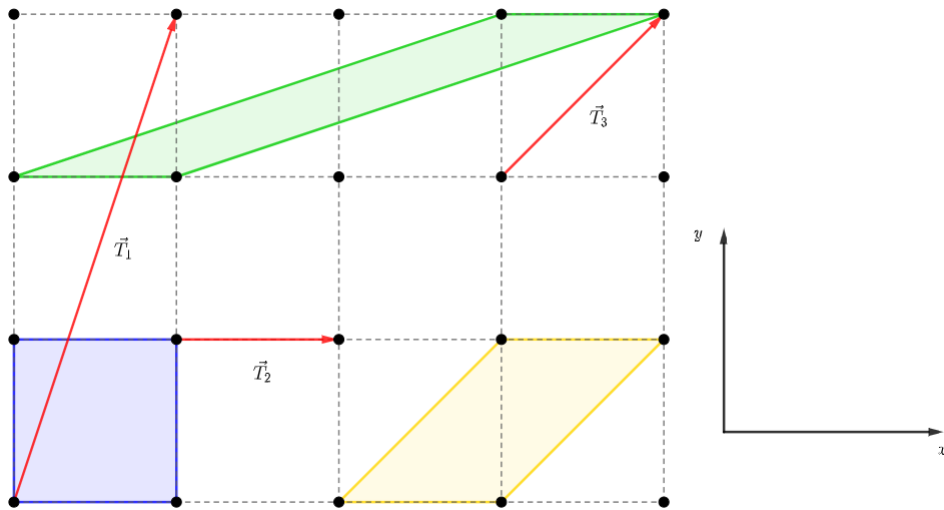


II. dio
Grada kristala.

III. Građa kristala

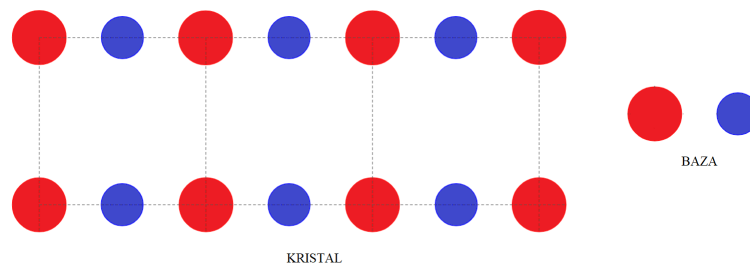
1. Osnovni pojmovi

Kristal možemo shvatiti kao strukturu koja sadrži motiv koji se periodički ponavlja u prostoru i koji popunjava prostor bez praznina. Najmanji takav motiv nazivamo jediničnom ili primitivnom ćelijom, a svaki vektor koji nas translacija iz jedne točke kristala u drugu koja ima jednako okruženje nazivamo vektorom translacije kristala. Jedinična ćelija nije nužno jednoznačno određena, tj. postoji više (u pravilu beskonačno) odabira jedinične ćelije. Na slici III.1.3 je prikazano par različitih odabira za jediničnu ćeliju 2D kvadratnog kristala, i prikazani su i neki od vektora translacije. Sva tri izbora za jediničnu ćeliju imaju istu površinu (jer su duljina osnovice i visina iste za sve tri) i može se zaključiti da svaka od njih sadrži točno jedan čvor rešetke. To je najlakše uočiti za kvadratnu jediničnu ćeliju koja ima 4 vrha u kojima se nalaze čvorovi koje dijeli sa još tri susjedne ćelije (tj. kažemo da je samo jedna četvrtina svakog čvora unutar pojedine ćelije). Vektor translacije je bilo koji vektor koji povezuje neka dva čvora rešetke jer svaki čvor ima identično okruženje (uz pretpostavku da je rešetka beskonačna). Lokalna svojstva kristala (npr. gustoća naboja, potencijal i slično) su invarijantna na translacije za bilo koji vektor translacije. Možemo primjetiti da se svi mogući vektori translacije za 2D kvadratnu rešetku mogu zapisati u obliku $\vec{T} = u_1 a \hat{x} + u_2 a \hat{y}$, gdje je a stopa rešetke (tj. udaljenost između najbližih čvorova), i $u_1, u_2 \in \mathbb{Z}$. Kristalno stanje razbija translacijsku simetriju, tj. kažemo da u kristalu imamo diskretnu translacijsku simetriju.



Slika III.1.3: Različiti izbori jediničnih ćelija za 2D kvadratnu rešetku, i razni translacijski vektori rešetke.

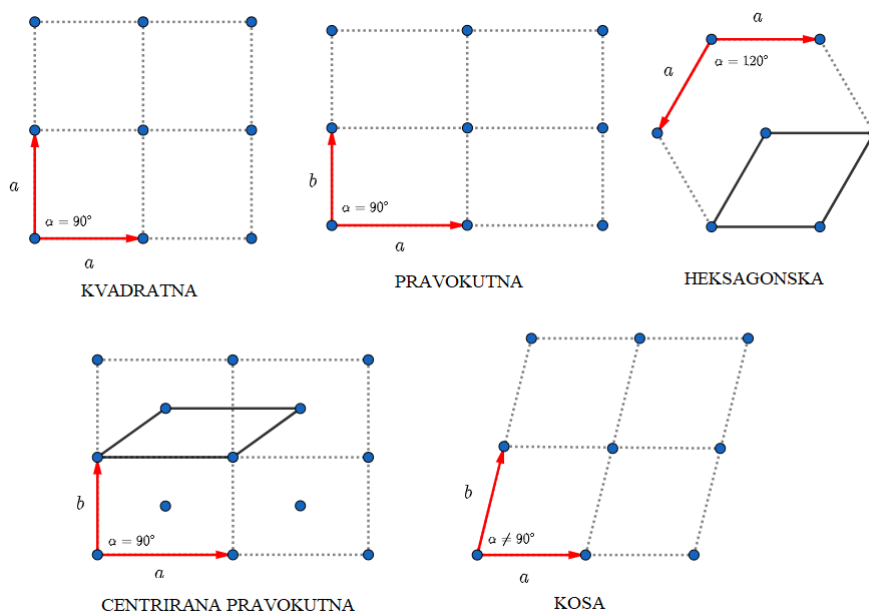
Još jedan pojam koji je bitno objasniti je baza primitivne ćelije. Kristali su naravno sačinjeni od realnih atoma, a ne od točaka, tj. čvorova. Možemo reći da nam baza primitivne ćelije govori što trebamo u realnom kristalu zamijeniti čvorovima da bi dobili neku od osnovnih rešetki, kao npr. onu na slici III.1.3. Primjer je dan na slici III.1.4 gdje možemo vidjeti da za svaki čvor u 2D kvadratnoj rešetci imamo jedan crveni atom na poziciji čvora (kažemo da je onda taj atom na poziciji $(0, 0)$), i još jedan plavi atom na poziciji $(0.5, 0)$. Ovakve koordinate nazivamo kristalnim koordinatama. U principu baza može biti bilo što, pa čak i jako velike molekule, npr. fuleren ili slično.



