

Wykład 4

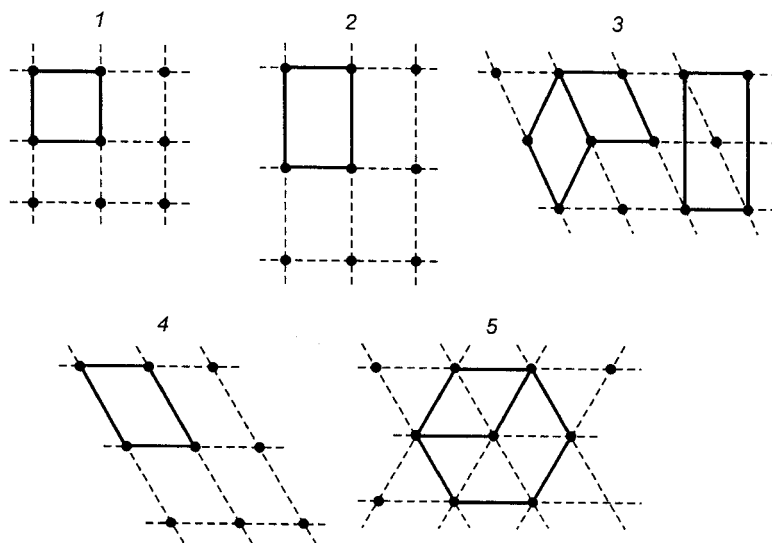
Komórka elementarna. Sieci Bravais'go

Doskonały kryształ składa się z atomów (jonów, cząsteczek) uporządkowanych w sieci krystalicznej opisanej przez trzy podstawowe wektory translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , tak że układ atomów pozostaje nie zmieniony bez względu na to, czy „obserwujemy” go z punktu określonego wektorem \vec{r} , czy z punktu określonego wektorem \vec{r}'

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (4.1)$$

gdzie n_1, n_2, n_3 są dowolnymi liczbami całkowitymi : $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Wektor $\vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ nosi nazwę *wektora translacji* kryształu, a właściwość sieci krystalicznej pokrywać się z sobą przy przekształceniach translacji nazywamy *translacyjną symetrią* kryształów. Wektory translacji \vec{t} tworzą grupę, która nosi nazwę *grupy translacyjnej*.

