

# Studijní opory k předmětu Mineralogie I

## Všeobecná mineralogie, část I.

podzimní semestr, rozsah výuky 3/0

vypracoval: Václav Vávra

Základní orientace v textu:

**červeně** jsou označeny důležité základní definice

**modře** jsou značené doplňující informace

**zeleně** jsou značeny základní anglické termíny

obrázky a doplňující informace najdete na: <http://mineralogie.sci.muni.cz>

## Úvod do předmětu – základní pojmy v mineralogii

Základním předmětem studia v mineralogii je minerál (nerost) se všemi jeho vlastnostmi a procesy, kterých se zúčastňuje.

**Minerál je homogenní přírodní fáze s přesně definovatelným chemickým složením a s vysoce uspořádanou stavbou částic. Většinou vzniká v anorganických procesech.**

Minerál je přírodní fáze (substance, hmota) vzniklá přírodním procesem. Homogenita minerálu reprezentuje stejné fyzikální a chemické vlastnosti v kterékoliv jeho části. Chemické složení minerálu můžeme vyjádřit určitým schematickým chemickým vzorcem, např. křemen jako  $\text{SiO}_2$ . Některé minerály však mají složení proměnlivé, jako třeba olivín  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ , u kterého je poměr Fe a Mg kolísavý. Uspořádaná stavba částic (atomů, iontů nebo molekul) v minerálu odpovídá geometricky definovatelné struktuře, takže minerály jsou bez výjimky látky krystalické.

Látky připravené v laboratoři se označují jako **syntetické**. Antropogenní látky, které vznikly v přírodě za spolupůsobení člověka, jsou strukturně i chemicky identické s minerály. Měly by být důsledně označovány jako jejich syntetické ekvivalenty.

## Rozdělení mineralogie

Vědní obor mineralogie je při současném množství znalostí velmi rozsáhlý a komplikovaný, takže v rámci celého oboru se vyčleňují více či méně specializované disciplíny. Kritérií, jak celý obor rozdělit, je celá řada, často se používá následující klasické členění:

- všeobecná mineralogie
- systematická mineralogie

- topografická mineralogie
- experimentální mineralogie
- genetická mineralogie
- technická mineralogie

**Všeobecná mineralogie** je ta část oboru, která se věnuje převážně obecným zákonitostem mineralogie a zabývá se některými popisnými charakteristikami minerálů. Někdy se vyčleňují podružné disciplíny:

- morfologická krystalografie – zabývá se zákonitostmi vnějšího tvaru krystalů
- strukturní krystalografie – studuje zákonitosti krystalových struktur
- fyzikální krystalografie – zabývá se studiem fyzikálních vlastností minerálů
- krystalová chemie – studuje chemické vztahy a zákonitosti v minerálech

**Systematická** (dříve speciální) **mineralogie** rozděluje jednotlivé minerály do tříd, oddělení a skupin podle chemické a strukturní příbuznosti.

**Topografická mineralogie** systematicky zpracovává výskyt minerálů podle regionálního výskytu (typ, geneze a poloha nalezišť).

**Experimentální mineralogie** je obor, který studuje minerály syntetizované v laboratorních podmínkách, sleduje jejich chování za různých teplot a tlaků a snaží se pomocí těchto poznatků objasnit skutečné přírodní procesy.

**Genetická mineralogie** se zabývá vznikem, výskytem a přeměnami minerálů v nejrůznějších formách jejich výskytu.

**Technická mineralogie** aplikuje poznatky mineralogie na technické hmoty, jako např. betony, strusky, elektrárenské popílků a podobné materiály.

Výše uvedené dělení je čistě účelové, v dnešní době se jednotlivé disciplíny vzájemně prolínají a významným trendem je vytváření mezioborových disciplín, zaměřených především na stavebnictví nebo chemické a materiálové inženýrství.

mineralogie – mineralogy	systematická mineralogie – systematic mineralogy
minerál – mineral	krystalová chemie – crystal chemistry
fáze – phase	technická mineralogie – applied mineralogy

### ***Význam mineralogie a její návaznost na ostatní vědecké disciplíny***

Mineralogie je vědní disciplína, která svým zaměřením spadá do oblasti geologických věd, které mohou být obecně řazeny do skupiny věd o Zemi. Hlavním předmětem zájmu mineralogie je minerál, který tvoří základní stavební složky hornin, a tyto jsou nedílnou součástí okolního prostředí. Cílem výzkumu v mineralogii není jen popis minerálů a jejich

výskytu, ale především poznání jejich struktury, chemického složení, podmínek vzniku a jejich stability. Důležitou stránkou vědeckého poznání je aplikace získaných znalostí do praktických oblastí lidské činnosti, zejména průmyslové využití vlastností některých minerálů.

Mineralogie je základní vědní disciplínou v geologických vědách. Na jejich poznatcích je založena petrografie a petrologie a v dalších návaznostech geochemie, regionální geologie, ložisková geologie a okrajově i další disciplíny.

V mineralogii jsou často využívány poznatky z řady jiných, především přírodovědných vědních oborů. Jsou to zejména matematika (např. v krystalografii a optice), fyzika (v oblasti RTG difrakce nebo optice) a chemie (hlavně v krystalové chemii). V některých speciálních případech se tyto obory prolínají a vznikají interdisciplinární směry výzkumu.

petrologie – petrology	geologické vědy – geosciences
geochemie – geochemistry	chemie – chemistry

## 1. Mineralogická krystalografie

### 1.1. Rozdělení látek podle skupenství a stavby

V přírodě se hmota vyskytuje ve třech základních skupenstvích:

- plynném,
- kapalném a
- pevném.

V mineralogii pracujeme zejména s hmotou ve skupenství pevném, i když v kapalném stavu najdeme např. rtuť a všechny magmatické taveniny nebo hydrotermální roztoky.

*Ve vesmíru je hmota často ve formě plazmatu, které má své specifické vlastnosti a často se označuje jako čtvrté skupenství hmoty. V pozemských přírodních podmínkách se s ním nesetkáme.*

#### 1.1.1. Skupenství látek

Je-li kinetická energie tepelného pohybu částic (atomy, molekuly) v látce tak velká, že jejich vzájemnou interakci můžeme zanedbat, mluvíme o **plynném skupenství** látky. Rozmístění částic v prostoru je zcela náhodné (statisticky homogenní) a všechny fyzikální vlastnosti jsou izotropní, tj. shodné v libovolném směru.

S klesající teplotou klesá kinetická energie částic a začínají se mezi nimi více uplatňovat vazební interakce a látka přechází do **skupenství kapalného**. V prostoru můžeme najít uspořádané oblasti, které odpovídají vazbám v molekulách. Jednotlivé molekuly jsou

uspořádány statisticky homogenně, takže fyzikální vlastnosti jsou izotropní. Je to stav, který je obdobný amorfním fázím v pevném skupenství.

Při dalším ochlazení látky pod bod tuhnutí, je kinetická energie částic tak nízká, že jednotlivé stavební prvky jsou navzájem spojeny – vzniknou stabilní chemické vazby. Mluvíme potom o **skupenství pevném** (tuhém). Stavební částice jsou v prostoru pravidelně uspořádány (periodicky homogenně, dochází pouze k určitým teplotním vibracím kolem uzlových pozic struktury. Řada fyzikálních vlastností pevných látek (tvrdost, optické vlastnosti apod.) má anizotropní charakter.

### 1.1.2. Základní vlastnosti amorfních látek

Seskupení stavebních částic (atomů, iontů nebo molekul) pevné látky může být pravidelné nebo náhodné. Při náhodném uspořádání stavebních částic se strukturní stav pevné látky podobá kapalinám a mluvíme o **látkách amorfních** (jedná se o „zamrzlé“ kapaliny). Příkladem mohou být skla, organické pryskyřice nebo velmi rychle ochlazená kovová tavenina.

**Pro amorfní látky je příznačná izotropie fyzikálních i chemických vlastností a nejednoznačná teplota tání.**

Amorfní látky lze rozdělit do dvou skupin:

- amorfní substance, které nikdy nebyly krystalické a nedifraktují RTG záření nebo elektronometamiktární substance, které původně krystalickou stavbu vykazovaly, ale jejich struktura byla zničena pochody spojenými s rozpadem jader radioaktivních prvků.
- metamiktární substance

### 1.1.3. Základní vlastnosti krystalických látek

Látky krystalické jsou pevné látky, jejichž stavební částice (atomy, ionty, molekuly) jsou ve většině případů spojovány do *stavebních jednotek* a ty jsou v prostoru rozmístěny periodicky. Většina látek má tendenci při dostatečně nízké teplotě krystalizovat a tím se dostat do stavu s nejnižší vnitřní energií.

**Krystal (těleso krystalické látky) lze z fyzikálního hlediska charakterizovat jako homogenní anizotropní prostředí, které je fyzikálně dobře definované.**

Krystalická látka je homogenní tzn., že každá fyzikální vlastnost měřená v daném směru bude v libovolném objemu stejná. Typická anizotropie krystalů se projevuje např. ve tvaru krystalů, v tvrdosti nebo v různé absorpci světla.

plynné skupenství – gaseous state	krystalická látka – crystalline substance
kapalné skupenství – liquid state	krystal - crystal
pevné skupenství – solid state	struktura – structure
amorfní – amorphous	anizotropie – anisotropy

## 1.2. Krystalické látky

Minerály jsou krystalické látky složené ze základních stavebních částic (atomy, ionty, molekuly). Každá krystalická látka může vytvářet více či méně pravidelné těleso krystalu, jehož tvar odpovídá symetrii vnitřního uspořádání stavebních částic. Krystal (krystalickou látku) můžeme charakterizovat v následujících dvou bodech:

- krystal má pevné chemické složení a ostrý bod tání, který je pro danou látku (minerál) charakteristický.
- krystal má schopnost omezit svůj vnější tvar plochami, které se sbíhají v hranách a rozích.

**Rozhodujícím kritériem, zda látka je nebo není krystalická, je její vnitřní stavba.**

Z hlediska přítomnosti lokálních poruch, nečistot a teplotních kmitů atomů rozlišujeme krystaly (krystalické látky) na ideální a reálné.

### 1.2.1. Charakteristiky ideálního krystalu

**Ideální krystal lze definovat jako homogenní anizotropní prostředí s ostrým bodem tání a trojrozměrně periodickým uspořádáním stavebních částic.**

Existence ideálního krystalu v reálném světě je prakticky nemožná, jedná se pouze o fyzikální pojem. Všechny krystaly vzniklé v přírodě nebo vytvořené v téměř dokonalých laboratorních podmínkách mají vlastnosti reálného krystalu.

### 1.2.2. Charakteristiky reálného krystalu

Reálné krystaly jsou takové, které nevyhovují definici pro ideální krystal. U reálných krystalů dochází k porušování trojrozměrné periodicity a to zejména těmito způsoby:

- ohraničený povrch krystalovou plochou je poruchou periodicity
- na některých strukturních pozicích může docházet k substituci atomů různých prvků
- během růstu krystalu, může docházet ke vzniku poruch v krystalové struktuře
- ve vrstevnatých strukturách může být periodicitu narušena odlišným nebo zcela nepravidelným kladem vrstev.

#### 1.2.2.1. Odlišnosti reálného a ideálního krystalu

Hlavní rozdíl mezi ideálním a reálným krystalem spočívá v nedokonalosti reálného krystalu. Při jakékoliv krystalizaci, byť v dokonalých laboratorních podmínkách, dochází ke vzniku poruch v periodicitě, takže ideální krystal zůstává vždy jen fyzikálním pojmem.

#### 1.2.2.2. Stavba reálného krystalu

Krystalový prostor je prostor, který krystal zaujímá. Pokud můžeme v daném tělese předpokládat trojrozměrnou periodicitu stavebních jednotek, označujeme krystal jako **uspořádaný**. Pokud jsou v krystalu významné odchylky od periodicity, považujeme krystal za **neuspořádaný** (prakticky všechny reálné krystaly).

Těleso, tvořené jediným krystalem nebo kompaktním agregátem několika krystalů se stejnou orientací, označujeme jako **monokrystal**. Agregát více různě orientovaných krystalů se označuje jako **polykrystal** nebo polykrystalická látka.

#### 1.2.2.3. Vlastní definice krystalické látky

Je zřejmé, že reálné krystaly (všechny minerály) by podle definice ideálního krystalu nebylo možné považovat za krystalické látky. Proto byla navržena definice krystalu, která by vyhovovala i běžným krystalickým látkám. Pro její pochopení je třeba objasnit některé pojmy:

- krystalovou strukturou rozumíme způsob, jakým jsou stavební částice (atomy, ionty, molekuly) uspořádány v reálném prostoru,
- lokální uspořádání částic je takové, které je ve struktuře realizováno díky silám působícím na „krátkou vzdálenost“,
- celkové uspořádání částic je takové, které je realizováno pomocí sil působících na „dlouhou vzdálenost“,
- stavební jednotka je disjunktní (nesouvislou) částí struktury, přičemž soubor všech druhů stavebních jednotek tvoří úplnou strukturu a neexistuje žádná část struktury, která by nebyla součástí nějaké stavební jednotky,
- konfigurace stavebních jednotek vyjadřuje způsob uspořádání stavebních jednotek ve struktuře.

Pomocí stavebních jednotek a konfigurací jejich párů definujeme krystal takto:

Látku považujeme za krystalickou, když jsou pro stavební jednotky, které jsou pro ni charakteristické, splněny tyto podmínky:

1. Všechny stavební jednotky jsou geometricky ekvivalentní, nebo počet druhů stavebních jednotek je malý v porovnání s celkovým počtem stavebních jednotek obsažených v uvažovaném krystalu.

**2. Počet druhů párů sousedících stavebních jednotek je také malý v porovnání s celkovým počtem těchto párů v krystalu.**

Definici reálného krystalu vyhovují i krystaly s nejrůznějšími poruchami periodicity uspořádání stavebních částic.

krystalová struktura – crystal structure	monokrystal – monocrystal
uspořádaný – ordered	periodický - periodic
neuspořádaný – disordered	trojrozměrný – three-dimensional
bod tání – melting point	statisticky homogenní – statistically homogenous

### 1.3. Symetrie krystalických látek

Krystalické látky mají ve své struktuře periodické uspořádání stavebních jednotek a toto pravidelné uspořádání lze definovat pomocí zákonitostí symetrie. Symetrické uspořádání struktury minerálů se projevuje především na jejich vnějším krystalovém tvaru nebo na jejich fyzikálních vlastnostech.

Stavební jednotky jsou v krystalické látce (minerálu) rozmístěny na základě určitých transformací. Transformací rozumíme předpis (definici), podle kterého libovolnému bodu geometrického útvaru  $A$  přiřadíme bod na geometrickém útvaru  $A'$ . Jde o analogii s pojmem funkce v algebře.

Z lineárních transformací se v krystalografii uplatňují pouze transformace izometrické, tj. takové, kde nedochází ke změně vzdálenosti mezi dvěma body před a po transformaci.

#### 1.3.1. Operace symetrie

**Operace symetrie je geometrická transformace, která zachovává vzájemné vzdálenosti v tělese, a po jejím provedení nerozlišíme, zda byla s tělesem nějaká transformace provedena.**

Rozlišujeme tyto základní operace symetrie: inverze, zrcadlení, rotace a translace.

Operace symetrie můžeme rozdělit na **uzavřené**, které neobsahují translaci a **otevřené**, ve kterých je nutná přítomnost translace.

##### 1.3.1.1. Uzavřené operace symetrie

Mezi uzavřené operace symetrie počítáme všechny transformace, na kterých se neúčastní translace. Jsou to tyto operace: inverze, zrcadlení a rotace.

**Můžeme je také definovat jako operace symetrie, při jejichž provádění zůstává alespoň jeden bod transformovaného tvaru nepohyblivý (na svém původním místě).**

Úplná množina operací symetrie se označuje jako grupa operací.

**Inverze (I)** je základní operací symetrie, při které se bod o souřadnicích  $(x, y, z)$  transformuje na bod se souřadnicemi  $(x', y', z')$  tak, že platí:

$$x' = -x$$

$$y' = -y$$

$$z' = -z$$

**Zrcadlení (M)** je základní operace symetrie definována obvykle symbolem  $M(o_1, o_2)$ , kde  $o_1$  a  $o_2$  jsou osy definující rovinu zrcadlení, např.  $M(x, y)$ . Bod o souřadnicích  $(x, y, z)$  se zrcadlením transformuje na bod se souřadnicemi  $(x', y', z')$  tak, že platí (rovina zrcadlení  $x, y$ ):

$$x' = x$$

$$y' = y$$

$$z' = -z$$

**Rotace (R)** je základní operace symetrie definována obvykle symbolem  $R(\alpha, o)$ , kde  $\alpha$  je úhel otáčení a  $o$  je osa kolem níž se otáčí, např.  $R(\pi, z)$ . Může se rovněž značit  $R_n(o)$ , kde  $n = 2\pi/\alpha$ . Při rotaci kolem vertikální osy  $z$  o úhel  $\alpha$  bude mít soustava transformačních rovnic tento tvar:

$$x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha$$

$$y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha$$

$$z' = z$$

**Rotační inverze** je složená operace symetrie vzniklá kombinací rotace s inverzí. Kombinuje se rotace o úhel  $\alpha$  (podle osy  $o$ ) s inverzí. Vyjádřeno schematickým zápisem:  $R_i(\alpha, z) = R(\alpha, z) * I$ , kde symbol  $*$  označuje skládání dvou operací symetrie (tzv. grupová operace).

**Rotační zrcadlení** je složená operace symetrie, která je kombinací rotace se zrcadlením v rovině kolmé na osu rotace. Provádíme-li rotaci o úhel  $\alpha$  podle osy  $z$ , zrcadlíme podle roviny  $(x, y)$ , vyjádřeno schematicky:  $R_m(\alpha, z) = R(\alpha, z) * M(x, y)$ .

### 1.3.1.2. Otevřené operace symetrie

**Otevřené operace symetrie vždy obsahují translaci a aplikované na libovolný objekt netransformují tento nikdy do výchozí polohy.**

**Translace** je základní otevřená operace symetrie, která posunuje objekt v prostoru do nekonečna a nikdy ho nevrací do výchozí polohy. Aplikujeme-li na bod o souřadnicích  $(x, y, z)$  translaci, vyjádřenou vektorem  $\mathbf{t}(t_1, t_2, t_3)$ , pak pro transformovaný bod  $(x', y', z')$  bude platit:



$$x' = x + t_1$$

$$y' = y + t_2$$

$$z' = z + t_3$$

**Šroubová operace** je složená operace symetrie, která vzniká složením rotace a translace podél osy rotace. Translace  $\mathbf{t}$  je vyjádřena zlomkem celkového stoupání šroubového pohybu. Jde-li např. o rotaci o  $\pi$ , pak je  $\mathbf{t} = \pi/2\pi = 1/2$  a výslednou operaci lze zapsat jako  $S(\pi, z, 1/2)$ .

**Skluzová operace** je složená operace symetrie, která vzniká kombinací zrcadlení v definované rovině a translace podél této roviny. Velikost posunutí je vyjádřena zlomkem periody identity daného směru. Například  $G(x, y, x/2)$  je zrcadlení v rovině  $x, y$  a posunutí o  $1/2$  periody identity ve směru osy  $x$ , zatímco  $G(x, y, y/2)$  je zrcadlení v rovině  $x, y$  a posunutí o  $1/2$  periody identity ve směru osy  $y$ .

### 1.3.2. Prvky symetrie

**Prvek symetrie je geometrický prvek (bod, přímka, rovina), vůči němuž provádíme s tělesem příslušnou operaci symetrie.**

Prvek symetrie je invariantní vůči operaci symetrie. 1.3.2.1. Jednoduché prvky symetrie

**Střed symetrie** nebo střed inverze ( $i, -1, C_i$ ) je jednoduchým prvkem symetrie, podle kterého provádíme operaci inverze.

Každá prostorová mřížka, která obsahuje střed symetrie, se označuje jako centrosymetrická. Střed inverze na krystalu způsobuje, že každá krystalová plocha má na opačné straně krystalu opačně orientovanou plochu symetrickou podle středu symetrie.

**Rovina symetrie** ( $m, \sigma$ ) je jednoduchým prvkem symetrie, podle kterého provádíme operaci zrcadlení.

**Rotační osy symetrie** nebo osy rotace ( $n$ ) jsou jednoduchými prvky symetrie, podle kterých provádíme operaci rotace. Osy se rozlišují podle velikosti úhlu  $\alpha = 2\pi/n$ , o který je nutné  $n$ -krát otočit tělesem (bodem) kolem osy, abychom se přes nerozlišitelné ekvivalentní polohy vrátili zpět do výchozí polohy. Číslo  $n$  je *četnost osy rotace*. Krystalografické rotační osy symetrie mají pouze tyto četnosti:  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  a následující značení:

Rotační dvojčetná osa symetrie 2 nebo  $C_2$

Rotační trojčetná osa symetrie 3 nebo  $C_3$

Rotační čtyřčetná osa symetrie 4 nebo  $C_4$

Rotační šestičetná osa symetrie 6 nebo  $C_6$

### 1.3.2.2. Kombinované prvky symetrie

**Inverzní** (rotoinverzní) **osy** symetrie jsou složené prvky symetrie, jejichž operacemi symetrie jsou rotace kolem osy kombinovaná s inverzí. Na pořadí operací nezáleží, musí se však provádět jako celek. Inverzní osy symetrie se rozlišují podle velikosti úhlu rotace  $\alpha = 2\pi/n$ . Označují se podobným symbolem jako rotační osy symetrie, ale s pruhem nad číslicí.

Jednočetná inverzní osa symetrie je kombinací rotace kolem osy o  $360^\circ$  a inverze, tedy výsledkem je čistá inverze podle středu. Její označení  $-1$  také odpovídá označení pro střed symetrie.

Dvojitá inverzní osa symetrie ( $-2, C_{2i}$ ) zahrnuje rotaci o  $\pi$  v kombinaci s inverzí. Trojitá inverzní osa symetrie ( $-3, C_{3i}$ ) je kombinací rotace o  $\alpha = 2\pi/3$  v kombinaci s inverzí podle středu symetrie. Operace provedené podle trojitné inverzní osy symetrie jsou stejné jako ty, které vzniknou kombinací dvou samostatných prvků symetrie – trojitné rotační osy symetrie a středu symetrie:  $-3 = 3 * i$ . Trojitá inverzní osa není samostatným prvkem symetrie.

Čtyřčetná inverzní osa symetrie ( $-4, C_{4i}$ ) je kombinací rotace o  $\alpha = \pi/2$  a inverze podle středu symetrie. Čtyřčetná inverzní osa obsahuje dvě operace, které nemohou vzniknout kombinací žádných jiných prvků symetrie a proto je čtyřčetná inverzní osa symetrie samostatným a nenahraditelným prvkem symetrie.

Šestičetná inverzní osa symetrie ( $-6, C_{6i}$ ) je kombinací rotace o  $\alpha = \pi/3$  a inverze podle středu symetrie. Operace šestičetné inverzní osy symetrie jsou stejné jako ty, které vzniknou kombinací dvou samostatných prvků symetrie trojitné rotační osy symetrie a roviny symetrie kolmé na tuto osu:  $-6 = 3 * i$ . Šestičetná inverzní osa symetrie není proto samostatným prvkem symetrie.

**Šroubové osy** symetrie jsou složené prvky symetrie, které se skládají z rotace o úhel  $\alpha = 360^\circ/n$  a translace podél definovaného vektoru ve směru této osy. Osa musí být rovnoběžná s libovolnou mřížkovou translací struktury. Na rozdíl od rotačních a inverzních os symetrie, je směr rotace šroubové osy velmi důležitý. Vychází se z pravotočivého systému os, takže pravotočivá šroubová osa ve směru osy z obsahuje translační vektor ve stejném směru vzhůru (tj. ve směru palce pravé ruky, kdy prsty naznačují rotační pohyb od osy  $x$  k  $y$ ).

Máme-li  $n$ -četnou rotační osu symetrie, pak  $n$  otočení o  $\alpha = 360^\circ/n$  doprovázených  $n$  translacemi  $\tau$  podél šroubové osy, musí vést k translačnímu pohybu výchozího objektu (atom, molekula) o celočíselný násobek ( $m$ ) mřížové translace  $t$ :

$$n \tau = m t \quad \text{nebo} \quad \tau = (m/n) t,$$

kde  $m, n$  jsou celá čísla. Obecně lze vyjádřit symbol šroubové osy jako  $n_m$ .

Translační složky šroubových os symetrie závisí na četnosti osy a mohou nabývat jen určitých hodnot (hodnota v závorce označuje translační složku):

- $2_0, 2_1 (1/2), 2_2$ , obrázek 13-23
- $3_0, 3_1 (1/3), 3_2 (2/3), 3_3$ , obrázek 13-24
- $4_0, 4_1 (1/4), 4_2 (2/4), 4_3 (3/4), 4_4$ , obrázek 13-25
- $6_0, 6_1 (1/6), 6_2 (2/6), 6_3 (3/6), 6_4 (4/6), 6_5 (5/6), 6_6$ , obrázek 13-26.

Dolní index značí hodnotu  $m$  z výše uvedeného vztahu, je-li  $m = 0$  jde o čistou rotaci, v případě, že je  $m = n$ , jde o čistou translaci.

Šroubové osy  $3_1 - 3_2$ ,  $4_1 - 4_3$ ,  $6_1 - 6_5$ ,  $6_2 - 6_4$  jsou navzájem enantiomorfní – můžeme rozlišit pravotočivou a levotočivou osu (mají stejné stoupání, ale opačný smysl šroubového pohybu). Za pravotočivou osu ( $3_1$ ,  $4_1$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ) se považuje taková, jejíž otáčivý pohyb je ve směru prstů pravé ruky, kdy palec míří podél osy.

**Skluzové roviny symetrie** (roviny posunutého zrcadlení) jsou prvky symetrie, jejichž operacemi je zrcadlení kombinované s translací podél roviny zrcadlení. Podle směru a velikosti translace rozlišujeme skluzové roviny osové, diagonální a diamantové.

Symbolem  $a$  (a-skluz) označujeme skluzové roviny orientované kolmo na osy  $y$  nebo  $z$  s translační složkou  $\mathbf{t} = (1/2)\mathbf{a}$ . Symbolem  $b$  (b-skluz) označujeme skluzové roviny orientované kolmo na osy  $x$  nebo  $z$  s translační složkou  $\mathbf{t} = (1/2)\mathbf{b}$ . Symbolem  $c$  (c-skluz) označujeme skluzové roviny orientované kolmo na osy  $x$  nebo  $y$  s translační složkou  $\mathbf{t} = (1/2)\mathbf{c}$ . Úhlopříčné skluzové roviny symetrie mají obecný symbol  $n$ . Jsou-li kolmé na osu  $x$ , mají translační složku  $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ , kolmé na osu  $y$  mají translační složku  $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$  a kolmé na osu  $z$  mají translační složku  $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ ; vždy se jedná o polovinu stěnové úhlopříčky plošně centrované buňky. Diamantové skluzové roviny symetrie se obecně značí symbolem  $d$ . Jsou-li kolmé na osu  $x$ , je translační složka  $\mathbf{t} = 1/4(\mathbf{b} \pm \mathbf{c})$ , kolmé na osu  $y$  mají translační složku  $\mathbf{t} = 1/4(\mathbf{a} \pm \mathbf{c})$  a kolmé na osu  $z$  mají translační složku  $\mathbf{t} = 1/4(\mathbf{a} \pm \mathbf{b})$ ; vždy se jedná o čtvrtinu stěnové úhlopříčky plošně centrované buňky.

### 1.3.3. Grupy symetrie

Analýzou kombinací prvků symetrie a operací jim příslušejících, lze odvodit grupy symetrie. Podle toho, které prvky symetrie zahrneme do analýzy, lze rozlišit tři typy grup:

- bodové grupy
- rovinné grupy
- prostorové grupy

#### 1.3.3.1. Bodové grupy

Bodové grupy jsou množinou prvků symetrie, jejichž operace ponechávají alespoň jeden bod tělesa v prostoru nepohyblivý. Tomuto požadavku vyhovuje 8 (beztranslačních) prvků symetrie: 1, 2, 3, 4, 6, -4,  $i$ ,  $m$ . Tyto prvky a jejich možné kombinace tvoří 32 krystalografických bodových grup (krystalografická oddělení), jimiž lze charakterizovat symetrii vnějšího tvaru krystalů.

#### 1.3.3.2. Prostorové grupy

Prostorové grupy jsou množinou prvků symetrie, jejichž operace jsou realizovány v trojrozměrném prostoru. Jedná se o kombinaci všech možných transformací krystalové struktury, takže prostorová grupa charakterizuje souměrnost struktury krystalu asi tak, jako bodová grupa charakterizuje souměrnost vnějšího krystalového tvaru. Celkový počet 230 prostorových grup zahrnuje všechny kombinace translačních a beztranslačních prvků

symetrie, které jsou přípustné v krystalografických *transformacích*. Prvky symetrie libovolné prostorové grupy mají v prostoru zcela určitou polohu a orientaci.

Bodovou grupu je možné odvodit z prostorové grupy odstraněním všech translací (skluzové roviny nahradit rovinami symetrie a šroubové osy zaměnit za rotační osy symetrie) a vzniklé makroskopické prvky převést do jednoho bodu beze změny orientace.

inverze - inversion	rovina zrcadlení – mirror plane
zrcadlení – mirror reflection	šroubová osa – screw axis
rotace – rotation	skluzová rovina – glide plane
translace – translation	operace symetrie – symmetry operations
střed inverze – center of symmetry	prvek symetrie – symmetry element
osa rotace – rotation axis	bodové grupy – point groups
inverzní osa rotace – rotoinversion axis	prostorové grupy – space groups

## 1.4. Krystalová mřížka

Tuhé krystalické těleso v rovnovážném stavu můžeme definovat jako skupinu periodicky rozložených částic (atomy, ionty), které kmitají kolem specifických poloh (uzlových bodů), tvořících prostorovou mřížku.

**Prostorová mřížka představuje schéma translační periodicity rozložení částic ve struktuře krystalu.**

Krystalová mřížka je abstraktní pojem, který vyjadřuje translační periodicitu rozmístění identických bodů v krystalu. Tyto body mají stejnou hodnotu fyzikálních a geometrických vlastností (tj. stejné a stejně orientované okolí). Pojem reálná struktura krystalu představuje konkrétní prostorové rozložení stavebních částic a je dána fyzikálními zákonitostmi, takže symetrické rozložení atomů není příčinou, ale důsledkem konfigurace fyzikálních sil v prostoru.

