

2. Podstawy krystalografii

Podczas naszych zajęć skupimy się przede wszystkim na strukturach krystalicznych. Kryształem nazywamy (def. strukturalna) substancję stałą zbudowaną z atomów, jonów lub cząsteczek uporządkowanych w czasie i przestrzeni. Równoważnym sposobem zdefiniowania substancji krystalicznej (def. rentgenostrukturalna), jest stwierdzenie, że jest to ciało stałe zbudowane z powtarzających się w przestrzeni identycznych jednostek strukturalnych, którego dyfraktogram charakteryzują ostre refleksy. Na początek zajmiemy się właśnie tymi jednostkami.

2.1. Komórki elementarne i układy krystalograficzne

Aby opisać **strukturę krystaliczną**, konieczne jest określenie jej części składowych: **sieci przestrzennej** oraz **bazy atomowej**.

Siecią przestrzenną nazywamy zbiór punktów (tzw. węzłów) wyznaczonych przez wszystkie wektory sieciowe (wektory translacji sieci) \vec{T} . Jest to twór stricte matematyczny. Wektory translacji sieci generujemy według wzoru:

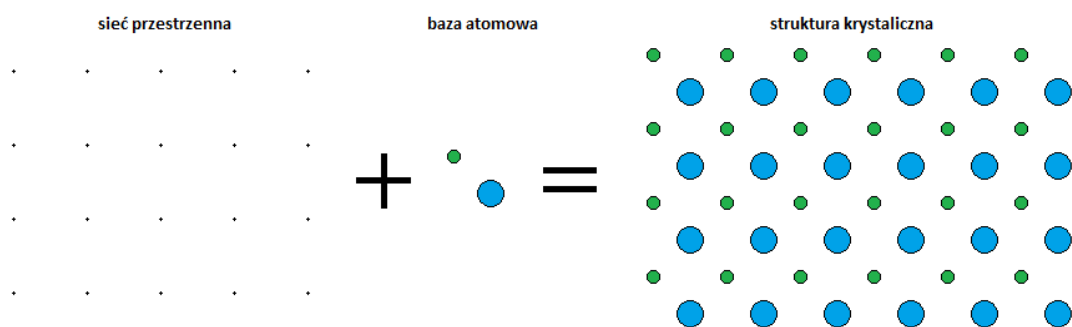
$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Gdzie: n_1, n_2, n_3 - liczby całkowite

a_1, a_2, a_3 - podstawowe wektory translacji (wersory sieci) definiujące sieć

Baza atomowa jest atomem lub ich grupą, związanym z każdym węzłem sieci. Położenie środka atomu j bazy atomowej względem węzła sieci z którym baza jest związana, opisuje wektor:

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3 \quad \text{gdzie: } 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1 \quad (2.2)$$



Rys.2.1. Elementy składowe struktury krystalicznej.

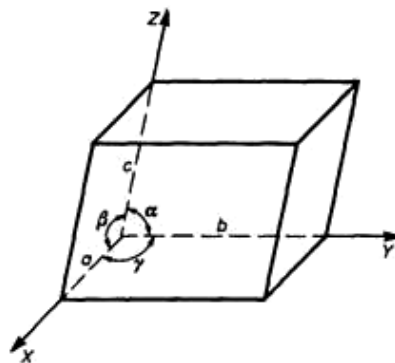
Jak było to wspomniane na początku, kryształ zbudowany jest z wielu podstawowych jednostek, które nazywamy **komórkami elementarnymi**. Tutaj pojawia się pewien problem z nomenklaturą: u niektórych autorów (np. Kittels) komórka elementarna jest komórką o najmniejszej objętości i zawierającą tylko pojedynczy atom. U innych komórka elementarna jest każdą komórką odtwarzającą pełną symetrię sieci, natomiast komórka zawierająca tylko jeden atom (czyli najmniejsza komórka elementarna) nazywana jest **komórką prymitywną**. My będziemy stosować tę drugą konwencję.

