

Chemie a fyzika pevných látek - p1

ideální krystal, struktura a mřížka, bodové a prostorové
grupy

Doc. Michal Hušák dr. Ing.

Doporučená literatura:

B. Kratochvíl , L. Jenšovský - Úvod do krystalochemie. SNTL, 1987

Kratochvíl B.: Chemie a fyzika pevných látek I. skriptum. VŠCHT
Praha 1994. (<http://tresen.vscht.cz/min/eso>)

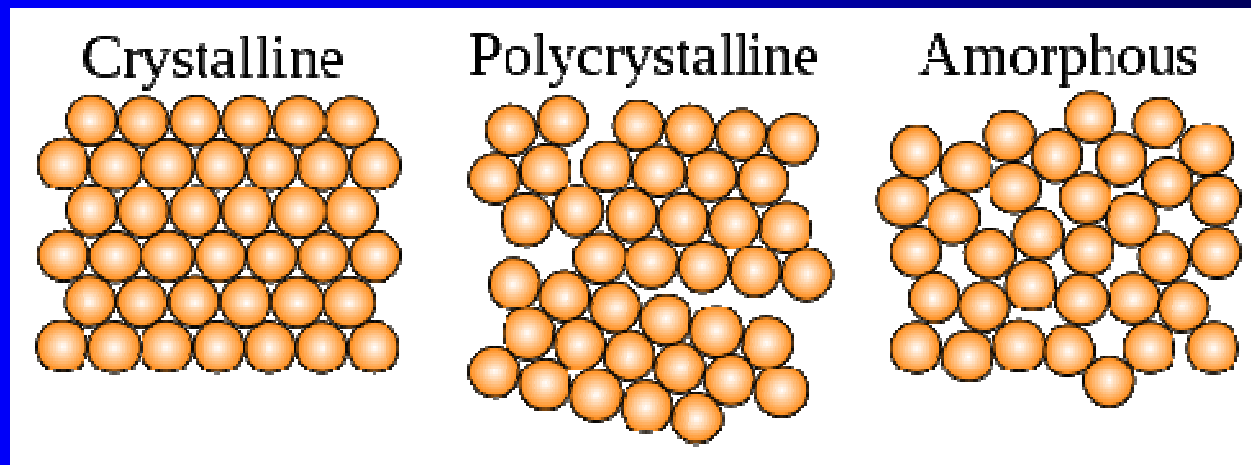
Kratochvíl B. a spol.: Základy fyziky a chemie pevných látek II.
skriptum. VŠCHT Praha 1990. (<http://tresen.vscht.cz/min/eso>)

Kratochvíl B. a kol.: Příklady z fyziky pevných látek. skriptum.
VŠCHT Praha 1991.

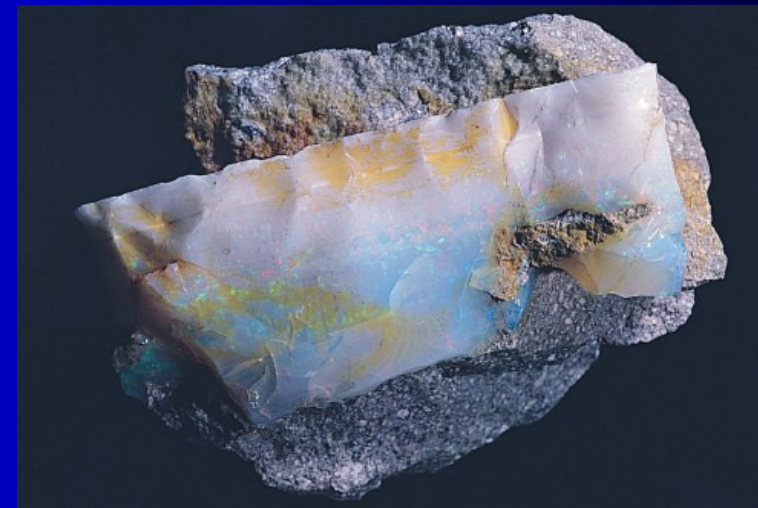
Obsah přednášky

- Prostorová mřížka
- Krystalografické soustavy
- Bravaisovy mřížky
- Bodové grupy
- Prostorové grupy
- Operace symetrie, maticový tvar
- Ekvivalentní polohy

Stav pevné látky

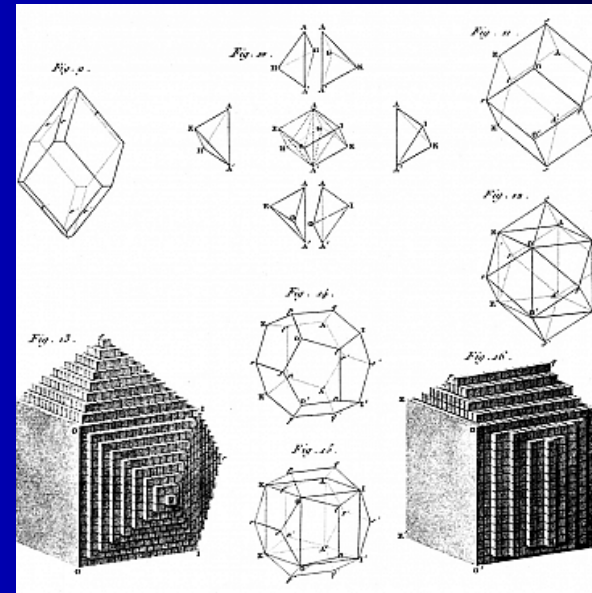
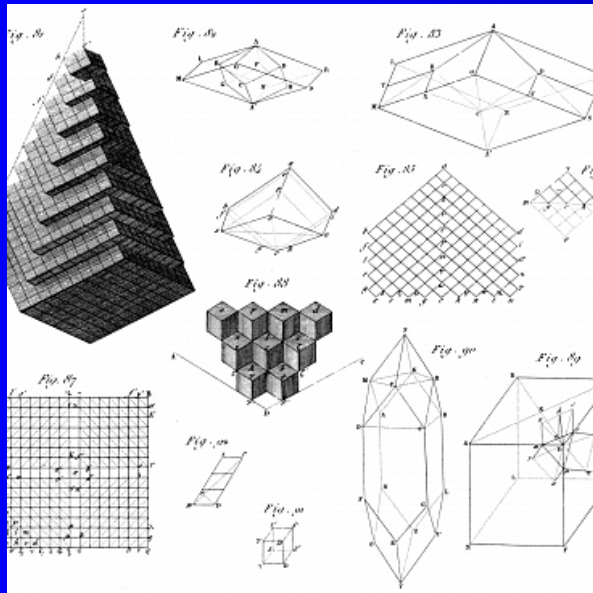


SiO_2 v krystalické formě
– křemen křišťál



SiO_2 v amorfní formě –
drahý opál

Historické představy o vnitřní struktuře



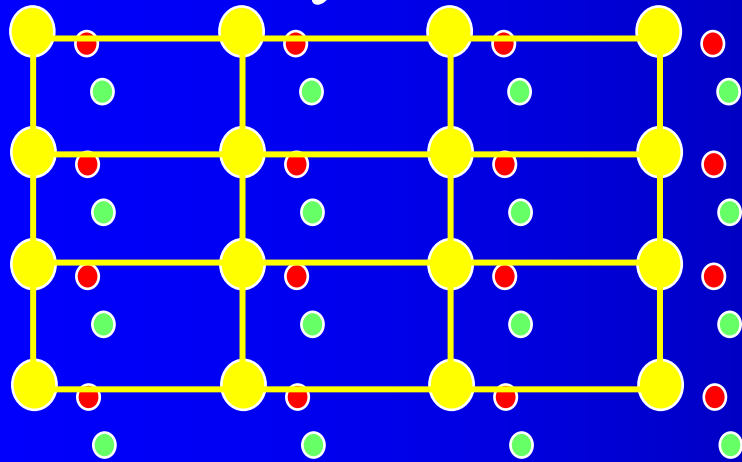
R. J. Haüy 1784 – kalcit



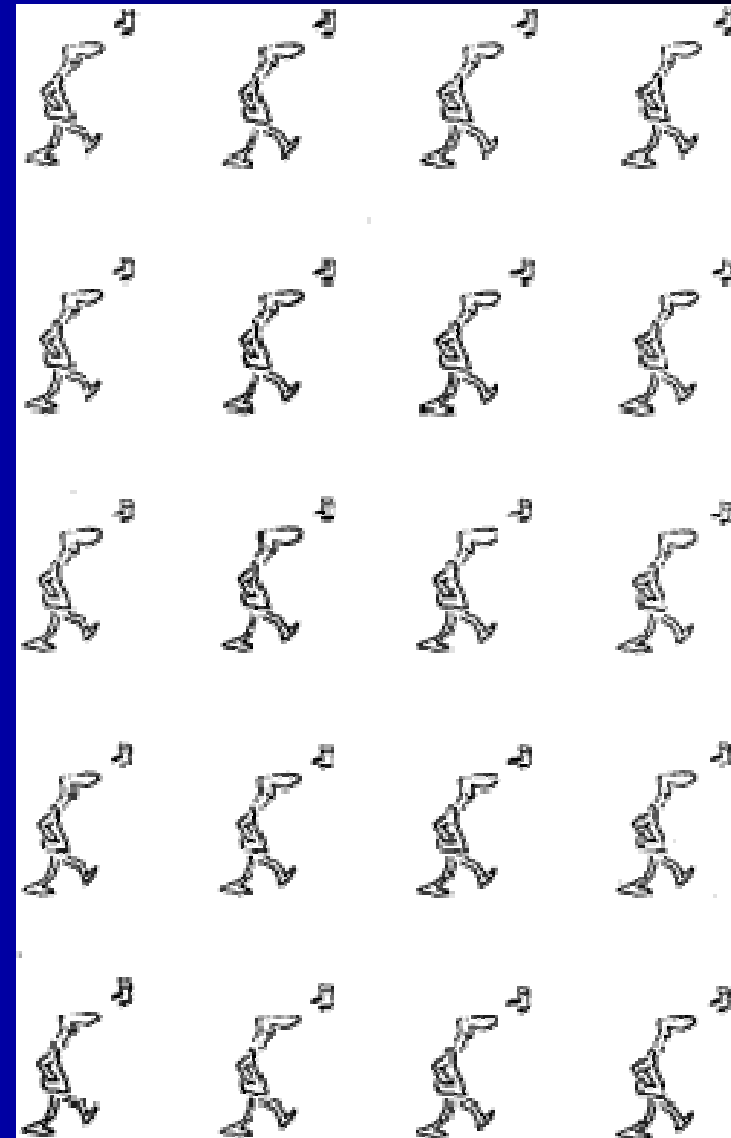
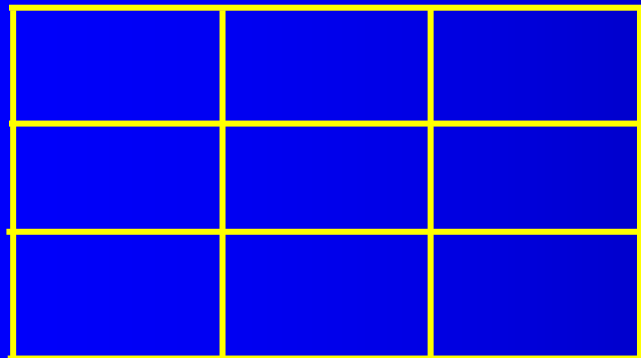
pyrit

Periodická struktura

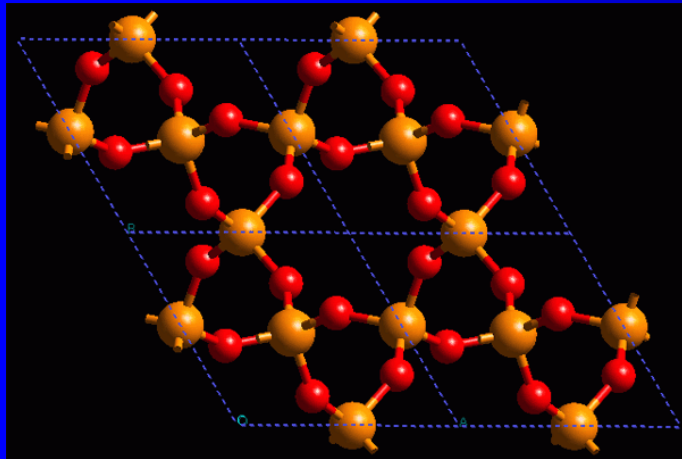
- Strukturní motiv charakterizovaný mřížkovým bodem



