

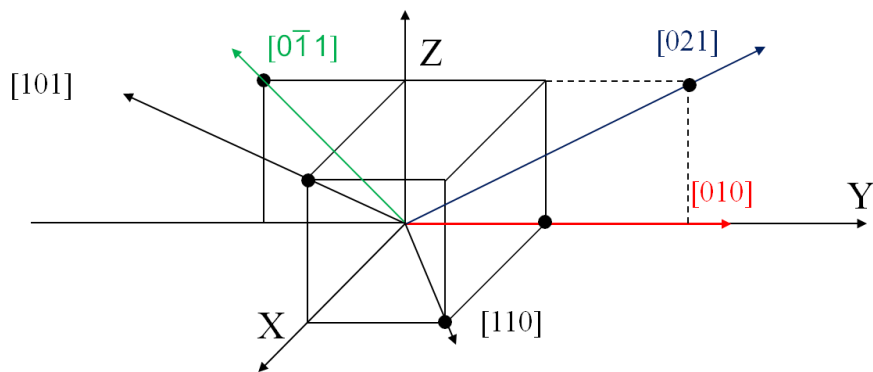
## Ćwiczenie 2: Wyznaczanie wskaźników prostych oraz płaszczyzn sieciowych

Opracowanie: *dr hab. inż.* Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2019

W opisie geometrii struktur krystalicznych często konieczne jest wskazanie pozycji atomu, wskazanie kierunku lub wskazanie płaszczyzny. Zwykle czyni się to w powiązaniu z krystalograficznym układem współrzędnych.

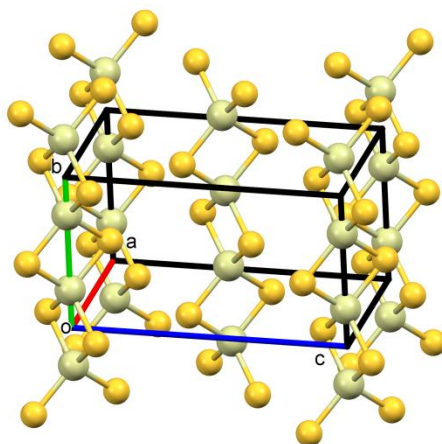
**Pozycję atomu** określa się podając współrzędne krystalograficzne. Punkt  $A(x,y,z)$  określa przez wektor pozycyjny  $\mathbf{r}[x,y,z] = OA$ , którego współrzędne wynikają z relacji  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ , gdzie wektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  definiują układ współrzędnych (są to boki komórki elementarnej). Oczywiście wewnątrz komórki elementarnej liczby  $x$ ,  $y$  i  $z$  należą do przedziału  $(0,1)$ , stąd często nazywa się je współrzędnymi ułamkowymi (*ang. fractional coordinates*). Stosujemy tu konwencję taką, że wektory piszemy czcionką wytłuszczoną, a liczby czcionką zwykłą lub kursywą:  $\mathbf{a}$  oznacza wektor, natomiast  $a$  długość tego wektora. Wyznaczanie i transformacja współrzędnych były przedmiotem ćwiczenia nr 1.