Slika III.1.4: Realni kristal s dvoatomsom bazom.

2. Bravaisove rešetke

Općenito, postoji konačno mnogo uređenja čvorova koji popunjavaju čitavi prostor tako da svaki od tih čvorova ima jednako okruženje. Takve rešetke se nazivaju Bravaisove rešetke. U 2D prostoru postoji 5 različitih Bravaisovih rešetki. Već smo se susreli s jednom takvom rešetkom, kvadratnom. Prikaz svih 5 tipova u 2D dan je na slici III.2.5.

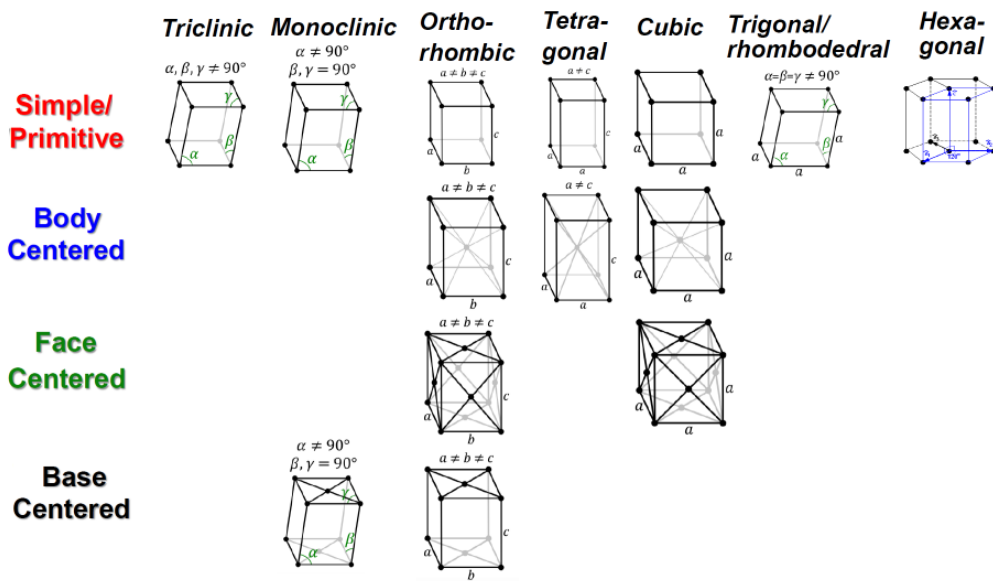


Slika III.2.5: Bravaisove rešetke u 2D.

Ona koja ima najnižu simetriju od njih je kosa. Ona ima centar inverzije (sve Bravaisove rešetke imaju centar inverzije), i svaka rotacija za 180° oko osi koja je okomita na rešetku i prolazi kroz neki čvor također ju ostavlja invarijantnom, tj. kažemo da kosa rešetka posjeduje C_2 os. Zajedno s operacijom identiteta i inverzijom, rotacija za 180° oko C_2 čini tzv. C_2 grupu. Što se tiče simetrijskih elemenata pravokutne rešetke, ona osim C_2 osi posjeduje i dvije osi refleksije koje su okomite na C_2 . Te simetrijske operacije čine tzv. dihedralnu grupu drugog reda, tj. D_2 . Nadalje, kvadratna rešetka ima još višu simetriju jer posjeduje i C_4 os, tj. os oko koje rotacije za 90° ostavljaju rešetku invarijantnom. I također ima 4 osi refleksije okomite na nju. Te operacije čine D_4 grupu. Heksagonska rešetka posjeduje C_6 os simetrije, što znači da rotacije za 60° oko nje ostavljaju kristal invarijantnim, i također ima 6 osi refleksije koje su okomite na C_6 os. Te simetrijske operacije čine D_6

grupu. Centrirana pravokutna rešetka ima iste simetrijske operacije kao obična pravokutna, no posjeduje još dodatan čvor u sredini. Takva ćelija zapravo nije primitivna ćelija jer sadrži točno dva čvora, ali je prikladnija za prikaz jer sadrži punu simetriju cijele kristalne rešetke. Slično vrijedi i za heksagonsku, gdje jedan cijeli heksagon sadrži točno tri čvora, tj. jedinična ćelija je 3 puta manja. Važno je naglasiti da nema smisla govoriti o analogonima centrirane pravokutne za kvadratnu, heksagonsku ili kosu jer bi se takve rešetke svodile opet na osnovne. Npr. centrirana kvadratna rešetka u kojoj je brid konvencionalne ćelije duljine a je samo obična kvadratna stope rešetke $a\sqrt{2}/2$.

Ove grupe koje smo spomenuli nazivamo točkastim grupama. Razlog tome je što uvijek postoji barem jedan čvor (točka) koji se preslika sam u sebe djelovanjem simetrijskih operacija grupe. Što se tiče Bravaisovih rešetki u 3D, postoji 14 takvih. One su sve prikazane na slici III.2.6.



Slika III.2.6: Bravaisove rešetke u 3D.

Ovdje najnižu simetriju ima triklinska. Jedine simetrijske operacije koje ju ostavljaju jednakom su operacija identiteta i inverzija. Te dvije operacije čine C_i grupu. Monoklinske rešetke posjeduju C_2 os. To možemo lako i matematički pokazati ako zapišemo primitivne vektore monoklinske rešetke :

$$\vec{v}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{v}_2 = b\hat{y}, \quad \vec{v}_3 = c \cos \alpha \hat{y} + c \sin \alpha \hat{z}, \quad (\text{III.2.1})$$

gdje x os na slici III.2.6. gleda iz papira prema nama, y os ide nadesno, z os prema gore, a ishodište koordinatnog sustava je u nekom od čvorova rešetke. Tada poziciju proizvoljnog čvora možemo zapisati kao :

$$\vec{R} = n_1\vec{v}_1 + n_2\vec{v}_2 + n_3\vec{v}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (\text{III.2.2})$$

Ako zarotiramo vektor $\vec{R}$ za 180° oko osi x dobit ćemo vektor $\vec{R}'$:

