2. Fasta ämnens kristallstruktur

2.1. Bravaisgittret

Den generella definitionen av ett fast ämne är ett ämne vars atomer eller molekyler har tidsinvarianta medelpositioner.

De enklaste fasta ämnena är de s.k. kristallina ämnena vars struktur är periodisk. Atompositionerna i sådana ämnen kan beskrivas med hjälp av det s.k. Bravaisgittret, som definieras som de punkter (eller vektorer)som beskrivs med formeln

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3.$$

Här är $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ och $\vec{a}_3$ konstanta vektorer som t.ex. anger avståndet från "origo" till tre närbelägna atomer, och n_1, n_2 och n_3 är heltal. Varje atomposition i Bravaisgittret beskrivs då av en heltalskombination $\{n_1, n_2, n_3\}$.

Den periodiska strukturen framgår av ett kristallens egenskaper är lika i punkterna $\vec{r}$ och $\vec{r}'$, som är relaterade genom

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3.$$

Periodiciteten gör att en kristalls dynamiska beteende kan beskrivas om beteendet inom en enda elementarcell är känt. Elementarcellen definieras (t.ex) som den största operiodiska strukturen i kristallen. I allmänhet väljs basvektorerna $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ och $\vec{a}_3$ så att de beskriver en elementarcell.

Fasta ämnen som inte är kristallina kallas **amorfa** fasta ämnen. Sådana kan betraktas som vätskor med mycket stor viskositet. Bristen på translationssymmetri gör teorin för amorfa fasta ämnen mycket mer komplicerad än teorin för kristallina ämnen.

Valet av basvektorer och elementarcell är inte unikt. I ämnen med enkel kristallstruktur finns det dock i allmänhet ett naturligt val. Det enklaste är kubiska kristaller, där basvektorerna kan väljas så att de bildar ett ortogonalt

Cartesiskt koordinatsystem $a\vec{i}, a\vec{j}, a\vec{k}$. Koordinatsystemet kan dock i detta exempel lika väl centreras på en hörnpunkt som på kubernas mittpunkt.

Ifall mittpunkterna i det kubiska gittret är upptagna av atomer kallas gittret en rumscentrerad kubisk kristall (bcc: body centered). I så fall bör basvektorerna väljas som (t.ex)

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\vec{i},\\ \vec{a}_2 &= a\vec{j},\\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{j}+\vec{k}).\end{aligned}$$

Ett alternativt val vore

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{j}+\vec{k}-\vec{i}),\\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{k}+\vec{i}-\vec{j}),\\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{j}-\vec{k}).\end{aligned}$$

Ifall däremot mittpunkterna på sidorna av kuberna är upptagna kallas gittret ett ytcentrerat kubiskt gitter (fcc: face centered).
Basvektorerna för det ytcentrerade kubiska gittret kan väljas som

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{j}+\vec{k}),\\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{k}+\vec{i}),\\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{j}).\end{aligned}$$

bcc

	a(Å)
Ba	5.02
Cr	2.88
Cs	6.02
Fe	2.87
K	5.23

fcc

	a(Å)
Ar	5.26
Ag	4.09
Al	4.05
Au	4.02
Ca	5.58

En enhetscell som innehåller en enda gitterpunkt kallas en primitiv enhetscell. En sådan har inte nödvändigtvis samma symmetri som gittret. Därför används i praktiska beräkningar enhetsceller med flere gitterpunkter men som har kristallens symmetri.

Den s.k. Wigner-Seitz -enhetscellen definieras som mängden av de punkter som ligger närmare en given gitterpunkt än någon annan gitterpunkt. Denna har kristallens hela symmetri.

2.2. Det reciproka gittret

Låt $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ bilda ett Bravaisgitter. De punkter $\vec{K}$ som satisferar ekvationen

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$$

bildar då det s.k. reciproka gittret. Dessa ”vågvektorer” har den egenskapen att

$$e^{i\vec{K}[\vec{r}+\vec{R}]} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

för alla värden på $\vec{r}$ och $\vec{R}$.

I ett endimensionellt fall är

$$\vec{R} \rightarrow X = na$$

och

$$e^{iKna} = 1 \rightarrow \quad Kna = 2\pi N;$$

$$K = \frac{2\pi}{na}N, \; n, N \; heltal$$

Basvektorerna i det reciproka gittret kan definieras som

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3},$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi\frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3},$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi\frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}.$$

För dessa gäller att

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

En punkt i det reciproka gittret kan beskrivas som

$$\vec{K} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3.$$

Av

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

följer att

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi[k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3]$$

Då $\vec{K} \cdot \vec{R}$ bör vara 2π gånger ett heltal för alla kombinationer av $k_1 k_2 k_3$ måste dessa vara heltal. Detta innebär att det reciproka gittret också är ett Bravais-gitter. Dettas reciproka gitter är det ursprungliga Bravais-gittret (naturligt nog).