Komórka prymitywna zdefiniowana jest przez wektory tzw. bazy podstawowej. Zgodnie z tym co było powiedziane na poprzednich zajęciach, objętość takiej komórki może być obliczona na podstawie iloczynu mieszanego:

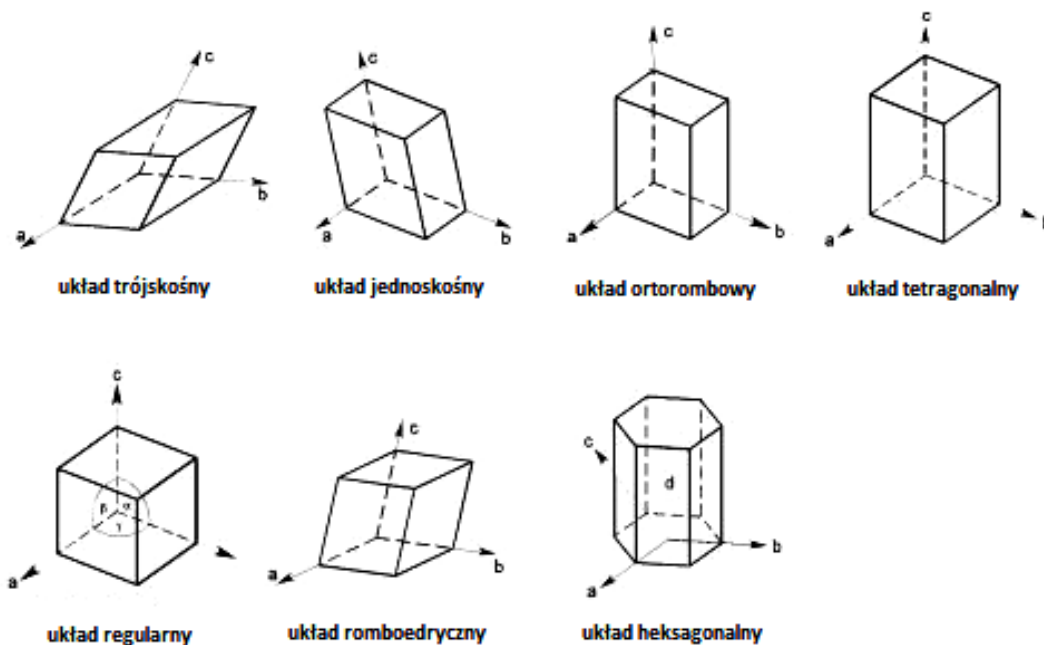
$$V = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (2.3)$$

Innym sposobem na wyznaczenie komórki prymitywnej, jest **komórka Wignera-Seitz**. Wyznacza się ją poprzez poprowadzenie z danego węzła odcinków łączących go z najbliższymi sąsiadami a następnie przecięciu ich w połowie długości prostopadłymi płaszczyznami.

Istnieje 7 nierównoważnych typów komórek elementarnych, które pozwalają na całkowite wypełnienie przestrzeni trójwymiarowej, czyli na utworzenie sieci przestrzennej. Typy te nazywamy **układami krystalograficznymi**. Każdy układ możemy opisać za pomocą 6 parametrów: a - krawędź komórki równoległa do kierunku X, b - krawędź komórki równoległa do kierunku Y, c - krawędź komórki równoległa do kierunku Z, α - kąt między b i c , β - kąt między a i c , γ - kąt między a i b . Długości a, b, c nazywamy **periodami identyczności**.



Rys.2.2. Parametry opisujące komórkę elementarną.



