

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Krystalografie – PGS, strukturní typy, materiály

Jan Kotek

Úvod do symetrie, struktury a vlastností pevných látek

Skupenství:

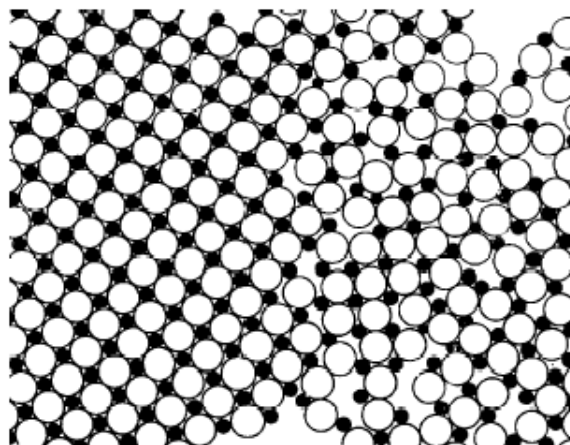
plynné }
kapalné } tekutiny

pevné – vysoká viskozita

krystalické
= pravidelné
uspořádání
na dlouhou
vzdálenost

kristallos (řeč.) = kus led,
přeneseně křemen (křišťál)

vs.



amorfní
= neuspořádané
(sklo)

Krystalografie – nauka o morfologických, fyzikálních, chemických a
strukturních vlastnostech krystalů

Vývoj krystalografie

Krystalů si lidé všímali od pradávna – drahokamy a rudy důležitých kovů 3000 př.n.l – doly na tyrkys (Sinaj, v mladší době Persie). Btw., název tyrkys (turquoise) má původ v názvu „Turecko“, odkud se perský tyrkys vyvážel do Evropy).

Je dobré si uvědomit souvislosti s vývojem lidstva – doba bronzová (začátek cca 3300 př.n.l. na Předním východě, 2300 př.n.l. v Evropě, 2000 př.n.l. v Číně) a doba železná (1200 př.n.l. Řecko, 1100 př.n.l. Indie, 800 př.n.l. střední Evropa) znamenaly rozvoj hutnictví a hornictví.



Tutanchamonův náhrdelník a posmrtná maska vykládané mj. tyrkysem (14. stol. př.n.l.)

Encyklopedie zahrnovaly technologie zpracování podstatných minerálů:
23–79 n.l. Gaius Plinius Secundus – Naturalis Historia
1559 Georgius Agricola – Dvanáct knih o hornictví a hutnictví, soupis dobývacích technik a metalurgických metod, položeny základy mineralogie

Vývoj krystalografie

Pohled na vnitřní uspořádání krystalů

1611 Johannes Kepler – De nive sextangula (O šestiboké sněhové vločce): šesterečný tvar sněhových vloček je důsledkem pravidelné těsného uspořádání kulovitých částic vody

1665 Robert Hooke – krystal je tvořen opakujícími se pravidelnými bloky

1669 Niels Stensen – úhly mezi krystalovými plochami daného minerálu se zachovávají (pozorování křišťálu)

1782 Tornbern Bergmann, René Just Haüy – krystal je výsledkem těsné skladby rovnoběžnostěnných bloků (pozorování štěpnosti minerálů, mj. kalcitu) – definice 3 druhů bloků – krychle, tetraedr, klenec

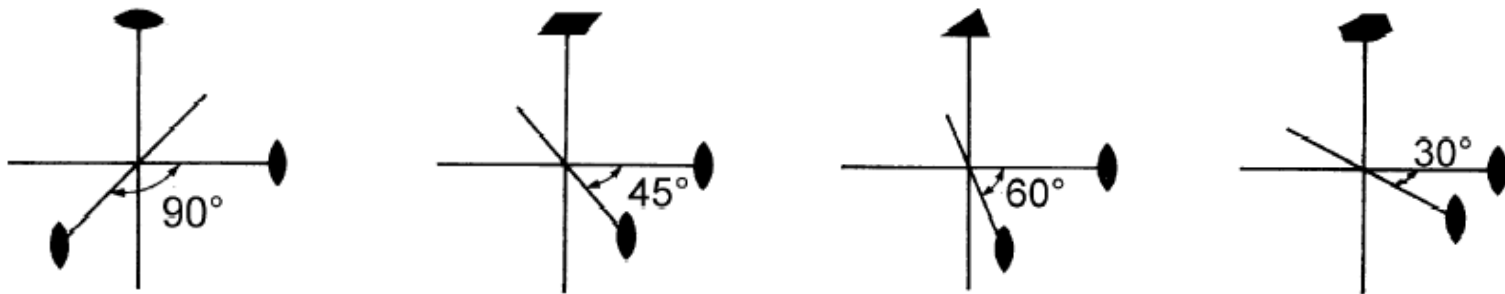
1830 Johann F. C. Hessel – symetrie tvaru krystalu musí odpovídat jednomu z 32 oddělení symetrie (tzv. krystalografická omezení)



Krystalografické operace symetrie

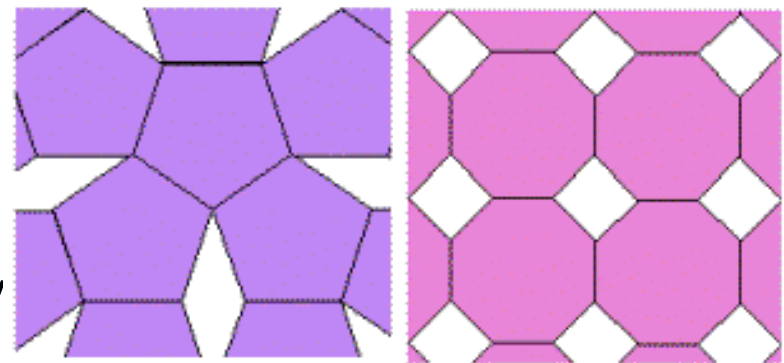
Pro operací souměrnosti a jejich kombinace platí krystalografická omezení.

Povolené kombinace rotačních os:



Proč v krystalech chybí pětičetná, sedmičetná, osmičetná... rotační osa?

R. J. Haüy – krystaly jsou složeny malých identických pravidelně těsně skládaných mnohostěnů. Pěti-, sedmi-, osmi-... úhelníky nevyplňují plochu periodicky bez mezer.



Krystalografické operace symetrie

Pro operací souměrnosti a jejich kombinace platí krystalografická omezení.

Roviny zrcadlení buď paralelní nebo kolmé na uvedené rotační osy.

Povolené operace jsou tedy:

- Rotace (otočení) o 180° , 120° , 90° , 60°
- Zrcadlení (přes rovinu symetrie)
- Inverze (zrcadlení přes střed symetrie)
- Rotace + inverze/zrcadlení



Krystalografické operace symetrie

Při popisu molekulové symetrie se používají Schönfliesovy symboly prvků a operací symetrie.

V krystalografii se používají Hermannovy-Mauguinovy symboly.

Prvek symetrie	Operace symetrie	Hermannovy-Mauguinovy symboly	Schönfliesovy symboly
identita	rotace o 360° (2π)	1	E, I
rotační osa	rotace o $2\pi/n$	n	C_n
dvojčetná	180°	2	C_2
trojčetná	120°	3	C_3
čtyřčetná	90°	4	C_4
šestičetná	60°	6	C_6
rovina	zrcadlení	m	σ
střed	inverze	$\bar{1}, -1$	i



Krystalografické operace symetrie

Složené operace souměrnosti

Prvek symetrie	Operace symetrie	Hermannovy-Mauguinovy symboly	Schönfliesovy symboly
n -četná rotačně-reflexní osa	rotace o $2\pi/n$ s zrcadlením v rovině kolmé na rotační osu	$\tilde{n}$	S_n $S_1 = \sigma$ $S_2 = i$
trojčetná	$120^\circ + m$	$\tilde{3}$	S_3
čtyřčetná	$90^\circ + m$	$\tilde{4}$	S_4
šestičetná	$60^\circ + m$	$\tilde{6}$	S_6
n -četná rotačně-inverzní osa	rotace o $2\pi/n$ následovaná inverzí	$\bar{n}$	C_{ni} $C_{1i} = i, C_{2i} = \sigma$
trojčetná	$120^\circ + (-1)$	$\bar{3}$	C_3
čtyřčetná	$90^\circ + (-1)$	$\bar{4}$	C_4
šestičetná	$60^\circ + (-1)$	$\bar{6}$	C_6

Ekvivalence $\bar{4} = \tilde{4}$, $\bar{6} = \tilde{3}$, $\bar{3} = \tilde{6}$



Krystalografické soustavy

Existuje pouze 32 možných kombinací – 32 bodových krystalografických grup (Hesselova oddělení symetrie).

Krystal je tvořen těsně naskládanými mnohostěny („cihličkami“, tzv. elementárními buňkami, viz krabice kostkového cukru). Podle symetrie se bodové grupy dělí do 7 krystalografických soustav s příslušnými parametry elementárních buněk.

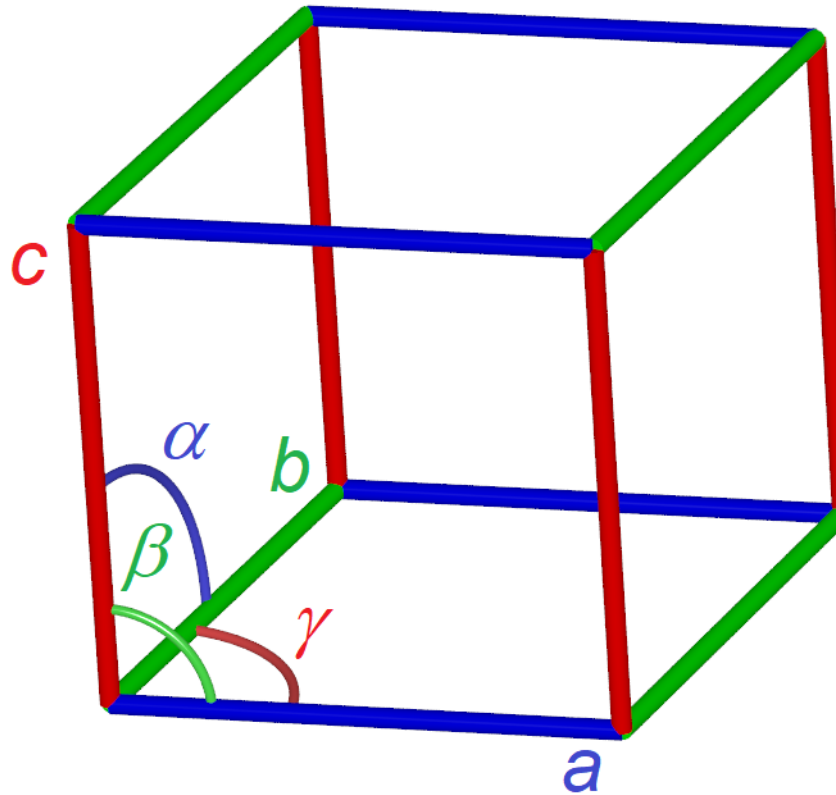
- Trojklonná (triklinická)
- Jednoklonná (monoklinická)
- Kosočtverečná (ortorombická, rombická)
- Čtverečná (tetragonální)
- Klencová (romboedrická, trigonální)
- Šesterečná (hexagonální)
- Krychlová (kubická)



Krystalografické soustavy

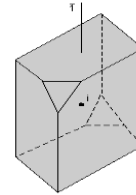
Parametry elementární buňky

- délky hran a , b , c
- úhly mezi hranami α , β , γ

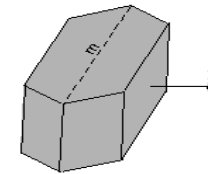


Krystalografické soustavy

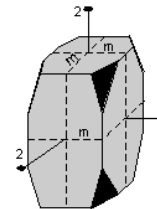
- Trojklonná (triklinická) – maximálně –1
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



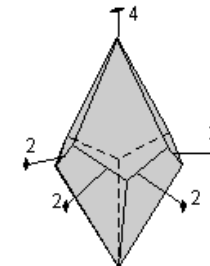
- Jednoklonná (monoklinická) – jedna 2 nebo jedna m
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



- Kosočtverečná (ortorombická, rombická)
 – tři na sebe kolmé 2 (222) nebo mm2
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



- Čtverečná (tetragonální) – jedna 4 nebo –4,
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Krystalografické soustavy

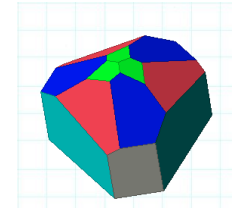
- Klencová (romboedrická, trigonální) – jedna 3 nebo -3

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

nebo

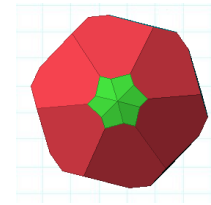
$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

(tato tzv. hexagonální volba os je možná i pro první skupinu)



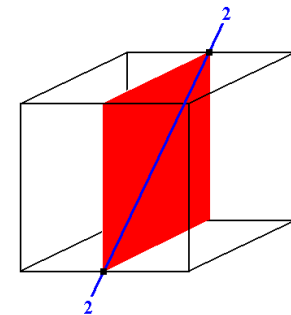
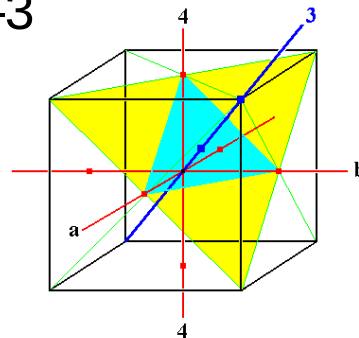
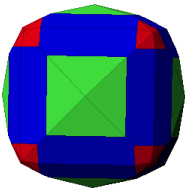
- Šesterečná (hexagonální) – jedna 6 nebo -6

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



- Krychlová (kubická) – čtyři 3 nebo -3

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Krystalografické bodové grupy symetrie