För att kubiskt gitter med

$$\vec{a}_1 = a\vec{i},\ \vec{a}_2 = a\vec{j},\ \vec{a}_3 = a\vec{k}$$

är det reciproka gittret

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i},\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j},\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{k}.$$

Det reciproka gittret för ett ytcentrerat(fcc) kubiskt gitter är ett rumscentrerat (bcc) kubiskt gitter och vice versa:

$$fcc : \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}),\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}),\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j});$$

$$\Rightarrow \vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\vec{j} + \vec{k} - \vec{i}),\ \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{i} - \vec{j}),\ \vec{b}_3 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

Exempel

$$\vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = (2\pi)^2 \frac{1}{(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)^2} \underbrace{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}_{\vec{a}_1(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)}$$

$$= (2\pi)^2 \frac{\vec{a}_1}{(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = (2\pi)^3 \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)} \cdot \frac{\vec{a}_1}{(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)}$$

$$= (2\pi)^3 \frac{1}{(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)} \quad (*)$$

$$2\pi\frac{\vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{b_1 b_2 b_3} = 2\pi(2\pi)^2 \frac{\vec{a}_1}{\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3} \frac{1}{(2\pi)^3} \vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3$$

$$= \vec{a}_1$$

(*) Härav följer att om enhetscellen har volymen $v = [\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3]$ så är volymen för enhetscellen i det reciproka gittret $(2\pi)^3/v$.

2.3. Kristallplan

Ett kristallplan (eller gitterplan) i ett Bravaisgitter definieras som ett plan som innehåller minst tre gitterpunkter. I ett kubiskt gitter bildar kubens ytor givetvis sådana plan, men också kubens olika diagonaler.

Parallella kristallplan bildar en familj av kristallplan som omfallar alla punkter i gittret.

Kristallplanen kan definieras med hjälp av vektorerna i det reciproka gittret.

För varje familj av kristallplan som åtskiljs av ett avstånd d finns vektorer i det reciproka gittret som är ortogonala mot planen. Den kortaste av dessa har längden $2\pi/d$. Omvänt gäller att mot varje vektor $\vec{K}$ i det reciproka gittret det finns en familj av kristallplan, som är ortogonala mot $\vec{K}$, och som åskiljs av ett avstånd d, där $2\pi/d$ (reciproka) gittervektorn, som är parallell med $\vec{K}$.

Bevis: Låt $\hat{n}$ vara enhetsnormalen till en familj av kristallplan och definiera $\vec{K} \equiv 2\pi\hat{n}/d$. Om $\vec{r} = \vec{\Lambda} + \vec{\xi}$ där $\vec{\xi} \perp \vec{K}$ gäller då att

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{\Lambda}} = \text{konstant}$$

på plan som är ortogonala mot $\vec{K}$. Dessutom gäller att denna konstant har samma värde för alla plan som åtskiljs av avståndet $2\pi/K = d$: $\vec{\Lambda} = \vec{\Lambda} + \hat{n}\frac{2\pi}{K} = \vec{\Lambda} + \hat{n}d$. Då origo ($\vec{\Lambda} = 0$) måste falla på et av planen gäller vidare att $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$ på alla plan.

Då planen innehåller alla punkter $\vec{R}$ i Bravaisgittret, gäller

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$$

för alla $\vec{R}$-värden, och därigenom är $\vec{K}$ en punkt i det reciproka gittret. $\vec{K}$ är dessutom den kortaste vektorn i det reciproka gittret QED.

Det omvända teoremet kan bevisas på följande sätt: Låt $\vec{K}$ vara den kortaste vektorn i det reciproka gittret. Betrakta alla de plan på vilka $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$. Dessa plan är ortogonala mot $\vec{K}$ och ett av den innehåller $\vec{r} = 0$. Planens avstånd från varandra är $d = 2\pi/K$. Då Bravaisgitterpunkterna $\vec{R}$ satisfierar $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$ måste dessa höra till de betraktade planen.

Avstånden mellan dessa gitterplan är också d, ty om det vore Nd, skulle normalvektor med längden $2\pi/Nd(\vec{K}/N)$ höra till det reciproka gittret. Detta skulle strida mot antangendet att $\vec{K}$ är den kortaste vektorn i det reciproka gittret.