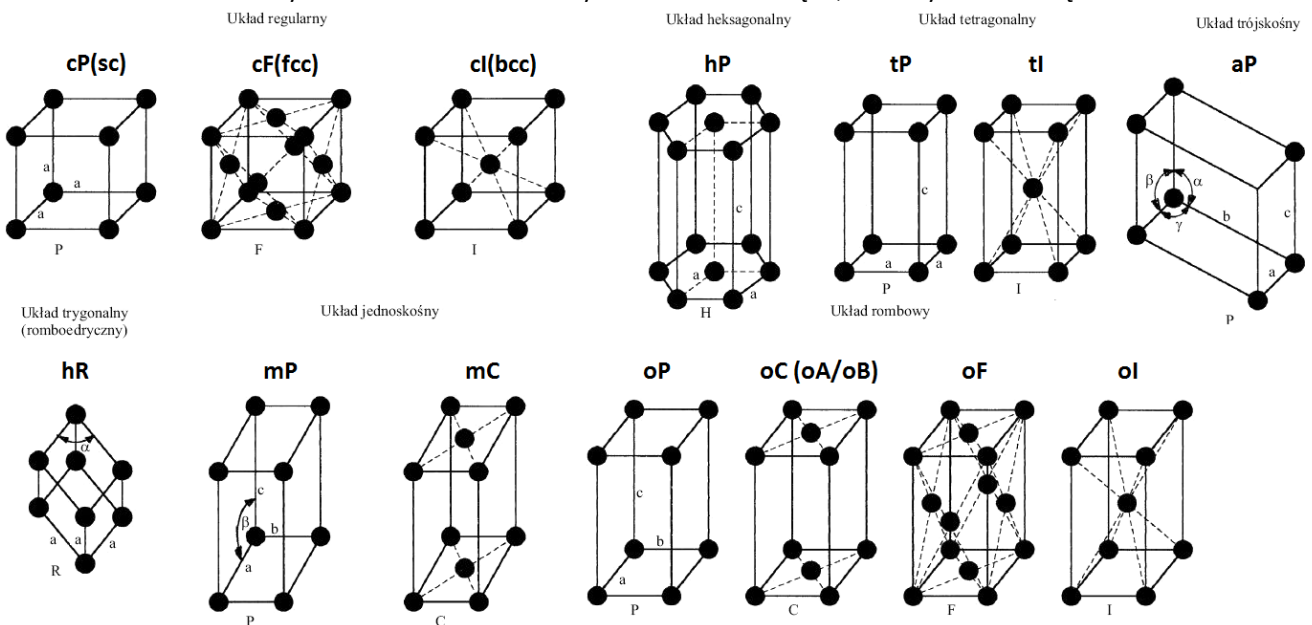
Rys.2.3. Układy krystalograficzne.

Tab.2.1. Układy krystalograficzne

Układ	Parametry sieciowe	Kształt komórki
trójskośny	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Równoległoscian ukośnokątny
jednoskośny	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Równoległoscian z jedną parą ścian ukośnych
ortorombowy	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prostopadłoscian
tetragonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prostopadłoscian o podstawie kwadratu
regularny	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sześcian
romboedryczny	$a = b = c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Równoległoscian ukośnokątny o bokach równej długości
heksagonalny	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Graniastosłup o podstawie sześciokąta

Ze względu na symetrie, w ramach wspomnianych 7 układów krystalograficznych istnieje 14 typów sieci szczególnych, zwanych **sieciami Bravais'go**. W ramach tych sieci możemy wyróżnić 7 rodzajów rozmieszczenia węzłów w komórce:

- P - prymitywna, węzły wyłącznie w narożach, 1 atom na komórkę.
- I - przestrzennie centrowana, węzły w narożach plus węzeł w środku komórki, 2 atomy na komórkę.
- F - płasko centrowana, węzły w narożach plus węzeł w środku komórki, 4 atomy na komórkę.
- A, B, C - komórki centrowane na jednej parze ścian (odpowiednio równoległych do osi x, y, z), 2 atomy na komórkę.
- R - romboedryczna - z dwoma dodatkowymi atomami wewnątrz, 3 atomy na komórkę.



Rys.2.4. Sieci Bravais'go w trzech wymiarach wraz z symbolami.

Zwróćmy uwagę, że sieci Bravais'go nie opisują komórek prymitywnych - mogą zawierać więcej niż jeden atom na komórkę.

2.2. Równanie i wskaźniki prostej sieciowej

Aby móc przeprowadzić jakiegokolwiek obliczenia na sieci krystalicznej, konieczna jest umiejętność poruszania się po niej. W tym celu konieczne jest wprowadzenie oznaczeń kierunków wewnątrz niej oraz płaszczyzn.