**Oznaczanie kierunków** w krystalografii odbywa się tak samo jak w układach kartezjańskich omawianych na matematyce. Wektor kierunkowy  $\mathbf{k} = OP$  wychodzący z punktu  $O(0,0,0)$  i przechodzący przez punkt węzłowy  $P(x,y,z)$  ma współrzędne będące różnicą współrzędnych tych punktów  $\mathbf{k} = OP = [x-0, y-0, z-0] = [xyz]$ . W krystalografii współrzędne dla kierunków, tak jak współrzędne wektorów, ujmujemy w nawiasy kwadratowe. Współrzędne kierunków sieciowych, tzn. przechodzących przez węzły sieci, zawsze są liczbami całkowitymi. Współrzędne te nie muszą być oddzielane przecinkami, jeżeli stanowią liczby jednocyfrowe. W przypadku, gdy jedna ze współrzędnych jest dwucyfrowa, ze względu na jednoznaczność zapisu, należy wszystkie liczby oddzielić przecinkami. Przykładowo:  $[021]$   $[0-15]$  lecz  $[1,11,2]$ . Tradycyjnie liczby ujemne oznacza się kreską nad liczbą, np.  $[0\bar{1}5]$ . Obecnie ta konwencja nie zawsze jest przestrzegana, głównie ze względu na trudności edytorskie (nie wszystkie edytory tekstu dają taką możliwość, np. Word wymusza konieczność przejścia do edytora równań, bądź wstawienia obiektu typu równanie). Kierunki  $[100]$ ,  $[010]$  i  $[001]$  są kierunkami zgodnymi z dodatnimi kierunkami osi krystalograficznych, kierunki  $[-100]$ ,  $[0-10]$  i  $[00-1]$  są im równoważne, tylko mają inny zwrot. Symbole:  $[101]$  i  $[303]$  reprezentują ten sam kierunek; jeśli wskaźniki niezerowe mają wspólny dzielnik, podaje się wskaźniki w postaci liczb pierwszych względem siebie. Przykładowo, wskaźniki  $[643]$  nie mają wspólnego dzielnika, więc są pierwsze względem siebie, chociaż nie są to liczby pierwsze. Innymi słowy do wskazania kierunku bierzemy współrzędne pierwszego punktu, przez który on przechodzi (wychodząc z początku układu).



Ze względu na okresowość budowy kryształu, w kryształach istnieje wiele równoległych do siebie prostych (kierunków) sieciowych; całą rodzinę prostych równoległych oznaczamy jednym symbolem (tak jak gdyby początek układu współrzędnych przesuwać do nowego węzła sieci).

Przy szczegółowej dyskusji struktur może pojawić się potrzeba wskazania położenia kierunku struktury jednowymiarowej, który nie przechodzi przez początek układu współrzędnych. W przypadku struktury  $\text{SiSi}_2$  należy podać, że łańcuchy atomów przebiegają w kierunku równoległym do  $[010]$  i przechodzą przez punkty  $(000)$  i  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  oraz im równoważne, patrz rysunek.



### Wskaźnikowanie płaszczyzn

Płaszczyzna w trzech wymiarach opisywana jest równaniem  $Ax + By + Cz + D = 0$ .

Alternatywnie w układzie kartezjańskim można stosować tzw. postacią odcinkową  $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$ , gdzie liczby  $a$ ,  $b$  i  $c$  podają współrzędne przecięcia osi  $X$ ,  $Y$  i  $Z$  daną płaszczyzną. Łatwo sprawdzić, że dla  $y = 0$  i  $z = 0$ ,  $x = a$  itd. Warto zauważyć, że jeżeli zamiast jedynki z prawej strony wzoru wstawimy dwa, to otrzymamy równanie opisujące płaszczyznę równoległą, ale przecinającą osie w punktach  $2a$ ,  $2b$  i  $2c$ . Zobaczmy, jakie równanie otrzymamy dla płaszczyzny węzłowej, tzn. przechodzącej przez co najmniej trzy węzły sieci. Niech początek układu współrzędnych będzie tak wybrany, że płaszczyzna przetnie osie przechodząc przez węzły  $n_1\mathbf{a}$ ,  $n_2\mathbf{b}$  i  $n_3\mathbf{c}$ , przy czym  $n_i$  są liczbami całkowitymi. Równanie takiej płaszczyzny opisuje więc wzór:

$$\frac{x}{n_1 a} + \frac{y}{n_2 b} + \frac{z}{n_3 c} = 1 \quad (1.1)$$

Liczby  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  mają najmniejszą wspólną wielokrotność, którą oznaczmy  $m$ . Wprowadźmy liczby  $hkl$  w następujący sposób:  $n_1 = m/h$ ,  $n_2 = m/k$ ,  $n_3 = m/l$  i wstawmy je do równania (1.1)