Krystalografická soustava	Hermannovy-Mauguinovy symboly	Schönfliesovy symboly	Počet operací symetrie
trojklonná	1	C_1	1
	$\bar{1}$	C_i	2
jednoklonná	2	C_2	2
	m	C_s	2
	$2/m$	C_{2h}	4
kosočtverečná	222	D_2	4
	$mm2$	C_{2v}	4
	$2/m \ 2/m \ 2/m \ (mmm)$	D_{2h}	8



Krystalografické bodové grupy symetrie

Krystalografická soustava	Hermannovy-Mauguinovy symboly	Schönfliesovy symboly	Počet operací symetrie
čtverečná	4	C_4	4
	$\bar{4}$	S_4	4
	4/m	C_{4h}	8
	422	D_4	8
	4mm	C_{4v}	8
	$\bar{4}2m$	D_{2d}	8
	4/m 2/m 2/m (4/mmm)	D_{4h}	16
klencová	3	C_3	3
	$\bar{3}$	C_{3i}	6
	32	D_3	6
	3m	C_{3v}	6
	$\bar{3}m$	D_{3d}	12



Krystalografické bodové grupy symetrie

Krystalografická soustava	Hermannovy-Mauguinovy symboly	Schönfliesovy symboly	Počet operací symetrie
šesterečná	6	C_6	6
	$\bar{6}$	C_{3h}	6
	6/m	C_{6h}	12
	622	D_6	12
	6mm	C_{6v}	12
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	12
	6/m 2/m 2/m (6/mmm)	D_{6h}	24
krychlová	23	T	12
	2/m $\bar{3}$ (m $\bar{3}$)	T_h	24
	432	O	24
	$\bar{4}3m$	T_d	24
	4/m $\bar{3}$ 2/m (m $\bar{3}$ m)	O_h	48



Krystalografické bodové grupy symetrie

Centrické grupy (mají střed symetrie, což většinou vylučuje zajímavé vlastnosti materiálu; obvykle je tedy materiálový chemik smutný):

-1 , $2/m$, mmm , $4/m$, $4/mmm$, -3 , $-3m$, $6/m$, $6/mmm$, $m-3m$

Enantiomorfní (mohou v nich krystalovat čisté opticky aktivní látky, tj. nikoliv racemáty; podstatné pro enantioselektivní syntézu a pro některé zajímavé materiály; syntetik nových léčiv mívá radost):

1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 222 , 32 , 422 , 622 , 23 , 432

Holoedrické (tzv. plnoploché, tj. s maximální symetrií v dané krystalografické soustavě):

-1 , $2/m$, mmm , $4/mmm$, $-3m$, $6/mmm$, $m-3m$



Krystalová mřížka

Krystal je tvořen natěsno naskládanými základními stavebními bloky (elementárními buňkami).

Hranice mezi těmito stavebními „cihličkami“ vyplňujícími prostor tvoří hrany elementárních buněk – krystalová mřížka (mříž).

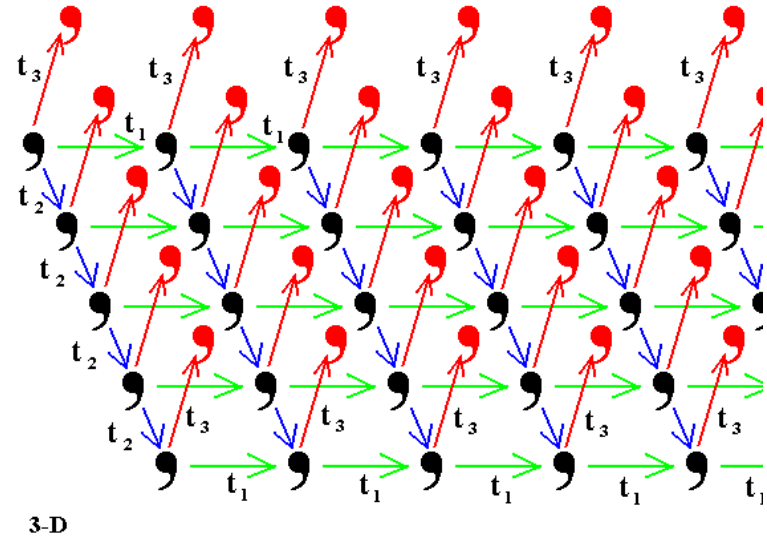
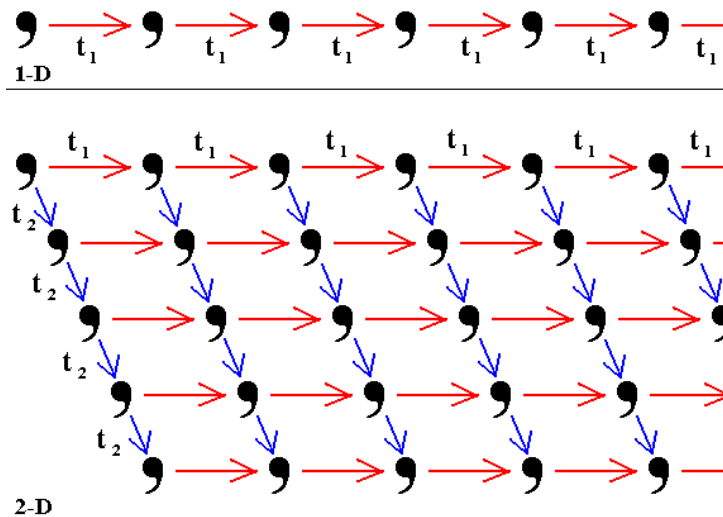
1850 Auguste Bravais

- Krystaly jsou složeny z periodicky uspořádaných částí. Lze definovat translační symetrii.
- Existuje pouze 14 různých způsobů jak periodicky uspořádat body (těžiště stavebních částí) v prostoru – 14 Bravaisových mříží.
- Základní cihličkou je tzv. Bravaisova buňka.

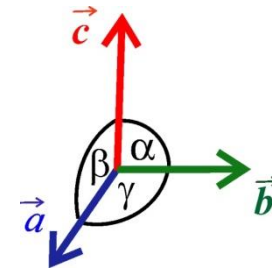


Krystalová mřížka

Translační symetrie – replikace a posun základního motivu (elementární buňky) o celistvý násobek délky hrany v patřičném směru



Translační vektor – vektor mříže: a , b , c



Ideální krystal

Krystal je tedy objekt, jehož každá pozorovatelná fyzikální vlastnost Ω (např. poloha atomových jader, elektronová hustota, dipólový moment) má translační symetrii:

$$\Omega(r+t) = \Omega(r),$$

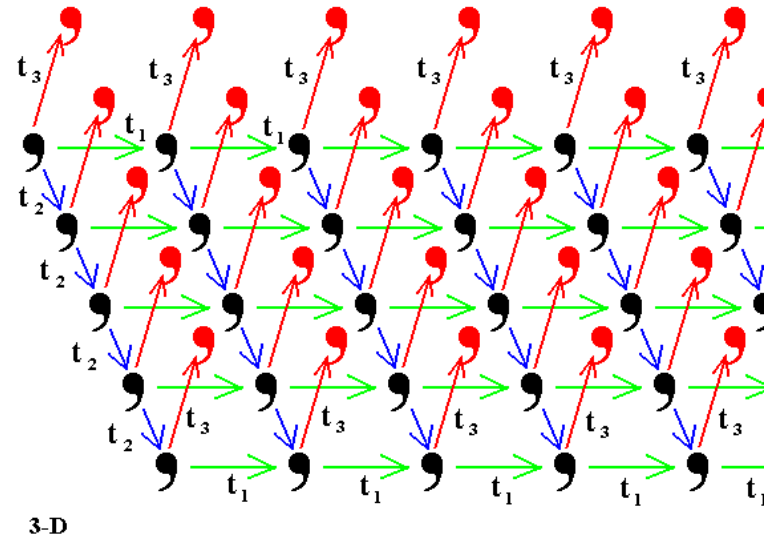
r – polohový vektor (poloha v rámci elementární buňky, daná např. frakčními souřadnicemi x, y, z)

t – vektor translace, kombinace celočíselných násobků vektorů mříž a, b, c

Mříž – geometrické vyjádření translační symetrie – síť bodů uspořádaných s periodou translačních vektorů,

nebo-li

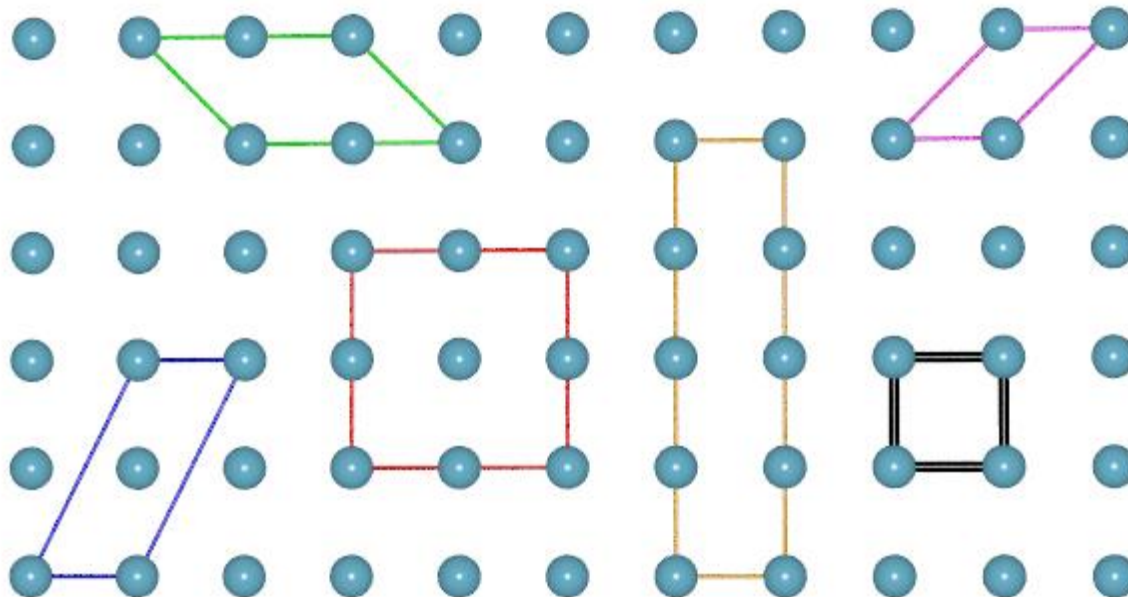
množina bodů v krystalu, které mají stejné a stejně orientované okolí.



Bravaisovy mříže (složené z Bravaisových buněk)

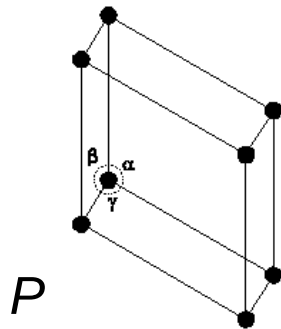
Bravaisova buňka je zvolena tak, aby:

- měla co nejmenší možný objem,
 - měla co největší počet pravých úhlů,
 - měla co největší počet stejně dlouhých hran
- (tj. co nejmenší a nejpravidelnější elementární cihlička).

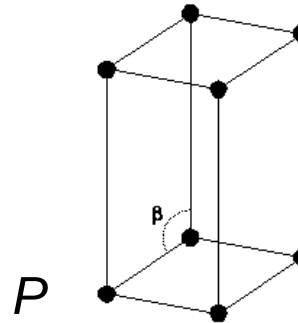


Bravaisovy mříže (složené z Bravaisových buněk)

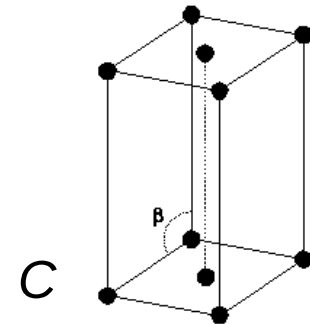
Skládáním buněk se vytvoří celá mříž. Kromě parametrů elementární buňky (definujících, do které krystalové soustavy daná buňka/mříž patří) je možná ještě tzv. centrace – strukturní motiv může být umístěn nejen v rozích elementární buňky (primitivní buňka, P), ale též ve středech stěn, a to buď dvou protilehlých – bočně centrovaná buňka, A , B , C , nebo ve všech – plošně (faciálně) centrovaná buňka, F , případně ve středu buňky – tělesově (interně) centrovaná buňka, I . Celkem existuje 14 možností.



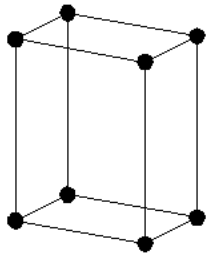
Trojklonná
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



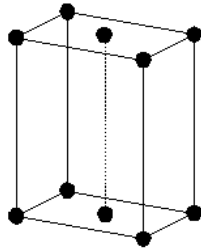
Jednoklonná
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



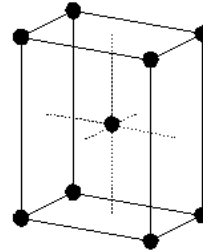
Bravaisovy mříže (složené z Bravaisových buněk)



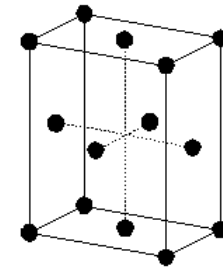
P



C(A,B)

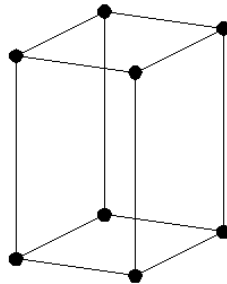


I

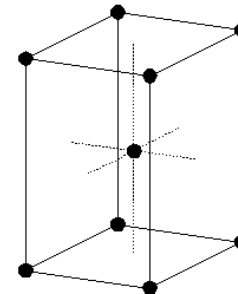


F

Kosočtverečná, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



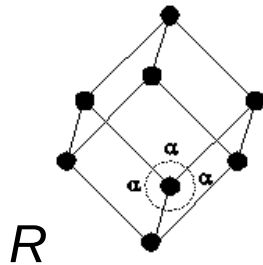
P



I

Čtverečná, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

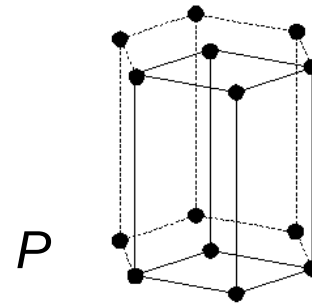
Bravaisovy mříže (složené z Bravaisových buněk)



R

Klencová

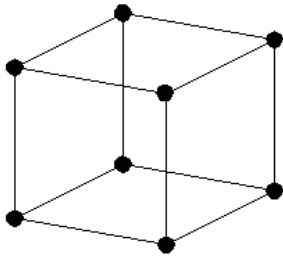
$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



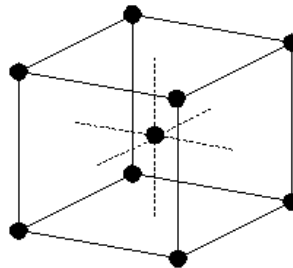
P

Šesterečná

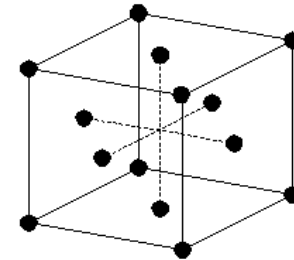
$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



P



I



F

Krychlová, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Krystalografické prostorové grupy symetrie

Bodové grupy jsou bodové, protože při operacích symetrie je alespoň 1 bod invariantní (nemění pozici v prostoru).