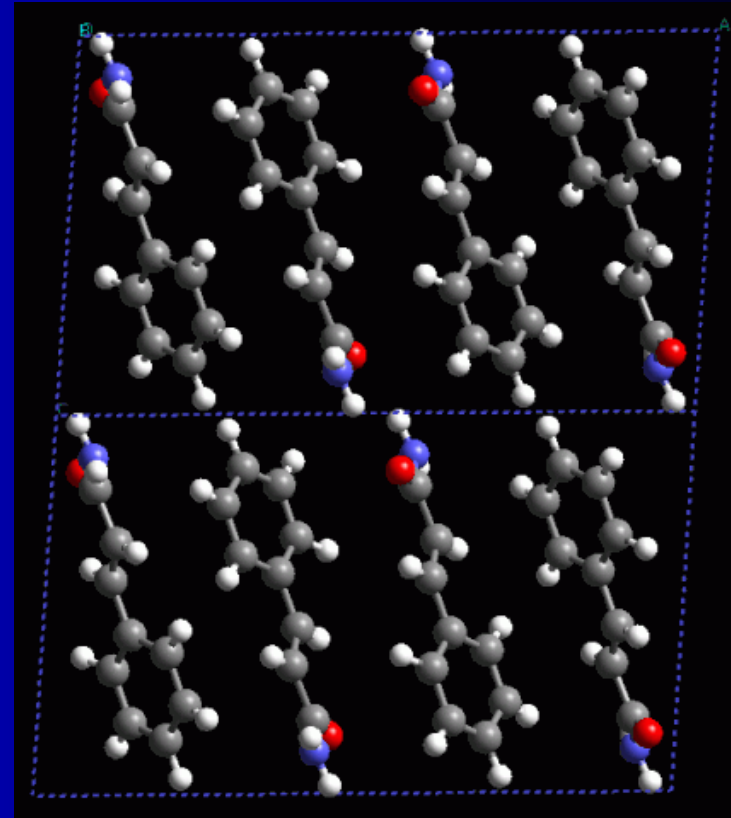
 Strukturní motiv



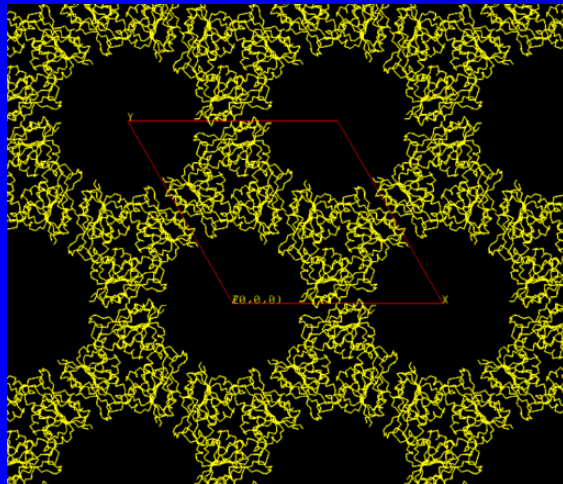
Vztah mezi buňkou a pozicí atomů



Anorganický krystal –
kovalentní vazby

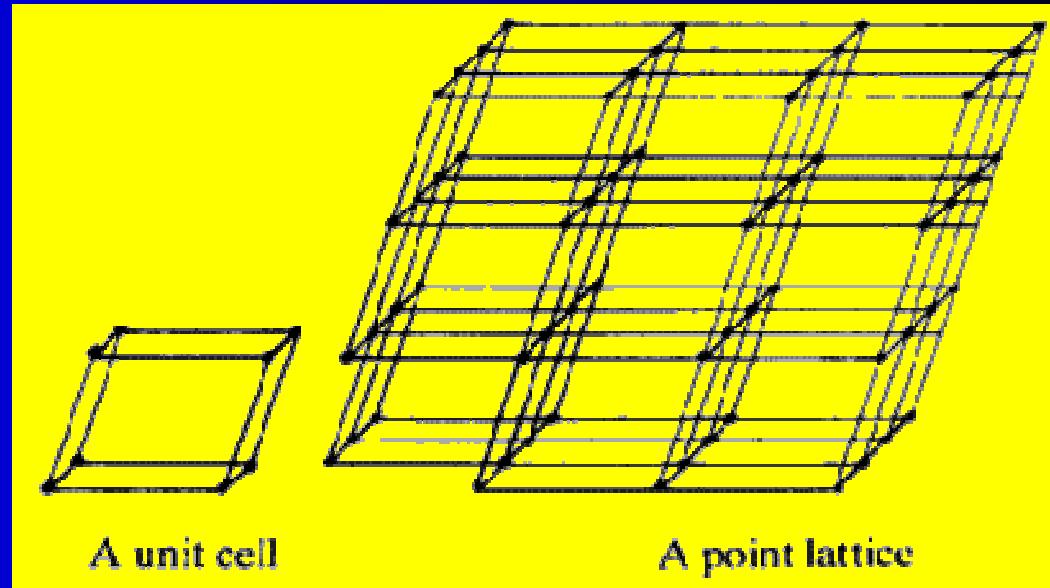


Molekulární krystal –
WdV interakce



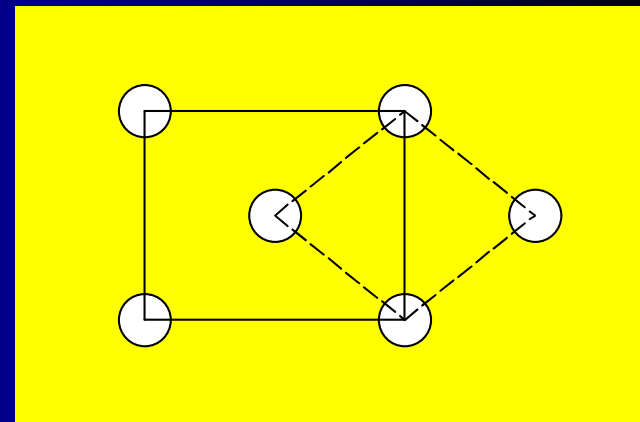
Krystal velké biologické molekuly s
kanálky

Základní buňka

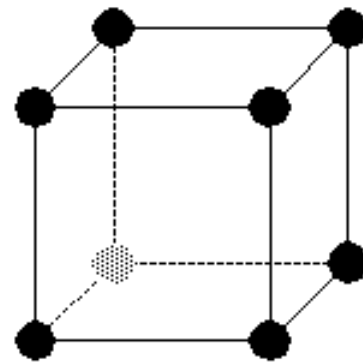
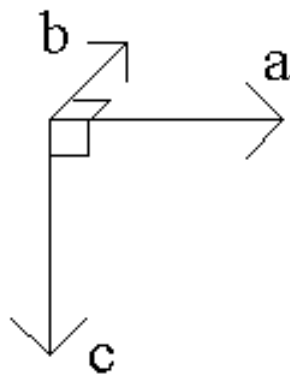


- Maximální symetrie
- Maximální počet pravých úhlů
- Minimální objem

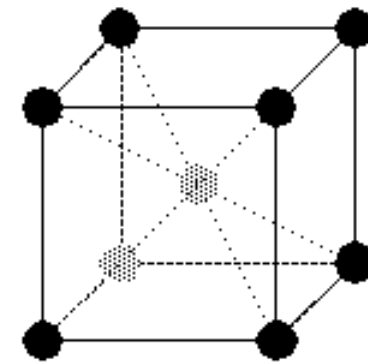
Vyšší symetrie má přednost před
minimálním objemem -> centrované buňky



Možné centrace buňky – Bravaisovy mřížky

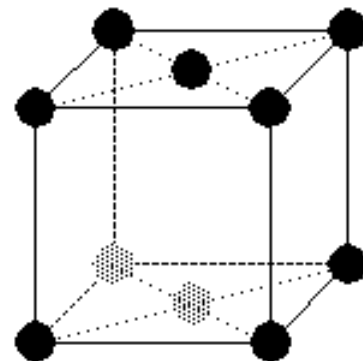


Primitive (P)

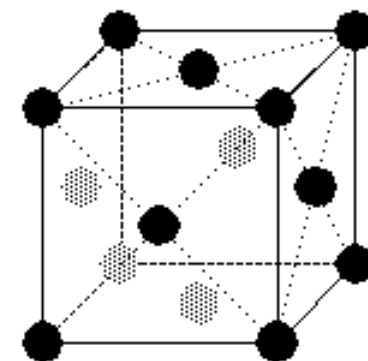


Body-Centred (I)

Orthorhombic
Unit Cells

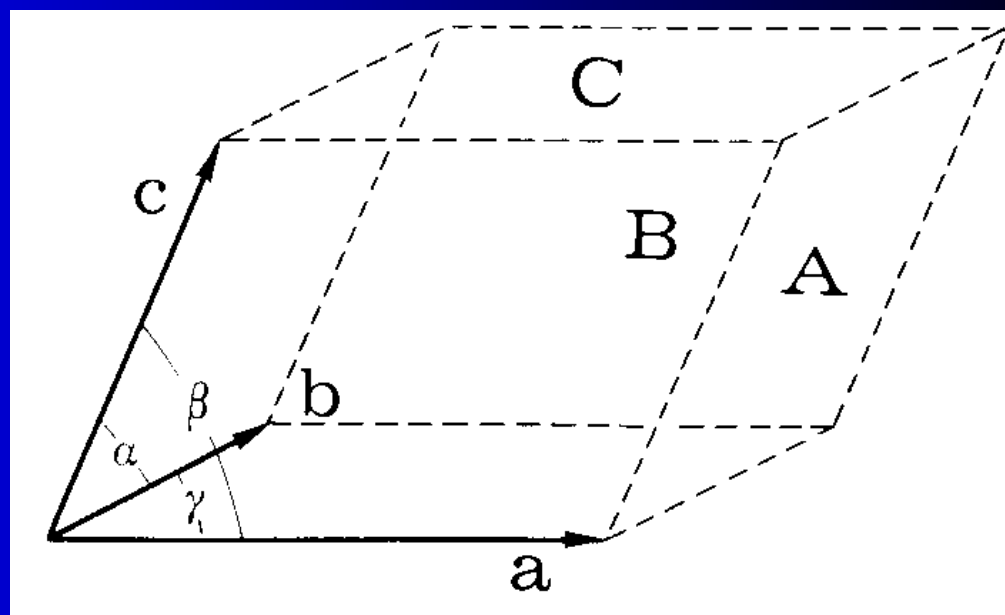
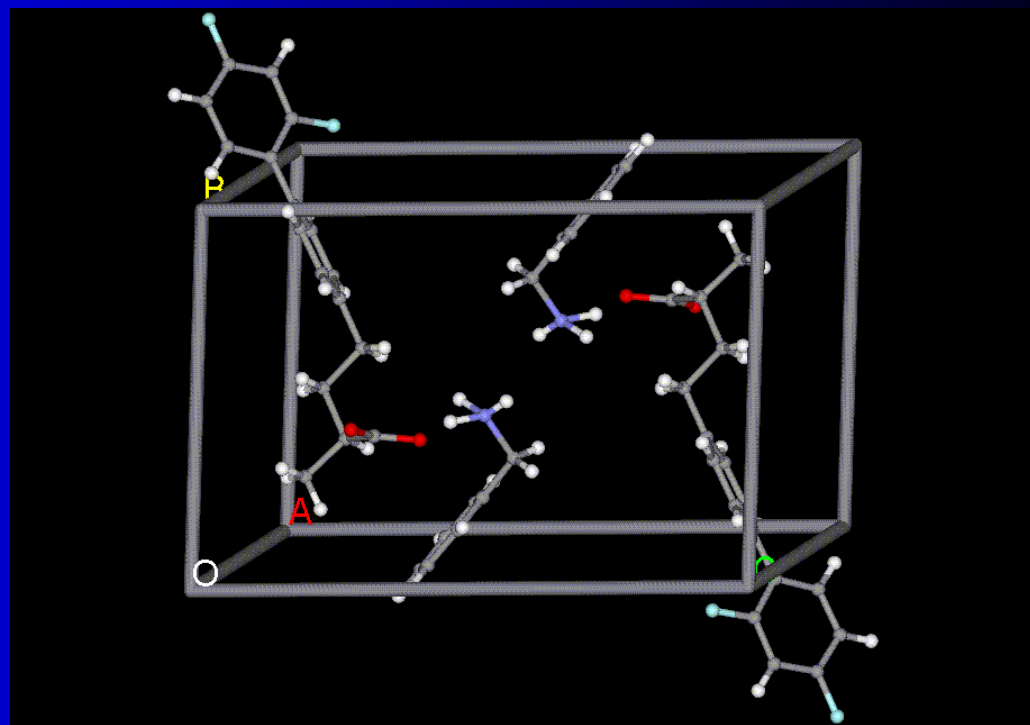


Side-Centred (C)



Face-Centred (F)

Krystalografické soustavy



Přehled krystalografických soustav

Soustava	Vztahy mezi parametry		Možné centrace
Triklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Orthorhombická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, F
Čtverečná	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Rhomboedrická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Hexagonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P
Kubická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

Grupy symetrie – další popis struktury látek

Název	funkce	počet
Plošné grupy	Popis 2D krystalů a plošné symetrie	17
Bodové grupy	Popis vnější symetrie a vlastností krystalů (neobsahují translační prvky)	32
Prostorové grupy	Popis vnitřní symetrie látek	230

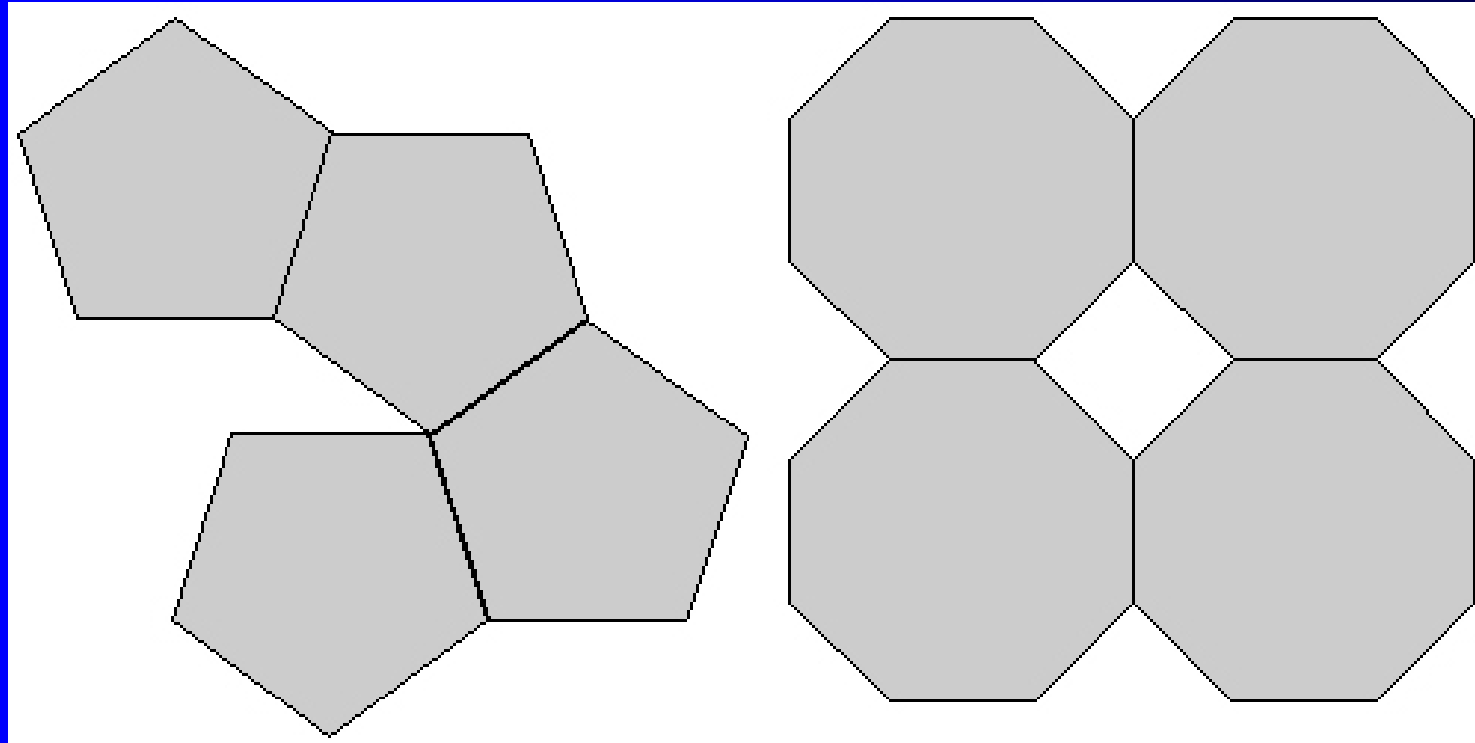
Operace symetrie

- Bez translace: osa, střed, zrcadlo
- S translací: skluzná rovina, šroubové osy
- Kombinace tvoří 230 prostorových grup

Tabulka 3. Operace a prvky souměrnosti vyskytující se v krystalech

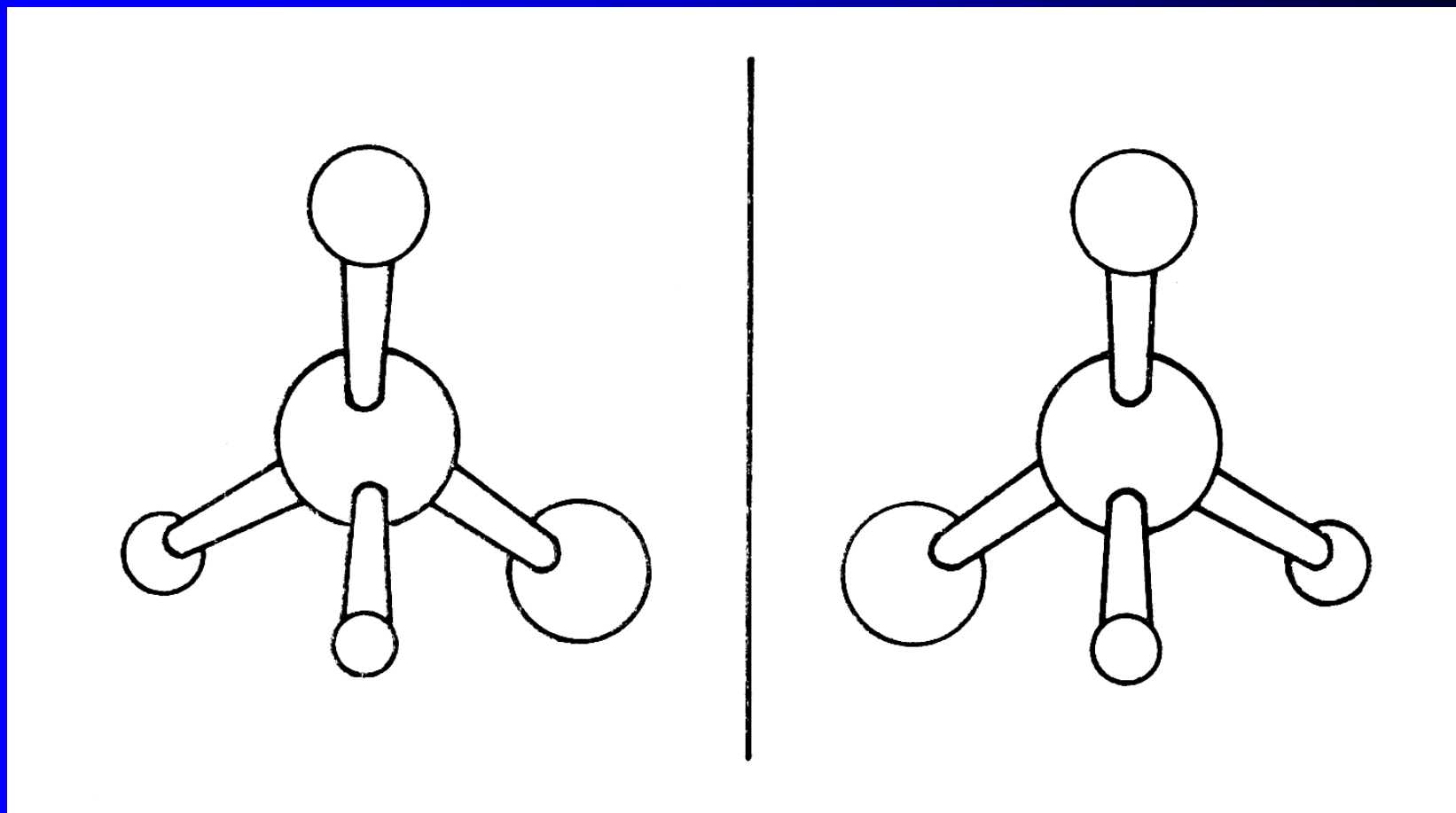
Operace souměrnosti	Prvek souměrnosti	Symbol	Grafické označení	
			kolmo k rovině projekce	rovnoběžně s rovinou projekce
zrcadlení	rovina (zrcadlo)	m		
otáčení (rotace)	osa	2, 3, 4, 6		
inverze	střed	$\bar{1}$		žádné
rotační inverze	rotačně inverzní osa	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$		žádné
translace	přímka	žádný	žádné	žádné
skluzný pohyb (zrcadlení-translace)	skluzná rovina	a		
		b		
		c		žádné
		n		
		d		
šroubový pohyb (otáčení-translace)	šroubová osa	2_1		
		$3_1, 3_2$		žádné
		$4_1, 4_2, 4_3$		žádné
		$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		žádné

