

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

D. J. Pušcarovskij
Tajemství krystalů

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 20 (1975), No. 6, 320--331

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137919>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1975

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



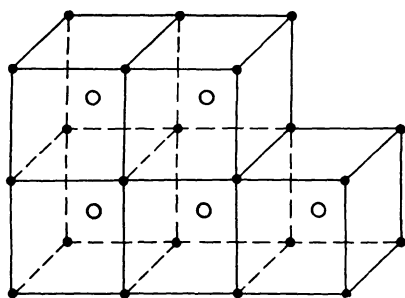
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Tajemství krystalů

D. J. Puščarovskij, Moskva)*

Svět krystalických látek je rozsáhlý a jeho vlastnosti jsou velice různorodé. Podstata těchto vlastností však ještě není zcela vyjasněna, třebaže se lidstvo zajímá o tento problém už od té doby, kdy si vůbec začalo všimnout krystalického stavu látek. Rozluštit tajemství krystalů je velmi obtížné. Avšak v současné době věda o krystalech – krystalografie (nebo též krystalologie, jak se jí nedávno někde začalo říkat) je již schopna objasnit mnohé vlastnosti krystalických látek.

Krystalografie je věda výrazně mnohostranná. Zabývá se problémy, které jsou společné pro fyziku, chemii, geologii, biologii i technické obory. Současnou krystalografií lze rozdělit na dva směry. První je spojen s výzkumem procesů růstu krystalů, získáváním krystalů nutných pro technické účely a s modelováním přírodních procesů podporujících vznik krystalů. Hlavním úkolem druhého směru v krystalografii je řešení krystalových struktur. Jak bylo zjištěno, základní vlastností krystalické struktury je důsledná periodičita prvků, ze kterých je složena. To znamená, že v kterémkoliv krystalu je možno stanovit základní stavební jednotku, která je jakousi „cihlou“. V krystalografii se takové „cihly“ nazývají elementárními buňkami. Uložíme-li elementární buňky podél tří základních souřadnicových směrů, dostaneme krystal (obr. 1).



Obr. 1. Na obrázku jsou znázorněny elementární buňky krystalu, ve kterém jsou obsaženy dva druhy atomů. Tmavá kolečka odpovídají polohám, které jsou obsazeny atomy jednoho druhu, bílá kolečka odpovídají atomům druhého druhu. Strukturu krystalu získáme, sestavíme-li podobné elementární buňky podél tří souřadnicových os.

Uvnitř každé elementární buňky jsou rozloženy atomy. Vyřešit krystalovou strukturu – to znamená určit souřadnice atomů, z kterých je buňka složena. Struktury se řeší pomocí různých metod rentgenostrukturní analýzy, jejichž základem je difrakce rentgenových paprsků na krystalech. Velké úspěchy rentgenostrukturní analýzy jsou spojeny např. s pracemi N. V. BĚLOVA a jeho školy. Tyto práce podstatně přispěly k poznávání složitých druhů ze světa minerálů.

Práce s určováním struktury je velmi složitá a obtížná. To proto, že atomy jsou v krystalech uspořádány ve vzdálenostech řádově rovných několika angströmům ($1\text{Å} =$

*) D. J. PUŠČAROVSKIJ pracuje na katedře krystalografie a krystalochemie geologické fakulty MGU, kterou vede N. V. BĚLOV. Zabývá se řešením struktur přírodních i syntetických minerálů. Jeho vědecké práce jsou věnovány krystalochemii silikátů a látek s nimi analogických.

= 10^{-8} cm) a k tomu, abychom mohli určit polohu atomů v krystalech, je třeba velmi přesných přístrojů. Před 50 lety znamenalo vyřešení každé nové struktury velkou událost a každá taková práce tvořila základ pro další kapitulu v té době nové vědy – krystalochemie. Dnes, kdy jsou stanoveny krystalové struktury několika desítek tisíc látek, je těžké doufat, že bude objeven nějaký principiálně nový strukturální motiv. A třebaže se stále ještě objevují „nestandardní“ originální struktury, jejich procento se stále každým rokem vzhledem k celkovému počtu řešených struktur snižuje. Zároveň však celkový objem vyřešených struktur dal předpoklady k tomu, aby se zkoumaly závislosti mezi fyzikálními vlastnostmi krystalů, jejich strukturou a chemickým složením. Tyto vztahy jsou velice významné, protože dávají možnost předpovídat vlastnosti krystalů a vytyčit perspektivy pro jejich využití.

Na čem závisí tvar krystalů?

Neopakovatelná krása a ukončený tvar krystalů je způsoben jejich ohraněním. Podivuhodná přesnost a pravidelnost ploch mnohých krystalů vzbuzuje znovu a znovu naše nadšení. Objasnit tajemství tvaru krystalů se však podařilo teprve tehdy, když bylo možno řešit jejich krystalovou strukturu. Mezi tvarem ploch a stavbou vnitřní struktury krystalů je těsné spojení*). Tuto závislost je možno ukázat na příkladech některých představitelů nejobšáhlejší třídy minerálů – na silikátech**). Struktury těchto krystalů jsou charakteristické tím, že v jejich elementárních buňkách najdeme atomy křemíku, obklopené čtyřmi atomy kyslíku, které leží ve vrcholech tetraedru (obr. 2). Křemíkokyslíkové tetraedry mohou být buď izolované, nebo se spojují do skupin a tvoří kruhy, řetězce, vrstvy a prostorové útvary (obr. 3). Tyto strukturální prvky mají největší vliv na tvar krystalových ploch silikátových minerálů. Mnozí jistě znají krystaly minerálu berylu (smaragd) $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, jehož obrázky často ilustrují mineralogické knihy a příručky. Tyto krystaly mají šest výrazných ploch tvořících hranol (obr. 4). Ukázalo se, že vznik těchto ploch je těsně spjat s šestičlennými kruhy křemíko-kyslíkových tetraedrů, které byly ve struktuře berylu nalezeny (viz obr. 3, a).