Kristallplanens Miller-index

Kristallplanen kan beskrivas med en normalvektor. Konventionen är att använda den kortaste vektorn i det reciproka gittret som är ortogonal mot de ifrågavarande kristallplanen. Ett kristallplan med de s.k. Miller-indexen h, k, l är ett normalplan till en vektor

$$h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

i det reciproka gittret. Heltalen h, k och l bör inte ha någon gemensam heltalsdivisor då vektorn bör vara den kortaste vektorn som är normal mot kristallplanen.

För ett kubiskt gitter gäller att det reciproka gittret också är ett kubiskt gitter, och då väljs Miller-indexen som koordinaterna för en normalvektor i det naturliga kartesiska koordinatsystemet vars axlar sammanfaller med tre av kubens kanter.

fcc och bcc -gittren beskrivs i allmänhet också med hjälp av en kubisk enhetscell. För dessa är motsvarande enhetscell i det reciproka gittret också kubiska, och därför kan samma koordinatsystem användas för Miller-indexen som i det ursprungliga gittret.

Miller-indexen kan också ges en geometrisk tolkning i det ursprungliga Bravaisgittret. Ett "plan" (hkl) är ortogonalt mot vektorn

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3.$$

Detta kommer att innehållas i "skivan" $\vec{K} \cdot \vec{r} = A$ för ett visst värde på A. Detta plan kommer att skära koordinataxlarna$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ i punkterna $x_1\vec{a}_1,\ x_2\vec{a}_2,\ x_3\vec{a}_3$

Punkterna x_i bör satisfiera ekvationen $\vec{K} \cdot (x_i\vec{a}_i) = A$. Då $\vec{K} \cdot a_1 = 2\pi h,\ \vec{K} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k,\ \vec{K} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l$ gäller att

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \ x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \ x_3 = \frac{A}{2\pi l}$$

På grund av detta kan Miller-indexena likaväl definieras, som den heltalstriplett utan gemensam heltalsdivisor som är omvänt proportionell mot x_1, x_2, x_3:

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

Miller-indexen betecknas (hkl). Ett (4,-2,1) plan är ett plan som skär koordinataxlarna i punkterna $1, -2, 4$ (i ett kubiskt system). Negativa tal betecknas $-2 \equiv \bar{2}$. Riktningar i det ursprungliga gittret betecknas $[abc]$. En klass av ekvivalenta kristallplan betecknas $\{hkl\}$.

3. Röntgendiffraktion från kristaller

De interatomära avstånden i kristaller är av storleksordningen $1 = 10^{-10}m$. För att elektromagnetisk strålning skall uppvisa diffraktionseffekter i kristaller bör dess våglängd vara av samma storleksordning. Detta motsvarar en energi av storleken 10 KeV:

$$\hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$$

$$\frac{2\pi \cdot 197 MeV fm}{10^5 fm} = 12.3 \cdot 10^3 eV$$

Strålning med energi i området 1-500 KeV kallas röntgenstrålning.

Röntgendiffraktion från kristallplan

Bragg's förklaring av röntgenstrålning är baserad på antagandet att strålningen reflekteras från kristallplan. Spridning av den inkommande strålningen från successiva plan leder till interferens.

Konstruktiv interferens förutsätter att skillnaden i optisk väglängd mellan strålar från två skilda kristallplan är en heltalsmultipel av våglängden:

$$2dsin\theta = n\lambda$$

$$n = \text{heltal.}$$

Heltalet n kallas reflexionens ordningstal. En makroskopisk kristall ger upphov till reflexion av många olika ordningar. Ifall röntgenstrålningen inte är monokromatisk uppträder samtidigt reflexion från många olika kristallplan med olika d-värden.

von Laue's beskrivning av röntgendiffraktion

En mikroskopisk beskrivning av röntgendiffraktion bör baseras på spridning av den inkommande strålningen från enskilda atomer. Den infallande strålningen absorberas av kristallatomerna och inducerar oskillationer i dessa. Dessa oskillationer - främst av dipoltyp - avger strålning i olika riktningar. Den avgivna strålningen från olika atomer kommer att interferera med varandra. Konstruktiv interferens uppträder bara i vissa diskreta riktningar, som visar sig överensstämma med den reflexion som kristallplan ger upphov till.

Betrakta t.ex. två punkter i Bravaisgittret som åtskiljes av en Bravaisgittervektor $\vec{d}$:

Antag att den inkommande strålningen är monokromatisk med vågvektorn $\vec{k}_0$. Betrakta den strålning som avges av kristallatomerna med vågvektorn $\vec{k}$.