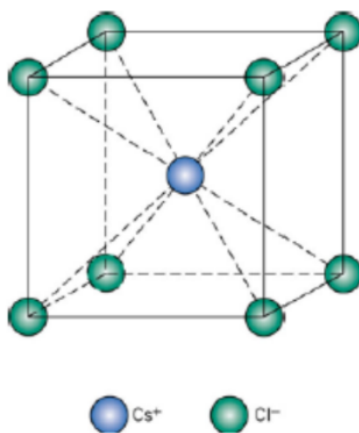
$$\vec{R}' = \hat{R}_x \vec{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 a \\ n_2 (b + c \cos \alpha) \\ n_3 c \sin \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_1 a \\ -n_2 (b + c \cos \alpha) \\ -n_3 c \sin \alpha \end{bmatrix}, \quad (\text{III.2.3})$$

gdje je $\hat{R}_x$ operator rotacije za 180° oko osi x . Vidimo da se $\vec{R}'$ može zapisati kao $\vec{R}' = n_1\vec{v}_1 - n_2\vec{v}_2 - n_3\vec{v}_3$, tj. $\vec{R}'$ opet opisuje poziciju nekog čvora u rešetki čime smo pokazali da je os x zaista C_2 os. Isto tako se može pokazati da rotacija za 180° oko y ili z osi NE preslika kristal u samog sebe. Što se tiče drugih simetrijskih operacija, monoklinska rešetka posjeduje i zrcalnu ravninu koja je okomita na C_2 os, tj. refleksija oko yz ravnine će također ostaviti kristal nepromjenjenim što se odmah vidi i sa slike III.2.6., a može se lako i matematički pokazati. Uglavnom, ove dvije simetrijske operacije zajedno sa operacijom identiteta i inverzijom tvore C_{2h} grupu. Dakle, C_{2h} točkasta grupa je ona koja sadrži C_2 os i zrcalnu ravninu koja je okomita na tu os.

Nadalje, ortorompske rešetke očito imaju C_2 os (zapravo tri C_2 osi) i tri zrcalne ravnine. Sve te operacije zajedno s identitetom i inverzijom tvore D_{2h} grupu, tj. dihedralnu grupu drugog reda. Tetragonske, romboedarske i heksagonske rešetke imaju redom D_{4h} , D_{3d} i D_{6h} simetriju. Općenito više o točkastim grupama i njihovoj važnosti se može naći u knjizi "Molecular Symmetry and Group Theory, **Alan Vincent**" koja ne ulazi previše u matematiku, ili u "Groups, Representations and Physics, **H.F.Jones**" koja ima dosta rigorozniji pristup. Kubne rešetke posjeduju simetriju koja zasluhuje poseban naziv : oktaedarska ili O_h simetrija. Kao što i sam naziv govori očito da kocka i oktaedar imaju jednake simetrijske elemente. Što se tiče poliedara, postoje još i tetraedarska (T_d) i ikosaedarska (I_h) simetrija.

3. Kristalne strukture

Možemo se zapitati zašto ne postoji bazno centrirana (base centered) kubna rešetka. Naime, ta rešetka nema punu O_h simetriju, tj. nije teško vidjeti da ona ima istu simetriju kao tetragonska. Isto tako npr. ne razmatramo postojanje plošno centrirane (face centered) tetragonske jer se ona opet svodi na običnu tetragonsku. Zbog sličnih razloga ne postoji prostorno centrirana (body centered) monoklinska i romboedarska rešetka, itd. U realnim kristalima, kao što smo već rekli, svaki čvor može predstavljati više od jednog atoma. Jedan od primjera stvarnog kristala je dan na slici III.3.7., radi se o $CsCl$. Naivno bi mogli reći da je $CsCl$ primjer BCC kristalne rešetke (body centered cubic), ali treba se prisjetiti da svaki čvor u Bravaisovoj rešetci ima jednako okruženje, tj. da su svi čvorovi jednaki, no ovdje očito imamo raznovrsne atome, pa je ovaj kristal zapravo primjer obične kubne (SC) rešetke s dvoatomnom bazom, tj. bazu čini Cl na poziciji (0,0,0) i Cs na poziciji (0.5, 0.5, 0.5). Drugim rječima to znači da ako uzmemo običnu kubnu Bravaisovu rešetku i svaki čvor u njoj zamijenimo atomom Cl i atomom Cs koji je translatican od čvora za (0.5, 0.5, 0.5) dobit ćemo kristal $CsCl$.



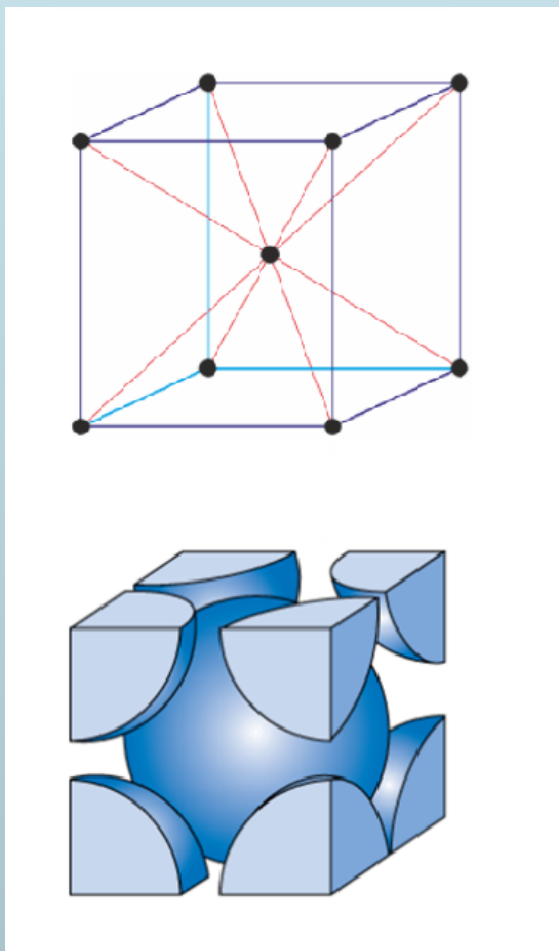
Slika III.3.7: Kristal $CsCl$ koji posjeduje kubnu simetriju.

Vidimo da je svaki atom Cs okružen sa 8 atoma Cl no stehiometrijski 1:1 omjer je zadovoljen jer je i svaki atom Cl okružen sa 8 atoma Cs (što se lako može vidjeti ako nacrtamo ili zamislimo više jediničnih ćelija). Alternativno, može se pokazati da svaka ćelija sadrži točno jedan atom Cl i jedan atom Cs . Tome je tako jer se svaki atom Cl na rubu ćelije dijeli na ukupno 8 ćelija, tj. samo $1/8$ tog atoma je unutar jedne ćelije, a s obzirom da imamo ukupno 8 vrhova po ćeliji slijedi da ona sadrži točno jedan Cl atom. Ipak jedne od najčešćih kristalnih struktura koje se javljaju za čiste elemente u periodnom sustavu su već spomenuta BCC, FCC (face centered cubic) i HCP (hexagonal close-packed structure). S obzirom da su tako učestale proučit ćemo ih malo detaljnije u sljedećim primjerima.