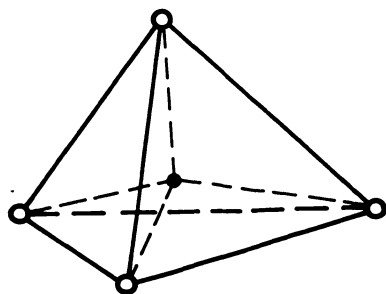
V silikátech, které jsou tvořeny řetězci křemíkokyslíkových tetraedrů (viz obr. 3, b), souhlasí zpravidla směry, podle kterých se řetězce táhnou, s osovým směrem, ve kterém jsou protaženy samotné krystaly. Vzájemný vztah morfologie a vnitřní struktury krystalu se zvláště projevuje u silikátů, ve kterých tvoří SiO_4 tetraedry celé vrstvy (viz obr. 3, c). V takových krystalech jsou nejlépe vyvinuty ty plochy, které jsou rovnoběžné s rovinami vrstev.

Typickými představiteli této třídy silikátů jsou slídy. Jejich známý a charakteristický šupinatý, lupenitý vzhled je spojen právě s vrstevnatostí jejich struktury. Pro tento jednoduchý typ vrstev (viz obr. 3, c) jsou charakteristické šestičetné kruhy tetraedrů, ležící v jedné rovině. Podobné vrstvy tvoří základ struktur mnohých minerálů. Na rozdíl

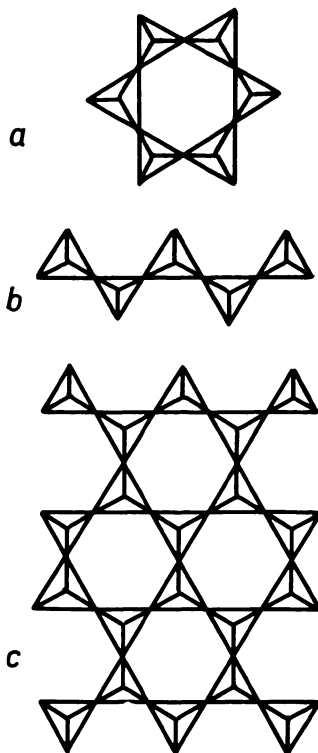
*) Nejobšáhlejší krystalochemická analýza této závislosti je provedena v knize V. S. SOBOLEVA *Vvedenie v mineralogiju silikatov* izd. Lvovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1949.

***) Třída silikátů zahrnuje kolem jedné čtvrtiny všech minerálů objevených do dnešního dne.

od nich existují i jiné typy vrstev, které však jsou v minerálech mnohem méně „populární“. K takovým poměrně vzácným patří například vrstva objevená ve struktuře minerálu apofylitu $\text{KCa}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Obsahuje čtyřčetné kruhy, které jsou vzájemně spojeny tak, že neleží v jedné rovině (obr. 5). Celá vrstva je tak mnohem více zvlněna a v takovém případě je vzájemná závislost mezi ohraňením krystalu a obecným tvarem vrstevnatého motivu méně výrazná. Pro takové krystaly nejsou charakteristické šupinaté plochy, ale spíše tabulkovitý vzhled.



Obr. 2. Křemíkokyslíkový tetraedr SiO_4 . Vrcholy tetraedru jsou obsazeny atomy kyslíku, uprostřed je atom křemíku. Přerušovaná čára ukazuje směry vazeb mezi atomem křemíku a atomy kyslíku, které jej obklopují.



Obr. 3. Strukturální motivy vznikající při propojení SiO_4 tetraedrů: *a*-kruh, *b*-řetězec, *c*-vrstva; tyto strukturální prvky určují vnější tvar mnohých silikátů.

Bylo by však nesprávné domnívat se, že známe-li strukturu krystalu, je jednoduché vysvětlit jeho vnější tvar. Ve skutečnosti není tato závislost vždy dostatečně výrazná, protože tvar ploch závisí také na podmínkách růstu krystalů.

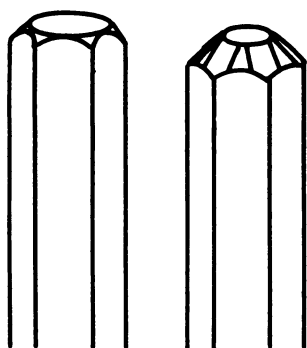
Hovoříme-li o vlivu struktury na tvar krystalů, máme na mysli příklady charakteristické pro tak zvané rovnovážné podmínky růstu, kdy se tvoří krystaly s plochami, které mají minimální povrchovou energii. Morfologie krystalů se však může silně měnit pod vlivem příměsí, které jsou ve struktuře obsaženy, dále změnou teploty, stupněm přesycení roztoku (taveniny), ve kterém došlo ke krystalizaci atp. Ze všech těchto úvah vyplývá, že v každém krystalu je vlastně skryta celá složitá historie jeho vzniku. Proto řešíme-li opačnou úlohu, kdy podle vnějšího vzhledu krystalu děláme závěry o jeho struktuře, je třeba vždy brát v úvahu tuto historii.

Vliv struktury na zbarvení a optické vlastnosti minerálů

Člověk, který má rád přírodu, nemůže zůstat lhostejný před živými a rozmanitými barvami minerálů. Zároveň s tím vyvstává u každého pozorovatele otázka, proč jsou některé minerály bezbarvé a jiné naopak přitahují výrazností svých barev. Ukazuje se, že podstata zbarvení je těsně spjata s krystalochemickými zvláštnostmi minerálů.

