

# 1. Štruktúra tuhých látok

## 1.1. Klasifikácia tuhých látok

*makroskopické systémy* -

zoskupenia veľkého počtu mikročastíc (atómov a molekúl),  
bežné systémy  $> 10^{20}$  mikročastíc  
 $\Rightarrow$  platnosť štatistických zákonov

Tieto systémy sa vyznačujú schopnosťou tvoriť zhluky,  
príčina – *prít'azlivé sily*, ktoré sa podieľajú na vzniku  
*väzieb medzi časticami* :

- iónových
- kovalentných
- kovových
- van der Waalsových.

Tendencia prít'azlivých síl  $\rightarrow$  vytvoriť zhluky s pravidelným  
usporiadaním.

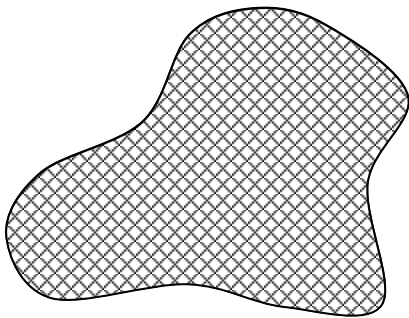
Proti tejto tendencii pôsobí *chaotický tepelný pohyb* mikročastíc.

Makroskopické systémy rozdeľujeme do štyroch základných  
*skupenstiev* :

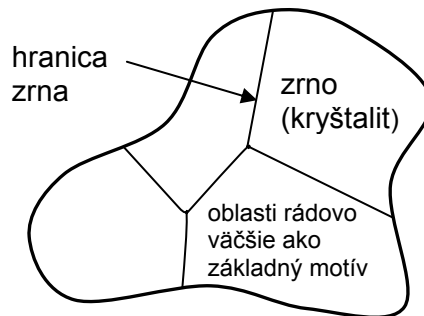
- plazma* – systém voľných elektricky nabitých častíc  
v nábojovej rovnováhe,
- plyn* – systém častíc, v ktorom nie sú splnené podmienky  
pre vznik kondenzácie (častice sú voľné),
- kvapalina* – zhluky častíc s pravidelným usporiadaním v  
oblastiach s rozmermi nm, s ľahkou pohyblivosťou,
- tuhá látka* – systém častíc s usporiadanosťou na veľkú  
vzdialenosť, s obmedzenou mobilnosťou častíc  
(koef. viskozity  $> 10^{11}$  Pa.s).

Rozdelenie *tuhých látok*  $\rightarrow$  *kryštalické*  $\rightarrow$  monokryštalické  
 $\rightarrow$  polykryštalické  
 $\rightarrow$  *amorfné*

**kryštalické** – pravidelná periodicitu stavby na veľkú vzdialenosť,  
 ak na celú vzorku – **monokryštal** ,  
 ak je periodicitu prerušená na tzv. hraniciach zrn –  
 – **polykryštal**



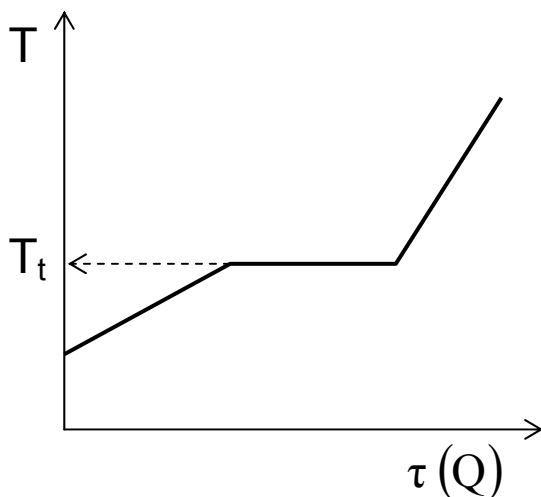
monokryštal



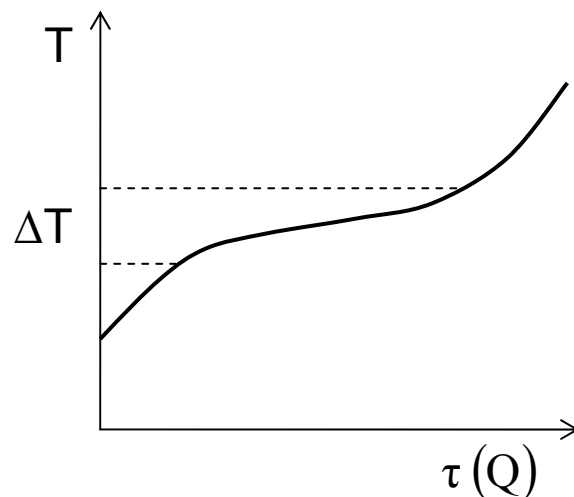
polykryštal

**amorfné** – pravidelná periodicitu na malú vzdialenosť,  
 – „zrná“ zrovnateľné s veľkosťou základného motívu,  
 – stavba podobná ako u kvapalín, ale vysoká viskozita.

Látky kryštalické oproti amorfným vykazujú odlišné chovanie pri zmene skupenstva (pozri nasledujúci obrázok):



kryštalická látka



amorfná látka

(  $T$  – termodyn. teplota,  $\tau$  – čas,  $Q$  – prijaté teplo,  $T_t$  – teplota topenia )

zvláštna skupina – **kvapalnú kryštalú** – stavba ako tuhá látka,  
 – viskozita ako kvapaliny

**Klasifikácia tuhých látok** – podľa rôznych kritérií :

- **štruktúra** (od najjednoduchších - jednomocné kovy → biologické objekty)
- **väzbové sily**
- **chemické zloženie**
- **tvrdosť**
- **vlastnosti** mechanické, elektrické, magnetické, ...

prirodzené delenie – podľa druhu **väzbových síl** medzi časticami látky

⇒ 4 základné druhy kryštálov:

iónové kryštály

kovalentné kryštály

kovy

molekulové kryštály (van der Waalsove)

## **1.2. Väzby v tuhých látkach**

**kryštál** – atómové jadrá (periodicky usporiadané)

- elektróny
  - a) blízke jadier - ich stavy „skoro rovnaké“ ako vo voľných atómoch
  - b) z vonkajších sfér - stavy modifikované (čiastočne, alebo úplne delokalizované)

**väzbové sily** – udržiujúce systém pohromade - dané súhrnom ich vzájomných interakcií

Tieto interakcie úzko súvisia so spôsobom rozloženia elektrónov v okolí jadier ⇒ povaha väzbových síl i typ väzby sú prioritne určené **priestorovým rozložením elektrónov** v kryštáli.

Prípustné zjednodušenie modelu:

namiesto sústavy jadier a elektrónov - ako stavebné prvky uvažujeme atómy, ióny, resp. molekuly s obmedzením sa na vyšetovanie stavov vonkajších elektrónov.

### 1.2.1. Iónová väzba, iónové kryštály

z hľadiska rozboru – najjednoduchší typ väzby

*Pri iónovej väzbe vznikajú väzbové sily v dôsledku coulombovského elstat. pôsobenia medzi kladnými a zápornými iónmi.*

Otázka:

Medzi akými atómami môže dôjsť k výmene elektrónu a teda k vytvoreniu molekuly s iónovou väzbou?

Rozhoduje **energetické kritérium** -

ak stav  $A^+B^-$  je energeticky výhodnejší ako  $A+B$ .  
(Pozn.: Energeticky výhodnejší = nižšia energia.)

Stav  $A^+B^-$  je energeticky výhodnejší ak:

- A – má **nízkú ionizačnú energiu**  
(energia potrebná na odtrhnutie valenčného elektrónu z atómu)
- B – má dostatočne **veľkú elektrónovú afinitu**  
(energia uvoľnená pri pridaní jedného elektrónu k atómu B)

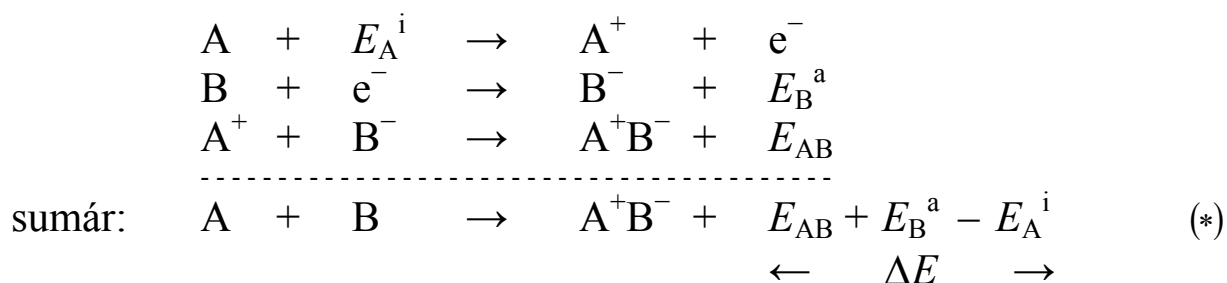
Nízkou ionizačnú energiu majú prvky z I. stĺpca Mendelejevovej tabuľky s konfiguráciou

$ns^1$  – Li, Na, K, Rb, Cs (alkalické kovy).

Veľkú elektrónovú afinitu majú prvky z VII. stĺpca Mendelejevovej tabuľky s konfiguráciou

$ns^2np^5$  – F, Cl, Br, J (halogény).

**Tvorba molekúl s iónovou väzbou :**



kde  $E_{AB}$  – **väzbová energia molekuly**  $A^+B^-$  (pri tvorbe molekuly z iónov sa uvoľní)

$\Delta E$  – tzv. **disociačná energia** (energia potrebná na rozloženie molekuly  $A^+B^-$  na jednotlivé (neutrálne) atómy)

Pozn.:  $\Delta E$  musí byť  $> 0$  , inak k výmene elektrónov a k vzniku iónovej väzby nedôjde!

Rovnica (\*) je takto kritérium pre vznik iónovej väzby.

### Rozoberme kvantitatívne vznik molekuly NaCl

výpočet  $E_{AB}$  tj.  $E_{NaCl}$  :

Medzi iónmi  $Na^+$  a  $Cl^-$  pôsobia elektrické **sily príťažlivé**

s potenciálnou energiou  $E_{pr} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} < 0$

$\Rightarrow$  snaha ióny maximálne priblížiť.

Pri určitom priblížení sa začnú prejavovať **sily odpudivé** .

Vysvetlenie odpudivých síl – kvantovou mechanikou:

prekrýv elektrónových oblakov  $\Rightarrow$  v blízkosti sú elektróny v rovnakých kvantových stavoch - čo odporuje Pauliho princípu  $\Rightarrow$  excitácia elektrónov do vyšších energet. stavov  $\Rightarrow$  vzrast energie systému  $\rightarrow$  odpudivé sily

Energia odpovedajúca odpudivým silám (krátky dosah)

Bornova aproximácia:

z kvantovej mechaniky:

$$E_{odp} = B \frac{1}{r^n} \quad \text{resp.} \quad E_{odp} = B e^{-\frac{r}{\rho}} > 0$$

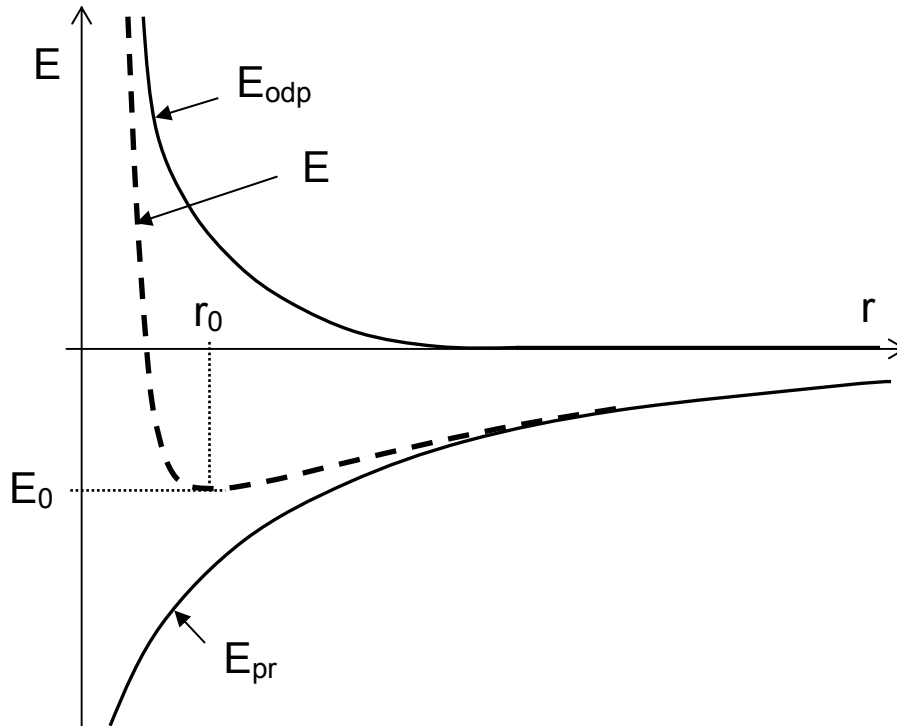
kde  $n \approx 5 - 9$

Pre celkovú energiu  $E = E_{pr} + E_{odp} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + B \frac{1}{r^n} \quad (**)$