Każda prosta może być jednoznacznie wyznaczona poprzez dwa punkty w przestrzeni należące do niej. Proste sieciowe zawsze będą przechodzić przez węzły sieci, zatem **aby określić kierunek prostej sieciowej potrzebujemy pozycję dwóch węzłów**. Pierwszy z nich możemy zawsze opisać współrzędnymi (0,0,0), co wynika z periodyczności sieci. Pozycję drugiego węzła możemy opisać współrzędnymi (ua, vb, wc), gdzie u, v, w są liczbami całkowitymi. Prosta przechodząca przez te punkty musi spełniać równanie kanoniczne prostej:

$$x : y : z = ua : vb : wc \quad (2.4)$$

czyli:

$$\frac{x}{a} : \frac{y}{b} : \frac{z}{c} = u : v : w \quad (2.5)$$

Z powyższego równania wynika, że trzy liczby całkowite $[uvw]$, pierwsze względem siebie, jednoznacznie określają kierunek prostej sieciowej. Wskaźniki $[uvw]$ dowolnej prostej możemy wyznaczyć albo poprzez przesunięcie jednego z przecinanych przez nią węzłów do pozycji (0,0,0) i określenie współrzędnych drugiego punktu względem tak zdefiniowanego układu współrzędnych, albo poprzez zwykłe odjęcie od siebie współrzędnych obu punktów (bez sprowadzania do punktu (0,0,0)).

2.3. Równanie i wskaźniki prostej sieciowej

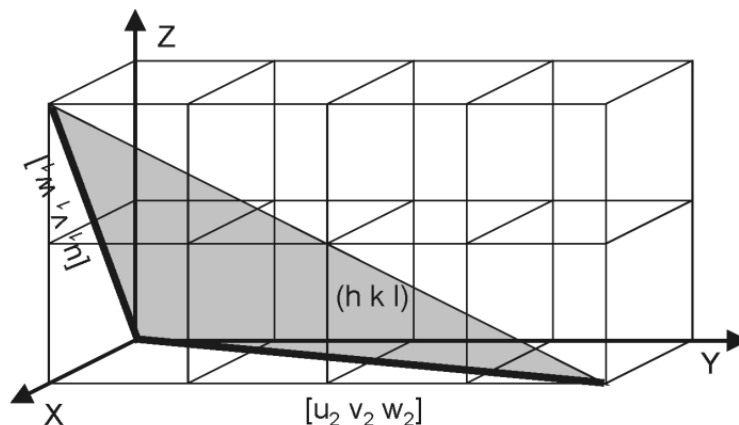
Dowolna płaszczyzna sieciowa jest jednoznacznie wyznaczana przez dwie, nierównoległe proste sieciowe leżące na niej. Wszystkie punkty o współrzędnych (x, y, z), należące do płaszczyzny muszą spełniać równanie:

$$x \cos \mu + y \cos \nu + z \cos \rho = n \quad (2.6)$$

gdzie:

μ, ν, ρ - kąty pomiędzy normalną do płaszczyzny a osiami x, y, z

n - długość normalnej



Rys.2.5. Wyznaczenie płaszczyzny (hkl) przez dwie proste sieciowe.

jeśli płaszczyzna przechodzi przez początek układu współrzędnych (a ze względu na periodyczność sieci możemy go "przestawić" w dowolną pozycję węzłową), równanie (2.6) przybiera postać:

$$x \cos \mu + y \cos \nu + z \cos \rho = 0 \quad (2.7)$$

Równanie to musi być spełnione przez wszystkie punkty prostych $[u_1, v_1, w_1]$ i $[u_2, v_2, w_2]$, czyli:

$$\begin{aligned} u_1 a \cos \mu + v_1 b \cos \nu + w_1 c \cos \rho &= 0 \\ u_2 a \cos \mu + v_2 b \cos \nu + w_2 c \cos \rho &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

