

Z HISTORIE KRYSTALOGRAFIE¹

Ludmila Dobiášová^{2†}, Radomír Kužel

Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

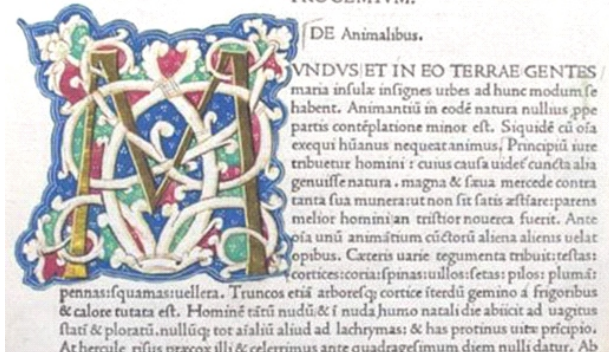
V žádném pojednání o dějinách krystalografie nechybí zmínka, že *kristallos* je slovo řeckého původu označující led, ledový kus. Tento význam má již v Homérových eposech *Iliias* a *Odysea* z 8. století př.n.l. Řecké kultuře vděčí krystalografii nejen za své jméno, ale i za termín symetrie. Pojem symetrie zavedl pro vyjádření krásy a harmonie v přírodě i umění dnes už jen málokdy připomínaný kovolijec Pythagoras z Rhégia (5.stol. př.n.l.). Nejobsáhlejší přehled starověkých poznatků o krystalech vytvořil Gaius Plinius Secundus, zvaný Starší (23 - 79 n.l.), v encyklopedii *Naturalis historia* (Obr. 1). Shrnul v ní na 20 tisíc údajů shromážděných ze 2 000 knih několika stovek řeckých a římských autorů. Kromě cenných závěrů z vlastních nebo převzatých pozorování z různých oblastí přírodovědy jsou v něm i fantastické myšlenky, např. o kamenech, které se rozmnožují jako živé bytosti. Jiná tvrzení získala naopak časem platnost obecných krystalografických zákonů: „*stěny krystalů jsou dokonale rovinné*“ (tzv. zákon rovinných ploch), „*různé látky krystalizují v*



Georg Bauer Agricola



CAII PLYNII SECVNDI NATVRALIS HISTORIAE LIBER .VII. PROOEMIUM.



Gaius Plinius Secundus, *Naturalis historia*.

různých krystalových tvarech“. Gaius Plinius Secundus zahynul při pozorování výbuchu Vesuvu v roce 79 n.l.

Další významný spis, sepsaný německým učencem Agricolou (Georg Bauer 1494 - 1555) se objevuje až v 15. století. Agricola za svého pobytu v Itálii navštěvoval univerzitní přednášky z medicíny a zajímal se o terapeutické využití nerostů. To byl důvod, proč se ucházel o místo lékaře v Jáchymově. Za čtyřletého jáchymovského pobytu (1527-1531) vznikl první Agricolův mineralogicko - hornický spis. Od roku 1533 žil Agricola v Chemnitz, ale Jáchymov byl i nadále častým cílem jeho cest za poznáním neživé přírody. Agricola vytvořil svým dílem *De Re Metallica Libri XII* (Dvanáct knih o hornictví a hutnictví) vydaném v r. 1556 pevné základy hutnictví, hornicko-geologických věd i mineralogie. Bohatě ilustrovaná encyklopedie ukazuje, jak důležitou úlohu mají vlastní zkušenosti a pečlivý experiment v exaktních vědách. Agricola byl vynikajícím znalcem nerostů a jeho sbírka obsahovala nejen minerály všech evropských dolů, ale také vzácné exempláře kamenů, které mu přiváželi kupci z Asie a Afriky. Jeho zásluhou začaly být k charakterizaci minerálů užívány takové znaky jako barva, hmotnost, lesk, chuť, pružnost a vnější vzhled. Zejména ten měl být vyjádřen co nejnázorněji, aby i prostí horníci dovedli již pohledem minerály rozeznat. Agricola je pokládán za duchovního otce mineralogie, ale byl i lékařem, farmaceutem, politikem, diplomatem, filozofem a pedagogem.

