_k = E_0/4k$ vychádza zo súradnice priesečníka $U = 0$, čo zodpovedá úplne neusporiadanej štruktúre, ktorá pretrváva pre všetky $T > T_k$. Priamky zodpovedajúce rôznym teplotám spolu s krivkou $U = \text{th}(x)$ sú znázornené na obrázku 6.1. Pri teplotách $T < T_k$ dostávame pre parameter U hodnoty, ktorých závislosť od teploty je uvedená na obrázku 6.2.



Obr. 6.1

Grafické riešenie rovnice pre Braggov-Wiliamsov parameter



Obr. 6.2

Teplotná závislosť Braggovho-Wiliamsovho parametra

Podobný opis usporiadanosti, ako sme uviedli pre binárne zliatiny, platí aj v iných prípadoch, napríklad pre usporiadanie magnetických momentov atómov vo feromagnetiku, alebo elektrických momentov vo feroelektriku.

6.3 Usporiadanosť s krátkym dosahom

Pri zliatine takého typu, aký bol predmetom úvah v predošlom článku, možno zaviesť aj parameter opisujúci usporiadanie, ktoré sa uplatňuje len na malých vzdialenostiach. Tento parameter – označíme ho písmenom u – zavedieme pomocou počtu dvojíc správne umiestnených atómov (tj. dvojíc typu AB) a počtu dvojíc nesprávne umiestnených atómov (tj. AA, alebo BB). Zvoľme napr. atóm A nachádzajúci sa v správnej polohe za východiskový. Nech výraz $(1/2)(1 + u)$ vyjadruje pravdepodobnosť, že jeho najbližším susedom je atóm B, a že výraz $(1/2)(1 - u)$ vyjadruje pravdepodobnosť, že najbližším susedom je atóm A. Potom pri dokonalom usporiadaní $u = 1$, pri úplne nedokonalom usporiadaní $u = 0$.

Parameter u predstavuje priemernú hodnotu platnú pre celú vzorku, takže nedokáže vystihnúť usporiadanie okolo konkrétneho atómu.

Podobnými úvahami ako pri usporiadaní s dlhým dosahom možno dokázať, že platí vzťah

$$\frac{1+u}{1-u} = \exp\{E/kT\}, \quad (6.8)$$

kde E je energia potrebná na výmenu dvoch susedných, správne umiestnených atómov.

Parametre zavedené v tomto a predošlom článku sa hodia na opis usporiadanosti nielen pri binárnych zliatinách, ale rovnako dobre aj pri iónových kryštáloch či iných zlúčeninách typu AB, a pri vhodnej modifikácii aj pre iné typy.

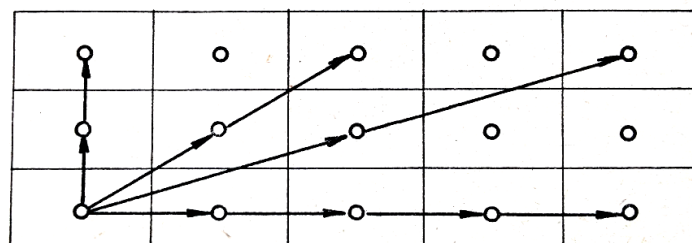
6.4 Parametre usporiadanosti podľa Stevelsa

Parametre zavedené v predchádzajúcich dvoch článkoch sa hodia na opis štruktúr, v ktorých neusporiadanosť vzniká len vzájomnou výmenou polôh atómov. Preto nemôžu opisovať neusporiadanosť, ktorá vzniká napríklad vychýlením atómu z predpísanej polohy, vakanciami a podobnými poruchami. S ohľadom na technickú aplikáciu látok s rôznym stupňom neusporiadanosti štruktúry je žiaduce zaviesť parameter, ktorý by kvantitatívne vyjadroval neusporiadanosť ľubovoľného pôvodu.

Stevens navrhol parameter [37], ktorý pomenoval „číslo opakovania“ (repeatability number) alebo *faktor periodicity*. Zavádza sa nasledujúcou úvahou. V kryštáli si zvolíme východiskový atóm a postupujeme k najbližšiemu atómu. Napríklad v smere osi x postúpime o dĺžku mriežkového parametra. Pravdepodobnosť nájdania rovnakého atómu na tejto vzdialenosti v dokonalom kryštáli sa rovná 1. V takomto kryštáli dostaneme rovnaký výsledok, keď postúpime o dva, alebo viac krokov. Zavedieme koeficient lineárnej opakovateľnosti (coefficient of linear repetition – CLR) v smere osi x ako podiel

$$CLR_x = \frac{\text{počet správnych atómov v smere } x \text{ na } n \text{ krokoch}}{n \text{ (počet krokov)}}.$$

V ideálnom kryštáli CLR_x nezávisí od počtu krokov a rovná sa vždy číslu 1. Rovnaký postup možno použiť aj pre iné smery v kryštáli, príslušné kroky budú však dlhšie ako pozdĺž hrán základnej bunky (obr. 6.3).



Obr. 6.3

Schéma na výpočet parametrov usporiadanosti podľa Stevelsa

V ideálnom kryštáli má parameter CLR_i pre všetky smery hodnotu 1. V kryštáli takmer dokonalom, ktorý obsahuje len bodové poruchy, CLR_i nezávisí od smeru, ale má hodnotu menšiu než 1. V reálnom kryštáli, alebo v polykryštalickom materiáli má CLR_i hodnotu blízku jednotke len v malom objeme okolo východiskového atómu ($\sim$ niekoľko základných buniek). Ak uvažíme väčšie vzdialenosti, potom CLR_i poklesne následkom dislokácií a hraníc medzi zrnami.

Aj v nekryštalických látkach (napríklad sklách) sa dá postupovať rovnako. CLR východiskového atómu má hodnotu približne 1 pri malých vzdialenostiach, ale prudko poklesne, keď budeme v krokoch pokračovať v smeroch, ktoré sú pokračovaním jestvujúceho usporiadania atómov v tesnom susedstve východiskového atómu (~ 2 nm pri bežnom type silikátového skla).

Ako ďalší krok možno zaviesť váženú strednú hodnotu parametra CLR pre jeden východiskový atóm stredovaním cez rôzne smery. Tento stredný (priemerný) koeficient opakovateľnosti – ACR (Average Coeff. of Repetition) zaviedol Stevels vzťahom

$$ACR = \frac{\sum_i CLR_i}{\sum_i c_i},$$

kde hodnoty c_i majú vyjadrovať, do akej miery treba rôzne smery brať do úvahy. Parameter ACR charakterizuje látku podobne ako CLR, napríklad pre ideálny kryštál $ACR(r) = 1$ pre všetky vzdialenosti r , v takmer ideálnom kryštáli sa len málo odlišuje od jednotky. V reálnych kryštáloch a sklách hodnota ACR klesá s rastúcou vzdialenosťou od východiskového atómu.

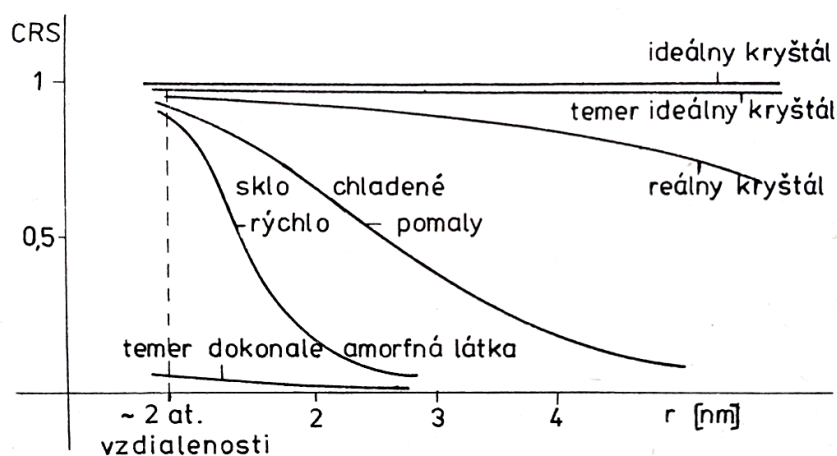
Priestorový koeficient opakovateľnosti – CRS (Coefficient of Repetition in Space) Stevels zaviedol vzťahom

$$CRS = \frac{\sum_i N_i ACR_i}{\sum_i N_i},$$

ktorý predstavuje strednú hodnotu pre N_i atómov v uvažovanej oblasti. Aj parameter CRS je funkciou vzdialenosti, hoci sa vťahuje na „priemerný“ atóm. Závislosť CRS od vzdialenosti r pre látky s rôznym stupňom usporiadania je nakreslená na obrázku 6.4. Pre ideálny kryštál $CRS = 1$ pri každej vzdialenosti, v reálnom kryštáli klesá so vzdialenosťou. V polykryštalických materiáloch klesá tým rýchlejšie, čím menšie sú zrná, z ktorých sa skladá. Pri sklách sa začína odlišovať od jednotky už pri pár atómových vzdialenostiach. Pri rýchlo chladených sklách je pokles CRS so vzdialenosťou prudší než pri pomaly chladených sklách.

Nemá význam zavádzať uvedené parametre pri štruktúrach dokonale neusporiadaných, lebo vtedy $CLR = 0$ pre každý východiskový atóm, takže $CRS = 0$ pre celú sústavu atómov. Absolútna neusporiadanosť je však rovnaká idealizácia, ako ideálny kryštál, takže pri reálnych látkach, aj s veľmi neusporiadanou štruktúrou má CRS vždy nenulovú hodnotu aspoň pri malých vzdialenostiach r . Pritom je logické, že nemá význam udávať hodnoty CRS pre vzdialenosti r menšie než dve medziatómové vzdialenosti.

Neusporiadanosť štruktúry sa prejavuje na difrakčných záznamoch (snímkach) získaných difrakciou napríklad rtg žiarenia. Čím neusporiadanejšia je štruktúra, tým rozmazanejšie sú difrakčné stopy.



Obr. 6.4

Závislosť koeficienta CRS od vzdialenosti pre látky s rôznym stupnom usporiadanosti

Stevensonovým konečným cieľom bolo zaviesť veličinu, ktorá by nezávisela od vzdialenosti r a ktorá by charakterizovala usporiadanosť istého objemu jediným číslom. Dal jej meno *číslo opakovanosti* – RN (Repeatability Number) a definoval vzťahom

$$(RN)_{r_0} = \frac{1}{(4/3)\pi r_0^3} \int_0^{r_0} CRS(r) 4\pi r^2 dr.$$

Veľkosť parametra $(RN)_{r_0}$ je tak mierou usporiadanosti štruktúry v objeme V_0 ohraničenom polomerom r_0 .

6.5 Parametre smerovej usporiadanosti

Mnohé molekuly, atómy či ióny, sa vyznačujú aj vektorovými vlastnosťami, ako sú magnetický moment, alebo elektrický dipólový moment, a to aj v tuhých látkach. Vektory reprezentujúce tieto vlastnosti môžu byť v istom objeme vzorky usporiadané navzájom rovnobežne, ale s rastúcou teplotou, alebo vplyvom lokálnych nehomogenít sa ich usporiadanie narúša. Bez ohľadu na priestorové usporiadanie (tj. či je alebo nie je kryštalické) možno zaviesť parameter charakterizujúci stupeň (dokonalosť) smerovej usporiadanosti vektorov.

Nech látka pozostáva z p druhov častíc, každý druh nech je charakterizovaný vektorovou veličinou $\vec{A}_j$, pričom častíc daného druhu nech je k_j ($j = 1, 2, \dots, p$). Vektor $\vec{A}_j$ individuálnej častice zapíšeme v tvare

$$\vec{A}_{ji} = (A_j \vec{n}_j)_i = A_j \vec{n}_{ji},$$

kde $\vec{n}_{ji}$ je jednotkový vektor, ktorý má smer vektora $\vec{A}_{ji}$. Vektorový parameter $\vec{P}$ usporiadanosti vektorov zavedieme vzťahom

$$\vec{P} = \frac{1}{\sum_{j=1}^p k_j A_j} \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^{k_j} A_j \vec{n}_{ji}.$$

Ak ide o častice len jedného druhu, vzťah sa zjednoduší

$$\vec{P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{n}_i.$$

Tento parameter sa dá určiť pomocou merania príslušnej makroskopickkej vektorovej veličiny. Nech napríklad každá molekula látky je charakterizovaná veličinou $\vec{M}_i = m\vec{n}_i$. Pri N molekulách, ak platí princíp superpozície, dostaneme pre makroskopickú vektorovú veličinu

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{M}_i = \sum_{i=1}^N m\vec{n}_i = Nm\vec{P}.$$

Veličiny N a $\vec{M}$ sa dajú určiť experimentálne, veličina m len pri dokonale rovnobežnom usporiadaní všetkých vektorov $\vec{M}_i$.

Vektor $\vec{P}$ je teda rovnobežný s pozorovanou makroskopickou vektorovou veličinou, pričom jeho veľkosť (absolútna hodnota) predstavuje efektívny zlomok celkového počtu molekúl, ktorých vektory sú orientované rovnobežne s makroskopickým vektorom $\vec{M}$. Termínom „efektívny“ sa vyjadruje skutočnosť, že presne do smeru vektora $\vec{M}$ nemusí byť orientovaný žiaden z vektorov $\vec{M}_i$, do efektívneho počtu sa započítavajú len ich priemety do smeru vektora $\vec{M}$.

Na opis smerovej usporiadanosti je v niektorých prípadoch nevyhnutné zaviesť tenzorový parameter. Tak je tomu napríklad v kvapalných kryštáloch, ktorých nepolárnym molekulám (na rozdiel od polárných molekúl) sa nedá jednoznačne priradiť smerový vektor. Osou každej molekuly však možno preložiť priamku a skúmať rozdelenie orientácií týchto priamok v priestore. Jednotkové vektory $\vec{n}$ a $-\vec{n}$ rovnobežné s osou molekuly sú pre opis jej orientácie rovnocenné. Na ohodnotenie usporiadanosti smerov osí molekúl sa preto zavádza tenzorový parameter vzťahom

$$\bar{\bar{S}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{n}_i \vec{n}_i,$$

kde $\vec{n}_i \vec{n}_i$ sú diády²⁶ jednotkových vektorov, pričom sčítujeme cez N molekúl vybraného malého, ale makroskopického objemu s polohovým vektorom $\vec{r}$. Takto zavedený parameter je funkciou miesta, tj. vystihuje lokálnu orientáciu osí molekúl. Diadický súčin dvoch rovnakých jednotkových vektorov v definícii zaručuje nezávislosť od voľby jedného z dvoch možných smerov, charakterizujúcich orientáciu osi, lebo diadické súčiny $\vec{n}_i \vec{n}_i$ a $(-\vec{n}_i)(-\vec{n}_i)$ sú rovnocenné.

²⁶ O súčte viacerých diád pozri v dodatku o tenzoroch.

Význam parametra $\bar{\bar{S}}$ spočíva v tom, že výraz $\vec{v}_o \cdot \bar{\bar{S}} \cdot \vec{v}_o$, t.j. skalárny súčin tenzora s jednotkovým vektorom $\vec{v}_o$ z ľavej aj z pravej strany, udáva efektívny zlomok celkového počtu molekúl, ktorých osi sú rovnobežné s vektorom $\vec{v}_o$. Tenzor $\bar{\bar{S}}$ je symetrický, pričom jeho prvý skalár (t.j. súčet súradníc z hlavnej uhlopriečky) sa vždy rovná jednotke:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{n}_i \cdot \vec{n}_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1 = \frac{N}{N} = 1.$$

Niektorí autori zavádzajú parameter $\bar{\bar{S}}' = \bar{\bar{S}} - (1/3) \bar{\bar{I}}$, kde $\bar{\bar{I}}$ je tenzor identity, ktorý má tú vlastnosť, že jeho prvý skalár sa rovná nule. Ale výraz $\vec{v}_o \cdot \bar{\bar{S}}' \cdot \vec{v}_o$ potom už nemá taký názorný obsah, ako pri tenzore $\bar{\bar{S}}$.

Aj tenzorový parameter usporiadanosť sa dá získať pomocou merania makroskopickej veličiny. Z tohto hľadiska je vhodnou veličinou tenzor diamagnetickej susceptibility, lebo diamagnetická susceptibilita objemovej jednotky je súčtom susceptibilit jednotlivých molekúl (diamagnetická interakcia susedných molekúl je zanedbateľná). Dá sa odvodiť, že medzi parametrom $\bar{\bar{S}}$ a tenzorom $\bar{\chi}$ diamagnetickej susceptibility platí vzťah

$$\bar{\bar{S}} = \frac{\bar{\chi} - N\chi_k \bar{\bar{I}}}{N(\chi_r - \chi_k)},$$

kde χ_r a χ_k sú súradnicetenzora diamagnetickej susceptibility jednej molekuly. Možno ich získať z merania diamagnetickej susceptibility na sústave rovnobežne orientovaných molekúl.

6.6 Korelačná funkcia, radiálna distribučná funkcia

Štruktúra kvapalín a nekryštalických tuhých látok sa dá kvantitatívne opísať pomocou *radiálnej distribučnej funkcie* $\rho(R)$ objemovej hustoty počtu atómov (pozri článok 5.5), alebo pomocou *radiálnej funkcie* $W(R)$ medziatómových vzdialeností, nazývanej aj *binárna korelačná funkcia*.

Nech sústava N rovnakých jednoatómových molekúl zaujíma objem V . Zvolíme v ňom dva objemové elementy dV_1 a dV_2 v miestach s polohovými vektormi $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$. Ak je poloha molekúl navzájom nezávislá, potom pravdepodobnosť, že molekula 1 sa nachádza v objemovom elemente dV_1 a súčasne molekula 2 v objemovom elemente dV_2 , je vyjadrená vzťahom

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V}. \quad (6.10)$$

Úplná nezávislosť polohy molekúl je možná len v ideálnych plynch, kde sa s vlastným objemom molekúl a ich vzájomným silovým pôsobením neuvažuje. V reálnych plynch, kvapalinách a tuhých látkach nemôžu sa jadrá atómov nachádzať ľubovoľne blízko pri sebe,

čo je dôsledkom konečných rozmerov atómov, resp. molekúl. Preto pravdepodobnosť nájsť „druhú“ molekulu v niektorom elementárnom objeme závisí od polohy „prvej“ molekuly. Túto závislosť – koreláciu – vyjadrujeme funkciou $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, ktorá v homogénnom a izotropnom prostredí závisí len od vzdialenosti $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = R$, takže $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = W(R)$. Namiesto vzťahu (6.10) treba potom písať

$$dP(R) = W(R) \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V}. \quad (6.11)$$

Ak jednu z uvažovaných molekúl umiestnime do začiatku súradnicovej sústavy, potom pravdepodobnosť nájsť druhú molekulu vo vzdialenosti R až $R + dR$ od začiatku sústavy, je vyjadrená vzťahom

$$dP(R) = W(R) \frac{4\pi R^2 dR}{V},$$

pričom platí normovacia podmienka

$$\frac{1}{V} = \int_0^\infty W(R) 4\pi R^2 dR = 1,$$

ktorá vyjadruje skutočnosť, že druhá molekula sa istotne nachádza niekde v priestore.

Nech sa v uvažovanej guľovej vrstve R až $R + dR$ nachádza dN molekúl. Potom objemovú hustotu ich počtu vyjadríme vzťahom

$$\rho(R) = \frac{dN}{4\pi R^2 dR}.$$

Závislosť hustoty ρ od vzdialenosti R sa nazýva radiálna distribučná funkcia (RDF). Platí pre ňu normovacia podmienka

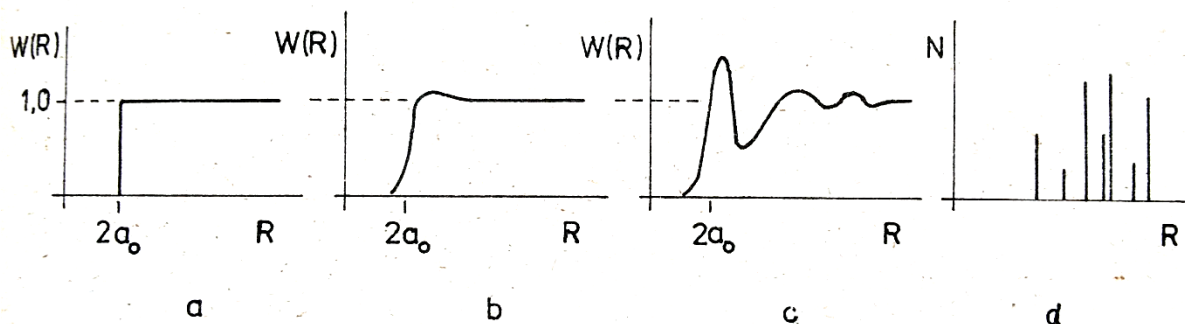
$$\int_0^\infty \rho(R) 4\pi R^2 dR = N - 1 \cong N.$$

Porovnaním dvoch uvedených normovacích podmienok získame vzťah

$$W(R) = V \frac{\rho(R)}{N} = \frac{\rho(R)}{\rho_o},$$

kde ρ_o je priemerný počet molekúl pripadajúci na objemovú jednotku. Závislosti funkcií $\rho(R)$ a $W(R)$ od R sú preto kvalitatívne rovnaké.

Obidve funkcie sú základnými charakteristikami štruktúry plynov, kvapalín aj tuhých látok, najmä nekryštalických. Závislosti funkcie $W(R)$ od R pre tieto prípady sú uvedené na obrázkoch 6.5. Obrázok 6.5a zodpovedá plynu s nestlačiteľnými jednoatómovými molekulami s polomerom a_o pri malej objemovej hustote počtu molekúl, obrázok 6.5b pri veľkej hustote. Obrázok 6.5c zodpovedá kvapaline alebo nekryštalickej tuhej látke a posledný obrázok ideálnemu kryštálu. Binárna korelačná funkcia v ideálnom kryštáli je teda diskrétna.



Obr. 6.5
Korelačná funkcia $W(R)$

Zo známej radiálnej distribučnej funkcie (RDF) môžeme získať niekoľko významných parametrov, ktoré charakterizujú štruktúru kvantitatívne. Tak veľkosti plôch pod jednotlivými maximami tejto krivky sú úmerné počtu atómov v príslušnom intervale vzdialeností, takže pri vhodnom normovaní RDF možno určiť efektívne koordinačné čísla zodpovedajúce príslušným maximám.

Polohy maxím RDF udávajú rovnovážne medziatómové vzdialenosti, pričom poloha prvého maxima určuje najmenšiu z nich. Šírka maxím je priamoúmerná strednej kvadratickej odchýlke medziatómových vzdialeností (určuje rozptyl týchto vzdialeností). Radiálna distribučná funkcia nadobúda po istej vzdialenosti prakticky stálu hodnotu ρ_0 . Je ňou v podstate určená vzdialenosť, po ktorú sa uplatňuje korelácia medzi časticami, nazývaná *korelačná dĺžka*. Všetky tieto uvedené charakteristiky sa vzťahujú na nekryštalické tuhé látky, prípadne aj na kvapaliny.

7. Súvislosť štruktúry a fyzikálnych vlastností

Z mikrofyzikálneho hľadiska je každá tuhá látka anizotropná a nehomogénna. Elektrické a magnetické polia vytvárané časticami v tuhej látke sa pri postupe kryštálovou mriežkou periodicky menia. Napríklad elektrický potenciál sa na vzdialenosti 10^{-10}m môže zmeniť o niekoľko voltov, čo potom generuje obrovské intenzity elektrického poľa v kryštáli. Preto je pochopiteľné, že aj malé zmeny v usporiadaní atómov, ak sa udejú v celom objeme vzorky, môžu mať za následok významné zmeny jej makroskopických vlastností. Súvislosť medzi štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami tuhej látky má v jednotlivých prípadoch špecifické črty. Preto nemožno o tejto téme hovoriť všeobecne, ale uvedieme len niektoré ilustratívne prípady.

7.1 Tvrdosť, bod topenia, a štiepatelnosť

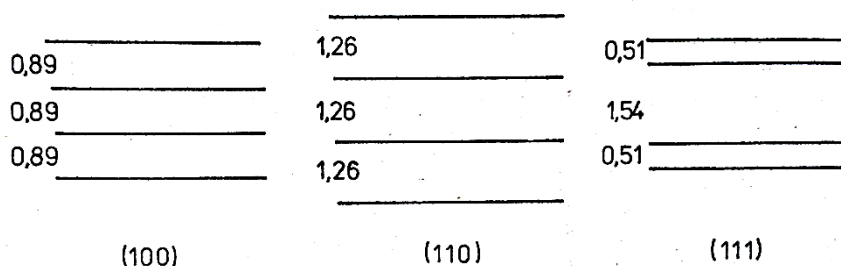
Tvrdosť, aj bod topenia úzko súvisia s pevnosťou chemickej väzby medzi časticami látky, lebo tak ako topenie, tak aj rýpanie predstavujú proces, pri ktorom sa táto väzba narúša. V látkach, v ktorých sa vyskytuje viacero typov väzby súčasne, je pre tvrdosť aj pre teplotu topenia určujúca najslabšia z nich. Ako príklad uvedieme molekulové kryštály (trebárs kryštály CH_4 , Cl_2), kde sa v molekulách uplatňujú kovalentné väzby, ale medzi molekulami len oveľa slabšie väzby van der Waalsove. Tieto kryštály majú jednak malú tvrdosť, jednak nízky bod topenia, (-183°C , chlór -120°C .)

Vzájomný vzťah medzi pevnosťou chemickej väzby a tvrdosťou, resp. teplotou topenia (pri atmosférickom tlaku) doložíme na príklade kryštálov s iónovými väzbami (tab. 7.1). Vo všetkých prípadoch, ktoré sú uvedené v tabuľke, ide o ióny s rovnako veľkými nábojmi, takže postupne sa zväčšujúca vzdialenosť medzi nimi znamená pokles vzájomnej príťažlivosti a tým oslabenie súdržnosti.

Tab. 7.1	MgO	CaO	SrO	BaO	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Vzdialenosť iónov 10^{-10}m	2,10	2,40	2,57	2,77	2,31	2,79	2,94	3,18
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	6,5	4,5	3,5	3,0	3,2	2,0	?	?
Teplota topenia $^\circ\text{C}$	2800	2585	2430	1923	988	801	740	660

S pevnosťou chemickej väzby súvisí aj štiepatelnosť kryštálov. Podmienkou dobrej štiepatelnosti je existencia rovín v štruktúre, v ktorých sú častice medzi sebou viazané pevnejšie než v smere kolmom na tieto roviny. Takúto vlastnosť majú všetky látky s vrstevnatou štruktúrou, špeciálne kremičitany (sľuda, mastenec), alebo grafit.

Dobre štiepateľný je aj kryštál NaCl, v ktorom sa uplatňujú väzby len jedného typu. V tomto prípade je dôležitá relatívna veľkosť príťažlivých síl medzi rovinami, ktoré sú rozlične orientované, špeciálne veľkosť sily pripadajúca na plochu jednotkovej veľkosti. Kryštál NaCl je dobre štiepateľný pozdĺž rovin (100).



Obr. 7.1
Vzdialenosť medzi atómovými vrstvami v diamante pri
pohľadoch pozdĺž rovin (100), (110) a (111)

Podobná situácia je v diamante. Na obrázku 7.1 sú znázornené rezy jeho štruktúrou, vedené kolmo na roviny (100), (110) a (111). Vodorovné úsečky predstavujú priemety rovin obsadených atómami uhlíka. Ako z obrázku vidno, najväčšia vzdialenosť medzi zobrazenými rovinami je $1,54 \times 10^{-10} \text{ m}$. Práve pozdĺž týchto rovin (111) je diamant štiepateľný.

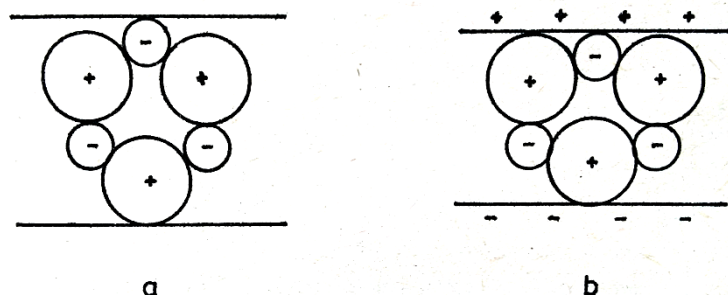
7.2 Piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti.

Každý piezoelektrický kryštál obsahuje tzv. polárnu os súmernosti. Je to dvojnásobná, alebo viacnásobná os súmernosti, ktorej dva „konce“ nie sú ekvivalentné. V kryštáli vtedy nejestvujú zrkadlové roviny ani dvojnásobné osi symetrie kolmé na polárnu os, ale ani stred súmernosti, ktorými by sa táto os dala preklopiť.

Medzi kryštály s takouto symetriou patrí napríklad α -kremeň. Kryštalizuje v trigonálnej kryštalografickej sústave, vyznačuje sa jednou trojnásobnou nepolárnou osou a tromi na ňu kolmými dvojnásobnými polárnymi osami. Trojnásobná os charakterizuje makroskopickú súmernosť kremeňa, súmernosť štruktúry sa však vyznačuje trojnásobnou skrutkovou osou 3_1 , okolo ktorej sú ako na skrutkovici umiestnené atómy kremíka. Kolmý priemet troch atómov Si do roviny kolmej na skrutkovú os je nakreslený na obrázku 7,2a. Väčšie krúžky predstavujú ióny kremíka, menšie ióny kyslíka. Chemická väzba medzi kremíkom a kyslíkom má čiastočne iónový charakter, pričom pri kremíku je nadbytok kladného a pri kyslíku záporného náboja. Piezoelektrické platničky sa z kremeňa vyrezávajú tak, aby ich povrchové plochy (na obrázku 7.2 znázornené vodorovnými úsečkami) boli rovnobežné s trojnásobnou osou a kolmé na jednu z troch polárnych osí. V štruktúre kremeňa sú elektrické náboje rozmiestnené tak, že v nedeformovanom stave sú náboje na povrchu platničiek dobre

vykompenzované, takže ich elektrický dipólový moment je nulový. Pri stlačení platničky sa deformuje pôvodné elektricky neutrálne usporiadanie nábojov (obr. 7.2b), v platničke vznikajú dipólové momenty a tým na povrchu platničiek elektrický náboj.

Popri kryštáli kremeňa jestvuje rad ďalších piezoelektrických materiálov, napríklad BaTiO_3 , Seignetova soľ ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), alebo turmalín. Vo všetkých týchto látkach jestvujú polárne skupiny, ktorých elektrické dipólové momenty sa pri deformácii menia. Preto piezoelektrický jav nemôže vzniknúť napríklad v kovoch, alebo v kryštáloch s čisto kovalentnou väzbou, kde nie sú predpoklady na vznik dipólových momentov deformáciou.



Obr. 7.2
Polarizácia kremeňa pri jeho deformácii

Aj feroelektrické vlastnosti kryštálov sú podmienené prítomnosťou chemickej väzby iónového charakteru. Najznámejšou feroelektrickou látkou je BaTiO_3 . Je pozoruhodné, že mnohé iné feroelektrické kryštály majú štruktúru rovnakého typu ako kryštál BaTiO_3 .

Paraelektrická fáza kryštálu BaTiO_3 (stabilná nad 120°C) je kubická (obr. 5.12), ale feroelektrická fáza (pod 120°C) je tetragonálna, so základnou bunkou s tvarom kvádra a hranami pri izbovej teplote $a_1 = a_2 = 0,3992 \text{ nm}$, $a_3 = 0,4036 \text{ nm}$. Základná bunka sa teda od kocky veľmi nelíši. Ióny titánu a kyslíka však nezaujímajú polohy uprostred bunky, resp. uprostred stien bunky, ako v paraelektrickej fáze, ale sú posunuté v smere osi a_3 ktorá je tzv. feroelektrickou osou. Vzhľadom na stred bunky (posudzovaný podľa polohy iónov Ba) sú ióny Ti posunuté o $+5 \text{ pm}$, ióny O_I o -9 pm a ióny O_{II} o -5 pm . Najdôležitejšie je posunutie iónov Ti a O_I , ktoré rozhodujúcim spôsobom prispieva k výslednej spontánnej polarizácii kryštálu.