**stabilná konfigurácia** – pri minime  $E$  , tj. pri určitej vzdialenosti  $r_0$  iónov (pozri graf na nasledujúcej strane)

Určenie  $r_0$  z rovnice:

$$\left( \frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} = 0 \quad (\text{porovnaj } \vec{F} = -\text{grad } E = 0 ).$$



Vyriešením tejto rovnice: 
$$r_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 B n}{q^2} \right)^{\frac{1}{n-1}},$$

a **potenciálna energia molekuly  $E_0$**  – dosadením  $r_0$  do (\*\*) za  $r$  :

$$E_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_0} + B \frac{1}{r_0^n}, \text{ resp. } \boxed{E_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)}$$

Energia uvoľnená pri vytvorení NaCl z iónov ( $\equiv$  **väzbová energia**) :

$$E_{\text{NaCl}} = -E_0 > 0.$$

$r_0$  a  $n$  – je možné stanoviť z iných experimentov, dosadením :

$$E_{\text{NaCl}} \approx 6 \text{ eV} \quad \uparrow$$

+ zo znalosti  $E_{\text{Na}}^i \approx 5,1 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad \Delta E \approx 4,5 \text{ eV},$   
 $E_{\text{Cl}}^a \approx 3,6 \text{ eV} \quad \downarrow$   
 čo je v zhode s experimentom

## Iónové kryštály

Ióny schopné vytvárať molekuly s iónovou väzbou sú schopné vytvárať i **stabilné štruktúry** s periodickým usporiadaním stavebných prvkov – iónové kryštály ( NaCl, CsCl, LiF, MgO, ... ).

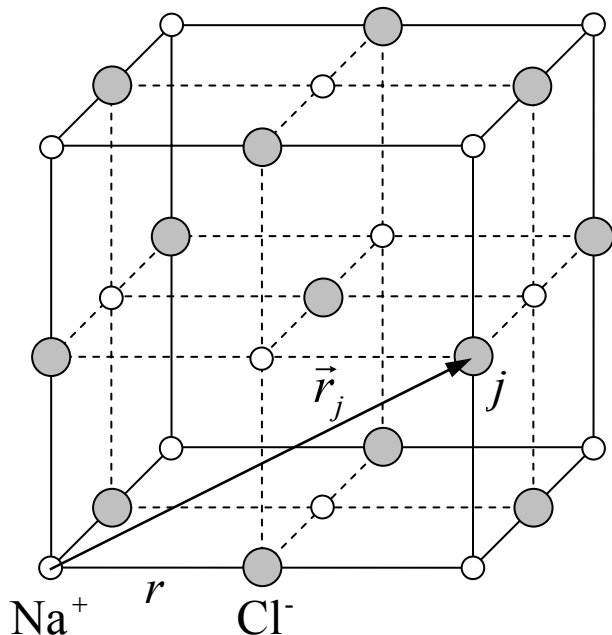
V ďalšom si ukážeme, že s uvažovaním iónových väzieb sú tieto štruktúry stabilné a prevedieme **výpočet energie mriežky** v prípade kryštálu NaCl.

Z rtg. difrakcie je známe, že kryštál NaCl je tvorený dvoma vzájomne posunutými plošne centrovanými kubickými mriežkami iónov Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>.

**Výpočet energie mriežky** skladajúcej sa z  $N$  iónov Na<sup>+</sup> a  $N$  iónov Cl<sup>-</sup> pri 0 K (zanedbávame tepelné kmity) :

*Pojem:*

**energia mriežky**  $E_M \equiv$  energia, ktorú je potrebné dodať na rozloženie kryštálu do stavu ideálneho plynu ( na voľné ióny Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> ).



Najprv vyčíslime

**energiu Coulombovskej interakcie vybraného iónu**

– napr. Na<sup>+</sup> (tzv. referenčný ión – na obr. vľavo dole) v elstat poli ostatných iónov.

Potenciálna energia Na<sup>+</sup> v poli  $j$ -teho iónu

$$E_{pj} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\pm)1}{r_j}$$

znamienko + ... ión Cl<sup>-</sup>,  
znamienko - ... ión Na<sup>+</sup>.

Energia referenčného iónu Na<sup>+</sup> v poli všetkých iónov kryštálu

$$E_p = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{(\pm)1}{r_j},$$

označme  $r_j = r \cdot p_j$ , kde  $r$  je najmenšia vzdialenosť iónov  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  (viď obr.).

Potom 
$$E_p = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_j \frac{(\pm)1}{p_j} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot A,$$

kde 
$$A \equiv \sum_j \frac{(\pm)1}{p_j}$$

je tzv. **Madelungova konštanta** (závisí od usporiadania iónov v mriežke)

Výpočet  $A$  pre uvedenú štruktúru :

Najbližšie ióny vo vzdialenosti  $r$  (ióny  $\text{Cl}^-$ )  $\Rightarrow p_j = 1$ ,  
spolu 6, zn. +  
ďalej 12 iónov  $\text{Na}^+$  vo vzdialenosti  $r\sqrt{2}$ ,  $p_j = \sqrt{2}$ , zn. -  
ďalej 8 iónov  $\text{Cl}^-$  vo vzdialenosti  $r\sqrt{3}$ ,  $p_j = \sqrt{3}$ , zn. +  
ďalej 6 iónov  $\text{Na}^+$  vo vzdialenosti  $r \cdot 2$ ,  $p_j = 2$ , zn. -  
atď.

$$A = \left( 6 \cdot \frac{1}{1} - 12 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 8 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} - 6 \cdot \frac{1}{2} + 24 \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} - \dots \right) \approx 1,75$$

Teda  $E_p < 0$  ( $A > 0$  a viď vzorec pre  $E_p$ )

$\Rightarrow$  toto silové pôsobenie sa snaží **ióny priblížiť** (zmenšiť  $r$ ).

Pri dostatočnom priblížení – uplatnenie vplyvu odpudivých síl (viď už rozoberaná iónová väzba).

Energia odpudivých síl 
$$E_{odp1} = B \cdot e^{-\frac{r}{\rho}},$$

stačí uvažovať najbližších susedov (6 iónov  $\text{Cl}^-$ ).

Počet najbližších susedov ozn.  $z$  – tzv. **koordináčné číslo**, potom **celková energia uvažovaného iónu** v poli všetkých ostatných iónov

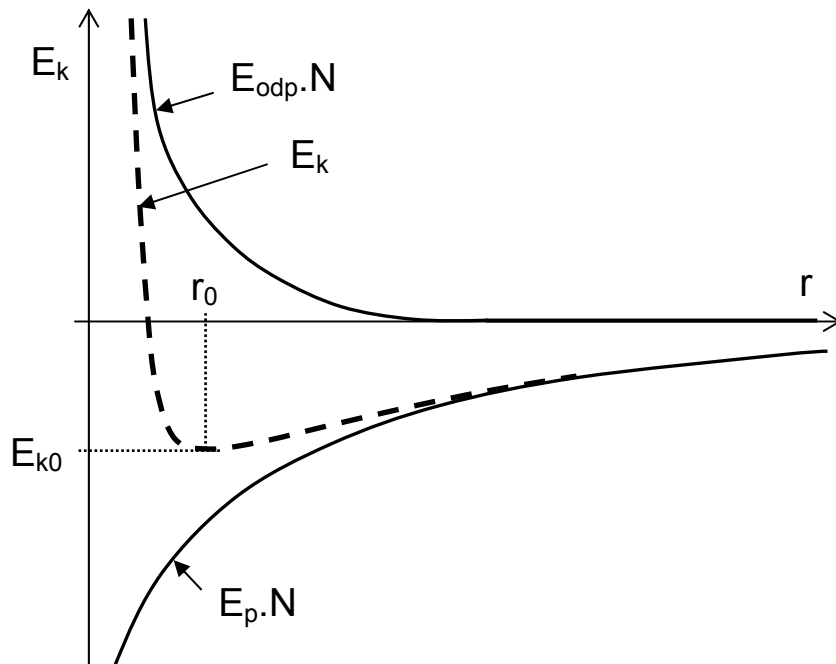
$$E = E_p + E_{odp} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot A + z \cdot B e^{-\frac{r}{\rho}}$$



a **celková energia kryštálu** (interakcie dvojíc beriem iba raz !)

$$E_k = N \cdot E = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot A + z B e^{-\frac{r}{\rho}} \right) \quad (*)$$

Energetický graf podobný ako u molekuly NaCl :



Energia kryštálu  
minimálna

⇒

**rovnovážny stav**  
pri  $r = r_0$  .

$r_0$  i  $E_{k0}$  určíme  
z podmienky

$$\left( \frac{dE_k}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

Po derivovaní a dosadení

$$N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0^2} A + N z B e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left( -\frac{1}{\rho} \right) = 0 \quad , \quad \text{úpravou} \Rightarrow$$

$$\frac{A q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = \frac{z B}{\rho} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \quad \Rightarrow \quad \text{vyčíslenie } r_0 \text{ iba numericky.}$$

Dosadením za  $z B e^{-\frac{r_0}{\rho}}$  do (\*) a úpravou

$$E_{k0} = -\frac{N A q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad . \quad \text{Pretože } E_M = -E_{k0} \Rightarrow$$

**väzbová energia mriežky :**

$$E_M = \frac{N A q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad .$$

Platí tiež:

$E_M = N \cdot \varepsilon_M$  , kde  $\varepsilon_M$  – väzbová energia mriežky pripadajúca na 1 pár iónov .

Experimentálne overenie tohto modelu :

$r_0$  – možno určiť z difrakcie rtg. žiarenia,

$q$  – náboj iónu,

$\rho$  – dá sa určiť z merania stlačiteľnosti kryštálov.

Dosadením vychádza:  $\varepsilon_M = 7,77 \text{ eV}$  ( z modelu ) ,

experimentálne nameraná hodnota:

$$\varepsilon_M = 7,94 \text{ eV}$$

$\Rightarrow$  uvedený model je vyhovujúci.

***Všeobecné poznatky o iónových kryštáloch:***

- veľká väzbová energia (vid' výpočet) ,
- vysoký bod topenia (stredná tepelná energia kmitania častíc pri izbovej teplote  $\approx 0,03 \text{ eV}$ ),
- veľká tvrdosť ,
- pri nízkych teplotách izolátory, pri vysokých sa uplatňuje iónová vodivosť.

### **1.2.2. Kovalentná väzba, kovalentné kryštály**

Vznik kovalentnej väzby nie je možné vysvetliť pomocou klasickej fyziky – má kvantovomechanickú podstatu.

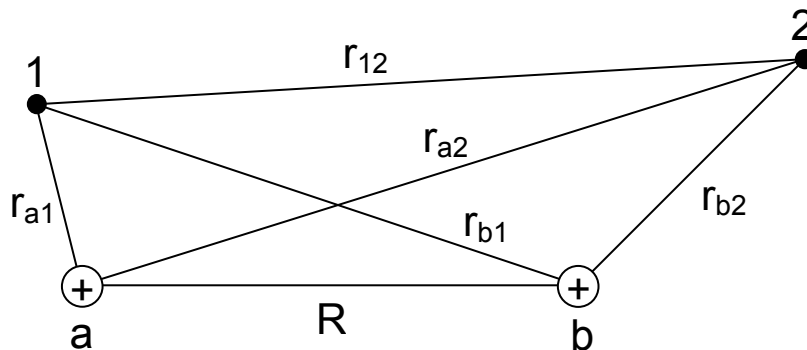
***Kovalentná väzba*** – vzniká medzi atómami, ktoré majú elektróny schopné vytvárať spoločné dvojice s antiparalelnými spinmi.

*Vyznačuje sa:*

- priestorovou orientovanosťou,
- môže viazať atómy rôznych prvkov, ale tiež rovnaké.

**Modelom kovalentnej väzby** je **molekula**  $\text{H}_2$ , na ktorej si ukážeme podstatu vzniku kovalentnej väzby.

Majme 2 atómy H, ktorých jadrá označme  $a, b$  a ich elektróny 1, 2.