Nepovolené operace symetrie

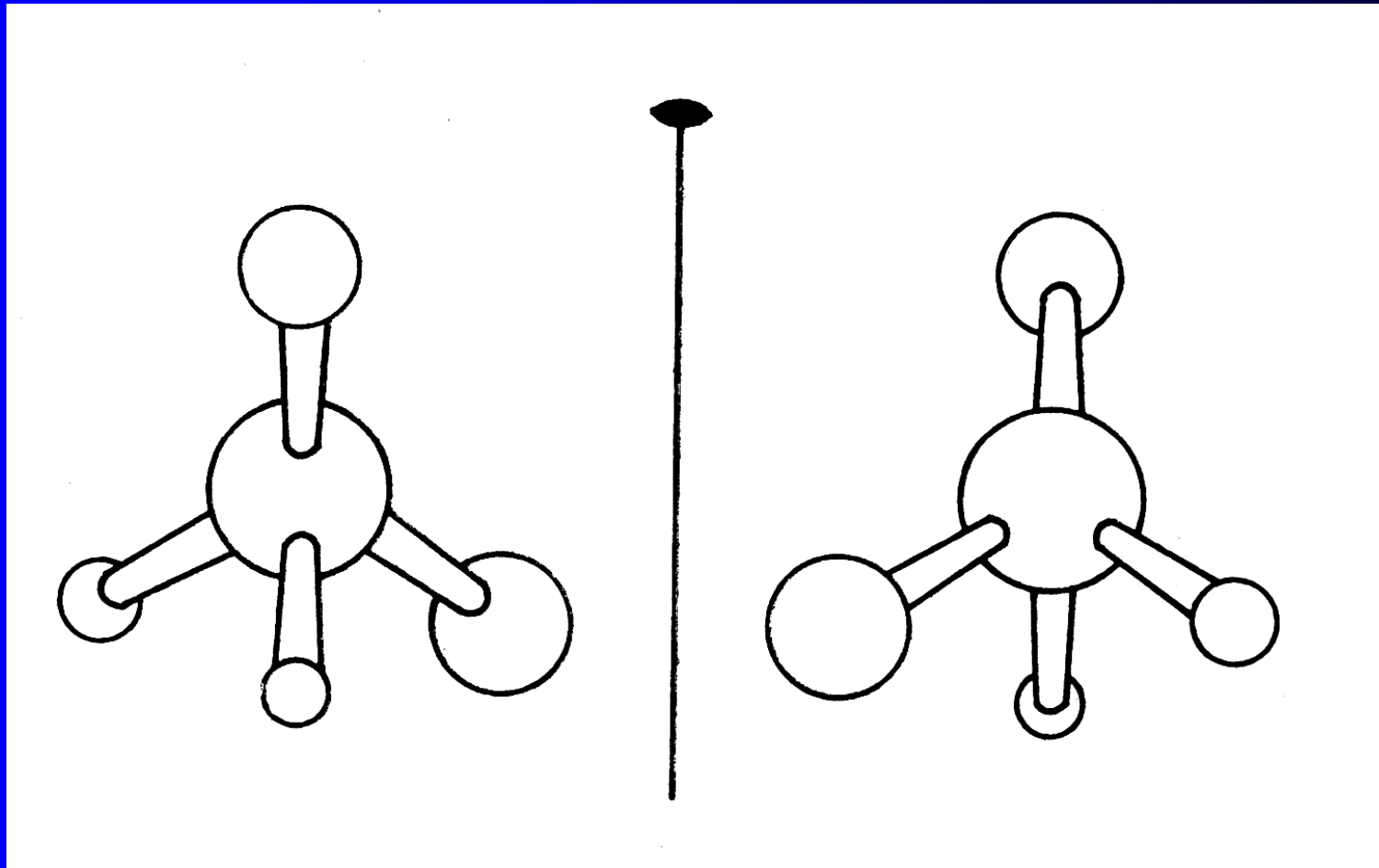


5-ti čttná a 8-čttná osa generují útvary, které nedokáží vyplnit prostor beze zbytku. Tyto operace jsou možné pouze v kvazikrystalech.

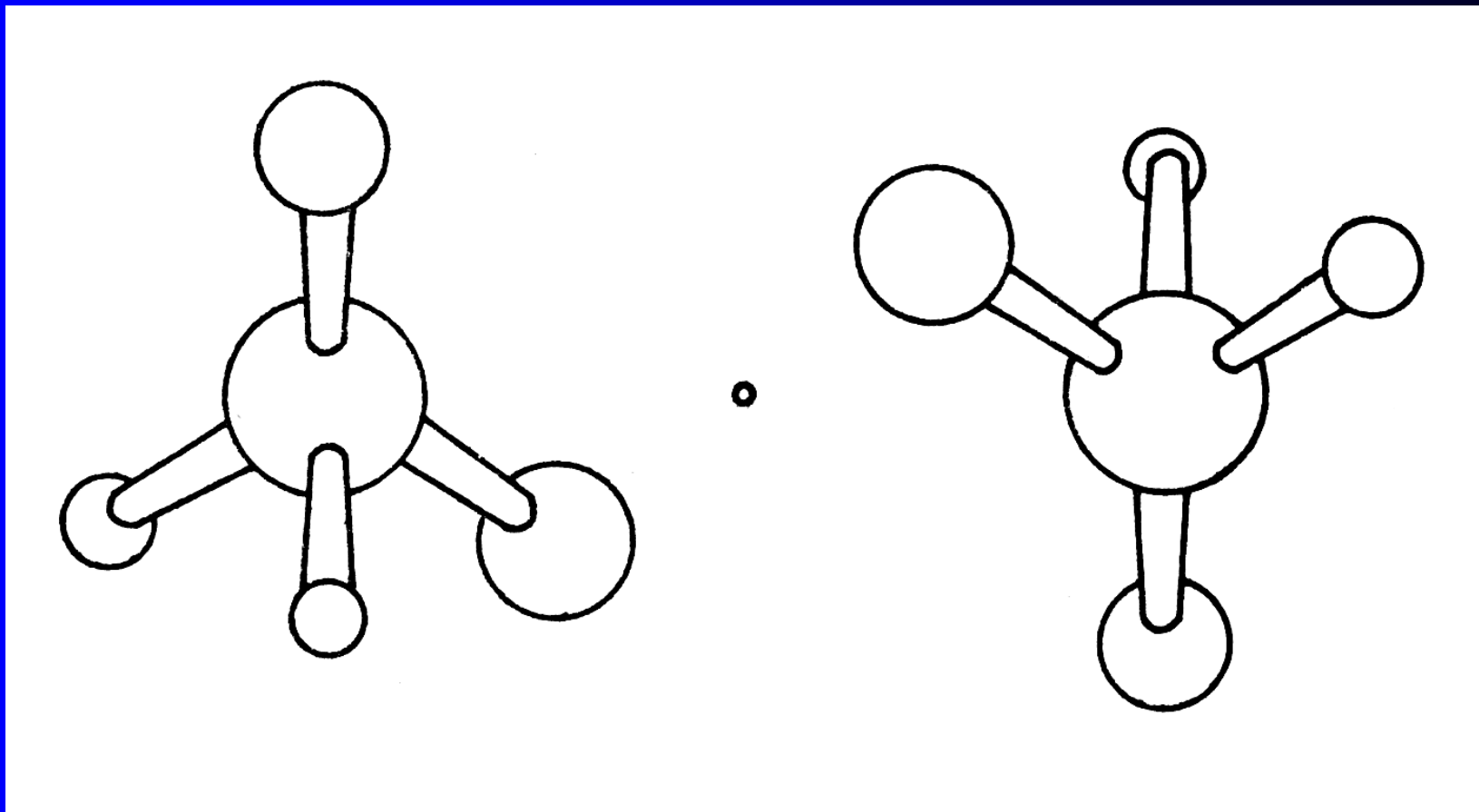
Rovina souměrnosti (zrcadlo)



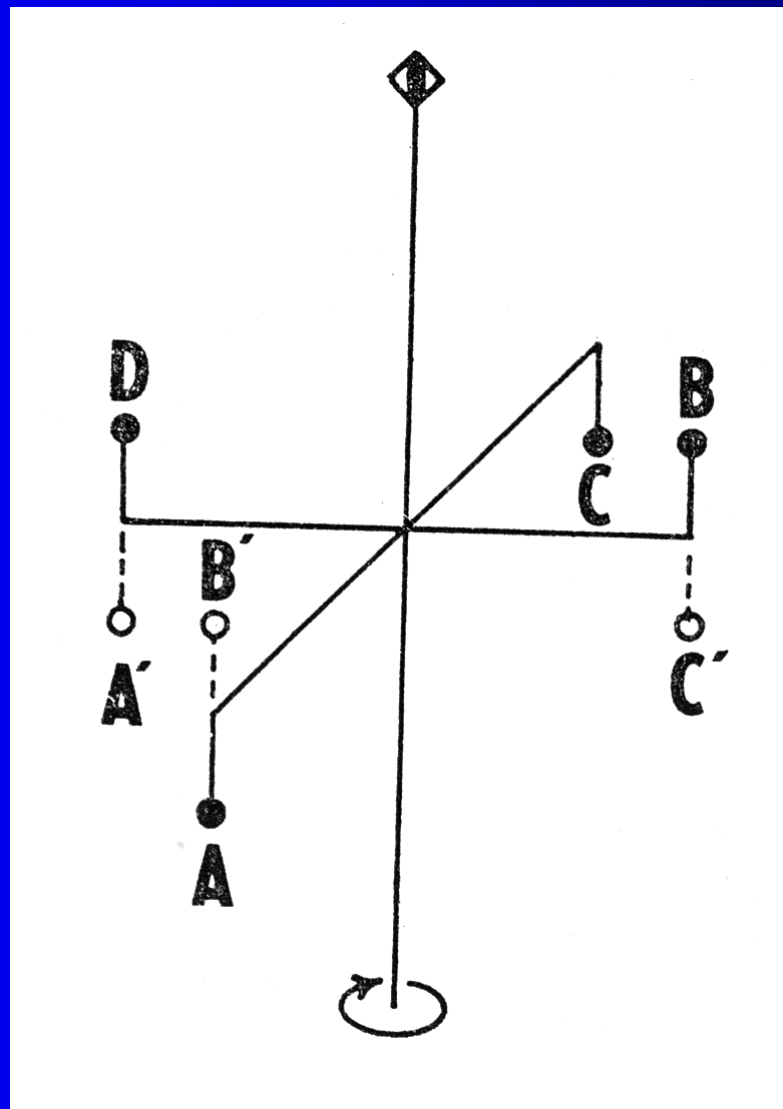
Rotační osa



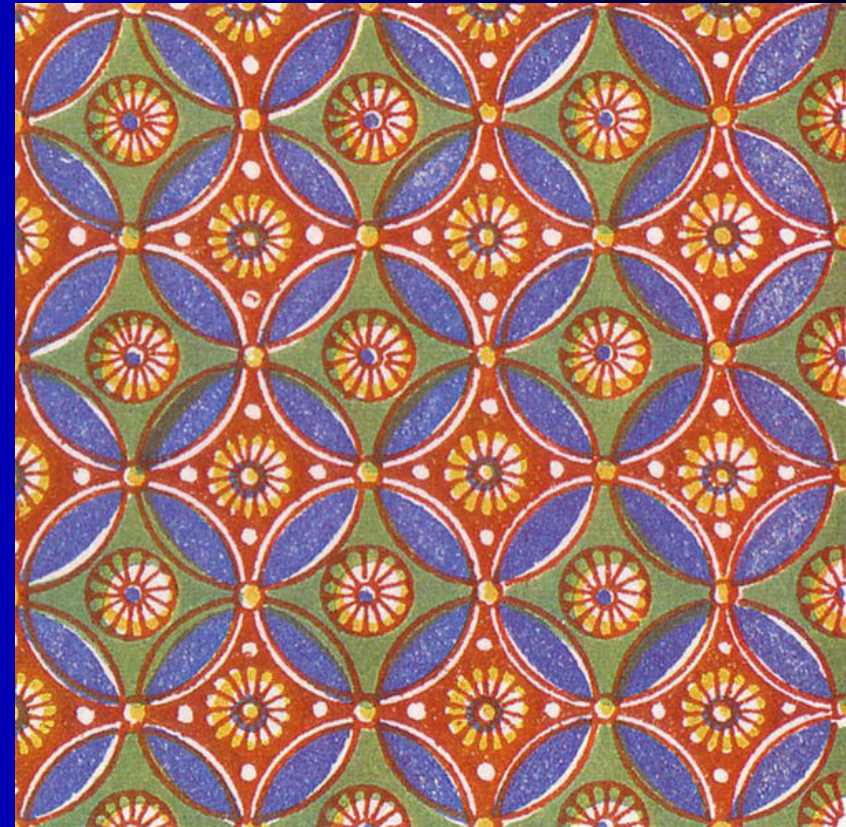
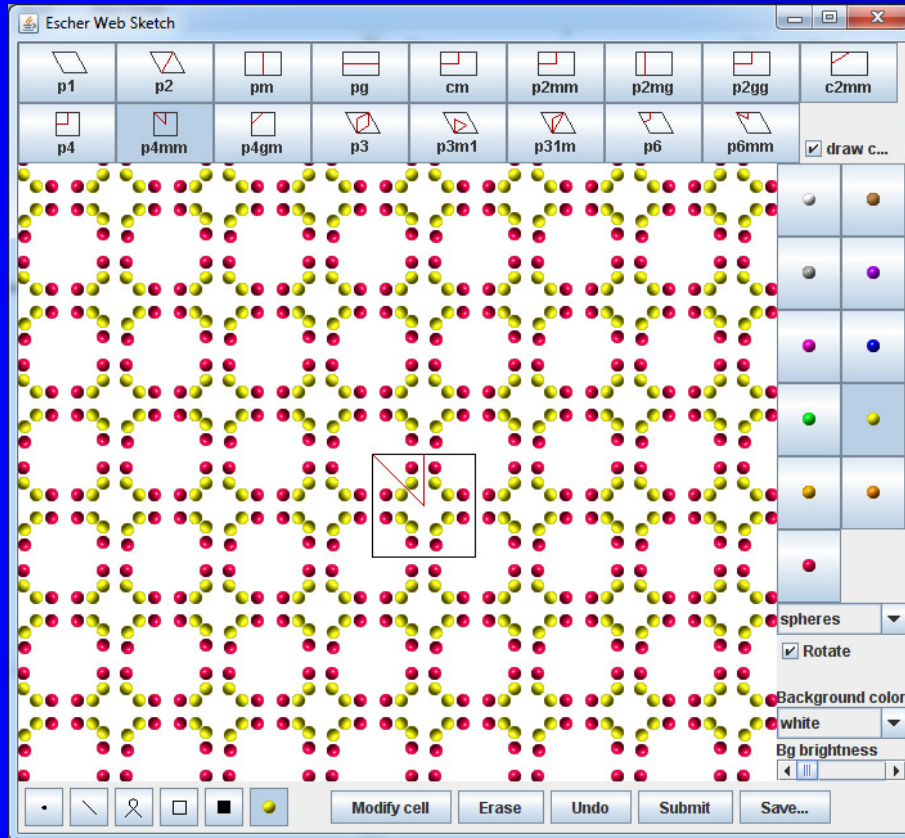
Střed symetrie



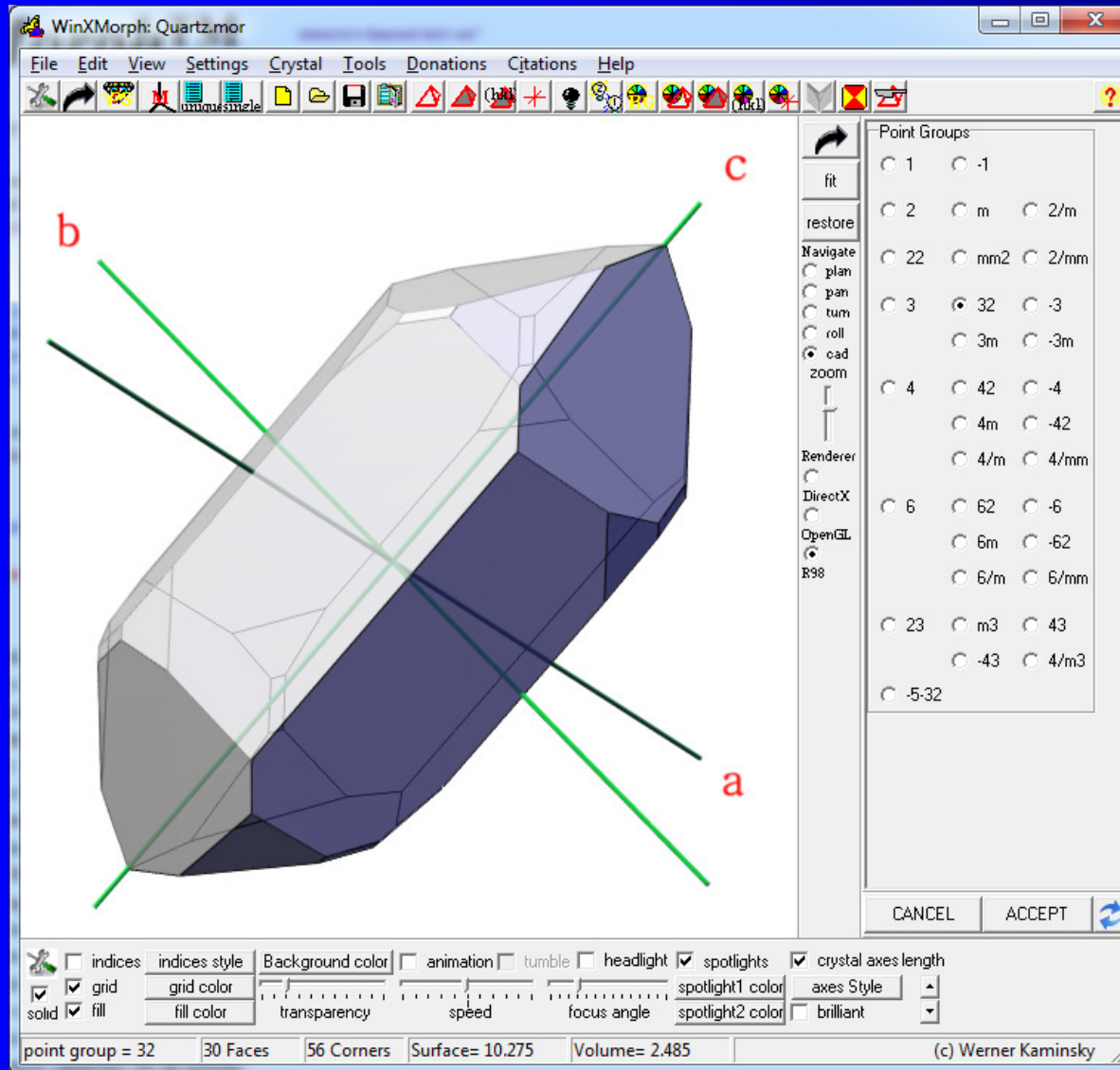
Rotačně inverzní osa



Plošné grupy symetrie

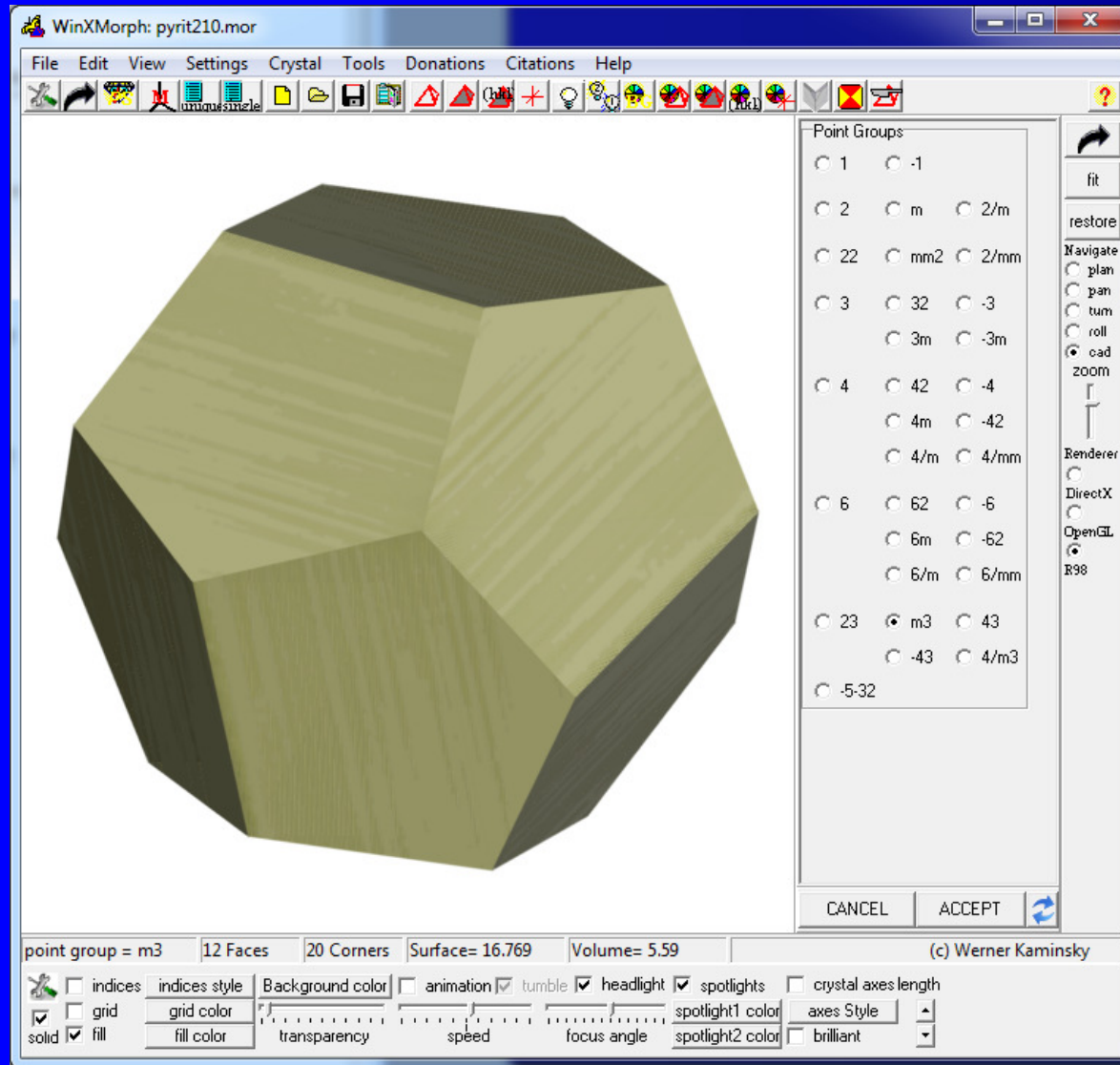


Bodové grupy – křemen



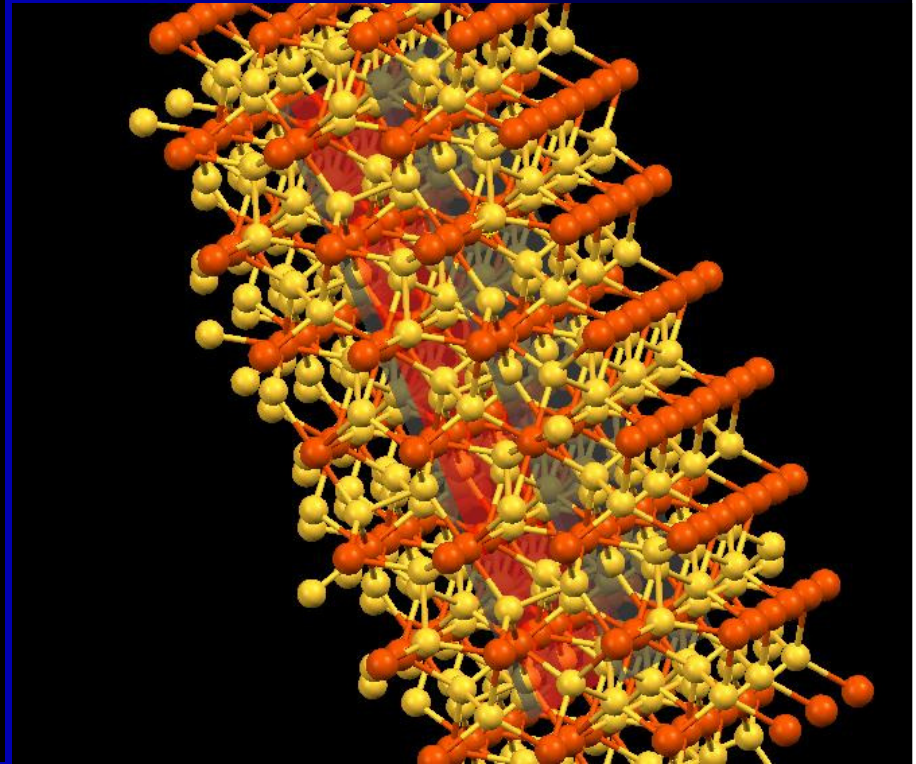
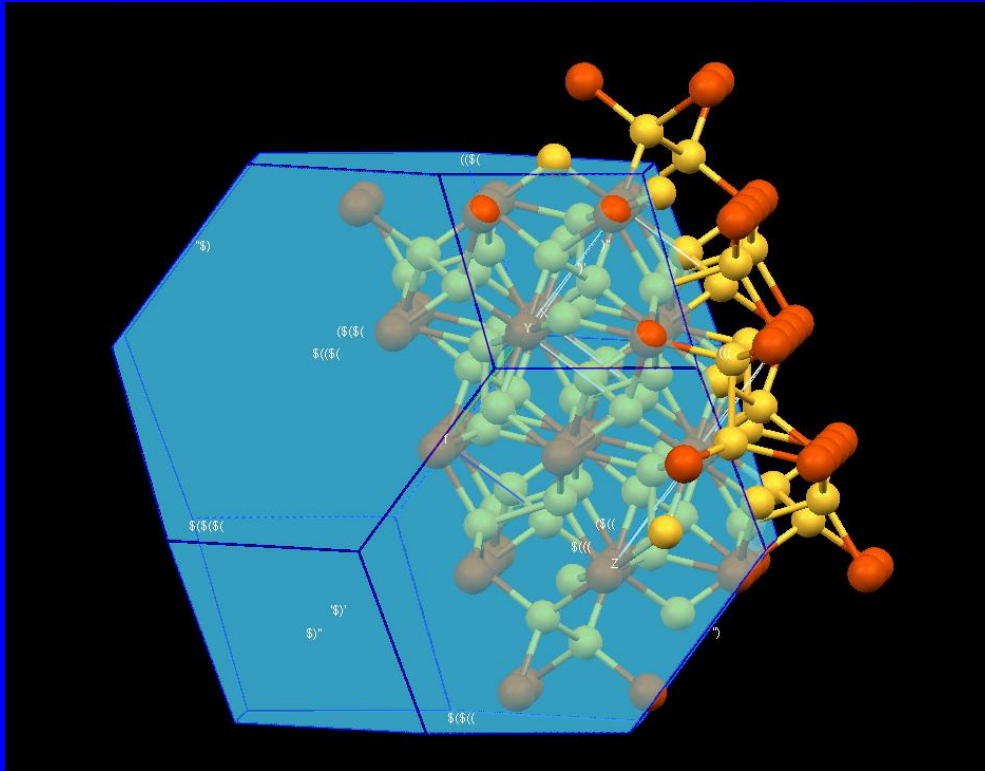
Krystal křemene
Bodová grupa 32