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = m \quad (1.2)$$

Liczba  $m$  może być duża, ale zmieniając ją zawsze otrzymamy płaszczyzny równoległe do siebie. Dla  $m = 0$  otrzymamy osobliwy przypadek płaszczyzn (wszystkich) przechodzących przez punkt  $(0,0,0)$ . Płaszczyznę najbliższą środkowi układu współrzędnych uzyskamy wstawiając  $m = 1$ . Okazuje się, że wówczas punkty przecięcia osi dane będą jako  $a$   $1/h$ ,  $b$   $1/k$  i  $c$   $1/l$ . W krystalografii przyjęto indeksować płaszczyzny poprzez podanie trójki liczb  $(hkl)$ , które stanowią **odwrotności** punktów przecięcia osi przez płaszczyznę położoną najbliżej początku układu współrzędnych. Równanie płaszczyzny sieciowej  $(hkl)$  w naszym przypadku ma więc postać:

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1 \quad (1.3)$$

Jeżeli zamiast współrzędnych kartezjańskich użyjemy współrzędnych ułamkowych, to równanie (1.3) sprowadza się do iloczynu skalarnego wektorów  $\mathbf{H}[h, k, l]$  i  $\mathbf{R}[x, y, z]$ , czyli

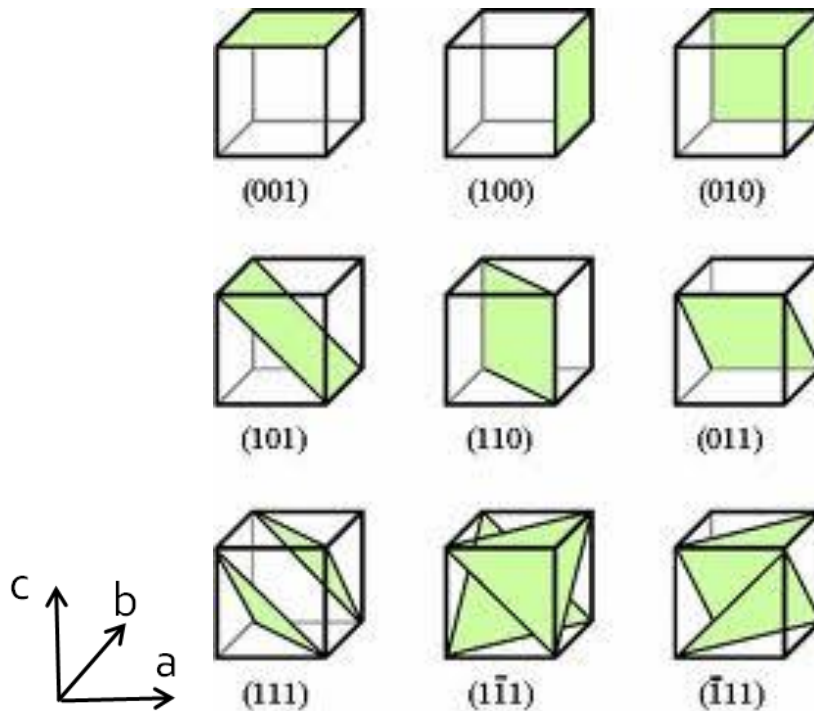
$$hx + ky + lz = \mathbf{HR} = 1 \quad (1.4).$$

Wskaźniki  $hkl$  nazywamy wskaźnikami Millera. W przypadku, gdy dana płaszczyzna nie przecina danej osi (jest do niej równoległa, czyli punkt przecięcia leży w nieskończoności) to odpowiedni wskaźnik Millera, jako odwrotność, wynosi zero. Wskaźnik ujemny oznacza się znakiem minus przed lub nad wskaźnikiem Millera *np.*  $[0-12]$  lub  $[0\bar{1}2]$ . Ponownie, ze względu na okresowość sieci kryształu, jeden symbol Millera typu  $(hkl)$  oznacza zbiór równoległych płaszczyzn, które są sobie równoważne przy innym obróceniu początku układu współrzędnych.