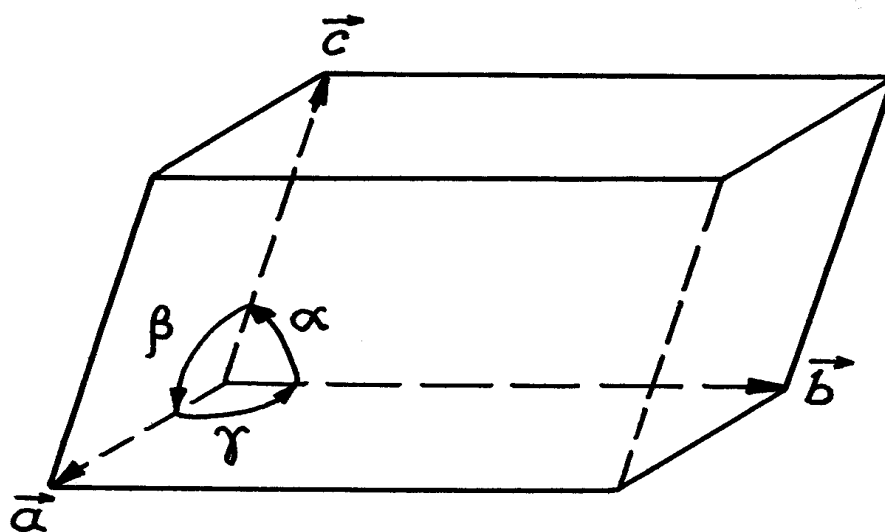


Rys.4.1. Pięć możliwych sieci Bravais'go w dwóch wymiarach

Zbiór punktów położenie których jest określono zależnością (4.1) dla wszystkich wartości liczb n_1, n_2, n_3 definiuje *sieć krystaliczną*, która nosi nazwę *sieci Bravais'go*. Sieć krystaliczna jest regularnym i okresowym układem punktów (węzłów sieci) w przestrzeni. Sieć krystaliczna jest abstrakcją matematyczną. Z rzeczywistą strukturą krystaliczną mamy do czynienia wtedy, gdy baza atomów jest przyporządkowana jednoznacznie do każdego węzła sieci. Baza ma zawsze dla każdego węzła sieci ten sam skład chemiczny, układ i orientację.

W przypadku sieci dwuwymiarowej istnieje tylko pięć różnych sieci Bravais'go (rys.4.1): 1 – sieć węzły której znajdują się w wierzchołkach kwadratów; 2 - sieć węzły której znajdują się w wierzchołkach prostokątów; 3 - sieć węzły której znajdują się w wierzchołkach równoległoboków; 4 - sieć węzły której tworzą łańcuchy i jeden łańcuch jest przesunięty względem drugiego o połowę wektora translacji; 5 - sieć węzły której znajdują się w wierzchołkach rombów.

Równoległoscian opisany przez podstawowe wektory translacji $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ nazywamy *komórką elementarną* (rys.4.2).