V krystalu jsou možné kromě dříve uvedených standardních operací symetrie i operace symetrie sdružené s translací. Vůči těmto operacím nezůstávají zachovány souřadnice žádného bodu, proto vnitřní strukturu krystalu nepopisují bodové grupy symetrie, ale tzv. prostorové grupy symetrie.

Odpovídající nové prvky symetrie jsou:

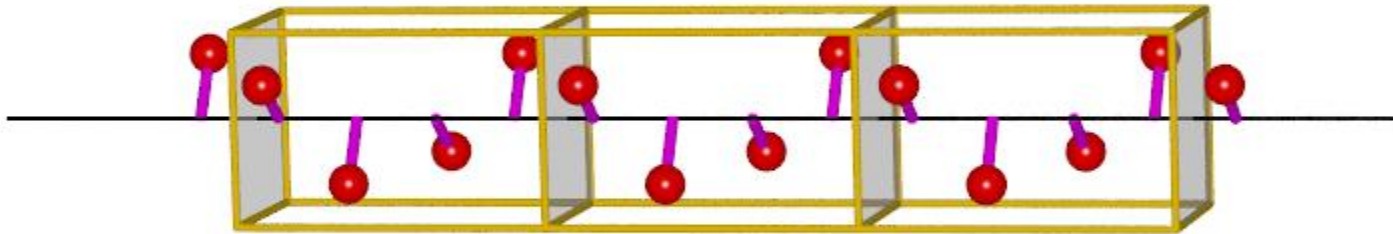
- Šroubové osy
- Skluzné roviny



Krystalografické prostorové grupy symetrie

■ Šroubové osy

Spojení rotace o $360^\circ/n$ a translace o $m(1/n)$ mřížového parametru paralelního s osou (n četnost osy, m celé číslo menší než n).



Podmínka $m =$ celé číslo menší než n vyplývá z translační symetrie (obsah elementární buňky musí být shodný s obsahem sousední elementární buňky, šroubový pohyb se v sousední buňce musí dostat do stejné fáze), jak je ukázáno na obrázku výše – rotace o 90° , posun o $1/4$ délky hrany.

Krystalografické prostorové grupy symetrie

■ Šroubové osy

Šroubové osy značíme symbolem n_m .

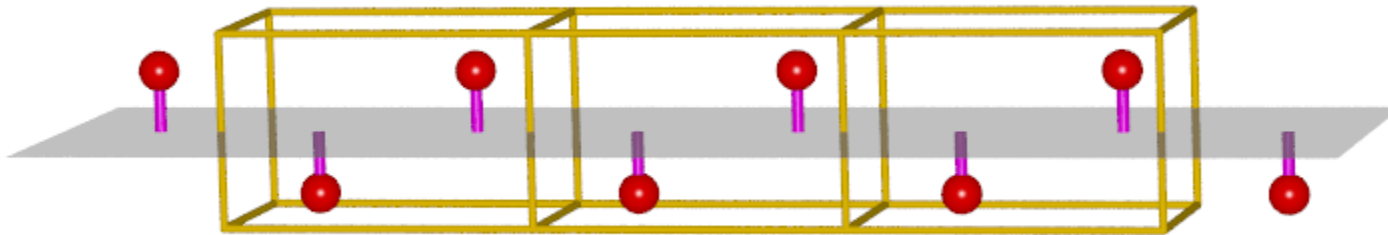
Rotace	Translace o	Symbol	Rotace	Translace o	Symbol
2	1/2	2_1	6	1/6	6_1
3	1/3	3_1		2/6	6_2
	2/3	3_2		3/6	6_3
4	1/4	4_1		4/6	6_4
	2/4	4_2		5/6	6_5
	3/4	4_3			



Krystalografické prostorové grupy symetrie

- Skluzné roviny

Spojení zrcadlení a translace o $\frac{1}{2}$ nebo $\frac{1}{4}$ mřížového parametru.



Podmínka posunu o $\frac{1}{2}$ nebo $\frac{1}{4}$ vyplývá z translační symetrie (obsah elementární buňky musí být shodný s obsahem sousední elementární buňky, skluz se v sousední buňce musí dostat do stejné fáze).

Krystalografické prostorové grupy symetrie

■ Skluzné roviny

Skluzné roviny značíme a , b , c , d , n .

Zrcadlení	Translace o	Symbol
rovina kolmá na b nebo c	$\frac{1}{2}a$	a
rovina kolmá na a nebo c	$\frac{1}{2}b$	b
rovina kolmá na a nebo b	$\frac{1}{2}c$	c
rovina kolmá na c rovina kolmá na a rovina kolmá na b	$\frac{1}{2}a$ a $\frac{1}{2}b$ $\frac{1}{2}b$ a $\frac{1}{2}c$ $\frac{1}{2}a$ a $\frac{1}{2}c$	n
rovina kolmá na c rovina kolmá na a rovina kolmá na b	$\frac{1}{4}a$ a $\frac{1}{4}b$ $\frac{1}{4}b$ a $\frac{1}{4}c$ $\frac{1}{4}a$ a $\frac{1}{4}c$	d



Krystalografické prostorové grupy symetrie

V krystalu mohou existovat jen operace převádějící mříž samu na sebe.

Díky krystalografickým omezením tedy přichází v úvahu:

- Translace
- Rotace o 180° , 120° , 90° , 60°
- Zrcadlení
- Inverze
- Rotace + inverse
- Rotace + translace (šroubové osy)
- Zrcadlení + translace (skluzné roviny)

1880–1890 Evgraf Fedorov, Arthur Schönflies a William Barlow odvodili všechny kombinace operací symetrie, které mohou vykazovat periodicky uspořádané body v prostoru – existuje 230 možných prostorových grup.

Každý krystal má symetrii jedné z 230 prostorových grup.

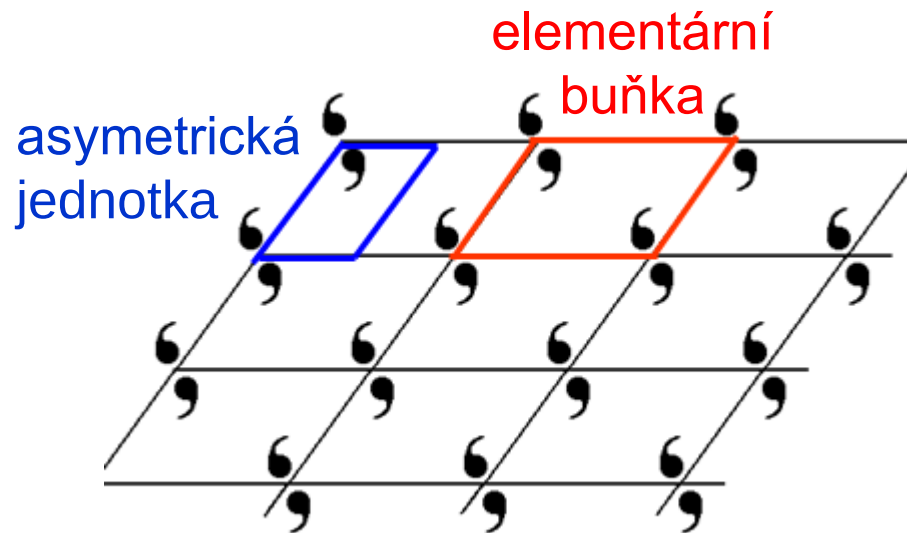


Krystalografické prostorové grupy symetrie

Základní stavební jednotka krystalu – buňka.

Asymetrická jednotka – část buňky, která stačí ke zbudování celého krystalu pomocí operací symetrie.

Díky operacím symetrie se z asymetrické jednotky vybuduje obsah celé buňky, díky translační symetrii se vybuduje celý krystal.



Krystalografické prostorové grupy symetrie

Každá grupa je popsána symbolem sestávajícím z:

- Typu Bravaisovy buňky/mříže (P, A, B, C, I, F, R)
- Symbolů maximální symetrie v krystalograficky význačných směrech

$$X_{xxx}$$

Krystalograficky význačné směry:

- Trojklonná – žádný; buď 1, nebo -1
- Jednoklonná – směr osy kolmé k oběma zbylým; 2 a/nebo kolmá m
- Kosočtverečná – směry všech tří os a, b a c ; 2 a/nebo kolmá m
- Čtverečná – vertikální směr c (musí být 4), směr horizontálních os $a = b$ (2 a/nebo kolmá m), meziosní horizontální směr (2 a/nebo kolmá m)
- Klencová – vertikální směr tělesové úhlopříčky (musí být 3)
- Šesterečná – vertikální směr c (musí být 6), směr horizontálních os $a = b$ (2 a/nebo kolmá m), meziosní horizontální směr (2 a/nebo kolmá m)
- Krychlová – směr $a = b = c$ (nemusí být 4, může být $m, 2$ nebo 4), tělesová úhlopříčka (musí být 3 nebo -3), stěnová úhlopříčka (2 a/nebo kolmá m)



Krystalografické prostorové grupy symetrie

Příklady prostorových grup

Trojklonná soustava

- $P1$ P (primitivní) buňka, žádná symetrie, jen identita
 $P-1$ P -buňka, pouze střed symetrie

Jednoklonná soustava

- $P2_1$ P -buňka, ve směru monoklinické osy je dvojčetná šroubová osa
 $C2/c$ C -centrovaná buňka, ve směru monoklinická osy je dvojčetná osa, na ni je kolmá skluzná rovina c
 Cm C -centrovaná buňka, c kolmá na monoklinickou osu

Kosočtverečná soustava

- $P2_12_12_1$ P -buňka, $2_1 \parallel a$, $2_1 \parallel b$, $2_1 \parallel c$
 $Cccm$ C -centrovaná buňka, $c \perp a$, $c \perp b$, $m \perp c$
 $Ima2$ I -centrovaná buňka, $m \perp a$, $a \perp b$, $2 \perp c$



Krystalografické prostorové grupy symetrie

Příklady prostorových grup

Čtverečná soustava

$I4_1/amd$ I -centrovaná buňka, $4_1 \parallel c$, $a \perp c$, $m \perp a$, $m \perp b$, $d \perp$ na diagonálu podstavy (třetí význačný směr)

$P42_12$ P -buňka, $4 \parallel c$, $2_1 \parallel a$, $2_1 \parallel b$, $2 \parallel$ s diagonálou podstavy

Klencová soustava

$P3m1$ P -buňka, $3 \parallel c$, $m \perp a$, $m \perp b$

$R32$ P -buňka, $3 \parallel c$, $2 \parallel a$, $2 \parallel b$

Šesterečná soustava

$P6_3/m$ P -buňka, šestičetná šroubová osa $\parallel$ s c s translací o $3/6c$, $m \perp c$

$P-6m2$ P -buňka, šestičetná inverzní osa $\parallel$ s c , $m \perp a$, $m \perp b$, dvojčetná osa $\parallel$ s diagonálu podstavy (třetím význačným směrem)

$P6mm$ P -buňka, $6 \parallel c$, $m \perp a$, $m \perp b$, $m \perp$ diagonálu podstavy



Krystalografické prostorové grupy symetrie

Příklady prostorových grup

Krychlová soustava

- P_{23} P -buňka, $2 \parallel a$, $2 \parallel b$, $2 \parallel c$, trojčetná osa ve směru tělesových úhlopříček
- $Ia-3d$ I -centrovaná buňka, $a \perp a$, $a \perp b$, $a \perp c$, trojčetná inverzní osa ve směrech tělesových úhlopříček, $d \perp$ na stěnové úhlopříčky (úhlopříčky podstav)
- $F_{4_1}32$ F -centrovaná buňka, čtyřčetná šroubová osa s posunem o $1/4a$ ve směrech mřížkových parametrů a , b a c , 3 ve směru tělesových úhlopříček, 2 ve směrech stěnových úhlopříček



Krystalografické prostorové grupy symetrie

Zastoupení prostorových grup

Soustava	Počet prostorových grup	Zastoupení	
		organika*	anorganika
Trojklonná	2	22,3 %	4,8 %
Jednoklonná	13	53,3 %	20,3 %
Kosočtverečná	59	20,4 %	23,7 %
Čtverečná	68	2,4 %	15,5 %
Klencová + šesterečná	52	2,3 %	18,5 %
Krychlová	36	0,5 %	17,2 %