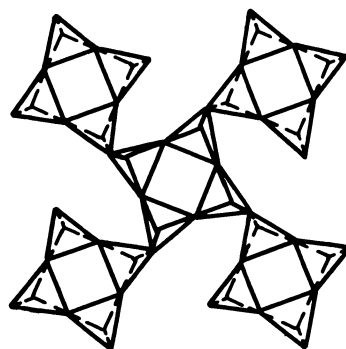
Jak je známo, při průchodu světla krystalickým prostředím dochází k částečnému pohlcování paprsků. Světelný svazek ztrácí celou řadu vlnových délek a díky tomu se zbarvuje na tu nebo jinou doplňkovou barvu. Z hlediska stavby atomů je absorpce elektromagnetických vln, které tvoří světelný svazek, způsobena přechodem některých elektronů z jedné elektronové hladiny na druhou.

Existují krystaly složené z atomů, které díky vznikajícím chemickým vazbám mají všechny elektronové hladiny zcela zaplněné. V takových atomech by pro přechod elektronů bylo třeba značné energie, větší než je energie světelných vln. Takové krystaly nemají vůbec žádnou schopnost pohlcovat světlo, a jsou proto bezbarvé. K nim patří například kuchyňská sůl NaCl, kalcit neboli vápenec CaCO_3 .



Obr. 4. Axonometrická projekce krystalů berylu.

Obr. 5. Vrstva ze SiO_4 tetraedrů nalezená ve struktuře apofilitu. Čtyřčetné kruhy, které vrstvu tvoří, neleží v jedné rovině. Tetraedry ústředního kruhu jsou obráceny svými vrcholy nahoru a sousední naopak dolů. Taková zvlněná vrstva způsobuje tabulkovitý vzhled minerálu na rozdíl od šupinatého vzhledu, který je charakteristický pro ploché křemíkokyslíkové vrstvy.



Zároveň však existuje mnoho minerálů, v jejichž strukturách jsou přítomny buď jako příměsi, nebo jako základní složky takové atomy, které mají vnitřní elektronové hladiny nezaplňené (například atomy ze skupiny Fe nebo atomy ze skupiny vzácných zemin). Uvnitř těchto atomů vzniká pro elektrony možnost přechodu na nezaplňené elektronové hladiny a při takových přechodech krystal pohlcuje část světelných paprsků. Výsledkem takové absorpce je zbarvení minerálu, za které jsou „zodpovědní“ atomy s nezaplňenými hladinami, které nazýváme chromofory.

Zbarvení minerálů může však mít ještě jinou příčinu. Jde o to, že absolutní prostorová periodicitu existuje pouze u ideálních krystalů. V každé reálné krystalové mříži však vznikají vzhledem k častým změnám podmínek růstu poruchy periodicity, tzv. defekty. Existence defektů je analogická přítomnosti chromoforů, to znamená, že v krystalech vzniká možnost dodatečných elektronových přechodů, které podmiňují vznik zbarvení.

Zbarvení minerálů, spojené s přítomností chromoforových iontů, se mění v závislosti na valentnosti odpovídajícího iontu. Pro minerály obsahující iont Fe^{3+} je charakteristická hnědá a tmavohnědá barva a minerálům s Fe^{2+} odpovídá typická barva zelená. V minerálech, u kterých se ionty vzájemně izomorfne zastupují, dochází k přechodu od jedné barvy ke druhé v závislosti na obsahu odpovídající složky. Takové barevné přechody můžeme pozorovat u minerálů ze skupiny amfibolů*). Jestliže tyto ionty zaujmají ve struktuře rozmanité polohy, barva minerálu je modrá. Jako příklad můžeme uvést minerál vivianit $\text{Fe}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Na barvu minerálu má vliv nejen valentnost chromoforového iontu, ale také počet aniontů, které ho obklopují neboli jak říkají krystalografové – koordinace. Stojí za pozornost, že k stejnému zbarvení minerálů dochází pouze při stejné valentnosti a stejné koordinaci odpovídajícího chromoforu. Jako příklad uvedeme ortoklas, který má červenavé barevné odstíny, a červenohnědou slídu. V obou těchto strukturách jsou ionty Fe^{3+} umístěny v tetraedrech a díky této shodě, nehledě na jiné ostré rozdíly, mají tyto minerály téměř shodné zbarvení.

Vzdálenosti mezi ionty, chromofory a anionty, které je obklopují, také ovlivňuje zbarvení minerálů. Bylo zjištěno, že v minerálech, ve kterých mají „barvicí“ kationty větší vzdálenost od sousedních aniontů, se absorbují paprsky s většími vlnovými délkami. Tuto závislost můžeme zkoumat na krystalech rubínu $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Je zajímavé, že čím je větší objem elementární buňky, a tedy i vzdálenost mezi Cr a obklopujícími je ionty kyslíku, tím intenzivněji se pohlcují červené (dlouhovlnné) paprsky světelného svazku. Po ztrátě těchto vlnových složek zbarvuje světelný svazek rubín na barvu ostře fialovou.

Od zbarvení minerálů není těžké přejít k luminiscenci. Oba jevy totiž doprovází absorpce paprsků, které procházejí krystalem. Rozdíl mezi nimi je ten, že při luminiscenci se absorbují paprsky, které nepatří do viditelné oblasti spektra. Zkoumání vlastností a zákonů stavby luminiscenčních krystalů je velmi důležité. Mnohé z těchto krystalů se už dnes používají při výrobě svítících barev nebo žárovek pro denní světlo, které mají mnohem vyšší účinnost než žárovky obyčejné. Kromě toho jevy, které jsou ve své podstatě blízké luminiscenci a jsou založeny na vzájemném působení látek a záření, tvoří podstatu rozšířených a v současné době široce používaných laserových přístrojů.

Luminiscence stejně jako barva minerálů je spojena s tím, že minerály obsahují atomy s nezaplňnými elektronovými hladinami (takové atomy se nazývají aktivátory). Charakter luminiscence závisí ve velké míře na individuálních vlastnostech atomů-aktivátorů, což je dobře vidět na příkladě Mn-luminoforů, tj. krystalů, které mají luminiscenční vlastnosti. Pro ně je v celé řadě případů zvláště výrazné spojení mezi strukturálním motivem a charakterem luminiscence.

*) Amfiboly jsou silikáty komplikovaného chemického složení; základní kationty jsou spolu se Si také Fe a Na.

První ze zvláštností Mn-luminoforů je ta, že luminiscence závisí na obsahu Mn v odpovídajících krystalech. Nejjasněji září ty krystaly, které obsahují 0,1 – 1% Mn. Další zvýšení obsahu Mn obvykle však vede k vyhasínání luminiscence.

Proto Mn způsobuje luminiscenci v celé řadě minerálů, i když nepatří mezi základní prvky, které tvoří obsah, ale objevuje se jako izomorfní příměs. Je třeba říci, že s touto „úlohou“ si Mn umí poradit dobře. Je to proto, že má schopnost zvyšovat svoji valentnost a může izomorfně zastupovat kationty i tehdy, když si neodpovídají velikosti iontových poloměrů. Nejcharakterističtějším izomorfismem, při kterém vzniká luminiscence, je záměna Zn za Mn. Nejnázornější příklady takových luminiscenčních krystalů*) jsou sfalerit ZnS, willemit Zn_2SiO_4 , syntetické $Na_2Zn_2Si_2O_7$, Na_2ZnSiO_4 a jiné.

Luminiscenci iontů Mn^{2+} v krystalech často podporují tzv. koaktivátory, tj. prvky, které v první řadě samy pohlcují vybuzenou energii (ultrafialové paprsky) a potom, když se vracejí do normálního stavu, předávají tuto energii Mn^{2+} a způsobují jeho intenzivní luminiscenci. K takovým koaktivátorům patří například Pb^{2+} , Ce^{3+} a jiné. Luminiscenci s účastí koaktivátorů můžeme pozorovat u přírodních kalcitů, v kterých je Ca často izomorfně zastoupen Mn. Ukázalo se, že červená luminiscence iontu Mn^{2+} se v těchto krystalech vybudí ultrafialovým světlem pouze v přítomnosti příměsi olova.

Do dnešní doby byly v luminiscenčních krystalech stanoveny pro Mn^{2+} dvě koordinace: tetraedrická (ústřední kationt je obklopen čtyřmi anionty) a oktaedrická (ústřední kationt je obklopen šesti anionty). Přitom se zdůrazňovalo, že pro Mn^{2+} je v tetraedrickém uspořádání charakteristická zelená luminiscence: trustit $(Zn, Mn)_2SiO_4$, willemit Zn_2SiO_4 , sfalerit ZnS, syntetické Na_2ZnSiO_4 , $Na_2Zn_2Si_2O_7$, $\alpha-Zn_3(PO_4)_2$ atd., a pro Mn^{2+} v oktaedrické koordinaci je vlastní luminiscence v červené dlouhovlnnější části spektra: rodonit $Mn_3(Si_3O_9)$, helvin $(Mn, Fe, Zn)_8.(S_2(BeSiO_4))_6$, $\beta-Zn_2P_2O_7$.

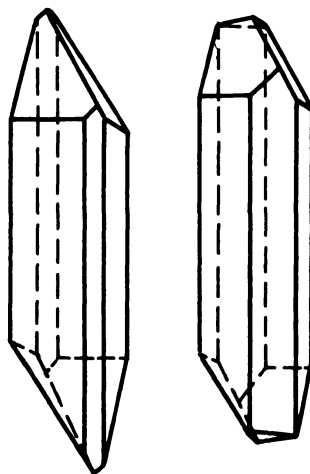
Avšak při analýze konkrétních krystalů se zjišťuje, že i tyto nečetné zákonitosti jsou často narušeny. V poslední době bylo vyřešeno několik struktur luminiscenčních minerálů, ve kterých koordinační číslo Mn^{2+} není rovno ani 4 ani 6, ale 5: $K_2Mn_2Zn_4Si_4O_{15}$, legrandit $Zn_2AsO_4(OH)H_2O$ (obr. 6), Zn, Mn-fosfát $\beta-Zn_3(PO_4)_2$.

Struktury prvních dvou minerálů byly vyřešeny na katedře geologické fakulty MGU. Při výzkumu těchto sloučenin vyvstala otázka, jak se taková neobvyklá koordinace Mn^{2+} odrazí na luminiscenčních vlastnostech? Aby bylo možno odpovědět na tuto otázku, bylo třeba zkoumat podrobnější krystalochemické zvláštnosti. Zajímavá je v tomto směru struktura legranditu**), kde jsou atomy Zn rozloženy jednak uvnitř pětičetné koordinace, jednak v oktaedrech. Při chemické analýze byla zjištěna 2% Mn, který izomorfně zastupoval Zn. Výzkum minerálu dosvědčil, že jeho slabě zelená luminiscence je svou spektrální charakteristikou spojena s Mn-složkou. Kdyby se Mn nacházel uvnitř oktaedru, byla by luminiscence červená. Mnohem logičtější tedy bylo očekávat, že Mn

*) V chemických vzorcích těchto minerálů Mn nenajdeme, protože jeho obsah je nesrovnatelně menší než základní složka Zn.