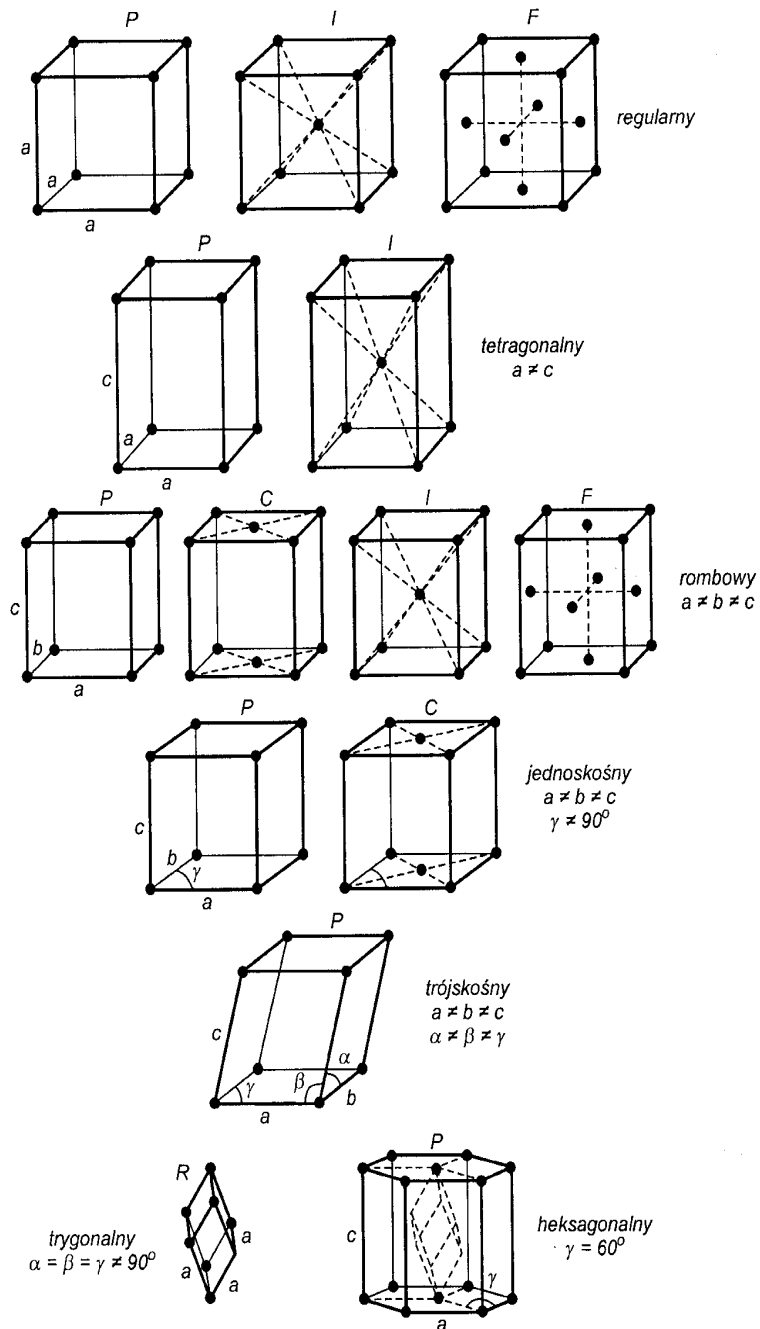
Rys. 4.2. Komórka elementarna

W 1850 roku August Bravais udowodnił, że symetria translacyjna kryształów, oraz symetria grup punktowych morfologii kryształów wymagają istnienia tylko 14 różnych sieci krystalicznych i odpowiednio 14 typów komórek elementarnych (rys.4.3).

Wyróżnia się proste (symbol P) (prymitywne), centrowane w podstawie (symbol C), centrowane przestrzennie (symbol I) i płasko centrowane (symbol F) sieci Bravais'go. Jeżeli węzły sieci krystalicznej znajdują się tylko w wierzchołkach komórki elementarnej, to sieć jest prosta. Jeżeli oprócz tego węzły znajdują się w środkach podstaw komórki elementarnej,

to sieć nazywa się centrowaną w podstawie. Jeżeli oprócz wierzchołków węzeł znajduje się w miejscu przecięcia się przestrzennych przekątnych komórki elementarnej - sieć nazywa się centrowaną przestrzennie, a jeżeli w środkach wszystkich ścian, to sieć nosi nazwę płasko centrowanej.

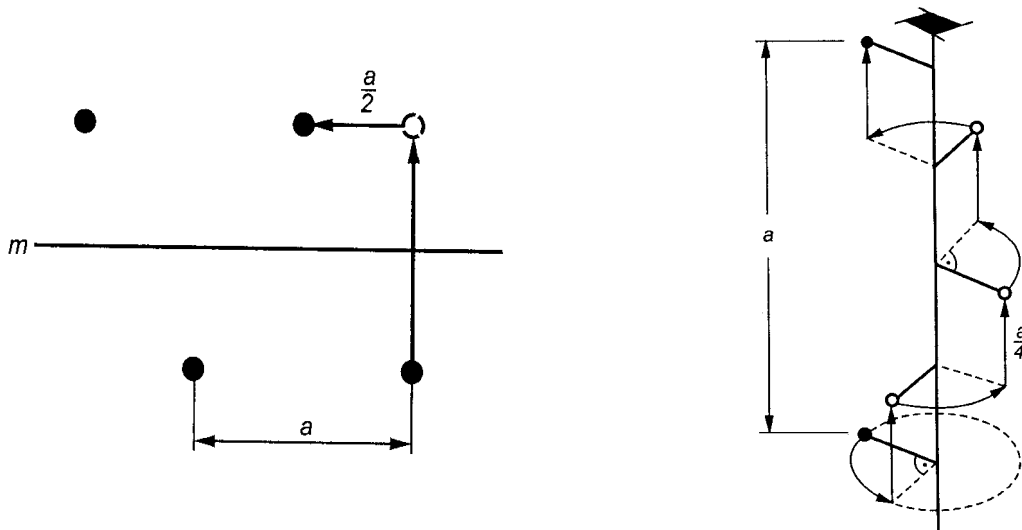
Rys.4.3. Czternastu różnych komórek elementarnych Bravais'go



Przestrzenne elementy symetrii

W budowie wewnętrznej kryształów oprócz translacji i elementów symetrii (wzór (3.3) Wykładu-3) występujących w morfologii kryształów pojawia się dodatkowe elementy symetrii - *płaszczyzny ślizgowe i osie śrubowe*.