* látky s alespoň jednou vazbou C–H



Určení krystalových struktur

Zpět do historie

1895 Wilhelm Conrad Roentgen – objev paprsků X (NC 1901)

1912 Max Theodor Felix von Laue – první experiment, potvrzující periodické uspořádání atomů v krystalu (NC 1914)

1913 – William Henry Bragg a Lawrence Bragg (otec a syn) stanovili pomocí rtg. záření strukturu NaCl, diamantu a dalších jednoduchých látek (NC 1915)

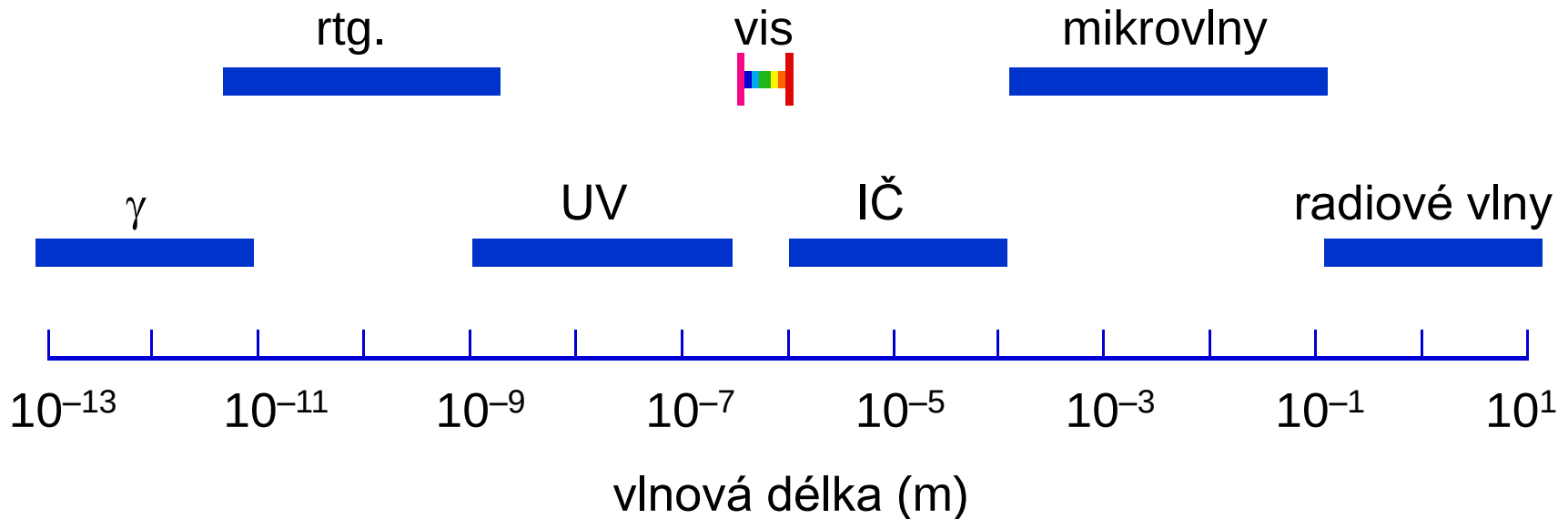
Analýza obrazu rtg. záření difraktovaného na krystalu.



Určení krystalových struktur

Proč je důležité rtg. záření?

Pomocí vlnění (světla) je možné vidět věci, které jsou srovnatelně velké s vlnovou délkou záření. Cílem určení struktury krystalu je „vidět“ jednotlivé atomy – je potřeba záření s vlnovou délkou $\sim \text{\AA}$.



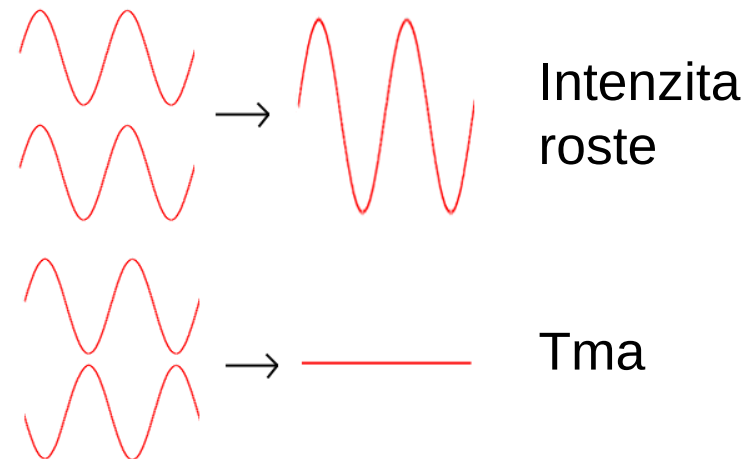
Určení krystalových struktur

Dobrá tedy, máme záření, které se rozptyluje na objektech velikosti atomů, ale co s tím?

Mikroskop bohužel sestavit nemůžeme – rozptyl rtg. záření je velmi slabý, a navíc nejde udělat funkční čočku, rtg. záření má totiž index lomu cca 1,00, takže jej nelze čočkou z žádného materiálu ohnout.

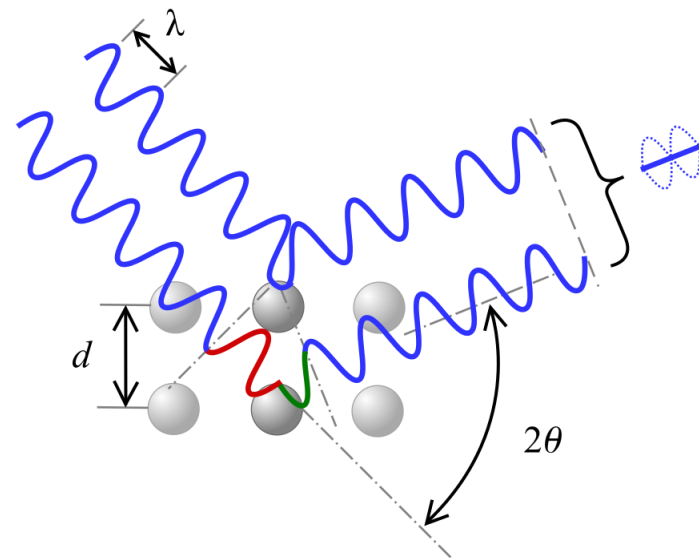
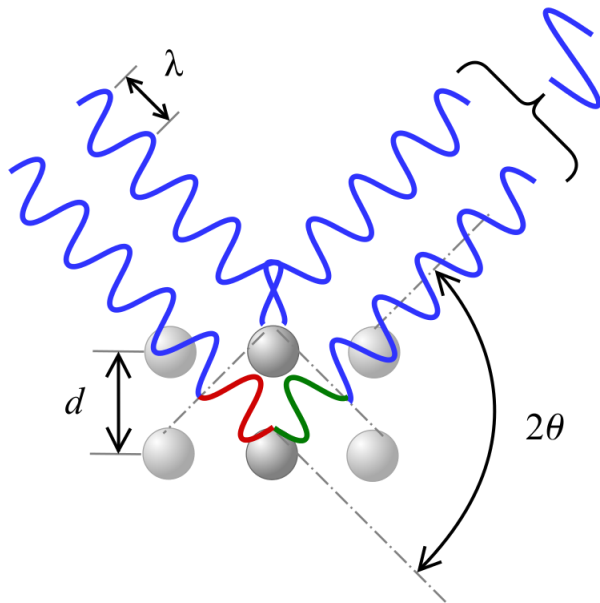
Naštěstí lze využít interferenci záření na periodickém prostředí – krystal je pro rtg. záření něco jako optická mřížka (monochromátor) pro viditelné světlo.

K rozptylu záření dochází všesměrně; na periodickém prostředí se ale záření rozptylované v různých částech mřížky skládá pozitivní interferencí pouze ve vybraných směrech.



Určení krystalových struktur

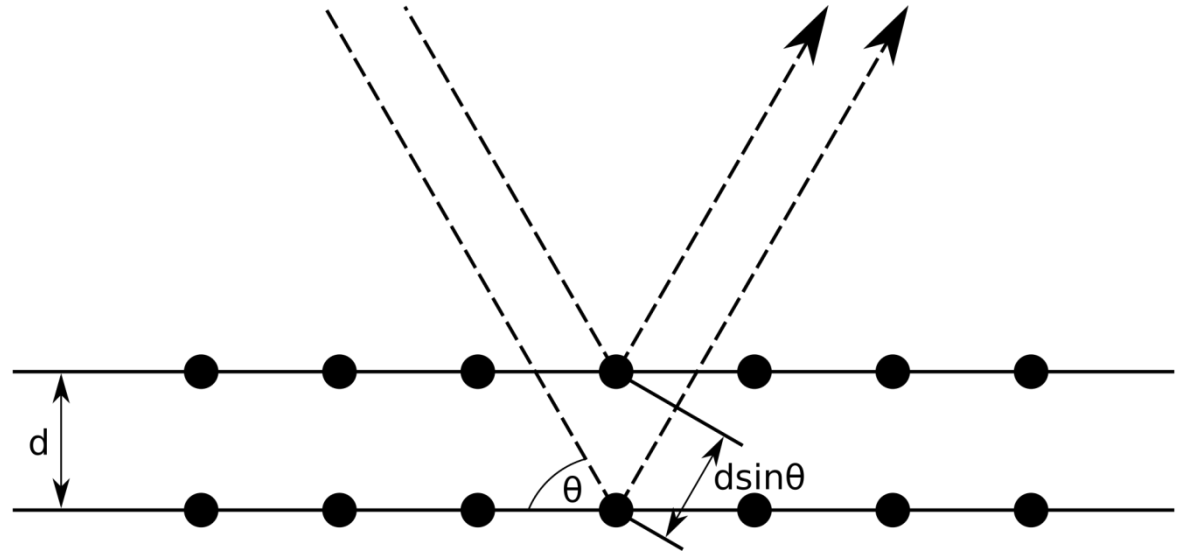
K pozitivní interferenci dochází jen ve vybraných směrech,



a to tam, kde je dráhový rozdíl mezi paprsky difraktovanými z různých vrstev roven celočíselnému násobku vlnové délky (tj. fázový rozdíl mezi vlnami je roven celočíselnému násobku 2π , $\Delta\Phi = k \cdot 2\pi$).

Určení krystalových struktur

Braggův zákon



$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = k \cdot \lambda$$

- d mezirovinová vzdálenost (vzdálenost mezi mřížovými rovinami)
- Θ úhel „dopadu“
- k přirozené číslo
- λ vlnová délka použitého záření

Určení krystalových struktur

K rozptylu rtg. záření dochází na elektronech, tj. atomy s více elektrony (těžší atomy) rozptylují intenzivněji než atomy s menším počtem elektronů (lehké atomy).

Podle intenzity difrakce lze určit kvalitu atomu.

Podle roviny, ve které difrakce nastává, lze určit pozici atomu.

Setů rovin, kterými lze krystal pravidelně periodicky „rozřezat“, je velmi mnoho – teoreticky nekonečně. Podmínkou je, že roviny prostupují celou mříží v pravidelných rozestupech, tj. musí protínat hrany elementární buňky v celočíselných zlomcích (polovině, třetině, čtvrtině, pětině...) nebo být s některými z hran paralelní. Difrakci poskytují roviny s rozumnou mezirovinovou vzdáleností.

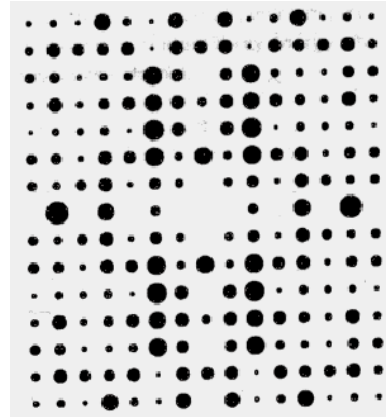
V praxi se změří difrakce od několika tisíc rovin.



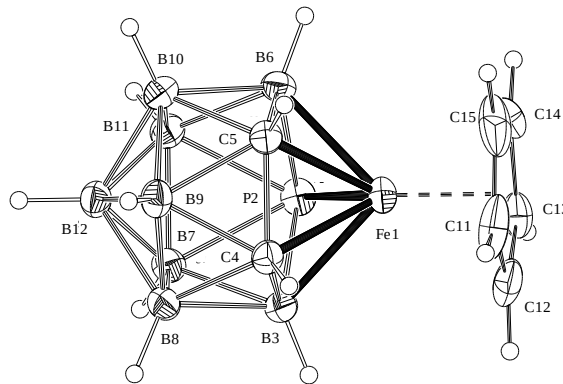
Určení krystalových struktur

Difrakce na mnoha rovinách poskytne difrakční obraz.

rtg. záření → krystal →



matematické dekódování
difrakčního obrazu



3D struktura

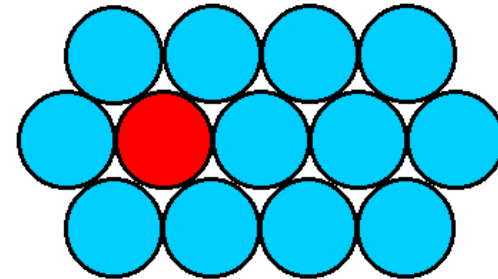
informace o
prostorovém
uspořádání atomů

přesnost – 10^{-13} m
(C–C 1,554(1) Å)

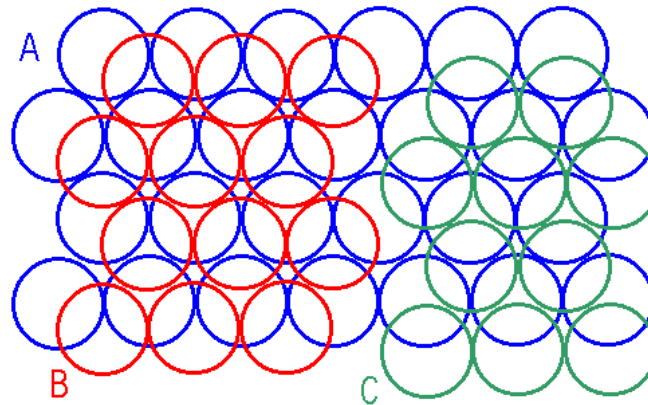
Struktury kovů

Kovová vazba nemá směrový charakter – atomy jsou uspořádány natěsno, a mezi nimi protéká elektronový plyn.

