

Wykład I

Krystalografia

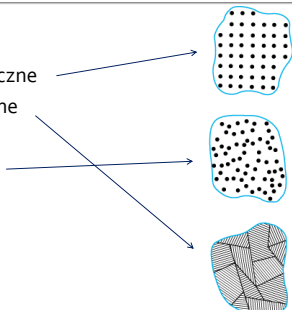
Literatura

- Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, „Krystalografia”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, „Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994
- Z. Kosturkiewicz, „Metody krystalografii”, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 2000

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Rodzaje struktur ciał stałych

- krystaliczne
 - monokrystaliczne
 - polikrystaliczne
- amorficzne



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Definicje kryształu, kiedyś

Ciało jednorodne, otoczone powstałymi w naturalny sposób płaskimi ścianami.



Trwale* związane zespoły atomów, jonów lub cząsteczek tak rozmieszczone w trzech, nie leżących w jednej płaszczyźnie, kierunkach, że ich średnie położenia wyznaczają sieć przestrzenną



* w danych warunkach fizykochemicznych

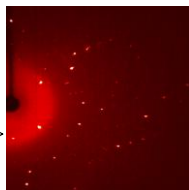
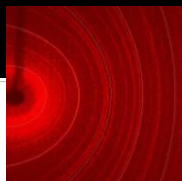
Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Definicje kryształu

obecnie (obejmuje również struktury aperiodyczne – quasikryształy, Nobel 2011):

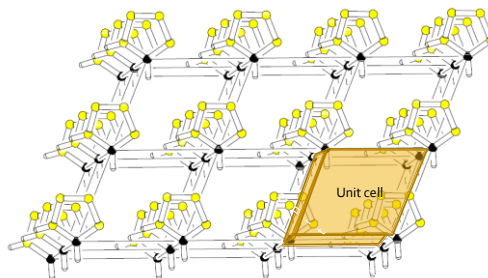
Kryształ to obiekt dający ostry, dyskretny obraz dyfrakcyjny

IUCr(1992): „any solid having essentially discrete diffraction diagram”



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Kryształ molekularny



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Sieć przestrzenna - komórki Bravais'go

Auguste Bravais (Francja)- 1811- 1863
 Podstawowym elementem kryształu jest *komórka elementarna*
 Charakteryzuje ją sześć parametrów sieci:

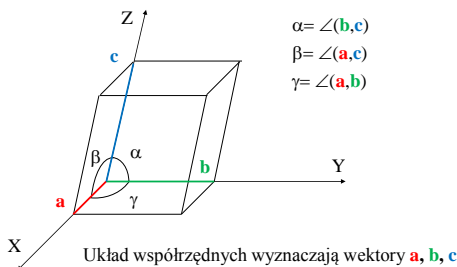
- okresy identyczności sieci a, b, c
- kąty α, β, γ

Tworzą one tzw. równoległościan elementarny



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Równoległościan elementarny



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Układy krystalograficzne

minimalna symetria

trójskośny <i>triclinic</i>	$a \neq b \neq c, \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	
jednoskośny <i>monoclinic</i>	$a \neq b \neq c, \beta \neq 90^\circ$	Os 2 lub 2
rombowy <i>orthorhombic</i>	$a \neq b \neq c, \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	Trzy osie 2
tetragonalny <i>tetragonal</i>	$a = b \neq c, \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	Os 4 lub 4
heksagonalny <i>hexagonal</i>	$a = b \neq c, \alpha, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Os 3 lub 6
regularny <i>cubic</i>	$a = b = c, \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	Os 3 oo orzełkatej

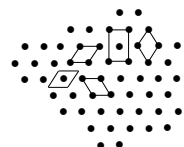


W układzie heksagonalnym można stosować również układ trygonalny:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Wybór komórki elementarnej wg A. Bravais, połowa XIX wieku

- wyberamy komórkę
 - najprostszą
 - najmniejszą
 - o najwyższej symetrii
- Komórki
 - prymitywne: węzły jedynie na narożach
 - centrowane: węzły również na ścianach lub w środku komórki



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Objętość komórki elementarnej

- Objętość** komórki elementarnej obliczamy jako iloczyn mieszany $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

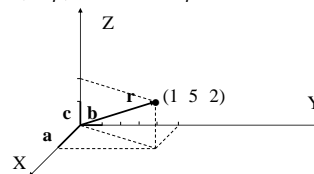
- dla układu jednoskośnego $V = abc \sin \beta$
- dla układu rombowego $V = abc$
- dla układu heksagonalnego $V = abc \sin 60^\circ = abc (\sqrt{3}/2)$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Numerowanie węzłów w sieci

Położenie węzła w sieci przedstawiane jest za pomocą wektora \mathbf{r} o współrzędnych m, n, p będących liczbami całkowitymi.