Z hľadiska kvantovej mechaniky **stacionárne stavy systému** a im odpovedajúce vlnové funkcie dostaneme rozriešením Schrödingerovej rovnice  $\hat{H}\psi = E\psi$ ,

kde Hamiltonov operátor  $\hat{H}$  sa skladá z operátorov kinetických energií elektrónov 1 a 2 a potenciálnych energií interakcií medzi jednotlivými elektrónmi a jadrami vzájomne, t.j.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Výrazy 1. + 3. dávajú  $\hat{H}_a^0$  – operátor energie v izolovanom atóme  $a$ ,  
výrazy 2. + 4. dávajú  $\hat{H}_b^0$  – operátor energie v izolovanom atóme  $b$ .

Pretože zvyšné členy ( 5. – 8. ) sú oproti  $\hat{H}_a^0 + \hat{H}_b^0 = \hat{H}^0$  „malé“, je možné ich považovať za poruchu a k výpočtu použiť tzv.

**poruchový počet.**

K výpočtu potrebné vlastné hodnoty  $\hat{H}^0$  a im odpovedajúce vlnové funkcie sú známe – vid' riešenie atómu vodíka.

Metódami poruchového počtu potom dostávame pre celú molekulu  
**2 energetické hladiny v základnom stave  $1s$**  :

$$E_{\uparrow\downarrow}(R) = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + W_{ant}(R)$$

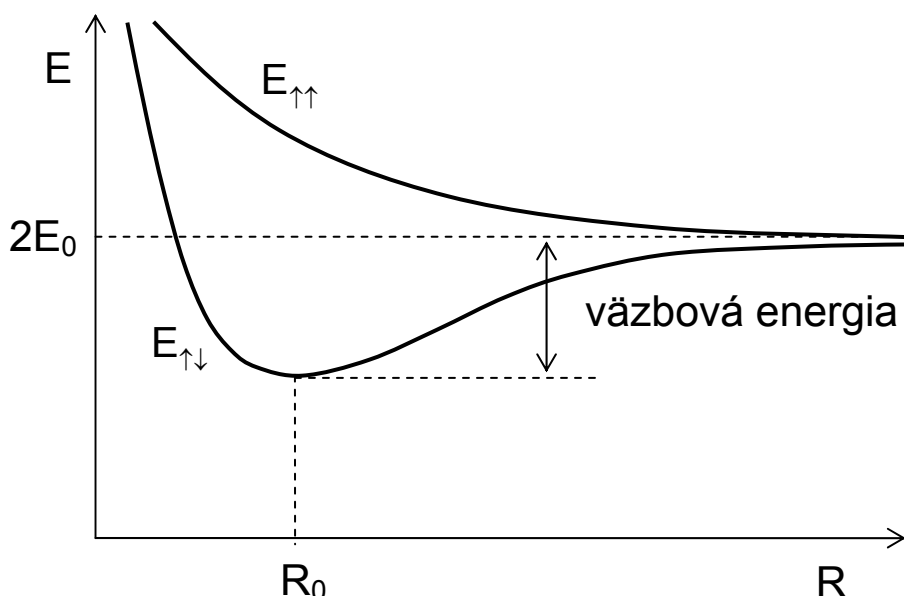
pre spiny elektrónov orientované antiparalelne a

$$E_{\uparrow\uparrow}(R) = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + W_{par}(R)$$

pre spiny elektrónov orientované paralelne.

Teda pôvodná energetická hladina s energiou  $2E_0$  (pre sústavu neinteragujúcich atómov) sa „štiepi“ na dve hladiny pre spiny  $\uparrow\uparrow$  , resp.  $\uparrow\downarrow$  .

Graficky:



*Pozn.:*

S paralelne orientovanými spinmi sa atómy pre každé  $R$  odpudzujú ; v prípade orientovania spinov  $\uparrow\downarrow$  existuje **stabilná konfigurácia** pri vzdialenosti jadier  $R_0$  .

Dá sa ukázať, že v stabilnom stave vzrastie hustota elektrónov medzi jadrami.

**Kovalentné kryštály** vznikajú z atómov, u ktorých je tendencia k tvorbe kovalentných väzieb.

Pretože tieto väzby sú výrazne nasýtené ( jeden elektrón participuje iba v jednej väzbe ) – daný atóm môže mať iba toľko susedov, koľko má valenčných elektrónov.

Napr.: štvormocné prvky ako **C**, **Si**, **Ge** majú takto v kryštáloch **koordináčn é číslo 4** a môžu vytvárať iba štruktúry, v ktorých najbližšie atómy sú vo vrcholoch tetraedra – kryštalizujú v tzv. **štruktúre diamantu**.

**Ďalšie vlastnosti kovalentných kryštálov :**

- a) vysoká energia väzby,
- b) vysoký bod topenia,
- c) veľká tvrdosť,
- d) izolátory, resp. polovodiče.

**Typické kovalentné kryštály:**

kryštály C (diamant), Si, Ge – čiste kovalentné,  
GaAs, GaSb, InSb, InAs – prevažne kovalentné ( ≈ 70% ).

### **1.2.3. Van der Waalsove väzby, molekulové kryštály**

Sily van der Waalsove vznikajú v dôsledku **interakcie elektrických dipólových momentov molekúl**:

- 2 polárne molekuly – interakcia permanentných dipól. momentov,
- polárna + nepolárna molekula – interakcia permanentného dipól. momentu s indukovaným dipól. m.
- 2 nepolárne molekuly – interakcia okamžitých elektr. dipól. momentov  
(resp. atómy s uzavretými elektrón. sférami)

**Charakteristika van der Waalsových väzieb :**

- najobecnejší typ väzby (ľubovolné atómy, resp. molekuly),
- malého dosahu,
- teplom sa ľahko rozrušujú.

**Spôsobujú :**

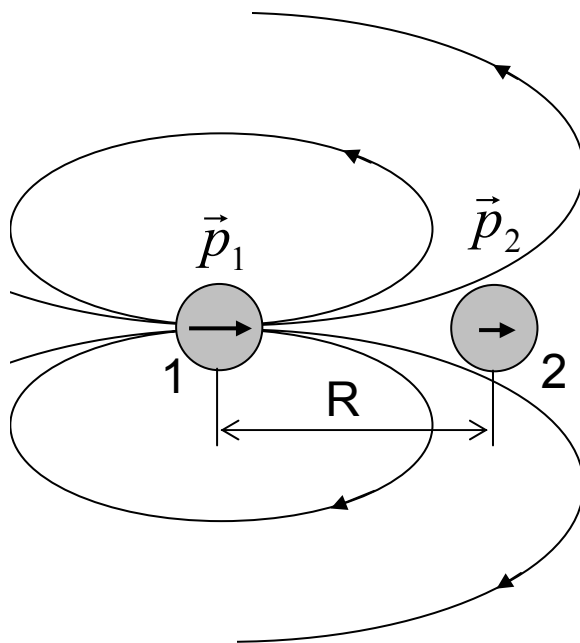
- kondenzáciu plynov na kvapaline,
- adsorpciu plynov na pevnej látke,
- tuhnutie kvapalín v prípadoch ak neexistuje mechanizmus iónovej, kovalentnej, resp. kovovej väzby (vznik kryštálov inertných plynov),
- adhéziu, viskozitu, trenie.

Príklad : Vázba medzi rovnakými atómami vzácneho plynu

elektrónový obal – guľová symetria  $\Rightarrow$  nulová stredná hodnota výsledného dipólového momentu

V skutočnosti – **okamžité rozdelenie elektrónov** v obale vzhľadom na jadro **asymetrické**  $\Rightarrow$  okamžitý dipólový moment

$$\vec{p}_1 = q \cdot \vec{a} \quad (a \text{ je vzdialenosť ťažísk} + a - \text{náboja}).$$



Tento dipólový moment vytvára v okolí elstat. pole  $\Rightarrow$  v molekule 2 sa **indukuje** dipólový moment

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E},$$

kde  $\alpha$  – elektrónová polarizovateľnosť atómu 2.

Sila medzi atómami 1 a 2 následkom interakcie

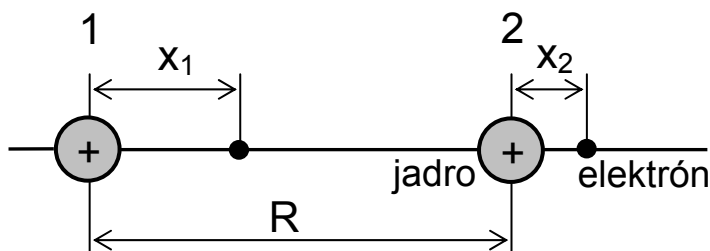
$$\vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}_2 \text{ je } \textit{prít'azlivá}.$$

Vyjadrenie sily, resp. energie vzájomného pôsobenia – zložité vzťahy

$$( \text{pre obe polárne molekuly } F \propto \frac{1}{R^4} ).$$

Kvantitatívne „ľahko“ riešiteľný **model** –

– **atómy nahradené lineárnymi oscilátormi** .



Energetické stavy pre **neinteragujúce oscilátory** (viď kurz fyziky)

1 oscilátor  $\Rightarrow$

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

započítaním *vzájomných interakcií*  $1 \leftrightarrow 2$  a vyriešením Schrödingerovej rovnice pre tento prípad  $\Rightarrow$

*energia systému*  $E \propto -\frac{1}{R^6}$  (bez uvažovania nulových kmitov)

a *sila vzájomného pôsobenia*  $\vec{F} \propto \frac{1}{R^7}$  t.j. sila malého dosahu.

***Vlastnosti molekulových kryštálov :***

- a) energia väzby malá,
- b) nízky bod topenia,
- c) malá mechanická pevnosť.

***Typické kryštály :*** kryštály inertných plynov.

#### **1.2.4. Kovová väzba, kovy**

Kovovú väzbu môžeme považovať za ***nenасыtenú kovalentnú väzbu*** .

Prakticky voľné elektróny (pochádzajúce z valenčných elektrónov) v kovoch vytvárajú navzájom kovalentnú väzbu medzi iónmi, medzi ktorými sa práve nachádzajú (elektrón prechádza od jednej väzby k druhej – je delokalizovaný).

Jednoduchý ***model*** kovu – lokalizované ióny štruktúrnej mriežky sú vnorené do ideálneho plynu „voľných“ elektrónov. Väzba vzniká interakciou kladných iónov s elektrónovým plynom.

***Vlastnosti kovových kryštálov (kovov) :***

- a) nelokalizované elektróny sú schopné pohybu pod vplyvom elektr. polí na makroskopické vzdialenosti  
 $\Rightarrow$  ***vysoká elektrická vodivosť***
- b) spôsob väzby neobmedzuje počet susedov  $\Rightarrow$  kovy kryštalizujú v štruktúrach s vysokým koordinačným číslom
- c) nižšia väzbová energia ako u iónových, resp. kovových kryštáloch
- d) malá mechanická pevnosť, vysoká tvárnosť a kujnosť
- e) vysoký koeficient absorpcie svetla

### 1.3. Kryštalická mriežka. Kryštalické sústavy

Vnútoraná stavba kryštálov sa vyznačuje určitými zákonitosťami a pravidelnosťou usporiadania častíc.

Existuje teda určitá *symetria stavby kryštálov*, ktorá sa odráža v ich makroskopických vlastnostiach.

Pre štúdium a popis fyzikálnych vlastností kryštálov má poznanie ich štruktúry zásadný význam.

**Kryštály** – trojrozmerná pravidelnosť usporiadania častíc

⇒ môžeme zaviesť 3 nekomplanárne vektory, tzv.

**translačné vektory**  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , také,

že pri posunutí kryštálu o ľubovoľný z nich sa kryštál stotožní sám so sebou

(uvažujeme tzv. ideálny kryštál – bez porúch, bez vonkajších povrchov, bez tepelného pohybu).

Stotožnenie kryštálu nastane i pri posunutí o ľubovoľný vektor

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (*)$$

kde  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  sú ľubovoľné celé čísla.

**Rovnica (\*) vyjadruje translačnú symetriu kryštálov.**

Vhodne zvolené vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  (vychádzajúce z 1 bodu) určujú

rovnobežnosten – tzv. **elementárnu bunku**.

Stavbu kryštálu si potom môžeme predstaviť ako útvar vznikajúci tesným skladaním elementárnych buniek.

Aby sme poznali **úplnú štruktúru kryštálu**, potrebujeme ešte vedieť rozloženie a druh častíc v elementárnej bunke.

