

2. Struktury i pierwiastki

Na zajęciach zajmiemy się pierwiastkami i strukturami krystalicznymi. O ile w przypadku tych pierwszych, temat poruszany był w trakcie wykładu, to drugie zagadnienie może wymagać krótkiego przybliżenia/przypomnienia. 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:

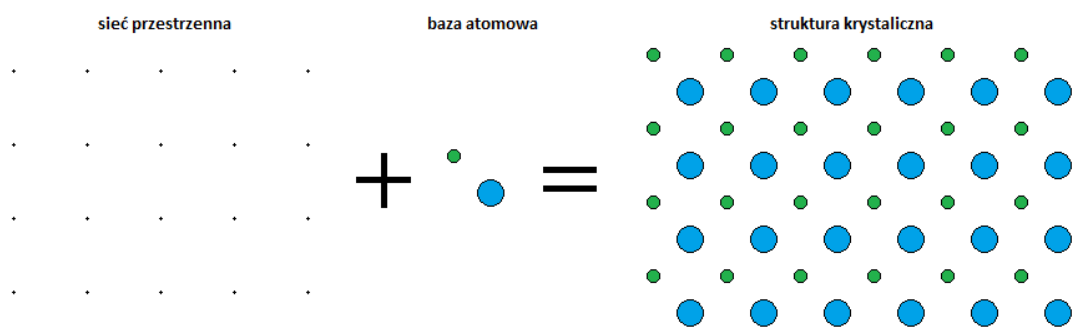
$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (0.1)$$

Gdzie: n_1, n_2, n_3 - liczby całkowite

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - 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:

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3 \quad \text{gdzie: } 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1 \quad (0.2)$$



Rys.2.1. Elementy składowe struktury krystalicznej.

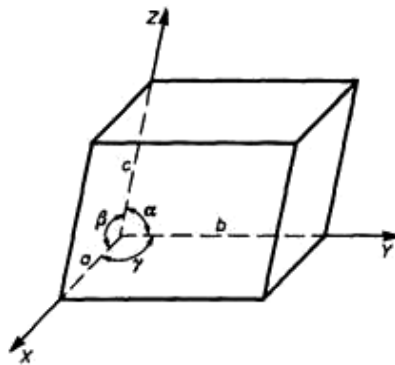
Jak było to wspomniane na początku, kryształ zbudowany jest z wielu podstawowych jednostek, które nazywamy **komórkami elementarnymi**. Tutaj pojawia się pewien problem z nomenklaturą: u niektórych autorów (np. Kittels) komórka elementarna jest komórką o najmniejszej objętości i zawierającą tylko pojedynczy 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. Objętość takiej komórki może zostać obliczona na podstawie iloczynu mieszanego:

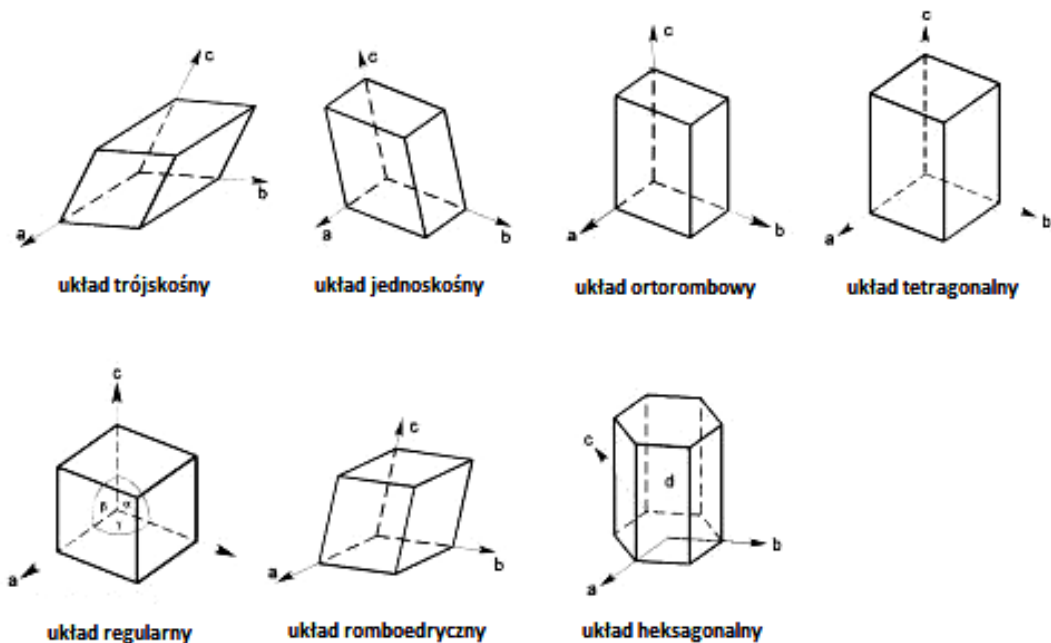
$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)| \quad (0.3)$$

Innym sposobem na wyznaczenie komórki prymitywnej, jest **komórka Wignera-Seitza**. 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.



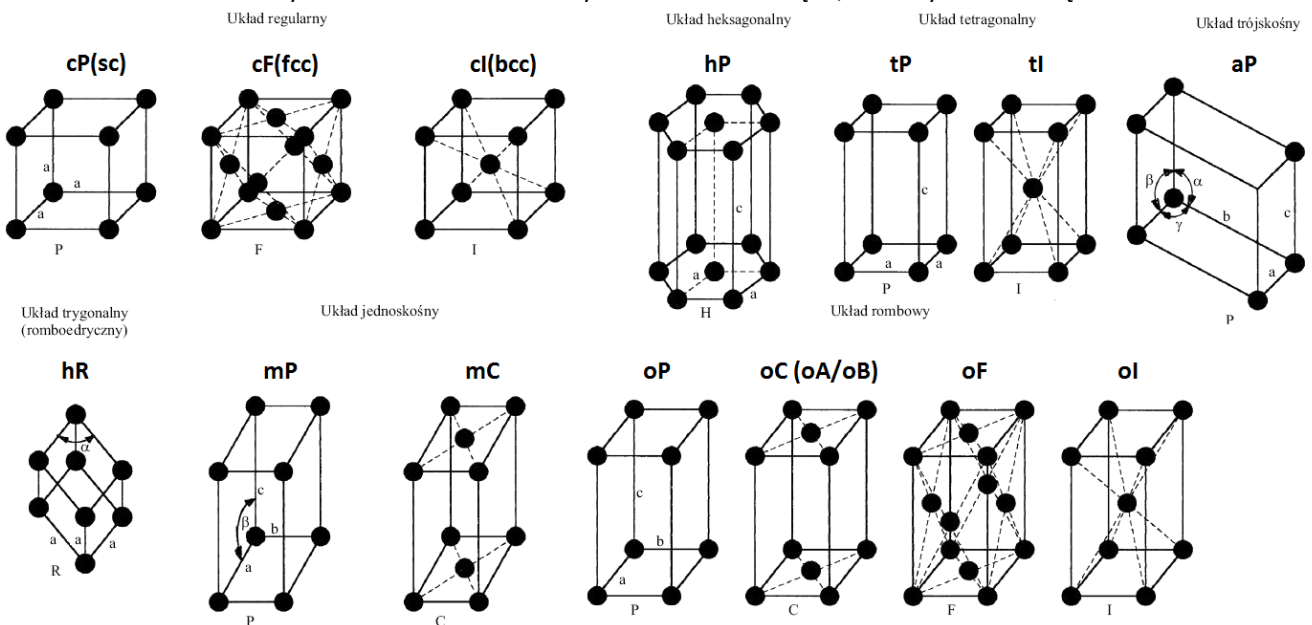
Rys.2.3. Układy krystalograficzne.

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.

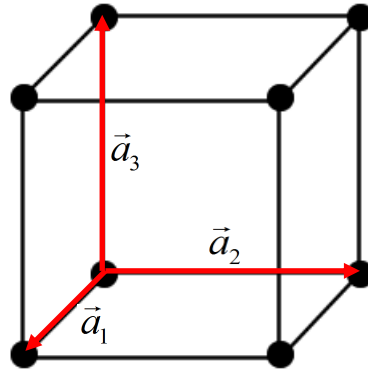
Zwróćmy uwagę, że sieci Bravais'go nie opisują komórek prymitywnych - mogą zawierać więcej niż jeden atom na komórkę.

Przykład 2.1. Oblicz dla komórki elementarnej typu sc:

- objętość komórki elementarnej
- liczbę węzłów w tej komórce
- liczbę najbliższych sąsiadów (koordynacyjną)
- odległość między najbliższymi sąsiadami
- współczynnik upakowania

Rozwiązanie

- komórka sc:



- wektory podstawowe:

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0)$$

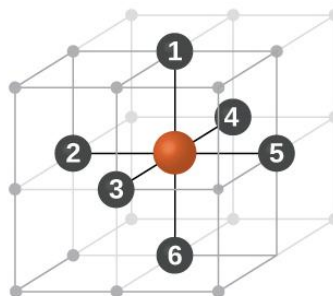
$$\vec{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\vec{a}_3 = (0, 0, a)$$

- wyznaczamy objętość zgodnie ze wzorem 2.3:

$$V = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = a^3$$

- Liczba węzłów w komórce - 8 węzłów w narożach sześcianu, każdy uwspólniony przez 8 komórek (patrz kolejny przykład): $n = 8 \cdot \frac{1}{8}$
- Liczba najbliższych sąsiadów: $n = 6$



- Odległość między najbliższymi sąsiadami: $d = a$
 - z tego wynika, że promień atomu (**stosujemy model sztywnych kul**), wynosi: $r = \frac{a}{2}$
- Współczynnik upakowania - czyli stosunek objętości atomu do objętości komórki którą zajmuje:

$$\delta = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,524$$