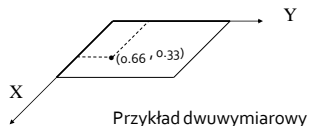
$$\mathbf{r}(mnp) = m \mathbf{a} + n \mathbf{b} + p \mathbf{c}$$



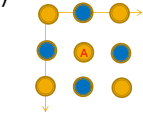
Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Współrzędne ułamkowe atomów

Współrzędne atomów wyznaczamy tak, jak indeksy dla węzłów sieci, z tym że zamiast całkowitych m, n, p mamy liczby rzeczywiste $x, y, z \in (0,1)$



Przykład dwuwymiarowy

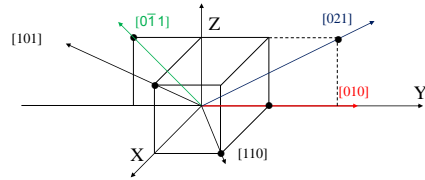


Dla atomu (A) w NaCl: $a = 5,64 \text{ \AA}$, przekrój $z = 0$
ułamkowe $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
kartezjańskie $(2,82, 2,82)$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Symbole prostych węzłowych

Wszystkie proste skierowane zaczynają się w początku układu współrzędnych.
Proste węzłowe skierowane opisujemy symbolem $[uvw]$, który podaje symbol pierwszego węzła, przez który przechodzi prosta.



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Zamiana baz

- Punkt $R(x,y,z)$ w bazie jednostkowej i,j,k można opisać iloczynem skalarnym (baza: wektor wierszowy, współrzędne: wektor kolumnowy)

$$R = xi + yj + zk = [i \ j \ k] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

- Po zastosowaniu transformacji baz $ijk \rightarrow abc$ macierzą T mamy:

$$[a \ b \ c] = [i \ j \ k] \begin{bmatrix} t_{1,1} & t_{1,2} & t_{1,3} \\ t_{2,1} & t_{2,2} & t_{2,3} \\ t_{3,1} & t_{3,2} & t_{3,3} \end{bmatrix} = [i \ j \ k] T \quad (1.1)$$

$$[i \ j \ k] = [a \ b \ c] T^{-1}$$

$$R = xi + yj + zk = [a \ b \ c] T^{-1} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = x'a + y'b + z'c \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = T^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Przykład

- Przykład dwuwymiarowy
- Transformacja T

$$[a \ b] = [i + j \ -i + j] = [i \ j] \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$T = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad T^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$P = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}_y$$

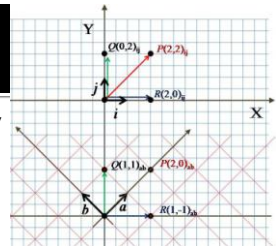
$$Q = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix}_y$$

$$R = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}_y$$

$$p = T^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}_{0,ab} \quad Q = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}_{1,ab} \quad R = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}_{1,ab}$$

Zadanie: pokaż, że wierzchołki sześciokąta $(2,0)$, $(1, \sqrt{3})$, $(-1, \sqrt{3})$ itd. przy zamianie bazy na $a = 2i$ i $b = -i + \sqrt{3}j$ mają współrzędne całkowite. Oblicz nowe współrzędne punktu $Q(3, -\sqrt{3})$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016



Macierz krystalograficzna (standardowa)

- Macierz transformacji z bazy jednostkowej kartezjańskiej ijk do krystalograficznej abc .

$$M = \begin{bmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & c(\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma) / \sin \gamma \\ 0 & 0 & c[1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)]^{1/2} / \sin \gamma \end{bmatrix}$$

- Zwykle prościej, zapisz M dla układu jednoskośnego i heksagonalnego

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Uogólniony iloczyn skalarny

- Dla układu kartezjańskiego iloczyn skalarny $v^T u = x_v x_u + y_v y_u + z_v z_u$.
- Współrzędne kartezjańskie $r[x,y,z]$ otrzymamy z współrzędnych ułamkowych $p[x_a, y_b, z_c]$ (krystalograficznych) w nowej bazie abc poprzez mnożenie przez macierz transformacji baz T , zwaną zwykle macierzą krystalograficzną $M = [a_{ij}]$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ x_c \end{bmatrix}$$

Wówczas iloczyn $r^T r = (Mp)^T (Mp) = p^T (M^T M) p$
Macierz $M^T M$ nazywamy macierzą metryczną G

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Obliczenia geometryczne w ukośnokątnym układzie współrzędnych

Uogólniony iloczyn skalarny w układzie ukośnokątnym:
zamiast $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = u^T \mathbf{1} \mathbf{v} = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3$
mamy $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^T \mathbf{G} \mathbf{v}$

\mathbf{G} - tzw. **macierz metryczna**
T - operacja transponowania - zamiana kolumny na wiersz

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} a^2 & abc \cos \gamma & ac \cos \beta \\ abc \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$$

Długość wektora \mathbf{v} : $d^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$

- Odległość między atomami \mathbf{p}_1 i \mathbf{p}_2 , określa długość wektora $\mathbf{v} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$,
 $d^2 = |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1|^2 = (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)^T \mathbf{G} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$
- kąt α między wektorami \mathbf{u} i \mathbf{v}
 $\cos \alpha = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} / (|\mathbf{u}| |\mathbf{v}|)$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Płaszczyzny węzłowe