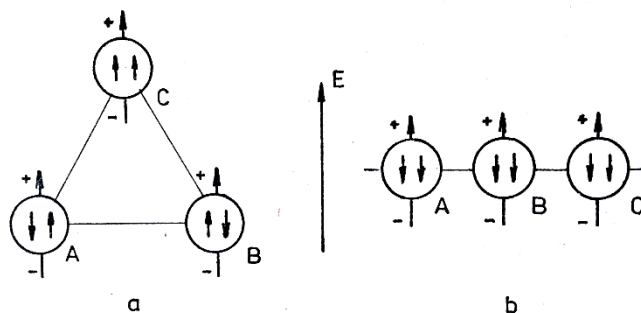
Treba však uviesť, že chemická väzba v BaTiO_3 nie je čisto iónová, ale čiastočne kovalentná, takže efektívne náboje iónov nemajú hodnoty presne $-2e$ pri Ba, $-1e$ pri Ti a $-2e$ pri kyslíku. Aj keby sme uvažovali s čisto iónovým charakterom väzby, t.j. s uvedenými hodnotami nábojov a posunutí iónov, nedokázali by sme vysvetliť veľkosť spontánnej polarizácie, lebo výsledok výpočtu poskytuje len $2/3$ jej skutočnej hodnoty. S ohľadom na čiastočne kovalentný charakter väzby je tento príspevok ešte menší. Zvyšujúcu časť spontánnej polarizácie treba pripísať deformácii elektrónových obalov všetkých zúčastnených iónov.

7.3 Dvojlom a optická aktivita

Jestvuje celý rad kryštálov (tzv. dvojlomné kryštály), ktorých index lomu závisí od orientácie roviny polarizácie elektromagnetickej vlny vzhľadom na osi kryštálu. Vlna prechádzajúca kryštálom vyvoláva vynútené kmitanie elektrónov, ktoré môžeme považovať za oscilátory. Kmitanie elektrónov v rôznych smeroch v kryštáli sa môže odlišovať vlastnými frekvenciami, amplitúdami, aj tlmením. Rozdiely v hodnotách týchto veličín súvisia so štruktúrou kryštálu. Ak je kryštál izotropný (napr. kubické kryštály), rozdiely nevznikajú, preto kubické kryštály nie sú dvojlomné.

Ako jednoduchý model na vysvetlenie takýchto vlastností môže poslúžiť látka pozostávajúca z podlhovastých molekúl, usporiadaných dlhšími osami navzájom rovnobežne. Dá sa predpokladať, že možnosti kmitania elektrónov sú pozdĺž týchto osí iné ako v smere kolmom na ne. Takéto usporiadanie spravidla vedie k odlišným hodnotám indexu lomu pre vlny, ktorých vektor $\vec{E}$ intenzity elektrického poľa kmitá rovnobežne s osami molekúl, resp. kolmo na tieto osi. V každej dvojlomnej látke musí existovať podobné anizotropné usporiadanie.

Najznámejšou dvojlomnou látkou je islandský vápenec, ktorý má trigonálnu štruktúru, podobajúcu sa na deformovanú štruktúru kryštálu NaCl, predĺženú v smere telesovej uhlopriečky. Pritom ióny sodíka sú nahradené iónmi vápnika, a ióny chlóru skupinou CO_3^{2-} . Všetky atómy tejto skupiny sú umiestnené v rovinách kolmých na trojnásobnú (trigonálnu) os súmernosti. Dvojlom islandského vápenca vysvetlil W.L. Bragg nasledovne. Na obr. 7.3a je znázornená trojica iónov kyslíka skupiny CO_3^{2-} , pričom trigonálna os je na rovinu obrázku kolmá. Keď vektor $\vec{E}$ vonkajšieho poľa je kolmý na trigonálnu os, z atómov kyslíka vznikajú indukované dipóly, (na obrázku vyznačené veľkými šípkami so znamienkami, presahujúcimi krúžky). Vytvorené dipóly navzájom interagujú, pričom vznikajú malé dodatkové dipóly (vyznačené malými šípkami vnútri krúžkov). Dipóly A a B si svojimi účinkami veľkosť dipólových momentov navzájom znižujú, ale veľkosť momentu dipólu C zväčšujú; a dipól C spätne zväčšuje momenty dipólov A a B. Ak vonkajšie pole má smer trigonálnej osi, tak všetky dodatkové dipólové momenty majú smer opačný ako momenty vytvorené vonkajším poľom, takže výsledná polarizácia je v tomto prípade menšia.



Obr. 7.3
Vznik dvojzlomu v islandskom vápenci

Medzi parametrami prostredia – indexom lomu n , susceptibilitou χ , relatívnou permitivitou ε_r a polarizáciou P platia vzťahy

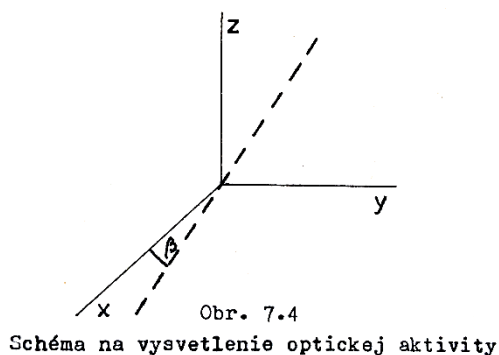
$$n^2 = \varepsilon_r = 1 + \chi, \quad P = \varepsilon_0 \chi E,$$

kde ε_0 je permitivita vákua a E intenzita elektrického poľa, v ktorom sa vzorka nachádza. Z týchto vzťahov vyplýva, že index lomu pre vlny, ktorých vektor $\vec{E}$ kmitá rovnobežne s trigonálnou osou, je väčší, než index lomu pre vlny, ktorých vektor $\vec{E}$ kmitá kolmo na túto os.

Pri islandskom vápenci je rozdiel indexov lomu vo viditeľnej oblasti ($\lambda \approx 0,59 \text{ nm}$) značný, $n_1 = 1,658$ $n_2 = 1,486$, čo sa výrazne prejavuje na jeho optických vlastnostiach. Pre trigonálny kremeň sú hodnoty indexov $n_1 = 1,543$ $n_2 = 1,552$, a pre ľad $n_1 = 1,309$ a $n_2 = 1,310$.

Doposiaľ uvedené príklady sa týkajú kryštálov s jednou optickou osou, t.j. s dvoma významnými hodnotami indexu lomu. Pre hodnotu indexu lomu je v nich rozhodujúci uhol medzi optickou osou (trigonálna os v kalcite) a vektorom $\vec{E}$ prechádzajúcej elektromagnetickej vlny. Kryštály s jednou optickou osou (*opticky jednoosové kryštály*) kryštalizujú v trigonálnej, tetragonálnej a hexagonálnej sústave. Kryštály patriace do ortorombickej, monoklinickej a triklinickej sústavy sú opticky dvojosové, pri ktorých existujú tri významné hodnoty indexu lomu, zvyčajne vzhľadom na tri navzájom kolmé smery kmitania vektora $\vec{E}$. Napríklad pre aragonit (ortorombická modifikácia CaCO_3) existujú tri hodnoty indexov lomu $n_1 = 1,531$, $n_2 = 1,682$, $n_3 = 1,686$. V aragonite ležia skupiny CO_3 v rovinách kolmých na kryštalografickú os c , preto vlne, ktorej vektor $\vec{E}$ kmitá rovnobežne s touto osou, zodpovedá najmenší index lomu.

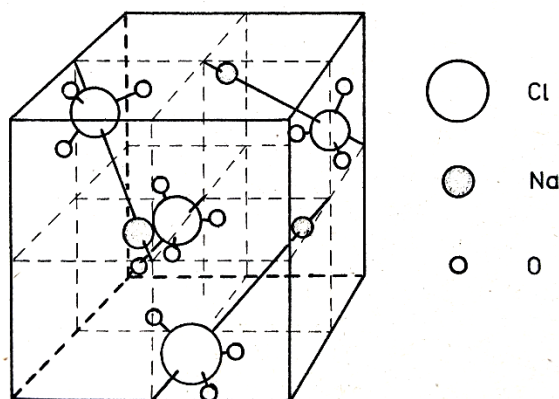
Aj optická aktivita, t.j. stáčanie polarizačnej roviny elektromagnetickej vlny pri prechode prostredím, nachádza svoje vysvetlenie vo zvláštnostiach štruktúry. Opticky aktívne sú roztoky niektorých látok, napríklad kyseliny vínnej, kde je tento jav zapríčinený asymetriou molekúl. Opticky aktívne sú aj jej kryštály. Jestvujú však kryštály, ktorých roztok nie je opticky aktívny, takže príčinu optickej aktivity treba hľadať v ich štruktúre.



Optická aktivita sa dá vysvetliť na jednoduchom modeli. Predpokladajme, že následkom pôsobenia vnútorných polí v kryštáli môže niektorá častica (elektrón, ión) kmitať len pozdĺž jednej priamky, napríklad osi x . Nech sa v smere osi z kryštálom šíri lineárne polarizovaná elektromagnetická vlna, ktorej vektor $\vec{E}$ kmitá v rovine odchýlenej od roviny xy o nie veľký uhol β (obr. 7.4). Častica (uvažujme, že je

umiestnená v začiatku súradnicovej sústavy) sa rozkmitá (len v smere osi x), pričom jej kmitanie, ako aj jej kmitaním vyžarované vlny, majú aj zložku kolmú na rovinu kmitov $\vec{E}$ vektora pôvodnej vlny. Vlna, ktorá vznikne zložením pôvodnej vlny so sekundárnou vlnou, nebude už polarizovaná v pôvodnej rovine, jej vektor $\vec{E}$ bude kmitať v rovine trochu odchýlenej od pôvodnej roviny, rovina kmitania sa pootočí okolo smeru šírenia vlny. Pri postupe kryštálom vlna postupne rozkmitáva ďalšie častice a ak dovolené smery ich kmitania sú vzhľadom na smer postupu vlny usporiadané skrutkovito, tak vzniká predpoklad na vznik optickej aktivity kryštálu.

Ako príklad môžeme uviesť kryštál NaClO_3 , ktorého štruktúra je znázornená na obrázku 7.5. Ak si zvolíme niektorú zo spojnic iónu Na^+ so skupinou ClO_3^- za východiskovú, môžeme sa presvedčiť, že ostatné tri sú okolo nej usporiadané skrutkovito.



Obr. 7.5
Štruktúra NaClO_3

Opticky aktívne látky sa delia na pravotočivé a ľavotočivé, podľa smeru stáčania roviny polarizácie. Jestvujú napríklad dve nízkoteplotné modifikácie kremeňa s opačným stáčaním roviny polarizácie. Odlišujú sa trojnásobnými skrutkovými osami symetrie, jedna z nich má os označovanú symbolom 3_1 , druhá symbolom 3_2 .

Optickú aktivitu vysvetlil už Fresnel (1788 – 1827), a to rozdielnymi hodnotami indexu lomu pre dve opačne kruhovo polarizované vlny šíriace sa jedným smerom. Lineárne polarizovanú

vlnu si totiž môžeme vždy predstaviť ako zloženú z dvoch opačným smerom kruhovo polarizovaných vĺn (t.j. vĺn s opačným smerom rotácie rovín ich kmitov). Ak sa lineárne polarizovaná vlna šíri kryštálom, ktorý má skrutkovite usporiadané častice, a šíri sa v smere osi tejto skrutky, tak po jej rozložení na dve kruhovo polarizované zložky bude s kryštálom silnejšie interagovať tá, ktorej rotácia je v súlade s rotáciou skrutkovitej štruktúry. Intenzívnejšia interakcia má za následok menšiu fázovú rýchlosť (väčší index lomu), a teda zaostávanie za vlnou, ktorej zodpovedá menší index lomu. Preto po výstupe z kryštálu a opätovnom zjednotení dvoch opačne kruhovo polarizovaných vĺn je rovina kmitov vo všeobecnosti pootočená.

8. Súmernosť makroskopických vlastností

8.1 Pojem fyzikálnej vlastnosti

Na fyzikálny objekt (kryštál, nekryštalickú látku, kvapalinu alebo plyn) môžeme pôsobiť rôznymi vonkajšími vplyvmi – elektromagnetickým poľom, mechanickým napätím, gradientom teploty a pod. Výsledok pôsobenia závisí nielen od vonkajších príčin, ale aj od vlastností samotného objektu. Medzi príčinou a vyvolaným následkom jestvuje vo všeobecnosti zložitá súvislosť. Jestvuje však početná množina prípadov, pri ktorých vzťah medzi príčinou P a následkom N môžeme považovať za lineárny, keď už aj nie pre ľubovoľné hodnoty veličiny predstavujúcej príčinu, tak aspoň v určitom intervale jej hodnôt. Ak opisujeme len statické závislosti, nezávisiace od času, môžeme závislosť následku N od príčiny P vyjadriť vzťahom

$$N - N_o = k \cdot P . \quad (8.1)$$

kde $N - N_o$ predstavuje zmenu vyvolanú príčinou P . Koeficient k v tomto vzťahu reprezentuje *fyzikálnu vlastnosť objektu*. Príčina P , následok N aj vlastnosť objektu k sa vyjadrujú prostredníctvom fyzikálnych veličín, ktoré môžu byť povahy skalárnej, vektorovej, alebo aj tenzorovej. Napríklad vo vzťahu $\Delta l = \alpha \Delta T$ medzi zmenou teploty ΔT a zmenou dĺžky tyče Δl , vystupuje koeficient dĺžkovej rozťažnosti, ktorý reprezentuje vlastnosť tyče, resp. materiálu, z ktorého je zhotovená.

Lineárny vzťah platí spravidla iba v obmedzenom intervale hodnôt príčiny. Pri snahe rozšíriť platnosť vzťahu treba uvažovať so závislosťou v tvare polynómu

$$N - N_o = k_1 P + k_2 P^2 + k_3 P^3 + \dots . \quad (8.2)$$

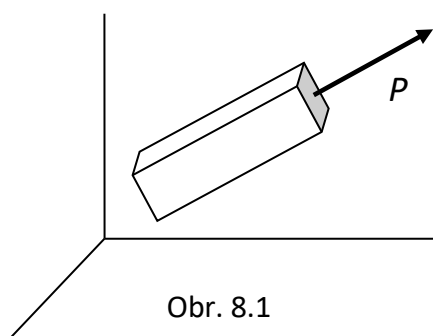
kde parametre k_i sa týkajú tej istej vlastnosti (veličiny), slúžia len na presnejšie vyjadrenie závislosti. Napríklad teplotná závislosť rezistivity zlata pri vyšších teplotách sa od lineárnej závislosti odchyľuje k väčším hodnotám, takže na presnejšie vyjadrenie vzťahu treba popri lineárnom člene použiť aspoň kvadratický člen.

8.2 Súmernosť fyzikálnej vlastnosti a fyzikálneho objektu

Predstavme si vo vonkajšej (laboratórnej) súradnicovej sústave umiestnený nejaký objekt, napríklad kryštál. Ktorúkoľvek jeho fyzikálnu vlastnosť (napríklad hustotu, rezistivitu) môžeme v tejto sústave vyjadriť ako funkciu súradníc. To znamená, že v každom bode laboratórnej súradnicovej sústavy má zvolená fyzikálna vlastnosť určitú hodnotu, ktorá je tak funkciou troch priestorových súradníc. Ak objekt transformujeme (napr. otočením, zrkadlením), hodnoty vlastnosti sa v konkrétnych bodoch laboratórnej sústavy vo všeobec-

nosti zmenia. Ak jestvuje taká transformácia objektu, pri ktorej sa hodnoty príslušnej veličiny zachovávajú vo všetkých bodoch laboratórnej sústavy, tak hovoríme, že transformácia je operáciou súmernosti danej fyzikálnej vlastnosti. Množina operácií súmernosti danej fyzikálnej vlastnosti tvorí grupu (pozri časť 3.2). Objekt má však viacero fyzikálnych vlastností, pričom každá z nich môže mať svoju vlastnú grupu operácií súmernosti, jedna bohatšiu, iná chudobnejšiu na počet prvkov.

Ak opisujeme súmernosť fyzikálneho objektu ako celku, vrátane jeho vonkajšieho tvaru, štruktúry, aj fyzikálnych vlastností, máme na zreteli také ortogonálne transformácie, ktoré v laboratórnej súradnicovej sústave sú operáciami súmernosti všetkých uvedených vlastností. Je zrejmé, že táto grupa vo všeobecnosti môže mať menej prvkov, než grupa ktorejkoľvek jeho fyzikálnej vlastnosti. Je ňou totiž podgrupa spoločná pre všetky grupy operácií súmernosti jednotlivých fyzikálnych vlastností objektu, vrátane štruktúry.



Ako elementárny príklad uvedieme tetragonálny kryštál, spontánne spolarizovaný rovnobežne so svojou štvornásobnou osou súmernosti (obr. 8.1). Operáciou súmernosti kryštálu je otočenie o 90° (a násobky tejto hodnoty) okolo tejto osi, zatiaľ čo operáciou súmernosti *polarizácie* ako veličiny, je otočenie o ľubovoľný uhol okolo tej istej osi, lebo sa pri ňom zachovávajú všetky zložky vektora polarizácie $\vec{P}$. Grupa otočení kryštálu je

teda menej početná (má len štyri prvky) než grupa otočení, ktorá zachováva hodnoty jednej z jeho vlastností.

8.3 Polárne a axiálne vektorové veličiny

Významnou operáciou súmernosti objektov je inverzia, tj. transformácia, pri ktorej sa body objektu s polohovým vektorom $\vec{r}$ premiestňujú do polohy $-\vec{r}$ (vzhľadom na laboratórnu sústavu). Aj inverzia môže byť operáciou súmernosti objektu alebo niektorej jeho vlastnosti. V súvislosti s tým rozdeľujeme vektorové veličiny (stručnejšie vektory) opisujúce vlastnosti objektov na polárne a axiálne.

Medzi vektorové fyzikálne veličiny patria – rýchlosť, zrýchlenie, intenzita elektrického poľa, ale zaraďujeme medzi ne aj uhlovú rýchlosť, moment hybnosti či magnetickú indukciu. Rozdiel medzi týmito dvoma skupinami je v ich vzťahu k inverzii. Ak sa napríklad častica pohybuje v kladnom smere osi x , tak tento smer má aj vektor jej rýchlosti. Inverzia pohybu vyvolá pohyb v opačnom smere, a aj vektor rýchlosti má potom opačný smer. Inverzia nie je teda operáciou súmernosti objektu pohybujúceho sa translačne, lebo ho nezachováva, ale mení. Ak ale vykonáme inverziu otáčajúceho sa kola (vzhľadom na jeho stred), ľahko sa presvedčíme, že v tomto prípade je inverzia operáciou súmernosti, lebo smer otáčania sa inverziou nezmení. Ale aj otáčajúcemu sa kolesu priradíme vektorovú veličinu – uhlovú

rýchlosť. Vektor translačnej rýchlosti, aj vektor uhlovej rýchlosti zobrazujeme orientovanou úsečkou, ale inverzia nie je jej operáciou súmernosti. Súmernosť veličiny a súmernosť jej obrazu (vektora) sa v druhom prípade nezhodujú. Vektorové veličiny, pri ktorých jestvuje súlad medzi súmernosťou objektu a jeho obrazu (ako orientovanej úsečky) nazývame polárne, v opačnom prípade ide o axiálne vektorové veličiny.

Rozdiel medzi polárnymi a axiálnymi vektorovými veličinami sa vo vzťahu k inverzii prejavuje aj v transformačných vzťahoch. Zvolíme dve stotožnené súradnicové sústavy S a S' , pričom S' ako vonkajšiu (laboratórnu) sústavu, v ktorej sa nachádza objekt. Sústavu S pevne spojíme s objektom, takže pri ľubovoľnej transformácii objektu sa transformuje spolu s ním. Uvažujme o bode objektu so súradnicami x_i ($i = 1, 2, 3$), ktoré sa pred transformáciou objektu zhodujú so súradnicami x'_i , takže platí $x_i = x'_i$. Transformáciou objektu sa súradnice x_i bodov v sústave S nezmenia, ale v laboratórnej sústave S' nadobudnú zmenené hodnoty x'_i . Pri akejkolvek ortogonálnej transformácii objektu (tj. keď sa zachováva vzdialenosť medzi ľubovoľnými dvoma bodmi objektu) platia nasledujúce vzťahy medzi týmito súradnicami

$$x'_1 = x_1 \cos \alpha_{11} + x_2 \cos \alpha_{12} + x_3 \cos \alpha_{13}$$

$$x'_2 = x_1 \cos \alpha_{21} + x_2 \cos \alpha_{22} + x_3 \cos \alpha_{23}$$

$$x'_3 = x_1 \cos \alpha_{31} + x_2 \cos \alpha_{32} + x_3 \cos \alpha_{33}$$

alebo stručnejšie

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j \quad (8.3)$$

kde $a_{ij} = \cos \alpha_{ij}$ a α_{ij} sú uhly medzi i -tou súradnicou sústavy S' a j -tou súradnicou sústavy S .

Pri inverzii objektu pre všetky jeho body platí $x'_i = -x_i$, z čoho vyplýva, že musí platiť $a_{ij} = -\delta_{ij}$ ($\delta_{ij} = 0$, keď $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$, keď $i = j$). Matica transformácie tak nadobúda tvar

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha_{11} & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{21} & \cos \alpha_{22} & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{31} & \cos \alpha_{32} & \cos \alpha_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.4)$$

Ak teda $x'_i = -x_i$, tak polárny vektor, ktorého koniec mal pred inverziou súradnice x'_i , inverziou zmenil smer na opačný. Inverzia nie je operáciou súmernosti polárneho vektora. Ak však inverzia má byť operáciou súmernosti axiálneho vektora, tak musí platiť vzťah $x'_i = +x_i$, čo však nie je v súlade s transformačným vzťahom (8.3). Axiálne vektorové veličiny sa preto transformujú podľa vzťahu

$$x'_i = |a_{ij}| \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j, \quad (8.5)$$

kde symbol $|a_{ij}|$ predstavuje determinant transformačnej matice (8.4). Tento determinant má hodnotu $+1$ pri takých operáciách, ako otočenie okolo osi (tzv. vlastná rotácia), takže axiálne aj polárne vektory sa vtedy transformujú rovnako. Hodnotu -1 nadobúda pri inverzii a pri zrkadlení (tzv. nevlastné rotácie)²⁷.

8.4 Polárne a axiálne tenzory

Pojem polárnej a axiálnej veličiny sa dá rozšíriť aj na tenzory vyšších stupňov. Tenzor n -tého stupňa pozostáva z tzv. multiád (diád, triád, . . .), tj. z usporiadaných n -tíc vektorov²⁸. Multiádu považujeme za polárnu, ak obsahuje párny, alebo nulový počet axiálnych vektorov. V opačnom prípade je multiáda axiálna. Polárny, resp. axiálny charakter multiád sa prejavuje aj na transformačných vzťahoch súradníc tenzorov.

Súradnice $t_{ijk..}$ polárneho tenzora n -tého stupňa majú n indexov a transformujú sa podľa vzťahu (pozri DI.31)

$$t'_{ijk..} = \sum_{pqr..} (a_{ip} a_{jq} a_{kr} \dots) t_{pqr..} \quad (8.6)$$

kde $t'_{ijk..}$ sú súradnice tenzora po transformácii a $t_{pqr..}$ súradnice pred transformáciou, vyjadrené v tej istej súradnicovej sústave. Veličiny $a_{ip}, a_{jq} \dots$ sú prvky transformačnej matice, pričom indexy $i, j, k, p, q, r \dots$ nadobúdajú hodnoty $1, 2$ a 3 .

Ak multiády tenzora obsahujú po m axiálnych vektorov, treba transformačný vzťah (8.6) vynásobiť členom $|a_{st}|^m$, kde $|a_{st}|$ je determinant transformačnej matice (8.4). Pri nevlastných rotáciách a pri nepárnom m má determinant hodnotu -1 , vo všetkých ostatných prípadoch hodnotu $+1$. Pre axiálne tenzory platí transformačný vzťah

$$t'_{ijk..} = |a_{st}| \sum_{pqr..} (a_{ip} a_{jq} a_{kr} \dots) t_{pqr..} \quad (8.7)$$

Pri vlastných rotáciách sa axiálny tenzor transformuje ako polárny, pri nevlastných operáciách sa ich vzťahy odlišujú znamienkom.

²⁷ Na ilustráciu uvedieme dve transformačné matice

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Prvá reprezentuje otočenie sústavy okolo osi z o 90° proti chodu hodinových ručičiek, takže pre súradnice bodu platí $x' = y$, $y' = -x$ a $z' = z$; jej determinant má hodnotu $+1$. Otočenie bodu opačným smerom o rovnaký uhol poskytne v pôvodnej sústave rovnakú zmenu súradníc. Druhá matice reprezentuje zrkadlenie v rovine (x,z) idúcej začiatkom súradnicovej sústavy, takže $x \rightarrow x$, $y \rightarrow -y$ a $z \rightarrow z$; jej determinant $= -1$.

²⁸ Vektor sa považuje za tenzor prvého stupňa. Viac je v dodatku o tenzoroch.

8.5 Operácie súmernosti tenzorových vlastností

Pri transformáciách, ktoré sú operáciami súmernosti fyzikálnej vlastnosti, sa nemenia súradnice tenzora, ktorým je vlastnosť opísaná; takže platí

$$t'_{ijk..} = t_{ijk..} \quad (8.8)$$

Pri inverzii pre prvky transformačnej matice platí $a_{st} = -\delta_{st}$, takže z transformačných vzťahov (8.6) a (8.7) dostaneme pre polárne tenzory

$$t'_{ijk..} = (-1)^n t_{ijk..} \quad (8.9)$$

a pre axiálne tenzory

$$t'_{ijk..} = (-1)^{n+1} t_{ijk..} \quad (8.10)$$

To znamená, že inverzia je operáciou súmernosti všetkých polárnych tenzorov párneho stupňa a všetkých axiálnych tenzorov nepárneho stupňa.

Inverziou sa súmernosť tenzormi opísaných vlastností nevyčerpáva, v podstatnej miere však závisí od stupňa tenzora, ako aj od vlastností objektu, napríklad pri kryštáloch od ich príslušnosti do kryštalografickej sústavy.

Skalárna vlastnosť, tj. vlastnosť opísaná tenzorom nultého stupňa, zachováva svoju hodnotu (je invariantná) pri akejkoľvek transformácii objektu, teda aj pri inverzii²⁹. Grupa operácií súmernosti skalárnej veličiny je najpočetnejšou grupou ortogonálnych transformácií. Obsahuje otočenia okolo ľubovoľne orientovanej osi o ľubovoľný uhol, inverziu, zrkadlenia v ľubovoľnej rovine. Táto grupa sa označuje symbolom $\infty/\infty mmm$.

O niečo zložitejším prípadom je pseudoskalárna vlastnosť, ktorá sa dá vyjadriť pomocou zmiešaného súčinu troch polárnych vektorov. Pri inverzii vznikne z pravotočivej trojice vektorov trojica ľavotočivá, takže zmiešaný súčin zmení znamienko. Preto pseudoskalárna veličina nie je invariantná vzhľadom na inverziu, alebo všeobecnejšie – vzhľadom na nevlastné rotácie. Grupa operácií pseudoskalárnej veličiny neobsahuje zrkadlenia, ani inverziu, ale len rotácie o ľubovoľný uhol okolo ľubovoľne orientovanej osi. Táto grupa sa označuje symbolom ∞/∞ . Medzi pseudoskalárne veličiny patrí napríklad optická aktivita (stáčanie roviny polarizácie elektromagnetickej vlny).

Súmernosť vlastnosti opísanej polárnym vektorom sa dá odvodiť zo súmernosti orientovanej úsečky. Možno ju otočiť o ľubovoľný uhol okolo osi, ktorá je s úsečkou rovnobežná, a zrkadliť v rovinách, v ktorých úsečka leží. Príslušná grupa súmernosti sa označuje symbolom ∞mm .

²⁹ Skalárna veličina však musí mať v celom objekte rovnakú hodnotu, napríklad hustotu alebo teplotu.

Fyzikálna vlastnosť, ktorú možno opísať axiálnym vektorom má súmernosť, ktorá sa označuje symbolom ∞/m . Je to typ súmernosti, pri ktorom je vlastnosť invariantná vzhľadom na otočenie okolo jedinej osi o ľubovoľný uhol a vzhľadom na zrkadlenie v rovine kolmej na túto os.

Pomerne jednoducho možno určiť súmernosť ešte aj v prípade, keď vlastnosť je opísaná symetrickým tenzorom druhého stupňa. Takémuto tenzoru možno priradiť ako obraz plochu druhého stupňa, napríklad elipsoid. Ak elipsoid má tri rôzne dlhé osi, jeho súmernosť sa vyjadruje symbolom $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, alebo skrátene len mmm . To znamená, že má tri na seba kolmé dvojnásobné osi súmernosti a na každú z nich kolmú zrkadlovú rovinu. Ak je elipsoid rotačný, tak má vyššiu súmernosť, jednu nekonečne-násobnú os a nekonečne veľa dvojnásobných osí, na ňu kolmých. Vtedy je bohatšia aj množina zrkadlových rovín. Symbolom takejto symetrie je ∞/mmm . Špeciálnym prípadom elipsoidu je guľa, ktorej súmernosť sa zhoduje so súmernosťou skaláru.

Uvedené typy súmernosti, aj niektoré ďalšie sú uvedené v tabuľke 8.1.

Tab. 8.1 Súmernosť tenzorov	
Typ tenzora	Symbol súmernosti
Skalár	$\infty/\infty mmm$
Pseudoskalár	∞/∞
Polárny vektor	∞mm
Axiálny vektor	∞/m
Tenzor polárny symetický	$mmm, \infty/mmm, \infty/\infty mmm$
nesymetrický	$2/m, \infty/m$
antisymetrický	∞/m
axiálny symetrický	$222, \infty 22, \infty/\infty, 4\bar{2}m$
nesymetrický	$2, \infty, 2mm$
antisymetrický	∞mm

8.6 Neumannov princíp

Medzi súmernosťou objektu a súmernosťou jeho fyzikálnych vlastností sa uplatňuje všeobecný vzťah, uvedený už v článku 8.2. Ak je fyzikálnym objektom kryštál, tak tento vzťah sa vyjadruje základným postulátom – Neumannovým princípom.

Podľa Neumannovho princípu bodová grupa kryštálu je podgrupou grupy operácií súmernosti ktorejkoľvek jeho fyzikálnej vlastnosti. Grupa operácií súmernosti vlastnosti kryštálu je teda aspoň taká početná, ako jeho bodová grupa.

Podľa Neumannovho princípu je súmernosť vlastností kryštálu vo vzťahu s bodovou, a nie s kompletnou kryštalografickou súmernosťou. Nie je rozhodujúci typ priestorovej grupy kryštálu, ani typ mriežky (tj. translačnej grupy), ale len bodová súmernosť kryštálu. Táto skutočnosť súvisí s tým, že Neumannov princíp sa týka makroskopických vlastností kryštálu.

Možno to objasniť nasledovne. Priestorová grupa kryštálu obsahuje prvky označené symbolom $[\bar{\Phi}, \vec{t}]$, skladajúce sa z rotácie $\bar{\Phi}$ (vlastnej alebo nevlastnej) a translácie $\vec{t}$ (pozri časť 3.2). Translácia znamená posunutie o mriežkový vektor, niekedy ešte aj o pravý zlomok mriežkového vektora (tj. o nemriežkovú transláciu). Takéto (mikroskopické) translácie sa pri makroskopickom sledovaní vlastností kryštálu nemôžu prejaviť, prejavajú sa len dôsledky netranslačných (rotačných, zrkadlových) častí prvkov priestorovej grupy. Po vynechaní translačnej časti vo všetkých prvkoch priestorovej grupy, zostane množina rotácií (vlastných aj nevlastných) ktorá je totožná s bodovou grupou. Preto súmernosť makroskopických vlastností kryštálu súvisí s jeho bodovou a nie s priestorovou grupou operácií súmernosti.

Ak označíme bodovú grupu kryštálu symbolom G_k a grupu operácií súmernosti konkrétnej vlastnosti symbolom G_v , tak Neumannov princíp vyjadríme vzťahom

$$G_k \leq G_v .$$

Z Neumannovho princípu vyplýva, že kryštál nemôže mať takú vlastnosť, ktorej grupa operácií súmernosti neobsahuje všetky prvky bodovej grupy kryštálu. Táto podmienka je pre existenciu fyzikálnej vlastnosti nevyhnutná, ale nie je postačujúca. Ak kryštál spĺňa Neumannov princíp pre istú vlastnosť, to ešte neznamená, že sa ňou vyznačuje.

Napríklad kryštály so stredom súmernosti nemôžu mať vlastnosti, ktoré nie sú centrosymetrické (tj. grupa operácií týchto vlastností neobsahuje inverziu). Inverziou sa nevyznačujú také veličiny, ktorých reprezentantom je pseudoskalár, polárny vektor, alebo axiálny tenzor párneho stupňa. Kryštály so stredom súmernosti preto nemôžu byť pyroelektrické, ani opticky aktívne.

Vlastnosti reprezentované polárnym vektorom môžu mať len kryštály, ktorých bodová grupa je podgrupou grupy súmernosti polárneho vektora, tj. grupy ∞mm . Sú to kryštály s bodovými grupami $1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm$.