1. *Płaszczyzny ślizgowe* powstają w wyniku sprzężenia płaszczyzny symetrii oraz translacji. Przekształcenie symetryczne względem płaszczyzny ślizgowej składa się z dwu kolejnych po sobie operacji: odbicie względem płaszczyzny i translacji w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny symetrii (rys.4.4). Ze względu na kierunek i wartość translacji rozróżnia się trzy rodzaje płaszczyzn ślizgowych: *płaszczyzny ślizgowe osiowe* (symbole - a , b albo c) - wektor translacji wynosi $1/2$ jednego z wektorów translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ; *płaszczyzny ślizgowe diagonalne* (symbol - n) - wektor translacji jest równy sumie dwóch wektorów z trójki: $\vec{a}/2$, $\vec{b}/2$, $\vec{c}/2$; *płaszczyzny ślizgowe diamentowe* (symbol - d) - wektor translacji jest sumą dwóch albo trzech wektorów z trójki: $\vec{a}/4$, $\vec{b}/4$, $\vec{c}/4$.



Rys.4.4. Płaszczyzna poślizgowa a (z lewej strony) i oś śrubowa 4_1 (z prawej strony)

2. *Osie śrubowe* powstają w wyniku sprzężenia translacji z osiami symetrii. Przekształcenie symetryczne względem osi śrubowej składa się z dwu kolejnych po sobie operacji geometrycznych : obrotu dookoła osi i translacji równoległej do tej osi (rys.4.4). Symbol osi śrubowej zawiera symbol krotności osi symetrii oraz indeks, który wskazuje o jaką wartość okresu translacyjnego dokonuje się translacja. Na przykład przekształcenie

względem osi śrubowej 4_2 składa się z obrotu o kąt 90^0 wokół prostej określającej kierunek osi i translacji o $(2/4) \cdot t = t/2$ wzdłuż tej osi (tu t – wartość wektora translacji sieci wzdłuż osi symetrii). Rozróżnia się osie śrubowe prawe i lewe. Dla osi śrubowej prawej obrót wokół osi jest zgodny z kierunkiem ruchu wskazówki zegara, natomiast dla osi śrubowej lewej obrót dookoła osi wykonujemy w kierunku przeciwnym. Można wykazać, że dla każdej osi śrubowej prawej istnieje równoważna do niej oś śrubowa lewa, a więc przy określeniu symetrii wewnętrznej budowy kryształów możemy stosować tylko osie śrubowe prawe, albo osie śrubowe lewe.

Przestrzenne przekształcenia symetryczne można przedstawić również w sposób analityczny, biorąc pod uwagę, że osie śrubowe i płaszczyzny ślizgowe powstają w wyniku sprzężenia translacji z elementami symetrii grup punktowych: osiami i płaszczyznami symetrii. W ogólnym przypadku przestrzenne przekształcenia symetryczne można zapisać w postaci

$$t_i + \sum_j \alpha_{ij} x_j = x'_i \quad (4.2)$$

Tu $\alpha_{ij} \equiv \alpha_{i'j}$ są elementami reprezentacji macierzowej punktowego elementu symetrii, a t_i ($i=1,2,3$) są ułamkowymi ($1/2, 1/3, 2/3, 1/4, 3/4, 1/6, 5/6$) składowymi wektora translacji \vec{t} . Ze wzoru (4.2) wynika, że każde przestrzenne przekształcenie symetryczne może być przedstawiono za pomocą odpowiedniej czterowymiarowej macierzy symetrii $[b_{\alpha\beta}]$ ($\alpha, \beta = 1,2,3,4$)

$$[b_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & t_1 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & t_2 \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Macierz $[b_{\alpha\beta}]$ nazywamy *reprezentacją macierzową przestrzennego elementu symetrii*.