### 1.4.1. Konstrukce krystalové mřížky

Mějme v prostoru bod  $A_0$ , který podrobíme translaci  $\mathbf{a}$  (posunutí o úsek  $a$ ) tak, že dostaneme bod  $A_1$ . Opakováním postupu pro translaci  $+\mathbf{a}$  a rovněž  $-\mathbf{a}$ , dostaneme množinu translačně identických bodů  $A_{-n} \dots A_{+n}$ . Body leží na jedné přímce, kterou označujeme jako uzlová (mřížková) přímka. Vzdálenost dvou libovolných identických bodů se označuje jako **perioda identity**. Dva body jsou identické (translačně identické), pokud jsou jejich okolí identická pro tutéž translaci.

Podrobíme-li vzniklou uzlovou přímku translaci **b** (která není rovnoběžná s danou přímkou) v kladném i záporném směru, dostaneme mřížkovou rovinu. Vektor **a**, vektor **b** a úhel mezi nimi tvoří základní buňku rovinné mřížky.

Získanou mřížkovou rovinu podrobíme translaci **c** (která neleží v mřížkové rovině) v kladném i záporném směru a dostaneme prostorovou mřížku. Uzlové body mřížky  $A_{uvw}$  jsou translačně identické s výchozím bodem  $A_{000}$ , od něhož konstrukce začala. Prostorová mřížka je na rozdíl od krystalu nekonečná.

### 1.4.2. Mřížkový vektor

**Mřížkový vektor je každý, který spojuje dva libovolné uzly v krystalové mřížce.**

Obecné označení mřížkového vektoru je  $t_{[mnp]} = ma + nb + pc$ ,

kde  $m, n, p$  jsou celá čísla a **a, b, c** jsou periody identity ve třech nekomplanárních směrech.

**Mřížková přímka je taková přímka, která prochází dvěma mřížkovými uzly. Mřížková rovina je definována třemi mřížkovými uzly, které neleží na jedné přímce.**

### 1.4.3. Základní buňka mřížky

Buňka mřížky je libovolný rovnoběžnostěn, jehož vrcholy jsou mřížkové uzly. Tato buňka je určena velikostí mřížkových vektorů umístěných do hran rovnoběžnostěnu a třemi úhly, které tyto vektory svírají. Tyto hodnoty  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  se označují jako parametry buňky. Jsou uspořádány podle pravotočivé vektorové soustavy, takže úhel  $\alpha$  je mezi  $b$  a  $c$ , úhel  $\beta$  mezi  $a$  a  $c$  a úhel  $\gamma$  mezi  $a$  a  $b$ .

**Jako základní (elementární) buňku mřížky označujeme rovnoběžnostěn definovaný základní velikostí vektorů period identity v jednotlivých směrech a charakterizující příslušnou krystalovou strukturu.**

### 1.4.4. Bravaisovy mřížky

K popisu krystalových struktur se běžně používá Bravaisových mřížek, které mohou být jednorozměrné (lineární), dvojrozměrné (rovinné) a trojrozměrné (prostorové).

Obecná prostorová mřížka bez omezení tvaru základní buňky může být použita k popisu libovolného krystalu. Nicméně se ve většině případů používá mřížek se speciálními charakteristikami, tzn. rozměry základní buňky jsou v některých případech stejné ve dvou nebo třech směrech, případně svírají zcela speciální úhly. Obecná mřížka nemá žádný prvek symetrie, kromě středu inverze. Přítomnost rotačních os nebo rovin symetrie ovlivňuje určitým způsobem charakteristiku mřížky a vzniká mřížka speciální. Speciální mřížky zjednodušují morfologii krystalu i jeho fyzikální vlastnosti.

**Platí, že pokud jsou si mřížkové translace ve dvou směrech rovny, budou si rovny i fyzikální vlastnosti v týchž směrech.**

Krystalové struktury minerálů popisují prostorové Bravaisovy mřížky, které podle typu jejich základní buňky můžeme rozdělit na **primitivní**, označované P a čítající jeden mřížkový bod na buňku a **centrované**, které obsahují více mřížkových bodů na buňku.

#### 1.4.4.1. Rovinné Bravaisovy mřížky

**Rovinná mřížka je jednoznačně určena dvojicí nekolineárních mřížkových vektorů, které obecně mohou mít libovolnou délku a svírat libovolný úhel.**

Dva mřížkové vektory rovinné mřížky tvoří dvě strany trojúhelníka, takže počet typů rovinných mřížek je shodný s počtem druhů trojúhelníků. Protože existuje pět typů trojúhelníků (obecný, rovnoramenný, pravoúhlý nerovnoramenný, pravoúhlý rovnoramenný a rovnostranný), existuje i pět typů rovinných Bravaisových mřížek.

**Obecná** (kosoúhlá) rovinná mřížka vznikne, vezmeme-li bod v rovině a pomocí dvojčetné rotační osy symetrie vytvoříme ekvivalentní bod. Další ekvivalentní bod vznikne aplikací mřížkové translace **a** na původní bod, atd. Vznikne tak základní buňka rovinné mřížky ve tvaru kosoúhelníku, kde  $a_0 \neq b_0$   $\gamma \neq 90^\circ$ . Uvedené hodnoty je možno libovolně v rámci daných pravidel měnit bez ztráty přítomnosti dvojčetné osy. Tento typ rovinné mřížky je zcela obecný.

V **pravoúhlé** rovinné mřížce tvoří jednotlivé uzly vrcholy pravoúhlého trojúhelníku. Operace podle dvojčetné rotační osy symetrie dá vzniknout pravoúhlé primitivní základní buňce definované různými translačními vektory **a**, **b** a úhlem  $\gamma$ , který je  $90^\circ$ . Uspořádání uzlových bodů je speciální, protože vznikají další prvky symetrie a to dvě kolmé roviny symetrie, obě paralelní s dvojčetnou rotační osou symetrie.

V **romboedrické** rovinné mřížce tvoří vždy tři uzly rovnoramenný trojúhelník. Základní buňka je kosočtverec, kde  $a_0 = b_0$  a  $\gamma \neq 60^\circ, 90^\circ$  nebo  $120^\circ$ . Protažením hran základní buňky o další mřížkovou translaci může vzniknout alternativní základní buňka, která je pravoúhlá a označuje se jako centrovaná, protože má ve středu buňky bod translačně identický s body ve vrcholech. V buňce je dvojice rovin symetrie a pět dvojčetných rotačních os symetrie – v centru buňky a na poloviční vzdálenosti středového a okrajových uzlů. Tato rovinná mřížka se někdy označuje jako pravoúhlá centrovaná.

Tvoří-li tři body základní buňky rovnoramenný pravoúhlý trojúhelník, vznikne **tetragonální** rovinná mřížka. Vzniklá čtvercová síť má  $a_0 = b_0$  a  $\gamma = 90^\circ$ . Ve středu buňky je tak čtyřčetná rotační osa symetrie a s ní paralelní čtyři roviny symetrie.

Poslední možností je uspořádání uzlových bodů do tvaru rovnostranného trojúhelníku. Vznikne **hexagonální** rovinná mřížka se základní buňkou ve tvaru kosočtverce, kde  $a_0 = b_0$  a  $\gamma = 120^\circ$ . V celkové symetrii (minimálně 4 základní buňky) najdeme šestičetnou rotační osu symetrie, 6 trojčetných rotačních os symetrie a několik rovin symetrie.

#### 1.4.4.2. Prostorové Bravaisovy mřížky – primitivní

Prostorovou mřížku vytvoříme opakováním základního motivu rovinných mřížek ve třetím nekomplanárním směru. Lze dokázat, že existuje pouze 14 jedinečných možností, jak v prostoru poskládat pět rovinných mřížek a tedy 14 typů prostorových Bravaisových mřížek. Bravaisovy mřížky tvoří pro každou strukturu tzv. **základní buňku**, což je jedna z možných buněk mřížky, ale vybraná tak, aby danou mřížku reprezentovala.

Výběr základní buňky se řídí podle těchto Bravaisových pravidel:

1. Počet pravých úhlů v základní buňce musí být maximální.
2. Symetrie základní buňky musí být shodná se symetrií celé mřížky.
3. Při dodržení předchozích podmínek musí být objem základní buňky minimální.
4. V případě, kdy symetrie nemůže rozhodnout, vybírá se základní buňka, tak aby její hrany byly co nejkratší.

Základní vektory (**a**, **b**, **c**) jsou definovány hranami základní buňky a jejich délky jsou základní **periody identity** (a, b, c). Společně se třemi úhly ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), které základní vektory svírají, tvoří těchto šest hodnot tzv. mřížkové parametry.

Čtrnáct Bravaisových mřížek (základních buněk) můžeme rozdělit na 7 primitivních a 7 centrovaných. Tyto mřížky reprezentují 14 jedinečných způsobů, jak je možné vyplnit prostor uzlovými body při zachování periodického uspořádání. Všechny krystalické látky mají za základ jednu z těchto mřížek. Každá krystalová struktura má pouze jednu Bravaisovu mřížku.

#### 1.4.4.3. Prostorové Bravaisovy mřížky – centrované

Vznik centrované buňky je spjat s otázkou, zda je možné vložit do určité P-mřížky další jednu nebo více mřížkových rovin bez porušení symetrie. U primitivních mřížek patří každý uzlový bod ve vrcholech rovnoběžnostěnu dané buňce z  $1/8$ , takže v průměru připadá na každou buňku jeden uzlový bod. V centrovaných mřížkách je vložena další rovinná síť uzlových bodů (bez porušení původní symetrie) a tím na jednu buňku připadá více než jeden uzlový bod.

Buňky s uzlovým bodem ve středu bazálních ploch se označují jako **bazálně centrované** a značí se C, uzlové body v bočních stěnách mají bazálně centrované buňky typu B a centrovanou přední a zadní stěnu mají bazálně centrované buňky typu A. Uzlové body centrující středy ploch buňky náleží dané buňce z  $1/2$ , takže na bazálně centrovanou buňku připadají dva uzlové body. Buňky s uzlem v průsečíku tělesových úhlopříček rovnoběžnostěnu jsou **prostorově centrované** (označují se I) a mají dva uzlové body na jednu buňku (obrázek 14-21). Buňky centrované ve středu všech ploch rovnoběžnostěnu jsou **plošně centrované** (označení F) a mají čtyři uzlové body na jednu buňku.

### 1.4.5. Krystalové soustavy

Každý typ prostorové mřížky je definován třemi nekomplanárními vektory **a**, **b**, **c** a tyto je třeba vztáhnout ke krystalografickým osám *x*, *y*, *z*. Orientace prostorové mřížky se pak obvykle provádí tak, aby směry rotačních nebo inverzních os symetrie, popř. normály rovin symetrie byly paralelní s vektory **a**, **b**, **c** nebo krystalografickými osami.

Na základě vzájemného vztahu základních vektorů, můžeme vyčlenit sedm osních systémů (**krystalových soustav**), které odpovídají sedmi možným primitivním Bravaisovým prostorovým buňkám. Všechny mřížky, krystalové struktury a krystalové tvary, které mohou být definovány stejným systémem souřadných os, patří též krystalové soustavě. Hexagonální a trigonální soustava mají sice stejný osní systém, ale zpravidla se vyčleňují zvlášť. Pro hexagonální soustavu je charakteristická přítomnost šestičetných rotačních a inverzních os symetrie, pro trigonální soustavu jsou charakteristické osy trojčetné a trojčetné inverzní. Rozlišují se následující krystalové soustavy:

triklinická (trojklonná),  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

monoklinická (jednoklonná),  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ,  $\alpha = \gamma$ ,  $\beta > 90^\circ$

rombická (kosočtverečná),  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

tetragonální (čtverečná),  $a_0 = b_0 \neq c_0$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

trigonální,  $a_0 = b_0 \neq c_0$  resp.  $a_1 = a_2 = a_3 \neq c_0$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$

hexagonální (šesterečná),  $a_0 = b_0 \neq c_0$  resp.  $a_1 = a_2 = a_3 \neq c_0$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$

kubická (krychlová),  $a=b=c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

### 1.4.6. Indexy mřížkových uzlů

Pro snazší orientaci v krystalové mřížce je třeba označit (indexovat) jednotlivé mřížkové uzly. Je-li některý uzel mřížky shodný s počátkem souřadného systému, potom radiusvektor libovolného uzlu mřížky může být vyjádřen vztahem:

$$\mathbf{t}_{[mnp]} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

kde **a**, **b**, **c** jsou translační vektory periody identity definující elementární buňku mřížky (definují směry krystalografických os) a *m*, *n*, *p* jsou indexy uzlů. Nachází-li se uzlové body ve vrcholech elementárních buněk, jsou indexy *m*, *n*, *p* celočíselné. Skupina těchto tří indexů charakterizuje každý uzel a označuje se jako symbol uzlu – *mnp* (častěji se užívá *uvw*).

### 1.4.7. Indexy mřížkových přímek

Přímky, definované uzlovými body, označujeme jako uzlové (mřížkové) přímky. V krystalové mřížce se uzlové přímky vyskytují v nekonečných množinách, kdy každá množina je



definována periodou identity (vzdáleností mezi uzlovými body) a jejím směrem (orientací vůči souřadným osám). K indexování určité množiny přímek vybíráme vždy přímku procházející počátkem. Tato je pak jednoznačně charakterizována indexy prvního uzlu od počátku, který na ní leží. Indexy mřížkové přímky značíme  $[uvw]$  a hovoříme pak o Millerových indexech dané přímky  $[uvw]$ .

Indexy uzlu  $uvw$  nemusí být vždy celá čísla a v takovém případě tvoří symbol přímky skupina tří nejmenších celých čísel, které jsou ve stejném poměru jako indexy uzlového bodu.

Např. v primitivní a tělesově centrované kubické mřížce má směr tělesové úhlopříčky symbol  $[111]$ , i když v tělesově centrované mřížce je prvním bodem na přímce bod  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ .

Millerovými indexy můžeme určit směry všech mřížkových přímek, tedy i souřadných os. Osa  $x$  má indexy  $[100]$ , osa  $y$   $[010]$  a osa  $z$   $[001]$ . Prostorové úhlopříčky kubické buňky jsou charakterizovány symboly  $[111]$ ,  $[-111]$ ,  $[1-11]$  a  $[11-1]$  a další čtyři možné symboly odpovídají jen opačné polaritě těchto směrů, např.  $[-111]$  je antiparalelní k  $[1-1-1]$ . Uzlové přímky ve všech těchto 8 směrech se od sebe liší pouze svojí orientací vzhledem k souřadným osám, neliší se však v hustotě obsazení uzlovými body (mají stejnou periodu identity). V takovém případě označujeme tyto směry jako **krystalograficky ekvivalentní** a označujeme je  $\langle 111 \rangle$ .

#### 1.4.8. Indexy mřížkových rovin

V libovolné struktuře najdeme nekonečné množství uzlových rovin, které jsou definovány třemi uzlovými body neležícími na jedné přímce. Pokud mají jednotlivé mřížkové roviny stejnou vzájemnou **mezirovinnou vzdálenost** (symbol  $d$ ) a shodnou hustotu obsazování mřížkovými uzly tvoří množinu vzájemně stejnocenných strukturních rovin, které se mohou na vnějším tvaru krystalu projevit jako jedna krystalová plocha. Pro vzájemnou identifikaci stačí charakterizovat orientaci roviny nejbližší počátku a její vzdálenost od počátku považovat za mezirovinnou vzdálenost dané množiny **stejnocenných** rovin. Tato rovina vytíná na osách úseky základní periody identity  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ . Celá čísla  $h$ ,  $k$ ,  $l$  charakterizují orientaci roviny a označují se jako Millerovy indexy roviny  $(hkl)$ .