**) Struktura tohoto minerálu byla řešena zcela nezávisle různými metodami v SSSR (D. J. PUŠČAROVSKIJ, E. A. POBEDIMSKAJA, N. V. BĚLOV, DAN sv. 198 1971, N5) a na arizonské univerzitě (USA). Při řešení struktur minerálů, které trvá průměrně jeden až jeden a půl roku, existuje vždy riziko, že někdo tutéž práci uveřejní dříve. Případ s legranditem byl unikátní tím, že článek sovětských autorů byl v redakci odevzdán o 4 dny (!) dříve než článek americký.

bude zastupovat Zn, který má pětičetnou koordinaci. Takové nezávislé pětičetné koordinace jsou v legranditu tři. Ukázalo se, že v jedné z nich jsou čtyři vzdálenosti Zn-O mnohem kratší než vzdálenost pátá. Pro Mn^{2+} , který nese odpovědnost za zelenou luminiscenci legranditu, bude nejvýhodnější právě tato poloha. Takovým způsobem pomáhá charakter luminiscence vyřešit obtížnou otázku o poloze atomů aktivátorů ve struktuře.



Obr. 6. Krystaly přírodního Zn-arsenátu legranditu $Zn_2AsO_4 \cdot (OH)H_2O$. Obyčejně se nachází v podobě koloidních-disperzních agregátů; pouze v ložiskách v Mexiku tvoří protáhlé žlutavé krystaly prizmatického tvaru. Největší přírodní krystaly legranditu jsou asi dvakrát menší než krystaly uvedené na obrázku.

Doposud se mluvilo o jevech (zbarvení, luminiscenci), spojených s absorpcí části světelného svazku šířícího se krystalem. Nyní se podíváme na to, jaký je osud zbytku paprsků, které procházejí krystalem. Paprsky se přitom lámou, protože rychlosti průchodu světla krystalickým prostředím a mimo něj se výrazně liší. Světelný paprsek kromě toho prochází krystalem v různých směrech různou rychlostí. Takový jev je podmíněn anizotropií krystalové struktury, což znamená, že uvnitř elementární buňky jsou vzdálenosti mezi atomy v různých směrech různé.

Optické vlastnosti krystalů se nejčastěji zkoumají s pomocí polarizačního mikroskopu. V mikroskopu se na krystal namíří paprsek, který se od normálního liší tím, že k elektromagnetickým kmitům dochází pouze v určité rovině, která je vždy kolmá ke směru šíření paprsku. Takový paprsek se nazývá polarizovaným. Ukázalo se, že ty vlny, jejichž kmity jsou rovnoběžné se směrem nejhustšího rozložení atomů, mají nižší rychlosti než vlny, které kmitají v jiných směrech. Předpokládejme, že máme minerál, v jehož struktuře tvoří tetraedry SiO_4 vrstvy (viz obr. 3, c). Na tento krystal se namíří dva paprsky. První se šíří kolmo k rovině vrstev a kmity v něm jsou rovnoběžné se samotnými vrstvami. Druhý paprsek kmitá kolmo k vrstvám a šíří se rovnoběžně s nimi.

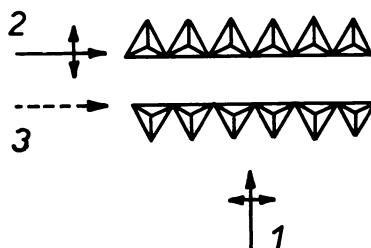
Stanovená závislost mezi hustotou rozložení atomů ve struktuře a rychlostí šíření světelných paprsků napovídá, že druhý paprsek bude procházet krystalem větší rychlostí. Třebaže se toto tvrzení zdá podivné (vždyť právě druhý paprsek na své cestě narazí na mnohem více překážek — atomů), je tomu právě tak.

V závislosti na charakteru polarizace budou dva paprsky namířené na krystal ve stejném směru (2 a 3 na obr. 7) procházet také různými rychlostmi: paprsek 3 (tečkovaná

projekce) kmitá v rovině, kolmé k rovině obrázku (rovině vrstev), proto paprsek 3 bude procházet krystalem menší rychlostí než paprsek 2.

U schematické struktury, uvedené na obr. 7, není zaplněn prostor mezi vrstvami složenými z tetraedrů SiO_4 . U mnohých minerálů jsou však tyto mezery vyplněny kationty různých rozměrů a nábojů (tzv. „kationtovou nádivkou“, jak obrazně přirovnává N. V. Bělov). Je zajímavé, že při zvýšení náboje a snížení rozměrů těchto kationtů v „mezerách“ se rozdíl v rychlostech mezi prvním a druhým paprskem snižuje.

Obr. 7. Schematická boční projekce struktury krystalu s vrstvami ze SiO_4 tetraedrů. Na tento krystal se namíří tři polarisované paprsky (1, 2, a 3). Směry těchto paprsků jsou označeny velkými šipkami. Malé šipky odpovídají směřům, ve kterém paprsky kmitají. První paprsek se šíří kolmo k vrstvám a jeho kmity jsou naopak rovnoběžné s vrstvami. Kmity druhého paprsku jsou kolmé k vrstvám a paprsek se šíří rovnoběžně s nimi. U třetího paprsku leží kmity v rovině vrstev, ale na rozdíl od kmitů prvního paprsku jsou kolmé k rovině obrázku. Z těchto tří paprsků se bude nejrychleji šířit paprsek 2.



Je nutno zdůraznit, že podobná analýza optických vlastností může pomoci výzkumníkům při stanovení těch směrů, podél nichž jsou atomy v krystalech rozloženy s největší hustotou, a tedy lze udělat předběžné předpoklady o základních detailech strukturního motivu.

Čím jsou podmíněny magnetické a elektrické vlastnosti krystalů?