Grupy przestrzenne

Podobnie do punktowych grup symetrii różne dopuszczalne kombinacje elementów symetrii punktowych grup i nowych elementów symetrii (translacji, osie śrubowe, płaszczyzny ślizgowe) tworzą *grupy przestrzenne*, które określają symetrię wewnętrznej

budowy ciał krystalicznych. Analizę grup przestrzennych przeprowadzili niezależnie od siebie Artur Schoenflies i Jewgraf Fiodorow w latach 1890 - 1894, stwierdzając, że jest ich 230.

Przestrzenną grupę charakteryzuje nie tylko zbiór wszystkich możliwych elementów symetrii grupy, lecz również liczba punktów symetrycznie równoważnych w komórce elementarnej. Zespołem punktów (pozycji) równoważnych nazywamy zbiór punktów w komórce elementarnej położenia których są związane między sobą występującymi w komórce elementami symetrii. Rozróżniają *pozycję ogólną i szczególną*. Punkt nie leżący na żadnym z elementów symetrii ma pozycję ogólną. Punkt taki, przekształcony symetrycznie względem występujących w komórce elementów symetrii daje ogólny zespół pozycji równoważnych. Jeżeli punkt leży na elemencie symetrii, to ma on pozycję szczególną, a zespół równoważnych punktów nosi nazwę zespołu pozycji szczególnych. Reguły zapisu symbolu grupy przestrzennej podano w tablicy 4.1.

Tablica 4.1. Reguły zapisu symbolu grupy przestrzennej

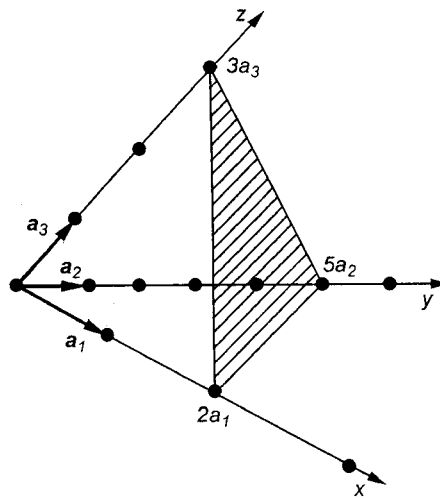
Układ Krystalograficzny	Położenie w symbole			
	1	2	3	4
<i>Trójskośny</i>	Rodzaj sieci Bra- vais'go	Obecny element Symetrii	–	–
<i>Jednoskośny</i>		Oś 2 albo inwersyjna oś 2 - krotna, oraz $m \perp 2$	–	–
<i>Rombowy</i>		Płaszczyzna prostopadła albo oś równoległa do osi	osi	Osi
<i>Regularny</i>		Oś symetrii lub m	3	Przekątna m albo oś
<i>Tetragonalny</i>		Oś symetrii	Oś symetrii lub	Przekątna
<i>Heksagonalny i trygonalny</i>		charakterystyczna dla układu	płaszczyzna symetrii	oś albo m

Jeżeli w symbole grupy przestrzennej każdą oś śrubową zamienić na właściwą oś symetrii a każdą płaszczyznę ślizgową zamienić na płaszczyznę symetrii, to pomijając symbol komórki elementarnej Bravais'go otrzymuje się zawsze symbol odpowiedniej grupy punktowej kryształu.

Oznaczenie płaszczyzn i kierunków w kryształach

Do oznaczenia płaszczyzn i kierunków w kryształach został obecnie ogólnie przyjęty układ *wskaźników Millera*. W celu określenia wskaźników Millera płaszczyzny należy :

1. znaleźć punkty, w których płaszczyzna przecina osie a , b , c pokrywające się z trzema krawędziami elementarnej komórki krystalicznej;
2. wyrazić odcinki w odpowiednich jednostkach stałych sieci;
3. odwrotność powyższych liczb sprowadzić do najmniejszych trzech liczb całkowitych mających wspólny mianownik;
4. wynik należy podać w nawiasach (hkl) .