Pre zjednodušenie popisu kryštálov a zavedenie systematiky ich triedenia je potrebné zaviesť pojmy

– **priestorová mriežka**

– **báza**

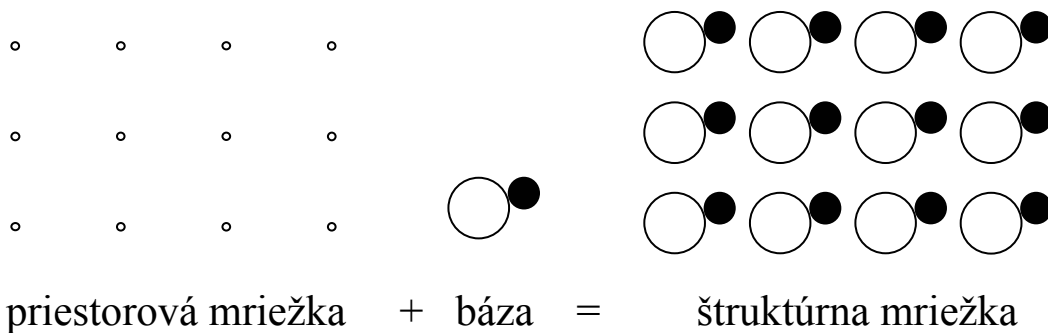


*Definícia:*

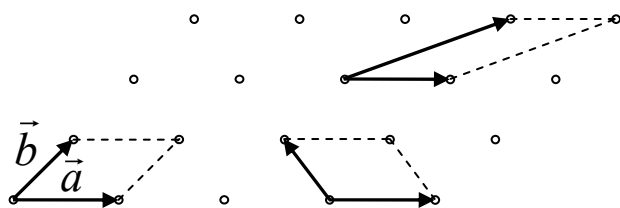
**Priestorová mriežka** – nekonečný počet geometrických bodov (mriežkových bodov) rozložených v priestore tak, že ich usporiadanie v okolí jedného bodu je identické s usporiadaním v okolí ktoréhokolvek iného bodu mriežky.

**Báza** – atóm, alebo skupina atómov identicky priradených každému mriežkovému bodu.

**Štruktúrna mriežka** (štruktúra kryštálu) – vzniká priradením báze každému bodu priestorovej mriežky.



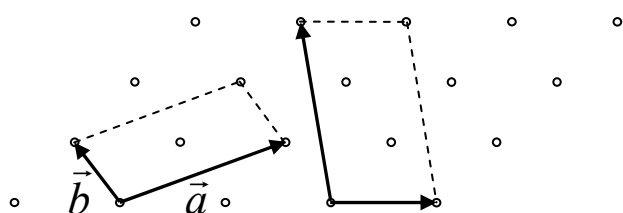
Priestorovú mriežku môžeme popísať rovnicou (\*), ak počiatok súradnicového systému zvolíme v ľubovoľnom mriežkovom bode a osi budú orientované v smere vektorov  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ .



Tú istú mriežku je možné vytvoriť i výberom iných trojíc  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{b}_i$ ,  $\vec{c}_i$  – vid'. obr.

*Definícia:* Rovnobežnosten vytvorený z trojíc  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{b}_i$ ,  $\vec{c}_i$  nazývame **primitívnou bunkou** priestorovej mriežky, ak na jeho objem  $V_i = \vec{a}_i(\vec{b}_i \times \vec{c}_i)$  pripadá mriežkový bod.

*Pozn.:* Všetky útvary na hornom obrázku sú primitívnymi bunkami.



Tieto bunky (tvorené vektormi  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{b}_i$ ,  $\vec{c}_i$ ) sú **neprimitívne** – na prvú pripadajú 2 mriežk. body, na druhú 3.

V prípade **neprimitívnych buniek** translačný vektor

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

neudáva polohu všetkých mriežkových bodov, napriek tomu je v niektorých prípadoch výhodnejšie zavedenie neprimitívnych buniek pre popis mriežky (resp. štruktúry).

*Definícia:*

**Elementárnou bunkou** nazývame podľa určitých konvencií vybratú primitívnu, alebo neprimitívnu bunku.

Tieto konvencie vyplývajú zo symetrie priestorovej mriežky - čo najväčší počet prvkov symetrie ako:

- n-násobné osi symetrie,
- zrkadlové roviny,
- stred inverzie,
- inverzné osi otáčania,
- skrutkové osi otáčania, ...

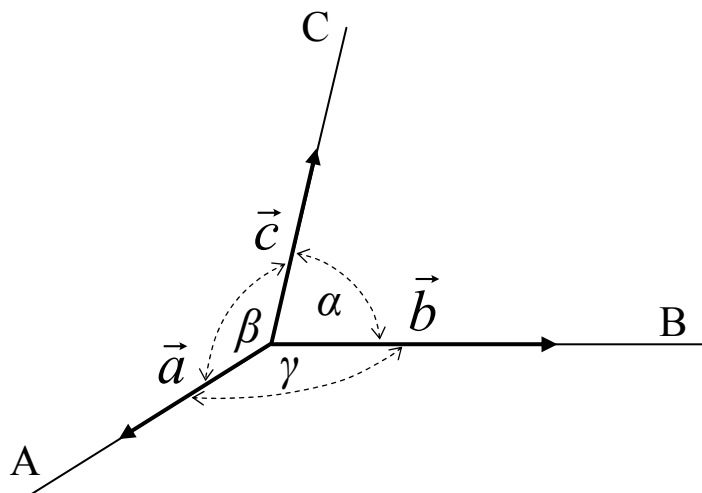
a čo možno najmenší objem.

**Vektory elementárnej bunky**  $\vec{a}_i, \vec{b}_i, \vec{c}_i$

sa nazývajú základné (elementárne) translačné vektory.

Vyberajú sa tak, aby súradnicový systém A,B,C bol pravotočivý (A,B,C – kryštalografické osi).

Označovanie uhlov sa volí  $\alpha, \beta, \gamma$  - pozri obrázok.



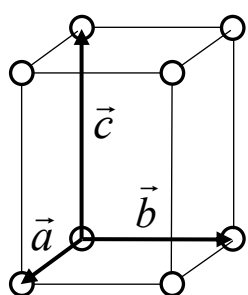
Elementárna bunka je takto určená **6 parametrami**  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  + **označením typu**, ak ide o neprimitívnu bunku.

## Kryštalické sústavy

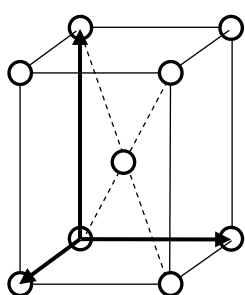
Rozborom symetrie trojrozmerných priestorových mriežok je ich možné rozčleniť na **14** možných typov – tzv. **Bravais**-ových **mriežok**.

I keď všetky tieto mriežky je možné reprezentovať primitívnymi elem. bunkami, z praktického hľadiska je výhodnejšie niektoré z nich reprezentovať i neprimitívnymi **elem. bunkami** – tzv. **centrovanými**.

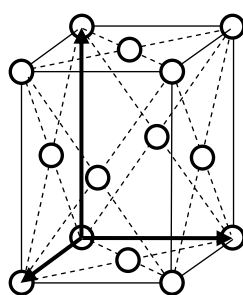
*Príklad:*



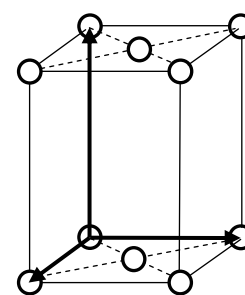
primitívna  
**P**



priestorovo centrovaná  
**I**



plošne centrovaná  
**F**



bazálne centrovaná  
**C**

14 Bravais-ových mriežok je možné rozdeliť do **7 kryštalických sústav** (tak, že v jednej skupine sú mriežky vykazujúce spoločné prvky symetrie).

Sústava	param. elem. bunky		typ elem. bunky
<b>kubická</b>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , I , F
<b>tetragonálna</b>	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , I
<b>ortorombická</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , I , F , C
<b>monoklinická</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$	P , C
<b>triklinická</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
<b>trigonálna</b>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
<b>hexagonálna</b>	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	P

spolu 14 elem.  
buniek

~ 14 Bravais-ovým mriežkam

## 1.4. Označovanie uzlov, smerov a rovín. Millerove indexy

Pre popis vlastností priestorových mriežok alebo kryštálových štruktúr je potrebný jednoznačný predpis pre udanie polohy uzlov mriežky (resp. iných bodov), smerov a rovín v kryštáloch.

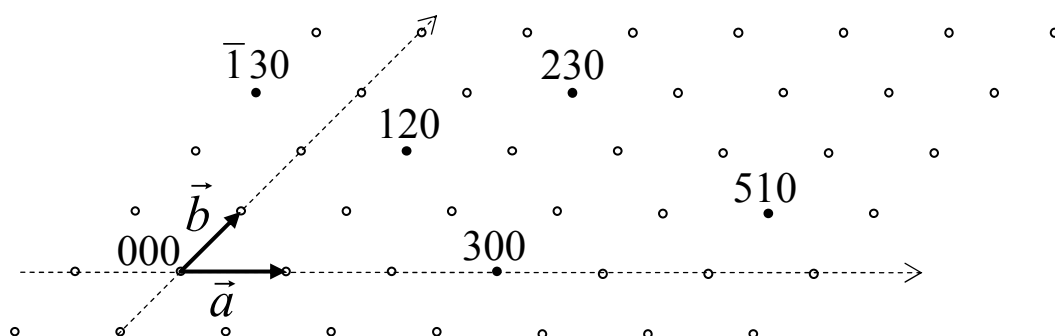
Vychádza sa z *kryštalografického súradného systému* osí daných translačnými vektormi elementárnej bunky (nemusí to byť ortogonálny systém!), s počiatkom v ľubovoľnom mriežkovom bode.

### Označovanie uzlov ( bodov )

Súradnice uzlu udávame trojicou čísel  $pqr$ , kde  $p, q, r$  sú veľkosti priemetov do kryštalografických osí vyjadrené v násobkoch  $|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|$ .

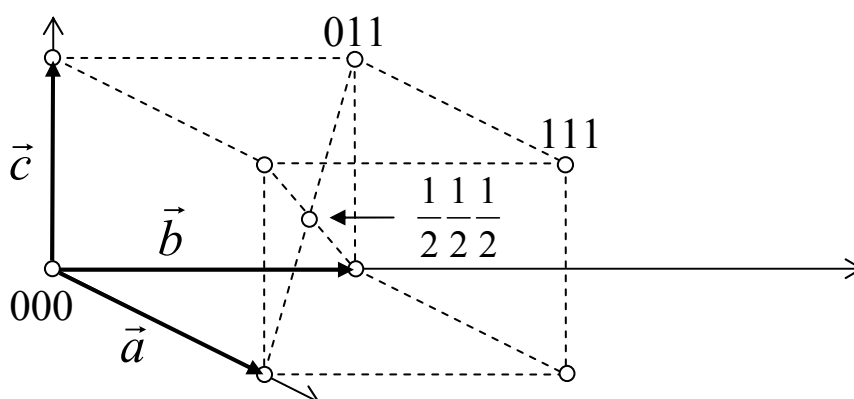
$pqr$  – nazývame *Millerovými indexmi uzlu*.

*Príklad :*



Ak elementárna bunka je primitívna  $\Rightarrow p, q, r$  sú celé čísla,  
 ak elementárna bunka je neprimitívna  $\Rightarrow p, q, r$  môžu byť zlomky.  
 Ak niektorá súradnica uzlu je záporná, píšeme  $\bar{\phantom{x}}$ , napr.  $pq\bar{r}$  (viď obr.).