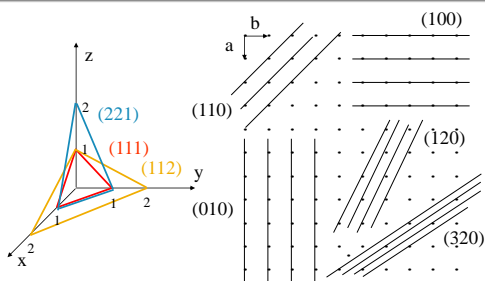
Cechy rodzin równoległych płaszczyzn

- jednakowa gęstość punktów materialnych
- usytuowanie względem osi krystalograficznych
- odstęp międzypłaszczyznowe

Wystarczy podać cechy płaszczyzny położonej najbliżej początku układu współrzędnych

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Rodziny płaszczyzn węzłowych



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Wyznaczanie wskaźników płaszczyzn

Płaszczyzna o wskaźnikach Millera (hkl) odcina na osiach odcinki a/h , b/k , c/l

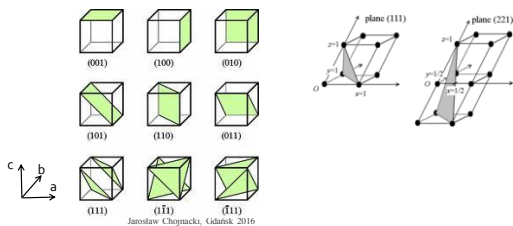
Płaszczyzny równoległe do osi mają wskaźnik zero
Aby te odcinki były całkowitą wielokrotnością a , b i c musimy je pomnożyć przez najmniejszą wspólną wielokrotność tych wskaźników

Przykład: Płaszczyzna (236) odcina odpowiednio $a/2$, $b/3$, $c/6$. Po pomnożeniu przez 6 otrzymamy na osi X: $3a$; na osi Y: $2b$; na osi Z: $1c$.

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Przykłady

- Wskaźniki są odwrotnościami długości odcinanych na osiach przez płaszczyznę



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Interpretacja wskaźników

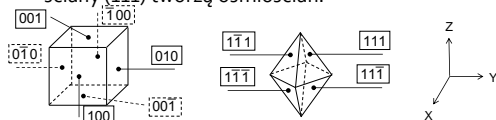
- Wskaźnik Millera informuje, na ile części dzieli rodzina płaszczyzn odpowiedni parametr sieci a , b lub c
- Po zanegowaniu wskaźników otrzymujemy tę samą rodzinę płaszczyzn, tylko rozpatrywaną z drugiej strony kryształu
 $np.$ (123) to z drugiej strony $(\bar{1}\bar{2}\bar{3})$
 - $(\bar{1}\bar{2}0)$ odpowiada $(\bar{1}\bar{2}0)$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Ściany zewnętrzne kryształu

Jako ściany ujawniają się najczęściej płaszczyzny o niskich wskaźnikach i największych odstępach międzypłaszczyznowych.

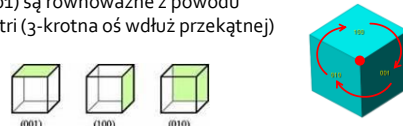
W przypadku układu regularnego ściany (100) i ich symetryczne równoważniki tworzą sześcián a ściany (111) tworzą ośmiościan.



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Równoważność płaszczyzn

- Przykład: w układzie regularnym płaszczyzny (100), (010) oraz (001) są równoważne z powodu symetrii (3-krotna oś wzdłuż przekątnej)



- Uwaga praktyczna: publikacje o tytułach „hydrogen evolution on Pt (100) plane” oraz „... on Pt (001) plane” opisują to samo

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Równania kwadratowe sieci

Są to równania wiążące odległości międzypłaszczyznowe d z wskaźnikami płaszczyzn h, k, l

- ogólnie: $1/d^2 = \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{h}$

$\mathbf{h}^T = [h, k, l]$, \mathbf{G} - macierz metryczna

- układ rombowy

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

- układ regularny: $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$

$$\begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$$

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Program Mercury

- Wszelkie obliczenia długości wiązań, kątów itp. można wykonywać przy użyciu darmowego programu Mercury rozprowadzanego przez IUCr. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>



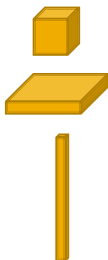
- Płaszczyzny sieciowe również mogą być wizualizowane w programie Mercury używając opcji: *Calculate > Planes > New plane > hkl*

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Pokrój kryształu a parametry sieci

Kryształ ma wygląd

- izometryczny, gdy $a = b = c$
- płytki lub blaszki, gdy $c \gg b, a$
 - najmniejszy wymiar wzdłuż kierunku c
- igły lub słupka, gdy $c \ll b, a$
 - najdłuższy wymiar wzdłuż kierunku c



Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016

Podsumowanie

- Geometrię w kryształach określamy stosując ukośnokątny układ współrzędnych oparty na wektorach $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ wielościanu elementarnego
- Płaszczyzny w kryształach opisujemy podając ich wskaźniki Millera
- Znając wskaźniki Millera możemy obliczyć odstęp międzyplaszczynowy (dyfrakcja)
- Ściany kryształu tworzą płaszczyzny o niskich wskaźnikach

Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2016