Primjer III.3.1

Za BCC strukturu s jednoatomnom bazom odredite broj atoma u ćeliji, koordinacijski broj, te faktor pakiranja.

Kako bi odgovorili na sva ova pitanja korisno je pogledati donju sliku koja prikazuje BCC strukturu. Uočimo da se atomi međusobno dodiruju po prostornoj dijagonali.



Broj atoma po ćeliji je lako odrediti. Jedan atom koji je u sredini ćelije se nalazi potpuno u njoj dok se atomi na vrhovima dijele između 8 ćelija, pa je ukupan broj atoma po ćeliji $n = 1 + 1/8 \cdot 8 = 2$. Također se jasno odmah vidi da je svaki atom okružen sa 8 prvih susjeda, tj. koordinacijski broj je 8.

Faktor pakiranja je definiran kao omjer volumena kojeg zauzimaju atomi u jednoj ćeliji i volumena ćelije. On nam govori zapravo koliki postotak ćelije je "ispunjen" atomima. Tu je sada bitna prethodno navedena činjenica da se atomi dodiruju po prostornoj dijagonali jer iz toga odmah slijedi $a\sqrt{3} = 4R$, gdje je a duljina brida ćelije, a R polumjer atoma. Iz toga slijedi :

$$F.P. = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}R^3\pi}{a^3}, \quad (III.3.4)$$

gdje je u brojniku volumen svih atoma u ćeliji (a imamo ih 2), a u nazivniku volumen ćelije. S obzirom da je, kao što smo već napisali, $a = 4R/\sqrt{3}$, uvrštavanjem slijedi :

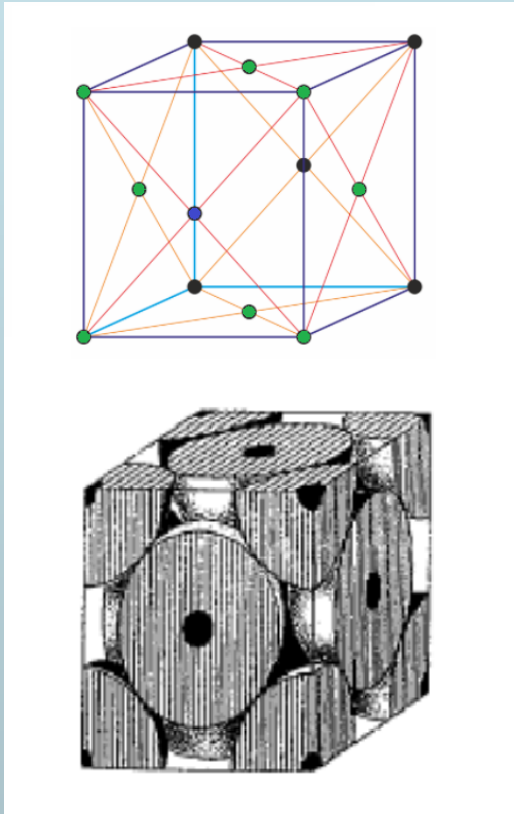
$$F.P. = \frac{8R^3\pi}{3 \cdot \frac{64R^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0.68. \quad (III.3.5)$$

Kao neke od primjera elemenata koji kristaliziraju u BCC strukturu možemo navesti Fe, V i Mo. Ovakva vrsta kristalne strukture ima relativno visok faktor pakiranja, no kao što ćemo vidjeti u sljedećem primjeru, moguća su gušća pakiranja.

Primjer III.3.2

Za FCC strukturu s jednoatomnom bazom odredite broj atoma u ćeliji, koordinacijski broj, te faktor pakiranja.

Kako bi odgovorili na sva ova pitanja korisno je pogledati donju sliku koja prikazuje FCC strukturu. Za razliku od BCC ovdje se atomi dodiruju po plošnoj dijagonali.



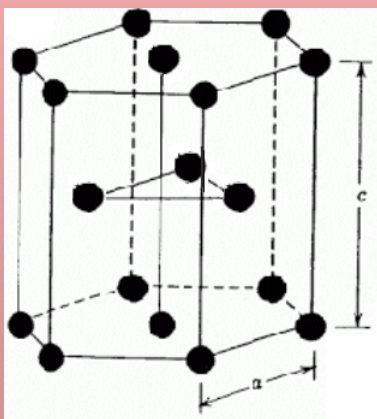
Što se tiče broja atoma po ćeliji, vidimo da su oni na rubovima $1/8$ unutar ćelije, a oni na središtima ploha $1/2$ unutar ćelije pa je broj atoma po ćeliji $n = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$. Kako bi odredili koordinacijski broj, tj. broj najbližih susjeda promotrimo atom označen plavom bojom. 8 atoma koji su označeni zeleno su njegovi najbliži susjedi (udaljeni su od njega za $a\sqrt{2}/2$, gdje je a duljina brida ćelije), no postoje još 4 najbliža susjeda koja ne leže u prikazanoj ćeliji, tako da je koordinacijski broj 12. Faktor pakiranja određujemo na sličan način kao u prošlom primjeru, s tim da sad vrijedi $a = 4R/\sqrt{2}$ jer se atomi dodiruju po plošnoj dijagonali :

$$F.P. = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}R^3\pi}{a^3} = \frac{16R^3\pi}{3 \cdot \frac{64R^3}{2\sqrt{2}}} \approx 0.74 \quad (\text{III.3.6})$$

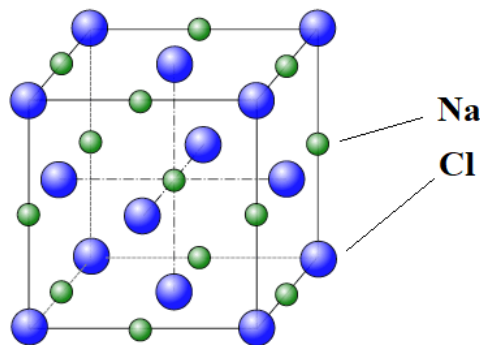
Ovo je maksimalan mogući faktor pakiranja. Neki od elemenata koji kristaliziraju u ovu strukturu su Ni, Cu i Ag.

Zadatak III.3.1

Na slici je dana HCP struktura. Odredi broj atoma po ćeliji, koordinacijski broj i faktor pakiranja. Ovakva ćelija nije Bravaisova. Objasni zašto i odredi bazu i tip kristalne ćelije.