1 Článek je mírně upravený text Lídy Dobiášové, který vyšel v [Materials Structure 7 \(2000\) 24-38](#) u příležitosti výstavy *Struktura mikrosvětů* v Národním muzeu.

2 †in memoriam.



Hledání nerostů pomocí proutku

Nejstarším dochovaným písemným materiálem novodobé krystalografie je rozsahem nevelké pojednání *Strena seu de nive sexangula* (Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu), které za svého pobytu v Praze (1600 -1612) napsal matematik a astronom Johann Kepler (1571-1630).



Johann Kepler

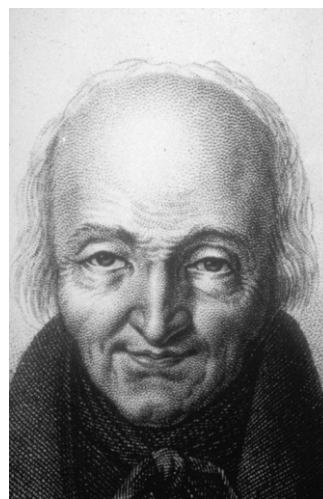
Pro vznik díla bylo rozhodující Keplerovo přátelství s významnou osobností rudolfínské doby, císařským diplomatem Janem Matoušem Wackerem z Wackenfelsu. Traktát, věnovaný Wackerovi jako novoroční dárek v lednu 1611, je dokladem autorova prvenství v oblasti teoretické nauky o krystalech. V souvislosti s hledáním příčiny hexagonální souměrnosti sněhu dochází Kepler k významným poznatkům o geometrii nejtěsnějšího uspořádání tuhých koulí. V pojednání jsou diskutována i zobecněná prostorová uspořádání, a to nejen nejtěsnější, ale i ostatní, principiálně možná. Keplerovi také náleží priorita



Nikolaj Stena (vlevo), Jean B. Romé de l'Isle (vpravo)

v zavedení tzv. koordinačních čísel vyjadřujících počet koulí dotýkajících se libovolné koule výchozí. Pokus objasnit tvar vloček jejich stavbou z kulovitých částic vody symetricky rozložených v prostoru lze chápat jako počátek teorie krystalové mřížky. Všiml si rovněž neměnnosti úhlů mezi analogickými stěnami a hranami sněhových vloček. Poznatky, zajišťující věhlasnému učenici prioritu v oblasti teoretické krystalografie zůstal však bez odezvy. Nevelký ohlas měly také empirické zkušenosti dánského anatoma a fyziologa Nicolause Stena (Nikolaj Stenon, Niels Stensen 1638-1686). Základem Stenových úvah jsou neobyčejně seriózní pozorování a měření, která provedl, i když disponoval jen těmi nejjednoduššími prostředky. K získání podkladů pro formulaci zákona o stálosti úhlů používal pouze tužku a papír, na který s mimořádnou pečlivostí obkresloval různé tvary krystalů křemene. „*Jak krystal vzniká nevíme. Jeho růst je však zcela pochopitelný. Neprobíhá zevnitř jako u rostlin, ale tím způsobem, že se na jeho vnější stěny ukládají jemné částice přinášené z vnějšku kapalinou*“). Naposledy byl zákon konstantních úhlů objeven koncem 18.století. Jean B. Romé de l'Isle

(1736-1790) podložil tvrzení o *neměnnosti vzájemného sklonu stěn krystalů daného druhu ve své Krystalografii* velkým počtem měření, ke kterým použil příložený úhloměr. K upřesnění představy o růstu krystalů přispěl nejvýznamněji René J. Haüy (1743-1822). Na základě poznatku o štěpení krystalů vyslovil obecný princip: *různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou*.



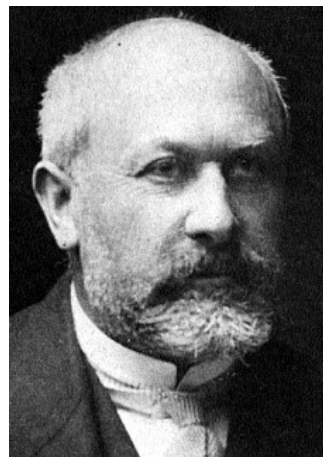
René J. Haüy



William Hallows Miller

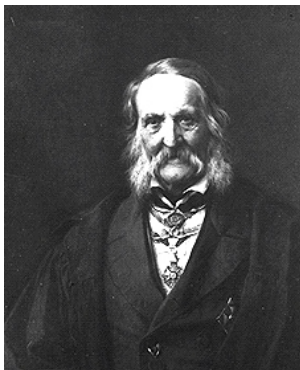


Johann Friedrich Christian Hessel

Georg Amadeus Carl
Friedrich NaumannJevgraf Stepanovič
Fjodorov

Zákon o racionalitě indexů krystalových ploch zformuloval v r. 1839 W. H. Miller (1801-1880).

V pracích fyziků F. Neumanna (1798-1895) a K. F. Naumanna (1797-1873) bylo zdůrazněno hlubší spojení struktury a vlastností krystalů. V r. 1830 odvodil J. F. C. Hessel (1796-1872) matematickou analýzou, že vnější symetrie jakéhokoliv krystalu musí odpovídat jedné z 32 oddělení (tříd) symetrie.



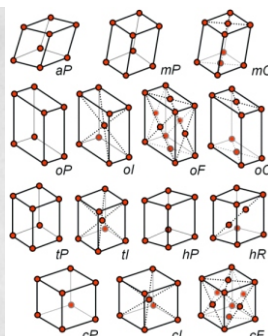
Franz Ernst Neumann

Georg Amadeus Carl
Friedrich Naumann

V r. 1850 popsal Auguste Bravais (1811-1863) 14 typů geometrických obrazců tvořených body pravidelně uspořádanými v prostoru a dokázal, že body (částice) mohou být uspořádány v maximálně 14 typech prostorových mřížek, které dal do vztahu s třídami symetrie. M. L. Frankenheim (1801 - 1863) zavedl v r. 1856 bodovou trans-



August Bravais



formaci, přičemž řešil otázku, zda druhy mřížek, které jsou geometricky možné, jsou přítomné v reálných krystalech. V r. 1891 dokázali J. Š. Fjodorov (1853-1919) a A. Schoenflies (1853-1928) nezávisle na sobě, že existuje 230 různých prostorových grup – symetrických možností uspořádání bodů v prostoru tak, aby okolí každého bodu bylo stejné.

Experimentální nástroj - paprsky X - k potvrzení teoretických úvah o vnitřním uspořádání látek dal krystalografům W.C. Röntgen. Wilhelm Conrad Röntgen (1845 - 1923) nepatřil k úzce zaměřeným vědcům. U všech generací fyziků budí obdiv pro svou experimentální nápaditost založenou na širokém přírodovědném vzdělání a schopnosti nalézt mezi nepřehlednými fakty charakteristické rysy nových objevů. Po jeho třech postupně publikovaných sděleních (1895, 1896, 1897) o novém druhu paprsků X zůstala bez důkazů jen odpověď na otázku povahy nového záření.



Wilhelm Conrad Röntgen



Dobové obrázky a reklamy využití paprsků X.

X-RAY EXPOSURE
GIVE ME A DOSE
OH MY POOR HEAD
I CAN'T STAND IT!
OF KOHLER'S ANTIDOTE

KOHLER'S ANTIDOTE
IT'S QUICK IT'S SAFE IT'S SURE

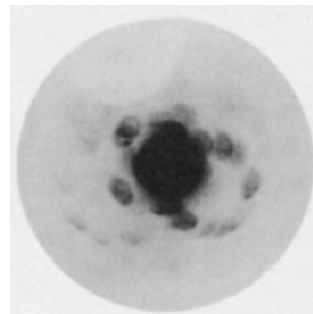
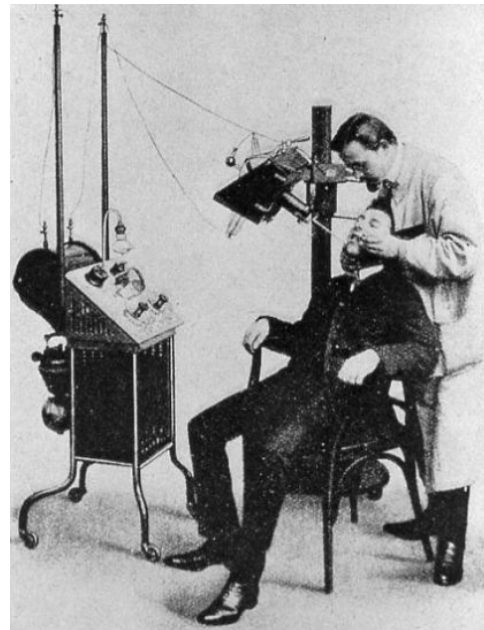
FOR HEADACHE
HAS RELIEVED THOUSANDS
WHY NOT YOU?
IT WILL CURE THE WORST KIND OF HEADACHE, WHETHER CAUSED BY Sick Stomach, Excess of Spirituous Liquors or Neuralgia

GIVES RELIEF IN 15 MINUTES

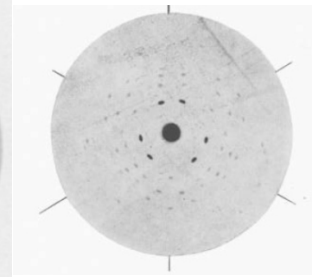
8 doses } Mailed to any address in U. S. { 25
Post paid, on receipt of price. } CENTS.

KOHLER MFG. CO., BALTIMORE, MD.

When you write, please mention "The Cosmopolitan."



První "lauegram" na CuSO_4 , 23. 4. 1912



Další snímek z června 1912, ZnS .

Max Theodor Felix von Laue (1879 -1960) se za svého působení v Mnichově seznámil s ideou krystalové mřížky v pracích Leonarda Sohncke a Paula von Grotha, i s hypotézou Arnolda Sommerfelda, že rentgenové paprsky jsou vlnami o střední délce 0.1 nm. Správnost obou představ potvrdil roku 1912 zcela jednoznačně historický



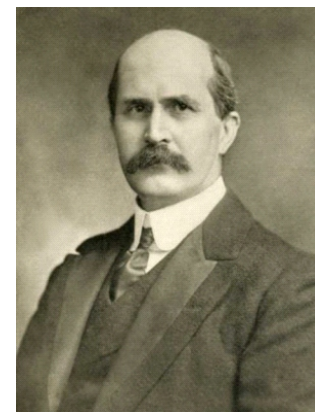
Max Theodor Felix von Laue
(1879-1960)



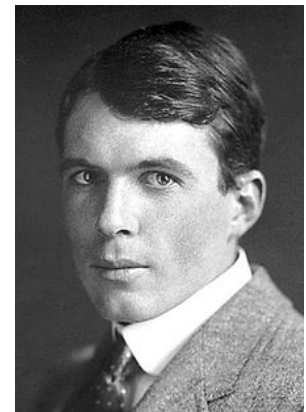
Paul Knipping
(1883-1935)



Walter Friedrich
(1883-1968)



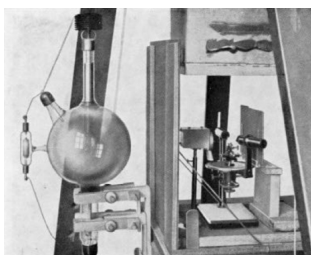
William Henry Bragg
(1862-1942)

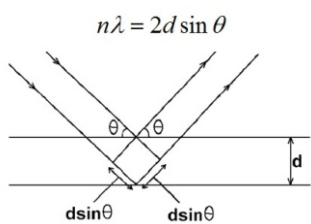


William Lawrence Bragg
(1890-1970)

pokus trojice W. Friedrich - P. Knipping - M. von Laue, kteří objevili, že pokud paprsky X procházejí krystalem a interagují s ním, jsou difraktovány v určitých směrech v závislosti na typu krystalu. Tento objev získal Nobelovu cenu v roce 1914.