Vlastnosti reprezentované axiálnym vektorom môžu mať len kryštály, ktorých bodová grupa je podgrupou grupy ∞/m , čiže ide o bodové grupy $1, 2, 3, 4, 6, m, \frac{2}{m}, \frac{4}{m}, \frac{6}{m}, \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$.

8.7 Súmernosť niektorých fyzikálnych vlastností

Neumannov princíp môžeme demonštrovať na niektorých konkrétnych vlastnostiach. Z matematického hľadiska sú najjednoduchšími skalárne vlastnosti. Tie však môžeme chápať ako špeciálny prípad vlastností reprezentovaných tenzormi druhého stupňa, takže nevenujeme im samostatnú pozornosť. O stupeň vyššie sú vlastnosti reprezentované vektormi.

8.7.1 Pyroelektrický jav

Je typickým reprezentantom polárnej vektorovej vlastnosti. Vzniká pri zmene teploty feroelektrického kryštálu (tj. elektricky spontánne spolarizovaného), ktorého povrchové náboje pri ustálenej teplote boli vykompenzované nábojmi (iónmi) napríklad zachytenými z ovzdušia. Pri zmene teploty sa zmení spontánna polarizácia, čím sa kompenzácia naruší, a kryštál opäť získa nenulový elektrický dipólový moment. Efektívnu polarizáciu (zahŕňa vlastnú polarizáciu kryštálu, aj vplyv nábojov usadených na povrchu kryštálu), ktorá vznikne zmenou teploty ΔT , vyjadrujeme pomocou zmeny vektora polarizácie $\Delta \vec{P}$, pre ktorú v lineárnom priblížení platí vzťah

$$\Delta \vec{P} = \vec{p} \Delta T .$$

Vektor $\Delta \vec{P}$ je polárny, ΔT je skalár, takže vektor $\vec{p}$ reprezentujúci pyroelektrické vlastnosti, je tiež polárny.

V súlade s Neumannovým princípom pyroelektrické môžu byť len kryštály, ktorých bodová grupa je podgrupou grupy operácií symetrie polárneho vektora. Najvýznamnejším pyroelektrickým kryštálom je turmalín, v ktorom pri izbových teplotách pri zmene teploty o 1 K, vznikne polarizácia s hodnotou približne $4 \times 10^{-6} \text{ As/m}^2$. Turmalín má bodovú grupu $3m$, a vektor polarizácie má vždy smer trojnásobnej osi súmernosti, ktorá je osobitnou osou (nemožno ju operáciami bodovej grupy stotožniť s inou osou súmernosti kryštálu). Ak v konkrétnom kryštáli existuje osobitná os, tak vektor $\vec{p}$ je s touto osou rovnobežný.

V triklinickej (trojklonnej) kryštalografickej sústave niet osí súmernosti, takže vektor $\vec{p}$ môže zaujať ľubovoľnú polohu vzhľadom na zvolenú súradnicovú sústavu. Na jeho určenie sú preto potrebné tri súradnice.

V monoklinickej (jednoklonnej) sústave do úvahy prichádzajú kryštály s bodovými grupami m a 2 . V prvom prípade musí vektor $\vec{p}$ – v súlade s Neumannovým princípom – ležať v zrkadlovej rovine, takže na jeho určenie sú potrebné dve súradnice, tretia, kolmá na zrkadlovú rovinu, musí byť nulová. Ak má kryštál bodovú grupu 2 , tak vektor $\vec{p}$ musí byť rovnobežný s dvojnásobnou osou súmernosti, a na jeho určenie je potrebný len jeden údaj – jeho veľkosť.

Ďalšie prípady sú uvedené v tabuľke 8.2. Chýba tam kubická sústava, lebo pyroelektrické kryštály s takouto symetriou sa nevyskytujú. Otázka, ktoré zložky vektora $\vec{p}$ sú nulové, súvisí s voľbou očíslovania osí vybranej súradnicovej sústavy. Voľba môže byť síce ľubovoľná, ale existujú konvencie, ktoré sa dodržiavajú. Podrobnosti sú uvedené v článku 8.9.

Polárny vektor a prípustné bodové grupy		Tab. 8.2	
Sústava	Bodová grupa	Súradnice vektora	Počet súradníc
Triklinická	1	p_1, p_2, p_3	3
Monoklinická	m	$p_1, p_2, 0$	2
	2	$0, p_2, 0$	1
Ortorombická	mm2	$0, 0, p_3$	1
Trigonálna	3, 3m		
Tetragonálna	4, 4m		
Hexagonálna	6, 6m		

8.7.2 Elektrická susceptibilita a formálne podobné vlastnosti.

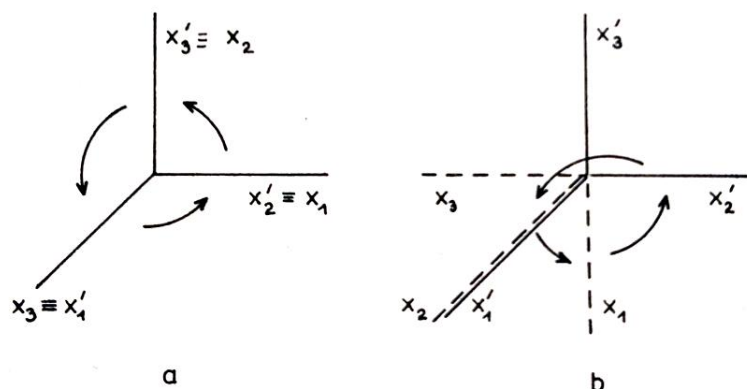
Do tejto skupiny patrí rad významných vlastností, napríklad permitivita, permeabilita, susceptibilita, elektrická či tepelná vodivosť. Sú opísané symetrickými tenzormi druhého stupňa. Napríklad tenzor $\vec{\alpha}$ elektrickej susceptibility vystupuje vo vzťahu

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{resp. } P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j),$$

kde $\vec{P}$ aj $\vec{E}$ sú polárne vektory, preto aj $\vec{\alpha}$ sa musí transformovať ako polárna veličina. Magnetická susceptibilita sprostredkuje vzťah medzi dvoma axiálnymi vektormi, ale práve preto príslušný tenzor je polárny.

Podobne, ako pri vlastnostiach opísaných polárnym vektorom, aj pri polárnych tenzoroch počet súradníc potrebných na určenie tenzora závisí od kryštalografickej sústavy do ktorej kryštál patrí, alebo presnejšie, od jeho bodovej grupy.

Ako príklad uvidíme kubickú sústavu, pre ktorú sú typické otočenia o 120° okolo trojnásobných osí, totožných s telesovými uhlopriečkami základnej bunky. Zvolíme vonkajšiu (laboratórnu) súradnicovú sústavu x'_1, x'_2, x'_3 a s ňou totožnú, na kryštál pevne viazanú sústavu x_1, x_2, x_3 . Otočením kubického kryštálu okolo smeru $[111]$ vonkajšej súradnicovej sústavy o 120° transformujú sa súradnicové osi viazaná na kryštál nasledovne (obr. 8.2a):



Obr. 8.2

Typické transformácie súmernosti v kubickej sústave

$$x_1 \rightarrow x'_2 \quad x_2 \rightarrow x'_3 \quad x_3 \rightarrow x'_1$$

takže transformačná matica (8.4) má tvar

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Pri otočení okolo smeru $[11\bar{1}]$ sa súradnicové osi transformujú podľa schémy

$$x_1 \rightarrow -x'_3 \quad x_2 \rightarrow x'_1 \quad x_3 \rightarrow -x'_2$$

a transformačná matica má tvar

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pre symetrický tenzor druhého stupňa platí $t_{ij} = t_{ji}$. Ak je polárny, transformuje sa podľa vzťahov

$$t'_{ij} = \sum_{p,q} a_{ip} a_{jq} t_{pq}.$$

Z prvej transformácie (otočenie okolo smeru $[111]$) potom vyplýva

$$t'_{11} = a_{11}a_{11}t_{11} + a_{11}a_{12}t_{12} + \dots + a_{13}a_{13}t_{33} = t_{33}$$

lebo spomedzi všetkých relevantných prvkov transformačnej matice len $a_{13} \neq 0$.

Otočenie okolo smeru $[111]$ je v kubicom kryštáli operáciou symetrie, takže nemôže meniť hodnoty súradníc tenzora, z čoho vyplýva $t'_{11} = t_{11} = t_{33}$. Podobným postupom získame vzťahy $t'_{22} = t_{11}$ a súčasne $t'_{22} = t_{22}$. Preto súradnice na hlavnej uhlopriečke tenzora musia byť rovnaké.

Pre súradnice mimo uhlopriečky z otočenia okolo smeru $[111]$ dostaneme

$$t'_{12} = a_{13}a_{21}t_{31} = t_{31} = t_{12}$$

$$t'_{23} = a_{21}a_{32}t_{12} = t_{12} = t_{23}$$

a pri otočení okolo smeru $[11\bar{1}]$

$$t'_{12} = a_{12}a_{23}t_{23} = -t_{23} = t_{12}.$$

Z porovnania týchto výsledkov vyplýva, že $t_{12} = t_{23} = t_{31} = 0$. Ak navyše vieme, že tenzor má byť symetrický, tak pre súradnice mimo hlavnej uhlopriečky vyplýva, že sú nulové; polárny symetrický tenzor (jeho matica) má potom tvar

$$\begin{pmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0t_{11} \end{pmatrix},$$

čiže degeneruje na skalár. To znamená, že pri elektrickej vodivosti v kubickom kryštáli nemožno pozorovať anizotropiu.

Prehľad tvaru polárnych symetrických tenzorov a počtu ich nezávislých súradníc, podľa kryštalografických sústav, je uvedený v tabuľke 8.3.

Polárny symetrický tenzor 2. stupňa			Tab. 8.3
Sústava	Plocha ako obraz tenzora	Matica tenzora	Počet nezávislých súradníc
Triklinická	elipsoid	$\begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{12} & t_{22} & t_{23} \\ t_{13} & t_{23} & t_{33} \end{pmatrix}$	6
Monoklinická	elipsoid 1 os rovnobežná s x_3	$\begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & 0 \\ t_{12} & t_{22} & 0 \\ 0 & 0 & t_{33} \end{pmatrix}$	4
Ortorombická	elipsoid osi rovnobežné s osami kryštálu	$\begin{pmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{22} & 0 \\ 0 & 0 & t_{33} \end{pmatrix}$	3
Trigonálna Tetragonálna Hexagonálna	rotačný elipsoid	$\begin{pmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & t_{33} \end{pmatrix}$	2
Kubická	guľa	$\begin{pmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & t_{11} \end{pmatrix}$	1

8.7.3 Optická aktivita – axiálny symetrický tenzor 2. stupňa

Pod optickou aktivitou rozumieme stáčanie roviny polarizácie svetla³⁰ prostredím, ktorým prechádza. V izotropných látkach, napr. roztokoch, veľkosť optickej aktivity pripadajúcej na jednotku dĺžky (značka ρ), nezávisí od smeru šírenia svetla. Veličina ρ je v takomto prípade skalárna. Ak pri prechode svetla kryštálom má pre rôzne smery šírenia rôzne hodnoty, tak vtedy je to veličina tenzorovej povahy. Príslušný tenzor $\bar{\bar{G}}$ (tzv. gyračný tenzor) sa zavádza tak, aby jeho dvojnásobný skalárny súčin s jednotkovým vektorom $\vec{n}$ vyznačujúcim smer šírenia svetla, udával hodnotu veličiny ρ :

$$\rho_n = \vec{n} \cdot \bar{\bar{G}} \cdot \vec{n} \quad (8.11)$$

Pri šírení lineárne polarizovaného svetla opticky aktívnym prostredím koniec vektora $\vec{E}$ elektromagnetickej vlny ako keby opisoval skrutkovicu. Pri zmene smeru šírenia na opačný, opisuje rovnakú skrutkovicu, tj. nezmení sa z pravotočivej na ľavotočivú; takáto skrutkovica potom charakterizuje dané prostredie. Skrutkovica nemá stred súmernosti, preto inverzia nie je operáciou súmernosti tejto vlastnosti prostredia. Preto ani tenzor $\bar{\bar{G}}$, reprezentujúci túto vlastnosť, nemôže mať inverziu ako operáciu súmernosti. Ako tenzor 2. stupňa, je preto axiálny ($\rightarrow$ vzťah 8.10). Z transformačných vzťahov pre takýto tenzor a zo vzťahu (8.11) potom vyplýva, že veličina ρ je pseudoskalár. Pri inverzii objektu (kryštálu, alebo všetkých molekúl opticky aktívneho roztoku) mení veličina ρ svoje znamienko. Ak pôvodný objekt stácal polarizačnú rovinu „vpravo“, tak inverzný obraz objektu ju stáča „vľavo“.

Tvar tenzora (jeho matice) a počet nezávislých súradníc tenzora, opäť závisí od bodovej grupy kryštálu. Napríklad v bodovej grupe m , patriacej do monoklinickej sústavy, je jedinou operáciou súmernosti zrkadlenie, pri ktorom sa súradnice transformujú podľa schémy

$$x_1 \equiv x'_1 \quad x_2 \rightarrow -x'_2 \quad x_3 \equiv x'_3.$$

Transformačná matica má preto tvar

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

a jej determinant má hodnotu -1 . Tenzor $\bar{\bar{G}}$ je axiálny, takže sa transformuje podľa vzťahu

$$g'_{ij} = \sum_{p,q} -a_{ip} a_{jq} g_{pq}.$$

Ak si uvedomíme aj to, že zrkadlenie je v uvažovanom prípade aj operáciou súmernosti, tak pre súradnice tenzora $\bar{\bar{G}}$ postupne dostaneme podmienky

$$g'_{11} = -a_{11}a_{11}g_{11} = -g_{11} \quad \text{a súčasne} \quad g'_{11} = g_{11}, \quad \text{čiže} \quad g_{11} = 0.$$

³⁰ Všeobecnejšie aj elektromagnetického žiarenia s frekvenciami blízкими frekvenciám viditeľného svetla

Ďalšie podmienky

$$g'_{12} = -a_{11}a_{22}g_{12} = g_{12}$$

$$g'_{22} = -a_{22}a_{22}g_{22} = -g_{22} = g_{22} \quad \Rightarrow \quad g_{22} = 0. \text{ atď.}$$

Matica tenzora $\bar{\bar{G}}$ má tak tvar

$$\begin{pmatrix} 0 & g_{12} & 0 \\ g_{12} & 0 & g_{23} \\ 0 & g_{23} & 0 \end{pmatrix}.$$

Podobným spôsobom môžeme postupovať aj v ďalších bodových grupách. Netreba pritom overovať vplyv všetkých operácií bodovej grupy na súradnice tenzora, stačí využiť len tzv. generujúce prvky grupy. Podrobné tabuľky pre rôzne vlastnosti (a tenzory rôznych stupňov) s ohľadom na kryštalografické sústavy a bodové grupy, sa nachádzajú napríklad v monografiách [15], [16], [17].

8.8 Curieho princíp

Neumannov princíp vyjadruje súvislosť medzi bodovou grupou kryštálu a bodovou grupou operácií súmernosti niektorej jeho fyzikálnej vlastnosti. Curieho princíp umožňuje určiť zmenu súmernosti kryštálu podrobeného vonkajšiemu pôsobeniu, ak je však súmernosť tohto vplyvu známa. Podľa Curieho princípu kryštál pod vplyvom vonkajšieho pôsobenia mení svoju súmernosť tak, že sa zachovávajú len tie jej prvky, ktoré sú spoločné s prvkami súmernosti vonkajšieho pôsobenia. Z pôvodnej bodovej grupy G_k kryštálu zostane len tá jej podgrupa G'_k , ktorá predstavuje najvyššiu spoločnú podgrupu operácií súmernosti kryštálu a pôsobiaceho účinku, pravda pri ich danej vzájomnej orientácii.

Ak napríklad vonkajšie pôsobenie môžeme charakterizovať polárnym vektorom (napr. intenzita elektrického poľa), a kryštál má bodovú súmernosť $3m$ (je to podgrupa grupy súmernosti polárneho vektora ∞mm), potom sa súmernosť kryštálu zachová len vtedy, keď je vektor vonkajšieho pôsobenia rovnobežný s trojnásobnou osou súmernosti kryštálu.

Ako príklad uvidíme kryštál BaTiO_3 . V paraelektrickej fáze (tj. nad 120°C) je kubický a má bodovú grupu $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, čo znamená existenciu štvornásobných osí súmernosti v smere hrán kocky (základnej bunky) a zrkadlové roviny na ne kolmé, ďalej trojnásobné inverzné osi v smere telesových uhlopriečok a navyše dvojnásobné osi v smere stenových uhlopriečok a zrkadlové roviny na ne kolmé. Pod teplotou 120°C je kryštál spontánne spolarizovaný. Predpokladá sa, že spontánna polarizácia je vyvolaná tzv. molekulárnym elektrickým poľom, pričom vektor polarizácie $\vec{P}$ je rovnobežný s vektorom $\vec{E}$ intenzity molekulárneho poľa.

Molekulárnemu poľu prisúdime v tomto prípade úlohu „vonkajšieho“ pôsobenia. Postupne sa realizujú tri feroelektrické fázy:

- a) pri 120 °C sa vektor polarizácie $\vec{P}$ zorientuje rovnobežne s hranou základnej bunky (kocky) v dôsledku čoho kryštál nadobúda súmernosť opísanú bodovou grupou $4mm$,
- b) pri 5 °C sa vektor $\vec{P}$ orientuje rovnobežne so stenovou uhlopriečkou pôvodnej kocky, kryštál nadobúda symetriu $2mm$,
- c) pri –90 °C sa vektor $\vec{P}$ orientuje rovnobežne s niektorou telesovou uhlopriečkou pôvodnej kocky a kryštál nadobúda symetriu $3m$.

Všetky tri typy súmernosti vo feroelektrickej fáze sú v súlade s Curieho princípom, majú bodové grupy, ktoré sú podgrupami kubickej bodovej grupy $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, ako aj grupy ∞mm polárneho vektora.

Curieho princíp sa s výhodou využíva pri posudzovaní možných fázových prechodov, najmä v spojení s Neumannovým princípom.

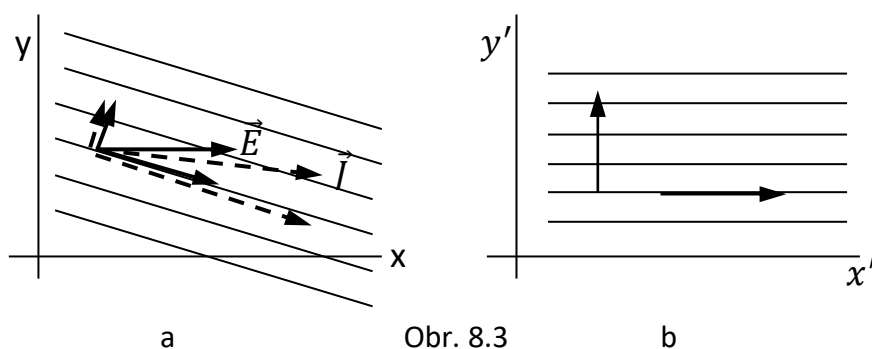
8.9 Invarianty a hlavné smery tenzora 2. stupňa, kryštalofyzikálna sústava

Zápis fyzikálnych vzťahov vo vektorovom a tenzorovom tvare³¹ je výhodný najmä preto, že je kovariantný, tj. nemení svoj tvar pri transformácii do inej súradnicovej sústavy. Pri takejto transformácii menia sa len súradnice vektorov a tenzorov, a to podľa vzťahov uvedených v článkoch 8.3 a 8.4. Aj keď sa súradnice vektora zmenia, nezmení sa jeho veľkosť, tj. je invariantná (v karteziánskej sústave sa nemení súčet druhých mocnín jeho súradníc). Pri tenzorových veličinách nie je invariantnosť taká názorná. Tenzor 2. stupňa má tri tzv. hlavné invarianty, ďalšie sa dajú získať ich kombináciou.

Dá sa to vysvetliť na jednoduchom rovinnom príklade. Predstavíme si vrstevnatú látku (obr. 8.3), ktorá má v smere pozdĺž vrstiev elektrickú vodivosť dvojnásobnú v porovnaní s vodivosťou v smere kolmo na vrstvy. Pri voľbe súradnicovej sústavy podľa obr. 8.3a vzniká taká situácia, že keď necháme vonkajšie elektrické pole pôsobiť tak, že vektor $\vec{E}$ je rovnobežný s osou x , tak vektor hustoty prúdu $\vec{J}$ bude mať zložku aj v smere osi y . Podobne, keď vektor $\vec{E}$ je rovnobežný s osou y , vektor $\vec{J}$ má zložku aj v smere osi x . Vektory $\vec{E}$ a $\vec{J}$ nie sú vtedy rovnobežné, takže vektor $\vec{J}$ sa nedá napísať ako skalárny násobok vektora $\vec{E}$. Ich vzťah sa vyjadruje zápisom

$$\vec{J} = \bar{\sigma} \cdot \vec{E},$$

³¹ V takomto zápise nevystupujú súradnice vektorov a tenzorov, ale len ich značky.



Obr. 8.3

kde $\vec{\sigma}$ je tenzor elektrickej vodivosti. Tento vzťah, rozpísaný do zložiek, predstavuje (v uvažovanom rovinnom prípade) dve skalárne rovnice

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y \\ J_y &= \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y, \end{aligned} \quad (8.12)$$

takže matica dvojrozmerného tenzora elektrickej vodivosti má tvar

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}.$$

Vo vzťahoch (8.12) sa odzrkadľuje, že J_x závisí nielen od E_x , ale aj od E_y .

Vektor $\vec{E}$ je v danom prípade výhodné rozkladať nie na zložky v smere osí x a y , ale na zložky $\vec{E}_{\parallel}$ a $\vec{E}_{\perp}$, teda zložky v smere vrstiev a smere kolmom na vrstvy. Tieto zložky sa vyznačujú tým, že vyvolávajú prúd len vo svojom smere, takže platia vzťahy

$$\vec{J}_{\parallel} = \sigma_{\parallel} \vec{E}_{\parallel} \quad a \quad \vec{J}_{\perp} = \sigma_{\perp} \vec{E}_{\perp}. \quad (8.13)$$

Ak zvolíme novú súradnicovú sústavu x' a y' tak, aby napr. os x' bola rovnobežná s vrstvami a os y' kolmá na ne, môžeme vzťahy (8.13) prepísať

$$\begin{aligned} J'_x &= \sigma_{\parallel} E'_x + 0 \\ J'_y &= 0 + \sigma_{\perp} E'_y, \end{aligned}$$

Takže matica elektrickej vodivosti nadobudne diagonálny tvar

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix}.$$

Ak v novej súradnicovej sústave zvolíme vektor $\vec{E}$ tak, aby bol rovnobežný s niektorou súradnicovou osou, potom vektor $\vec{J}$ bude s ním rovnobežný. Pre tieto dva prípady platí

$$\begin{aligned} J'_x \vec{e}'_x &= \vec{\sigma} \cdot E'_x \vec{e}'_x \\ J'_y \vec{e}'_y &= \vec{\sigma} \cdot E'_y \vec{e}'_y. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Smery charakterizované vektormi $\vec{i}'$ a $\vec{j}'$ sú pre danú vrstevnatú látku významné, sú to jej tzv. *hlavné smery*. Pri voľbe súradnicovej sústavy v súlade s hlavnými smermi, má tenzor opisujúci fyzikálnu vlastnosť diagonálny tvar. To platí aj v trojrozmernom priestore, kde sú tri hlavné smery³².

Pri experimentálnom určovaní súradníc tenzora fyzikálnej vlastnosti nemožno vždy vopred poznať hlavné smery. Možno ich však určiť z nameraných hodnôt súradníc. Nech výsledkom merania je tenzor $\bar{\bar{T}}$, ktorého matica má tvar

$$\begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix}.$$

Hľadanie jeho hlavných smerov sa zakladá na riešení rovnice³³

$$\bar{\bar{T}} \cdot \vec{a} = T\vec{a} = \vec{b}, \quad (8.15)$$

kde $\vec{a}$ je jednotkový vektor. Táto rovnica je zovšeobecnením rovníc (8.14)³⁴. Pri skalárnom súčine tenzora $\bar{\bar{T}}$ s vektorom $\vec{a}$, ktorý je rovnobežný s niektorým hlavným smerom, výsledný vektor $\vec{b}$ musí byť rovnobežný s vektorom $\vec{a}$. Skalár T je tzv. *hlavná hodnota* tenzora $\bar{\bar{T}}$.

Rovnica (8.15) je rovnocenná s tromi skalárnymi rovnicami

$$t_{11}a_1 + t_{12}a_2 + t_{13}a_3 = Ta_1$$

$$t_{21}a_1 + t_{22}a_2 + t_{23}a_3 = Ta_2$$

$$t_{31}a_1 + t_{32}a_2 + t_{33}a_3 = Ta_3$$

ktoré predstavujú sústavu rovníc pre súradnice jednotkového vektora $\vec{a}$. Sústava má nenulové riešenie, keď determinant sústavy sa rovná nule, tj. keď platí

$$\begin{vmatrix} t_{11} - T & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} - T & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} - T \end{vmatrix} = 0.$$

Z tejto kubickej rovnice, ktorá poskytuje vždy len reálne korene, dostávame vo všeobecnosti tri odlišné riešenia T_1 , T_2 , T_3 a tým tri rôzne pomery $a_1 : a_2 : a_3$, čiže tri hlavné smery. Hodnoty v tomto pomere závisia od voľby súradnicovej sústavy, v ktorej sa prípad rieši. Hodnoty T_1 , T_2 , T_3 však od voľby súradnicovej sústavy nezávisia, lebo vystupujú v kovariantnom zápise (8.15).

Kubickú rovnicu pre T prepíšem do tvaru

³² V niektorých kryštalografických sústavách nemusia byť na seba kolmé.

³³ Z matematického hľadiska ide o problém diagonalizácie matice.

³⁴ Vektor reprezentujúci následok má rovnaký smer, ako vektor reprezentujúci príčinu.

$$T^3 - T^2(t_{11} + t_{12} + t_{13}) + T \left(\begin{vmatrix} t_{22} & t_{32} \\ t_{23} & t_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} t_{11} & t_{31} \\ t_{13} & t_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} t_{11} & t_{21} \\ t_{12} & t_{22} \end{vmatrix} \right) - \begin{vmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{vmatrix} = 0,$$

alebo skrátene

$$T^3 - T^2 I_1 + T I_2 - I_3 = 0.$$

S ohľadom na vzťahy medzi koreňmi kubickej rovnice platí

$$I_1 = T_1 + T_2 + T_3$$

$$I_2 = T_1 T_2 + T_2 T_3 + T_3 T_1$$

$$I_3 = T_1 T_2 T_3$$

Hodnoty koreňov T_1, T_2, T_3 nezávisia od voľby súradnicovej sústavy, a preto sú invariantné aj ich kombinácie I_1, I_2, I_3 , nazývané ako invarianty, alebo ako *skaláry tenzora*. Tretí invariant tenzora I_3 je totožný s jeho determinantom, prvý I_1 s tzv. stopou, tj. súčtom členov hlavnej uhlopriečky matice tenzora.

Je výhodné používať takú súradnicovú sústavu, v ktorej je tvar tenzora čo najjednoduchší, podľa možnosti diagonálny. Keď ide o opis fyzikálnych vlastností kryštálov, tak voľba výhodnej súradnicovej sústavy súvisí so smermi trojice základných vektorov charakterizujúcich mriežku kryštálu. Pri opise vnútorných, mikroskopických charakteristík kryštálu je výhodné používať súradnicovú sústavu definovanú priamo trojicou základných vektorov. Pri opise makroskopických vlastností sa však zvyčajne volí ortogonálna súradnicová sústava s tromi jednotkovými vektormi $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ orientovaných v jednotlivých kryštalografických sústavách takto:

Sústava	voľba smerov vektorov $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$
triklinická	$\vec{k} \parallel \vec{a}_3$, alebo $\vec{j} \parallel \vec{a}_2$ alebo $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$
monoklinická	$\vec{j} \parallel \vec{a}_2$ a $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$ (alebo $\vec{k} \parallel \vec{a}_3$)
ortorombická	$\vec{k} \parallel \vec{a}_3$, $\vec{j} \parallel \vec{a}_2$, $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$
tetragonálna	$\vec{k} \parallel \vec{a}_3$, $\vec{j} \parallel \vec{a}_2$, $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$
trigonálna a hexagonálna	$\vec{k} \parallel \vec{a}_3$, $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$
kubická	$\vec{k} \parallel \vec{a}_3$, $\vec{j} \parallel \vec{a}_2$, $\vec{i} \parallel \vec{a}_1$

Takto zvolená súradnicová sústava sa nazýva *kryštalofyzikálna*.

9. Difrakčné metódy štruktúrnej analýzy tuhých látok

Fyzikálne vlastnosti tuhých látok vo všeobecnosti závisia od ich štruktúry, ale táto súvislosť nie je jednoduchá, ani jednoznačná. Meraním fyzikálnych vlastností látok môžeme síce získať isté informácie o ich štruktúre, ale iba obmedzené. Úplné informácie o štruktúre látok sa získavajú predovšetkým difrakčnými metódami, pričom na získanie parciálnych informácií slúžia rôzne doplnkové metódy. Difrakčnými metódami sa dajú získať základné parametre štruktúry kryštálov – mriežkové parametre a rozmiestnenie atómov v základnej bunke, ako aj typ symetrie štruktúry. Doplnkové metódy, ako Ramanova spektroskopia, jadrová magnetická rezonancia, či Mössbauerova spektrometria, môžu poslúžiť pri zisťovaní len niektorých vlastností v štruktúrach, napríklad frekvencie kmitov atómov, niektorých vzdialeností medzi atómami, hladín energie v molekulách, či väzbovej energie medzi atómami. Spolu s difrakčnými metódami poskytujú možnosť utvoriť si úplný obraz o štruktúre látok, či už kryštalických, alebo aj nekryštalických.

9.1 Princíp difrakčných metód

Na skúmanie usporiadania atómov v látke je potrebné meradlo so stupnicou, ktorej dieliky majú dĺžku porovnateľnú s medziatómovými vzdialenosťami. Túto podmienku spĺňa röntgenové žiarenie – tj. elektromagnetické žiarenie s vlnovými dĺžkami okolo 10^{-10}m (a energiami fotónov $\sim 10^3\text{ eV}$), ale aj zväzky častíc (elektrónov, neutrónov, prípadne i ďalších), ktoré sa pohybujú takou rýchlosťou, že im odpovedajúca vlnová dĺžka (počítaná podľa de Broglieho vzťahu $\lambda = h/mv$) má podobnú hodnotu.

Skúmaná látka ožarovaná röntgenovými lúčmi alebo zväzkami častíc interaguje s nimi, čo sa prejavuje absorpciou a rozptylom žiarenia. Pri absorpcii zaniká pôvodná forma žiarenia, jeho energia zostáva v ožarovanej látke. Pri *pružnom rozptyle* – a taký je pre ďalšie úvahy v tejto kapitole zaujímavý – sa energia aj vlnová dĺžka žiarenia zachovávajú, mení sa však smer jeho šírenia³⁵. Pri tzv. *nepružnom rozptyle* sa časť energie žiarenia látkou absorbuje, pričom sa energia fotónov (rtg žiarenia) znižuje a vlnová dĺžka zväčšuje.

Všeobecne možno povedať, že žiarenie – či už elektromagnetické, alebo aj zväzky častíc, – sa rozptyľujú na atónoch látky. Atómy sú zdrojmi sekundárnych vln žiarenia, ktoré navzájom interferujú. Interferenčné pole, poloha maxím a miním v ňom, závisí od rozmiestnenia atómov (tj. rozptylových centier), takže preskúmaním tohto poľa môžeme získať informácie o rozmiestnení atómov, tj. o štruktúre látky. Zatiaľ čo interferenčné pole je jednoznačnou

³⁵ Zmena smeru šírenia svetelných aj iných lúčov sa označuje ako ich ohyb, resp. difrakcia.

funkciou štruktúry, opačná závislosť nie je jednoznačná. To znamená, že znalosť interferenčného poľa ešte neumožňuje určiť štruktúru látky jednoznačne.