**Indexy  $(hkl)$  množiny navzájem rovnoběžných rovin udávají, kolikrát se úseky vytnuté na souřadnicových osách první rovinou od počátku (z celé množiny ekvivalentních rovin) vejdou do periody identity odpovídajících os.**

Strukturní roviny, které se liší svojí orientací, ale mají stejnou hustotu obsazení uzlovými body a stejnou mezirovinnou vzdálenost, jsou **krystalograficky ekvivalentní**. Množinu krystalograficky ekvivalentních rovin značíme  $\{hkl\}$  a počet těchto rovin nazýváme četnost.

Např. v elementární kubické buňce obsahuje systém  $\{100\}$  tyto roviny: (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1). V romboické buňce však symbol  $\{100\}$  znamená pouze roviny (100) a (-100). Počet krystalograficky ekvivalentních rovin tedy závisí na symetrii mřížky.

### 1.4.9. Krystalová struktura

Abychom postoupili od pojmu krystalové mřížky k pojmu krystalové struktury, musí být kolem uzlových bodů krystalové mřížky rozmístěny stavební částice, jako jsou atomy, ionty nebo molekuly. Seskupení částic kolem identických bodů mřížky musí být rovněž identické.

**Krystalová struktura je složena z krystalové mřížky a báze, tj. stavebních částic uspořádaných kolem identických uzlů mřížky.**

Pro lepší pochopení krystalových struktur a lepší prostorovou představu se používá nejrůznějších způsobů zobrazení krystalových struktur. Používá se různých prostorových kuličkových modelů, schematických nákresů nebo v poslední době jsou hojně rozšířené speciální programy umožňující vizualizaci různými způsoby.

prostorová mřížka – space lattice	plošně centrovaná buňka – face-centered lattice
mřížkový bod – lattice point	tělesově centrovaná buňka – body-centered lattice
mřížková přímka – lattice line	krystalová soustava – crystal system
primitivní buňka - primitive lattice	Krystalové oddělení – crystal class

### 1.5. Reálné krystalové struktury a jejich vlastnosti

Chceme-li si představit nebo zobrazit reálnou krystalovou strukturu, musíme nahradit uzlové body mřížky reálnými stavebními částicemi (atomy, ionty nebo molekulami). Jelikož jsou jednotlivé uzlové body identické, musí být identické i objekty, které je obsazují.

Při pomyslné konstrukci vycházíme z určité mřížky, do jejíž základní buňky obsazujeme jednotlivé stavební částice. Pokud nejsou stavební částice v počátku, můžeme polohu každé z nich popsat pomocí polohového vektoru  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ .

Vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  jsou základní periody identity mřížky a  $x$ ,  $y$ ,  $z$  jsou koordináty, jejichž hodnota pro danou základní buňku je  $0 \leq x, y, z < 1$ .

Uspořádání stavebních částic uvnitř základní buňky označujeme jako bázi. Mřížkové translace pak transformují stavební částice do nekonečného prostoru, což lze vyjádřit schematicky:

$$\text{mřížka} + \text{báze} = \text{krystalová struktura}$$

Všechny atomy v krystalové struktuře jsou opakovány podle stejné mřížkové translace. Na tomto základě můžeme říci, že krystal je pevná chemická substance s trojrozměrným periodickým uspořádáním atomů, iontů nebo molekul. Takové uspořádání označujeme jako krystalovou strukturu.

### 1.5.1. Popis krystalové struktury

Jak je uvedeno výše, krystalovou strukturu charakterizuje symetrie její mřížky a báze.

Symetrii mřížky můžeme popsat pomocí prostorových grup, které jasně definují souřadnice a multiplicity jednotlivých speciálních i obecných pozic. Bázi můžeme vyjádřit jako **krystalochemický vzorec**, který zahrnuje všechny prvky zúčastněné na stavbě struktury.

Počet takových vzorcových jednotek, které se podílí na výstavbě jedné základní buňky mřížky, označujeme číslem  $Z$ . U většiny minerálů nepřesahuje hodnota  $Z$  desítku. Na příkladu struktury nižšího křemene můžeme ukázat, že její symetrie je popsána prostorovou grupou  $P3_121$  (křemen pravý) a vzorcová jednotka je  $\text{SiO}_2$ . Číslo  $Z$  struktury křemene je 3, takže v základní buňce struktury najdeme celkem 3 atomy Si a šest atomů O.

### 1.5.2. Zobrazení krystalové struktury

Zobrazení krystalové struktury nám usnadňuje její lepší pochopení a usnadnění představy o polohách jednotlivých stavebních částic v základní buňce. Způsobů zobrazení je celá řada:

- reálný prostorový kuličkový model
- kuličkový model překreslený v perspektivním zobrazení nebo v určitém řezu
- schematický náčrt s vyznačením důležitých stavebních jednotek
- plošný řez, ve kterém jsou vyznačeny souřadnice každého atomu nad náčrtnou
- perspektivní model nebo animace vytvořené grafickým programem, kterých je na trhu dostatečné množství.

Je řada i dalších možností, obvykle si vybíráme takové zobrazení struktury, které nám nejlépe dokumentuje jev, který nás na dané struktuře zajímá.

### 1.5.3. Izomorfie v krystalových strukturách

**Minerály, které mají různé chemické složení, ale vytváří stejné krystalové tvary, resp. jejich vnitřní stavba patří ke stejnému strukturnímu typu, označujeme jako izostrukturní.**

Atomy různých prvků zaujímají shodné strukturní pozice, ale jejich velikost se vzájemně liší, takže RTG difrakční záznam vykazuje u takových látek analogické difrakční linie, které ale mají rozdílnou polohu a intenzitu. Příkladem může být strukturní typ NaCl, ve kterém krystalují např. KCl, PbS, MgO, MnS a další.

Ve většině případů jsou krystalochemické vzorce minerálů velmi hrubým zjednodušením jejich skutečného chemického složení. Téměř v každém minerálu najdeme změny ve složení, které jsou výsledkem zastupování se (substituce) atomů a iontů různých prvků v konkrétních strukturních pozicích. Tato skutečnost je označována jako **izomorfie** a hovoříme o

izomorfním zastupování prvků ve struktuře minerálu nebo o pevném roztoku izostrukturních minerálů.

**Pevný roztok se obvykle definuje jako struktura minerálu, ve které jsou jednotlivé atomové pozice obsazovány dvěma a více chemickými prvky v různém poměru.**

Jednoduchým příkladem pevného roztoku je minerál olivín, který je pevným roztokem minerálů forsteritu a fayalitu. V konkrétních strukturních pozicích se v různém poměru zastupují atomy Fe a Mg.

K **substituci** různých iontů může docházet ve strukturách minerálů pouze za určitých podmínek. Tři nejdůležitější faktory, které umožňují substituci, jsou:

- Srovnatelná velikost atomů nebo iontů vzájemně se substituujících prvků. Substitute je v zásadě možná, pokud se iontový poloměr zastupujících se iontů neliší o více jak 15%. Pokud se iontový poloměr obou prvků liší o 15 – 30%, může k substituci dojít, ale za velmi specifických podmínek.
- Náboj zastupujících se iontů musí umožňovat substituci. Nejjednodušší situace nastává při zastupování se iontů se stejnou valencí, tzv. **homovalentní substituce** (např.  $Mg^{+2} \leftrightarrow Fe^{+2}$ ). Pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. **heterovalentní substituci**, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším typem substitute. Na příkladu živců je to substitute  $(Na^+, Si^{+4}) \leftrightarrow (Ca^{+2}, Al^{+3})$ .
- Teplota, při které dochází k substituci, je dalším rozhodujícím kritériem. Obecně platí, že za vyšších teplot jsou strukturní pozice díky teplotním vibracím větší a tím je jakákoliv substitute snazší.