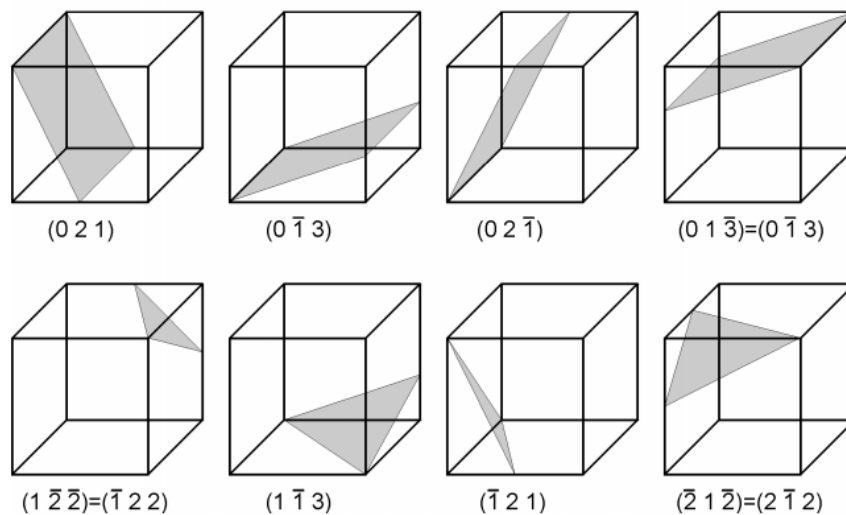
Powstał nam układ dwóch równań z trzema niewiadomymi (cosinusami kierunkowymi). Pozwala nam to na wyznaczenie stosunków pomiędzy niewiadomymi:

$$h : k : l = a \cos \mu : b \cos \nu : c \cos \rho = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Liczby h, k, l (tzw. wskaźniki Millera) charakteryzują nachylenie płaszczyzn do osi krystalograficznych. Łatwo można zauważyć, że cały zbiór płaszczyzn będących równoległymi do siebie, cechować będą takie same wartości hkl . **Podobnie jak było to w przypadku wartości $[uvw]$, współczynniki (hkl) zapisujemy w postaci liczb całkowitych, pierwszych względem siebie.**

Oczywiście powyższa analiza byłaby dość kłopotliwa w każdorazowym zastosowaniu. Na szczęście interpretacja geometryczna wskaźników hkl jest znacznie prostsza:

Liczby hkl wskazują, ile razy odcinki odcięte na osiach x, y, z przez pierwszą płaszczyzną sieciową (położoną najbliżej punktu $(0,0,0)$) w komórce elementarnej, są mniejsze od periodów identyczności.



Rys.2.6. Przykłady wyznaczania wartości (hkl) dla płaszczyzn sieciowych.

2.4. Odległości międzypłaszczyznowe

Jednym z najważniejszych parametrów jakie możemy wyznaczyć w sieci, jest odległość pomiędzy dwoma równoległymi płaszczyznami sieciowymi d_{hkl} . Istnieje wiele sposobów wyprowadzenia tej wielkości, poniżej przedstawiony będzie sposób bazujący na równaniu (2.6). Załóżmy, że "zerowa" płaszczyzna przechodzi przez

początek układu współrzędnych. Długość normalnej n dla pierwszej płaszczyzny (a zatem nie tej przechodzącej przez punkt $(0,0,0)$ tylko tej następnej) ze wzoru (2.6), jest równa wtedy d_{hkl} :

$$ua \cos \mu + vb \cos \nu + wc \cos \rho = d_{hkl} \quad (2.10)$$

po uwzględnieniu równania (2.9) dostajemy:

$$ua \frac{h}{a} + vb \frac{k}{b} + wc \frac{l}{c} = d_{hkl} \quad (2.11)$$

a następnie:

$$ua \frac{h}{ad_{hkl}} + vb \frac{k}{bd_{hkl}} + wc \frac{l}{cd_{hkl}} = 1 \quad (2.12)$$

Możemy zauważyć, że:

$$\begin{aligned} \cos \mu &= \frac{h}{ad_{hkl}} \\ \cos \nu &= \frac{k}{bd_{hkl}} \\ \cos \rho &= \frac{l}{cd_{hkl}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

W układach prostokątnych, cosinusy kątów μ, ν, ρ spełniają zależność:

$$\cos^2 \mu + \cos^2 \nu + \cos^2 \rho = 1 \quad (2.14)$$

zatem po podstawieniu (2.13) do (2.14) otrzymamy:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (2.15)$$