Bodové grupy - pyrit



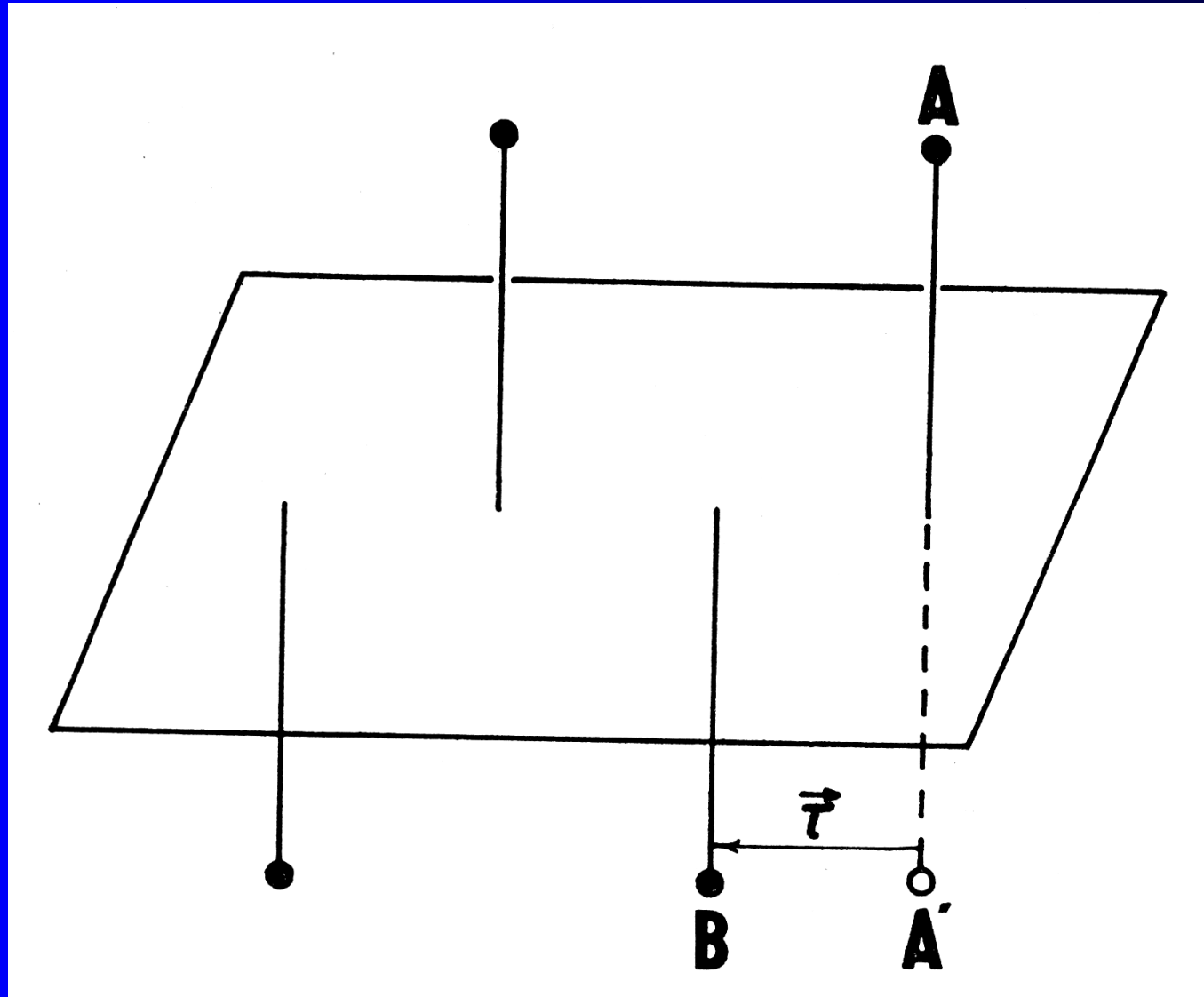
Krystal pyritu
Bodová grupa m3

Bodové grupy – rozložení atomů

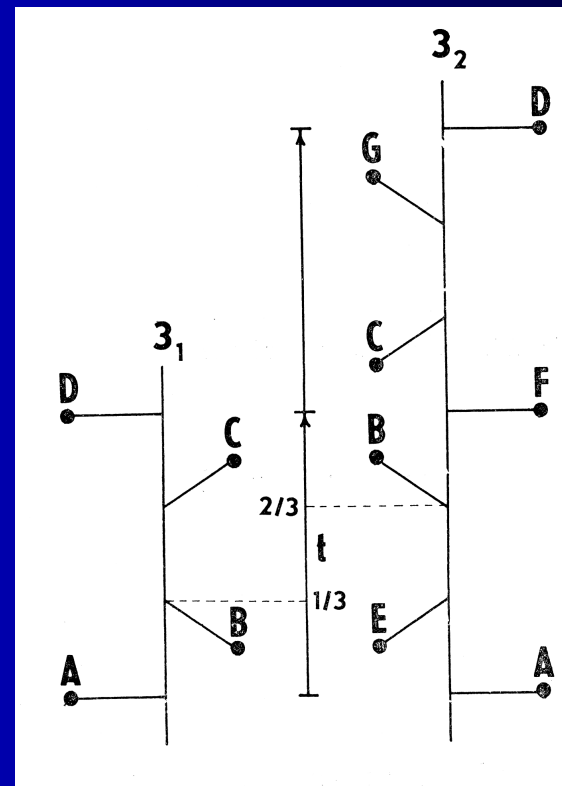
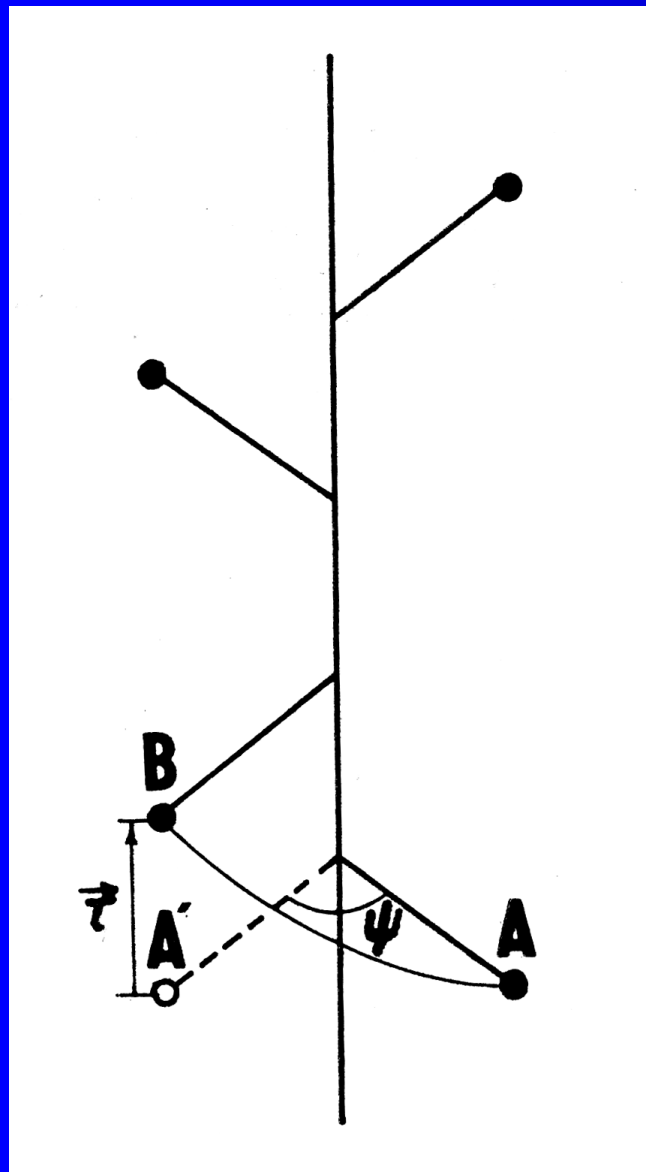


Pyrit – korelace mezi uspořádáním atomů a tvarem krystalu

Operace s translací - skluzná rovina



Operace s translací - šroubová osa



pravotočivá 3_1 levotočivá 3_2

2_1	dvojčetná
$3_1, 3_2$	trojčetné
$4_1, 4_2, 4_3$	čtyřčetné
$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	šestičetné

Tabulky grupa P-1

$P\bar{1}$

No. 2

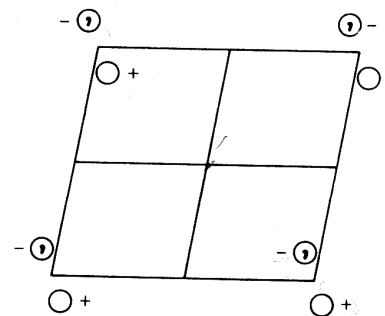
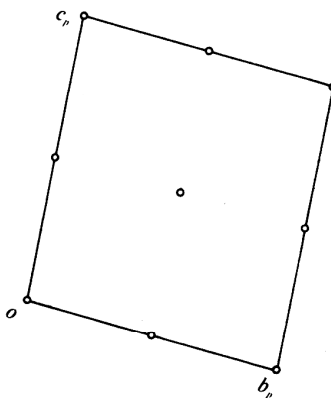
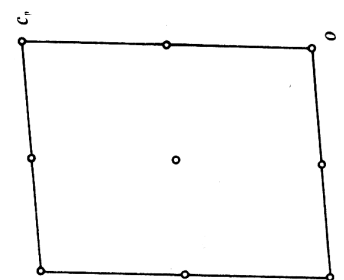
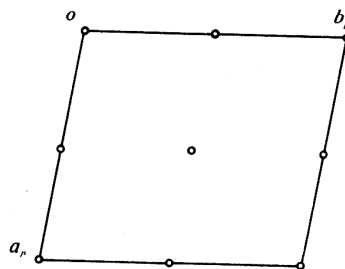
C_i^1

$P\bar{1}$

$\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I (α, β, γ acute) or a type II (α, β, γ non-acute) cell.