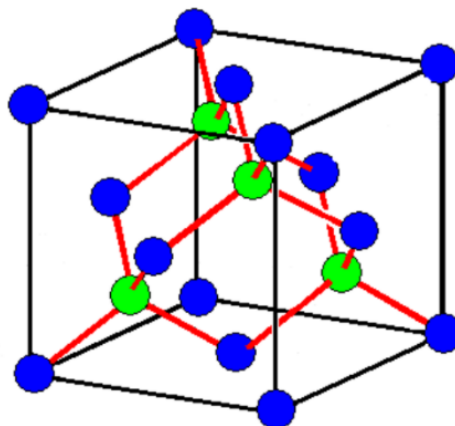


Osim dosad spomenutih, postoji još niz struktura koje se učestalo ponavljaju. Istaknut ćemo strukturu NaCl koja je prikazana na slici III.3.8. i tzv. dijamantnu strukturu danu na slici III.3.9.



Slika III.3.8: Prototipna struktura kristala NaCl .

Kao što se vidi na slici, svaki ion Na je okružen sa 6 Cl iona koji čine pravilni oktaedar i obrnuto. Može se uočiti da ioni Cl čine FCC rešetku. To također vrijedi i za Na ione no njihova rešetka je pomaknuta za $(1/2, 0, 0)$, tj. struktura NaCl je FCC ćelija s dvoatomskom bazom : atom Cl na poziciji $(0,0,0)$ i atom Na na poziciji $(1/2, 0, 0)$. Identičnu strukturu posjeduju i KBr , AgCl , AgBr , HgO , CaO , itd.



Slika III.3.9: Prikaz dijamantne strukture. Svi nacrtani atomi su atomi ugljika.

U dijamantnoj strukturi vidimo da je svaki atom ugljika okružen sa 4 susjedna atoma, tj. atomi se nalaze u tetraedarskom okruženju. No, to ne znači da je dijamantna struktura jedna od Bravaisovih rešetki jer pozicije označene plavo na slici III.3.9. i pozicije označene zeleno nisu ekvivalentne. Npr. svaki plavi atom ima jedan susjedni atom transliran od njega za $(1/4, 1/4, 1/4)$ (i to je upravo zeleni atom) dok nijedan zeleni nema susjeda transliranog od sebe za vektor $(1/4, 1/4, 1/4)$. Ovakva struktura se može opisati kao FCC s bazom koju čine atom ugljika na poziciji $(0, 0, 0)$ i atom ugljika na poziciji $(1/4, 1/4, 1/4)$. Dijamantnu strukturu imaju i drugi elementi u 14. skupini pri nekim uvjetima (Si , Ge , Sn). Postoje i slične strukture gdje atomi na plavim i zelenim pozicijama nisu istovrsni atomi (npr. sfaleritna struktura ZnS).

Poznavanjem strukture pojedinih materijala možemo odmah odrediti neka njihova svojstva. Jedno od takvih svojstava je gustoća materijala. To ćemo demonstrirati u sljedećem primjeru.

Primjer III.3.3

Odredite gustoću $NaCl$. Duljina brida ćelije je $5.64\text{\AA}$. Odredite faktor pakiranja i gustoću dijamanta. Duljina brida ćelije je $3.567\text{\AA}$.

Znamo da je gustoća omjer mase i volumena. S obzirom da je makroskopski kristal $NaCl$ dobiven ponavljanjem jedne ćelije, dovoljno je onda odrediti omjer mase i volumena za jednu ćeliju.

Rekli smo da je $NaCl$ FCC struktura s dvoatomnom bazom (jedan Cl i jedan Na atom), što znači da jedna ćelija sadrži 4 atoma Na i 4 atoma Cl (jer FCC Bravaisova rešetka sadrži 4 čvora po konvencionalnoj ćeliji). Sada lako možemo odrediti gustoću:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4u \cdot (Ar(Na) + Ar(Cl))}{a^3}, \quad (\text{III.3.7})$$

gdje je u atomska jedinica mase, a $Ar(X)$ relativna atomska masa elementa X . Relativne atomske mase možemo naći iz periodnog sustava što daje:

$$\rho = \frac{4 \cdot 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot (22.9898 + 35.453)}{(5.64 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3} = 2422.8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}. \quad (\text{III.3.8})$$

Analogno, možemo zaključiti za dijamant da jedna konvencionalna ćelija sadrži 8 atoma ugljika, pa je gustoća dijamanta:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{8u \cdot Ar(C)}{a^3} = \frac{8 \cdot 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 12.011}{(3.567 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3} = 3515.6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}. \quad (\text{III.3.9})$$

Oba rezultata se dobro slažu s eksperimentalnim vrijednostima.

Što se tiče faktora pakiranja dijamanta, važno je primjetiti da se atomi ne dodiruju po plošnoj dijagonali kao kod FCC strukture s jednoatomnom bazom. Udaljenost između prvih susjeda je $a\sqrt{3}/4$ i oni su u dodiru, pa vrijedi:

$$2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \quad (\text{III.3.10})$$

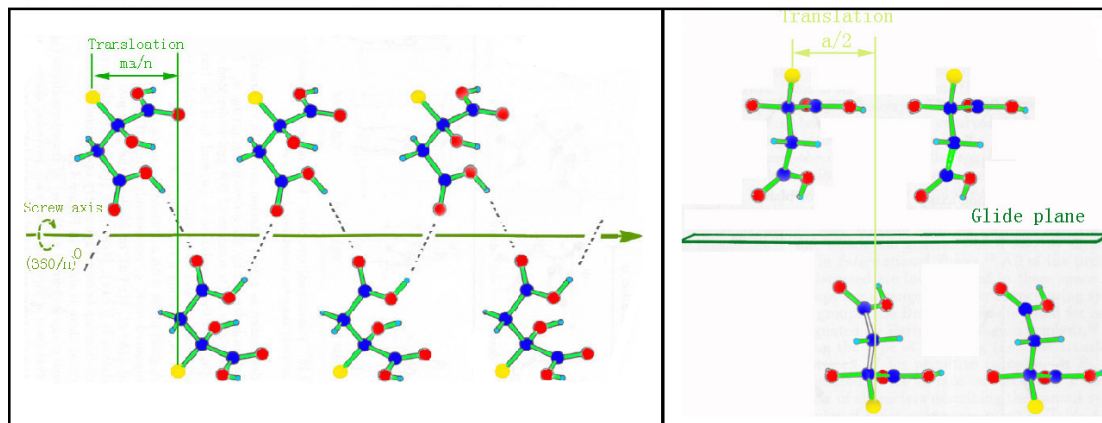
gdje je r polumjer atoma ugljika. Faktor pakiranja je onda:

$$F.P. = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3}r^3\pi}{a^3} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8^3}a^3\pi}{a^3}, \quad (\text{III.3.11})$$

$$F.P. = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0.34. \quad (\text{III.3.12})$$

Vidimo da je faktor pakiranja znatno manji u odnosu na FCC s jednoatomnom bazom.

Naravno postoji klasifikacija svih kristalnih struktura. Klasifikacija je određena prema prostornim grupama. Određeni kristal pripada određenoj prostornoj grupi ako sve simetrijske operacije te grupe ne mijenjaju kristal. Za razliku od točkastih grupa koje smo već spomenuli, prostorne grupe mogu sadržavati i operacije koje ne preslikavaju nijedan atom sam u sebe. Primjerice, kristal može posjedovati "kliznu ravninu", što znači da je invarijantan na operaciju koja je kompozicija refleksije oko te ravnine i translacije za neki vektor koji je paralelan s tom ravninom. Također, kristal može imati "vijčanu os" što znači da rotacija oko te osi praćena translacijom duž iste osi ne mijenja kristal. Ta dva primjera dana su na slici III.3.10.



Slika III.3.10: Lijevo : Kristal koji posjeduje vijčanu os. Desno : Kristal koji posjeduje kliznu ravninu.

Vijčana os može biti reda 2, 3, 4 ili 6, isto kao i rotacijska os kod točkastih grupa, gdje reda n znači da je rotacija koja ne mijenja kristal za kut $360^\circ/n$. Ne postoji vijčana os reda 5. To je posljedica toga što se kompaktna ravnina ne može potpuno popuniti peterokutima. Ukupno postoji 230 kristalografskih prostornih grupa, i one imaju veliku važnost za određena svojstva kristala. Npr. ako kristal pripada centrosimetričnoj prostornoj grupi (što znači da postoji centar inverzije) odmah se može zaključiti da kristal ne posjeduje električnu polarizaciju.

4. Kristalni smjerovi i ravnine

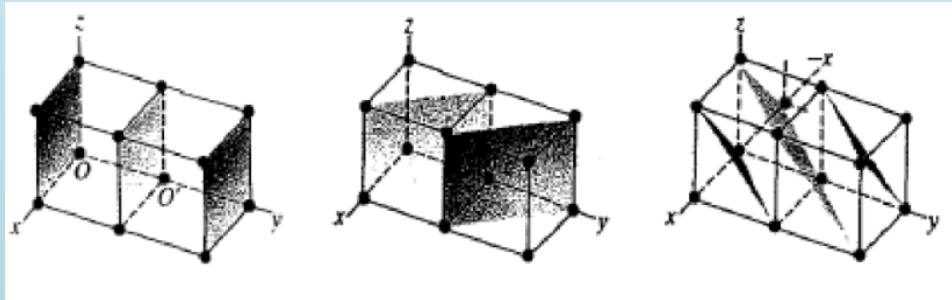
Isto kao što svojstva kristala ovise o prostornoj grupi kojoj pripada tako i neka od svojstava mogu ovisiti o kristalnim smjerovima ili ravninama. Npr. neki kristal može biti vodljiv samo u određenom smjeru ili ravnini. Također postoje materijali koje je mnogo lakše magnetizirati u točno određenom smjeru. Slično vrijedi i za elastičnost nekih materijala, i mnoga druga svojstva. Time se javlja potreba uvođenja nomenklature za kristalne ravnine i smjerove. Nomenklatura za kristalne smjerove je prilično jednostavna. Ako želimo zapisati neki smjer, onda je dovoljno uzeti vektor u tom smjeru i rastaviti ga na komponente u smjerovima kristalnih osi. Koeficijente, tj. duljine tih komponenti onda samo zapišemo unutar uglatih zagrada. Npr. za običnu kubnu rešetku, smjer $[100]$ je smjer x osi, dok je smjer $[111]$ u smjeru prostorne dijagonale jedinične ćelije. Važno je napomenuti da se konvencionalno za indekse koji definiraju smjer uzimaju cijeli brojevi takvi da ne postoji zajednički djelitelj sva tri. Npr. umjesto da govorimo o svojstvu kristala u smjeru $[369]$ ili $[\frac{1}{3} \frac{2}{3} 1]$ govorit ćemo o svojstvima u smjeru $[123]$. Još jedan pojam koji je bitno definirati je porodica smjerova. To je skup svih smjerova koji zbog simetrije posjeduju identična svojstva. Npr. kristal koji pripada običnoj kubnoj rešetki s jednoatomnom bazom ima identična svojstva u smjeru $[100]$ kao i u smjeru $[010]$ i slično. Svi ti smjerovi onda pripadaju porodici smjerova $\langle 100 \rangle$.

Nomenklatura za kristalne ravnine je nešto kompliciranija. Prvo trebamo za ravninu od interesa odrediti koordinate njezinih presjecišta sa trima kristalnim osima. Onda uzmemo recipročne vrijednosti tih koordinata i potom ih skaliramo tako da dobijemo tri cijela broja koja nemaju zajedničkog djelitelja. Primjerice, ako neka ravnina siječe tri kristalne osi redom u koordinatama 2, 3, 4, onda su recipročne vrijednosti $1/2$, $1/3$, $1/4$. Množenjem sa 12 dobivamo redom 6, 4, 3 što su cijeli brojevi takvi da ne postoji broj koji dijeli sva tri. Tu ravninu onda označavamo sa (643) , i ta tri broja nazivamo Millerovim indeksima. Ako je ravnina paralelna s nekom od kristalnih osi onda ona ne siječe tu os i pripadni indeks označavamo sa 0 (može se reći da ravnina siječe tu os u ∞ pa je recipročna vrijednost 0). Npr. ravnina (100) obične kubne rešetke ne siječe y i z os, tj. to je onda yz ravnina. Kao i kod kristalnih smjerova, postoji pojam porodice ravnina koji definira

skup ravnina koja imaju identična svojstva. Opet je najjednostavnije razmotriti običnu kubnu rešetku s jednoatomnom bazom, gdje su ravnine (100) , (010) , (001) identične po svojstvima, pa spadaju u $\{100\}$ porodicu.

Primjer III.4.4

Odredite ravnine prikazane na slici.



Paralelne ravnine koje su prikazane na slikama su po svojstvima potpuno identične pa se i označavaju jednako. Za prvi slučaj (skroz lijevo) vidimo da je ravnina paralelna s y i z osi pa su pripadajući indeksi 0. Po konvenciji je onda prvi indeks 1 (najmanji cijeli broj), pa je ta ravnina (100) .

Za ravninu na drugoj slici vidimo da je paralelna sa z osi, i da jedna od njih siječe x i y osi u točkama 1 i 1, pa je to onda ravnina (110) .

I u zadnjem primjeru skroz desno, vidimo da ravnina nije paralelna ni s jednom od kristalnih osi. Najbolje je promatrati onu ravninu koja ne siječe nijednu od osi u ishodištu (jer tada nije definirana recipročna vrijednost). Vidimo da ravnina nacrtana u sredini siječe x os u -1, y os u 1 i z os u 1. Recipročne vrijednosti su opet -1, 1 i 1, pa je to ravnina $(\bar{1}11)$ (negativni koeficijenti se po konvenciji pišu sa crticom iznad broja).