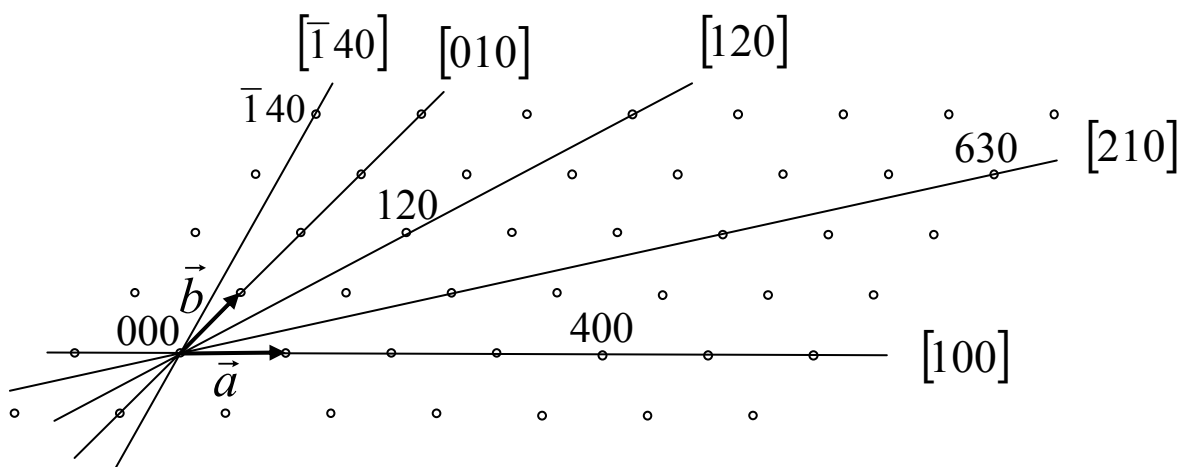
*Príklad :* priestorovo centrovaná elementárna bunka



## Označovanie smerov

Dva mriežkové body definujú mriežkový smer. Ak jeden zvolíme za začiatok súradnicového systému  $000$ , potom druhý je daný vektorom  $\vec{T} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$ . Tri najmenšie celé čísla  $u = \frac{p}{n}$ ,  $v = \frac{q}{n}$ ,  $w = \frac{r}{n}$  určujú vektor rovnakého smeru a nazývajú sa **Millerovými indexmi smeru**. Zápis –  $[uvw]$  (ak niektoré z čísel je záporné píšeme  $[u\bar{v}w]$ ).

Príklad :



**Kryštalografické osi** majú vždy smery  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ .

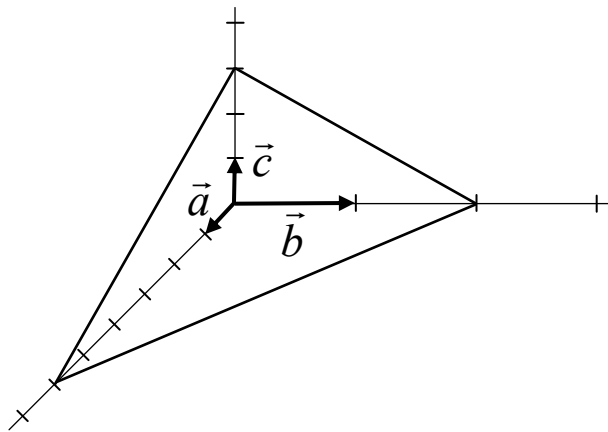
Kryštalograficky **ekvivalentné smery** označujeme  $\langle \quad \rangle$ , napr. v kubickej sústave smery  $[\bar{1}10]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$  atď., sú ekvivalentné, v skratke  $\langle 110 \rangle$ .

## Označovanie rovín

Spôsob určenia Millerových indexov roviny:

- 1) Nájdi priesečníky danej roviny s kryštalografickými osami a vyjadrí ich polohy pomocou mriežkových konštánt –  $A$ ,  $B$ ,  $C$ .
- 2) Prevrátené hodnoty týchto čísel preved' na tri najmenšie celé čísla, ktoré majú rovnaký vzájomný pomer. Výsledok zapíš v okrúhlych zátvorkách  $(hkl)$ .

Príklad :



$$A = 6$$

$$B = 2$$

$$C = 3$$

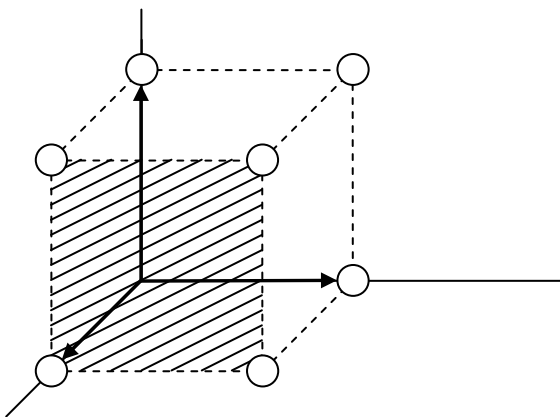
$$\frac{1}{6} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} \quad \text{resp.} \quad \frac{1}{6} : \frac{3}{6} : \frac{2}{6}$$

$$\text{t.j. } 1 : 3 : 2$$

$$\text{teda } (132)$$

Pozn.: Ten istý súbor Millerových indexov majú všetky roviny s touto rovnobežné.

Príklad : *kubická mriežka* – určenie Millerových indexov vyšrafova-  
nej roviny



$$A = 1$$

$$B = \infty$$

$$C = \infty$$

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty}$$

$$\text{t.j. } 1 : 0 : 0$$

$$\text{teda } (100)$$

Symbolom  $\{hkl\}$  označujeme všetky roviny typu  $(hkl)$ , ktoré sú **kryštalograficky ekvivalentné** (t.j. vyznačujú sa rovnakými medzi-rovinnými vzdialenosťami a sú rovnako zaplnené mriežkovými bodmi).

Príklad :

V kubickej sústave je vzdialenosť medzi kryštalograficky ekvivalentnými rovinami  $\{hkl\}$  daná vzťahom  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ .

Pozn.:

Sú i iné možnosti výberu primitívnych buniek pre jednotlivé kryštalické mriežky. Jednou z nich je tzv. Wignerova-Seitzova bunka, ktorú rozoberieme v časti „Recipročná mriežka“ a to v spojitosti s Brillouinovou zónou v recipročnej mriežke.

## 1.5. Recipročná mriežka

Pre pochopenie difrakcie žiarenia a k štúdiu elektrónovej štruktúry kryštálov je nutné zaviesť pojem recipročnej mriežky.

V ďalšom si ukážeme spôsob, ako sa z danej priestorovej mriežky konštruuje mriežka k nej recipročná a aké sú jej vlastnosti.

### 1.5.1. Konštrukcia a vlastnosti

*Voľba označenia:*

Označme elementárne translačné vektory priestorovej mriežky  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ( $\equiv \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ).

*Definícia:*

**Elementárne translačné vektory recipročnej mriežky**  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$  sú definované vzťahmi:

$$\begin{array}{l} \boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}} \quad - \text{ v kryštalografii,} \\ \text{resp. } \boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij}} \quad - \text{ vo fyzikálnych aplikáciách,} \end{array}$$

kde  $i, j = 1, 2, 3$  a  $\delta_{ij}$  – Kroneckerov symbol  $= 1$  ak  $i = j$ ,  
 $= 0$  ak  $i \neq j$ .

Vychádzajúc z definície  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$  je možné odvodiť pre elementárne translačné vektory recipročnej mriežky:

$$\boxed{\begin{array}{l} \vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \\ \vec{a}_2^* = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} \\ \vec{a}_3^* = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V} \end{array}}$$

kde  $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$   
je objem elementárnej bunky priestorovej mriežky.

Pozn.: Vychádzajúc z definície  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij} \Rightarrow$   
 $\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}$  , atď.

Ľubovoľný bod recipročnej mriežky je možné popísať  
**translačným vektorom recipročnej mriežky :**

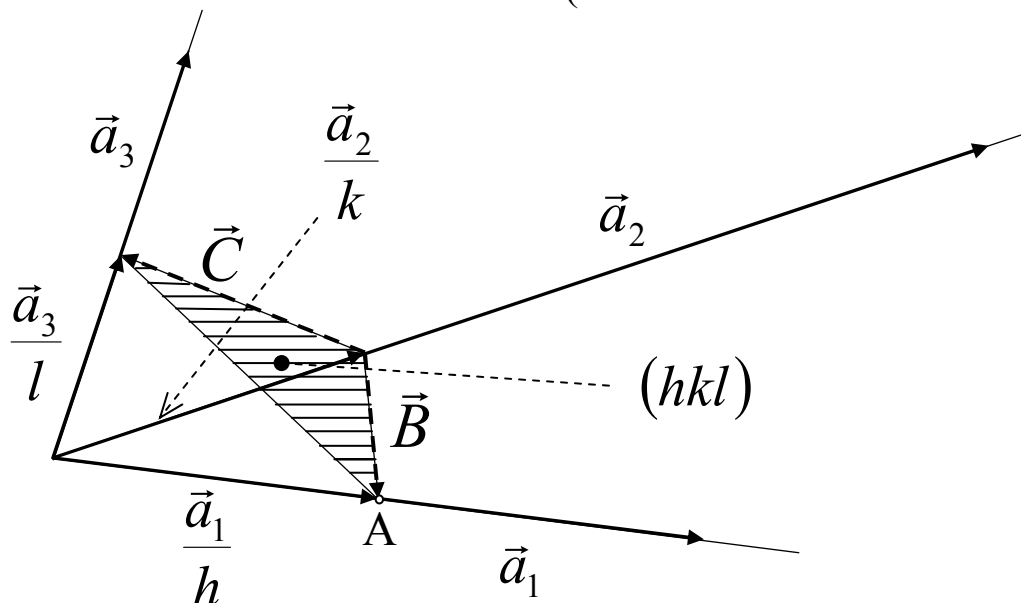
$$\vec{T}^* = n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^* + n_3 \vec{a}_3^* \quad , \quad \text{kde } n_1, n_2, n_3 \text{ sú celé čísla.}$$

### **Vlastnosti recipročnej mriežky :**

Majme sústavu rovín  $(hkl)$  priestorovej mriežky. Vyšetrujme  
**vlastnosti translačného vektora recipročnej mriežky**

$\vec{T}_{hkl}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$  , ktorého súradnice sú Millerovými  
 indexmi roviny  $(hkl)$  priestorovej mriežky.

- A)** Úseky, ktoré jedna z rovín  $(hkl)$  (najbližšia k počiatku) vytína na  
 kryštalografických osiach sú dané vektormi  $\frac{\vec{a}_1}{h}$  ,  $\frac{\vec{a}_2}{k}$  ,  $\frac{\vec{a}_3}{l}$   
 (dôkaz vid' definícia indexov  $(hkl)$  ).



Zvoľme vektor  $\vec{B}$  (vid' obr.) ležiaci v rovine  $(hkl)$  a vypočítajme  
 skalárny súčin  $\vec{B} \cdot \vec{T}_{hkl}^*$  .



$$\vec{B} \cdot \vec{T}_{hkl}^* = \left( \frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) \cdot (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*) = 1 - 1 = 0 \quad !$$

$$\Rightarrow \vec{T}_{hkl}^* \perp \vec{B}$$

Zvoľme v rovine  $(hkl)$  vektor  $\vec{C}$  (viď obr.) a vypočítajme  $\vec{C} \cdot \vec{T}_{hkl}^*$ . Analogickým postupom ako hore dostaneme  $\vec{C} \cdot \vec{T}_{hkl}^* = 0$ , teda

$$\vec{T}_{hkl}^* \perp \vec{B} \cup \vec{T}_{hkl}^* \perp \vec{C} \Rightarrow \text{vektor } \vec{T}_{hkl}^* \text{ je kolmý na rovinu } (hkl).$$

**B) Vzdialenosť vyšrafovej roviny od počiatku udáva medzirovinnú vzdialenosť ekvivalentných rovín typu  $(hkl)$** , vyjadríme túto vzdialenosť pomocou  $|\vec{T}_{hkl}^*|$  !

V smere kolmom na rovinu zvolme jednotkový vektor  $\vec{n}$ . Potom platí

$$\vec{T}_{hkl}^* = |\vec{T}_{hkl}^*| \cdot \vec{n}.$$

Vyberme ľubovoľný bod v rovine  $(hkl)$ , ozn. A (viď obr.). Priemet vektora tohto bodu do smeru  $\vec{n}$  udáva vzdialenosť  $(hkl)$  od počiatku:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \vec{n} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{T}_{hkl}^*}{|\vec{T}_{hkl}^*|} = \frac{1}{|\vec{T}_{hkl}^*|}, \text{ teda } \boxed{d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{T}_{hkl}^*|}}.$$

Z bodov A) a B) vyplýva –

**vektor  $\vec{T}_{hkl}^*$  má tieto vlastnosti :**

- 1) *je kolmý na sústavu rovín  $(hkl)$ ,*
- 2) *jeho veľkosť udáva recipročnú hodnotu medzirovinných vzdialeností rovín  $(hkl)$ .*

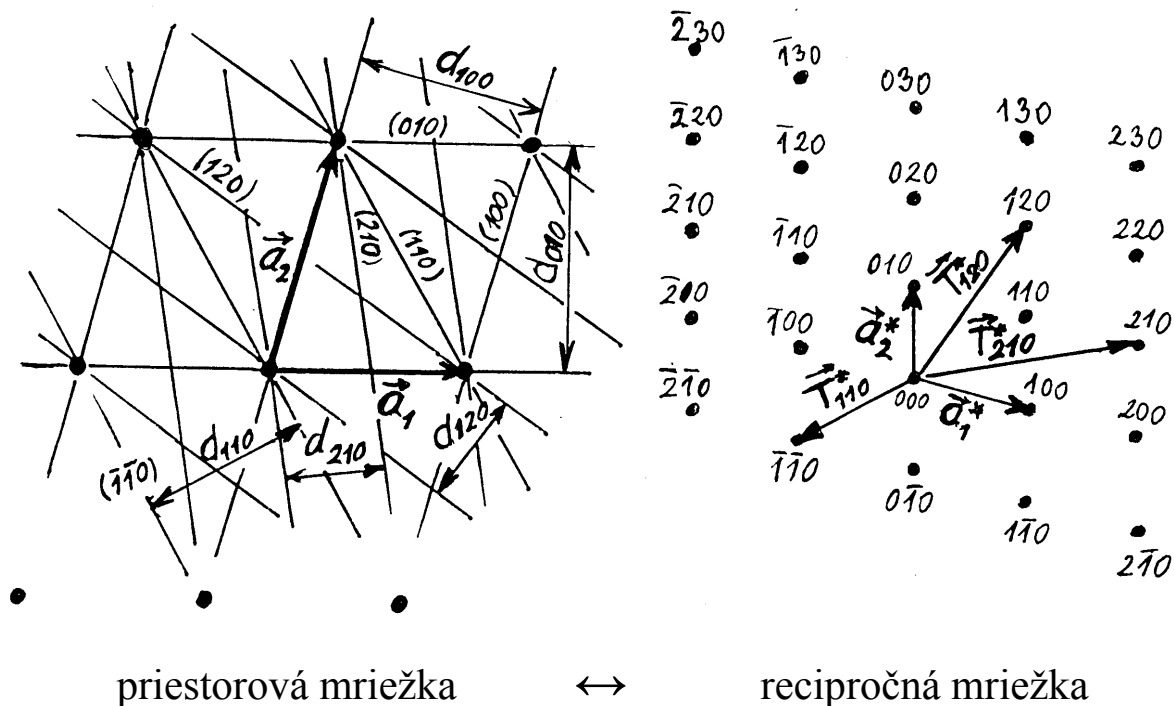
*Pozn.:* Pre recipročnú mriežku definovanú ako  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij}$  –  
bod 1) platí rovnako,

$$2) d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{T}_{hkl}^*|}.$$

Každý bod recipročnej mriežky takto charakterizuje systém rovnobežných rovín ( $hkl$ ) danej priestorovej mriežky a jeho vzdialenosť od počiatku je rovná recipročnej hodnote medzirovínnej vzdialenosti rovín ( $hkl$ ).

Zo znalosti recipročnej mriežky (získanej napr. experimentálne) je opačným postupom možné konštruovať skutočnú priestorovú mriežku.

### Vzájomný súvis priestorovej (reálnej mriežky) a mriežky k nej recipročnej



S každou kryštálovou štruktúrou sú spojené 2 mriežky – skutočná kryštálová mriežka a recipročná mriežka.

**Difrakčný obrazec** kryštálu (ako bude vysvetlené neskôr) je vlastne „mapa“ recipročnej mriežky.

#### Ďalšie vlastnosti recipročnej mriežky:

objem elementárnej bunky recip. mriežky

$$V^* = \vec{a}^* (\vec{b}^* \times \vec{c}^*) ,$$

súvis objemov elementárnych buniek

$$V^* = \frac{1}{V} ,$$

( kde  $V = \vec{a} (\vec{b} \times \vec{c})$  )

súvis priestorových a recipročných mriežok:

*symetria (príslušnosť k danej kryštalickej sústave) sa zachováva, centrovanosť buniek vo všeobecnosti nie, napr.:*

*primitívna kubická → primitívna kubická  
priestorovo centrovaná kubická → plošne centrovaná kubická  
plošne centrovaná kubická → priestorovo centrovaná kubická*

### 1.5.2. Brillouinove zóny

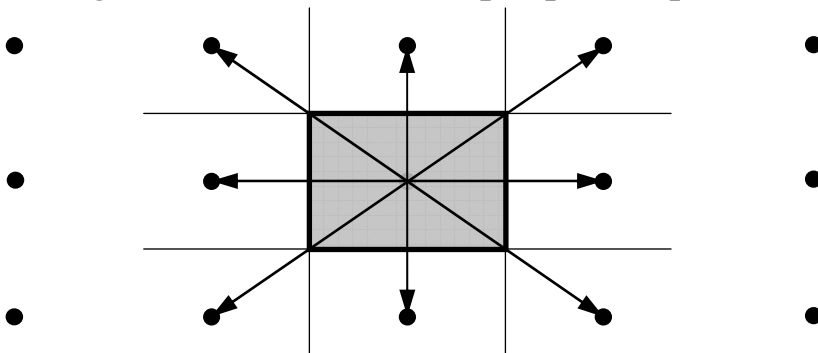
Charakteristický útvar priestorovej mriežky – elementárnu bunku – je možné vybrať i iným spôsobom ako bolo popísané v kap. 1.3.

*Definícia:*

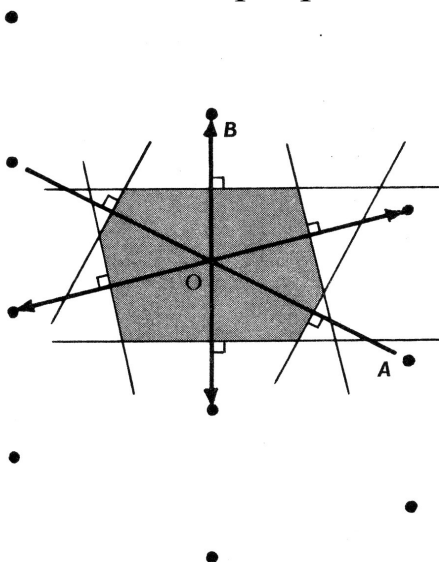
***Wigner – Seitzova elementárna bunka***

***Oblasť v priestorovej mriežke vymedzená rovinami vedenými kolmo poliacimi bodmi spojnic k najbližším susedným mriežkovým bodom.***

*Príklad :* Wigner – Seitzova bunka pre plošnú pravouhlú mriežku



*Príklad :* Wigner – Seitzova bunka pre plošnú rovnobežníkovú mriežku



*Definícia:*

**Brillouinova zóna –**

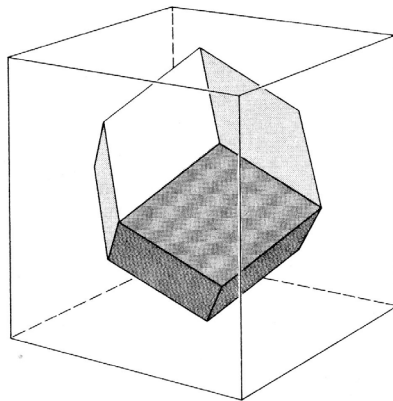
***Wigner - Seitzova elementárna bunka vytvorená  
v recipročnej mriežke***

*Vlastnosti :*

- na každú Brillouinovu zónu pripadá jeden mriežkový bod recipročnej mriežky (umiestnený v jej centre),
- celú recipročnú mriežku je možné vytvoriť tesným prikladaním Brillouinových zón,
- Brillouinova zóna má zásadný význam pri výklade tepelného kmitania i popise stavov elektrónov a dier v kryštáloch.

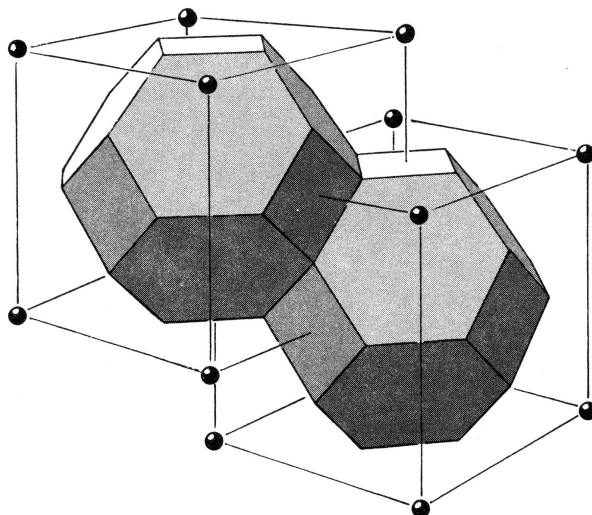
*Príklad :*

Brillouinova zóna pre kubickú priestorovo centrovanú mriežku  
( 12 sten – rombický dodekaeder )



*Príklad :*

Brillouinova zóna pre kubickú plošne centrovanú mriežku  
( 14 sten – zrezaný oktaeder )



## 1.6. Experimentálne metódy určovania štruktúry kryštálov

Štruktúra kryštálov sa študuje a dá určovať pomocou štruktúrne – analytických metód, pri ktorých *na kryštálovej mriežke necháme difraktovať žiarenie* vhodného typu a vhodnej vlnovej dĺžky.

Typy žiarenia – *rtg. žiarenie* ( fotóny – elmag. vlnenie,  $E = \frac{hc}{\lambda}$  )

*elektróny* ( de Broglie-ho vlny,  $\lambda = \frac{h}{mv}$  )

*neutróny* ( de Broglie-ho vlny,  $\lambda = \frac{h}{mv}$  )

Výber typu žiarenia, resp. vlnovej dĺžky – volíme podľa zámeru, čo chceme určiť:

symetriu kryštálov,  
mriežkové konštanty,  
rozloženie hustoty elektrónov,  
polohu jadier, polohu izotopov,  
štúdium povrchov, atď.

### 1.6.1. Difrakcia rtg. žiarenia

V ďalšom podrobne rozoberieme difrakciu rtg. žiarenia, pre difrakciu elektrónov, resp. neutrónov platia obdobné vzťahy (po zohľadnení vlnovej dĺžky ich de Broglie-ho vlny).

Pod *difrakciou rtg. žiarenia na štruktúrnej mriežke* rozumieme jav, keď pôsobením dopadajúceho žiarenia sa elektróny ožiarených atómov stávajú sami zdrojmi (sekundárneho) koherentného žiarenia s rovnakou dĺžkou vlny, ktoré sa v určitých smeroch interferenciou skladá do difrakčných maxim, v iných smeroch sa interferenciou ruší.

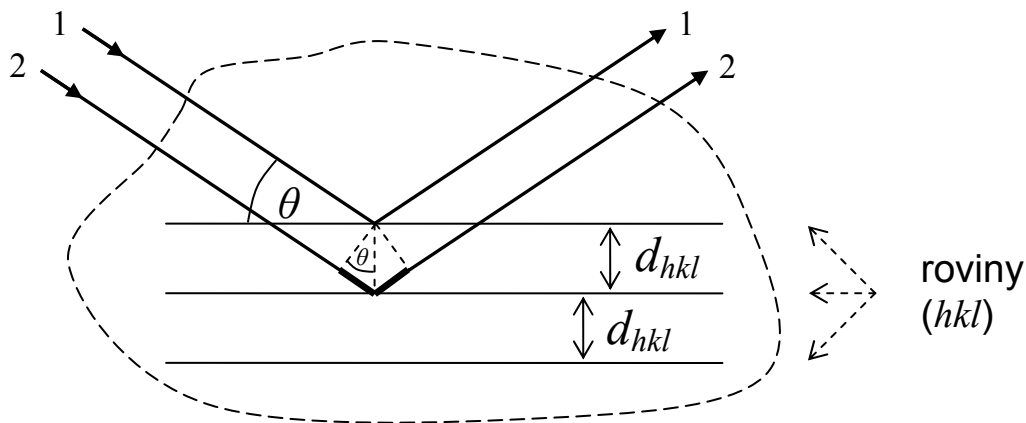
Difrakčné javy (pozorované maximá) jednoznačne dokazujú *diskrétnu a periodickú stavbu kryštálov*.

*Rtg. žiarenie* – vzniká na kovovej anóde ( W , Cu ) röntgenovej trubice po dopade elektrickým polom urýchlených elektrónov. Emitované brzdné žiarenie má buď

*spojité spektrum* vlnových dĺžok, alebo vykazuje tzv. *charakteristické spektrum* (jednotlivé spektrálne čiary – pri vyšších rýchlostiach elektrónov).

### 1.6.2. Braggov zákon

Majme sústavu rovín ( $hkl$ ) s medzirovinnou vzdialenosťou  $d_{hkl}$ . Nech na túto sústavu rovín dopadá rtg. žiarenie s vlnovou  $\lambda$  pod uhlom  $\theta$  meranom od roviny (viď obr.)



Uvažujme zrkadlový odraz rovinnej elm. vlny od jednotlivých rovín ( $hkl$ ).