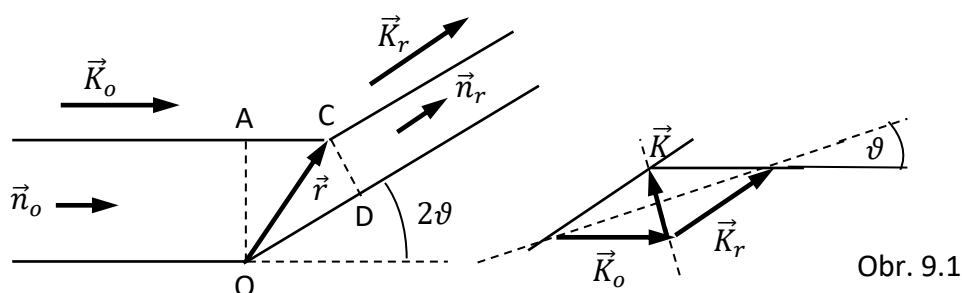
Pre žiarenie vznikajúce pružným rozptylom sa používa názov *difraktované žiarenie*, a podľa neho sa nazývajú aj príslušné metódy štruktúrnej analýzy. Matematický opis difrakčných metód v nasledujúcich častiach tohto textu vychádza z dvoch predpokladov. Predovšetkým sa predpokladá, že látka pomerne slabo absorbuje a slabo aj rozptyľuje (slabo difraktuje), takže pri prechode žiarenia látkou sa jeho intenzita znižuje len zanedbateľne málo. Ďalej sa predpokladá, že vzdialenosti medzi zdrojom žiarenia, ožarovanou vzorkou a detektorom žiarenia sú veľké v porovnaní s vlnovou dĺžkou žiarenia, takže difrakciu možno považovať za Fraunhoferovskú – tj. že interferujúce lúče sú prakticky navzájom rovnobežné.

9.2 Základné rovnice difrakčných metód

Predstavme si, že vzorka látky – kryštalickej alebo nekryštalickej – je ožarovaná monochromatickou rovinnou vlnou, ktorej vlnový vektor je vyjadrený vzťahom

$$\vec{K}_o = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_o ,$$

kde λ je jej vlnová dĺžka a $\vec{n}_o$ jednotkový vektor označujúci smer jej šírenia. Predpokladáme, že každé rozptyľové centrum po zasiahnutí primárnou (dopadajúcou) vlnou sa stáva zdrojom guľovej vlny rozptýleného žiarenia, pričom rozptyl je pružný, tj. zachováva sa veľkosť vlnového vektora. Amplitúda rozptýlených vln závisí od mechanizmu interakcie primárnej vlny s rozptyľujúcim prostredím, pričom môžeme predpokladať, že je úmerná koncentrácii rozptyľujúcich centier. Táto koncentrácia, označíme ju symbolom $P(\vec{r})$, je vo všeobecnosti funkciou polohy, kde $\vec{r}$ je polohový vektor vzhľadom na bod O (obr. 9.1).



Obr. 9.1

Budeme počítať výslednú amplitúdu vlny rozptýlenej celou vzorkou, a to v smere opísanom vlnovým vektorom $\vec{K}_r$ resp. s ním rovnobežným jednotkovým vektorom $\vec{n}_r$. Najprv si všimneme len dve rozptýlené vlny – vlnu rozptýlenú centrom nachádzajúcim sa v začiatku súradnicovej sústavy – v bode O a vlnu rozptýlenú v bode C (s polohovým vektorom $\vec{r}$). Lúče dopadajúce na tieto dve rozptyľové centrá sú súčasťou rovinatej vlny, takže v bodoch

O a A má vlna (príslušné lúče) rovnakú fázu. Vlny rozptýlené v bodoch O a C šíriace sa v smere vektora $\vec{n}_r$ sú však navzájom dráhovo posunuté o rozdiel dĺžok $OD - AC = \Delta s$, čo vyjadríme vzťahom

$$\Delta s = \vec{r} \cdot \vec{n}_r - \vec{r} \cdot \vec{n}_o = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r} \cdot (\vec{K}_r - \vec{K}_o),$$

kde $\vec{r} \cdot \vec{n}_r$ predstavuje priemet veľkosti vektora $\vec{r}$ do smeru vektora $\vec{n}_r$. Medzi dráhovým posunutím Δs a fázovým posunutím $\Delta\alpha$ vln platí vzťah $\Delta\alpha = (2\pi/\lambda)\Delta s$, takže pre fázový rozdiel týchto vln dostaneme výsledok

$$\Delta\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r} \cdot (\vec{K}_r - \vec{K}_o) = \vec{r} \cdot \vec{K}. \quad (9.1)$$

kde $\vec{K} = \vec{K}_r - \vec{K}_o$ je tzv. rozptylový vektor, ktorého veľkosť je vyjadrená vzťahom (vidno z obr. 9.1)

$$|\vec{K}| = |\vec{K}_r - \vec{K}_o| = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (9.2)$$

Amplitúdu vlny rozptýlenej v smere vektora $\vec{K}_r$ objemovým elementom $d\tau$ nachádzajúcim sa v okolí bodu O vyjadríme v tvare

$$A_o P(O) d\tau,$$

kde A_o je amplitúda vlny rozptýlenej „rozptylovou jednotkou“. Napríklad pri rozptyle röntgenového žiarenia funkcia $P(\vec{r})$ predstavuje počet elektrónov v objemovej jednotke, takže A_o je amplitúda vlny rozptýlenej jedným elektrónom. Pravdaže, amplitúda A_o závisí aj od intenzity primárnej vlny. Vlna rozptýlená objemovým elementom v okolí bodu C je fázovo posunutá o $\Delta\alpha$, takže jej amplitúdu z hľadiska interferencie treba zapísať v tvare

$$A_o P(\vec{r}) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}) d\tau.$$

Amplitúdu vlny rozptýlenej celou vzorkou získame integráciou cez objem vzorky

$$A = A_o \int P(\vec{r}) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}) d\tau. \quad (9.3)$$

Intenzita rovinnej vlny je úmerná druhej mocnine modulu jej komplexnej amplitúdy (9.3):

$$I = I_o \left| \int P(\vec{r}) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}) d\tau \right|^2. \quad (9.4)$$

Tento vzťah je veľmi dôležitý, lebo merať sa dá práve intenzita žiarenia, či už registráciou žiarenia pomocou fotoemulzie, alebo modernejšie detektormi GM či scintilačnými.

Vzťah (9.4) je veľmi všeobecný, a pre špeciálne prípady sa ďalej upravuje. Týka sa to funkcie $P(\vec{r})$, ktorá môže mať napríklad tvar δ -funkcie (pri rozptyle neutrónov na jadrách atómov), môže byť spojitou funkciou polohy, či už periodickou (ako pri rozptyle röntgenových lúčov na elektrónovom obale atómov kryštálu), alebo vyjadrujúcou pravdepodobnosť priestorového rozdelenia rozptylových centier v nekryštalických látkach.

9.3 Difrakcia na zjednodušenom modeli kryštálu

Predpokladajme, že rozptylové centrá v kryštáli sú bodové a že sa nachádzajú len v mriežkových bodoch jeho primitívnej mriežky, charakterizovanej trojicou základných vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Integrál vo vzťahu (9.4) nahradíme sumáciou cez všetky mriežkové body mriežky s polohovými vektormi $\vec{r}_L = L_1\vec{a}_1 + L_2\vec{a}_2 + L_3\vec{a}_3$:

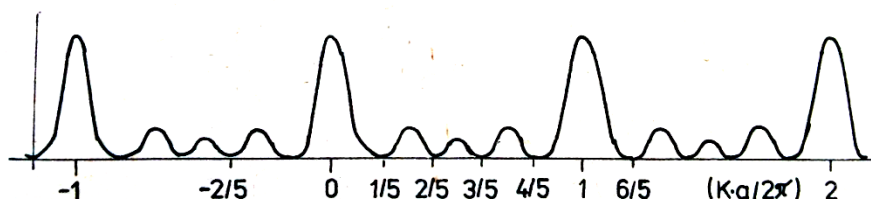
$$I = I_o \left| \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \sum_{L_2=0}^{N_2-1} \sum_{L_3=0}^{N_3-1} A_o \exp[i\vec{K} \cdot (L_1\vec{a}_1 + L_2\vec{a}_2 + L_3\vec{a}_3)] \right|^2 = \quad (9.5)$$

$$= A_o^2 \left| \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \exp[i\vec{K} \cdot (L_1\vec{a}_1)] \right|^2 \cdot \left| \sum_{L_2=0}^{N_2-1} \exp[i\vec{K} \cdot (L_2\vec{a}_2)] \right|^2 \cdot \left| \sum_{L_3=0}^{N_3-1} \exp[i\vec{K} \cdot (L_3\vec{a}_3)] \right|^2.$$

kde A_o je amplitúda vlny rozptýlenej na jednom mriežkovom bode. Pri výpočte predpokladáme, že kryštál má tvar rovnobežnostena s počtom základných buniek N_i v smere vektora $\vec{a}_i$, tj. s celkovým počtom základných buniek $N = N_1N_2N_3$.

Sumácie v poslednom vzťahu sa dajú ľahko vypočítať, napríklad pri výraze S_1 :

$$S_1 = \left| \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \exp[i\vec{K} \cdot (L_1\vec{a}_1)] \right|^2 = \left| \frac{1 - \exp[iN_1\vec{K} \cdot \vec{a}_1]}{1 - \exp[i\vec{K} \cdot \vec{a}_1]} \right|^2 = \frac{1 - \cos N_1\vec{K} \cdot \vec{a}_1}{1 - \cos \vec{K} \cdot \vec{a}_1} = \frac{\sin^2(N_1\vec{K} \cdot \vec{a}_1/2)}{\sin^2(\vec{K} \cdot \vec{a}_1/2)}. \quad (9.6)$$



Obr. 9.2
Znázornenie interferenčnej funkcie

Závislosť S_1 od $\vec{K} \cdot \vec{a}_1$ je znázornená na obrázku 9.2, špeciálne pre hodnotu $N_1 = 5$. Funkcia S_1 (jedna časť tzv. interferenčnej funkcie) nadobúda nulové hodnoty (minimá) pri $N_1\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = k \cdot 2\pi$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) okrem tých prípadov, keď k je celočíselným násobkom čísla N_1 . Keď $k = pN_1$, potom $N_1\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = pN_1 \cdot 2\pi$, čiže $\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = p \cdot 2\pi$, takže aj menovateľ zlomku vo vzťahu (9.6) sa vtedy rovná nule. Limita funkcie S_1 má potom

hodnotu N_1^2 a z fyzikálneho hľadiska tam funkcia S_1 nadobúda tzv. hlavné maximá. Medzi hlavnými maximami sa nachádza $N_1 - 1$ mínim a $N_1 - 2$ tzv. vedľajších maxím, ktoré – postupujúc od hlavného maxima – sa rýchlo znižujú, pričom všetky sú podstatne slabšie než hlavné maximá. Ak napríklad $N_1 = 100$, siedme vedľajšie maximum predstavuje už menej než 1 % intenzity hlavného maxima. Pri monokryštáloch sledovaných difrakčnými metódami obvyčajne $N_1 \approx 10^6$, takže vtedy všetky vedľajšie maximá možno celkom zanedbať. Intenzita difraktovaného žiarenia je preto prakticky do všetkých smerov v priestore nulová, okrem prípadov, keď sú súčasne splnené tri podmienky:

$$\begin{aligned}\vec{K} \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi \cdot h \\ \vec{K} \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi \cdot k \\ \vec{K} \cdot \vec{a}_3 &= 2\pi \cdot l\end{aligned}\quad (9.7)$$

kde h, k, l sú celé čísla. Tieto tri podmienky sú tzv. Laueho rovnice. Sú splnené pre všetky rozptylové vektory $\vec{K}$, ktoré majú všeobecný tvar

$$\vec{K} = 2\pi(h\vec{a}^1 + k\vec{a}^2 + l\vec{a}^3), \quad (9.8)$$

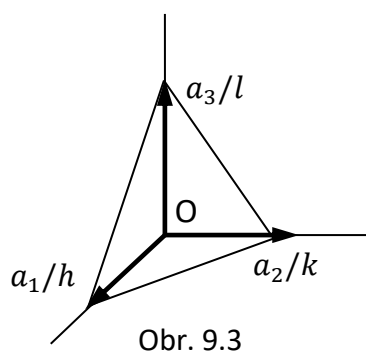
kde $\vec{a}^1, \vec{a}^2, \vec{a}^3$ je trojica recipročných vektorov k trojici $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. To znamená, že difrakčné maximá vznikajú len vtedy, keď rozptylový vektor $\vec{K}$ je 2π – násobkom niektorého mriežkového vektora reciprokej mriežky.

9.4 Braggova rovnica

Z Laueho rovníc (9.7) sa dá odvodiť tzv. Braggova rovnica, ktorá vyjadruje podmienku vzniku difrakčného maxima pomocou vzdialenosti d medzi rovinami osnove mriežkových rovin.

Úpravou Laueho rovníc, ich vzájomným odčítaním získame vzťahy

$$\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}\right) \cdot \vec{K} = 0, \quad \left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_3}{l}\right) \cdot \vec{K} = 0.$$



Obr. 9.3

Vektory $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_2/k)$ a $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_3/l)$, ako vidno z obrázku (obr.9.3), ležia v rovine s Millerovými indexmi (hkl) , takže vektor $\vec{K}$ je na túto rovinu kolmý. Medzirovinná vzdialenosť d v osnove rovin s indexmi (hkl) sa zhoduje so

vzdialenosťou roviny nakreslenej na obrázku od začiatku O súradnicovej sústavy. Takže vzdialenosť d získame ako priemet vektora $\vec{a}_1/h$ do smeru vektora $\vec{K}$. Ak využijeme aj Laueho rovnice, dostaneme

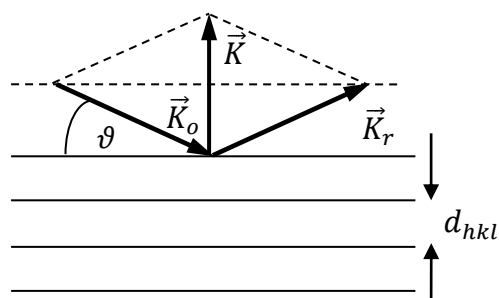
$$d = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{K}}{\frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta},$$

čiže

$$2d \sin \vartheta = \lambda \quad (9.9)$$

čo je Braggova rovnica.

Na základe uvedeného sa difrakcia zvykne interpretovať ako odraz žiarenia od osnove mriežkových rovín s Millerovými indexmi (hkl) , pričom uhol dopadu sa rovná uhlu odrazu (obr. 9.4)³⁶. Pod uhlom dopadu ϑ sa rozumie uhol medzi mriežkovou rovinou (hkl) a smerom dopadajúceho lúča.



Obr. 9.4

Ak ožarujeme kryštál monochromatickým žiarením vlnovej dĺžky λ , „odraz“ na osnove mriežkových rovín s indexmi (hkl) a teda s danou medzi-rovinnou vzdialenosťou d nastane len pri vhodnej vzájomnej orientácii kryštálu a smeru dopadajúceho žiarenia (vektora $\vec{K}_o$).

Vyplýva to aj zo vzťahu (9.5) vyjadrujúceho intenzitu difraktovaného žiarenia, ktorého hodnota závisí od skalárnych súčinov typu

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_i = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda} a_i \cos \alpha_i.$$

Pri danom uhle ϑ a vlnovej dĺžke λ nemôžeme voľiť uhly α_i ľubovoľne, ale len tak, aby boli splnené podmienky pre dosiahnutie maximálnych hodnôt výrazov S_i ($\rightarrow$ vzťah (9.5)).

Pri inej vzájomnej orientácii kryštálu a smeru dopadajúceho žiarenia difrakčné maximum³⁷ nevznikne. Pri difrakčných experimentoch treba preto *monokryštálom* pohybovať. Bežne sa používa otáčanie kryštálu okolo pevnej osi, alebo jeho precesný pohyb. V moderných difraktometroch sa kryštál môže natáčať okolo dvoch či troch osí, automaticky podľa mriežkových parametrov zadaných riadiacemu počítaču ako vstupné údaje.

Difrakčné maximá pri použití monochromatického zväzku vznikajú aj pri jeho dopade na *polykryštalicú vzorku* (napríklad prášok), v ktorej sa medzi množstvom náhodne orientovaných kryštálikov vždy nájdu také, ktoré vyhovujú Braggovej podmienke.

Pri prvom difrakčnom experimente, vykonanom Maxom Lauem a jeho spolupracovníkmi, bol použitý *polychromatický zväzok* röntgenových lúčov. Pri dopade takéhoto zväzku na monokryštál poskytujú difrakčné maximá len tie vlnové dĺžky (zo spojitého spektra), ktoré spĺňajú Braggovu podmienku (resp. Laueho rovnice). Laueho metóda sa ešte aj v súčasnosti používa na určenie typu súmernosti kryštálu.

Podľa uvedených troch možností (vyššie označených *kurzívou*) sa delia aj difrakčné metódy, a to bez ohľadu na druh použitého žiarenia (rtg, neutróny, elektróny).

³⁶ Treba si uvedomiť, že v skutočnosti ide o interferenciu sekundárnych vln šíriacich sa z rozptylových centier, a nie o odraz na osnove rovín

³⁷ Pracovníkmi v štruktúrnej analýze je zaužívané stručné pomenovanie *difrakcia*.

Ak poznáme vlnovú dĺžku použitého žiarenia a ak nameriame difrakčné uhly, môžeme pomocou Braggovej rovnice vypočítať medzirovinné vzdialenosti a na ich základe určiť mriežkové parametre kryštálu. Posledný krok sa dá ľahko urobiť, ak ide o kryštál patriaci do kubickej sústavy, prípadne do teragonálnej, či hexagonálnej. Pri sústavách s tromi a viacerými mriežkovými parametrami je postup zložitejší.

Pre každú kryštalickú látku existuje vlastná množina medzirovinných vzdialeností, ktoré sa dajú získať prakticky bez problémov difrakciou na polykryštalických (práškových) vzorkách. Difrakčné metódy tak slúžia na rýchlu, pohodlnú nedeštruktívnu metódu fázovej analýzy kryštalických látok.

9.5 Integrálna intenzita difraktovaného žiarenia

Vzťah (9.5) vyjadruje závislosť intenzity žiarenia difraktovaného kryštálom od veľkosti rozptylového vektora $\vec{K}$. Keď sú splnené Laueho rovnice (9.7), tak intenzita I je úmerná súčinu $(N_1 N_2 N_3)^2$, tj. druhej mocniny počtu základných buniek. Túto hodnotu však žiadnym detektorom nemožno namerať priamo, nech už pracuje na akomkoľvek princípe lebo jeho vstupná štrbina nemôže byť nekonečne úzka. Detektor preto registruje vždy istú časť difrakčného maxima (napríklad funkcie $S_1 \rightarrow$ obr. 9.2). Predpokladajme, že detektor má takú širokú vstupnú štrbinu, že dokáže registrovať celé hlavné maximum. Ak takto detegujeme napríklad elektróny, ich počet zachytený za jednotku času je zrejme úmerný ploche hlavného maxima. Veľkosť plochy P_1 hlavného maxima funkcie S_1 odpovedajúceho napríklad hodnote $\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = 0$ a ohraničeného minimami $\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = \pm 2\pi/N_1$ získame integráciou

$$P_1 = \int_{-2\pi/N_1}^{+2\pi/N_1} S_1 d(\vec{K} \cdot \vec{a}_1) = 2 \int_0^{+2\pi/N_1} \frac{\sin^2 \frac{N_1 \vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2}} d(\vec{K} \cdot \vec{a}_1) =$$

$$= 4 \int_0^{+2\pi/N_1} \frac{\sin^2 N_1 x}{\sin^2 x} dx \cong 4 \int_0^{+2\pi/N_1} \frac{\sin^2 N_1 x}{x^2} dx = 16\pi N_1,$$

lebo pri $N_1 \gg 1$ dosahuje premenná x v celom intervale integrácie veľmi malé hodnoty, takže $\sin^2 x$ môžeme aproximovať funkciou x^2 . Veľkosť plochy P_1 je teda úmerná prvej mocnине čísla N_1 , na rozdiel od N_1^2 , čo je hodnota limity funkcie S_1 pre $\vec{K} \cdot \vec{a}_1 \rightarrow 0$.

Veľkosť plochy P_1 zodpovedá integrálnej intenzite v uvažovanom jednorozmernom prípade. V reálnom trojrozmernom prípade je integrálna intenzita úmerná súčinu troch integrálov typu P_1 , čiže hodnote $N_1 N_2 N_3 = N$, tj. celkovému počtu (ožiarených) základných buniek. Táto skutočnosť umožňuje kvantitatívnu analýzu zmesi difraktujúcich látok.

9.6 Difrakcia na reálnom kryštáli

V reálnom kryštáli môže na základnú bunku pripadať viac rozptylových centier, nie iba jedno ako v predchádzajúcom jednoduchom modeli. Dopadajúce žiarenie sa rozptyľuje v podstate na atónoch kryštálu, pričom röntgenové žiarenie na ich elektrónoch, zväzky elektrónov na elektrónoch a jadrách a zväzky neutrónov na jadrách, prípadne na magnetických momentoch atómov. Preto polohový vektor konkrétneho rozptylového centra napíšeme v tvare

$$\vec{r} = L_1 \vec{a}_1 + L_2 \vec{a}_2 + L_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_j + \vec{r}_j',$$

kde $L_1 \vec{a}_1 + L_2 \vec{a}_2 + L_3 \vec{a}_3$ je polohový vektor začiatku základnej bunky, $\vec{r}_j$ určuje polohu jadra j -teho atómu v základnej bunke a $\vec{r}_j'$ polohu konkrétneho rozptylového centra (elektrónu) vzhľadom na jadro j -teho atómu. Tento zápis využijeme na úpravu amplitúdy žiarenia rozptýleného celým kryštálom vyjadrenú vzťahom (9.3)

$$\begin{aligned} A &= A_o \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \sum_{L_2=0}^{N_2-1} \sum_{L_3=0}^{N_3-1} \sum_{j=1}^n \int_{\text{atom}} P_j(\vec{r}_j') \exp[i\vec{K} \cdot (L_1 \vec{a}_1 + L_2 \vec{a}_2 + L_3 \vec{a}_3) + \vec{r}_j + \vec{r}_j'] d\tau' = \\ &= A_o \left[\sum_{L_1=0}^{N_1-1} \sum_{L_2=0}^{N_2-1} \sum_{L_3=0}^{N_3-1} \exp[i\vec{K} \cdot (L_i \vec{a}_i)] \right] \sum_{j=1}^n \left(\int_{\text{atom}} P_j(\vec{r}_j') \exp i\vec{K} \cdot \vec{r}_j' d\tau' \right) \exp i\vec{K} \cdot \vec{r}_j, \end{aligned}$$

kde n je počet atómov v základnej bunke. Výraz v hranatej zátvorke sa zhoduje s výrazom (9.5). To znamená, že Laueho rovnice (9.7) aj tomto prípade určujú smery difrakčných maxim. Veľkosť amplitúdy A závisí aj od ďalších členov výrazu, a to od *atómového rozptylového faktora*

$$f_j(\vec{K}) = \int_{\text{atom}} P_j(\vec{r}_j') \exp[i\vec{K} \cdot \vec{r}_j'] d\tau', \quad (9.11)$$

ktorý vystihuje rozmiestnenie elektrónov okolo jadra atómu a od *štruktúrneho faktora*

$$F(\vec{K}) = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) \exp[i\vec{K} \cdot \vec{r}_j], \quad (9.12)$$

ktorý zohľadňuje rozmiestnenie atómov v základnej bunke.

Ak polohový vektor $\vec{r}_j$ vyjadríme pomocou vzťahu (2.3)³⁸ a rozptylový vektor $\vec{K}$ pomocou vzťahu (9.8) (pre iné vektory je amplitúda difraktovaného žiarenia prakticky nulová), tak amplitúdu vlny rozptýlenej kryštálom vyjadríme vzťahom

$$A_{hkl} = A_o N \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) \exp[2\pi i(hx_j^1 + kx_j^2 + lx_j^3)]. \quad (9.13)$$

³⁸ Ide o výraz $\vec{r} = x^1 \vec{a}_1 + x^2 \vec{a}_2 + x^3 \vec{a}_3$

Intenzita difraktovaného žiarenia je potom vyjadrená vzťahom

$$I_{hkl} = I_o N^2 \left| \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) \exp[2\pi i(hx_j^1 + kx_j^2 + lx_j^3)] \right|^2. \quad (9.14)$$

Je to intenzita zodpovedajúca maximu, tj. takému vektoru $\vec{K}$, ktorý presne spĺňa Laueho podmienky. Integrálna intenzita je však aj v tomto prípade úmerná prvej mocnine počtu difraktujúcich základných buniek, pričom úmernosť druhej mocnine sa pri module štruktúrneho faktora zachováva.

Smery difrakčných maxím sú teda aj v reálnom kryštáli určené Laueho podmienkami, čiže v podstate trojicou vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, ktorá charakterizuje geometriu mriežky kryštálu – tvar a veľkosť základnej bunky. Usporiadanie atómov v základnej bunke nemá vplyv na tieto smery, ale na intenzitu difraktovaného žiarenia, a to prostredníctvom štruktúrneho faktora.

Intenzita (9.14) rôznych difrakcií sa dá pri znalosti rozmiestnenie atómov v základnej bunke vypočítať jednoznačne, ale opačná cesta jednoznačná nie je. Dôvodom je skutočnosť, že experimentálne sa dá získať len modul komplexného štruktúrneho faktora, jeho fáza nie (vo fáze je zakomponované rozmiestnenie atómov). Pri hľadaní rozmiestnenia atómov v základnej bunke sa preto postupuje väčšinou skusmo. Postupuje sa pritom nasledovne.

Na základe smerov difrakčných maxím sa dá určiť tvar a rozmery základnej bunky. Pomocou hustoty, chemického zloženia a veľkosti základnej bunky sa dá vypočítať počet molekúl (chemických vzorcových jednotiek) pripadajúcich na základnú bunku, resp. na mriežkový bod. V mnohých prípadoch sa dá získať aj informácia o súmernosti kryštálu – príslušnosť k bodovej, alebo aj priestorovej grupe, a to pomocou Laueho difrakčnej metódy, pomocou leptov, alebo goniometrických meraní vyvinutého kryštálu. Znalosť súmernosti pomáha pri návrhu rozmiestnenia atómov v základnej bunke, čo je ďalší krok štruktúrnej analýzy. Vychádzajúc z navrhnutého modelu štruktúry sa vypočíta integrálna intenzita pre jednotlivé difrakčné smery. Ak sa vypočítané a experimentálne určené intenzity neodlišujú viac než napr. o 5 %, považuje sa navrhnutá štruktúra za správnu. V opačnom prípade treba navrhnúť ďalší model štruktúry.

9.7 Fourierova transformácia

Vzťah medzi štruktúrnym faktorom a distribučnou funkciou $P(\vec{r})$ rozptylových centier v základnej bunke je v podstate najdôležitejším vzťahom pri štruktúrnej analýze, využívajúcej difrakčné metódy. Ak sa žiarenie rozptyľuje na elektrónoch (röntgenové lúče, zväzky

elektrónov), tak prakticky niet v základnej bunke miesta s nulovou hustotou rozptylových centier. Štruktúrny faktor vtedy treba vyjadriť ako integrál

$$F_{hkl} = V \iiint_0^1 P(x^1, x^2, x^3) \exp[2\pi i(hx^1 + kx^2 + lx^3)] dx^1 dx^2 dx^3. \quad (9.15)$$

kde V je objem základnej bunky, vyjadrený ako zmiešaný súčin trojice základných vektorov $[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]$. V kryštáli je $P(x^1, x^2, x^3)$ trojrozmernou periodickou funkciou, takže ju môžeme rozvinúť do trojrozmerného Fourierovho radu

$$P(x^1, x^2, x^3) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C(h'k'l') \exp[2\pi i(h'x^1 + k'x^2 + l'x^3)],$$

pričom ide o sumácie od $-\infty$ po $+\infty$.

Po dosadení tohto vzťahu do (9.15) vznikne výraz

$$F_{hkl} = V \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} \iiint_0^1 C(h'k'l') \exp[2\pi i(h'x^1 + k'x^2 + l'x^3)] \cdot \exp[2\pi i(hx^1 + kx^2 + lx^3)] dx^1 dx^2 dx^3 = VC(\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

Koeficienty Fourierovho radu v rozvoji funkcie $P(x^1, x^2, x^3)$ sú teda v podstate štruktúrne faktory F_{hkl} , takže môžeme napísať vzťah

$$P(x^1, x^2, x^3) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l C(hkl) \exp[-2\pi i(hx^1 + kx^2 + lx^3)]. \quad (9.16)$$

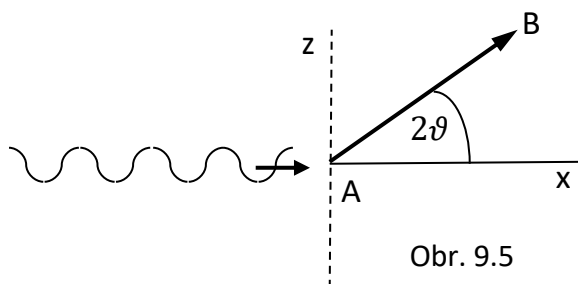
Ako vidno z tohto vzťahu, na určenie funkcie hustoty rozptylových centier $P(x^1, x^2, x^3)$ je potrebná znalosť štruktúrnych faktorov ako komplexných čísiel, nepostačuje poznať ich moduly.

9.8 Difrakcia röntgenového žiarenia

Röntgenové žiarenie, elektróny a neutróny, prípadne aj iné zväzky častíc sa pri difrakcii na kryštáloch navzájom odlišujú len atómovým rozptylovým faktorom (9.11), pokiaľ neuvažujeme o experimentálnych odlišnostiach. Atómový faktor je ovplyvnený mechanizmom interakcie žiarenia s atómom, ale aj vlnovou dĺžkou žiarenia. Difrakciu môžeme pozorovať vtedy, keď vzdialenosti medzi rozptyľujúcimi centrami objektov sú porovnateľné s vlnovou dĺžkou žiarenia. Ak je rozptyľujúce centrum podstatne menšie než vlnová dĺžka žiarenia, tak rozptyl nezávisí od rozptylového uhla – je izotropný.

Röntgenové žiarenie používané pri štruktúrnej analýze je generované v röntgenových lampách pomocou zväzku elektrónov urýchlených napätím niekoľko desiatok kilovoltov³⁹. Z týchto lúčov vychádza žiarenie jednak tzv. spojité (polychromatické), ktorého spektrálne zloženie závisí od urýchľujúceho napätia, jednak diskkrétne, ktorého spektrálne zloženie závisí od druhu anódy. Žiarenie vychádzajúce z rtg lampy sa dá monochmatizovať, pričom najúčinnjší spôsob využíva difrakciu na monokryštáloch upravených špeciálne na tento účel.

Röntgenové žiarenie sa rozptyľuje prakticky len na elektrónoch, pri svojich frekvenciách má na jadro atómu len zanedbateľný vplyv. Ak rovinné polarizovaná elektromagnetická vlna s intenzitou I_0 dopadá na elektricky nabitú časticu, táto sa rozkmitá a vyžaruje do okolia sekundárne elektromagnetické vlny. Ak sa častica nachádza v bode A (obr. 9.5),



Obr. 9.5

a vlna je polarizovaná tak, že vektor $\vec{E}$ kmitá v smere osi z, potom v bode B vzdialenom o r od bodu A je intenzita I_e sekundárneho žiarenia vyjadrená vzťahom [18]

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^4 r^2} \sin^2 \alpha = I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^4 r^2} \cos^2 2\theta,$$

kde α je uhol medzi vektormi $\vec{r}$ a $\vec{E}$, e – náboj, m – hmotnosť rozptyľujúcej častice a c – rýchlosť svetla.

Pri nepolarizovanej vlne má intenzita inú hodnotu:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (9.17)$$

kde posledný zlomok sa nazýva *polarizačný faktor*.

Každý elektrón atómu vyžaruje sekundárne vlny s intenzitou (9.17), ale intenzita žiarenia rozptýleného celým atómom nie je jednoduchým súčtom intenzít. Vlny vyžarované jednotlivými elektrónmi sú totiž koherentné a fázovo navzájom posunuté. Posunutie je významné, lebo rozmery atómu sú porovnateľné s používanými vlnovými dĺžkami rtg žiarenia. Táto okolnosť sa odzrkadľuje už aj vo vzťahu (9.11). Atómový rozptyľový faktor v podstate udáva, koľkokrát je amplitúda vlny rozptýlenej celým atómom väčšia než amplitúda vlny rozptýlenej jedným elektrónom v tom istom smere.

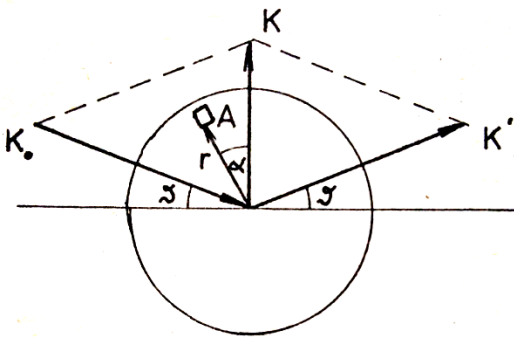
Pri výpočte atómového rozptyľového faktora je potrebné poznať funkciu $P(\vec{r})$. Najjednoduchší je guľovo symetrický model atómu, keď funkcia $P(\vec{r})$ závisí len od veľkosti vektora $\vec{r}$. Výpočet je potom vhodné uskutočniť vo sférickej súradnicovej sústave. Ak použijeme označenie podľa obrázku 9.6, môžeme napísať

³⁹ V súčasnosti sa veľmi intenzívne rtg žiarenie používané na štruktúrnú analýzu generuje aj synchrotrónmi a lasermi s voľnými elektrónmi.