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $\bar{1}$ 0,0,0

Tabulky
grupa
Im-3m

$I m \bar{3} m$

No. 229

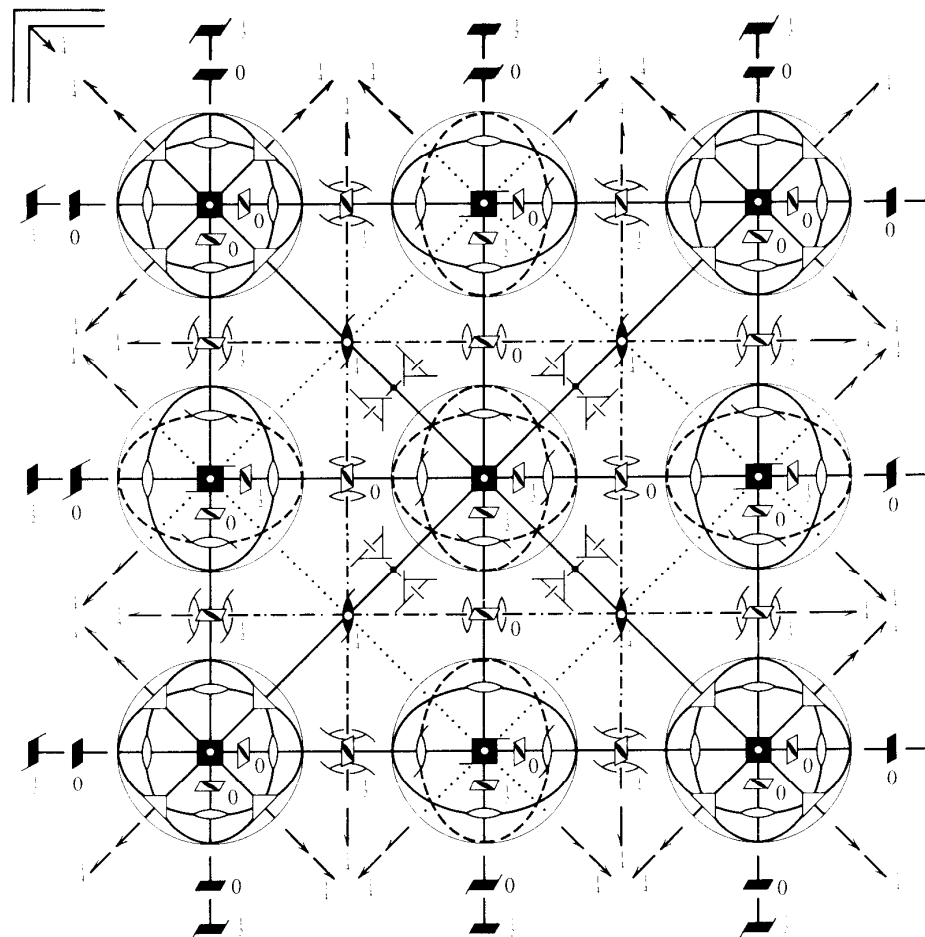
O_h^9

$I 4/m \bar{3} 2/m$

$m \bar{3} m$

Cubic

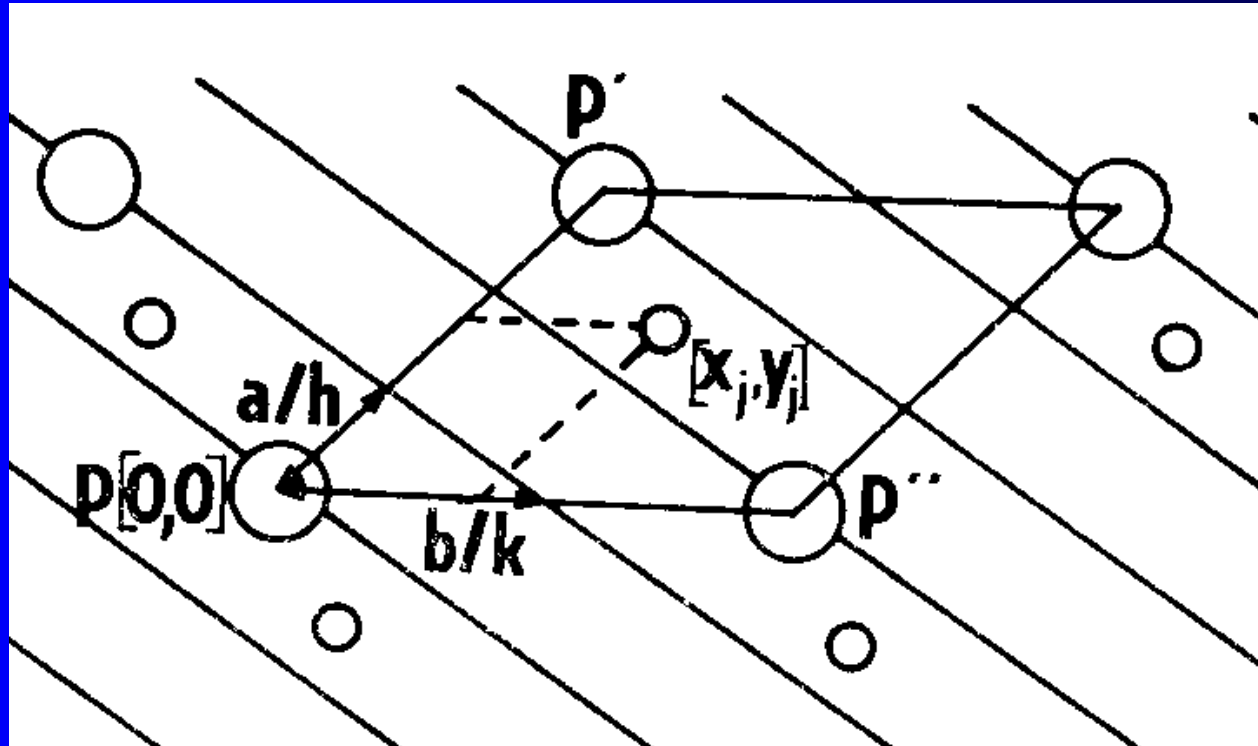
Patterson symmetry $I m \bar{3} m$



Grupa I_m-3m – 96 pozic

96	I	1	(1) x, y, z	(2) \bar{x}, \bar{y}, z	(3) \bar{x}, y, \bar{z}	(4) x, \bar{y}, \bar{z}
			(5) z, x, y	(6) z, \bar{x}, \bar{y}	(7) \bar{z}, \bar{x}, y	(8) \bar{z}, x, \bar{y}
			(9) y, z, x	(10) \bar{y}, z, \bar{x}	(11) y, \bar{z}, \bar{x}	(12) \bar{y}, \bar{z}, x
			(13) y, x, \bar{z}	(14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(15) y, \bar{x}, z	(16) \bar{y}, x, z
			(17) x, z, \bar{y}	(18) \bar{x}, z, y	(19) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	(20) x, \bar{z}, y
			(21) z, y, \bar{x}	(22) z, \bar{y}, x	(23) \bar{z}, y, x	(24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$
			(25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(26) x, y, \bar{z}	(27) x, \bar{y}, z	(28) \bar{x}, y, z
			(29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(30) \bar{z}, x, y	(31) z, x, \bar{y}	(32) z, \bar{x}, y
			(33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(34) y, \bar{z}, x	(35) \bar{y}, z, x	(36) y, z, \bar{x}
			(37) \bar{y}, \bar{x}, z	(38) y, x, z	(39) \bar{y}, x, \bar{z}	(40) y, \bar{x}, \bar{z}
			(41) \bar{x}, \bar{z}, y	(42) x, \bar{z}, \bar{y}	(43) x, z, y	(44) \bar{x}, z, \bar{y}
			(45) \bar{z}, \bar{y}, x	(46) \bar{z}, y, \bar{x}	(47) z, \bar{y}, \bar{x}	(48) z, y, x

Frakční souřadnice - definice



- $x_{\text{frakční}} = x_{\text{katézské}}/a$
- $y_{\text{frakční}} = y_{\text{katézské}}/b$
- $z_{\text{frakční}} = z_{\text{katézské}}/c$

Operace symetrie v maticovém tvaru

Rotační složka + Translační složka Operace 2_1

-1	0	0	0
0	-1	0	0
0	0	1	1/2

(1) x, y, z

(2) $-x, -y, z+1/2$

Operace symetrie v maticovém tvaru

N-četná osa

$\cos(\varphi)$	$-\sin(\varphi)$	0	0
$\sin(\varphi)$	$\cos(\varphi)$	0	0
0	0	1	0

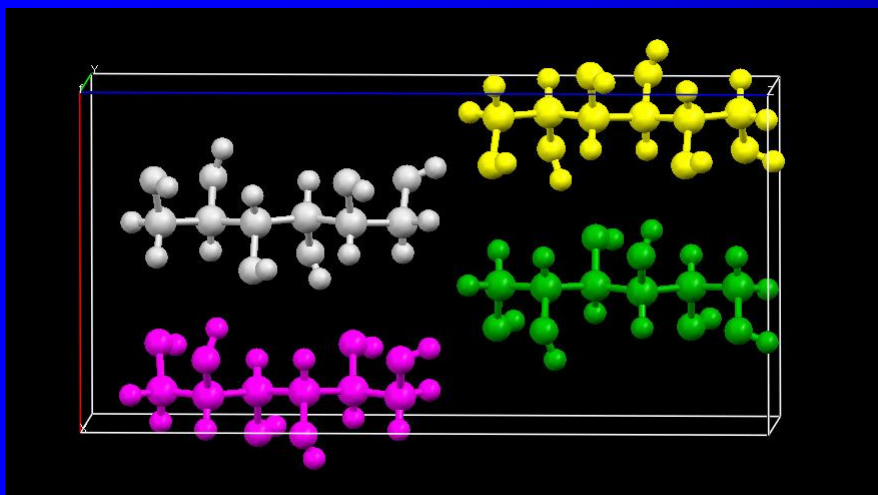
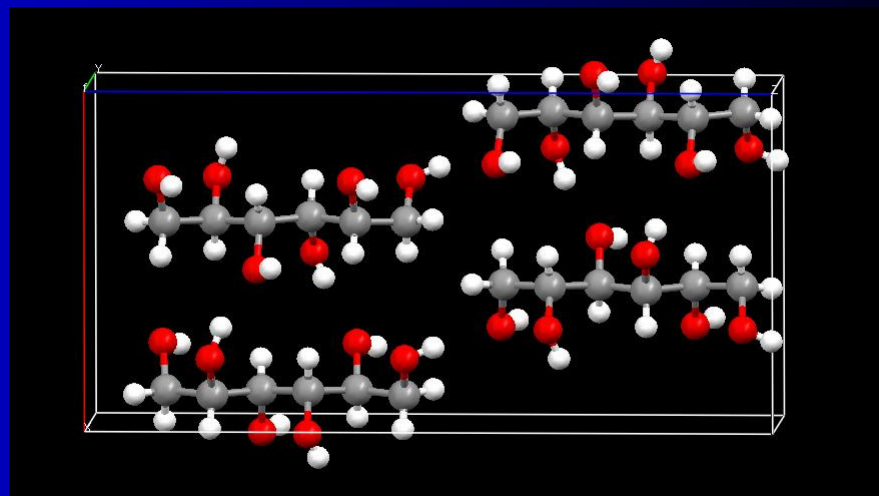
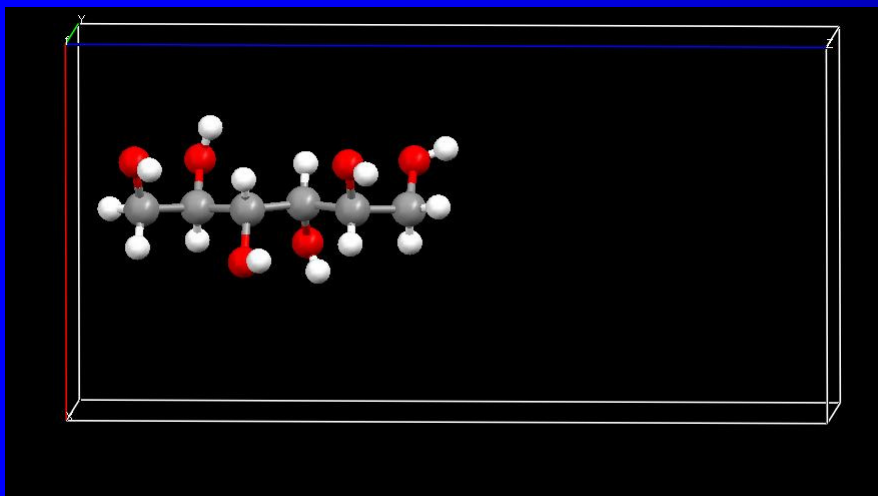
$\varphi=90^\circ$, 4-četná osa