Atomy tvoří nejtěsnější uspořádání.
V jedné vrstvě se jedná o hexagonální síť.
Počet nejbližších sousedů =
koordinační číslo (v rovině = 6)



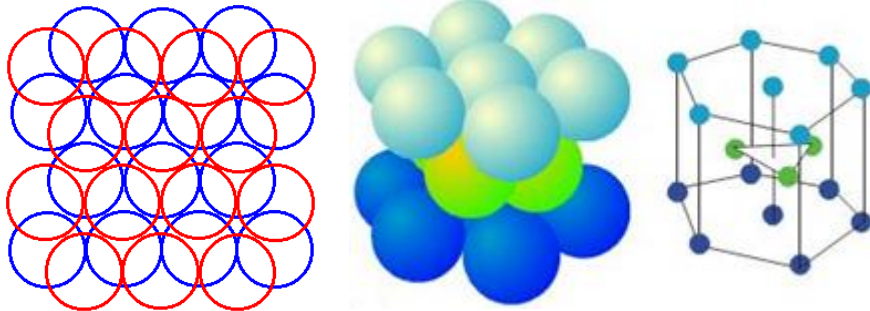
Jsou dvě možnosti, jak nejtěsněji uspořádat druhou vrstvu (**B** nebo **C**).



Struktury kovů

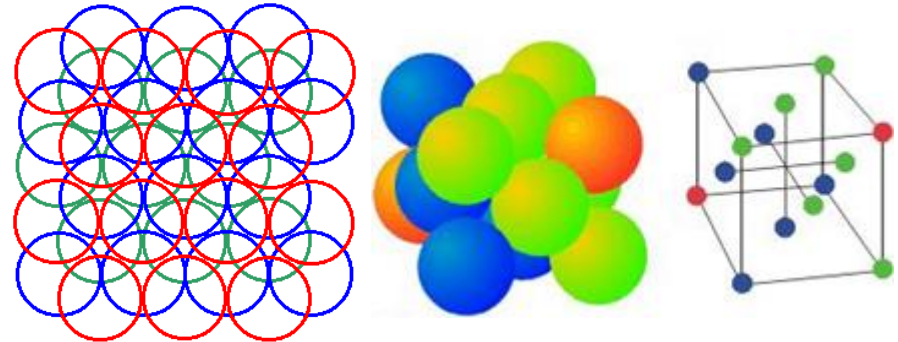
Existují tři možnosti, jak ve vrstvení pravidelně pokračovat:

A B A B A B

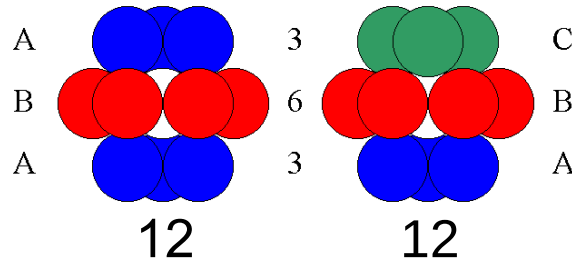


Nejtěsnější šesterečné uspořádání

A B C A B C



Nejtěsnější krychlové uspořádání
(Krychlová plošně centrovaná buňka)



Koordinační číslo

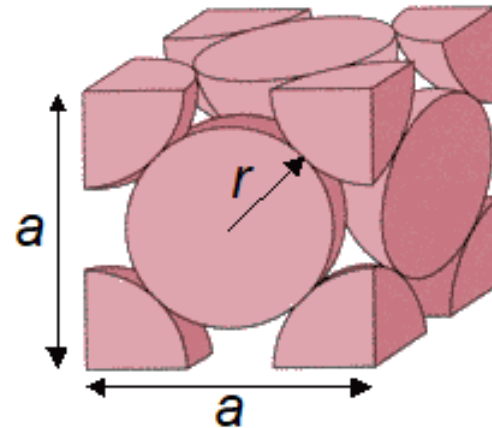
Struktury kovů

Jak těsné je nejtěsnější uspořádání?

1611 – Keplerův odhad – neexistuje těsnější uspořádání koulí než plošně centrované kubické. Matematický důkaz podán až v roce 1998 (280 stran).

Vyplnění prostoru:

Poměr objemu koulí a objemu buňky (krychle)



Kolik koulí tam vlastně je?

V osmi vrcholech je osm koulí, ale každá z nich přísluší do dané buňky pouze z jedné osminy (vrchol je společný osmi sousedním buňkám) = 1 ks

V šesti plochách je celkem šest koulí, ale každá z nich přísluší do dané buňky pouze svojí jednou polovinou (stěna je společná dvěma sousedním buňkám) = 3 ks

Celkem odpovídají plošně centrované krychličky 4 koule (vzorcové jednotky).

Struktury kovů

Jak těsné je nejtěsnější uspořádání?

$$4 \cdot r = \text{stěnová úhlopříčka} = \sqrt{2} \cdot a$$

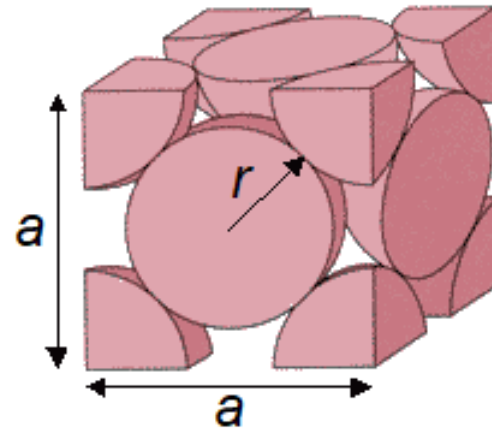
$$a = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot r$$

$$4 \cdot V(\text{koule}) = 4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

$$V(\text{krychle}) = a^3 = (2 \cdot \sqrt{2})^3 \cdot r^3 = 16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3$$

vyplnění prostoru:

$$4 \cdot V(\text{koule}) / V(\text{krychle}) = (\frac{16}{3} \cdot \pi \cdot r^3) / (16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3) = \pi / (3 \cdot \sqrt{2}) = 0,74 = 74 \%$$



Stejně těsné je pochopitelně i nejtěsnější šesterečné uspořádání.

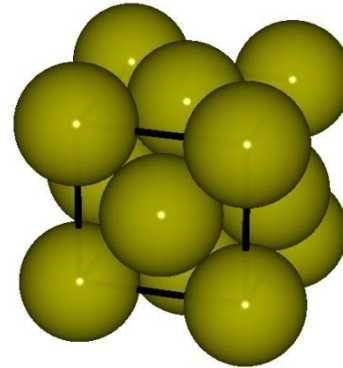
Struktury kovů

Efektivita vyplnění prostoru v různých typech mřížek

Nejtěsnější krychlové uspořádání (F)

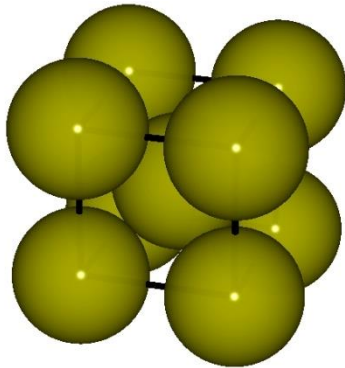
Nejtěsnější šesterečné uspořádání

74 %



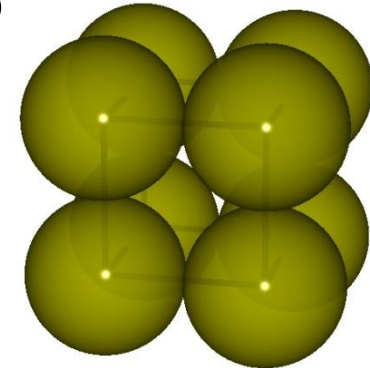
Tělesně centrovaná krychle

68 %



Primitivní krychle

52 %



Struktury kovů

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

 plošně centrovaná kubická

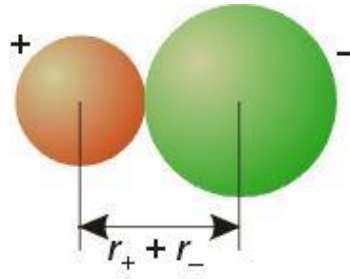
 primitivní kubická

 hexagonální nejtěsnější

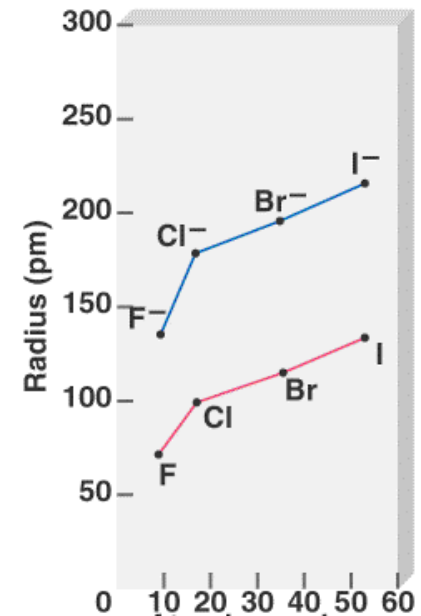
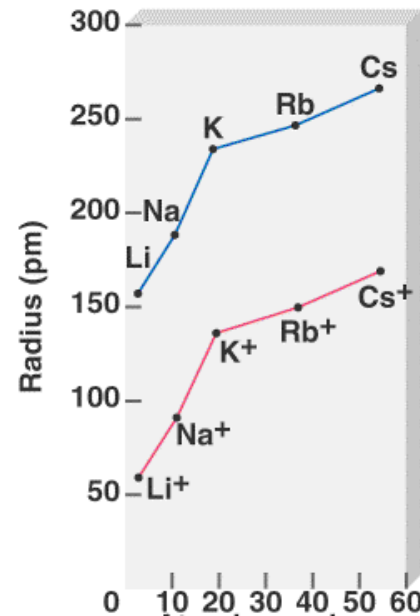
 tělesně centrovaná kubická

Struktury iontových látek

Krystalová struktura tvořena střídajícími se kationty a anionty.

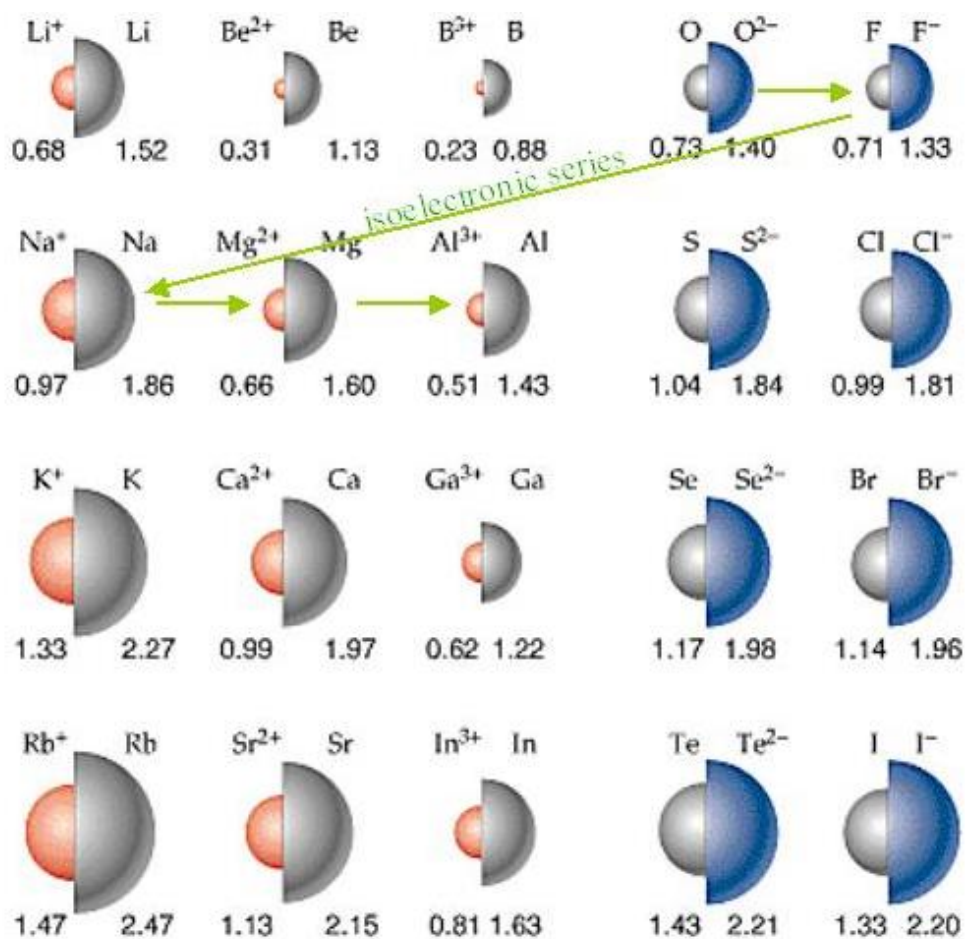


Obecně platí, že kationty jsou menší než neutrální atomy, zatímco anionty jsou větší. Ve většině iontových sloučenin je i anion větší než kation (neplatí ale vždy).



Struktury iontových látek

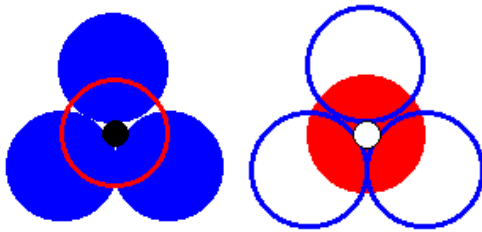
Atomové a iontové poloměry



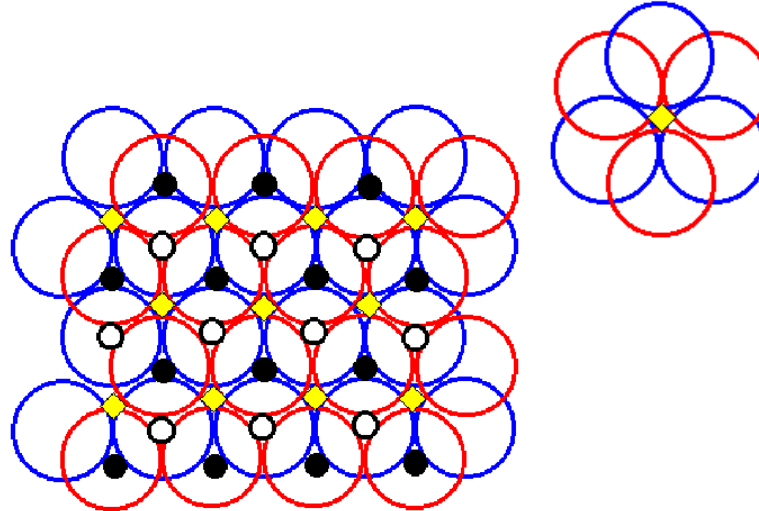
Struktury iontových látek

Struktury lze proto odvozovat od pravidelného uspořádání aniontů, ve kterém kationty vyplňují dutiny. V nejtěsnějším uspořádání jsou dva základní typy dutin – tetraedrické a oktaedrické, ale lze definovat i další typy dutin.

Tetraedrické



Oktaedrické



Počet dutin (výpočet viz dále)

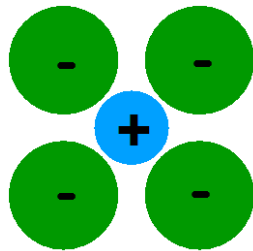
tetraedrické dutiny = $2 \cdot$ počet koulí

oktaedrické dutiny = počet koulí

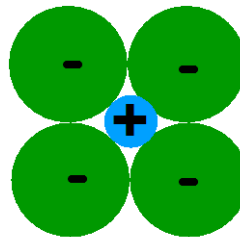
Struktury iontových látek

Struktury lze proto odvozovat od pravidelného uspořádání aniontů, ve kterém kationty vyplňují dutiny.

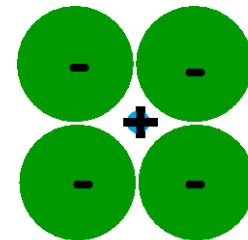
Kation musí být minimálně tak velký, aby efektivně vyplnil dutinu – pokud by byl menší, zvítězí repulze mezi anionty a struktura se zhroutí.



stabilní



stabilní



nestabilní

Paulingova pravidla:

- Anionty tvoří koordinační polyedry kolem kationtů.
- Vzdálenost kation–anion je dána součtem jejich iontových poloměrů.
- Koordinace číslo je dáno poměrem jejich iontových poloměrů.

Struktury iontových látek

Limitní velikosti lze snadno spočítat, např. zde pro kouli vepsanou do oktaedrické dutiny. Oktaedrickou dutinu najdeme v nejtěsnějším krychlovém uspořádání (F) nejen uprostřed krychle, ale také uprostřed hran krychle – hrana je společná čtyřem krychlím, do vybrané jedné buňky tak taková dutina spadá z $\frac{1}{4}$. Počet oktaedrických dutin na jednu buňku je tak $1 + \frac{1}{4} \cdot 12$ (počet hran) = 4, tj. stejný jako počet koulí tvořících nejtěsnější uspořádání a patřících jedné F buňce. V nejtěsnějším uspořádání platí: (R – poloměr žluté koule tvořící nejtěsnější uspořádání, r – poloměr červené koule v oktaedrické dutině)

$$4 \cdot R = \text{stěnová úhlopříčka} = \sqrt{2} \cdot a$$

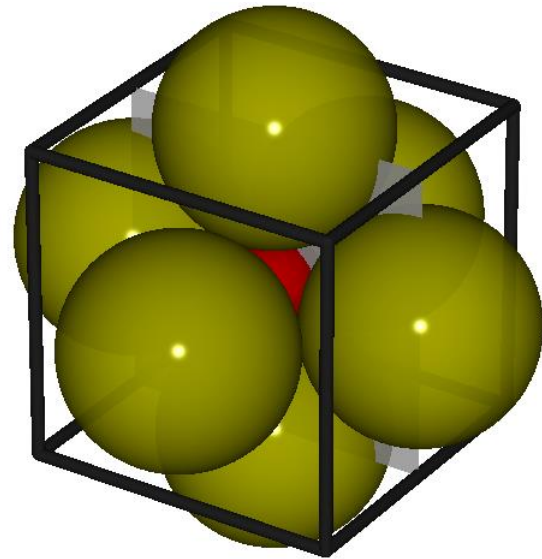
$$a = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot R$$

Jdeme-li po spojnici středů stěn, platí:

$$a = R + r + r + R = 2R + 2r$$

$$2 \cdot \sqrt{2} \cdot R = 2 \cdot R + 2 \cdot r$$

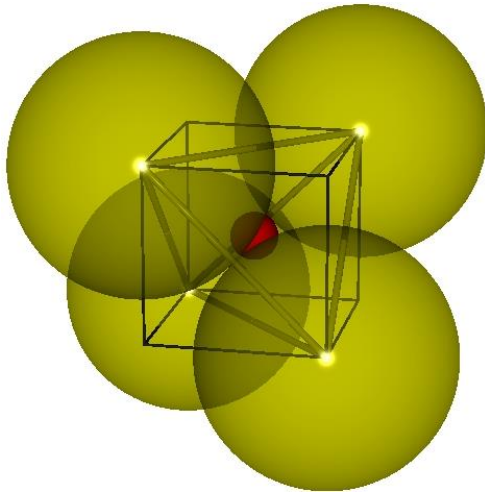
$$r = (\sqrt{2} - 1) \cdot R = 0,414 \cdot R$$



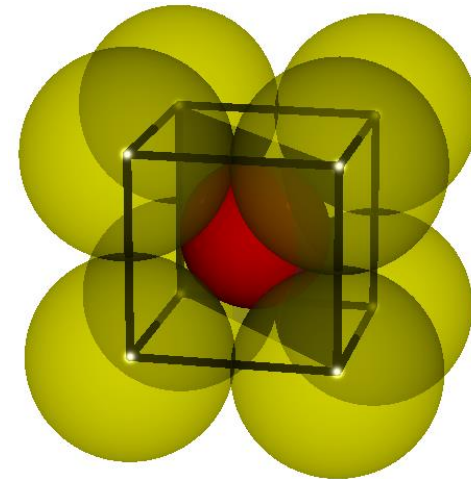
Struktury iontových látek

Obdobným způsobem lze vypočítat limitní hodnoty relativních poloměrů iontů, které mohou stabilně obsadit dutinu s daným koordinačním číslem.

Tetraedrická dutina
 $r = 0,225 \cdot R$



Krychlová dutina
 $r = 0,732 \cdot R$

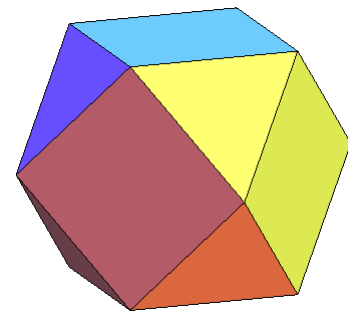


Tetraedrické dutiny nalezneme v nejtěsnějším krychlovém uspořádání ve středech krychliček s poloviční délkou hrany, než má elementární buňka F . (Dobře to bude vidět u strukturního typu CaF_2 probíraném dále.)

Struktury iontových látek

Stabilní uspořádání podle poměru poloměrů iontů

Rozmezí r/R	Koordinační číslo	Tvar
$< 0,155$	2	lineární
$0,155-0,225$	3	trojúhelník
$0,225-0,414$	4	tetraedr
$0,414-0,732$	6	oktaedr
$0,732-1,000$	8	krychle
$1,000$	12	kubooktaedr



Struktury iontových látek

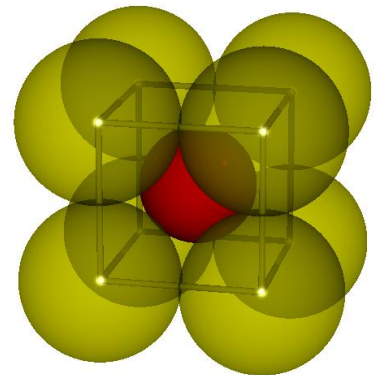
Příklad:

Jaká bude struktura CsCl? $r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$, $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$

$$r/R = 169 \text{ pm} / 181 \text{ pm} = 0,934$$

Poměr leží v intervalu pro krychlové okolí (0,732–1,000), odpovídá kč. 8.

Struktura CsCl: primitivní kubická buňka z Cl^- , Cs^+ ve středu krychle (tj. v krychlové dutině). Technicky vzato, jde to popsat i inverzně – ve středu primitivní krychlové buňky cesia je chlor. Jedná se totiž o průnik primitivních mříží jednotlivých iontů vzájemně posunutých o polovinu tělesové úhlopříčky.



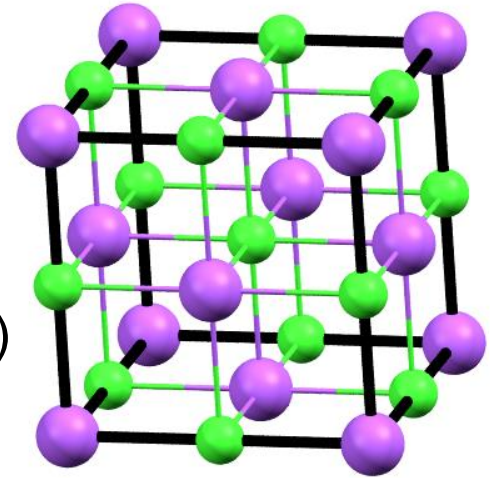
Látky se stejnou stechiometrií a podobným r/R mají analogické struktury. Vybraný reprezentant se označí jako tzv. **strukturní typ**.

Strukturní typy iontových látek

NaCl

$Fm\bar{3}m$, $z = 4$, k.č. = 6

nejtěsnější krychlové uspořádání jednoho iontu
obsazení všech oktaedrických dutin druhým iontem
(prostupující se plošně centrované krychlové mříže
kationtů a aniontů vzájemně posunutě o polovinu hrany)
LiCl, NaBr, KCl, MgO, CaO, FeO

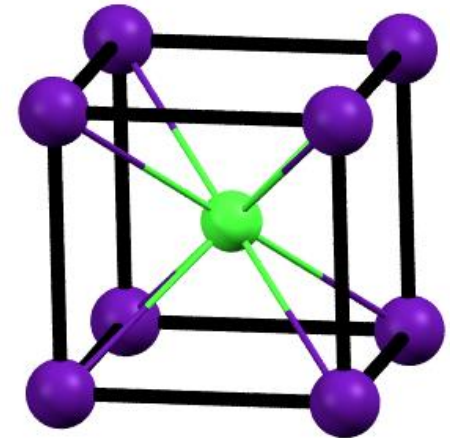


CsCl

$Pm\bar{3}m$, $z = 1$, k.č. = 8

primitivní krychlové uspořádání jednoho iontu
centrace buňky druhým iontem
(prostupující se primitivní krychlové mříže kationtů
a aniontů vzájemně posunutě o polovinu tělesové
úhlopříčky)

CsBr, CsI, TlBr, TlI



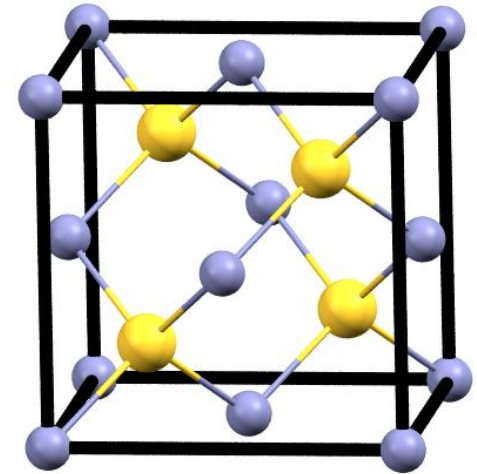
Strukturní typy iontových látek

Sfalerit, ZnS

$F\bar{4}3m$, $z = 4$, k.č. = 4

nejtěsnější krychlové uspořádání jednoho iontu
obsazení poloviny tetraedrických dutin druhým iontem
(prostupující se plošně centrované krychlové mříže
kationtů a aniontů vzájemně posunuté o čtvrtinu
tělesové úhlopříčky)

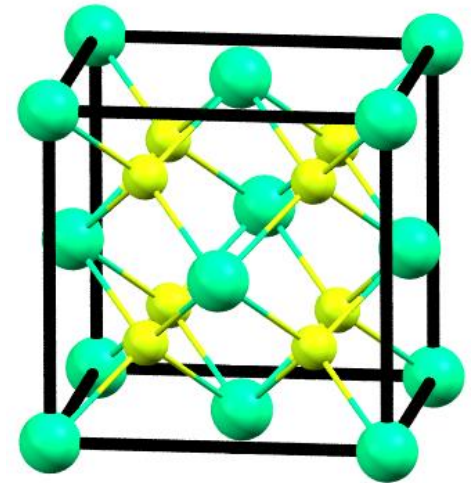
MnS , CdS , HgS , analogické diamantu/Si, III-V polovodiče



Fluorit, CaF_2

$Fm\bar{3}m$, $z = 4$, k.č. kationtu = 8, k.č. aniontu = 4

nejtěsnější krychlové uspořádání vápníku
všechny tetraedrické dutiny obsazené fluorem
(na této struktuře lze krásně vidět, že tetraedrické
dutiny jsou ve středech krychliček o hraně $a/2$)
 BaF_2 , PbF_2 , CdF_2 , anti-fluorit: Li_2O , Na_2O , K_2O