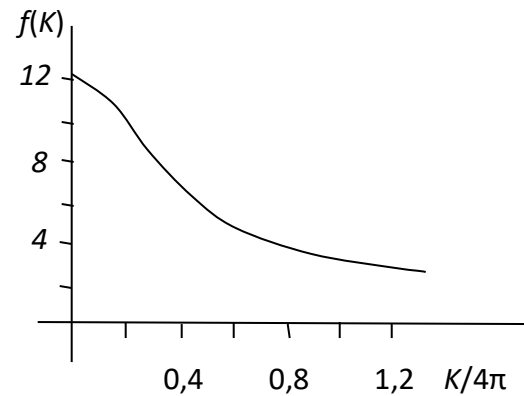
$$f(\vec{K}) = \int P(r) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) d\tau = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(r) \exp(iKr \cos \alpha) r^2 \sin \alpha dr d\varphi d\alpha =$$

$$= \int_0^\infty 4\pi r^2 P(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr. \quad (9.18)$$

Ani v tomto jednoduchom prípade sa nemožno zaobiť bez kvantovej mechaniky, pomocou ktorej treba získať závislosť funkcie P od premennej r , a až potom pomocou vzťahu (9.18) číselné hodnoty atómového rozptylového faktora. Jeho typická závislosť od veľkosti rozptylového vektora je uvedená na obrázku 9.7. Charakter tejto závislosti je rovnaký pre všetky atómy, rozdiely sú len v číselných hodnotách. Maximálnu hodnotu dosahuje vždy pri $K = 0$, a rovná sa atómovému číslu atómu (tj. počtu elektrónov v obale).



Obr. 9.6



Obr. 9.7

9.9 Difrakcia elektrónov

Zväzky elektrónov používané pri difrakčných metódach sú urýchľované napätím niekoľko desiatok kilovoltov. Elektrónom, ktoré boli urýchlené napätím 10^4 až 10^5 voltov prislúcha – podľa de Broglieho vzťahu – vlnová dĺžka 10^{-11} m až 10^{-12} m. Spomedzi žiarení používaných v difrakčných experimentoch prislúcha elektrónom najkratšia vlnová dĺžka, čo sa prejavuje najprudším poklesom atómového rozptylového faktora $f(K)$ – ako funkcie veľkosti rozptylového vektora. Elektróny, na rozdiel od röntgenových lúčov, sú rozptyľované aj jadrom atómu. Za predpokladu, že elektróny sú v obale atómu rozmiestnené guľovo symetricky, platí pre atómový rozptylový faktor vzťah

$$f(\vartheta) = C(Z - f_r) \frac{\lambda^2}{\sin^2 \vartheta},$$

kde C je koeficient úmernosti, Z atómové číslo, f_r atómový rozptylový faktor pre röntgenové lúče a ϑ difrakčný uhol z Braggovej rovnice.

Priestorové rozdelenie elektrónov, a teda elektrického náboja v obale atómu môže poskytnúť len kvantová mechanika.

Elektróny – v porovnaní s rtg žiarením – sa rozptyľujú oveľa účinnejšie, čím sa podstatne skraca expozičná doba potrebná na získanie difrakčného záznamu. Difrakčný obraz možno dokonca sledovať voľným okom na fluorescenčnom tienidle. Dôsledkom silnej interakcie elektrónov s látkou je ich plytký prienik pod povrch (pri kolmom dopade $\approx 10^{-7}$ m). Difrakcia elektrónov sa preto hodí na skúmanie štruktúry povrchov a tenkých vrstiev.

9.10 Difrakcia neutrónov

Kvantum elektromagnetických vln s vlnovou dĺžkou 10^{-10} m má energiu rádovo 10^4 eV. Ak by sme chceli vytvoriť zväzok elektrónov, ktorým by zodpovedala rovnaká vlnová dĺžka, musel by mať každý elektrón energiu $\approx 10^2$ eV. Musel by byť urýchlený napätím ≈ 100 V, čím by získal rýchlosť $\approx 5,5 \times 10^5$ m/s. Neutróny majú takmer 2000-krát väčšiu hmotnosť než elektróny, preto im na dosiahnutie rovnakej vlnovej dĺžky stačí (podľa de Broglieho vzťahu) menšia rýchlosť. Pri vlnovej dĺžke $\lambda = 10^{-10}$ m majú energiu $\approx 0,1$ eV, čomu zodpovedá stredná hodnota energie neutrónového plynu s teplotou ≈ 700 K. Intenzívny zväzok takýchto neutrónov sa dá získať z jadrového reaktora, v ktorom je však rozdelenie podľa rýchlosti Maxwellovské, takže zväzok treba monochromatizovať. To možno účinne uskutočniť pomocou difrakcie neutrónov na monokryštáli.

Východiskom na výpočet atómového rozptyľového faktora je opäť vzťah (9.11). Pokiaľ neberieme do úvahy magnetický rozptyl⁴⁰, môžeme vzťah upraviť tak, že hustotu rozptyľových centier vo vnútri jadra budeme považovať za konštantnú ($P(r) = a$) a za nulovú za hranicou vyznačenou polomerom r_o jadra. Súčin veľkosti rozptyľového vektora ($K = 10^{10} \text{ m}^{-1}$) a polomeru jadra ($r_o = 10^{-10}$ m) je pritom také malé číslo ($K \cdot r_o = 10^{-5}$), že výraz $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ môžeme aproximovať jednotkou. Na základe toho môžeme vzťah (9.11) upraviť takto

$$f_n = \int_0^{r_o} a \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) d\tau \cong a \cdot \frac{4}{3} \pi r_o^3,$$

z ktorého vyplýva, že atómový rozptyľový faktor pre neutróny je izotropný, tj. nezávisí od difrakčného uhla.

Koeficient a , ktorý vystupuje v tomto vzťahu, závisí od viacerých faktorov, napríklad od spinu jadra, vlnovej dĺžky priradenej neutrónom, a úzko súvisí s účinným prierezom rozptylu neutrónov na jadrách konkrétnych atómov. Neutróny, na rozdiel od rtg žiarenia, sa silno

⁴⁰ Neutrón je elektricky neutrálny, ale svojim magnetickým momentom interaguje s magnetickými momentmi atómov.

rozptyľujú na jadrách ľahkých atómov, takže pomocou difrakcie neutrónov možno určiť polohu ľahkých atómov v základnej bunke kryštálu, čo sa takmer nedá pomocou rťg žiarenia. Závislosť atómového rozptyľového faktora od atómového čísla nie je monotónna ako pri rťg žiarení a zväzkoch elektrónov, čo sa dá využiť na identifikáciu polôh atómov s blízkymi atómovými číslami.

Zvláštnu pozornosť si zasluhuje interakcia zväzku neutrónov s magnetickými momentmi atómov. Keď sú tieto periodicky usporiadané (feromagnetiká), pozorujú sa na difraktograme osobitné maximá, ktoré zanikajú nad Curieho teplotou týchto látok. Z týchto maxím sa dá usudzovať na typ magnetickej usporiadanosti.

9.11 Difrakcia na nekryštalických látkach

Základnou kvantitatívnou charakteristikou nekryštalických látok je radiálna distribučná funkcia (RDF), ktorá je zavedená už v článku 6.5. Možnosť jej určenia difrakčnými metódami uvedieme na príklade jednoatómovej látky. Vzťah (9.3) môžeme v takomto prípade prepísať do tvaru

$$A = A_o \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j),$$

kde A_o je amplitúda vlny rozptýlenej jedným elektrónom⁴¹, f_j atómový faktor a $\vec{r}_j$ polohový vektor j -teho atómu.

Intenzitu difraktovaného žiarenia získame, ak posledný vzťah vynásobíme komplexne združeným výrazom

$$\begin{aligned} I'(\vec{K}) &= A_o^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] = \\ &= A_o^2 f^2 \left(N + \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] \right), \end{aligned} \quad (9.19)$$

kde $\vec{R}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$, pričom sme využili rovnosť $f_j = f_k$.

Tento vzťah vyjadruje intenzitu pri istej okamžitej polohe atómov, takže napríklad v kvapalinách treba akceptovať jeho strednú hodnotu cez všetky konfigurácie atómov počas expozície. V nekryštalických tuhých látkach to netreba urobiť, lebo atómy zotrávajú vo svojich časovo stredných polohách. Bolo by však potrebné poznať polohy všetkých atómov vzorky. To však ani z fyzikálneho hľadiska nie je zaujímavé, lebo makroskopické vlastnosti, ktoré môžeme merať, sú výsledkom štatistického rozmiestnenia atómov v látke, opísaného radiálnou distribučnou funkciou (RDF) alebo binárnou korelačnou funkciou $W(R_{ij})$

⁴¹ Ide o vlnu rozptýlenú v smere súvisiacom s vektorom $\vec{K}$

(→článok 6.6). V zmysle definície binárnej korelačnej funkcie môžeme strednú hodnotu intenzity difraktovaného žiarenia vyjadriť vzťahom

$$I(\vec{K}) = \int_{V_j} \int_{V_k} I'(\vec{K}) W(R_{jk}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}. \quad (9.20)$$

Po dosadení intenzity $I'(\vec{K})$ zo vzťahu (9.19) dostaneme

$$\begin{aligned} I(\vec{K}) &= A_o^2 f^2(K) N \int_{V_j} \int_{V_k} W(R_{jk}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V} + \\ &+ A_o^2 f^2(K) \int_{V_j} \int_{V_k} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] W(R_{jk}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V} = \\ &= A_o^2 f^2(K) N + A_o^2 f^2(K) \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N \int_{V_j} \int_{V_k} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] W(R_{jk}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}. \end{aligned}$$

Funkcia $W(R_{jk})$ je pre ktorýkoľvek východiskový atóm rovnaká, takže druhý člen v poslednom vzťahu pozostáva z $N(N-1) \cong N^2$ rovnakých členov:

$$I(\vec{K}) = A_o^2 f^2(K) N + A_o^2 f^2(K) N^2 \int_{V_j} \int_{V_k} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] W(R_{jk}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}. \quad (9.21)$$

Keď sa R_{jk} zväčšuje, tak $W(R_{jk}) \rightarrow 1$, preto je výhodné do vzťahu (9.21) dosadiť výraz

$$W(R_{jk}) = [W(R_{jk}) - 1] + 1.$$

Intenzitu potom vyjadríme ako súčet troch členov

$$\begin{aligned} I(\vec{K}) &= A_o^2 f^2(K) N + A_o^2 f^2(K) N^2 \int_{V_j} \int_{V_k} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] [W(R_{jk}) - 1] \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V} + \\ &+ A_o^2 f^2(K) N^2 \int_{V_j} \int_{V_k} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{jk})] \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Prvý člen vyjadruje intenzitu žiarenia rozptýleného izolovanými atómami, tj. bez interferencie medzi rozptýlenými vlnami. Tretí člen sa týka rozptylu len pri veľmi malých difrakčných uhloch, jeho číselná hodnota závisí od rozmerov a tvaru vzorky, ale nie od vnútornej štruktúry. Môže slúžiť na zisťovanie nehomogenít. Ak je rozptyľujúce prostredie homogénne aj na mikroskopickú úroveň, môžeme tretí člen vo vzťahu (9.22) zanedbať.

Druhý člen tohto vzťahu ďalej upravíme. Integrovať podľa dV_j treba cez celý rozptyľujúci objem vzorky. Pri integrácii podľa dV_k stačí sa obmedziť len na $R_{jk} < R_o$, kde R_o predstavuje *korelačnú dĺžku*, tj. vzdialenosť, pri ktorej už $W(R_{jk}) \cong 1$. Druhý člen môžeme potom upraviť (vo sférickej súradnicovej sústave) na tvar

$$A_o^2 f^2(K) N^2 \int_{V_j} \frac{dV_j}{V} \int_{V_k} \exp[iKR \cos \alpha] [W(R) - 1] \frac{dV_k}{V} =$$

$$= \frac{A_o^2 f^2(K) N^2}{V} \int_0^{R_o} 4\pi R^2 [W(R) - 1] \frac{\sin KR}{KR} dR,$$

lebo $\int_{V_j} \frac{dV_j}{V} = 1$.

Pre intenzitu difraktovaného žiarenia tak môžeme súhrnne napísať

$$I(\vec{K}) = A_o^2 f^2(K) N \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi R^2 [W(R) - 1] \frac{\sin KR}{KR} dR \right\}, \quad (9.23)$$

alebo

$$I(\vec{K}) = A_o^2 f^2(K) N \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_o] \frac{\sin KR}{KR} dR \right\}. \quad (9.24)$$

Zámena integračnej medze $R_o \rightarrow \infty$ nemá vplyv na výsledok, lebo pri $R > R_o$ už $[W(R) - 1] = 0$ a podobne aj $[\rho(R) - \rho_o] = 0$.

Fourierovou transformáciou vzťahov (9.23) a (9.24) dostaneme

$$W(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 R N} \int_0^\infty K \left[\frac{I(K)}{N f^2(K)} - 1 \right] \sin(KR) dK,$$

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_o + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty K \left[\frac{I(K)}{N f^2(K)} - 1 \right] \sin(KR) dK.$$

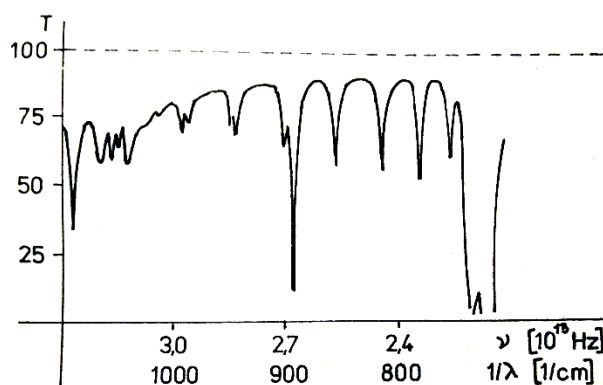
Posledné dva vzťahy umožňujú z experimentálnych údajov (kriviek závislosti intenzity difraktovaného žiarenia od veľkosti vektora $\vec{K}$) získať radiálnu distribučnú funkciu (RDF), alebo binárnu korelačnú funkciu. Vernosť získaných funkcií nezávisí len od precíznosti merania kriviek $I(K)$. Nedokonalosť metódy sa prejavuje v tom, že funkciu $I(K)$ dokážeme namerať len v ohraničenom intervale hodnôt premennej K . Zdola, pri $K \rightarrow 0$ nemožno funkciu merať preto, lebo zväzok difraktovaného žiarenia sa prekrýva s primárnym zväzkom žiarenia. Horná medza intervalu je určená použitou vlnovou dĺžkou žiarenia: $K_{max} = 4\pi/\lambda$. Napriek tomuto nedostatku metóda poskytuje pomerne spoľahlivé informácie o štruktúre nekryštalických látok, najmä ak je doplnená ďalšími metódami.

Pomocou uvedenej metódy je možné určiť štruktúru i zložitejších než jednoatómových nekryštalických látok. Matematický zápis, ako aj interpretácia získaných výsledkov sú však zložitejšie než v uvedenom jednoduchom prípade.

10. Doplnkové metódy štruktúrnej analýzy

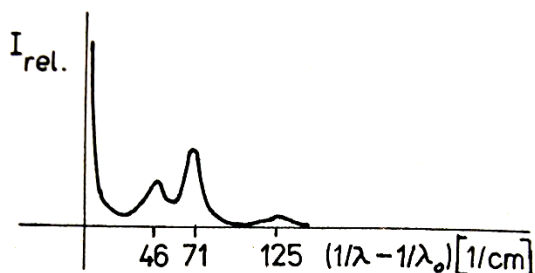
10.1 Infračervená a Ramanova spektroskopia

Významným zdrojom doplnkových informácií o štruktúre molekúl a tuhých látok je štúdium ich vnútorných kmitov, tj. kmitov ich stavebných častíc – atómov, iónov či molekúl. Stavy kmitania (vibračné stavy) sú v molekulách a kryštáloch diskkrétne a prechody medzi nimi sú spojené s absorpciou, resp. emisiou príslušného rozdielu energie vo forme kvanta elektromagnetického žiarenia. Frekvencie tohto žiarenia spadajú v podstate len do infračervenej oblasti (vlnové dĺžky 10^{-6}m až 10^{-4}m), takže vibračné spektrá tuhých látok a molekúl sa dajú sledovať metódami infračervenej spektroskopie. Najčastejšie sa používa spektroskopia absorpčná, pri ktorej sa meria závislosť absorpcie (alebo priepustnosti) od frekvencie (vlnovej dĺžky) prechádzajúceho žiarenia. Na obrázku 10.1 je znázornené absorpčné spektrum monoklinického parafrínu.



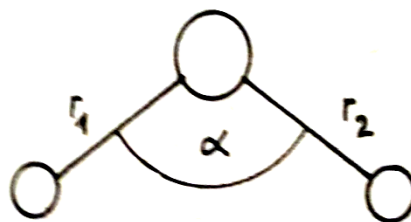
Obr. 10.1
IČ spektrum monoklinického parafrínu
(T - transparenčia)

Kmitanie v molekulách a tuhých látkach interaguje s prechádzajúcim žiarením nielen absorpciou, resp. emisiou, ale môže vyvolávať nepružný rozptyl žiarenia. Vtedy sa v rozptýlenom žiarení – popri pôvodnej frekvencii – objavujú aj tzv. postranné frekvencie, a to vyššie, aj nižšie v porovnaní s pôvodnou frekvenciou. Javí sa to tak, ako keby kmitanie atómov modulovalo amplitúdu prechádzajúceho žiarenia. Zvýšenie, resp. zníženie pôvodnej frekvencie sa zhoduje s vlastnými frekvenciami kmitania atómov, takže nezávisí od frekvencie prechádzajúcej vlny. Tento jav je preto výhodné sledovať vo viditeľnej oblasti, kde sa žiarenie ľahšie registruje. Objavili ho v roku 1928 indický fyzik Raman (na kvapalnom benzéne) a sovietski fyzici Landsberg a Mandelštam (na kremeni). Príslušné spektrá sa všeobecne označujú ako Ramanove, v sovietskej literatúre ako spektrá kombináčného rozptylu svetla.



Obr. 10.2

Ramanovo spektrum kryštalického naftalénu (tzv. "zy" spektrum)



Obr. 10.3

Molekula vody

Ak kmitanie primárnej (dopadajúcej) vlny vyjadríme pomocou vzťahu $x = a \cos \omega t$ a moduláciu ich amplitúdy vzťahom $a = a_0 + b \cos \omega_0 t$, kde ω_0 je uhlová frekvencia vlastného kmitania častíc látky, ich spojením dostaneme

$$x = (a_0 + b \cos \omega_0 t) \cos \omega t = a_0 \cos \omega t + (b/2) \cos(\omega + \omega_0) t + (b/2) \cos(\omega - \omega_0) t.$$

Tak vzniklo kmitanie obsahujúce pôvodnú frekvenciu ω a dve postranné frekvencie $\omega + \omega_0$ a $\omega - \omega_0$.

Z kvantového hľadiska ide pri Ramanovom jave o vzбудenie kmitajúcej sústavy zo základného stavu W_1 do stavu W_2 s vyššou energiou. Na vzbudenie sa spotrebuje časť energie kvanta $\hbar\omega$ elektromagnetického žiarenia

$$\hbar\omega = \hbar\omega_2 + (W_2 - W_1),$$

kde $\hbar\omega_2$ je energia kvanta po interakcii, takže má frekvenciu

$$\omega_2 = \omega - \frac{(W_2 - W_1)}{\hbar} = \omega - \omega_0.$$

Pri opačnom procese, keď fotón energiu od sústavy získa (sústava pri interakcii s fotónom prejde zo stavu s vyššou energiou do stavu s nižšou energiou), nadobudne frekvenciu

$$\omega_1 = \omega + \frac{(W_2 - W_1)}{\hbar} = \omega + \omega_0.$$

Dovolené stavy kmitania v kryštáloch a molekulách sa dajú získať riešením Schrödingerovej rovnice. Kmitajúca sústava, napríklad molekula, sa skladá z jadier atómov a elektrónov, takže treba riešiť problém mnohých častíc, ktorý sa exaktne riešiť nedá. Podľa Bornovej – Oppenheimerovej aproximácie dá sa Schrödingerova rovnica separovať na časť opisujúcu pohyb elektrónov vzhľadom na okamžitú polohu jadier a na časť opisujúcu pohyb (kmity) jadier:

$$\sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\vec{r}_i) \right\} \psi = E\psi .$$

V tejto rovnici N predstavuje počet atómov kmitajúcej sústavy a $V(\vec{r}_i)$ polohovú energiu súvisiacu s vibračnými výchylkami atómov (presnejšie ich jadier) z rovnovážnych polôh. Je to zložitá funkcia závisiaca od štruktúry. Jej znalosť by umožnila vypočítať hladiny vibračnej energie E kmitajúcej sústavy a tak interpretovať pozorované infračervené a Ramanove spektrá. Ani táto rovnica sa však nedá riešiť exaktne, rieši sa len približnými metódami.

Problém kmitov sa však dá riešiť aj klasickými metódami. Atómy kmitajúcej sústavy budeme považovať za hmotné body, navzájom pružne viazané. Rovnovážny stav je charakterizovaný medziatómovými vzdialenosťami, ktorým zodpovedá minimum polohovej energie. Po vonkajšom zásahu sa atómy rozkmitajú, pričom ich kmitanie považujeme za harmonické (tzv. harmonická aproximácia). Ak karteziánske súradnice prvého z N bodov označíme x_1, x_2, x_3 , druhého bodu x_4, x_5, x_6 a ich hodnoty v rovnovážnej polohe ako x_{10}, x_{20} atď. potom môžeme zaviesť nové (tzv. vážené) súradnice vzťahmi

$$q_1 = \sqrt{m_1}(x_1 - x_{10}),$$

atď., kde m_i sú hmotnosti kmitajúcich atómov. Kinetická energia T vibrácií je potom vyjadrená vzťahom

$$T = \frac{1}{2}m_1 \left(\frac{d\Delta x_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\frac{d\Delta x_2}{dt} \right)^2 + \dots = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 . \quad (10.1)$$

Polohovú energiu rozvineme do McLaurinovho radu podľa súradníc q_i

$$V = V_o + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_o q_i q_j + \dots$$

V rovnovážnom stave $(\partial V / \partial q_i)_o = 0$ a navyše môžeme zvoliť aj $V_o = 0$. Vyššie členy rozvoja (vyššie než druhý člen) môžeme zanedbať (predpokladáme len malé výchylky q_i) takže môžeme napísať:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij} q_i q_j , \quad (10.2)$$

kde

$$f_{ij} = \left(\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j \right)_o \quad (10.3)$$

sú tzv. silové koeficienty.

Kinetickú a polohovú energiu (10.1) a polohovú energiu (10.2) dosadíme do Lagrangeových pohybových rovníc

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (10.4)$$

Tak získame rovnice⁴²

$$\ddot{q}_i + \sum_j^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (10.5)$$

Očakávame, že jedno z možných riešení týchto rovníc je harmonické

$$q_i = A_i \cos(\omega t + \varphi).$$

Jeho dosadením do rovníc (10.5) dostaneme sústavu homogénnych rovníc na výpočet amplitúd A_i :

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) A_i = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, 3N)$$

ktorá má nenulové riešenie, keď jej determinant sa rovná nule:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \omega^2 & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \omega^2 & f_{23} & \dots & f_{2,3N} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} - \omega^2 & \dots & f_{3,3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & f_{3N,3} & \dots & f_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (10.6)$$

Rovnica (10.6) je sekulárna rovnica na určenie frekvencie ω , ktorej riešením získame $3N$ koreňov.

Sústava N atómov má $3N$ stupňov voľnosti. Z nich tri sa týkajú pohybu ťažiska sústavy, tri rotácie sústavy ako celku (napr. Eulerove uhly), takže na opis vnútorných kmitov zvyšuje $3N - 6$ stupňov voľnosti. Preto má sústava $3N - 6$ tzv. vlastných (tzv. normálnych) frekvencií, zodpovedajúcich $3N - 6$ vlastným (normálnym) stavom (módom) kmitania. Ostatné korene rovnice sú nulové [22].

Pri opise normálnych stavov kmitania je výhodné prejsť lineárnou transformáciou od vážených súradníc q_i k tzv. normálnym súradniciam, ktoré umožňujú zapísať polohovú energiu sústavy ako lineárnu kombináciu ich druhých mocnín a kinetickú energiu ako súčet

⁴² Ak by sme uvažovali iba s jednou časticou, tak môžeme napísať $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$ takže $T = (1/2)m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$, $\partial T / \partial \dot{x} = m \dot{x}$ a $(d/dt)(\partial T / \partial \dot{x}) = m \ddot{x}$. Výraz $\partial V / \partial x$ predstavuje x-ovú súradnicu vektora $\text{grad} V$: $\partial V / \partial x = (\text{grad} V)_x = -F_x$, takže Lagrangeove rovnice dostanú v takomto prípade tvar $m \ddot{x} = F_x$, $m \ddot{y} = F_y$, $m \ddot{z} = F_z$. Lagrangeove rovnice (10.4) sú teda zovšeobecnené Newtonove pohybové rovnice.

druhých mocnín ich prvých derivácií podľa času. Celková energia H kmitajúcej sústavy sa potom vyjadrí vzťahom

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k^2 Q_k^2.$$

Po formálnom prechode na kvantovomechanický operátor hybnosti

$$\dot{Q}_k \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_k}$$

môžeme pre kmitajúcu sústavu napísať Schrödingerovu rovnicu

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k^2 Q_k^2 \psi = E\psi.$$

Výhodou normálnych súradníc je, že túto rovnicu je možné separovať na $3N - 6$ nezávislých rovníc, ktoré poskytujú známe riešenie pre harmonický oscilátor

$$E_k = h\nu_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right), \quad (10.7)$$

kde $n_k = 0, 1, 2, \dots$ je kvantové číslo.

Frekvencie získané zo sekulárnej rovnice (10.6) sa zhodujú s frekvenciami získanými kvantovomechanickým riešením (10.7). Prechod oscilátora do najbližšieho vyššieho kvantového stavu je sprevádzaný absorpciou kvanta elektromagnetickej energie $h\nu$ takej frekvencie, ktorá sa zhoduje s niektorou frekvenciou klasicky počítaných normálnych kmitov.

Treba však poznamenať, že pozorované frekvencie sa od takto počítaných čiastočne odlišujú, lebo skutočné oscilátory v kryštáloch či molekulách nie sú dokonale harmonické, najmä pri vyšších teplotách.

V kryštáloch, v porovnaní s molekulami, je počet stupňov voľnosti podstatne väčší, ale postup pri výpočte normálnych frekvencií sa zjednodušuje prítomnosťou translačnej symetrie (tj. periodicitou štruktúry). Ako postupovať pri výpočte normálnych frekvencií sa dá nájsť v početných monografiách a učebniciach fyziky tuhých látok ($\rightarrow$ [7], [8], [21], [29]). Rozhodujúce je, že normálne frekvencie závisia od štruktúry, a vo výsledných tzv. disperzných vzťahoch vystupujú silové koeficienty, medziatómové vzdialenosti a hmotnosti kmitajúcich atómov.

Napríklad pre lineárny reťazec N rovnakých atómov (takto sa dá aproximovať reťazec polyméru) normálne frekvencie majú hodnoty [21]:

$$\nu^2 = \frac{f}{M} 2 \sin\left(\frac{qa}{2}\right),$$

kde f je silový koeficient, M hmotnosť atómu, a – vzdialenosť medzi atómami a q vlnové číslo, ktoré nadobúda N diskretných hodnôt z intervalu $(0, \pi/a)$. Na základe spektra

normálnych frekvencií získaného Ramanovou a infračervenou spektroskopiou, sa tak dá usudzovať na niektoré parametre štruktúry.

Tak ako pre iné spektrá, aj pre infračervené a Ramanove je typické, že sa v nich neprejavujú rovnakou mierou všetky dovolené kvantové prechody, v tomto prípade medzi vibračnými stavmi. Odpovedajú im rôzne pravdepodobnosti prechodu, čo sa prejavuje na intenzite príslušných spektrálnych čiar. Niektoré kvantové prechody sú aktívne len v infračervených spektrách, iné len v Ramanových. Teoreticky sa dá intenzita spektrálnych čiar určiť len kvantovomechanickým výpočtom, ktorým sa získajú pravdepodobnosti prechodu, čo je však veľmi náročný postup. Posúdiť, ktoré prechody sú dovolené, ktoré zakázané, sa dá aj na základe úvah o súmernosti kryštálu, či molekuly. Súmernosť má takto z hľadiska klasifikácie infračervených a Ramanových spektier veľký význam. Intenzita čiar a výberové pravidlá sú takto v úzkom vzťahu so symetriou štruktúry a preto sú rovnako významným zdrojom informácií pri jej štúdiu, ako hodnoty absorbovaných či emitovaných frekvencií.

Pri absorpcii elektromagnetického žiarenia v molekulách, resp. kryštáloch má podstatnú úlohu interakcia žiarenia s elektrickými dipólovými momentmi $\vec{p}$. V elektrickom poli prechádzajúcej vlny nadobúdajú potenciálnu energiu $W = \vec{p} \cdot \vec{E}$, kde $\vec{E}$ je vektor intenzity elektrickej zložky vlny. Táto energia sa považuje za malú v porovnaní s energiou dipólu v kryštáloch, či molekulách. To umožňuje použiť metódy poruchového počtu kvantovej mechaniky, podľa ktorého pravdepodobnosť prechodu sústavy zo stavu opísaného vlnovou funkciou ψ_n do stavu ψ_m je úmerná súčtu druhých mocnín troch integrálov

$$I_x = \int \psi_n^* p_x \psi_m d\tau, \quad I_y = \int \psi_n^* p_y \psi_m d\tau, \quad I_z = \int \psi_n^* p_z \psi_m d\tau \quad (10.8)$$

kde p_x, p_y, p_z sú súradnice dipólového momentu $\vec{p}$.

V infračervených spektrách sú aktívne také prechody, pri ktorých aspoň jeden z integrálov (10.8) je nenulový.

Dipólový moment závisí od okamžitej polohy kmitajúcich častíc, takže jeho súradnice, napr. p_x môžeme rozvinúť do Taylorovho radu podľa normálnych súradníc Q_k

$$p_x = p_{x0} + \sum_k \left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_k} \right) Q_k + \dots$$

Po dosadení rozvoja do rovnice (10.8) dostaneme

$$I_x = p_{x0} \int \psi_n^* \psi_m d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_k} \right) \int \psi_n^* Q_k \psi_m d\tau + \dots$$

Prvý integrál sa rovná nule, lebo funkcie ψ_n a ψ_m sú navzájom ortogonálne, takže pravdepodobnosti prechodu sú nenulové, len keď sa dipólový moment pri normálnom kmitaní mení. Pravdepodobnosti prechodu a teda intenzity príslušných čiar v infračervených spektrách sú preto úmerné týmto výrazom

$$\left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_k}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial p_y}{\partial Q_k}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial p_z}{\partial Q_k}\right)^2.$$

To je v súlade s klasickými predstavami o absorpcii elektromagnetického žiarenia. Dá sa dokázať (pozri napr. [24], [30]), že imaginárna časť komplexného indexu lomu, vyjadrujúca absorpciu, je tiež úmerná druhým mocninám derivácie dipólového momentu poľa normálnych súradníc.

Z hľadiska elektromagnetickej teórie Ramanov rozptyl vzniká vtedy, keď prechádzajúca vlna indukuje v prostredí elektrické dipóly, ktoré vyžarujú sekundárne žiarenie. Vektor $\vec{E}$ rovinnej monochromatickej vlny s uhlovou frekvenciou ω sa dá vyjadriť v tvare

$$\vec{E}_o \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})],$$

kde $\vec{k}$ je vlnový vektor a $\vec{r}$ polohový vektor.

Dipólový moment $\vec{p}$ indukovaný prechádzajúcou vlnou sa vyjadruje vzťahom $\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$, kde $\vec{\alpha}$ je tenzor polarizovateľnosti. Jeho súradnice α_{pq} sú funkciami okamžitých polôh kmitajúcich častíc, a teda aj funkciami normálnych súradníc Q_j . Preto tenzor $\vec{\alpha}$ môžeme vyjadriť pomocou rozvoja do Taylorovho radu

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_o + \sum_j \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_o Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,s} \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_j \partial Q_s} \right)_o Q_j Q_s + \dots$$

Pri kmitoch v kryštáloch sa normálne súradnice menia harmonicky. Ak ich vyjadríme v tvare

$$Q_j = A_j \exp[\pm i(\omega_o t - \vec{q}_j \cdot \vec{r})]$$

kde $\vec{q}_j$ je príslušný vlnový vektor, tak pre indukovaný dipólový moment (pri zanedbaní efektov vyšších rádov) dostaneme

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_o \cdot \vec{E}_o \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] + \sum_j A_j \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_o \cdot \vec{E}_o \exp\{i[(\omega \pm \omega_o)t - (\vec{k} \pm \vec{q}_j) \cdot \vec{r}]\}.$$

Kmitajúci dipól vyžaruje frekvencie, ktorými kmitá, takže žiarenie rozptýlené týmto mechanizmom má uhlové frekvencie ω , $\omega + \omega_o$, $\omega - \omega_o$ a šíri sa v smere vektorov $\vec{k}$, $\vec{k} + \vec{q}_j$ a $\vec{k} - \vec{q}_j$.

Intenzity čiar Ramanovho spektra závisia od hodnôt integrálov typu

$$\int \psi_n^* \left(\frac{\partial \alpha_{ps}}{\partial Q_j} \right)_o \psi_m \, d\tau, \quad (10.9)$$

takže sú úmerné druhým mocninám výrazov

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ps}}{\partial Q_j} \right)_o.$$

Na základe súmernosti štruktúry sa dá vopred určiť, či integrály (10.8) a (10.9) sú, alebo nie sú nulové. Podrobnosti sa dajú nájsť v monografiách o aplikáciách teórie grúp na fyziku tuhých látok alebo na infračervenú a Ramanovu spektroskopiu ([22], [24], [31], [32], [33]).

Infračervená a Ramanova spektroskopia sa stali dôležitou a bežne používanou metódou na štúdium štruktúry molekúl a vlastností tuhých látok. Umožňujú získať informácie o geometrii molekúl (väzbové vzdialenosti a uhly). Určovanie konfigurácie atómov v molekulách (izolovaných, alebo aj viazaných v kvapalinách či molekulových kryštáloch) sa zakladá na tom, že frekvencie a intenzity niektorých vibračných prechodov sú pre určité skupiny atómov a typy väzieb charakteristické. Jestvuje úzka súvislosť medzi Ramanovými spektrami tej istej látky v kryštalickom a kvapalnom stave. To znamená, že základné štruktúrne jednotky majú veľký význam pri určovaní charakteru kmitov štruktúry ako celku. Toto sa uplatňuje najmä vtedy, keď sily medzi molekulami kryštálu nie sú také veľké, ako sily vnútri v molekulách. Treba konštatovať, že pri tejto práci sa viac uplatňujú empirické pravidlá než teoreticky fundovaný rozbor, hoci aj tieto pravidlá majú svoje teoretické opodstatnenie.

Infračervené spektrá môžu poslúžiť aj na kvantitatívnu analýzu zmesi látok, a aj na stanovenie pomeru kryštalickej a nekryštalickej fázy tej istej látky vo vzorke.

Hoci sú infračervené a Ramanove spektrá dôležitými pomocníkmi pri analýze štruktúry látok, ich dôslednú interpretáciu možno urobiť len na základe predchádzajúcej znalosti štruktúry, získanej napríklad rtg difrakčnou analýzou. Infračervené a Ramanove spektrá môžu slúžiť na jej kontrolu, prípadne na jej spresnenie. Sú totiž citlivé na substitúciu ľahkých atómov izotopmi (najmä vodík $\rightarrow$ deutérium), takže môžu poskytnúť informáciu o umiestnení atómov vodíka v štruktúre, čo sa ťažko dá získať pomocou rtg difrakcie.

10.2 Mössbeueroва spektroskopia

Umožňuje skúmať popri základných vlastnostiach jadier aj ich blízke okolie, a to pomocou detailného štúdia spektier γ -žiarenia emitovaného, resp. absorbovaného jadrami atómov.

Absorpcia aj emisia γ -žiarenia sú procesy, ktoré sú vzhľadom na frekvenciu žiarenia selektívne. Hovorí sa o jadrovej rezonančnej absorpcii, resp. emisii. Jadro atómu sa môže nachádzať len v stavoch s diskretnými hodnotami vnútornej energie $W_1, W_2, \dots$. Pri zmene stavu sa vyžiari, resp. pohltí príslušný rozdiel energie

$$|W_j - W_k| = h\nu,$$

kde h je Planckova konštanta a ν frekvencia príslušnej elektromagnetickej vlny.

Tento vzťah však nie je celkom presný, lebo pri emisii γ -kvanta sa časť uvoľnenej energie $W_j - W_k$ spotrebuje na kinetickú energiu jadra, na tzv. odrazovú energiu R . Vyletujúce

γ -kvantum s energiou $h\nu$ odnáša aj zodpovedajúcu hmotnosť $m = h\nu/c^2$, takže zo zákona zachovania hybnosti (ak jadro pred emisiou považujeme za nehybné) vyplýva

$$Mv = \frac{h\nu}{c} = p,$$

kde M je hmotnosť jadra a v jeho rýchlosť po emisii. Jadro pritom získava kinetickú energiu

$$R = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2M}(Mv)^2 = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2} = \frac{1}{2M}p^2.$$

Energia uvoľnená jadrom sa rozdelí na energiu γ -kvanta a na kinetickú energiu jadra

$$|W_j - W_k| = h\nu + R = h\nu + \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2} = h\nu \left(1 + \frac{h\nu}{2Mc^2}\right).$$

Vzhľadom na laboratórnu súradnicovú sústavu nemožno jadrá považovať za nehybné, lebo v akejkoľvek látke sú v neustálom tepelnom pohybe. Ak označíme hybnosť jadra pred emisiou ako $\vec{P}$ a po emisii $\vec{P}'$, a hybnosť γ -kvanta ako $\vec{p}$, potom zo zákona zachovania hybnosti platí

$$\vec{P}' = \vec{P} - \vec{p}.$$

Jadro tak pri emisii získa kinetickú energiu

$$\begin{aligned} R' &= \frac{1}{2M}(\vec{P} - \vec{p})^2 - \frac{1}{2M}P^2 = \frac{1}{2M}(p^2 - 2Pp \cos \alpha) = \\ &= R - \frac{Pp}{M} \cos \alpha = h\nu_e \left(\frac{h\nu_e}{2Mc^2} - \frac{P}{Mc} \cos \alpha \right), \end{aligned} \quad (10.11)$$

kde α je uhol medzi vektormi $\vec{P}$ a $\vec{p}$.

Pre energiu uvoľnenú jadrom potom platí

$$|W_j - W_k| = h\nu_e \left(1 + \frac{h\nu_e}{2Mc^2} - \frac{P}{Mc} \cos \alpha \right). \quad (10.12)$$

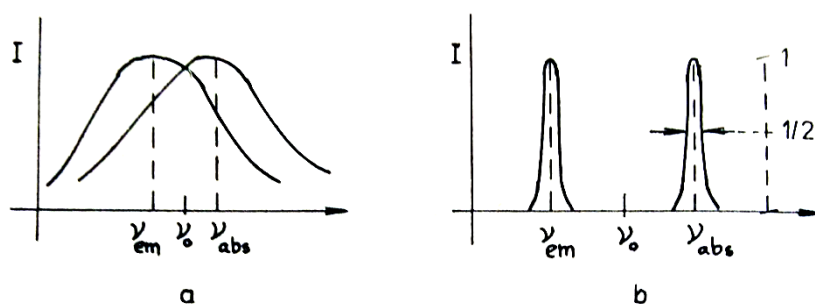
Podobne pre absorpciu platí vzťah

$$|W_j - W_k| = h\nu_a \left(1 - \frac{h\nu_a}{2Mc^2} + \frac{P}{Mc} \cos \alpha \right). \quad (10.13)$$

Takže emitovaným ani absorbovaným γ -kvantám nezodpovedá vždy rovnaká frekvencia, lebo závisí od okamžitej rýchlosti (hybnosti) jadra a od vzájomnej orientácie vektorov $\vec{P}$ a $\vec{p}$. Emisné aj absorpčné frekvencie pre tie isté dva kvantové stavy W_j a W_k jadra spadajú do istého intervalu. Závislosť intenzity vyžarovania (tj. počtu emitovaných γ -kvánt) od frekvencie je znázornený na obrázku 10.4a spolu so závislosťou pre absorpciu. Maximálna emisnej a absorpčnej čiary sú voči sebe posunuté o hodnotu súvisiacu s odrazovou energiou R jadra:

$$\nu_a - \nu_e = \frac{1}{h} 2R \cong \frac{2}{h} \frac{p^2}{2M}.$$

Šírka emisnej aj absorpčnej čiary (tj. šírka v polovici jej výšky $\rightarrow$ obr. 10.4b) súvisí s hybnosťou P jadier, čiže s posledným členom vo vzťahoch (10.12) a (10.13). Ale aj keby hybnosť jadier bola nulová, šírka čiar by nulová nebola, lebo samotné energie W_j a W_k majú hodnoty síce z úzkeho, ale nenulového intervalu. Pre tento interval ΔW platí podľa vzťahu neurčitosti $\Delta W \cdot \Delta \tau \geq h$, kde $\Delta \tau$ je doba života jadra v excitovanom stave. To zapríčiňuje tzv. prirodzenú šírku emisných aj absorpčných čiar, ktorá je však zanedbateľná v porovnaní s ostatnými rozšíreniami.



Obr. 10.4
Vyžarovanie a absorpcia ako funkcie frekvencie

Uvedený opis platí aj pre iné frekvencie elektromagnetického žiarenia, vrátane viditeľného. Podstatný rozdiel medzi γ -žiarením a viditeľným žiarením je však v hodnotách šírky spektrálnych čiar a vzájomného posunu emisnej a absorpčnej čiary. Napríklad pre blízke UV žiarenie s energiou fotónov ≈ 10 eV šírka čiar zodpovedá hodnote $\approx 10^{-7}$ eV. Pritom odrazová energia, ktorú atóm získa pri emisii predstavuje približne $5 \cdot 10^{-10}$ eV (pre stredne ťažký atóm s hmotnostným číslom ≈ 100). Preto je šírka čiary podstatne väčšia než jej posun zapríčinený spätným odrazom atómu (obr. 10.4a). Pri vyžiarení γ -kvanta s typickou energiou 100 keV rovnakým atómom odrazová energia dosahuje až $5 \cdot 10^{-7}$ eV, pričom šírka čiary býva menšia než 10^{-7} eV. Relatívne úzke emisné a absorpčné čiarok sú potom navzájom oddelené (obr. 10.4b).

Pri viditeľnom žiarení možno bez problémov pozorovať rezonančnú fluorescenciu. Fotón vyžiarený jedným atómom môže byť s pomerne veľkou pravdepodobnosťou absorbovaný iným atómom rovnakého druhu, lebo svojou frekvenciou sa hodí do intervalu jeho absorpčných frekvencií. Naproti tomu pri γ -žiarení úzke a navzájom oddelené emisné a absorpčné čiarok znemožňujú pozorovanie tohto javu.

Jestvuje však možnosť pozorovania rezonančnej fluorescencie pri tzv. bezodrazovej emisii a absorpcii γ -kvanta. Atómové jadrá v kryštáloch sú vzájomne viazané pomerne veľkými silami. Ak niektoré z nich emituje γ -kvantum, nemôže opustiť svoje miesto v kryštáli, lebo na to by bola potrebná energia približne 100-násobná v porovnaní s odrazovou energiou R . Hybnosť, ktorú pri emisii kvanta jadro získava, sa chemickými väzbami prenáša na susedné jadrá a tak na celý kryštál. Ak je tento proces sprevádzaný zmenou energie kmitania len susedných jadier, časť energie uvoľnenej jadrom sa spotrebuje na toto kmitanie, čo sa prejaví zmenšením frekvencie (energie) emitovaného fotónu. V niektorých prípadoch sa

však hybnosť γ -kvanta môže odovzdať kryštálu ako celku, takže odrazovú kinetickú energiu nezískava len emitujúce jadro, ale celý kryštál⁴³. Na jadro tak pripadá len zlomok odrazovej energie. Kryštál má hmotnosť $\approx 10^{23}$ –krát väčšiu než jadro, takže toľkokrát je menšia rýchlosť, ktorú kryštál (a tým aj jadro) získa odrazom pri emisii jedného γ -kvanta. Odrazová kinetická energia jadra je vtedy prakticky nulová, takže stredy emisnej a absorpčnej čiary navzájom prakticky splývajú. Vznikajú tak priaznivé podmienky na pozorovanie rezonančnej fluorescencie γ -žiarenia, ktorú objavil a teoreticky vysvetlil R. L. Mössbauer ($\rightarrow$ [34]).

Pri takejto bezodrazovej emisii a absorpcii majú emisné a absorpčné spektrálne čiary len svoju prirodzenú šírku, nie sú rozšírené vplyvom tepelného pohybu jadier. Šírka čiary je určená členom $(1/M)Pp \cos \alpha$, ktorý môžeme upraviť na tvar

$$\frac{1}{M}Pp \cos \alpha = \frac{1}{M}\sqrt{3MkT} \cdot \sqrt{2MR} \cos \alpha = \sqrt{6kTR} \cos \alpha.$$

Aj šírka čiary je teda úmerná odrazovej energii jadra R , resp. jej odmocnine, takže pri bezodrazovej emisii a absorpcii je prakticky nulová.

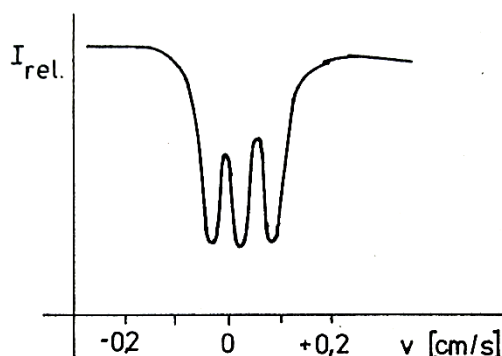
Na meranie neobyčajne úzkych čiar bezodrazovej emisie treba používať rovnako selektívny analyzátor – materiál obsahujúci také isté „mössbauerovské“ jadrá ako emitér. Bezodrazovú emisiu možno pozorovať pri pomerne veľkej skupine izotopov, ale nie pri všetkých, takže metóda je touto skutočnosťou čiastočne obmedzená.

Neobyčajná selektívnosť tohto javu umožňuje zaregistrovať aj veľmi slabé vzájomné súvislosti medzi stavom jadra a elektrónmi atómu. Tento vplyv sa prejavuje posunom emisnej, resp. absorpčnej frekvencie a nazýva sa *izomérny*, alebo *chemický posun*. Rôznym energetickým stavom jadra zvyčajne zodpovedá odlišné priestorové rozdelenie elektrického náboja, čo sa prejavuje na interakcii medzi jadrom a elektrónmi atómu. Ide najmä o elektróny nachádzajúce sa v orbitálnom stave s , ktorých vlnová funkcia má nenulovú hodnotu aj v mieste jadra. Ak sú emitujúce jadrá umiestnené v kryštáli iného druhu ako jadrá absorbujúce, vznikne posun medzi emisnou a absorpčnou čiarou vyvolaný chemický či štruktúrny odlišným okolím mössbauerovsky aktívnych jadier. Izomérny posun je vhodný na štúdium chemických väzieb atómov toho istého druhu v rozličných zlúčeninách, pričom v jednotlivých prípadoch možno určovať jeho pravdepodobnú elektrónovú konfiguráciu. Napríklad v kovovom železe bola takouto cestou zistená konfigurácia $(3d)^7(4s)^1$. Meraním izomérneho posunu vo veľkom počte zlúčením toho istého prvku možno s istotou identifikovať iónové zlúčeniny s rôznym mocenstvom, prípadne určiť aj stupeň kovalentnosti väzby.

Okrem izomérneho posunu má pre informácie o štruktúre veľký význam aj tvar mössbauerovských čiar. Hladiny energie jadra sa môžu rozštiepiť na niekoľko veľmi blízkych podhladín. Príčinou tohto štiepenia je interakcia magnetického dipólového momentu a elektrického kvadrupólového momentu jadier s vnútornými poľami kryštálu. Preto čiary mössbaue-

⁴³ Lopta pri náraze na loptu rovnakej veľkosti stratí asi polovicu svojej energie, ale pri odraze od pevnej steny sa jej kinetická energia prakticky nezmení (ideálna lopta a ideálna stena!!)

rovského spektra nemajú vždy taký jednoduchý tvar ako na obrázku 10.4 , ale skladajú sa z niekoľkých čiar ležiacich tesne vedľa seba. Treba znova zdôrazniť, že ich rozlíšenie je možné len vďaka neobyčajnej selektívnosti Mössbauerovej spektroskopie. Meranie rozštiepenia súvisiaceho s elektrickým kvadrupólovým momentom jadra (určeného inými metódami) poskytuje informácie o stavbe elektrónových vrstiev atómov resp. molekúl látky a tým o jej štruktúre, vrátane bodovej súmernosti (veľkosť rozštiepenia závisí od vzájomnej orientácie zväzku γ -žiarenia a absorbujúceho monokryštálu). Neprítomnosť kvadrupólového rozštiepenia signalizuje izotropiu vnútorných polí v mieste jadra, v kryštáli kubickú súmernosť.



Obr. 10.5

Mössbauerovo absorpčné spektrum dodekakarbonylu železa; zmena frekvencie žiarenia sa získava Dopplerovým posunom – pohybom absorbéra vzhľadom na emitér rýchlosťou v

Z meraní izomérneho posunu, alebo rozšírenia čiar, nemožno odvodiť štruktúru kryštálu či molekuly. Informácie o blízkom okolí mössbauerovských jadier možno však využiť na kontrolu správnosti navrhnutého modelu štruktúry, prípadne na vylúčenie nesprávneho modelu. Preto Mössbauerova spektroskopia môže poslúžiť ako významná doplnková metóda štruktúrnej analýzy.

10.3 Fotoelektrónová spektroskopia

Ide o analýzu energetického spektra elektrónov emitovaných atómami, molekulami, alebo aj tuhými látkami po ich ožiarení röntgenovým alebo ultrafialovým žiarením. Elektrónovým spektrometrom sa zisťuje závislosť počtu emitovaných fotoelektrónov od ich energie. Takto získané závislosti (fotoelektrónové spektrá) poskytujú informácie o hladinách energie v atónoch, molekulách, alebo kryštáloch, a tým nepriamo aj o štruktúre skúmanej vzorky.

Pri fotoionizácii rtg alebo UV lúčmi sa uvoľňujú predovšetkým elektróny z vnútorných vrstiev elektrónového obalu atómu a uvoľnené miesto sa obsadzuje elektrónmi z vyšších hladín energie. Rozdiel energie sa vyžiarí ako sekundárny fotón (fluorescenčná emisia), alebo sa touto energiou uvoľní z atómu ďalší elektrón (Augerov jav). Tieto dva sekundárne

javy, ako aj absorpcia primárnych rtg a UV fotónov poskytujú informácie o elektrónovej štruktúre molekúl látky.

Pri ožarovaní vzorky fotónmi vzniká s určitou pravdepodobnosťou aj dvojitá excitácia, pri ktorej sa energia dopadajúceho fotónu rozdelí medzi dva elektróny, ktoré môžu byť obidva emitovné, alebo jeden z nich sa len posunie na vyššiu hladinu energie. Tento jav komplikuje vyhodnocovanie fotoelektrónových spektier.

Pri prechode vzorkou sa emitované elektróny rozptyľujú, pričom značná časť z nich sa rozptyľuje nepružne. Straty pri nepružných zrážkach sú kvantované a predstavujú niekoľko elektrónvoltov. Takéto elektróny rušivo ovplyvňujú meranie, lebo zmeny energie elektrónov súvisiace s vplyvom štruktúry (tj. okolia emitujúceho atómu), sú rádovo rovnako veľké ako zmeny vyvolané nepružným rozptylom. Fotoelektrónové spektrometre preto musia mať vysokú rozlišovaciu schopnosť energií elektrónov. Takéto problémy sa nevyskytujú pri viditeľnej alebo infračervenej spektroskopii, kde je pravdepodobnosť nepružného rozptylu fotónov veľmi malá.

Fotoelektrónová spektroskopia umožňuje jednoduché a pritom presné meranie väzbovej energie elektrónov v atónoch resp. molekulách. Touto metódou je možné skúmať všetky elektrónové vrstvy – vonkajšie i vnútorné, pričom ju možno aplikovať na všetky prvky Mendelejevovej tabuľky.

Pri emisii fotoelektrónu platí rovnica

$$h\nu = W_k + W_v + W_r$$

kde $h\nu$ je energia dopadajúceho fotónu, W_k kinetická energia emitovaného elektrónu, W_v jeho väzbová energia vo vzorke a W_r odrazová energia iónového zvyšku atómu či molekuly. Energii W_r možno vo väčšine prípadov zanedbať, takže platí zjednodušená rovnica

$$h\nu = W_k + W_v . \quad (10.14)$$

Pri známej energii $h\nu$ dopadajúcich fotónov po zmeraní W_k fotoelektrónovým spektrometrom môžeme vypočítať väzbovú energiu elektrónu.

Pod väzbovou energiou pritom rozumieme energiu potrebnú na premiestnenie elektrónu zo vzorky do nekonečna. Pri tuhých látkach je však výhodnejšie vzťahovať väzbovú energiu na Fermiho hladinu.

Rovnicu (10.14) treba ešte korigovať zakalkulovaním kontaktného rozdielu potenciálov medzi vzorkou a materiálom spektrometra, lebo to bývajú hodnoty rádovo rovnakej veľkosti ako hodnoty väzbovej energie.

Energie fotónov röntgenového žiarenia sú známe s neurčitostou okolo 0,1 eV, pričom hodnoty W_k možno určiť s rozptylom 0,1 až 0,4 eV. Výstupnú prácu (rozdiel medzi Fermiho hladinou a „nekonečnom“) možno stanoviť s neurčitostou 0,3 eV, takže väzbovú energiu s neurčitostou niekoľkých desiatín elektrónvoltov.

Namerané hodnoty väzbovej energie sa dajú využiť na určenie niektorých vlastností skúmaných vzoriek. Využívajú sa pritom empiricky získané súvislosti medzi hodnotami väzbovej energie a inými veličinami používanými na opis štruktúry, ako napríklad efektívny náboj atómu, či termochemické údaje. Tento postup je rovnaký ako pri iných doplnkových metódach štruktúrnej analýzy. Napríklad pri jadrovej magnetickej rezonancii sa využíva súvislosť posunu rezonančnej frekvencie s typom chemickej skupiny viazanej na atóm, pri Mössbauerovej spektroskopii súvislosť medzi izomérnym posunom a stupňom kovalentnosti väzby.

Chemický posun pozorovaný pri fotoelektrónovej emisii môžeme interpretovať pomocou priestorového rozdelenia náboja v molekulách. Rozdelenie náboja závisí od štruktúry molekúl (usporiadania atómov v nich) a špeciálne od povahy chemickej väzby. Jednoduché klasické vysvetlenie chemického posunu zobrazuje valenčné elektróny atómu ako náboj spojitě rozložený na guľovej škrupine (náboj q , polomer r). Polohová elektrostatická energia W_V ďalšieho elektrónu s nábojom e , ktorý sa nachádza na tejto guľovej ploche alebo v jej vnútri, sa vzhľadom na nekonečno vypočíta podľa vzťahu

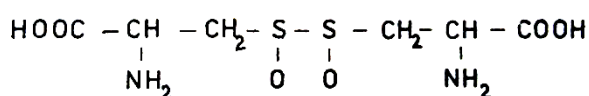
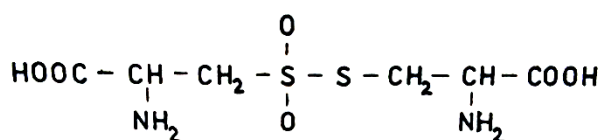
$$W_V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{q}{r^2} dr = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r},$$

lebo potenciál vo vnútri gule je všade rovnaký. Preto polohová energia všetkých elektrónov atómu vzhľadom na vonkajšiu valenčnú vrstvu je rovnaká. Ak sa zmení náboj valenčnej vrstvy o Δq (napríklad v dôsledku iónovej väzby v nej pribudne alebo ubudne elektrón), tak podľa uvedeného zjednodušeného modelu sa zmení polohová energia každého elektrónu uzavretého valenčnou vrstvou o hodnotu

$$\Delta W = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Delta q}{r}.$$

Hodnoty Δq môžeme interpretovať ako dodatočný náboj, ktorý atóm získava (stráca), keď vytvára chemickú väzbu aspoň čiastočne iónovú. Ak odstránime elektrón z dráhy, ktorá má polomer 10^{-10} m, znamená to zmenu väzbovej energie ≈ 14 eV pre všetky elektróny na dráhach s menším polomerom. Takáto zmena prichádza do úvahy, len keď elektrón úplne opustí atóm. Pri vytváraní chemickej väzby sa však elektrón presúva do nového orbitálu pri pôvodnom atóme, takže pozorované zmeny väzbových energií sú menšie.

Na hodnoty väzbovej energie majú vplyv aj elektróny susedných atómov, ich rozdelenie v priestore, v čom sa prejavuje vplyv štruktúry. Napríklad rovnakým atómom nachádzajúcim sa v istej zlúčenine v dvoch štruktúrne



Obr. 10.6

Dva predpokladané štruktúrne vzorce cystínu

odlišných polohách, jeho vnútorným elektrónom prislúchajú odlišné hodnoty väzbovej energie. Napríklad z dvoch predpokladaných štruktúr cystínu (obr. 10.6) bolo možné na základe fotoelektrónovej spektroskopie vylúčiť druhú z nich, lebo fotoelektrónové spektrum atómov síry má v tejto zlúčenine dve maximá, čo znamená, že atómy síry nie sú v ekvivalentných polohách.

Výsledky získané fotoelektrónovou spektroskopiou poskytujú aj ďalšie zaujímavé možnosti, najmä v súvislosti s chemickou väzbou (napr. → [20]). Podobné informácie, aké poskytuje fotoelektrónová spektroskopia, sa dajú získať aj Augerovou spektroskopiou.

10.4 Jadrová magnetická rezonancia (NMR)⁴⁴

Prvýkrát bola pozorovaná v roku 1945 a už o štyri roky neskôr sa podarilo zvýšiť citlivosť metódy natoľko, že bolo možné zaregistrovať vplyv chemickej väzby na rezonančnú frekvenciu. Zakrátko sa zistilo, že túto metódu je možné použiť na skúmanie štruktúry zložitých organických molekúl, na určovanie niektorých medziatómových vzdialeností v kryštáloch, ale aj pri riešení iných fyzikálnych a chemických problémov.

Atómové jadrá majú vlastný (spinový) moment hybnosti $\vec{J}$, ktorý je kvantovaný

$$J = \sqrt{I(I+1)}\hbar,$$

kde $\hbar = h/2\pi$ (h je Planckova konštanta) a I je spinové kvantové číslo, ktoré môže nadobúdať hodnoty $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ atď. Ak $I \geq \frac{1}{2}$, jadro má aj magnetický moment $\vec{m}$, a ak $I \geq 1$, tak má aj elektrický kvadrupólový moment Q .

Súvislosť magnetického momentu so spinovým momentom je vyjadrená vzťahmi

$$\vec{m} = \gamma \vec{J}, \quad m = \gamma \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (10.15)$$

kde γ je tzv. *jadrový magnetogyračný pomer*.

NMR sa zakladá na interakcii magnetického momentu jadra s vonkajším magnetickým poľom, do ktorého sa vzorka vkladá. Nenulový kvadrupólový moment situáciu pri meraní komplikuje, lebo interaguje s elektrickým poľom okolitých elektrónov a jadier. Preto jadrá, ktorých spinové kvantové číslo $I = \frac{1}{2}$ predstavujú z experimentálneho hľadiska najjednoduchšie objekty. Medzi ne patrí aj vodík, s čím súvisí časté používanie NMR pri riešení problémov organickej chémie (izotopy uhlíka a kyslíka $^{12}\text{C}_6$ a $^{16}\text{O}_8$ majú nulový magnetický moment, takže pri NMR analýze sú neaktívne).

Ak sa jadro s magnetickým momentom $\vec{m}$ nachádza v magnetickom poli s indukciou $\vec{B}$ (ktorá nech má smer osi z), tak má polohovú energiu

⁴⁴ Skratka z anglického názvu Nuclear Magnetic Resonance

$$W_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos \vartheta = -m_z B, \quad (10.16)$$

kde ϑ je uhol medzi vektorom $\vec{B}$ a vektorom $\vec{m}$. Táto energia je kvantovaná, lebo priemet momentu hybnosti do osi z (a s ním súvisiaci priemet magnetického momentu) je kvantovaný:

$$J_z = M_I \hbar, \quad M_I = I, I-1, I-2, \dots$$

a teda aj

$$m_z = \gamma J_z = \gamma M_I \hbar.$$

Dovolené hodnoty funkcie $\cos \vartheta$ sú teda určené podielom

$$\cos \vartheta = \frac{J_z}{J} = \frac{M_I}{\sqrt{I(I+1)}}.$$

Je zaužívané charakterizovať magnetický moment jadra skalárnou veličinou μ , ktorá sa rovná maximálnej hodnote veličiny m_z :

$$\mu = (m_z)_{\max} = \gamma I \hbar = \gamma \frac{I \sqrt{I(I+1)} \hbar}{\sqrt{I(I+1)}} = \gamma \frac{I}{\sqrt{I(I+1)}}.$$

Energiu (10.16) tak môžeme vyjadriť vzťahom

$$W_p = -\frac{\mu B M_I}{I}.$$

Ak $I = 1/2$, tak jestvujú práve dve hodnoty $M_I = \pm 1/2$ a teda práve dve hodnoty energie $W_p = \pm \mu B$. Prechody jadra medzi týmito dvoma stavmi sa dajú stimulovať monochromatickým žiarením, ktorého frekvencia ν spĺňa Bohrovu kvantovú podmienku $h\nu = W_2 - W_1$. Pri hodnote spinového kvantového čísla $I = 1/2$ to znamená, že $h\nu = 2\mu B$, alebo $\nu = 2\mu B/h = \gamma B/2\pi$, čiže

$$\omega = \gamma B. \quad (10.18)$$

NMR sa dá vysvetliť aj klasicky. Ak sa jadro s momentom hybnosti $\vec{J}$ a magnetickým momentom $\vec{m}$ nachádza v homogénnom magnetickom poli s indukciou $\vec{B}$, pôsobí naň moment sily $\vec{T}$

$$\vec{T} = \vec{m} \times \vec{B},$$

takže druhú pohybovú rovnicu napíšeme v tvare

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{m} \times \vec{B}. \quad (10.19)$$

Moment sily $\vec{T}$ ako vektor je stále kolmý na vektor $\vec{m}$, takže nemení jeho veľkosť, ale len jeho smer – vektor $\vec{m}$ koná precesný pohyb okolo vektora $\vec{B}$. Keďže sa nemení jeho veľkosť, tak jeho deriváciu môžeme napísať v tvare

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{m}, \quad (10.20)$$

kde $\vec{\omega}$ je vektor uhlovej rýchlosti precesného pohybu. Vektory $\vec{\omega}$ a $\vec{B}$ sú súhlasne rovnobežné, a s vektorom $\vec{m}$ nech zvierajú uhol ϑ . Spojením rovníc (10.19) a (10.20) dostaneme

$$\omega m \sin \vartheta = \gamma m B \sin \vartheta$$

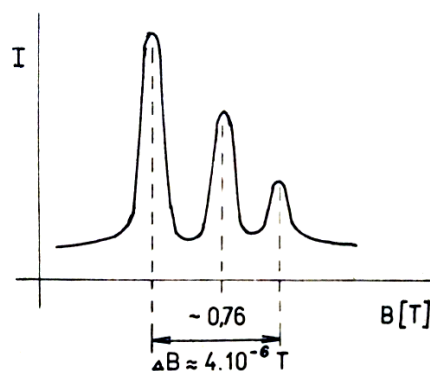
takže opäť podmienku rezonancie $\omega = \gamma B$.

Ak teda skúmanú vzorku vložíme do homogénneho magnetického poľa s indukciou $\vec{B}$, jej jadrá začnú konať precesný pohyb s frekvenciou ω , nie je však ešte dôvod na ich fázové zladenie. Ak na vzorku začneme pôsobiť aj striedavým magnetickým poľom, ktorého vektor $\vec{B}_r$ je kolmý na vektor $\vec{B}$, tak pri zhode frekvencie striedavého poľa s frekvenciou precesného pohybu jadier, nastáva rezonancia, spolu s fázovým zjednotením precesných pohybov. Z kvantového hľadiska rezonancia nastane pri splnení Bohrovej podmienky $\hbar\omega = W_2 - W_1$.