Rys.4.5. Przykład płaszczyzny w sieci krystalicznej

Wskaźniki kierunkowe w kryształach stanowią zbiór najmniejszych liczb u , v , w , które mają się do siebie tak, jak rzuty wektora równoległego do danego kierunku na osie współrzędnych OX , OY , OZ układu krystalograficznego. Wielkości rzutów wektora na osie współrzędnych powinny być wyrażone w odpowiednich jednostkach elementarnych translacji a , b , c . Wskaźniki te zapisuje się w nawiasach kwadratowych $[uvw]$; znaki stosunku między wskaźnikami nie stawia się. Ujemna wartość wskaźnika jest oznaczona za pomocą

znaku minus, umieszczonego nad wskaźnikiem. Kierunek $[uvw]$ w kryształach jest określony więc przy pomocy wektora

$$\vec{F} = au\vec{e}_x + bv\vec{e}_y + cw\vec{e}_z, \quad (4.4)$$

gdzie a, b, c są wartości bezwzględne podstawowych wektorów translacji $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, a $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ są jednostkowe wektory (baza) układu krystalograficznego ($OX \parallel \vec{a}, OY \parallel \vec{b}, OZ \parallel \vec{c}$). W układach heksagonalnym i trygonalnym symbole kierunkowe i płaszczyzny zawierają cztery wskaźniki.

Reguły wyboru osi współrzędnych układu krystalograficznego

Osie OX, OY, OZ układu krystalograficznego są wzajemnie prostopadłe tylko dla układów rombowego, tetragonalnego i regularnego. Więc tylko dla tych układów krystalograficznych układ współrzędnych jest układem kartezjańskim. Ponieważ wybór kartezjańskiego układu współrzędnych znacznie ułatwia obliczenia matematyczne, w fizyce kryształów przy analizie anizotropii właściwości fizycznych stosują tylko układy kartezjańskie, nazywanych czasem układami krystalograficznymi. Reguły wyboru osi układów współrzędnych krystalograficznych podano w tabelce 4.2.

Tablica 4.2. Reguły wyboru osie układu krystalograficznego

Układ Krystalograficzny	Kierunki osi współrzędnych		
	Ox_1	Ox_2	Ox_3
<i>Trójskośny</i>	[001]	W płaszczyźnie prostopadłej do [001]	
<i>Jednoskośny</i>	[001]	[010]	W płaszczyźnie (100)
<i>Rombowy</i>	[001]	[010]	[100]
<i>Tetragonalny</i>	[001]	[010]	[100]
<i>Regularny</i>	[001]	[010]	[100]
<i>Heksagonalny</i> <i>i tetragonalny*</i>	[0001]	[01 $\bar{1}$ 0]	[$\bar{2}$ 110]

*W kryształach układu trygonalnego i heksagonalnego stosują cztery osi krystalograficzne. Dlatego symbole Millera tych kryształów są czterocyfrowe. Trzecia liczba w symbolu, odnosząca się do osi OU , jest zawsze równa sumie dwóch pierwszych ze znakiem przeciwnym.

Zadania do wykładu 4

1. Ile atomów przypada na jedną komórkę elementarną w kryształach o strukturze regularnej: a) prostej, b) centrowanej przestrzennie, c) płasko centrowanej.

Odpowiedź: a) $Z = 1$, b) $Z = 2$, c) $Z = 4$.

2. Sieć krystaliczną chlorku sodu $NaCl$ możemy otrzymać umieszczając na przemian atomy Na i Cl w węzłach sieci regularnej prostej. a) Ile każdy atom ma w najbliższym sąsiedztwie atomów innego rodzaju? b) Ile atomów zawiera baza chlorku sodu $NaCl$? Napisać współrzędne atomów bazy chlorku sodu $NaCl$. c) