

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 (prostą) 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

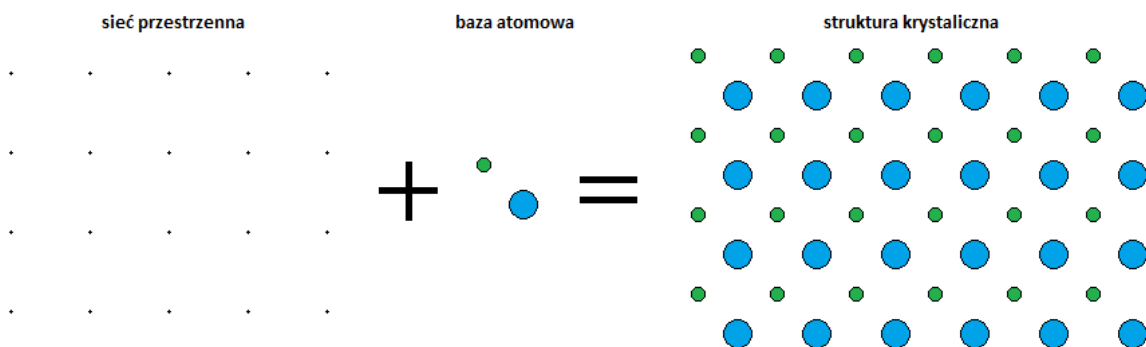
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - podstawowe wektory translacji (wersory sieci) definiujące sieć

Wygenerowane w ten sposób wektory, określamy również jako **sieć Bravais'go**.

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

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

Strukturę krystaliczną uzyskujemy, poprzez przyporządkowanie bazy atomowej węzłom wygenerowanym przez sieć przestrzenną:



Rys.2.1. Elementy składowe struktury krystalicznej.

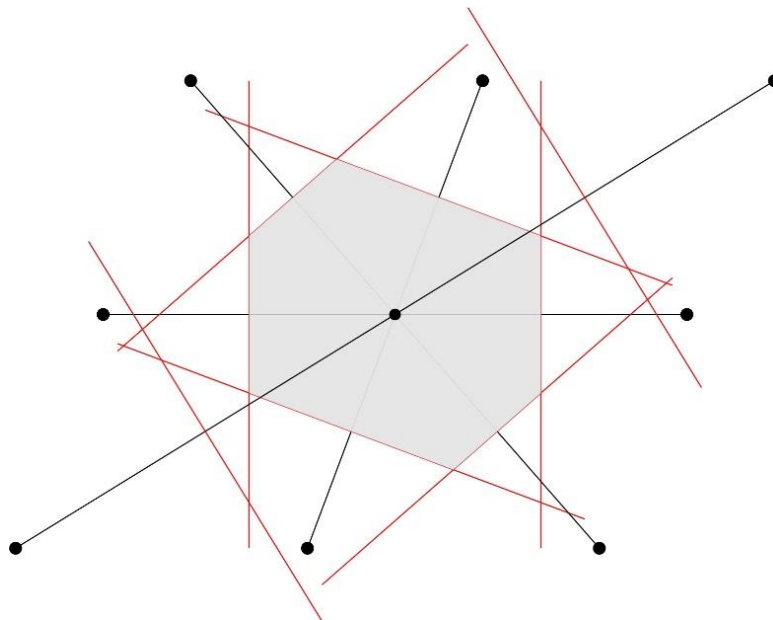
Jak było to wspomniane na początku, kryształ zbudowany jest z wielu podstawowych jednostek, które nazywamy **komórkami elementarnymi** (ang. *conventional cell*). Tutaj pojawia się pewien problem z nomenklaturą: u niektórych autorów komórka elementarna jest komórką o najmniejszej objętości i

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 (prostą)** (ang. *primitive cell*). 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:

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

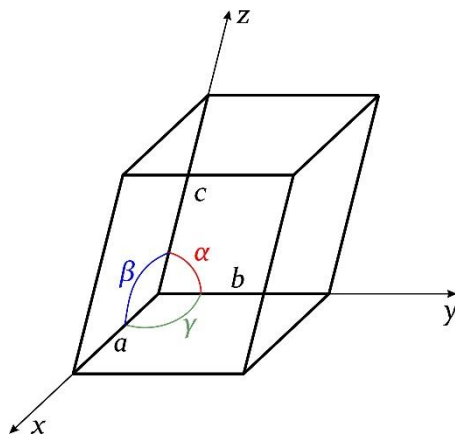
Należy tu pamiętać, że wybór wektorów podstawowych nie musi być jednoznaczny i ten sam rezultat możemy otrzymać z więcej niż jednej bazy wektorów. Innym sposobem na wyznaczenie komórki prymitywnej, jest **komórka Wignera-Seitz**. Wyznacza się ją poprzez poprowadzenie z danego węzła odcinków łączących go ze wszystkimi sąsiadami, a następnie przecięciu ich w połowie długości prostopadłymi płaszczyznami:



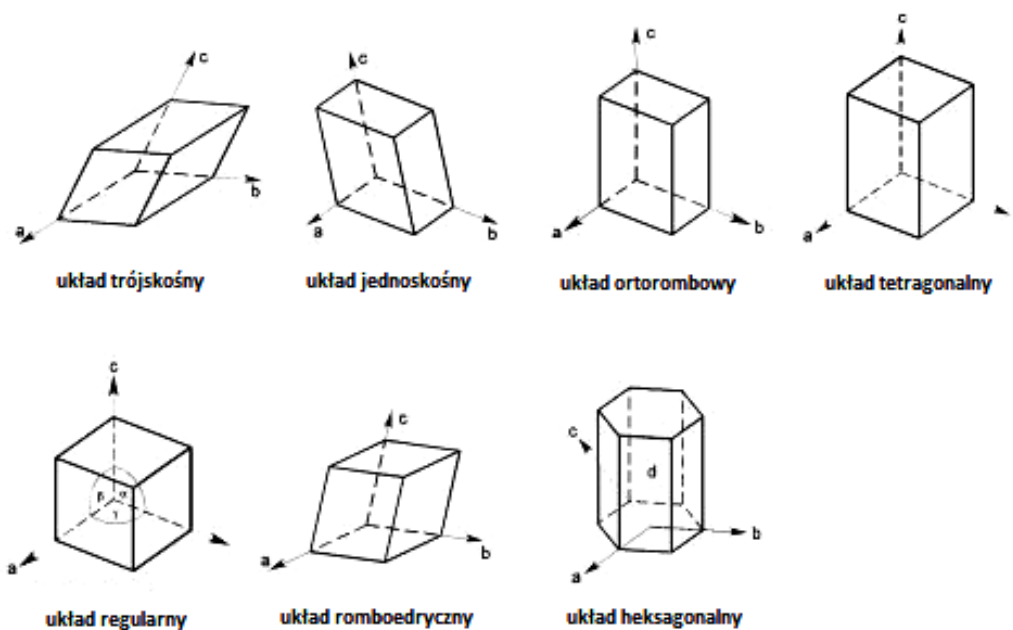
Rys. 2.2. Dwuwymiarowa konstrukcja komórki Wignera-Seitz.

Komórka ta odtwarza pełną symetrię sieci.

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** bądź **stałymi sieci**.



Rys. 2.3. Parametry opisujące komórkę elementarną.



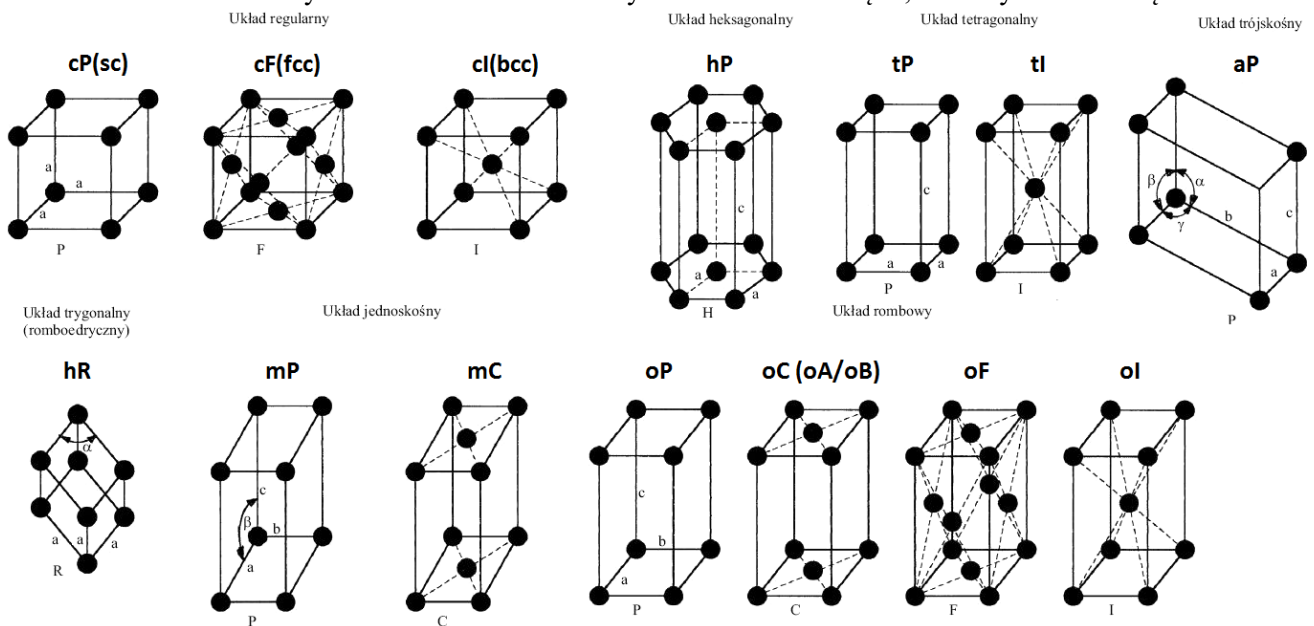
Rys. 2.4. Układy krystalograficzne.

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	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Gnaniastosłup o podstawie sześciokąta

Biorąc pod uwagę symetrię przestrzenną, w obrębie wspomnianych 7 układów krystalograficznych, odpowiadających 7 układom wektorów bazowych sieci Bravais'go, jesteśmy w stanie wyróżnić 14 typów sieci Bravais'go. W ramach tych sieci możemy dodatkowo wyróżnić 5 rodzajów rozmieszczenia węzłów w komórce:

- P – sieć prymitywna, węzły wyłącznie w narożach, 1 atom na komórkę.
- I – sieć przestrzennie centrowana, węzły w narożach plus węzeł w środku komórki, 2 atomy na komórkę.
- F – sieć 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. 2.5. Możliwe sieci Bravais'go w trzech wymiarach wraz z symbolami.

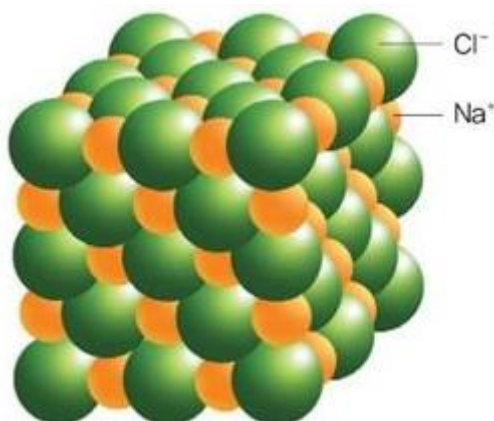
Zwróćmy uwagę, że sieci Bravais'go nie muszą opisywać komórek prymitywnych - mogą zawierać więcej niż jeden atom na komórkę.

W obrębie przedstawionych układów, możliwe są dodatkowo określone **operacje symetrii**:

- Odbicie – symetria zwierciadlana względem danej płaszczyzny, np. jej obecność względem płaszczyzny xy będzie prowadziła do transformacji współrzędnych: $x' = x; y' = y; z' = -z$. Obecność płaszczyzny zwierciadlanej oznaczmy symbolem m
- Inwersja – odbicie względem punktu prowadzące do transformacji: $x' = -x; y' = -y; z' = -z$. Inwersję oznaczamy symbolem $\bar{1}$
- Obroty – wyróżniamy tu obroty, których wykonanie prowadzi do otrzymania stanu tożsamego z początkowym. Liczba obrotów składająca się na obrót o pełne 360° nazywana jest krotnością osi. Możliwe jest wystąpienie osi jedno- (przekształcenie trywialne, bez symbolu), dwu-, trzy-, cztero- i sześciokrotnych, oznaczanych symbolami 2, 3, 4 i 6.
- Obroty inwersyjne – złożenie operacji obrotu i inwersji. Osie inwersyjne oznaczamy jako: $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Kombinacje powyżej wymienionych elementów symetrii (bez uwzględnienia translacji), pozwalają na uzyskanie **32 różnych grup punktowych**, w obrębie których możemy wyróżnić **230 grup przestrzennych** (ang. *space groups*). Na naszych zajęciach jednak, nie będziemy ich dokładnie omawiać, gdyż temu zagadnieniu poświęcony jest oddzielny kurs krystalografii.

Zanim przejdziemy dalej, należy omówić jeszcze jedną kwestię – geometrię rzeczywistych układów krystalicznych. Musimy pamiętać, że takie układy nie mogą istnieć w oderwaniu od realiów praw fizycznych i po obsadzeniu sieci przestrzennej przez atomy bazy, powinniśmy oczekiwać, że zostaną zachowane pewne reguły. W naszym przypadku będziemy wykorzystywać przede wszystkim tzw. **model sztywnych kul**. Sprowadza się on do założenia, że atomy obsadzające węzły sieci przestrzennej mogą zostać przybliżone kulami o określonym, stałym promieniu. Model ten wymaga, aby **najbliżsi sąsiedzi w strukturze pozostawali w bezpośrednim kontakcie** – w przeciwnym razie atomy mogłyby „latać” po wolnych przestrzeniach w strukturze, co oczywiście byłoby niefizyczne. Z tego względu, najbliżsi sąsiedzi w strukturze krystalicznej odgrywają szczególnie ważną rolę. Musimy pamiętać, że w zależności od symetrii ich liczba, zwana także **liczbą koordynacyjną**, może ulegać zmianie. Oprócz tego, spełnienie założeń modelu sztywnych kul będzie narzucało dodatkowe więzy na wzajemne relacje pomiędzy periodami identyczności naszej komórki.



Rys. 2.6. Model sztywnych kul na przykładzie struktury NaCl.

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 $(0,0,0)$).

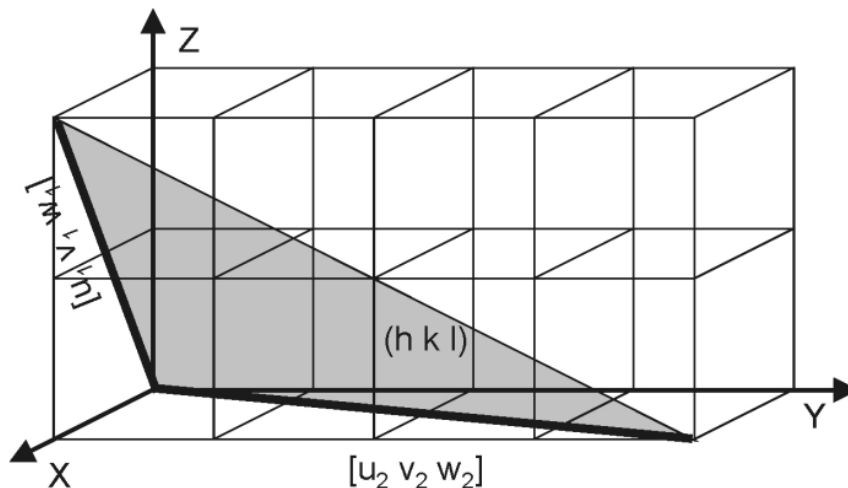
2.3. Równanie i wskaźniki płaszczyzny sieciowej

Dowolna płaszczyzna sieciowa jest jednoznacznie wyznaczana przez dwie, nierównoległe proste sieciowe leżące na niej (równoznaczne z trzema niewspółliniowymi punktami). 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. 2.7. Wyznaczenie płaszczyzny (hkl) przez dwie proste sieciowe.

Jeśli płaszczyzna przechodzi przez początek układu współrzędnych (a ze względu na periodyczność sieci możemy go "przesunąć" 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:

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

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

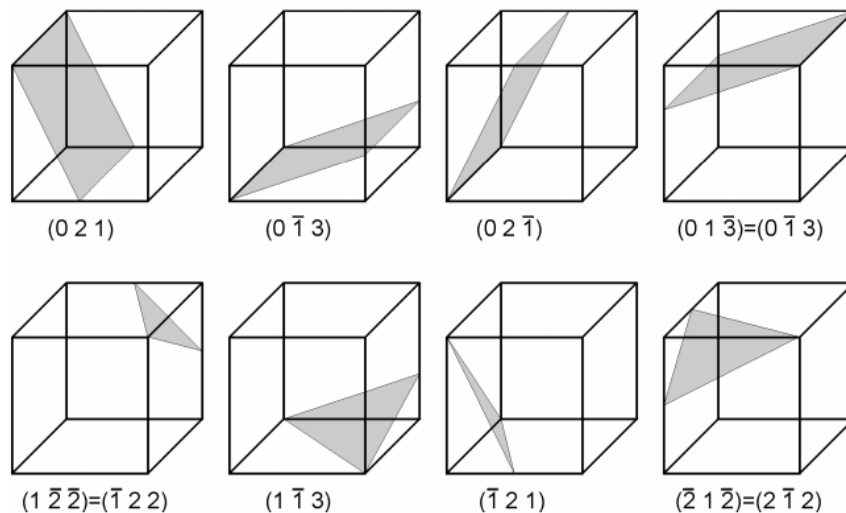
$$h:k:l = a \cos \mu : b \cos \nu : c \cos \rho = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Liczby h , k oraz 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 płaszczyznę sieciową (położoną najbliżej punktu $(0,0,0)$) w komórce elementarnej, są mniejsze od periodów identyczności. Droga postępowania jest tu następująca:

- Znajdujemy współrzędne H, K i L opisujące pozycję przecięcia przez płaszczyznę odpowiednio osi x, y i z . Współrzędne te wyrażamy w jednostkach stałych sieci;
- Tworzymy odwrotności: $1/H, 1/K$ i $1/L$;
- Znajdujemy wskaźniki (hkl) będące najmniejszymi liczbami całkowitymi spełniającymi relację: $h:k:l = 1/H:1/K:1/L$
- Jeżeli dana płaszczyzna jest równoległa do którejś z osi, wartość indeksu Millera przyjmujemy jako równą 0. Wskaźniki ujemne oznaczamy indeksem $\bar{}$. Płaszczyzny powstające poprzez przemnożenie zestawu wskaźników (hkl) przez -1 traktujemy jako tożsame:



Rys. 2.8. 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 następniej) 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:

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

Przedstawiona powyżej metoda ma pewne ograniczenia związane z ogólną geometrią układu. Na następnych zajęciach, pokażemy sobie w jaki sposób można wyprowadzić wzory na odległości międzypłaszczyznowe w różnych układach krystalograficznych, z wykorzystaniem sieci odwrotnej. Tego typu analiza cechować się będzie wyższym stopniem ogólności, jak również większą wygodą użytkowania.