Optimálne podmienky na sledovanie NMR vznikajú pri magnetických poliach s indukciou veľkosti okolo 1 T. Hodnoty rezonančných frekvencií pri všetkých jadrách spadajú vtedy do oblasti rádiových frekvencií. Napríklad rezonančná frekvencia vodíkových jadier pri $B = 1$ T má hodnotu $\nu = 42,577$ MHz.

Ak vektor $\vec{B}$ má smer osi z, tak vektor $\vec{m}$ pri precesii si zachováva svoju zložku m_z , pritom zložky m_x a m_y sa periodicky menia. Z toho vyplýva, že vektor $\vec{B}_r$ stimulujúceho magnetického poľa musí kmitať v smere kolmom na os z, napríklad v smere osi x. To sa dá dosiahnuť kruhovou cievkou ležiacou v rovine yz, obopínajúcou vzorku a napájanou z vhodného generátora. Pri vzniku rezonancie magnetické momenty jadier vzorky konajú precesný pohyb, všetky s rovnakou fázou. To znamená, že aj magnetický moment vzorky ako celku koná precesný pohyb, ktorý sa dá sledovať cievkou ležiacou v rovine xz. Dosiahnutie maximálnej hodnoty napätia indukovaného na tejto cievke signalizuje stav rezonancie.

Z kvantového hľadiska ide o absorpciu energie rádiokvencného žiarenia jadrmi vzorky, nachádzajúcimi sa v magnetickom poli. Trvalá absorpcia vo vzorke je zabezpečená interakciou jadier so vzorkou ako celkom, pričom sa energia jadier mení na vnútornú energiu vzorky (vzorka sa zohrieva). Jedno z typických spektier jadrovej magnetickej rezonancie – závislosť veľkosti absorpcie rádiokvencného žiarenia od indukcie vonkajšieho magnetického poľa – je na obrázku 10.7.



Obr. 10.7

NMR spektrum protónov v etylalkohole, maximá odpovedajú postupne skupinám CH_3 , CH_2 a OH

Z hľadiska analýzy štruktúry látok má pri NMR význam chemický posun rezonančnej frekvencie, ktorý vzniká ako dôsledok odlišnosti najbližšieho okolia rezonujúceho jadra v rôznych zlúčeninách. Napríklad rezonančné frekvencie protónov v chloroforme a cyklohexáne sa pri 60 MHz odlišujú o 350 Hz. V ich zmesi pri pomere 1 : 1 je pomer intenzít rezonančných čiar 1 : 12, lebo molekula cyklohexánu obsahuje 12 vodíkov, zatiaľ čo molekula chloroformu len jeden. Táto okolnosť umožňuje použiť NMR aj na kvantitatívnu analýzu zmesi. Závislosť intenzít v pomere 3 : 2 : 1 vidno na obrázku 10.7.

Odlišné frekvencie môžu mať jadrá aj v tej istej molekule, ak sa nachádzajú v chemicky, alebo štruktúrne odlišných polohách.

Závislosť rezonančnej frekvencie jadra od okolia je dôsledkom vplyvu magnetického poľa na elektróny nachádzajúce sa v blízkosti rezonujúceho jadra. Po vložení vzorky do vonkajšieho magnetického poľa, začne na elektróny pôsobiť – okrem pôvodných elektrických a magnetických síl – ďalšia sila: $\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B}_o$. Táto mení ich pohybový stav, pričom sa indukuje sekundárne magnetické pole, meniace sa od bodu k bodu v základnej bunke. Indukované pole závisí od vzájomnej orientácie kryštálu a vonkajšieho poľa a jeho intenzita je mu úmerná. Indukciu $\vec{B}_i$ indukovaného poľa môžeme vyjadriť vzťahom

$$\vec{B}_i = -\vec{\sigma} \cdot \vec{B}_o,$$

kde $\vec{\sigma}$ je tenzor druhého stupňa, lebo vektory $\vec{B}_i$ a $\vec{B}_o$ nemusia byť rovnobežné. Magnetické pole v mieste rezonujúceho jadra je tak výsledkom súčtu

$$\vec{B} = \vec{B}_o + \vec{B}_i = \vec{B}_o - \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_o$$

a je spravidla slabšie než vonkajšie pole $\vec{B}_o$. Tenzor $\vec{\sigma}$ sa preto nazýva *tenzor tienenia*. V prostrediach, v ktorých tento tenzor možno považovať za skalár, platí jednoduchší vzťah $B = B_o(1 - \sigma)$, takže rezonancia nastane pri splnení podmienky:

$$\omega = \gamma B = \gamma B_o(1 - \sigma).$$

Chemicky, či štruktúrne neekvivalentným polohám odpovedajú rôzne hodnoty veličiny σ . Z rozdielu rezonančných frekvencií jadra v týchto polohách sa dá vypočítať len rozdiel hodnôt konštánt tienenia:

$$\omega_i - \omega_j = \gamma B_o(\sigma_i - \sigma_j).$$

Preto sa niektorá látka volí ako referenčná.

Identifikáciu čiar spektra NMR značne uľahčuje priama úmernosť medzi počtom jadier vo vzorke a veľkosťou rezonančného maxima. To umožnilo zostaviť tabuľky obsahujúce chemické posuny rezonančnej frekvencie protónov, aj iných jadier, v širokej palete zlúčenín, resp. funkčných skupín atómov. Pomocou takýchto tabuliek (napr. [20]) sa dá využiť NMR pri riešení mnohých problémov štruktúrnej analýzy, najmä organických látok. Namerané rezonančné frekvencie, resp. ich posun, nasvedčujú na prítomnosť určitej skupiny

v štruktúre, ale jej umiestnenie a orientáciu v základnej bunke kryštálu treba zvyčajne určiť inými metódami. Preto aj NMR slúži pri štruktúrnej analýze len ako doplnková metóda.

Ďalšie údaje o NMR sa dajú nájsť v monografiách, napr. [35], [36].

10.5 Elektrónová paramagnetická rezonancia (EPR)

Základná teória aj technika EPR je veľmi podobná ako pri jadrovej magnetickej rezonancii. Aj v tomto prípade ide o rezonanciu v magnetickom poli, s tým rozdielom, že pri EPR rezonujú elektróny. Popri paramagnetickej rezonancii elektrónov sa dá v niektorých prípadoch pozorovať rezonancia spontánne usporiadaných magnetických momentov elektrónov (vo feromagnetikách), ktorá sa nazýva *feromagnetická*.

V oboch metódach – NMR aj EPR – sa využíva skutočnosť, že vonkajšie magnetické pole je príčinou vzniku diskrétnych stavov energie magnetických momentov, a tým presne definovaných frekvencií spektrálnych čiar, vznikajúcich kvantovými prechodmi medzi týmito stavmi.

EPR sa dá pozorovať len v látkach obsahujúcich atómy s nenulovým magnetickým momentom, tj. atómy aspoň s jedným nespáreným elektrónom; vtedy výsledný spinový moment ako aj magnetický moment atómu nie je nulový. S prípadnou prítomnosťou jadrového magnetického momentu neuvažujeme, lebo je o tri rády menší než magnetický moment elektrónu. Jestvuje pomerne veľa zlúčenín, obsahujúcich nespárené elektróny. Sú to jednak zlúčeniny obsahujúce prvky tzv. prechodových skupín (s neúplne obsadenými vnútornými vrstvami elektrónov), v ktorých sú nespárované elektróny lokalizované pri svojom atóme, jednak početné voľné radikály, v ktorých nespárený elektrón sa pohybuje po molekulovom orbitáli v pomerne veľkej časti molekuly. Nespárené elektróny vznikajú pri ožarovaní látok, nespárované sú aj vodivostné elektróny v kovoch a polovodičoch, nečistoty v materiáloch, farebné centrá, aj defekty štruktúry rôznych typov.

Ak je takýto elektrón viazaný k svojmu atómu, vtedy k jeho magnetickému momentu prispieva značnou mierou aj moment orbitálny. Ak je elektrón pomerne voľný, ako napríklad vo voľných radikáloch, jeho magnetický moment je určený prakticky výhradne spinovým momentom.

Medzi veľkosťou momentu hybnosti J atómového jadra a veľkosťou jeho magnetického momentu m platí vzťah

$$m = \gamma J ,$$

kde γ je jadrový magnetogyračný pomer. Takáto úmernosť sa zachováva aj pri momentoch elektrónu, ale hodnota koeficienta úmernosti závisí od toho, do akej miery sa na celkovom magnetickom momente podieľajú orbitálne momenty. Platí

$$m_e = g\beta J_e ,$$

pričom $g\beta$ je magnetogyračný pomer pre elektróny a g tzv. *Landeho faktor*. Pri atómoch s viacerými elektrónmi má hodnotu

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

V tomto vzťahu S je výsledné spinové kvantové číslo atómu, L výsledné orbitálne kvantové číslo a J výsledné vnútorné kvantové číslo, ktoré môže nadobúdať hodnoty

$$L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

Ak moment atómu má čisto spinový pôvod (tj. $L = 0$ a $J = S$), vtedy $g = 2$, ak čisto orbitálny ($S = 0$, $J = L$), tak $g = 1$.

Ak na vzorku nepôsobí vonkajšie magnetické pole a vzorka nie je feromagnetická, tak magnetické momenty jej atómov môžu zaujímať ľubovoľnú orientáciu. Po vložení do magnetického poľa môžu zaujímať len dovolené orientácie (pozri článok o NMR). V prípade spinových momentov sú možné len dve orientácie – paralelná a antiparalelná vzhľadom na smer vektora magnetickej indukcie. Týmto dvom orientáciám zodpovedajú odlišné hodnoty polohovej energie a pri ich výpočte môžeme postupovať rovnako, ako v článku o NMR. Výsledok sa odlišuje len Landeho faktorom. Dvom možným orientáciám spinových momentov prislúchajú energie

$$W_p = \pm \frac{1}{2} g\beta\hbar B,$$

čiže rozdiel energií $|\Delta W_p| = g\beta\hbar B$, ktorý lineárne závisí od veľkosti magnetickej indukcie poľa ($\rightarrow$ obr. 10.10). Na stimulovanie prechodu medzi týmito hladinami energie je potrebné elektromagnetické žiarenie, ktorého kvantá majú energiu

$$\hbar\omega = g\beta\hbar B,$$

čiže jeho frekvencia musí vyhovovať rezonančnej podmienke

$$\omega = g\beta B. \quad (10.21)$$

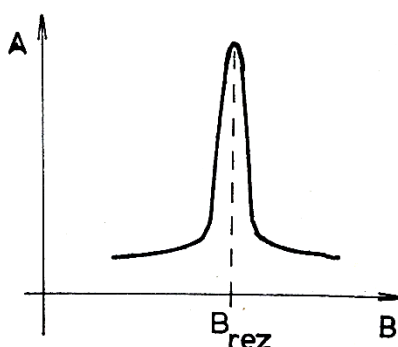
Aj rezonančná frekvencia závisí lineárne od veľkosti indukcie magnetického poľa. Na pozorovanie EPR stačí použiť aj pomerne slabé polia, ale pozorovaný jav je vtedy veľmi slabý. Pri slabých poliach sú rozdiely medzi energiami rozštiepených hladín malé, takže na obidvoch sa nachádza prakticky rovnaký počet atómov. Pre tieto počty N_1 a N_2 platí Boltzmannov vzťah

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta W}{kT}} = e^{-\frac{g\beta\hbar B}{kT}}. \quad (10.22)$$

Ak čísla N_1 a N_2 sú prakticky rovnaké (čo sa stáva, keď ΔW je veľmi malé), stimulovanou emisiou dochádza prakticky k rovnakému počtu prechodov z nižšej hladiny na vyššiu (absorpcia žiarenia) a naopak (emisie). Pri väčšom rozdieli ΔW je dolná hladina obsadená početnejšie, takže absorpcia je silnejšia než emisie.

V snahe získať čo najvyššiu citlivosť metódy, volí sa pomerne silné magnetické pole. Väčšina spektrometrov pracuje s poľami $B \approx 0,3 \text{ T}$, čomu zodpovedá rezonančná frekvencia približne 9 GHz, tj. vlnová dĺžka okolo 3 cm. Iná používaná vlnová dĺžka je 8 mm (36 GHz, 1,3 T). Pri NMR aj pri EPR je horná medza rezonančných frekvencií limitovaná hodnotami magnetických polí, ktoré sa dajú vytvoriť bez väčšej experimentálnej náročnosti.

Experimentálne zariadenie na sledovanie EPR sa musí skladať z magnetu zaručujúceho veľmi homogénne sa stabilné pole, zo zdroja veľmi krátkych vln (zvyčajne 3 cm), ktoré sa od zdroja vedú vlnovodom prechádzajúcim cez magnetické pole. Vzorka sa umiestňuje do rezonančnej dutiny vlnovodu a za ňou sa meria intenzita vlny, ktorá prešla vzorkou. Pri nemeniacej sa frekvencii sa postupne mení indukcia magnetického poľa a pri prechode cez rezonančnú hodnotu vzorka selektívne absorbuje (obrázok 10.8).



Obr. 10.8

Závislosť absorpcie elmag. žiarenia od veľkosti magnetického poľa v oblasti rezonancie

Podobne, ako pri NMR aj pri tejto metóde musí vektor $\vec{B}_r$ vysokofrekvenčného poľa kmitať v smere kolmom na vektor $\vec{B}$ vonkajšieho poľa, čo sa dosahuje vhodnou orientáciou vlnovodu vzhľadom na magnet.

Jednoduchá súmerná rezonančná čiara, aká je znázornená na obrázku 10.8, predstavuje najjednoduchší prípad EPR spektra. Aj taká však poskytuje niektoré údaje, zaujímavé z hľadiska štruktúry skúmanej látky. Predovšetkým je to plošný obsah čiary (tzv. integrálna intenzita čiary), ktorý je úmerný počtu nespárovaných elektrónov vo vzorke. Ak takéto elektróny súvisia len s poruchami v štruktúre, dá sa pomocou EPR merať ich koncentrácia. Čiara s istou integrálnou intenzitou môže byť úzka a vysoká, alebo nižšia a široká. Šírka čiary súvisí s interakciou nespárených elektrónov so svojim okolím. Čím užšia je čiara, tým menej sú elektróny ovplyvňované okolím, tým menší je rozptyl ich rezonančnej frekvencie. Presné meranie šírky rezonančnej čiary môže poskytnúť informácie o interakcii nespárených elektrónov, z čoho sa dá usudzovať na povahu chemickej väzby v štruktúre.

Ďalším dôležitým parametrom je presná poloha čiary (tj. presná hodnota rezonančnej frekvencie, resp. príslušnej magnetickej indukcie). Jej poloha môže byť ovplyvnená zmenou

g-faktora. Ak sú nespárené elektróny skutočne voľné, tak $g = 2$. Takúto hodnotu má Landeho faktor v prípade voľných elektrónov v kovoch, a veľmi blízku vo väčšine voľných radikálov.

V látkach obsahujúcich prvky prechodových grúp sa môže g-faktor od uvedenej hodnoty značne odlišovať. Aj v tejto zmene sa odzrkadľuje povaha chemickej väzby, ktorej sa elektrón zúčastňuje. Určenie g-faktora, resp. v anizotropnom prostredí jeho zložiek (tam sa g-faktor vyjadruje ako tenzor), poskytuje informácie o okolí atómu s nespáreným elektrónom.

Najzávažnejšie informácie týkajúce sa štruktúry sa dajú získať z tzv. hyperjemnej štruktúry absorpčných čiar EPR. Táto vzniká pôsobením lokálnych vnútorných magnetických polí, ktoré sa sčítavajú s vonkajším magnetickým poľom. Ak vnútorné pole v miestach rezonujúcich atómov môže nadobúdať viacero hodnôt, tak jeho kombináciou s vonkajším poľom sa poloha rezonančnej čiary posúva z pôvodnej polohy do viacerých nových polôh. Zdrojom takýchto vnútorných polí sú najčastejšie jadrá atómov s nenulovými magnetickými momentmi. Napriek malej hodnote jadrového magnetického momentu (približne 2000-krát menší než elektrónový) dokážu v miestach elektrónov vytvoriť magnetické pole veľkosti až $\approx 0,01 \text{ T}$, takže nie je až také ťažké tento vplyv zaznamenať.

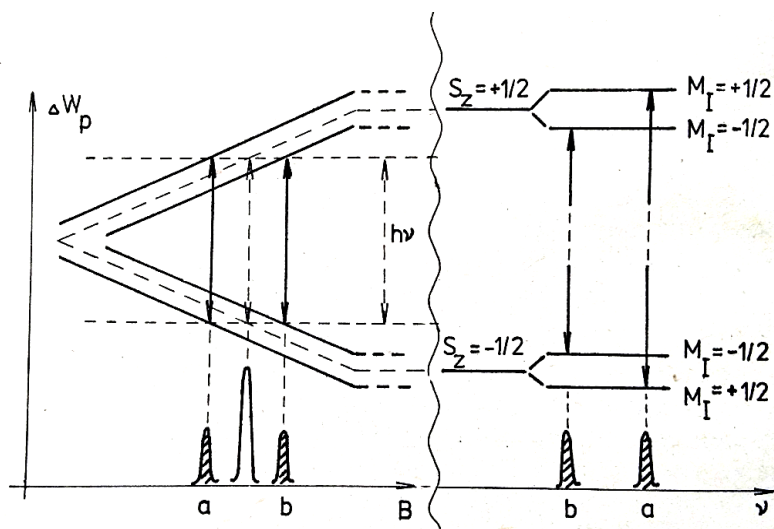
Napríklad v atóme medi sa nespárený elektrón nachádza v stave $3d$. Jadro atómu má spinové kvantové číslo $I = 3/2$, takže vzhľadom na smer vektora indukcie vonkajšieho magnetického poľa môže zaujať štyri polohy s priemetmi spinu charakterizovanými kvantovými číslami $M_I : 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Na rezonujúcom elektróne sa to prejaví štyrmi možnými hodnotami vnútorného magnetického poľa. Jadrá rôznych atómov vzorky sa môžu nachádzať v ktoromkoľvek z týchto štyroch stavov, takže namiesto jednej rezonančnej čiary vzniknú štyri čiary ležiace blízko seba. Pri dobrej rozlišovacej schopnosti zariadenia sa dá zistiť, že aj tieto čiary sú ešte rozštiepené na dvojice, čo súvisí s dvoma druhmi izotopov medi ^{63}Cu a ^{65}Cu , ktorých jadrá majú rovnaký spin, ale trochu odlišné magnetické momenty (obrázok 10.9).



Obr. 10.9
EPR spektrum medi

EPR poskytuje zaujímavé informácie o štruktúre najmä vtedy, keď sa v molekulách nachádzajú elektróny s možnosťou pohybu po pomerne rozsiahlejších orbitáloch. Elektrón sa vtedy dostáva do blízkosti rôznych jadier a ak tieto majú magnetické momenty, prejavuje sa to na hyperjemnej štruktúre spektra EPR. Ako príklad uvedieme interakciu elektrónu so skupinami CH a CH_2 . Normálny izotop uhlíka nemá magnetický moment, takže hyperjemnú

štruktúru môže vyvolať len interakcia elektrónu s jadrami vodíka (protónmi). Pri skupine CH interaguje len s jedným protónom, ktorého spinové kvantové číslo $I = 1/2$. Vzhľadom na vonkajšie magnetické pole môže jeho magnetický moment zaujať len dve orientácie. To znamená, že rezonančná čiara elektrónu sa rozštiepi na dve rovnako intenzívne čiary (obrázok 10.10).



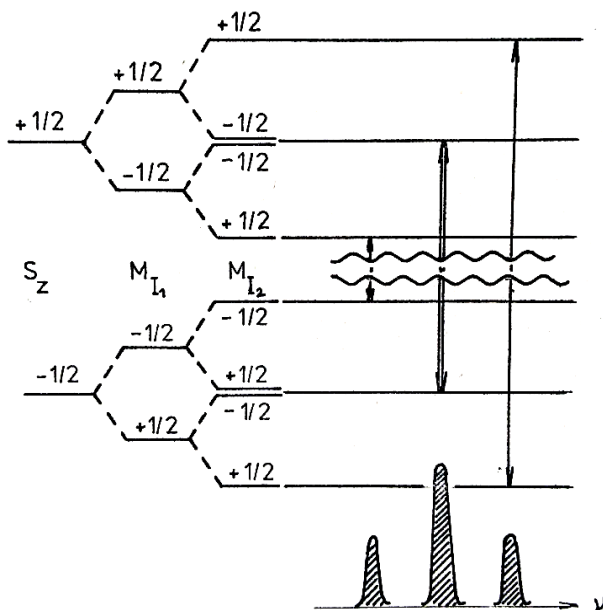
Obr. 10.10

Rozštiepenie EPR spektra elektrónov jedným protonom

Ak elektrón interaguje so skupinou CH_2 , interakcia s prvým protónom vedie k opísanému rozštiepeniu, ale toto sa kombinuje s rozštiepením v poli druhého protónu. Ak je interakcia elektrónu s obidvoma protónmi rovnako intenzívna, je aj druhé rozštiepenie rovnako veľké ako prvé (obrázok 10.11). Vtedy sa prostredný pár rozštiepených hladín spája a je obsadený dvojnásobným

počtom atómov než krajné hladiny. To sa prejavuje na intenzite čiar EPR spektra, ktoré sú v pomere $1 : 2 : 1$. V prípade skupiny CH_3 vznikajú štyri blízke čiary s pomerom intenzít $1 : 3 : 3 : 1$.

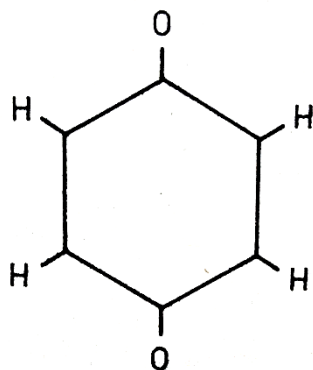
Ako ďalší príklad interakcie elektrónu opíšeme EPR spektrum benzosemichinónu. Jeho molekula predstavuje jednoduchý benzénový kruh, na ktorého dvoch protiľahlých vrcholoch sú naviazané atómy kyslíka, na ostatných štyroch atómy vodíka (obrázok 10.12). Ak molekula prijme ďalší elektrón, tento je pohyblivý a interaguje so všetkými jadrami molekuly. Magnetické momenty majú len jadrá vodíka. Sú štyri, a tak sa spektrum rozštiepi na päť čiar s binomickým rozdelením intenzít $1 : 4 : 6 : 4 : 1$. Po nahradení jedného atómu vodíka atómom chlóru (nemá magnetický moment) zostanú z piatich len štyri, (s pomerom intenzít $1 : 3 : 3 : 1$), po



Obr. 10.11

Rozštiepenie EPR spektra elektrónov dvoma rovnocennými protonmi

nahradení dvoch atómov vodíka len tri čiary a po nahradení všetkých vodíkových atómov zostane len jedna nerozštiepená spektrálna čiara.



Obr. 10.12

Štruktúra molekuly benzo-semichinónu

Ako vidno, hyperjemná štruktúra spektra EPR je podmienená veľkosťou spinu jadier interagujúcich s voľným elektrónom a intenzitou tejto interakcie. Pri riešení problémov štruktúrnej analýzy látok môže poskytnúť informácie o prítomnosti niektorých štruktúrnych skupín a tak pomôcť pri riešení úlohy.

Ďalšie informácie o EPR sú obsiahnuté v početných monografiách, napr. [27], [28].

DODATKY

D1 Tenzory

Množina usporiadaných dvojíc vektorov $\vec{A}_1\vec{B}_1, \vec{A}_2\vec{B}_2, \dots$, tzv. **diád**, môže sprostredkovať lineárnu transformáciu priestoru, ak zavedieme nasledujúcu operáciu:

$$\vec{r}^* = \vec{r} \cdot (\vec{A}_1\vec{B}_1, \vec{A}_2\vec{B}_2 + \dots) = (\vec{r} \cdot \vec{A}_1)\vec{B}_1 + (\vec{r} \cdot \vec{A}_2)\vec{B}_2 + \dots \quad (\text{I.1})$$

kde $\vec{r}$ a $\vec{r}^*$ sú pôvodný resp. transformovaný vektor; bodka medzi vektormi predstavuje skalárny súčin. Množinu diád v okrúhlej zátvorke nazývame **tenzor** a označujeme symbolom $\bar{\bar{T}}$ (tučné, stojaté písmo, s dvomi čiarami), takže vzťah (I.1) môžeme zapísať v tvare

$$\vec{r}^* = \vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} \quad (\text{I.2})$$

S ohľadom na definičný vzťah (I.1) zapisujeme tenzor $\bar{\bar{T}}$ v tvare

$$\bar{\bar{T}} = (\vec{A}_1\vec{B}_1 + \vec{A}_2\vec{B}_2 + \dots) = \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i \quad (\text{I.3})$$

pričom znamienko $+$ má len symbolický význam, lebo tenzorová algebra nezavádza súčet diád. Tenzor $\bar{\bar{T}}$ je lineárny operátor, čo vyplýva z nasledujúcich vzťahov, ktoré si možno ľahko overiť:

$$\text{a) } (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \cdot \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i = \vec{r}_1 \cdot \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i + \vec{r}_2 \cdot \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i$$

$$\text{b) } (a\vec{r}) \cdot \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i = a(\vec{r} \cdot \sum_i \vec{A}_i\vec{B}_i)$$

Operáciu $\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}}$ nazývame **ľavý skalárny súčin** vektora a tenzora. **Pravý skalárny súčin** sa zavádza vzťahom

$$\vec{r}^{**} = \bar{\bar{T}} \cdot \vec{r} = \vec{A}_1(\vec{B}_1 \cdot \vec{r}) + \vec{A}_2(\vec{B}_2 \cdot \vec{r}) + \dots \quad (\text{I.4})$$

takže ľavý a pravý skalárny súčin vektora s tým istým tenzorom nemusí byť rovnaký.

Ak zameníme poradie vektorov vo všetkých diádach tenzora, vznikne **konjugovaný tenzor** $\bar{\bar{T}}_c$

$$\bar{\bar{T}}_c = \sum_i \vec{B}_i\vec{A}_i$$

Zo vzťahov (I.2) a (I.4) vyplýva rovnosť

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} = \bar{\bar{T}}_c \cdot \vec{r}. \quad (\text{I.5})$$

Dva **tenzory** považujeme za **rovnaké**, ak ich ľavé (alebo pravé) skalárne súčiny s ľubovoľným vektorom sa sebe rovnajú, tj. ak

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} = \vec{r} \cdot \bar{\bar{U}} \Rightarrow \bar{\bar{T}} = \bar{\bar{U}} \quad (\text{I. 6})$$

Súčet dvoch tenzorov sa zavádza len v súvislosti s lineárnou transformáciou vzťahom

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} + \vec{r} \cdot \bar{\bar{U}} = \vec{r} \cdot (\bar{\bar{T}} + \bar{\bar{U}}), \quad (\text{I. 7})$$

pričom sa len zväčší počet diád výsledného tenzora.

Skalárny súčin tenzorov sa zavádza pomocou dvoch transformácií nasledujúcich po sebe:

$$\begin{aligned} \vec{r}^* &= \vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} \\ \vec{r}^{**} &= \vec{r}^* \cdot \bar{\bar{U}} = (\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}}) \cdot \bar{\bar{U}} = \vec{r} \cdot (\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{U}}). \end{aligned} \quad (\text{I. 8})$$

Ak tenzory zapíšeme v tvare

$$\bar{\bar{T}} = \sum_i \vec{A}_i \vec{B}_i, \quad \bar{\bar{U}} = \sum_j \vec{C}_j \vec{D}_j$$

potom pre takto zavedený súčin tenzorov platí

$$\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{U}} = \sum_i \sum_j \vec{A}_i (\vec{B}_i \cdot \vec{C}_j) \vec{D}_j \quad (\text{I. 9})$$

Skalárny násobok tenzora sa zavádza vzťahom

$$s \bar{\bar{T}} = \sum_i (s \vec{A}_i) \vec{B}_i = \sum_i \vec{A}_i (s \vec{B}_i). \quad (\text{I. 10})$$

Ľavý vektorový súčin vektora a tenzora sa zavádza vzťahom

$$\vec{r} \times \bar{\bar{T}} = \sum_i (\vec{r} \times \vec{A}_i) \vec{B}_i. \quad (\text{I. 11})$$

Je to opäť tenzor. Pravý vektorový súčin sa môže od neho líšiť.

Jednotkový tenzor $\bar{\bar{I}}$, nazývaný **tenzor identity** sa zavádza vzťahom

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{I}} = \vec{r}, \quad (\text{I. 12})$$

platným pre všetky vektory $\vec{r}$.

Reciproký (inverzný) tenzor $\bar{\bar{T}}^{-1}$ k tenzoru $\bar{\bar{T}}$ sa zavádza tak, aby platilo

$$\bar{\bar{T}}^{-1} \cdot \bar{\bar{T}} = \bar{\bar{I}} = \bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{T}}^{-1}. \quad (\text{I. 13})$$

Existuje iba vtedy, keď sa determinant tenzora $\bar{\bar{T}}$ nerovná nule.

Tenzor $\bar{\bar{T}}$ je **symetrický**, keď pre každý vektor $\vec{r}$ platí

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} = \bar{\bar{T}} \cdot \vec{r}. \quad (\text{I.14a})$$

a **antisymetrický**, keď platí

$$\vec{r} \cdot \bar{\bar{T}} = -\bar{\bar{T}} \cdot \vec{r}. \quad (\text{I.14b})$$

Skalár tenzora T_S je číslo, ktoré získame pomocou vzťahu

$$T_S = \sum_i (\vec{A}_i \cdot \vec{B}_i), \quad (\text{I.15})$$

teda vykonaním skalárneho súčinu medzi vektormi vo všetkých diádach. a následným sčítaním skalárov.

Podobne sa zavádza vektor tenzora

$$\vec{T}_V = \sum_i (\vec{A}_i \times \vec{B}_i), \quad (\text{I.16})$$

Vektory diád môžeme vyjadriť v súradnicovej sústave troch nekomplanárnych bázových vektorov $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, ako ich lineárnu kombináciu:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{T}} = \sum_i \vec{A}_i \vec{B}_i &= \sum_i \left(\sum_j A_{ij} \vec{a}_j \right) \vec{B}_i = \sum_j \vec{a}_j \left(\sum_i A_{ij} \vec{B}_i \right) = \sum_j \vec{a}_j \vec{C}_j \\ \bar{\bar{T}} &= \vec{a}_1 \vec{C}_1 + \vec{a}_2 \vec{C}_2 + \vec{a}_3 \vec{C}_3. \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Tenzor pozostávajúci z ľubovoľného počtu diád možno v trojrozmernom priestore redukovať na tri diády (v rovine na dve diády). Vektory $\vec{C}_j$ sú **pravé vektorové súradnice** tenzora. Podobne možno rozložiť vektory $\vec{B}_i$, a ten istý tenzor zapísať pomocou **ľavých vektorových súradníc**

$$\bar{\bar{T}} = \vec{D}_1 \vec{a}_1 + \vec{D}_2 \vec{a}_2 + \vec{D}_3 \vec{a}_3. \quad (\text{I.18})$$

Determinant tenzora sa definuje ako súčin zmiešaných súčinov bázových vektorov a vektorových súradníc tenzora:

$$|\bar{\bar{T}}| = [(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3] [(\vec{C}_1 \times \vec{C}_2) \cdot \vec{C}_3] = [(\vec{D}_1 \times \vec{D}_2) \cdot \vec{D}_3] [(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3] \quad (\text{I.19})$$

Ak sa determinant tenzora rovná nule, ide o **neúplný tenzor**. To znamená, že nule sa rovná zmiešaný súčin vektorových súradníc, čiže vektory $\vec{C}_i$, resp. $\vec{D}_j$ ležia v jednej rovine (vtedy ide o **planárny tenzor**), alebo sú všetky rovnobežné (**lineárny tenzor**). Planárny tenzor sa dá vyjadriť pomocou dvojice diád, lineárny jedinou diádou. Planárny tenzor transformuje všetky vektory do jednej roviny, lineárny do jednej priamky.