Dráhový rozdiel lúčov 1 a 2 :

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta$$

K zosilneniu interferenciou dôjde ak

$$\Delta = n\lambda \quad , \quad \text{kde } n - \text{ celé číslo (rád reflexie) ,}$$

teda  $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$  – tzv. **Braggov zákon** .

Z rovnice je vidieť, že použitá vlnová dĺžka difraktovaného žiarenia musí spĺňať podmienku  $\lambda \leq 2d_{hkl}$

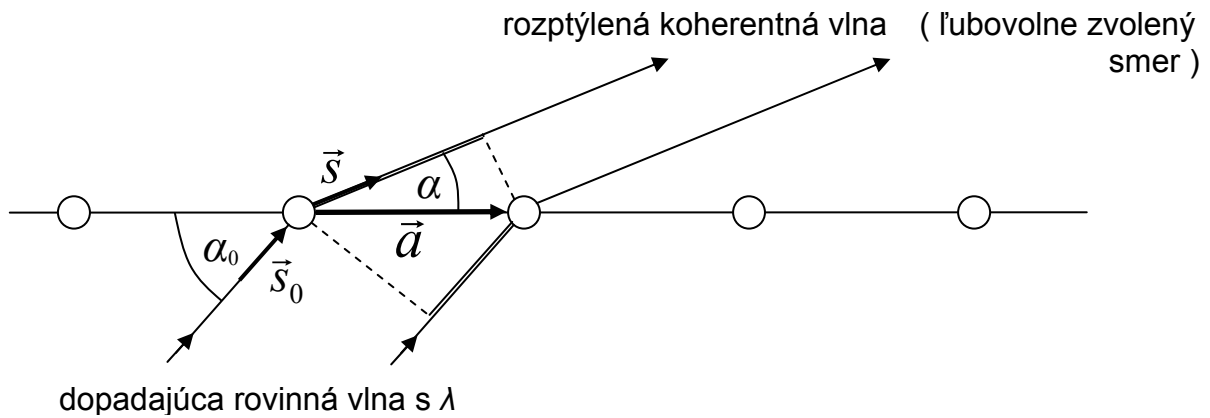
– v praxi používané  $\lambda \in (0,1 - 0,2) \text{ nm}$  .

*Pozn.:* Uvedená predstava odrazu od rovín je síce názorná, v skutočnosti ale **elektrónový obal atómu rozptyľuje žiarenie do všetkých smerov**.

V nasledujúcej kapitole rozoberieme difrakciu z tohto pohľadu – tzv. **difrakcia podľa Laueho**.

### 1.6.3. Laueho rovnice

Uvažujme najprv prípad *difrakcie na lineárnej mriežke*.



Zosilnenie interferenciou v smere  $\vec{s}$ , ak

$$a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = h \cdot \lambda$$

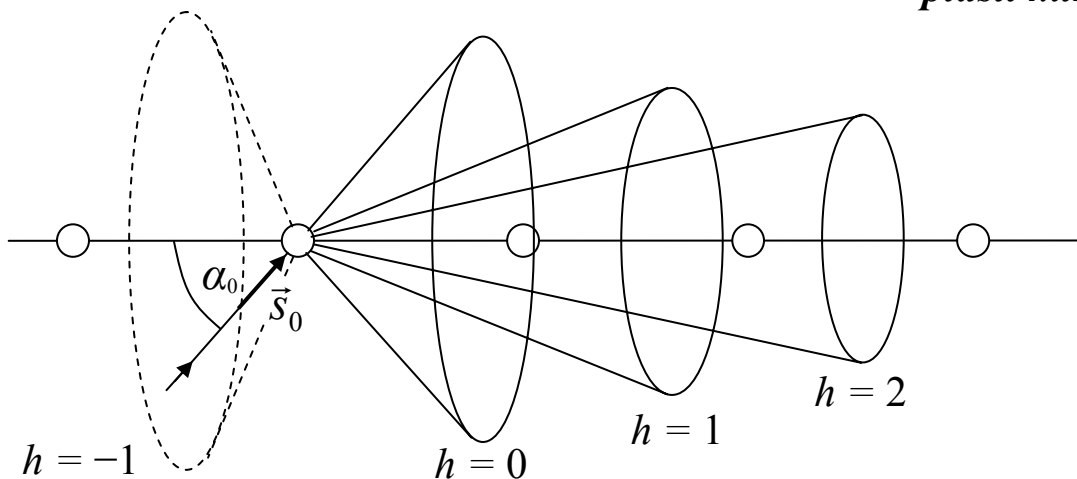
$$\vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0 = h \cdot \lambda$$

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \cdot \lambda$$

(\*)

kde  $h$  – rád difrakcie.

Pri danom  $\vec{s}_0$  – smery  $\vec{s}$ , ktoré vyhovujú podmienke (\*) *ležia na plášti kužeľov* :



Pre *dvojrozmernú mriežku* musí byť *naviac* splnená rovnica typu

$$\vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k \cdot \lambda$$

a smery  $\vec{s}$  pre konštruktívnu interferenciu sú totožné s *priesečníkmi sústav kužeľov*.

### **Trojrozmerná mriežka**

- pre interferenčné maximum v smere  $\vec{s}$  musia byť **súčasne splnené** 3 rovnice:

$$\begin{array}{l} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = \vec{a}(\vec{s} - \vec{s}_0) = h \cdot \lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) = \vec{b}(\vec{s} - \vec{s}_0) = k \cdot \lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = \vec{c}(\vec{s} - \vec{s}_0) = l \cdot \lambda \end{array}$$

tzv. **Laueho rovnice** (podmienky) ( $h, k, l$  sú celé čísla).

V Laueho rovniciach sú:

$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  – uhly dopadajúceho zväzku s kryštalografickými osami v smere  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ,

$\alpha, \beta, \gamma$  – uhly rozptýleného zväzku s kryštalografickými osami v smere  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

*Pozn.:* Pre monokryštál a monochromatické žiarenie s  $\lambda$  a pre daný smer dopadu  $\vec{s}_0$  ( $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ ) nemusia byť súčasne splnené všetky tri rovnice pre žiadny difraktovaný smer  $\vec{s}$  (neexistujú spoločné priesečníky 3 sústav kužeľov)  
– v tomto prípade nepozorujeme difrakciu.

*Pozn.:* Dá sa dokázať, že **Braggova rovnica a Laueho rovnice sú ekvivalentné.**

#### **1.6.4. Evaldova konštrukcia**

Uvažujme šírenie sa rovinnej elektromagnetickej vlny.

Zaveďme jej vlnový vektor :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n},$$

kde  $\lambda$  – vlnová dĺžka,

$\vec{n}$  – jednotkový vektor v smere šírenia sa vlny.

Vlnovú funkciu pre rovinnú vlnu môžeme potom zapísať ako

$$E(\vec{r}) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad \text{kde vektor intenzity poľa } \vec{E} \perp \vec{k}.$$



Ukážme v ďalšom, že **obraz difrakčných maxím** na tienidle dáva priamu **informáciu o recipročnej mriežke**.

Zavedme do Laueho rovníc vlnové vektory  $\vec{k}, \vec{k}_0$  :

$$\begin{array}{l} \vec{a} (\vec{s} - \vec{s}_0) = h.\lambda \\ \text{rovnice } \vec{b} (\vec{s} - \vec{s}_0) = k.\lambda \quad \text{násobme } \frac{2\pi}{\lambda} , \\ \vec{c} (\vec{s} - \vec{s}_0) = l.\lambda \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \Rightarrow \vec{a} (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi.h \\ \vec{b} (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi.k \\ \vec{c} (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi.l \end{array}$$

Sústava týchto troch rovníc bude splnená ak

$(\vec{k} - \vec{k}_0)$  sa bude rovnať niektorému vektoru  $\vec{G}^*$  recipročnej mriežky  
(definovanej vzťahmi  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$ ).

Dôkaz:

$$\begin{array}{l} \vec{a} \cdot \vec{G}^* = \vec{a} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = h \cdot 2\pi \\ \vec{b} \cdot \vec{G}^* = \vec{b} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = k \cdot 2\pi \\ \vec{c} \cdot \vec{G}^* = \vec{c} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = l \cdot 2\pi \end{array}$$

Teda podmienku pre konštruktívnu interferenciu môžeme zapísať ako

$$\boxed{\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}^*} \quad , \text{ resp. } \quad \boxed{\Delta \vec{k} = \vec{G}^*}$$

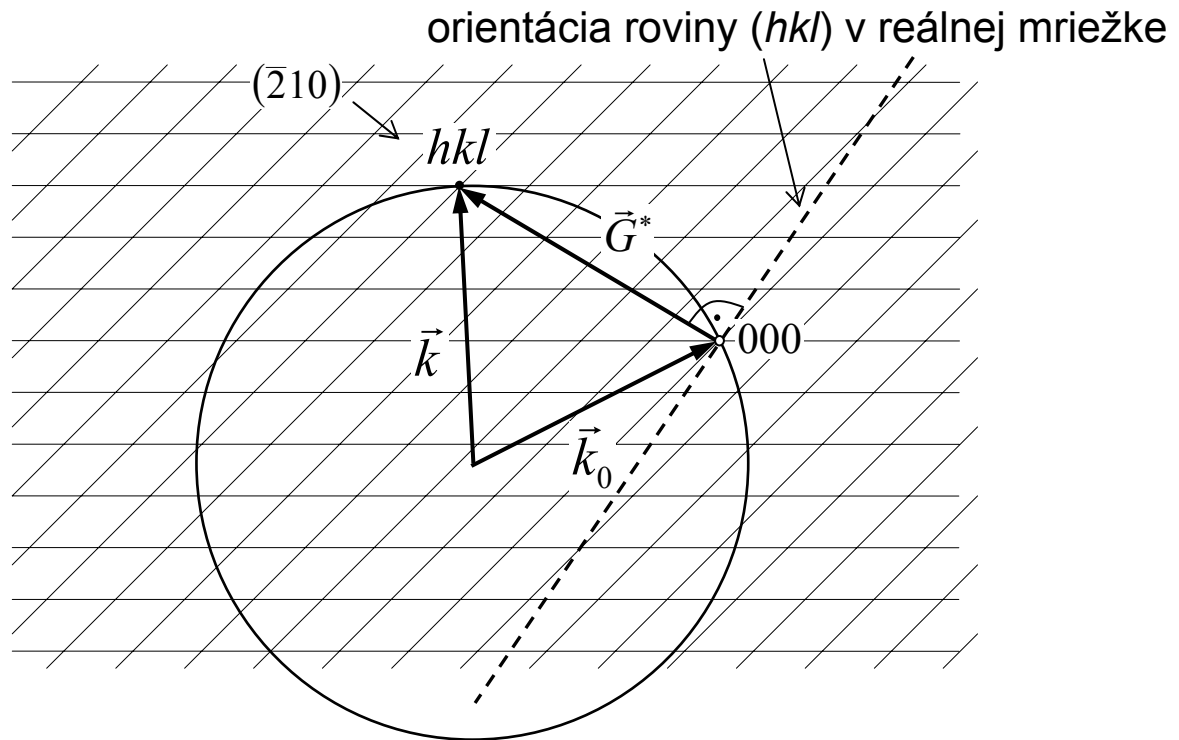
## Ewaldova konštrukcia

Slúži k interpretácii difrakčných obrazcov.