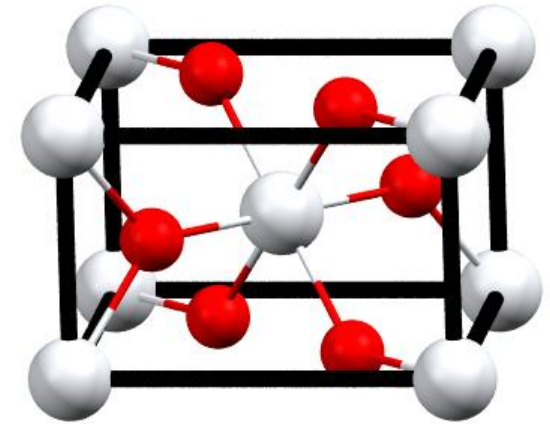


Strukturní typy iontových látek

Rutil, TiO_2

$P4_2/mnm$, $z = 2$, k.č. kationtu = 6, k.č. aniontu = 3
atomy titanu v rozích a ve středu buňky, atomy
kyslíku v trojúhelníkových dutinách

MnO_2 , VO_2 , MoO_2 , SnO_2 , MnF_2

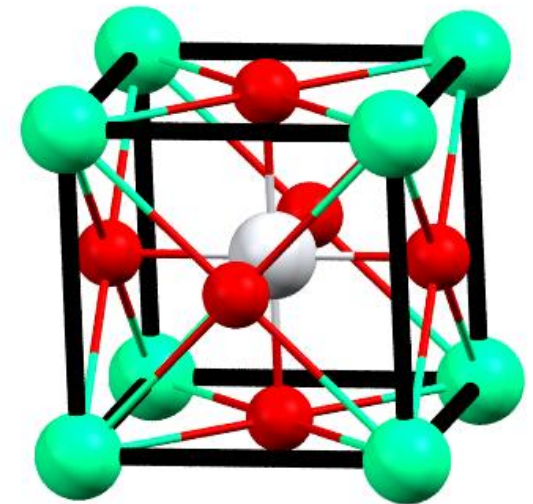


Perovskit, CaTiO_3

$Pm-3m$, $z = 1$, k.č. Ca = 12, k.č. Ti = 6, k.č. O = 6
primitivní krychlové uspořádání vápníku
centrace buňky titanem, kyslík ve středech stěn
(alternativní počátek: primitivní uspořádání titanu,
centrace buňky vápníkem, kyslík ve středech hran)

SrTiO_3 , CaZrO_3

supravodiče typu YBaCuO , YBaCaCuO , TlBaCaCuO



Strukturní typy iontových látek

Spinel, MgAl_2O_4

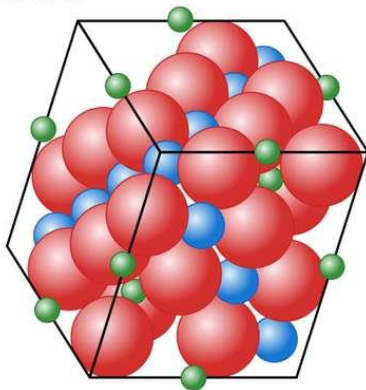
$Fd\bar{3}m$, $z = 8$

nejtěsnější krychlové uspořádání kyslíku
obsazení části oktaedrických dutin (Al)
a části tetraedrických dutin (Mg)

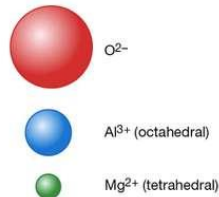
ionty kovů obsazují dutiny podle velikosti
i stabilizace ligandového pole
řada inverzí spinelů

Fe_3O_4 , CoAl_2O_4 , MgFe_2O_4

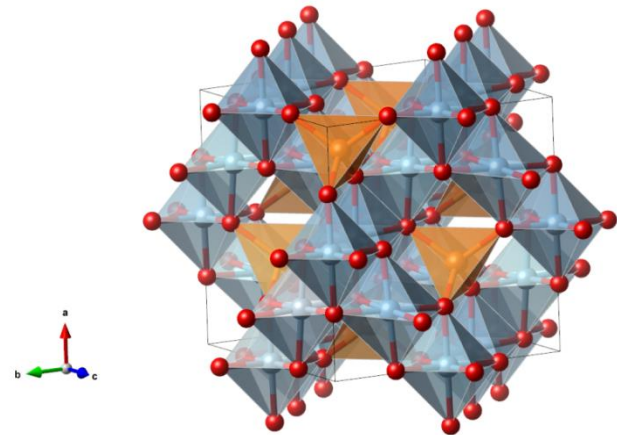
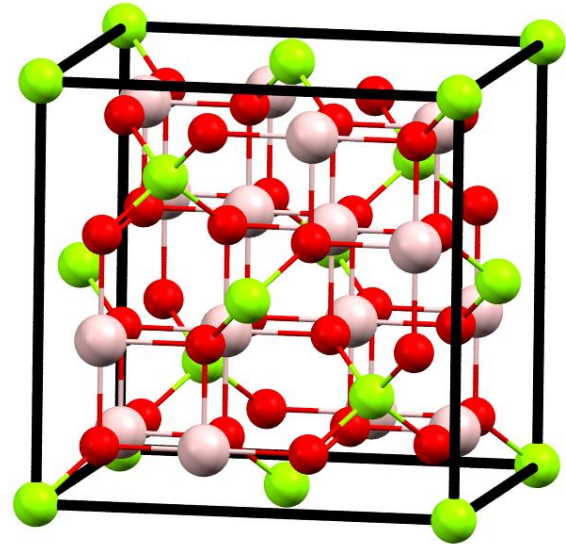
Spinel structure



Cubic packing of a spinel mineral composed of magnesium aluminum oxide (MgAl_2O_4)



© Encyclopædia Britannica, Inc.



Interakce v iontovém krystalu

Elektrostatické přitahování mezi opačně nabitými ionty

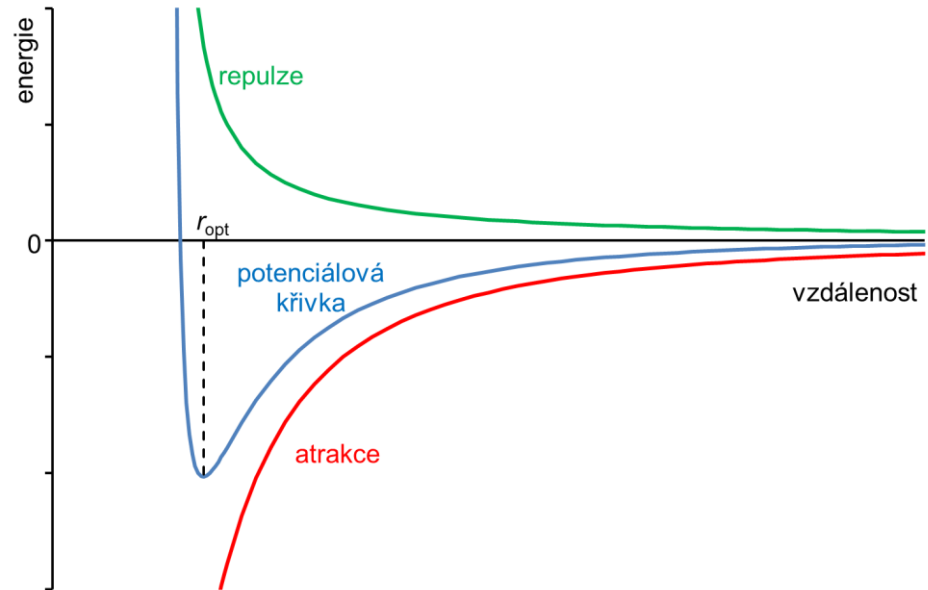
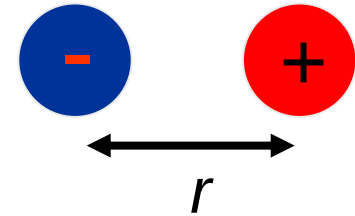
Odpuzování mezi souhlasně nabitými ionty

Coulombův zákon:

$$E_c = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_o r}$$

Odpuzování mezi pronikajícími se elektronovými obaly

$$E_{Born} = \frac{B}{r^n}$$



Mřížková energie: energetický rozdíl reakce $Kat^+(g) + An^-(g) \rightarrow KatAn(s)$

Interakce v iontovém krystalu

Coulombův zákon ve struktuře Na^+Cl^- :
6 přitažlivých interakcí na vzdálenost r

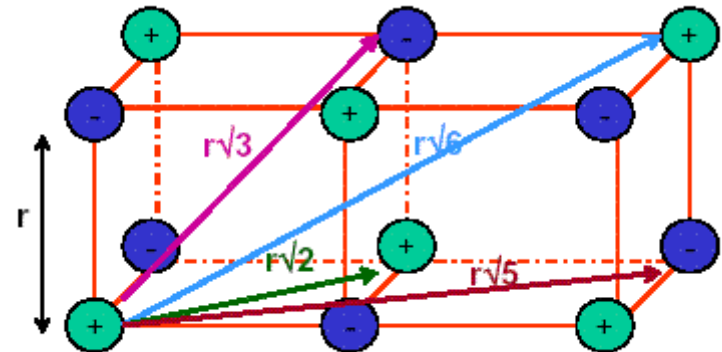
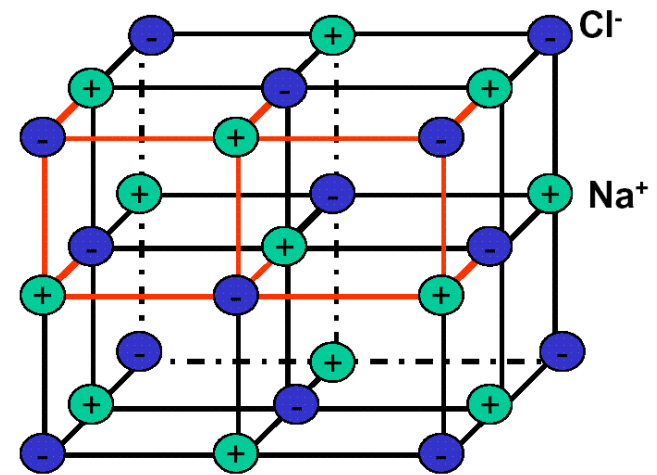
$$E_c = -6 \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_o r}$$

12 odpudivých interakcí na vzdálenost $r \cdot \sqrt{2}$

$$E_c = 12 \frac{Z^+ Z^+ e^2}{4\pi\epsilon_o \sqrt{2} r}$$

8 přitažlivých interakcí na vzdálenost $r \cdot \sqrt{3}$

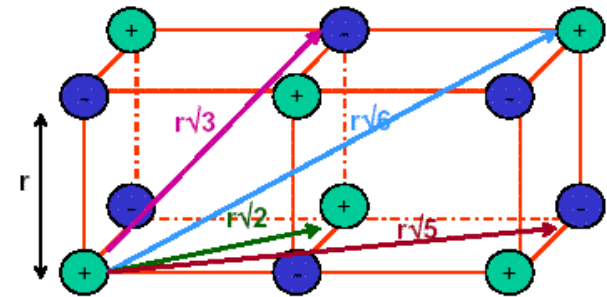
$$E_c = -8 \frac{Z^+ Z^+ e^2}{4\pi\epsilon_o \sqrt{3} r}$$



Interakce v iontovém krystalu

Celková elektrostatická interakce ve struktuře Na^+Cl^- :

$$E_c = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \right)$$



Sumace v závorce = **Madelungova konstanta** A , její hodnota je závislá na krystalové struktuře (strukturním typu)

$$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \right)$$

Látka	K.č.	A
NaCl	6:6	1,748
CsCl	8:8	1,763
ZnS	4:4	1,638
TiO ₂	6:3	2,401
CaF ₂	8:4	5,039

Interakce v iontovém krystalu

Celková mřížková energie

Celková přitažlivá energie na jeden ion

$$E_c = -\frac{AZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

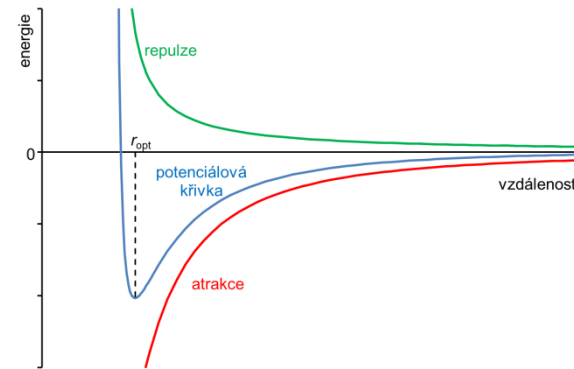
Celková mřížková energie pro N částic:

$$U = E_c + E_{\text{Born}}$$

$$U = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

V minimu celkové energie – derivace U podle r je rovna nule, ze zderivované rovnice lze určit B :

$$B = \frac{AZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$



Interakce v iontovém krystalu

Celková mřížková energie

Bornova-Landého rovnice

$$U = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

A – Madelungova konstanta

n – Bornův exponent

N – Avogadrova konstanta

r_0 – vzdálenost kationtu a aniontu

Hodnoty Bornova exponentu pro ionty s konfigurací vzácného plynu:

Konfigurace	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9



Interakce v iontovém krystalu

Mřížková energie

Důležitý termodynamický údaj pro odhad rozpustnosti (posuzuje se mřížková energie vs. hydratační energie iontů).

Sloučenina	U (kJ·mol ⁻¹)
NaCl	-765
NaOH	-900
Mg(OH) ₂	-3010
Al(OH) ₃	-5650

NaOH je rozpustný v H₂O, Al(OH)₃ je nerozpustný – hydratace iontů nepřeváží mřížkovou energii.



Kovalentní krystaly

Atomy jsou vázány kovalentními vazbami, tvoří síť procházející celým krystalem.