Zápis tenzora možno ďalej upraviť tak, že aj vektorové súradnice sa vyjadria ako lineárne kombinácie báзовých vektorov. Tak vznikne deväťčlen

$$\begin{aligned} \bar{\bar{T}} = & t^{11}\vec{a}_1\vec{a}_1 + t^{12}\vec{a}_1\vec{a}_2 + t^{13}\vec{a}_1\vec{a}_3 + \\ & + t^{21}\vec{a}_2\vec{a}_1 + t^{22}\vec{a}_2\vec{a}_2 + t^{23}\vec{a}_2\vec{a}_3 + \\ & + t^{31}\vec{a}_3\vec{a}_1 + t^{32}\vec{a}_3\vec{a}_2 + t^{33}\vec{a}_3\vec{a}_3 = \sum_{ij} t^{ij} \vec{a}_i\vec{a}_j \end{aligned} \quad (I.20)$$

kde t^{ij} sú tzv. skalárne **súradnice tenzora** (nevhodne *zložky tenzora*), ktoré sa zapisujú aj ako **matica tenzora**

$$\begin{pmatrix} t^{11} & t^{12} & t^{13} \\ t^{21} & t^{22} & t^{23} \\ t^{31} & t^{32} & t^{33} \end{pmatrix}. \quad (I.20a)$$

Často je výhodnejšie vyjadriť ľavé vektorové súradnice $\vec{D}_i$ ako lineárnu kombináciu trojice reciprokových vektorov $\vec{a}^1, \vec{a}^2, \vec{a}^3$, čím sa zápis tenzora zmení a vyjadrí sa ako symbolický súčet diád, so *zmiešanými súradnicami*:

$$\bar{\bar{T}} = \sum_{ij} t_i^j \vec{a}^i\vec{a}_j. \quad (I.21)$$

Súradnice t^{ij} a t_i^j nie sú rovnaké. V ďalšom texte budeme používať len zmiešané súradnice, ale pre zjednodušenie zapisované len dolnými indexmi ako t_{ij} . Tenzor pomocou skalárnych súradníc bude potom zapisovaný v tvare

$$\bar{\bar{T}} = \sum_{ij} t_{ij} \vec{a}^i\vec{a}_j. \quad (I.22)$$

Pri používaní zápisu v tvare (I.22) tenzory nadobúdajú nasledujúci tvar:

konjugovaný tenzor

$$\bar{\bar{T}}_c = \sum_{ij} t_{ij} \vec{a}_j\vec{a}^i,$$

tenzor identity

$$\bar{\bar{I}} = \vec{a}^1\vec{a}_1 + \vec{a}^2\vec{a}_2 + \vec{a}^3\vec{a}_3.$$

pre symetrický tenzor platí

$$t_{ij} = t_{ji},$$

pre determinant, resp. maticu tenzora

$$|\bar{\bar{T}}| = \begin{vmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{vmatrix}, \quad \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix}$$

skalár tenzora sa vyjadrí vzťahom

$$T_S = t_{11} + t_{22} + t_{33}.$$

Súradnice tenzora sa získajú dvojitém skalárnym súčinom

$$t_{ij} = \vec{a}_i \cdot \bar{\bar{T}} \cdot \vec{a}^j \quad (I.23)$$

Pri transformácii tenzora z bázy trojice vektorov $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$ do bázy trojice $\vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3$ sa súradnice tenzora transformujú podľa vzťahu

$$t_{pq}^* = \sum_{i,j} t_{ij} \alpha_{pi} \alpha_{qj} \quad (\text{I. 24})$$

kde členy $\alpha_{pi} = \vec{b}_p \cdot \vec{a}_i$ vyjadrujú vzťah medzi vektormi dvoch báz.

Pri súčine viacerých tenzorov platia vzťahy

$$(\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{U}} \cdot \bar{\bar{V}} \dots)_c = \dots \cdot \bar{\bar{V}}_c \cdot \bar{\bar{U}}_c \cdot \bar{\bar{T}}_c, \quad (\text{I. 25})$$

$$(\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{U}} \cdot \bar{\bar{V}} \dots)^{-1} = \dots \cdot \bar{\bar{V}}^{-1} \cdot \bar{\bar{U}}^{-1} \cdot \bar{\bar{T}}^{-1}. \quad (\text{I. 26})$$

Pre determinat súčinu tenzorov platí

$$|\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{U}}| = |\bar{\bar{T}}| |\bar{\bar{U}}| \quad (\text{I. 27})$$

Tenzory operácií symetrie musia pri lineárnej transformácii zachovať všetky vzdialenosti a uhly, čiže aj skalárny súčin ľubovoľných dvoch vektorov

$$\vec{r}_1^* \cdot \vec{r}_2^* = (\vec{r}_1 \cdot \bar{\bar{T}}) \cdot (\vec{r}_2 \cdot \bar{\bar{T}}) = (\vec{r}_1 \cdot \bar{\bar{T}}) \cdot (\bar{\bar{T}}_c \cdot \vec{r}_2) = \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2,$$

z čoho vyplýva, že má platiť rovnosť $\bar{\bar{T}} \cdot \bar{\bar{T}}_c = \bar{\bar{I}}$. To znamená, že konjugovaný tenzor $\bar{\bar{T}}_c$ musí byť súčasne inverzným tenzorom:

$$\bar{\bar{T}}_c = \bar{\bar{T}}^{-1}. \quad (\text{I. 28})$$

Pre súčin ich determinantov platí $|\bar{\bar{T}}| |\bar{\bar{T}}_c| = |\bar{\bar{I}}| = 1$, a keďže determinanty tenzora a jeho konjugovaného tenzora sú rovnaké, platí $|\bar{\bar{T}}|^2 = 1$. To znamená, že determinat tenzora, ktorý pri transformácii zachováva všetky dĺžky a uhly, sa rovná

$$|\bar{\bar{T}}| = \pm 1.$$

Pri transformáciách v rovine úplný tenzor pozostáva z dvoch diád, pričom ho možno zapísať pomocou vektorových súradníc

$$\bar{\bar{T}} = \vec{D}_1 \vec{a}_1 + \vec{D}_2 \vec{a}_2, \quad (\text{I. 29})$$

alebo pomocou skalárnych súradníc

$$\bar{\bar{T}} = t_{11} \vec{a}_1^1 \vec{a}_1 + t_{12} \vec{a}_1^1 \vec{a}_2 + t_{21} \vec{a}_2^1 \vec{a}_1 + t_{22} \vec{a}_2^1 \vec{a}_2. \quad (\text{I. 30})$$

Všetky vzťahy uvedené doposiaľ v tomto doplnku platia aj pre dvojrozmerné tenzory vyjadrené v tvare (I.29) a (I.30). Výnimku tvorí vzťah (I.19) vyjadrujúci determinant tenzora.

Doposiaľ boli uvedené vzťahy platné len pre tenzory druhého stupňa, skladajúce sa z diád. Tenzory vyšších stupňov sa zavádzajú tak, že namiesto dvojíc vektorov (diád) sa použijú n-tice vektorov. Častejšie sa však tenzory definujú na základe transformačných vzťahov pre ich súradnice pri prechode do inej súradnicovej sústavy. Podľa takejto definície množina čísiel $t_{ijk..}$ predstavuje súradnice tenzora, ak sa do novej súradnicovej sústavy transformuje podľa vzťahu

$$t_{pqr..}^* = \sum_i \sum_j \sum_k \cdots t_{ijk..} \alpha_{pi} \alpha_{qj} \alpha_{rk} \cdots \quad (\text{I.31})$$

kde počet indexov pri súradnici vyjadruje stupeň tenzora a kde členy $\alpha_{pi} = \vec{b}_p \cdot \vec{a}_i$ vyjadrujú vzťah medzi vektormi dvoch báz.

Špeciálnym prípadom je transformácia tenzora prvého stupňa, pre ktorú z tohto vzťahu vyplýva

$$t_p^* = \sum_i \alpha_{pi} t_i, \quad (\text{I.32})$$

tj. transformácia súradníc vektora.

D2 Základné informácie o grupách

Definícia

Nech G je množina obsahujúca prvky $g_1, g_2, \dots$, na ktorej je definovaná binárna operácia, t. j. operácia, ktorou sa dvom prvkom g_i, g_j s udaným poradím priradí ďalší prvok. Množina G vzhľadom na danú operáciu tvorí grupu, ak

- množina G je vzhľadom na danú operáciu uzavretá, t. j. ak $g_i, g_j \in G$, potom aj $g_i \cdot g_j = g_k \in G$ (bodka medzi prvkami grupy znamená príslušnú binárnu operáciu, nie práve súčin)
- pri danej operácii platí asociatívny zákon
- v množine G existuje neutrálny prvok e , pre ktorý platí $e \cdot g = g \cdot e = g$ pre každé $g \in G$
- ku každému prvku g z množiny G existuje v G inverzný prvok - označený g^{-1} , pre ktorý platí $g \cdot g^{-1} = e$.

Pri binárnej operácii nemusí platiť komutatívny zákon.

Grupy tvorí napríklad

- a) množina všetkých celých čísel vzhľadom na sčítanie,
- b) množina všetkých vektorov v n -rozmernom priestore vzhľadom na sčítanie
- c) množina komplexných čísel $e^{2\pi i(0/4)}, e^{2\pi i(1/4)}, e^{2\pi i(2/4)}, e^{2\pi i(3/4)}$ vzhľadom na násobenie, ak čísla $e^{2\pi i(k/4)}$ a $e^{2\pi i(k+4N/4)}$ považujeme za rovnaké (N je celé číslo)
- d) množina všetkých operácií symetrie štvorca, medzi ktoré patria otočenie okolo stredu o $90^\circ, 180^\circ$ a 270° a zrkadlenia v dvoch uhlopriečkach a dvoch symetrálach strán. Spolu s identickou transformáciou, ktorá má význam neutrálneho prvku, je to osem prvkov. Binárnou operáciou je vykonanie dvoch operácií za sebou. V dodatku D3 je uvedená multiplikačná tabuľka tejto grupy.
- e) množina všetkých tenzorov (rovnakého rádu) s nenulovým determinantom, vzhľadom na násobenie
- f) dvojprvková množina $\{1, -1\}$ vzhľadom na násobenie.

Počet prvkov tvoriacich grupu sa nazýva **řád grupy**. Pri binárnej operácii prvku so sebou samým používame označenie $g \cdot g = g^2$, $g^2 \cdot g = g^3$, atď. pričom sa hovorí o mocninách prvku, bez ohľadu na charakter binárnej operácie.

Pri explicitnom vyjadrení prvkov grupy G tieto vpisujeme do zátvorky:

$$G \equiv \{e, g_1, g_2, \dots, g_n\}, \text{ kde } n \text{ je rád grupy.}$$

Grupa, ktorej všetky prvky sa dajú vytvoriť viacnásobnou aplikáciou jedného z jej prvkov, sa nazýva **cyklická grupa**; príslušný prvok je **generujúci prvok grupy**. Cyklickou je napríklad grupa otočení štvorca o $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ a 270° , jej generujúcim prvkom je otočenie o 90° . V grupách, ktoré nie sú cyklické, existujú aspoň dva generujúce prvky.

Izomorfizmus

Dve grupy G a H nazývame izomorfné, ak existuje prosté (vzájomne jednoznačné) zobrazenie ich prvkov $g \leftrightarrow h$ také, že ak $g_i \leftrightarrow h_i$ a $g_k \leftrightarrow h_k$, tak potom aj $g_i \cdot g_k \leftrightarrow h_i \cdot h_k$. Izomorfné sú napríklad grupa uvedená ako príklad c) a grupa otočení štvorca o $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ a 270° .

Podgrupa

Podgrupa H grupy G je akákoľvek podmnožina grupy G , ktorá spĺňa grupové postuláty. Napríklad podgrupou grupy rotácií o $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ a 270° je grupa rotácií o $0^\circ, 180^\circ$. Podiel rádu grupy a rádu podgrupy sa nazýva **index podgrupy**.

Vedľajšie triedy

Predpokladajme, že $H \equiv \{e, h_1, h_2, \dots\}$ je podgrupa grupy G . Pod symbolmi $x \cdot H$ a $H \cdot x$ rozumieme množiny prvkov

$$x \cdot H = \{x \cdot e, x \cdot h_1, x \cdot h_2, \dots\},$$

$$H \cdot x = \{e \cdot x, h_1 \cdot x, h_2 \cdot x, \dots\}$$

Ak prvok x patrí do podgrupy H , potom uvedené množiny sú totožné s podgrupou H , čo vyplýva z prvého grupového postulátu. Ak x nepatrí do H , uvedené množiny nazývame **pravé**, resp. **ľavé vedľajšie triedy** grupy G vzhľadom na podgrupu H . Vedľajšia trieda $x \cdot H$ má rovnaký počet prvkov ako podgrupa H , pričom tieto dve množiny nemajú ani jeden spoločný prvok. To znamená, že ak v G jestvuje prvok y nepatriaci do H , ani do $x \cdot H$, musí jestvovať ďalšia vedľajšia trieda prvkov $y \cdot H$. Takto možno rozložiť grupu G na vedľajšie triedy

$$G = H + x \cdot H + y \cdot H + \dots = [e, x, y, \dots] \cdot H$$

$$G = H + H \cdot v + H \cdot z + \dots = H \cdot [e, v, z, \dots]$$

Prvky uvedené v hranatých zátvorkách sú **reprezentanti vedľajších tried**, pričom vedľajšiu triedu môže reprezentovať ktorýkoľvek z jej prvkov.

Združené prvky a združené podgrupy

Vyberme dva prvky a, b z grupy G . Ak pre každý iný prvok $x \in G$ platí $x \cdot a = b \cdot x$, čiže $b = x \cdot a \cdot x^{-1}$, potom prvky a, b nazývame **združené**. Každá grupa sa skladá z niekoľkých tried združených prvkov. Pri grupách operácií symetrie do jednej triedy patria napríklad všetky rotácie o rovnaký uhol.

Ak H je podgrupa grupy G , potom aj množina prvkov $K = x \cdot H \cdot x^{-1}$ tvorí podgrupu, ktorá sa nazýva **združená podgrupa** s podgrupou H . Podgrupa H , ktorá je sama so sebou združená, t.j. platí $x \cdot H \cdot x^{-1} = H$, je **invariantná podgrupa** grupy G , alebo aj **normálny deliteľ**. Invariantná podgrupa má pravé a ľavé vedľajšie triedy rovnaké. Preto podgrupa s indexom 2 je vždy invariantná.

Faktorová grupa

Invariantná podgrupa spolu so svojimi vedľajšími triedami vytvára zvláštnu grupu, ktorej prvkami sú vedľajšie triedy ako celky, pričom úlohu neutrálneho prvku má invariantná podgrupa samotná. Takejto zvláštnej grupe hovoríme *faktorová grupa*. Grupovou operáciou medzi dvomi vedľajšími triedami je súčin každého prvku jednej triedy s každým prvkom druhej triedy. Dá sa dokázať, že odlišných prvkov v tejto novej množine je len toľko, koľko prvkov majú vedľajšie triedy. "Súčinom" vedľajších tried je potom ďalšia vedľajšia trieda, čo možno vyjadriť vzťahom

$$x \cdot H \cdot y \cdot H = x \cdot y \cdot H \cdot H = z \cdot H,$$

pričom sme využili platnosť vzťahov $x \cdot y = z$, $H \cdot H = H$.

Takýmto postupom sa možno presvedčiť, že invariantná podgrupa spolu so svojimi vedľajšími triedami spĺňa všetky štyri grupové postuláty. Faktorovú grupu pri grupe G , zostrojenú podľa podgrupy H označujeme symbolom (G/H) .

Invariantnou podgrupou priestorovej grupy kryštálu je translačná grupa. Ako reprezentantov vedľajších tried možno vybrať prvky bodovej grupy kryštálu (ale nie pri všetkých priestorových grupách), takže faktorovou grupou s konečným počtom prvkov možno reprezentovať priestorovú grupu kryštálu, ktorá má nekonečný počet prvkov,

Direktný súčin grúp

Ak v grupách H a K je rovnaká grupová operácia, a ak pre každé $h \in H$ a $k \in K$ platí $h \cdot k = k \cdot h$, a ak jediným spoločným prvkom týchto grúp je neutrálny prvok e , potom množina všetkých prvkov $g_{ij} = h_i \cdot k_j$ tvorí grupu G , pričom grupy H a K sú jej invariantné podgrupy. Rád grupy G sa rovná súčinu rádov grúp H a K , čo znamená, že ani dva prvky g_{ij} nie sú rovnaké. Podľa toho, grupu G s invariantnou podgrupou H možno vyjadriť ako direktný súčin podgrupy H a faktorovej grupy (G/H) :

$$G = H \cdot (G/H) = (G/H) \cdot H.$$

D3 Multiplikačné tabuľky rovinných bodových grúp

Zostavené sú tak, že operácie uvedené v ľavom stĺpci sa uskutočňujú ako prvé (tzv. prefaktory) a operácie uvedené v hornom riadku ako druhé. Na ich priesečníku je uvedený výsledok operácií. Z desiatich bodových grúp by stačilo uviesť tabuľky len dvoch z nich – 6mm a 4mm, lebo ostatné bodové grupy sú ich podgrupami. Pre prehľadnosť sú uvedené štyri tabuľky necyklických grúp. Sú zostavené tak, že príslušné cyklické grupy v nich obsiahnuté vyzerajú ako ich „subdeterminanty“.

Grupa 2mm

	e	2	M_x	M_y
e	e	2	M _x	M _y
2	2	e	M _y	M _x
M_x	M _x	M _y	e	2
M_y	M _y	M _x	2	e

Grupa 3m

	e	3	3²	M₀	M₆₀	M₁₂₀
e	e	3	3 ²	M ₀	M ₆₀	M ₁₂₀
3	3	3 ²	e	M ₁₂₀	M ₀	M ₆₀
3²	3 ²	e	3	M ₆₀	M ₁₂₀	M ₀
M₀	M ₀	M ₆₀	M ₁₂₀	e	3	3 ²
M₆₀	M ₆₀	M ₁₂₀	M ₀	3 ²	e	3
M₁₂₀	M ₁₂₀	M ₀	M ₆₀	3	3 ²	e

Grupa 4mm

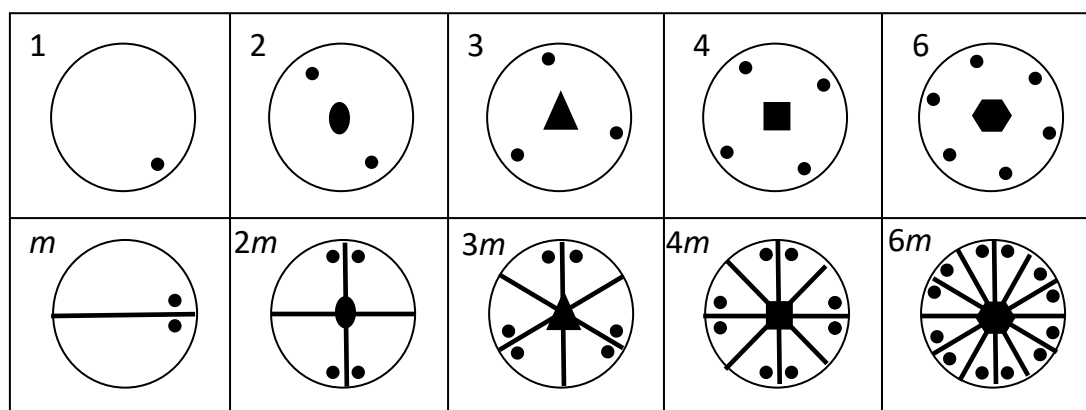
	e	4	4²	4³	M_x	M_{xy}	M_y	M_{yx}
e	e	4	4 ²	4 ³	M _x	M _{xy}	M _y	M _{yx}
4	4	4 ²	4 ³	e	M _{yx}	M _x	M _{xy}	M _y
4²	4 ²	4 ³	e	4	M _y	M _{yx}	M _x	M _{xy}
4³	4 ³	e	4	4 ²	M _{xy}	M _y	M _{yx}	M _x
M_x	M _x	M _{xy}	M _y	M _{yx}	e	4	4 ²	4 ³
M_{xy}	M _{xy}	M _y	M _{yx}	M _x	4 ³	e	4	4 ²
M_y	M _y	M _{yx}	M _x	M _{xy}	4 ²	4 ³	e	4
M_{yx}	M _{yx}	M _x	M _{xy}	M _y	4	4 ²	4 ³	e

Grupa 6mm

	e	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀
e	e	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀
6	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀
6 ²	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e	6	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀
6 ³	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e	6	6 ²	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀
6 ⁴	6 ⁴	6 ⁵	e	6	6 ²	6 ³	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀
6 ⁵	6 ⁵	e	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀
M ₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	e	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵
M ₃₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	6 ⁵	e	6	6 ²	6 ³	6 ⁴
M ₆₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	6 ⁴	6 ⁵	e	6	6 ²	6 ³
M ₉₀	M ₉₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e	6	6 ²
M ₁₂₀	M ₁₂₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e	6
M ₁₅₀	M ₁₅₀	M ₀	M ₃₀	M ₆₀	M ₉₀	M ₁₂₀	6	6 ²	6 ³	6 ⁴	6 ⁵	e

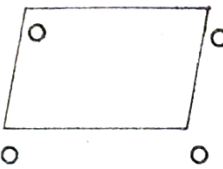
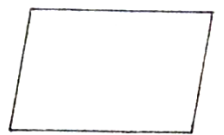
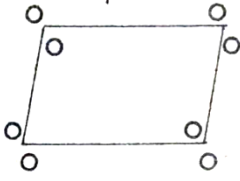
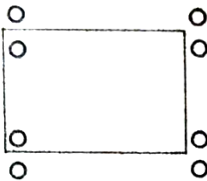
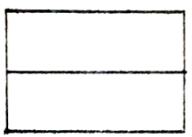
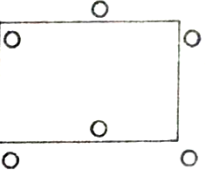
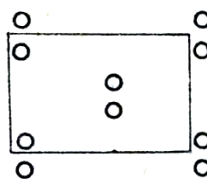
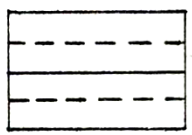
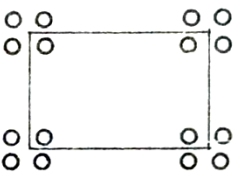
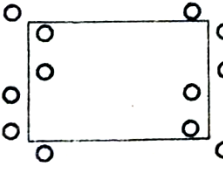
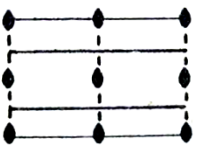
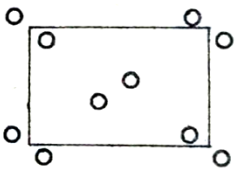
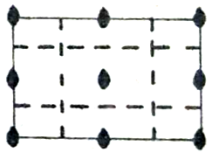
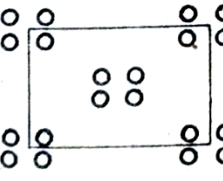
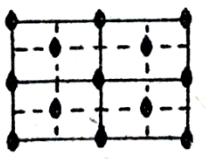
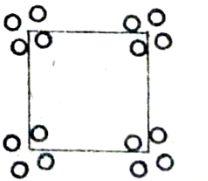
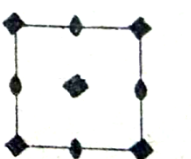
D4 Znázornenie rovinných bodových grup

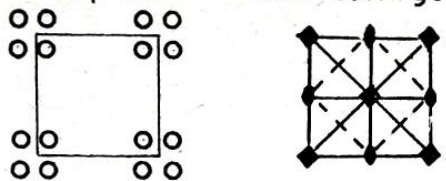
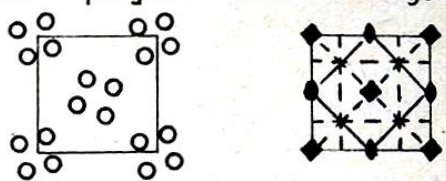
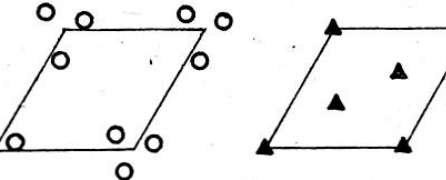
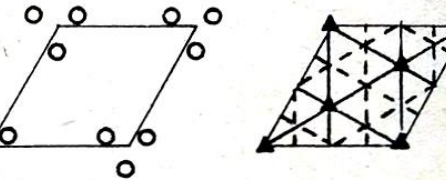
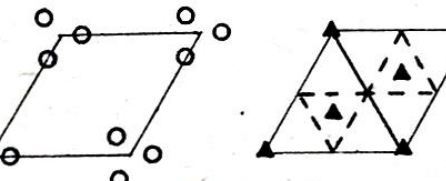
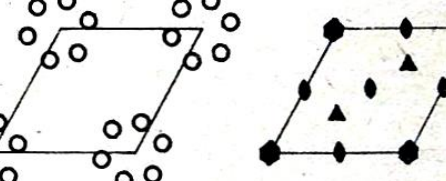
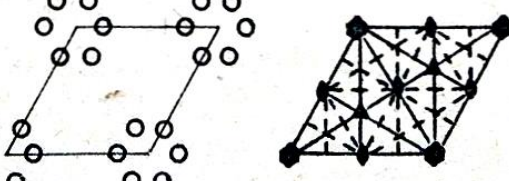
Na obrázkoch sú nakreslené ekvivalentné body a prvky súmernosti. Ekvivalentné body ako malé čierne krúžky, pričom všetky možno získať z jediného postupným uplatnením všetkých operácií súmernosti príslušnej bodovej grupy. Zrkadlové priamky sú nakreslené hrubými čiarami, osi súmernosti trojuholníkom, štvorcom a pod.



D5 Obrázky 17-tich rovinných grúp

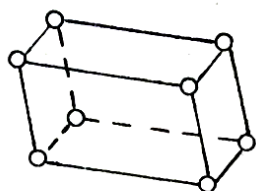
Na obrázkoch sú nakreslené základné bunky, pričom v ľavej časti obrázku je naznačené umiestnenie štruktúrneho motívu v bunke a v pravej rozmiestnenie prvkov súmernosti. Nad obrázkami sú postupne uvedené – poradové číslo rovinnej grupy, jej úplný (neskrátený) symbol, príslušná bodová grupa a kryštalografická sústava.

1. $p1$ 1 klinogonálna  	2. $p211$ 2 klinogonálna  
3. $p1m1$ m ortogonálna  	4. $p1g1$ m ortogonálna  
5. $c1m1$ m ortogonálna  	6. $p2mm$ mm ortogonálna  
7. $p2mg$ mm ortogonálna  	8. $p2gg$ mm ortogonálna  
9. $c2mm$ mm ortogonálna  	10. $p4$ 4 tetragonálna  

11. $p4mm$ 4mm tetragonálna 	12. $p4gm$ 4mm tetragonálna 
13. $p3$ 3 hexagonálna 	14. $p3m1$ 3m hexagonálna 
15. $p31m$ 3m hexagonálna 	16. $p6$ 6 hexagonálna 
17. $p6mm$ 6mm hexagonálna 	

D6 Bravaisove mriežky

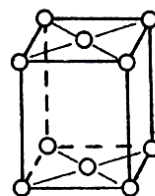
triklinická P



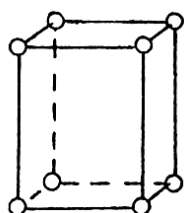
monoklinická P



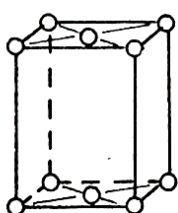
monoklinická C



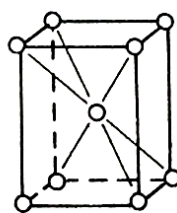
rombická P



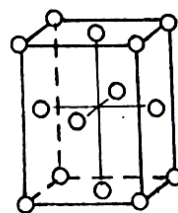
rombická C



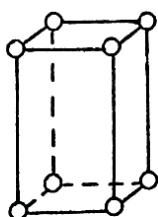
rombická I



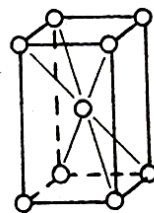
rombická F



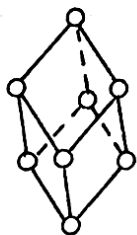
tetragonálna P



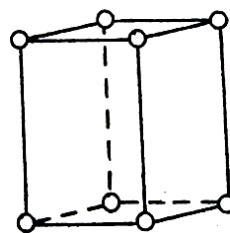
tetragonálna I



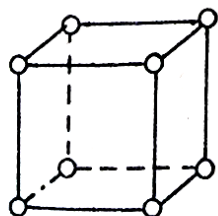
trigonálna R (romboedrická)



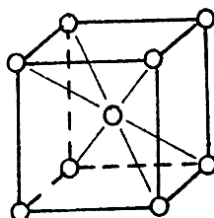
trigonálna a hexagonálna P



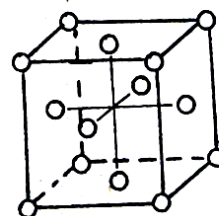
kubická P



kubická I



kubická F



Použitá literatura

[1]	Seitz, F. : Zeitschr. f. Krist. 88 (1934) 413, 90 (1935) 289, 91 (1935) 336, 94 (1936) 190
[2]	Zachariasen W. H.: Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, John Willey, N.York 1945
[3]	International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch, Birmingham 1965
[4]	Ilkovič, D.: Vektorový počet, Přírodovědecké nakladatelství, Praha 1950
[5]	Fingerland A.: Prednáška na kolokviu kryštalografov, Smolenice 1969
[6]	Levič, V.G.: Vvedenie v statističeskuju fiziku, GITTL Moskva 1954
[7]	Ansel'm, A.T.: Vvedenie v teoriiu poluprovodnikov, GIFML, Moskva – Leningrad 1962
[8]	Seitz, F.: The Modern Thaory of Solids, Mc Graw-Hill New York – London 1940
[9]	Ždanov, G.S.: Fizika tvjordogo tela, IMU Moskva 1962
[10]	Novák, J.: Strukturní krystalografie, Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1953
[11]	Đurovič, S.: Mineralogická kryštalografia, SPN Bratislava 1962
[12]	Wyckoff, R.N.G.: Crystal structures, Interscience publ. New York 1948
[13]	Landolt – Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Atom- und Molekular Physik, 4. Teil – Kristalle, Springer Verlag, Berlin 1955
[14]	Bušmanov, B.N. – Chromov, J.A.: Fizika Tvjordogo tela, IVŠ, Moskva 1971
[15]	Nye, J.S.: Physical Properties of Crystals, Oxford Univ. Press 1960
[16]	Kleber, W., Meyer, K., Schönborn, W.: Einfúhrung in die Kristallphysik, Akademie Verlag, Berlin 1968
[17]	Birss, R.R: Symmetry and Magnetism, North Holland Publ. Comp. Amsterdam 1964
[18]	Stratton, J.A: Teorie elektromagntického pole, Praha SNTL 1961
[19]	Brown, P.J., Forsyth, J.B.: The Crystalstructures of Solids, Wiliam Cloves and Sons, London 1973
[20]	Albridge R.G.: Photoelectron Spectroscopy, in Physical Methods in Chemistry Part III D, Willey Interscience 1972
[21]	Ziman, J.M.: Principles of the Theory of Solids, Cambridge Univ. Press 1954
[22]	Horák, M, Papoušek, D.: Infračervená spektra a struktura molekul, Academia, Praha 1976
[23]	Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II., Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, Van Norstand , Princetom 1945
[24]	Turrell, G.: Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academ. Press, London 1972
[25]	Norbert – Muller: Nuclear magnetic resonance , in Physical Methods in Chemistry Vol. I. part III A , Willey Interscience 1972

[26]	Emsley, J.W., Feeney, J., Sutcliffe, L.H.: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 2. Pergamon Press , Oxford 1965
[27]	Ingram, D.J.E.:Electron Spin Resonance, in Handbuch der Physik Bd. XVIII/1, Springer Verlag 1968
[28]	Altschuler, S.A., Kozyrev, B.M.: Elektronnyj paramagnitnyj rezonans, Fyzmatgiz, Moskva 1961
[29]	Born, M., Huang, K.: Dynamical theory of Crystal Lattices, Oxford 1954
[30]	Bell, E.E.: Optical constants and their measurment, in Handbuch der Physik Bd. XXV/2a, Springer Verlag, Berlin 1967
[31]	Bhagavantam, S., Venkatarayudu, T.: Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Andhra University, Waltair 1962
[32]	Wigner, E.P.: Group Theory , Acad. Press, NY 1959
[33]	Streitwolf, H.W.: Gruppentheorie in der Festkörperphysik, Akad. Verlag, Leipzig 1967
[34]	Dlouhá, J.: Mössbauerův jev a jeho využití, SNTL, Praha 1968
[35]	Lösche, A.: Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957
[36]	Andrew, E.R.: Jadernyj magnitnyj rezonans, IIL, Moskva 1957
[37]	Stevels, J.M.: Jour. Noncryst. Solids 6 (1971) 307
[38]	Stephen, M.J., Straley, J.P. Rew. Mod. Phys. 46 (1974) 617

Autor	RNDr. Ivan Červeň
Názov	FYZIKA TUHÝCH LÁTOK I - Štruktúra látok
Vydanie	I. vydanie
Náklad	100 výtlačkov
Rozsah	198 strán, 77 obrázkov, 12,782 AH, 13,041 VH
Edičné číslo	1291
Číslo povolenia	ČÚKK Š – 331/66
Tlač	Edičné stredisko SVŠT v Bratislave
Vytlačené	máj 1977

17 - 54

85 – 269 – 77

Kčs 10, -- -b-