Wskaźniki płaszczyzn Millera stosuje się zarówno do opisu płaszczyzn wewnątrz kryształu, jak i do opisu zewnętrznych ścian kryształu.

Oczywiście, w ten sposób nie można przedstawić wszystkich płaszczyzn, tylko płaszczyzny sieciowe, ale właśnie te płaszczyzny, wyrażone przez całkowite indeksy Millera i przechodzące przez węzły sieci, są ważne z punktu widzenia właściwości kryształów, *np.*: właściwości optycznych kryształu, obecności płaszczyzn łupliwości, dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach, *itd.*

Na oznaczenie zbioru rodzin płaszczyzn powstającego przez poddanie rodziny płaszczyzn  $(lmn)$  przekształceniom względem wszystkich elementów symetrii punktowej danego kryształu stosuje się nawiasy klamrowe  $\{$  zamiast nawiasu zwykłych  $($ ), *np.* dla układu regularnego  $\{001\}$  oznacza zbiór  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  oraz ich negacje  $(\bar{1}00)$  *itd.*



Rys 2. Przykłady płaszczyzn o niskich wskaźnikach w układzie regularnym

**Przykład** wyznaczania wskaźników Millera dla płaszczyzny przechodzącej przez trzy punkty węzłowe leżące na osiach.

Niech płaszczyzna sieciowa odcina na kierunkach krystalograficznych odcinki (przecinając kierunki krystalograficzne w węzłach sieciowych):  $l \cdot a$ ,  $m \cdot b$  i  $n \cdot c$ , gdzie:  $l$ ,  $m$  i  $n$  są liczbami całkowitymi natomiast  $a$ ,  $b$  i  $c$  są parametrami komórki kryształu. Symbole Millera tej płaszczyzny wyznacza się wstępnie w sposób następujący. Najpierw tworzy się odwrotności liczb  $lmn$ :

$$\frac{1}{l}, \frac{1}{m}, \frac{1}{n}$$

Następnie znajduje się wspólną wielokrotność, która doprowadzi powyższe ułamki do najprostszych liczb całkowitych, np.:  $lmn = 3 \cdot 2 \cdot 6$ , co daje nam:

$$\frac{1}{l}, \frac{1}{m}, \frac{1}{n} = \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}$$

Mnożnikiem, który da nam wskaźniki płaszczyzny jako najprostsze liczby całkowite będzie 6:

$$\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6} = \frac{6}{3}, \frac{6}{2}, \frac{6}{6} = (231)$$

Odpowiedź: Płaszczyzna przechodząca przez węzły  $3a$ ,  $2b$  i  $6c$  ma indeksy Millera (231).

Oczywiście, gdybyśmy wzięli za mnożnik jakąś większą liczbę  $np$ . iloczyn wszystkich liczb w mianowniku wynoszący 36, otrzymamy wskaźniki płaszczyzny (12,18,6), które mają wspólny dzielnik 6, i w rezultacie otrzymany tę samą płaszczyznę Millera (231).

W praktyce położenie płaszczyzny o danych wskaźnikach  $hkl$  w strukturze, dla której dysponujemy plikiem CIF, możemy zobaczyć korzystając z programu Mercury. Należy w tym celu uruchomić opcję: *Calculate > Planes > New plane > hkl*.

### Odległości międzypłaszczyznowe

W zbiorze równoległych płaszczyzn sieciowych odległość między sąsiednimi płaszczyznami nazywa się odległością międzypłaszczyznową i oznacza symbolem  $d_{hkl}$ .