Neovisno o tome radi li se o kubnom ili nekom proizvoljnom kristalnom sustavu, vrlo jednostavno možemo odrediti leži li neki smjer u nekoj zadanoj ravnini. Pretpostavimo da imamo neku ravninu (hkl) . Znamo da ona siječe kristalne osi u točkama α/h , α/k , α/l , gdje je α takav da su sjecišta cjelobrojna, kao što je prikazano na slici III.4.11. Na slici su prikazana i dva vektora koja leže u ravnini dana sa:

$$\vec{v}_1 = -\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{k}\vec{a}_2, \quad \vec{v}_2 = -\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{l}\vec{a}_3. \quad (\text{III.4.13})$$

Zapravo svaki vektor koji leži u danoj ravnini možemo prikazati kao linearnu kombinaciju gornje napisana dva vektora. Dakle, ako $\vec{x}$ leži u ravnini vrijedi:

$$\vec{x} = a\vec{v}_1 + b\vec{v}_2, \quad (\text{III.4.14})$$

gdje su a i b realni koeficijenti. Ubacivanjem (III.4.13) u (III.4.14) slijedi:

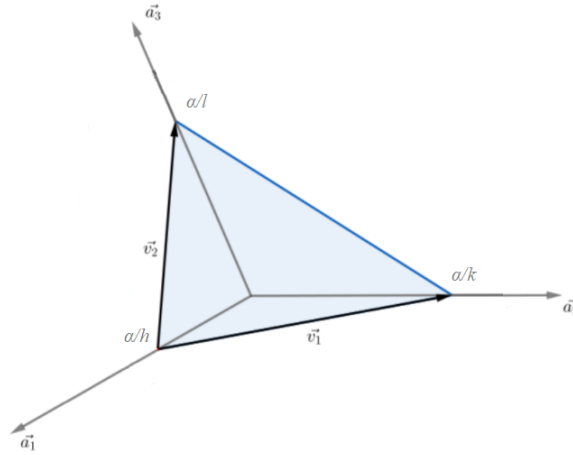
$$\vec{x} = a\left(-\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{k}\vec{a}_2\right) + b\left(-\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{l}\vec{a}_3\right) = -\frac{(a+b)\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{a\alpha}{k}\vec{a}_2 + \frac{b\alpha}{l}\vec{a}_3 = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3, \quad (\text{III.4.15})$$

gdje očito vrijedi da je:

$$x_1h + x_2k + x_3l = 0. \quad (\text{III.4.16})$$

Dakle, želimo li odrediti pripada li neki kristalni smjer $[xyz]$ određenoj kristalnoj ravnini (hkl) dovoljno je provjeriti "skalarni umnožak" vektora (x, y, z) i (h, k, l) . Npr. možemo se pitati leži li smjer $[33\bar{4}]$ u ravnini

$(1\bar{1}0)$. Odgovor je da, jer je $3 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) + (-4) \cdot 0 = 0$.



Slika III.4.11: Kristalne osi proizvoljnog kristalnog sustava i (hkl) ravnina koja siječe te osi u točkama α/h , α/k , α/l .

Važno je opet naglasiti da ovaj rezultat vrijedi i za sustave koji nemaju kubnu simetriju. Isto tako je vrlo jednostavno odrediti presjecište dviju ravnina. Presjecište dviju (različitih) ravnina je pravac koji možemo prikazati nekim vektorom koji leži na tom pravcu. Taj vektor onda očito mora ležati na obje ravnine istovremeno. Uzmimo da su ravnine dane sa (pqr) i (hkl) . Tada vektor $\vec{x} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$ koji leži na obje ravnine mora zadovoljavati:

$$pu_1 + qu_2 + ru_3 = 0, \quad (\text{III.4.17})$$

$$hu_1 + ku_2 + lu_3 = 0. \quad (\text{III.4.18})$$

Množenjem prve jednadžbe sa h , a druge sa p i oduzimanjem slijedi:

$$u_2 = \frac{pl - rh}{qh - pk} u_3. \quad (\text{III.4.19})$$

Analogno, množenjem prve jednadžbe sa k , a druge sa q slijedi:

$$u_1 = \frac{rk - ql}{qh - pk} u_3. \quad (\text{III.4.20})$$

Očito u_3 možemo odabrati proizvoljno, što je i očekivano jer ako $\vec{x}$ zadovoljava uvjete, onda i $\alpha\vec{x}$ zadovoljava iste uvjete gdje je α bilo koji realni broj. Drugim riječima, neodređenost u_3 je posljedica neodređenosti modula vektora $\vec{x}$. Odabir koji osigurava da su u_1 , u_2 , u_3 cjelobrojni je $u_3 = qh - pk$. U tom slučaju nije teško vidjeti da vrijedi:

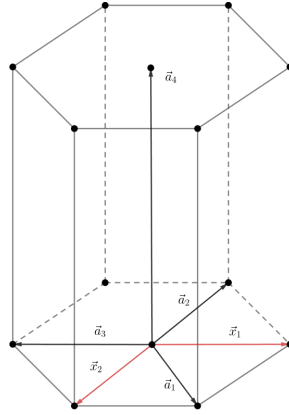
$$(u_1, u_2, u_3) = (h, k, l) \times (p, q, r). \quad (\text{III.4.21})$$

Npr. ako želimo izračunati presjecište ravnine (111) i $(1\bar{1}2)$ jednostavno ćemo odrediti vektorski produkt zadanih "vektora".

$$u_1 = 1 \cdot 2 - 1 \cdot (-1) = 3, \quad u_2 = -1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 = -1, \quad u_3 = 1 \cdot (-1) - 1 \cdot 1 = -2, \quad (\text{III.4.22})$$

tj. presjecište je smjer $[3\bar{1}\bar{2}]$.

Heksagonski kristalni sustav zahtijeva posebnu pozornost prilikom definiranja nomenklature kristalnih smjerova i ravnina. Naime, za heksagonski sustav je uobičajeno koristiti 4 Millerova indeksa za definiranje smjerova i ravnina. U nastavku ćemo objasniti zašto je tome tako.



Slika III.4.12: Kristalni smjerovi heksagonske rešetke.