0	-1	0	0
1	0	0	0
0	0	1	0

(1) x,y,z (2) $-y,x,z$

(2) $-x,-y,z$ (4) $y,-x,z$

Ekvivalentní polohy



Generování 4 ekvivalentních
poloh molekuly v grupě
 $P2_12_12_1$

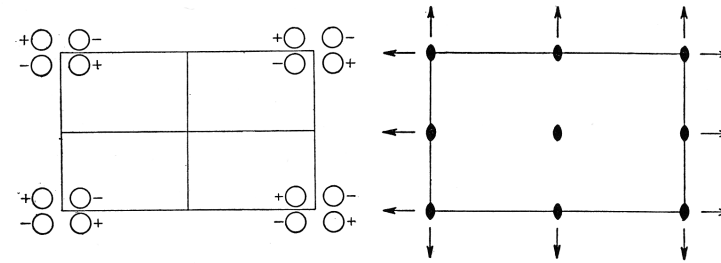
Specielní pozice

$P222$
 D_2^1

No. 16

$P222$

222 Orthorhombic



Origin at 222

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

			General:		
			No conditions		
4	<i>u</i>	1	$x, y, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	
			$x, \bar{y}, \bar{z};$	$\bar{x}, y, z.$	
2	<i>t</i>	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$	
2	<i>s</i>	2	$0, \frac{1}{2}, z;$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}.$	
2	<i>r</i>	2	$\frac{1}{2}, 0, z;$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$	
2	<i>q</i>	2	$0, 0, z;$	$0, 0, \bar{z}.$	
2	<i>p</i>	2	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}.$	
2	<i>o</i>	2	$\frac{1}{2}, y, 0;$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, 0.$	
2	<i>n</i>	2	$0, y, \frac{1}{2};$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2}.$	
2	<i>m</i>	2	$0, y, 0;$	$0, \bar{y}, 0.$	
1	<i>h</i>	222	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$		
1	<i>g</i>	222	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$		
1	<i>f</i>	222	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$		
1	<i>e</i>	222	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$		
			2	<i>l</i>	
			2	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
			2	<i>k</i>	
			2	$x, \frac{1}{2}, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0.$
			2	<i>j</i>	
			2	$x, 0, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}.$
			2	<i>i</i>	
			2	$x, 0, 0;$	$\bar{x}, 0, 0.$
			1	<i>d</i>	
			222	$0, 0, \frac{1}{2}.$	
			1	<i>c</i>	
			222	$0, \frac{1}{2}, 0.$	
			1	<i>b</i>	
			222	$\frac{1}{2}, 0, 0.$	
			1	<i>a</i>	
			222	$0, 0, 0.$	

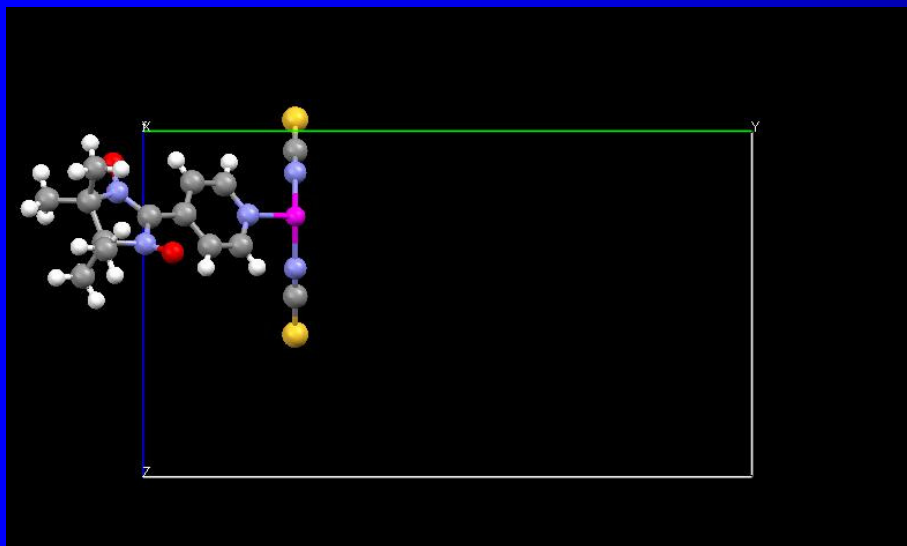
Symmetry of special projections

(001) *pmm*; $a' = a, b' = b$

(100) *pmm*; $b' = b, c' = c$

(010) *pmm*; $c' = c, a' = a$

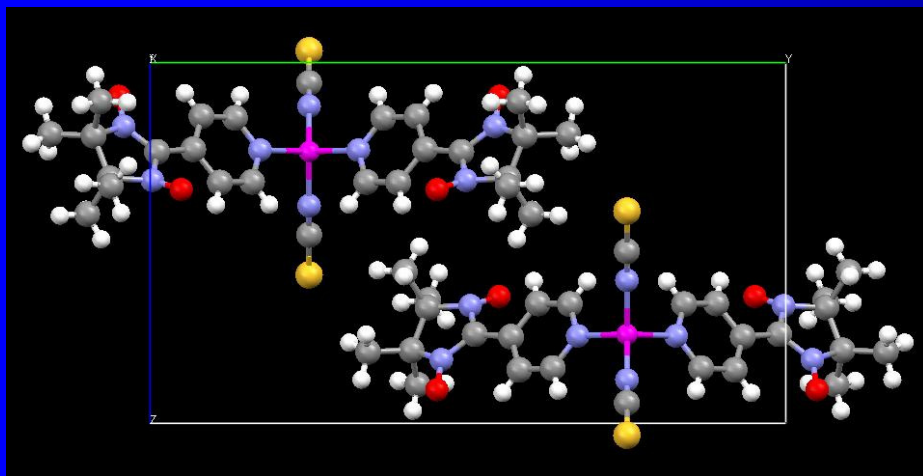
Specielní pozice



Grupa $P2_1/m$

Zn atom (fialový) v pozici $x, 0.25, y$ na operaci zrcadlení

Operací symetrie získáváme jen 2 Zn atomy a ne 4.



Ukázky software pro výuku

The screenshot displays the crystalOgraph software interface. The main window shows a 3D model of a crystal structure with red and blue spheres representing atoms, overlaid on a gray plane. The interface includes a control panel on the right with sections for Space Group, Cell constants, Expand, Bonds, Univers, and Atoms selection. At the bottom, there is a table for atom properties and several utility buttons.

Label	Atom	x	y	z	radius Å	color	show	
		0	0	0	0.3	Red	<input checked="" type="checkbox"/>	Remove
		0.2	0.3	0.4	0.3	Blue	<input checked="" type="checkbox"/>	Remove
		0.0	0.0	0.0	0.3	Green	<input type="checkbox"/>	Add

Space Group: 178 P 61 2 2

Cell constants:
a: 5.0 Å
b: 5.0 Å
c: 5.0 Å
alpha: 90 °
beta: 90 °
gamma: 120 °

Expand:
a: 1.0 b: 1.0 c: 1.0
More Less

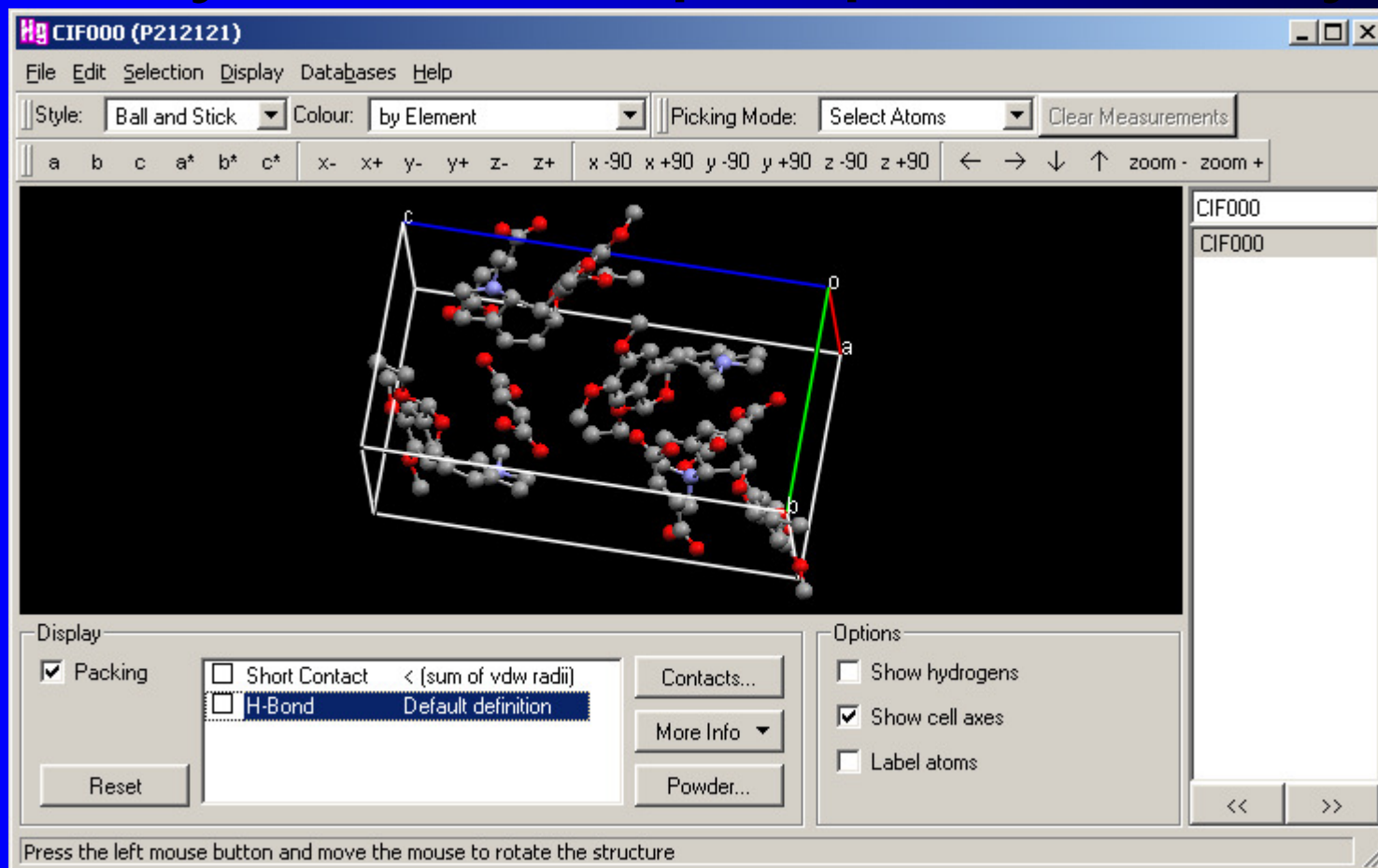
Bonds:
Max dist: 0.0 Å
More Less
Thickness: 0.05 Å
Color: [dropdown]
Create Delete

Univers:
 Show cell
 Parallel projection
 Perspective
Color: [dropdown]
Take a snapshot

Atoms selection:
No selected atom
No hidden atom
Hide Keep
Show back all
Color: [dropdown]

40 Atoms
0 Link
CIF file...
Get from ICSD...
Clear all
Help

Ukázky software pro praktické využití



- Mercury – generování atomů přes operace symetrie
- Mercury – generování dalších atomů v okolí existujícího