Magnetické vlastnosti jsou charakteristické pro mnohé krystaly, které se v dnešní době hojně využívají v různých oborech vědy a techniky. V závislosti na schopnosti magnetizace se magnetické látky dělí do několika tříd. Nejsilnější magnetismus vykazují feromagnetika – látky, u kterých mají atomy vnitřní elektronové hladiny nezaplňené. Toto je nutná, avšak nikoli dostačující podmínka pro vznik feromagnetismu. Atomy s nezaplňenými vnitřními elektronovými hladinami mohou být totiž rozloženy jeden od druhého dostatečně daleko a v takovém případě tepelné pohyby způsobí, že magnetické momenty atomů mají libovolnou orientaci a jejich celkový součet je nulový. To znamená, že takový krystal není magnetický.

V pracích sovětského fyzika J. I. FRENKELA se ukazuje, že schopnost k samovolné magnetizaci vzniká v takových krystalech, v kterých jsou atomy s nezaplňenými vnitřními elektronovými hladinami rozloženy blízko u sebe. Přitom mezi nimi vzniká zvláštní vzájemné působení, které se nazývá „výměnné“ a které vede k tomu, že magnetické momenty takových atomů jsou stejně orientovány. Z tohoto důvodu vznikají v krystalech oblasti se samovolnou (spontánní) magnetizací, tzv. „domény“, které jsou charakteristické pro všechna feromagnetika.

Mnozí badatelé vyslovili názor, že magnetické vlastnosti krystalů se zesilují při vzájemném působení dvou magnetických iontů, mezi nimiž je iont kyslíkový. Skutečně se ukázalo, že podstatnou zvláštností vzájemného působení, při kterém se objevují feromagnetické vlastnosti, je překryv elektronového obalu atomů kyslíku s elektronovými obaly magnetických iontů. Čím silněji se projevuje tento překryv, tím větší je hodnota vzájemného výměnného působení.

Vzájemné působení je tedy nejsilnější při dvou podmínkách: vzdálenosti mezi magnetickými ionty a ionty kyslíku za prvé musí být dostatečně krátké; za druhé dva magnetické ionty a iont kyslíku ležící mezi nimi musí ležet na jedné přímce, tj. úhel mezi nimi musí být roven 180° .

Tyto dvě zákonitosti se zkoumají zejména výrazně u krystalů, které patří ke strukturálnímu typu granátů. Ideální granát má vzorec: $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Již při prvním pohledu můžeme říci, že v elementární buňce jsou přítomny atomy čtyř chemických prvků. Přitom základní část objemu vyplňují atomy kyslíku, protože jsou největší a také jejich množství je větší než množství všech zbývajících atomů. Ostatní atomy (Mn, Al, Si) musí proto vyplnit mezery vzniklé mezi atomy kyslíku. Atomy Mn jsou přitom obklopeny osmi atomy O, atomy Al jsou rozloženy uvnitř oktaedrů a atomy Si uvnitř tetraedrů tvořených kyslíkovými atomy. V podobných granátech může být Mn zaměněn Me – přechodovým kovem a Al a Si – železem Fe. Tyto atomy, které mají vnitřní elektronové hladiny nezaplněné, jsou rozpoloženy ve struktuře granátů tak, že mezi nimi vzniká vzájemné výměnné působení. Při úhlu $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ rovném $126,6^\circ$ a při malých vzdálenostech Fe – O (Fe – O v oktaedru = 2 \AA , v tetraedru = $1,88 \text{ \AA}$) se dostatečně silně projevuje překryv atomu O s atomy Fe a vzájemné výměnné působení mezi ionty je dostatečné pro jev magnetizace. Magnetický moment krystalů těchto granátů bude vznikat také vzájemným působením iontů $Me^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$, které bude nejsilnější při snížených vzdálenostech kationt – aniont a při úhlu mezi ionty blízkém 180° .

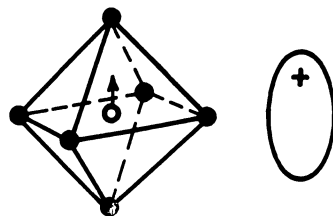
Budeme-li pokračovat v analýze meziatomových vzdáleností a valentních úhlů, uvidíme, že takové podmínky splňuje pouze jediná trojice atomů, kdy je úhel $Me^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ roven $122,2^\circ$. Odpovídající meziatomové vzdálenosti budou v tomto případě $2,43 \text{ \AA}$ a $1,88 \text{ \AA}$. U těchto granátů magnetisaci zřejmě způsobují tři typy atomů: atomy Fe v tetraedrech, atomy Fe v oktaedrech a atomy Me. Z tohoto hlediska je velmi zajímavá syntéza krystalů, ve kterých se magnetizované atomy částečně nebo úplně vymění za izomorfní. V celé řadě případů dají takové práce možnost získávat látky s předem stanovenými magnetickými vlastnostmi.

Podobně jako permanentní magnety, jejichž některé vlastnosti jsme rozebrali, existují v přírodě krystaly, které mají vlastnosti podobné jako elektrická baterie nebo uměle nabitý kondenzátor. O takových krystalech se říká, že jsou spontánně polarizované a nazývají se pyroelektrika. K této třídě krystalů patří skupina látek feroelektrických (dříve zvaných seignettoelektrika*). Krystaly feroelektrických látek mají vysokou schopnost spontánní polarizace a jsou-li umístěny do elektrického pole, mohou silně ovlivňovat jeho napětí.

* Zvláštní vlastnosti, které vykazují feroelektrické látky, byly prvně zjištěny u Seignettovy soli $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ a podle ní byla nazvána celá skupina těchto látek.

V současné době bylo nalezeno více než 100 feroelektrických sloučenin. Podstatu jevu spontánní polarizace v podobných sloučeninách lze nejjednodušeji vyjádřit na příkladu krystalu BaTiO_3 (obr. 8), který patří ke strukturnímu typu minerálu perovskitu (CaTiO_3). Základem tohoto strukturního typu jsou kyslíkové oktaedry, uvnitř kterých jsou umístěny atomy titanu (obr. 8). V ideálním případě by měly být všechny vzdálenosti $\text{Ti} - \text{O}$ uvnitř takového oktaedru stejné. Budeme-li takové krystaly zpočátku zahřívát a potom ochlazovat při teplotě $+120^\circ\text{C}$ dojde k přestavbě struktury. Přestavba záleží v tom,

Obr. 8. Oktaedr, který tvoří základ struktury feroelektrika BaTiO_3 . Ve vrcholech oktaedru jsou umístěny atomy kyslíku, uvnitř je atom Ti. Při přesunu atomu titanu ze středové polohy (směr tohoto posunu je označen šipkou) se oktaedr stává dipólem, který je ukázán na pravé straně obrázku. Při součtu velkého množství takových dipólů vzniká v krystalech BaTiO_3 spontánní polarizace.



že se atom Ti přemístí ze středové polohy blíže k jednomu z vrcholů oktaedru, který ho obklopuje. To způsobí, že uvnitř oktaedru dojde k jinému rozdělení elektrických nábojů a takový oktaedr lze potom považovat za dipól. Složením velkého množství dipólů vzniká uvnitř krystalu jev spontánní polarizace. Při dalším ochlazování se krystaly BaTiO_3 ještě dvakrát strukturně mění (při 0°C a -80°C). Každé strukturní změně odpovídá jistý směr posunutí atomu Ti a v závislosti na něm i směr vektoru spontánní polarizace.

Feroelektrika se pro své elektrické vlastnosti uplatňují v značné míře. Zvláště důležité je jejich využití v počítačích strojích, a to v paměťových zařízeních.

Existuje ještě další skupina krystalů, bez kterých si nelze představit současnou elektroniku. Jsou to polovodiče. V závislosti na schopnosti vést elektrický proud se látky navzájem od sebe velmi liší. V 1 cm^3 kovu například vzniknou napětím 1 V proudy velikosti několika tisíc ampérů. V izolátorech naopak při těchže podmínkách je velikost proudu menší než jedna miliardina ampéru. Mezeru mezi těmito dvěma extrémy vyplňují polovodiče.

Z hlediska stavby látek je základní rozdíl mezi vodiči a izolátory v tom, že ve vodičích mají atomy elektrony schopné měnit směr svého pohybu pod vlivem vnějšího pole. Ve vodiči se přednostně přemísťují elektrické náboje v souladu s vnějším polem, a tím vzniká elektrický proud.

Takový proces je za normálních podmínek v izolátorech nemožný. Vybudíme-li však atomy izolátoru tím, že jim vnutíme doplňkovou energii, elektrony jsou pak schopny vést elektrický proud. Takovým budičem mohou být například tepelné kmity, které vždy v tělese existují. Jsou-li kmity dostatečně intenzivní a práce nutná k převodu elektronu do vybuzeného stavu není velká, těleso se stane elektrickým vodičem. Právě takové látky se nazývají polovodiče*).

*) K výzkumu polovodičových krystalů velmi přispěl A. F. JOFFE (viz A. F. JOFFE: *Fizika poluprovodníků*, M.-L., Izd-vo AN SSSR.1957).

Rozdíl mezi polovodičem a izolátorem má tedy podmíněný charakter: látka, která je při jedné teplotě izolátorem, se při zvýšení teploty stane polovodičem.

Tepelné kmity na jedné straně pomáhají vzniku proudu v polovodičích uvolňováním jejich elektronů, avšak na druhé straně volnému pohybu elektronů vytvářejí překážky. To je spojeno s tím, že se atomy vychylují ze svých základních poloh, zkracují tak délku volné dráhy elektronu, čímž se elektrony jakoby rozptylují do různých směrů. Tento rozptyl narušuje působení elektrického pole a proud se zeslabuje. K podobným následkům dochází i při nedokonalé stavbě krystalové struktury.

Mluvíme-li o vzájemné poloze atomů v krystalu, rozlišujeme uspořádání na krátkou a dlouhou vzdálenost. Uspořádáním na krátkou vzdálenost rozumíme charakter rozložení nejbližších sousedních atomů kolem daného atomu (jejich počet a vzdálenosti). Toto uspořádání silně ovlivňuje základní charakteristiky polovodičů, zvláště tak zvanou šířku zakázaného pásma, to jest energii, která se předává části elektronů polovodiče. Tyto elektrony přitom získávají vlastnosti elektronů vodivých kovů, a způsobují, že v látce vzniká kovová vazba, která je v daném případě jakoby doplňková. Základní vazba v polovodičích je kovalentní. V krystalochemicky blízkých polovodičích je šířka zakázaného pásma tím větší, čím silnější je kovalentní vazba. Náznorně to lze ukázat na příkladech krystalů Si, Ge a α -Sn, které patří k diamantovému strukturnímu typu. V těchto strukturách je každý atom (Si, Ge a Sn) obklopen čtyřmi sousedy. Všechny mají téměř stejné rozměry (poloměr atomu Si = 1,17 Å, Ge = 1,22 Å a Sn = 1,40 Å), a proto i vzdálenosti mezi sousedními atomy jsou velmi blízké. (Si – Si = 2,35 Å, Ge – Ge = 2,44 Å a Sn – Sn = 2,80 Å). Základní rozdíl mezi těmito látkami je ve velikosti pořadových čísel jejich atomů: Si = 14, Ge = 32, Sn = 50. V kvantové mechanice se dokazuje a zdůvodňuje, že síla kovalentní vazby v podobných strukturách roste se snížením jejich pořadového čísla. Se snížením kovalentnosti v řadě Si-Ge-Sn se tedy zmenšuje i šířka zakázaného pásma, což je potvrzeno i experimentálně: šířka zakázaného pásma Si = 1,11 eV, Ge = 0,73 eV a Sn = 0,08 eV.

Uspořádání na krátkou vzdálenost je v krystalu určeno jednotlivou elementární buňkou. Uspořádání na dlouhou vzdálenost, které u atomů pozorujeme, je charakterizováno tím, že libovolný strukturní prvek nacházíme v daném směru ve stejných intervalech.

Je zajímavé, že právě nedodržení uspořádání na dlouhou vzdálenost je základním rozdílem, kterým se liší látky tekuté a amorfni od látek krystalických. Z rentgenové analýzy například je známo, že jak křemen, tak i amorfni kysličník křemičitý, které mají stejné chemické složení (SiO₂), jsou sestaveny z tetraedrů SiO₄. V krystalu mají tyto tetraedry zákonitou orientaci. V amorfni SiO₂ při přechodu od jedné elementární buňky ke druhé narůstají nevelké odchylky v poloze těchto tetraedrů, až v celkovém součtu může se orientace změnit na opačnou.

Uspořádání na dlouhou vzdálenost je nutná podmínka pro volný pohyb elektronů. Narušení tohoto uspořádání v mezích 100 Å už způsobuje rozptyl elektronů a přerušuje jejich volnou dráhu. Pouze v látce, ve které existuje uspořádání na dlouhou vzdálenost, je možná velká pohyblivost nábojů. Proto jedním z nejdůležitějších požadavků, které se kladou na polovodiče, je jejich homogenita.

Polovodičové krystaly se za poslední desetiletí velmi uplatnily v radiotechnice. Každý ze čtenářů může najít ve svém tranzistorovém radiu polovodičové usměrňovače, které

usměrňovacím koeficientem i kompaktností a dalšími charakteristikami vysoko překonávají elektronkové diody. Proto je pochopitelné, že se klade velký důraz na výzkum týkající se získávání polovodičových krystalů a zkoumání vlastností jejich struktury.

*

Tak tedy struktura krystalů předurčuje jejich fyzikální vlastnosti. Znalost těchto závislostí byla donedávna velmi nepatrná, avšak rok od roku se díky rozšířenému výzkumu tyto závislosti stále více vyjasňují. Do dnešního dne bylo sebráno již tolik materiálu, že lze očekávat, že brzy z něho bude možno učinit zásadní obecně platné závěry.

Zároveň však je nutno přiznat, že doposud v celé řadě případů nelze jednoznačně spojit ty či ony vlastnosti krystalů se zvláštností jejich mikrostruktury. A bez pochopení těchto závislostí nelze ekonomicky řešit otázky, týkající se získávání krystalů s předem určenými vlastnostmi, které jsou důležité pro jejich využití. Proto se všechny tyto práce, jejichž velký praktický význam je zřejmý, dostaly v poslední době do popředí krystalografie a ostatních přílehlých věd.

Přeložila V. Šubrtová

Doporučovaná literatura

I. S. ŽELUDEV: *Električeskije kristally*. M., „Nauka“, 1969.

A. F. JOFFE: *Poluprovodniki i jich primenenije*. M.-L., Izd-vo AN SSSR, 1956.

L. V. KIRENSKIJ: *Magnetizm*. M., „Nauka“ 1967.

K. PŠIBRAM: *Okraska i luminiscencija mineralov*. M., IL, 1959.

Dnes se vyrábějí a vydávají jako na běžícím pásu programy, jak probírat moderní matematiku ve škole. Většina těchto publikací má sotva cenu papíru, na kterém je tištěna. Učitelům, kteří vědí, co je teorie množin, moderní algebra, lineární algebra, neposkytují tyto publikace žádné hodnotné poznatky; těm, kteří to nevědí, dávají opravdu velmi málo ať v pohledu na příslušný obor, ať ve zpracování, které vůbec nepočítá s použitím textu ve výuce. Celkem mají tyto programy sloužit ponejvíce jako podklad pro diskuse. Ale i v tomto směru jsou pochybené. Kolik učiva se má probírat z teorie množin, z moderní algebry, z lineární algebry, která téma a v jakém sledu — to by mohl být skutečně bod každodenního pořadu. Ale všechny rozhodující argumenty smějí být přítom jen didaktického charakteru a k didaktické diskusi chybějí v těchto programech jakákoli východiska; neboť autor utajil všechny didaktické úvahy, které vedly

k vytvoření programu. Matematik tu převážil nad didaktikem. Matematik je zvyklý objektivizovat. Nepublikuje své myšlenkové pochody, ale jejich objektivizující zpracování: definice, věty, důkazy. Kdyby uveřejnil něco z úvah, které ho vedly k cíli, připadalo by mu to, jako by stál na ulici v podvlékačkách. Tomuto objektivizujícímu návyku zůstává věrný i v didaktických publikacích. Uveřejní výsledek a pomlčí o cestě k němu. Co z toho však vzejde, není objektivizování, ale dogmatizování. Zpracování matematického výzkumu, zralé pro tisk, neukazuje sice, jak *autor* došel k výsledku, ale ukazuje aspoň v podobě matematického důkazu, jak *se může* dospět k tomuto výsledku. Ale v programech, o kterých jsem mluvil, chybí jakákoli argumentace: všechno, co by bylo mohlo vést k diskusi, je potlačeno; styl je zcela dogmatický....

Hans Freudenthal, 1963