Z kursu matematyki wiadomo, że w układzie kartezjańskim odległość punktu  $(x_0, y_0, z_0)$  od płaszczyzny  $Ax + By + Cz + D = 0$ , dana jest równaniem:

$$d = \frac{|Ax_0 + By_0 + Cz_0 + D|}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (1.5)$$

W naszym przypadku odległość międzypłaszczyznowa to odległość od punktu początkowego (000), do płaszczyzny (hkl) o równaniu:  $\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z - 1 = 0$ . Wzór na odległość międzypłaszczyznową można więc zapisać jako:

$$d = \frac{|-1|}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (1.6)$$

lub

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.7)$$

Wzór (1.7) dla układu regularnego upraszcza się do  $d^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$ . W układach współrzędnych, zawierających co najmniej jeden kąt różny od prostego, obliczenia odległości międzypłaszczyznowych oparte są na stwierdzeniu, że odległość międzypłaszczyznowa równa się odwrotności długości wektora  $\mathbf{H} = [hkl]$ , liczonej w bazie przestrzeni odwrotnej. Obliczenia są bardziej skomplikowane, choć w zapisie macierzowym można je ująć krótkim wzorem:

$$\frac{1}{d^2} = \mathbf{h}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{h} \quad (1.8)$$

gdzie:  $\mathbf{h}^T = [hkl]$ ,  $\mathbf{G}$  - macierz metryczna:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} a^2 & abc \cos \gamma & acc \cos \beta \\ abc \cos \gamma & b^2 & bcc \cos \alpha \\ acc \cos \beta & bcc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

Dość łatwo jest napisać pod programem Excel arkusz realizujący ten algorytm.

*Uwagi ogólne.* Im większe są wskaźniki w symbolach płaszczyzn, tym mniejsze są ich odległości międzypłaszczyznowe i tym większy kąt ugięcia wiązki od takich płaszczyzn w dyfrakcji.

Kryształy przede wszystkim wykształcają ściany o najmniejszej prędkości wzrostu, co wiąże się z małymi wskaźnikami Millera. Wskaźniki symboli ścian ograniczających kryształ dość rzadko przekraczają wartość trzy.

Nota historyczna (napisał A. Konitz):

Historycznie pierwszą metodę zapisu orientacji płaszczyzn podał Weiss w 1818 roku. Wskaźniki w symbolu Weissa podają liczbę jednostek osiowych, które ściana odcina na osiach krystalograficznych. Jeżeli ściana nie przecina osi (jest do niej równoległa) jej symbolem jest  $\infty$  (nieskończoność). Liczbom towarzyszą litery a, b i c odpowiadające kierunkom X, Y i Z, np. 3a:2b:5c.

Obecnie płaszczyzny sieciowe wskaźnikuje się wg notacji angielskiego mineraloga o nazwisku William Hallowses Miller, który zaproponował taki sposób notacji w jego książce „Treatise on Crystallography” wydanej w 1839 roku (od jego nazwiska wskaźniki płaszczyzn w kryształach nazywa się wskaźnikami Millera). Książkę można znaleźć w postaci pliku PDF pod adresem: <http://www.google.ca/books?id=MDcAAAAAQAAJ&pg=PA1&dq=William+Hallowses+Miller> Wskaźniki Millera są po prostu odwrotnościami wskaźników Weissa bez symboli kierunków krystalograficznych.

## Zadania praktyczne

**Ćwiczenie 0.** Uruchomić program Mercury. Oswoić się ze sposobem zmiany kolorów tła, sposobów wyświetlania cząsteczki oraz sposobem rotacji i powiększania widoku za pomocą myszy (lub touchpada).

**Ćwiczenie 1.** Proszę określić kierunki osi symetrii w strukturach zawartych w plikach CIF dostarczonych przez prowadzącego (KilkaGrup.cif). Posłużyć się programem Mercury. Zaznacz opcję <Show axes>, potem <Display><Symmetry elements> uaktywniając tylko opcję <Show axes> i zaznaczając tylko jeden rodzaj osi (6,4,3,2).