Mechanismus, kterým pevné roztoky vznikají, můžeme rozdělit na tři skupiny: substituční, intersticiální a vakantní.

### 1.5.3.1 Substituční pevný roztok

Nejjednodušším příkladem iontové substitute je prostá kationtová nebo aniontová záměna. Na konkrétní strukturní pozici je kation (anion) nahrazen kationem (anionem) jiného prvku se stejnou valencí. Například v krystalu KCl může být libovolná část kationtů  $K^+$  nahrazována kationty  $Rb^+$  nebo v téže sloučenině může být  $Cl^-$  nahrazováno aniontem  $Br^-$ . V takovém případě, kdy zastupující se ionty mohou být v jakémkoliv poměru, hovoříme o kompletním binárním pevném roztoku. Příkladem jiného binárního pevného roztoku je olivínová řada, kde jeden koncový člen je forsterit  $Mg_2SiO_4$  a postupnou substitucí  $Fe^{+2}$  za  $Mg^{+2}$  se dostaneme k druhému koncovému členu fayalitu  $Fe_2SiO_4$ .

Ve sloučeninách s obecným vzorcem  $A^{+2} X^{-2}$ , může docházet k substituci kationu  $A^{+2}$  kationem  $B^{+3}$ . Pro zachování elektrické neutrality musí být ve stejný okamžik nahrazeno stejné množství  $A^{+2}$  kationem  $C^{+}$  podle schématu:  $2A^{+2} \leftrightarrow 1B^{+3} + 1C^{+}$ . Tento typ substituce se zpravidla označuje jako **párová substituce**. Příkladem může být pevný roztok v plagioklasové řadě mezi albitem  $NaAlSi_3O_8$  a anortitem  $CaAl_2Si_2O_8$ . Párovou substitucí můžeme vyjádřit jako:  $Na^{+} + Si^{+4} \leftrightarrow Ca^{+2} + Al^{+3}$ .

### 1.5.3.2. Intersiciální pevný roztok

V každé struktuře existují mezi atomy a ionty prostory, vakance nebo dutiny, tzv. intersticiály. Je-li iont nebo atom umístěn právě v takové vakanci, mluvíme o intersticiální substituci nebo intersticiálním pevném roztoku. Při tomto typu substituce musí být rovněž zachována elektrická neutralita. Příkladem může být struktura berylu, v níž můžeme nalézt „kanálové“ dutiny, do kterých mohou vstupovat nejrůznější kationy např. podle schémat:  $Si^{+4} \leftrightarrow Be^{+2} + 2R^{+}$  nebo  $Si^{+4} \leftrightarrow Al^{+3} + R^{+}$ . Jednomocným kationem  $R^{+}$  bývá obvykle sodík.

### 1.8.3.3. Vakantní pevný roztok

Pevný roztok s vakancí vzniká, když vícevalentní kation nahrazuje dva nebo více méněvalentní kationy. Takový substituent obsadí pouze jednu ze strukturních pozic a zbylé zůstanou vakantní (prázdné).

Příkladem může být varieta draselného živce amazonit, jehož modrozelená barva je způsobena vstupem  $Pb^{+2}$ , který nahrazuje dva kationy  $K^{+}$ . Olovo však obsadí pouze jednu strukturní pozici podle schématu:  $K^{+} + K^{+} \leftrightarrow Pb^{+2} + \square$  a druhá strukturní pozice zůstane vakantní.

### 1.5.4. Polymorfie

**Pokud chemická látka (minerál) krystalizuje ve více typech struktur (v závislosti na teplotě a tlaku), označuje se tento jev jako polymorfie.**

Jednotlivé strukturní typy polymorfní látky se označují jako polymorfní modifikace nebo polymorfy. Polymorfní modifikace se zpravidla označují  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  atd., přičemž  $\alpha$  označuje polymorf stabilní při nejnižších teplotách. Polymorfie chemických prvků se označuje jako **alotropie**. Příkladem alotropie je uhlík, který tvoří dvě obecně známé polymorfní modifikace – grafit a diamant.

Důvody, proč jedna látka krystaluje ve více typech struktur, jsou dány vnitřní energií jednotlivých struktur. Vnitřní energie se zvyšuje v důsledku růstu teploty a má za následek vyšší frekvenci teplotních vibrací atomů. Podobný efekt může vyvolat i zvyšování tlaku, kdy

dochází ke změně hustoty uspořádání částic ve struktuře. Je možné vyčlenit tři typy polymorfních reakcí: rekonstruktivní (ireverzibilní), reversibilní a uspořádané-neuspořádané přechody.

Při **rekonstruktivní polymorfní přeměně** (ireverzibilní děj) dochází k rozsáhlému přeuspořádání struktury na jiný typ, přičemž dochází k destrukci vazeb a vzniku jiných, popř. se mění celé stavební jednotky. Celá přeměna vyžaduje značné množství energie, probíhá zpravidla zvolna a je nevratná. Příkladem mohou být přeměny ve skupině  $Al_2SiO_5$ . Jelikož přeměna proběhne pouze při vysoké aktivační energii, vysokoteplotní modifikace zůstávají často v metastabilním stavu (při nízkých teplotách) desítky miliónů let.

Při **reversibilní polymorfní reakci** dochází pouze k přesně definovaným posunům některých stavebních jednotek (nebo částic) v rámci struktury. Mohou se měnit vazebné úhly, případně meziatomové vzdálenosti. Potřebná aktivační energie je malá, nedochází k destrukci vazeb. Příkladem takové reakce je přeměna vyššího křemene na nižší při  $573^\circ C$ .

Pod označením kontinuální nebo **uspořádané-neuspořádané přechody** se skrývají polymorfní přeměny, které nemají fixní přechodový bod, ale probíhají kontinuálně v širokém intervalu fyzikálních podmínek. Celý princip je založen na skutečnosti, že absolutně dokonalé uspořádání částic existuje pouze při teplotě absolutní nuly ( $-273,15^\circ C$ ). Postupným růstem teploty dochází k růstu neuspořádanosti, až vznikne stav totálního chaosu. Na příkladu minerálů můžeme vidět tuto situaci následovně: těsně pod bodem tání mají stavební částice struktury tendenci opustit své pozice a s klesající teplotou se u nich tato schopnost snižuje a celá struktura se určitým způsobem uspořádává. Jako příklad můžeme uvést vysokoteplotní modifikaci K-živce sanidin, která je vysoce neuspořádaná z hlediska rozmístění  $Al^{+3}$  ve struktuře. Nízkoteplotní mikroklin, kde  $Al^{+3}$  obsazuje pouze jeden typ tetraedru, se ze stejného pohledu jeví jako vysoce uspořádaný (důsledkem je jeho nižší symetrie).

### 1.5.5. Polytypie

Polytypií rozumíme speciální případ polymorfie, kdy se jednotlivé polytypy liší pouze v kladu zcela identických dvojrozměrných vrstev. V základní buňce se mění jediný parametr, zpravidla  $c$ . Značení jednotlivých polytypů se provádí číslicí a písmenem. Číslice označuje kolikátá vrstva po výchozí je v identické poloze a písmeno je symbolem symetrie. Např. u polytypu 4H znamená, že každá čtvrtá vrstva se nachází v identické pozici a symetrie je hexagonální. Příkladem polytypních látek jsou např. grafit, wurtzit nebo jílové minerály.

pevný roztok – solid solution	polytypie – polytypism
polymorfní přeměna – polymorphic change	substituice – substitution