Stejně důležitým byl objev otce a syna Williama Henryho Bragga a Williama Lawrence Bragga v roce 1913, že rentgenové záření může být použito k přesnému určení poloh atomů v krystalu a rozluštění jeho trojdimenzionální struktury. Tento objev známý jako Braggův zákon (Nature





Jurij Viktorovič Wulf
(1863-1925)

90 (1912) 410) podstatně přispěl k modernímu rozvoji všech přírodních věd, protože atomová struktura řídí chemické a biologické vlastnosti látek a krystalová struktura jejich fyzikální vlastnosti. Otec a syn Braggovi dostali Nobelovu cenu za fyziku v roce 1915.

Nezávisle zveřejnil článek o reflexní podmínce na krystalech i Jurij Viktorovič Wulff, profesor na univerzitách v Kazani, Varšavě a od roku 1909 v Moskvě. (Physikalische Zeitschrift 14 (1913) 217).

V letech 1920-1960, rentgenová krystalografie pomohla odhalit některá tajemství struktury života se zásadními důsledky pro lékařskou péči. Dorothy Hodgkinová vyřešila řadu struktur biologických molekul včetně cholesterolu (1937), penicilinu (1946), vitamínu B₁₂ (1956) a inzulinu (1969). Získala Nobelovu cenu za chemii v roce 1964. Sir John Kendrew a Max Perutz byli prvními, kteří vyřešili strukturu proteinu, což jim přineslo Nobelovu cenu za chemii v roce 1962. Od tohoto průlomu bylo rentgenovou krystalografií vyřešeno více než 90 000 struktur proteinů, nukleových kyselin a dalších biologických molekul.

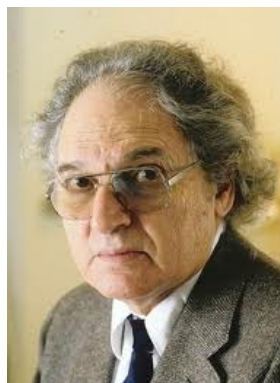
Jedním z největších milníků 20. století byl objev krystalové struktury DNA Jamesem Watsonem a Francisem Crickem. Snad méně známo je, že jejich objev byl založen na difrakčních experimentech provedených Rosalindou Franklinovou, která zemřela předčasně v roce 1958. Objev dvojité šroubovice vydláždil cestu makromolekulární a proteinové krystalografii, nepostradatelným nástrojem dnešních biologických a lékařských věd. Watson a Crick obdrželi Nobelovu cenu za medicínu v roce 1962 spolu s Mauricem Wilkinsem, který pracoval s Rosalindou Franklinovou.



James D. Watson a Francis Crick (vpravo), si podávají ruce s Maclynem McCartyem (vlevo). Wikipedia.

Krystalografie a krystalografické metody se během posledních 50 let dále vyvíjely. Např. v roce 1985 byla Nobelova cena udělena Herbertu Hauptmanovi a Jerome Karleovi za vývoj nových metod pro analýzu krystalových struktur. Výsledkem je, že jsou určovány krystalové struktury stále více a více látek.

Nedávné Nobelovy ceny byly uděleny Venkatramanu Ramakrishnanovi, Thomasu Steitzovi a Adě Yonath (2009), Andre Geimovi a Konstantinu Novoselovovi (2010) za jejich průkopnické práce o grafenu, prvním z nové třídy dvojdimenzionálních krystalických materiálů s unikátními elektrickými a mechanickými vlastnostmi, Danu Shechtmanovi (2011) za objev kvazikrystalů a Robertu Lefkowitzovi a Brianu Kobilkovi (2012) za odhalení vnitřních mechanismů důležité rodiny buněčných receptorů, které řídí téměř všechny funkce lidského těla.



Herbert Hauptman
(1917-2011)



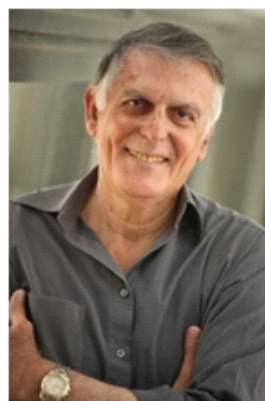
Ada Yonath



Dorothy Hodgkin
(1910-1994)



Rosalinda Franklin
(1920-1958)



Dan Shechtman



Brian Kobilka