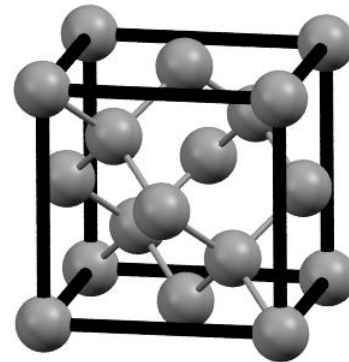
Diamant, C

$Fd\bar{3}m$, $z = 8$

krychlová F -buňka s obsazenou polovinou tetraedrických dutin

sp^3 , žádné volné elektrony

Si, III-V polovodiče



Grafit, C

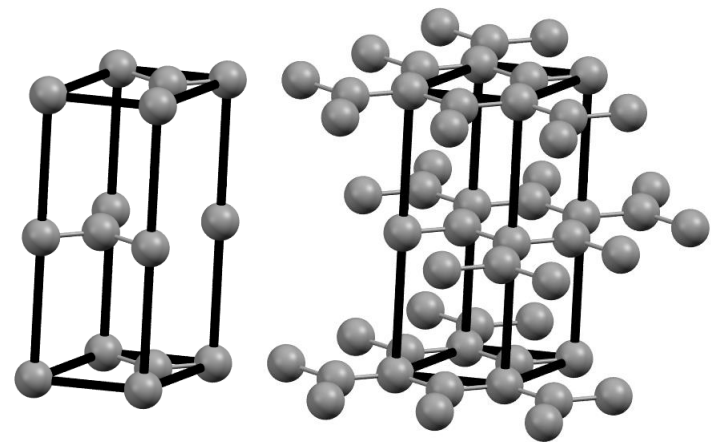
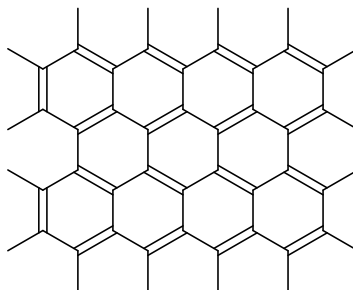
$P6_3mc$, $z = 4$

naskládané grafenové listy

totální konjugace sp^2

dobrá elektrická vodivost

BN



Kovalentní krystaly

Křemen, SiO_2

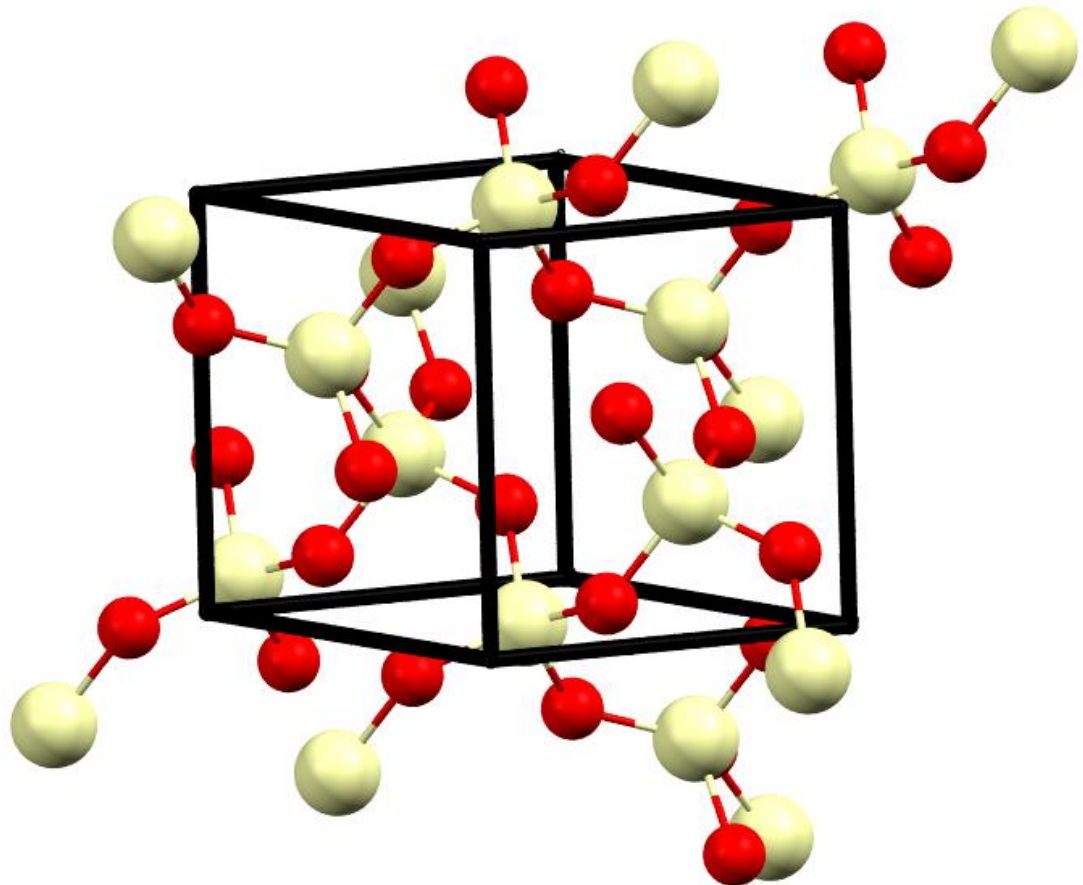
(oxid křemičitý má mnoho krystalových modifikací)

$P3_121$, $z = 3$

vzájemně provázané

tetraedry SiO_4

s lomenými oxidovými
můstky



Molekulové krystaly

Zatímco struktury kovů (těsná uspořádání atomů, „elektronový plyn“ volně prostupující mříží) a iontových sloučenin (strukturní typy na základě stechiometrie a relativní velikosti iontů) lze predikovat, u molekulových krystalů to rozumně nejde. Lze sice optimalizovat tvar jednotlivých molekul, ale nelze predikovat nejvýhodnější mezimolekulová uspořádání.

Důvod: mezimolekulové síly jsou slabé, různá spakování molekul mají podobnou energii, není výrazné energetické minimum pro energii krystalu.

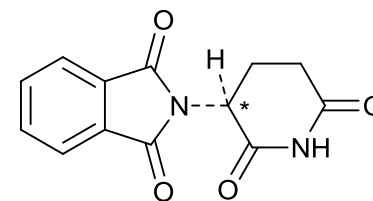
Energie	kovalentní vazba	>400 kJ/mol
	vodíková vazba	10–60 kJ/mol
	dipol-dipol	2–8 kJ/mol
	disperze	<4 kJ/mol

Důvody pro studium krystalové struktury

Stanovení molekulové struktury (krystal je „nástrojem“ pro určení struktury molekuly).

- Zjištění struktury molekuly (definitivní potvrzení pro syntetika)
- Detailní geometrie molekuly (možnost interakcí)
- Definitivní potvrzení optického izomeru

(Thalidomidová katastrofa; (S)- izomer se v 60. letech používal proti těhotenským ranním nevolnostem, (R)-izomer je teratogen; cca 10000 dětí s vrozeným poškozením)



Thalidomid
(Contergan)

Zajištění požadovaných materiálových vlastností (krystal je „cílem“).

- Variabilita vlastností různých krystalových modifikací (různá rozpustnost a farmakokinetika, prolamování patentů)
- Supramolekulární materiály (samoskladba, nanotechnologie, katalýza)
- Materiály zajímavých vlastností (magnety, supravodiče, detektory)

Zajímavé materiály

Makroskopické vlastnosti krystalů – optické, elektrické, magnetické

Materiálový výzkum – vývoj technicky důležitých materiálů – nosiče informací (magnetické disky/pásky), laserová technologie, katalyzátory...

Zásadní význam – symetrie krystalové struktury

Franz Ernst Neumann, Woldemar Voigt:

Neumannův princip: každá fyzikální vlastnost krystalů musí mít minimálně symetrii jeho bodové grupy.



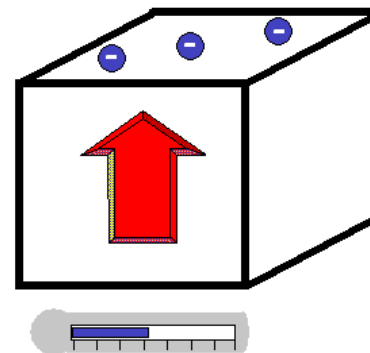
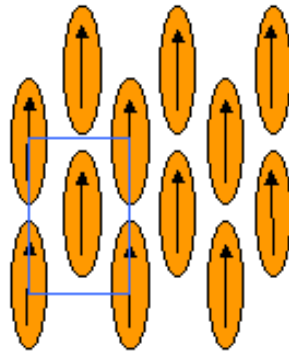
Pyroelektrika

Krystaly se spontánním dipólovým momentem (střed souměrnosti u krystalu vylučuje pyroelektrický jev).

Změna teploty generuje náboj na opačných koncích krystalu.

Použití – převod světla na elektrické pulsy: infračervené detektory (senzory pohybu)

turmalín, LiTaO_3 , triglycinsulfát (TGS) – $(\text{glycin})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$



Ferroelektrika

Krystaly se spontánním dipólovým momentem, který může být reorientován vnějším elektrickým polem (střed souměrnosti u krystalu vylučuje ferroelektrický jev).

Prvním objeveným ferroelektrickým krystalem byla v r. 1921 Rochellova sůl – tetrahydrát vinanu sodnodraselného – $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Objevitelem byl americký fyzik českého původu Valášek.

Druhým objeveným ferroelektrickým krystalem byl dihydrogenfosforečnan draselný – KH_2PO_4 .

Prvním ferroelektrickým krystalem bez vodíkových vazeb byl perovskit BaTiO_3 – pro ferroelektrokové vlastnosti je nutný fázový přechod z $Pm\bar{3}m$ do necentrosymetrické grupy $P4mm$.

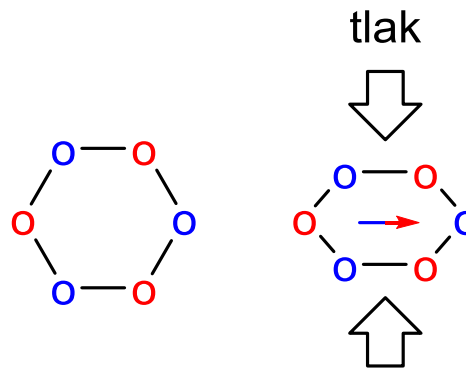
Dnes známo ~ 300 ferroelektrik.



Piezoelektrika

Při stlačení krystalu vzniká na jeho povrchu elektrický náboj a opačně – při působení elektrického pole se krystal deformuje (střed souměrnosti u krystalu vylučuje piezoelektrický jev – při deformaci musí dojít ke snížení symetrie).

Při stlačení krystalu se oddělí těžiště kladných a záporných nábojů – objeví se dipól.



Všechny pyro- a ferroelektrické krystaly jsou zároveň piezoelektrické. Opačně to neplatí – křemen je pouze piezoelektrický.

Použití – převod mechanické síly na elektrickou a opačně (radioelektronika – rezonátory).

Magnetické fáze

Magnetické pole vzniká pohybem nabitých částic (elektronů).

Pohyb elektronů – orbitální a vnitřní (spin).

Výsledný magnetický moment je dán vektorovým součtem projevů všech elektronů.

Všechny elektrony spárovány – projevuje se jen orbitální moment. Pokud je takovýto materiál vložen do magnetického pole, vytlačuje se z něj – diamagnetikum.

Pokud jsou ve sloučenině nepárové elektrony, převáží spinový příspěvek nad orbitálním. Materiál se vtahuje do magnetického pole – paramagnetikum.

Pokud paramagnetická centra v materiálu o sobě „vědí“ (komunikace přes orbitály) – magneticky nezřetězené látky.

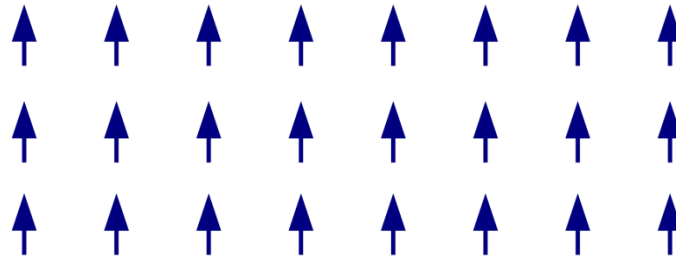


Magneticky nezřaděné látky – ferromagnetika

Spiny paramagnetických atomů jsou ve velkých částech krystalu (doménách) souhlasně orientovány – tvoří ferromagnetickou mříž.

Vnější magnetickým polem se zorientuje celý krystal, jeho magnetické pole se zachovává i po vypnutí vnějšího pole.

Fe, Co, Ni



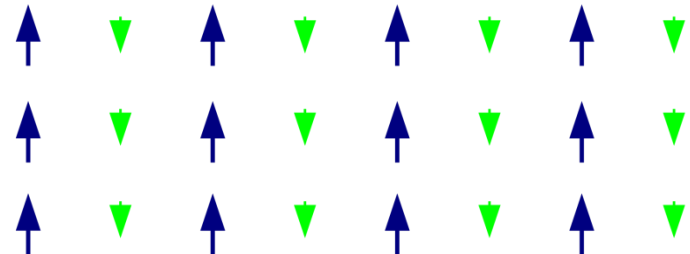
Magneticky nezřaděné látky – ferrimagnetika

Spiny paramagnetických atomů jsou ve velkých částech krystalu (doménách) souhlasně orientovány.

Ve struktuře jsou ale dva typy ferromagnetických podmříží, jejichž magnetické momenty jsou nestejně velké (různé paramagnetické ionty) a orientovány opačně. Jedna z nich „zvítězí“. Navenek se tedy materiál chová jako ferromagnetikum.

Vnější magnetickým polem se zorientuje celý krystal, jeho magnetické pole se zachovává i po vypnutí vnějšího pole.

magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)



Magneticky nezřaděné látky – antiferromagnetika

Spiny paramagnetických atomů jsou ve velkých částech krystalu (doménách) souhlasně orientovány.

Ve struktuře jsou ale dva typy ferromagnetických podmříží, jejichž magnetické momenty jsou přesně stejné (stejné paramagnetické ionty ve dvou krystalograficky různých pozicích) a orientovány opačně. Jejich působení se vzájemně vyruší.

hematit (Fe_2O_3)