Postup:

- znázorníme recipročnú mriežku ku danej „reálnej“ mriežke,
- smer dopadajúceho vlnenia znázorním vektorom  $\vec{k}_0$  končiacim v bode 000 ,
- opíšem kružnicu (sféru) so stredom v počiatku  $\vec{k}_0$  a polomerom  $k_0$  ,

d) ak kružnica (sféra) prechádza niektorým mriežkovým bodom recipročnej mriežky, potom interferenciou zosilnené vlnenie je difraktované do smeru  $\vec{k}$  (vid' obr.) a jedná sa o difrakciu od sústavy rovín  $(hkl)$ .



v obrázku použité  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}^*$

– v smere  $\vec{k}$  budeme pozorovať difrakčné maximum od sústavy rovín  $(\bar{2}10)$

*Postup v praxi :*

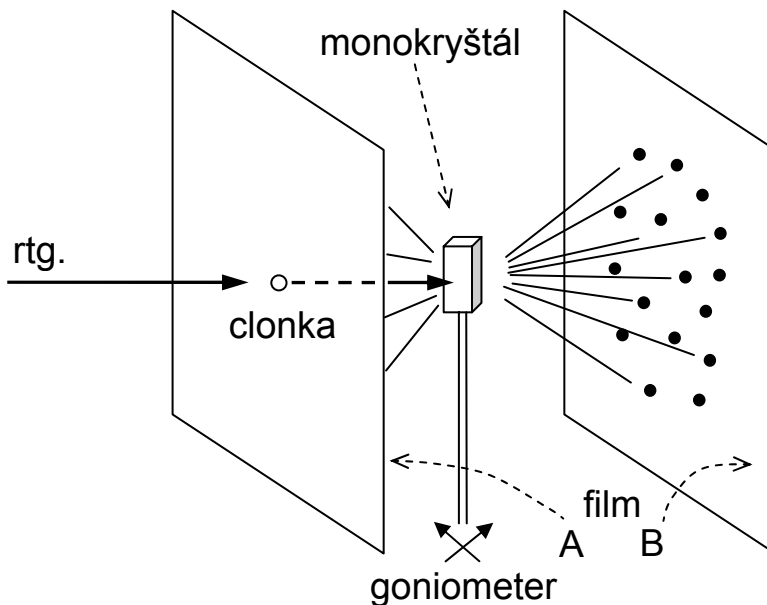
podľa difrakčných stôp rekonštruujem recipročnú mriežku

$\Rightarrow$  reálna mriežka

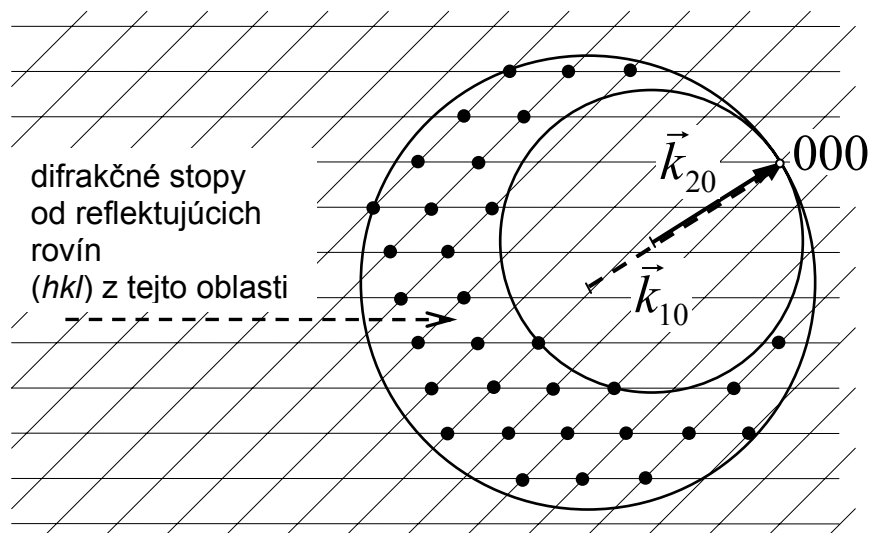
## 1.6.5. Difrakčné metódy rtg.: Laueho, rotujúceho kryštálu, Debye-Scherrerova

### Laueho metóda

**Prevedenie:** vzorka – *monokryštál* (v kľude)  
 rtg. spektrum – *spojité* ( $\lambda_1, \lambda_2$ )



### Evaldova konštrukcia:



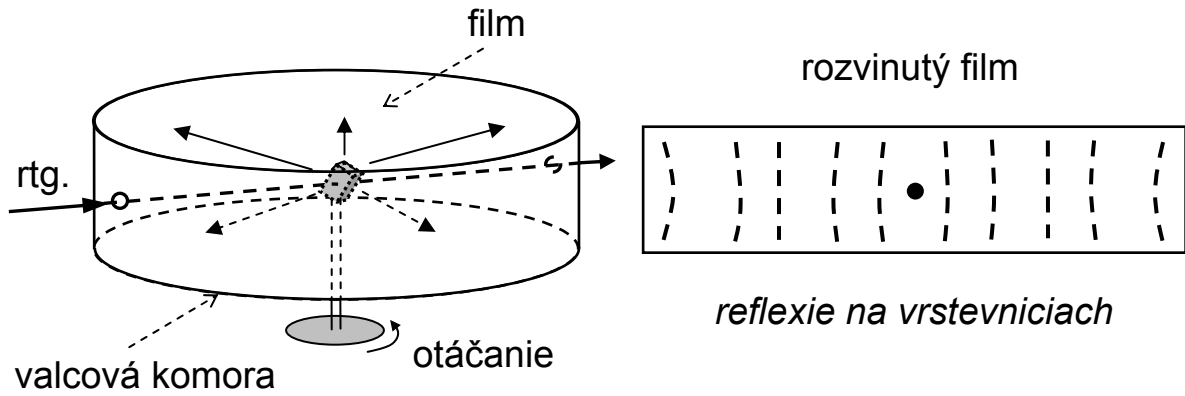
### Použitie metódy:

- určenie orientácie kryštalografických osí
- určenie prvkov symetrie mriežky (nastavovaním monokryštálu do rôznych orientácií)

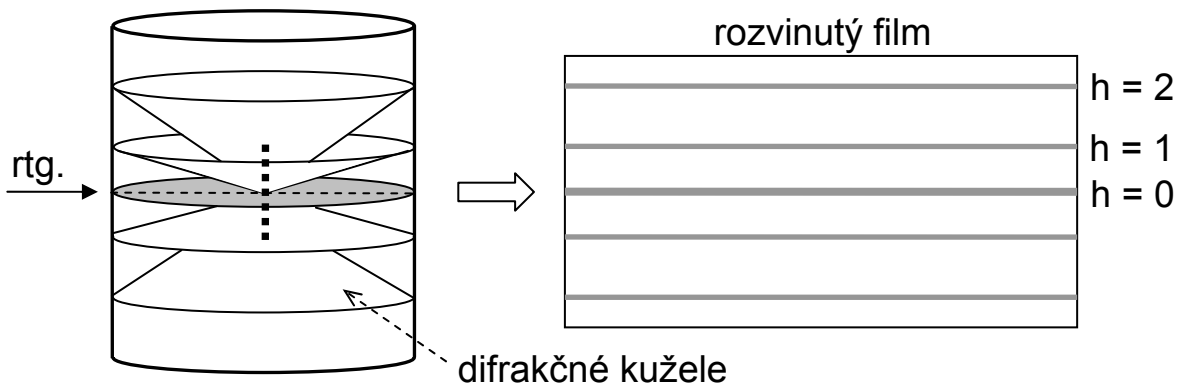
pre určenie  $a, b, c$  – nevhodná

## Metóda rotujúceho kryštálu

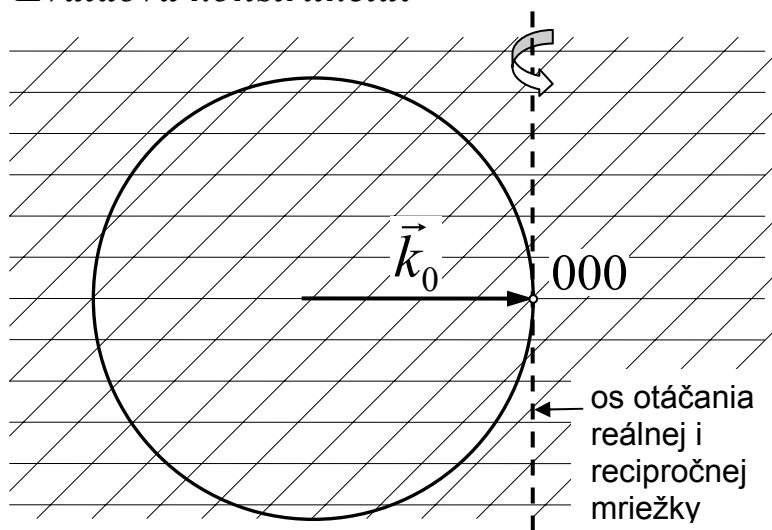
**Prevedenie:** vzorka – *monokryštál* (rotujúci)  
 rtg. spektrum – *monochromatické*



### prípád lineárneho reťazca



### Evaldova konštrukcia:



Evaldova sféra v kľude, otáča sa recipročná mriežka → na sféru postupne (opakovane) „prichádzajú“ niektoré body recipročnej mriežky.

### Použitie metódy:

presné určenie mriežkových konštánt  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

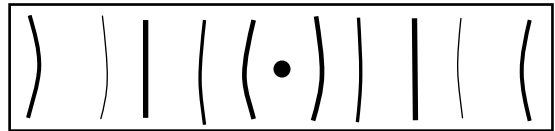
## Debye - Scherrerova metóda

**Prevedenie:** vzorka – *polykryštálická* (v kľude)  
rtg. spektrum – *monochromatické*

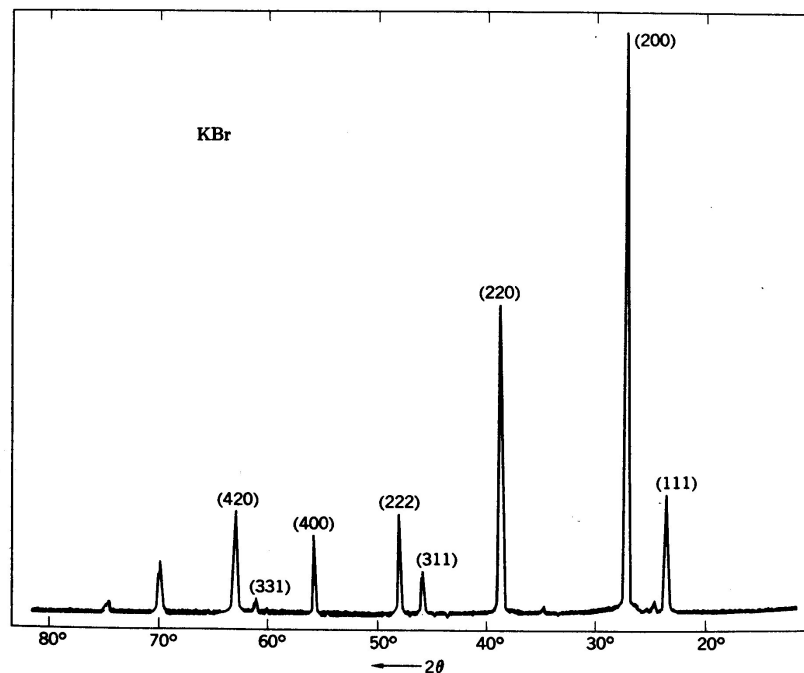
**Experimentálna zostava** – podobná ako u metódy rotujúceho kryštálu (ale bez rotácie vzorky)

Tvar stôp na rozvinutom filme:

– stopy rôznych intenzít, možno merať fotometricky



**Ukážka spektra:**



**Evaldova konštrukcia:**

ako u metódy rotujúceho kryštálu – ide o polykryštál  $\Rightarrow$   
rôzne orientované mriežky

**Použitie metódy:** z difrakčných metód najviac používaná metóda

**Informácie o štruktúrnej mriežke z:**

- polohy čiar,
- relatívnych intenzít čiar,
- šírok čiar.

**Možno určiť:**

kvantitatívne – kryštálické fázy

usporiadanie atómov v elem. bunke (z vymiznutých difrakcií)

zo zmien  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – vnútorné pnutia

veľkosť mikrokryštálikov (väčšie  $\rightarrow$  čiary nespojité)

poruchy mriežok, doménovú štruktúru kovov, atď.

## 1.6.6. Difrakcia elektrónov a neutrónov

### Difrakcia elektrónov

Difrakčné javy je možné vyhodnocovať ako u rtg. difrakcie ak uvažujeme vlnovú dĺžku odpovedajúcej de Broglie-ho vlny elektrónov

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Geometrické podmienky rovnaké ako u rtg. difrakcie, rozdielna *experimentálna technika*: vákuum – pozorovanie *v elektrónových mikroskopoch* prispôbených na difrakciu.

*Vlastnosti zväzku elektrónov:*

účinnější rozptyl na atómoch,  
hĺbka vniku veľmi malá.

⇒ *využitie difrakcie* – hlavne na *štúdium povrchových vrstiev* látok

### Difrakcia neutrónov

Použitý *zväzok neutrónov z reaktora* vymedzený monochromátorom (neutróny iba určitých rýchlostí).

Difraktované neutróny registrované Geiger-Millerovými počítačmi.

*Vlastnosti zväzku neutrónov:*

neutróny – bez elektrického náboja ⇒ ľahko prenikajú elektrónovým obalom, interagujú prostredníctvom magnetického momentu (nenulový spin) so spinmi elektrónov a jadier.

*využitie difrakcie:*

klasifikácia látok z hľadiska magnetických vlastností,  
možno rozlíšiť dva prvky s blízkymi atómovými číslami (rôzne spiny),  
na rozlíšenie izotopov.