Konstruktiv interferens förutsätter att

$$dcos\theta' - dcos\theta = m\lambda,$$

där m är ett heltal och λ är strålningens våglängd. Detta villkor kan uttryckas i formen

$$\vec{d} \cdot \hat{k} - \vec{d} \cdot \vec{k}_0 = m\lambda;$$

Då våglängden inte förändras i spridningen är $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ och

$$\vec{d} \cdot \vec{k} - \vec{d} \cdot \vec{k}_0 = m\lambda k.$$

Sambandet mellan vågvektor och våglängd är

$$\lambda k = 2\pi,$$

så att

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = m(2\pi).$$

Vektorn $\vec{k} - \vec{k}_0$ är normal till det plan som skulle reflektera den infallande strålningen från riktningen $\vec{k}_0$ till riktningen $\vec{k}$: Detta plan kallas reflexionsplanet (eller Braggplanet)

Betrakta en familj av spridande atomer i Braivaisgittret som kan beskrivas med gittervektorerna $\vec{R}$. Villkoret för att de emitterade vågorna från alla dessa atomer skall interferera konstuktivt är då

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi m.$$

Detta är ekvivalent med villkoret

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}} = 1$$

för vektorerna $\vec{R}$ i Bravaisgittret. Detta innebär att vektorn $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$ bör vara en vektor i det reciproka gittret för att konstruktiv interferens skall inträffa. I såfall är $\vec{K}$ normal till ett kristallplan, varav följer att reflexionsplanet är ett kristallplan. Detta är den mikroskopiska härledningen av Braggs lag.

Empiriska metoder för röntgendiffraktion

För godtyckliga vågvektorer gäller givetvis inte villkoret för konstruktiv interferens och att en Bragg-intensitetspik uppträder. Förutsättningen att vektorn $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$ skall höra till det reciproka gittret kan illustreras geometriskt med hjälp av Ewalds sfär. Denna uppritas kring $\vec{k}_0 : s$ ändpunkt med radien $|\vec{k}|$ så att $\vec{k}$ utgår från origo som är en punkt i det reciproka gittret.

Ifall Ewaldsfärens yta går genom en punkt i det reciproka gittret förutom origo uppträder en Braggpik.

Detta innebär att ingen diffraktion inträffar för de flesta värden på $|\vec{k}_0|$. Standardmetoderna för att åstadkomma diffraktion är följande:

1. Von Laue's metod

Användning av ett strålningsspektrum med våglängden i ett ändligt intervall $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_1$ leder till diffraktion från alla de punkter i det reciproka gittret som faller mellan Ewaldsfärerna med radierna $2\pi/\lambda_1$ och $2\pi/\lambda_0$.

Ifall den infallande strålningen är parallell med en symmetriaxel i kristallen kommer fördelningen av Braggpunkter att ha samma symmetri.

von Laue-spektrum.

2. Roterande kristall

Om strålningen är monokromatisk, men kristallen roterar kommer det reciproka gittret att rotera genom Ewaldsfären. Detta leder också till diffraktion vid vissa diskreta riktningar. I denna metod roterar kristallen kring en fixerad axel. I princip kan man rotera den infallande strålningens riktning i stället för kristallen.

3. Debye-Scherrer-metoden

Debye-Scherrer-metoden är baserad på rotation av kristallen över alla riktningar i det tredimensionella rummet. I praktiken åstandkommes denna rotation genom att strålmålet består av ett krossat kristallint pulver i vilket alla kristallorienteringar är representerade.

I denna metod roteras det reciproka gittret genom alla riktningar för Ewaldsfären.

Detta innebär att varje vektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}$ beskriver en sfär kring origo. Denna sfär skär Ewaldsfären i en cirkel. Då

$$K = 2ksin\frac{\theta}{2},$$

kommer röntgenstrålning att avges i en kon kring den infallande strålningens riktning. Spridningsvinklarna ger av villkoret

$$K = 2ksin\frac{\theta}{2}.$$

Metoden leder till en bestämming av längden alla vektorer i det reciproka gittret vars längd är mindre än K.

Strukturfaktorn för en kristall

Amplituden för den strålning som avges av en kristall innehåller faktorn

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{K}\cdot\vec{d}_j}, \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}$$

där $\vec{dj}$ anger atompositionerna i kristallen. Denna faktor kallas kristallens strukturfaktor och innehåller all den geometriska information som kan ges genom spridning av strålning från kristallen.

Vid röntgendiffraktion uppmätes i allmänhet strålningens intensitet som är proportionell mot strukturfaktorns komplexa kvadrat:

$$|S_{\vec{K}}|^2.$$

Huvudproblemet inom kristallografin är konstruktionen av $S_{\vec{K}}$ genom anpassning av modellgeometrier till $|S_{\vec{K}}|^2$.