U tu svrhu promotrimo sliku III.4.12. Ako odaberemo 3 osi kojima definiramo kristalne koordinate, kao što radimo za sve ostale kristalne sustave, onda je smjer opisan vektorom $\vec{x}_1$ dan indeksima $[1\ 1\ 0]$, a smjer opisan vektorom $\vec{x}_2$ indeksima $[1\ \bar{2}\ 0]$ (ako uzmemo da su kristalne osi dane sa vektorima $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_4$). Simetrijski gledano ta dva smjera su ekvivalentna, tj. pripadaju istoj porodici smjerova, ali gledajući njihove reprezentacije preko Millerovih indeksa to nije potpuno jasno. U kubnom sustavu svi smjerovi koji pripadaju istoj porodici se jednostavno mogu generirati svim permutacijama jednog od njih. Da riješimo taj problem uvodimo reprezentaciju u kojoj su smjerovi u heksagonskoj rešetki definirani sa 4 Millerova indeksa $[u\ v\ t\ w]$. U toj reprezentaciji indekse koji definiraju kristalne smjerove možemo naći tako da odredimo projekcije vektora koji definira smjer na osi $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_4$. Skaliranjem zajedničkim faktorom da bi imali 3 cijela broja dobivamo redom u , v i w indekse, a t je onda dan sa $-(u + v)$. Dakle, u ovoj slici bi smjer definiran vektorom $\vec{x}_1$ odredili prvo gledajući njegove projekcije na osi $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_4$ koje su redom $1/2$, $1/2$, 0 (jer su kutevi između $\vec{x}_1$ i $\vec{a}_1$ i $\vec{x}_1$ i $\vec{a}_2$ jednaki 60°), zatim skaliranjem dobivamo $u = v = 1$, te $w = 0$ i naposljetku $t = -(u + v) = -2$, tj. $\vec{x}_1$ definira smjer $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$. Istim razmatranjem za $\vec{x}_2$ bi dobili da on definira smjer čiji su Millerovi indeksi $[1\ \bar{2}\ 1\ 0]$. Očito je da je zapis jednog samo permutacija zapisa drugog čime smo dobili nomenklaturu u kojoj je i dalje lako identificirati porodice smjerova. Naravno, bilo bi dobro pokazati da to vrijedi za općeniti smjer u heksagonskoj rešetki. U tu svrhu možemo razmotriti što se događa sa Millerovim indeksima ako bilo koji početni smjer (tj. vektor koji ga definira) zarotiramo za 60° oko $\vec{a}_4$ osi. Ako pokažemo da je novi smjer dan permutacijom indeksa početnog smjera onda je i onaj smjer koji je zarotiran za $n \times 60^\circ$ također dan zapisom koji je permutacija zapisa početnog smjera (jer je permutacija permutacije opet permutacija). Time bi pokazali da simetrijske operacije rotacije oko C_6 osi heksagonske rešetke generiraju novi smjer čiji je zapis permutacija zapisa početnog smjera. Za ostale simetrijske operacije D_{6h} grupe heksagonske rešetke dano svojstvo je trivijalno pokazati. Prvo možemo primjetiti da rotacija oko C_6 osi neće promijeniti indeks w , pa se možemo ograničiti na smjerove dane sa $w = 0$, tj. one koji su dani vektorima koji leže na bazi heksagonske rešetke. Neka vektor koji definira takav općeniti smjer zatvara kut ϕ sa $\vec{a}_1$, odnosno $120^\circ - \phi$ sa $\vec{a}_2$. Tada vrijedi:

$$u = \alpha \cos \phi, \quad v = \alpha \cos(120^\circ - \phi) = \alpha \left(-\frac{\cos \phi}{2} + \frac{\sqrt{3} \sin \phi}{2} \right), \quad t = -\alpha \left(\frac{\cos \phi}{2} + \frac{\sqrt{3} \sin \phi}{2} \right), \quad (\text{III.4.23})$$

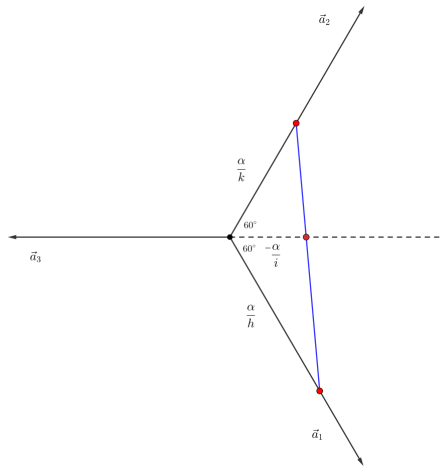
gdje je α neki faktor koji osigurava da su indeksi cijeli brojevi. Vektor zarotiran za 60° u smjeru obrnutom od kazaljke na satu će definirati novi smjer sa indeksima:

$$u' = \alpha' \cos(\phi + 60^\circ) = \alpha' \left(\frac{\cos \phi}{2} - \frac{\sqrt{3} \sin \phi}{2} \right), \quad v' = \alpha' \cos(60^\circ - \phi) = \alpha' \left(\frac{\cos \phi}{2} + \frac{\sqrt{3} \sin \phi}{2} \right), \quad t' = -(u' + v'). \quad (\text{III.4.24})$$

Iz toga slijedi da komponente zarotiranog smjera možemo zapisati preko komponenti početnog smjera kao:

$$u' = -v \frac{\alpha'}{\alpha}, \quad v' = -t \frac{\alpha'}{\alpha}, \quad t' = -u \frac{\alpha'}{\alpha}. \quad (\text{III.4.25})$$

Za $\alpha' = -\alpha$ očito da je da su novi indeksi onda samo permutacija starih čime smo pokazali početnu tvrdnju. Što se tiče Millerovih indeksa za kristalne ravnine heksagonske rešetke procedura je slična kao i za ostale kristalne sustave, uz iznimku da imamo 4 indeksa ($h k i l$) koja su dobivena prvo pronalaženjem presjecišta ravnine sa 4 osi, zatim uzimanjem inverza pa skaliranjem na cijele brojeve gdje $h k l$ nemaju zajedničkih djelitelja, a $i = -h - k$. Zadnje svojstvo se može lako pokazati promatrajući sliku III.4.13.



Slika III.4.13: Presjecišta kristalne ravnine ($h k i l$). sa osima $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Korištenjem formule za površinu trokuta slijedi:

$$P = \frac{\alpha}{h} \frac{\alpha}{k} \frac{\sin(120^\circ)}{2} = \frac{\alpha}{h} \frac{\alpha}{|i|} \frac{\sin(60^\circ)}{2} + \frac{\alpha}{k} \frac{\alpha}{|i|} \frac{\sin(60^\circ)}{2}. \quad (\text{III.4.26})$$

Sređivanjem se lako može pokazati da je $|i| = h + k$, odnosno $i = -(h + k)$.

Zadatak III.4.1

Razmotri nomenklaturu koja koristi 3 i nomenklaturu koja koristi 4 indeksa za označavanje heksagonskih smjerova i ravnina, te:

- odredi transformacije koje povezuju indekse u tim dvjema nomenklaturama.
- u nomenklaturi koja koristi 4 indeksa odredi koji uvjet smjer $[u v t w]$ mora zadovoljavati da leži na ravnini ($h k i l$).