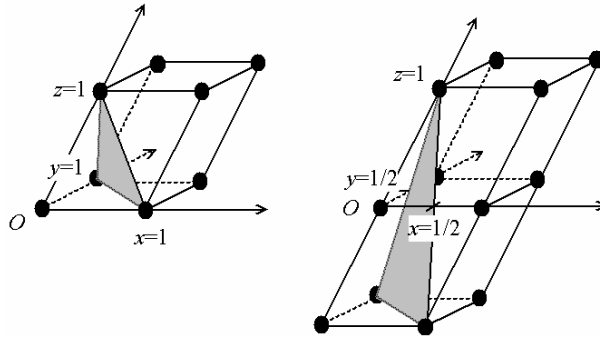
Uzupełnij tabelkę:

kod	Grupa przestrz.	Układ kryst.	6	4	3	2	Środek symetrii
AABHTZ	<i>P</i> -1	trójskośny	-	-	-	-	+
PH3P	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	jednoskośny	-	-	-	[010]	+
...							

**Ćwiczenie 2.** Proszę określić kierunki łańcuchów atomów utworzonych za pośrednictwem wiązań wodorowych (KierunekTest1WiazWodorowe.cif) lub wiązań kowalencyjnych (KierunekTest2Polimer.cif). Posłużyć się programem Mercury używając odpowiednio opcji <H-Bond> oraz <Edit><Polymer Expansion>. Pomocne może być zaznaczenie dwóch atomów leżących na danym kierunku i odjęcie kodów współrzędnych odczytanych poprzez instrukcje <More info><Atom List><Symm. Op>.

**Ćwiczenie 3.** Określ, jakie płaszczyzny w strukturze NaCl będą przechodzić przez jony tylko jednego typu a) Na<sup>+</sup> lub b) Cl<sup>-</sup>. W zadaniu tym również można posłużyć się plikiem NaCl.cif ze strony NKCh i programem Mercury.

**Ćwiczenie 4.** Proszę określić wskaźniki Millera płaszczyzn oznaczonych na poniższym rysunku.



**Ćwiczenie 5.** Określ wskaźniki Millera płaszczyzn, które przecinają kierunki krystalograficzne w następujących punktach: a)  $2a, 5b, 1c$ , b)  $5a, 1b, 3c$ ; c)  $1/2a, 1/3b, \infty c$ ; d)  $2a, 1/3b, 7c$ .

**Ćwiczenie 6.** Określ wskaźniki Millera płaszczyzn, które przecinają kierunki krystalograficzne w następujących punktach: a)  $2a, 6b, 4c$ , b)  $8a, 4b, 2c$ ; c)  $1/2a, 1/4b, \infty c$ ; d)  $2a, 1/6b, 0c$ .

**Ćwiczenie 7.** Obliczyć odległości międzypłaszczyznowe  $d_{110}$  oraz  $d_{231}$  w regularnej sieci przestrzennej o parametrze  $a = 4,10 \text{ \AA}$ .

**Ćwiczenie 8.** Obliczyć wskaźniki  $lmn$  zbioru płaszczyzn w sieci regularnej o parametrze  $a = 3,90 \text{ \AA}$ , jeśli odległość międzypłaszczyznowa  $d_{lmn} = 1,74 \text{ \AA}$ .

**Ćwiczenie 9.** Naszkicować w regularnej komórce elementarnej płaszczyznę o symbolach: a)  $(100)$ , b)  $(120)$ , c)  $(111)$ , d)  $(11\bar{1})$ , e)  $(\bar{2}10)$ .

**Ćwiczenie 10.** Proszę określić indeksy płaszczyzn atomów utworzonych za pośrednictwem wiązań wodorowych (PłaszczyznyTest1.cif). Posłużyć się programem Mercury.

W czasie zajęć trzeba posiadać kalkulator i w miarę możliwości laptop z zainstalowanym programem Mercury.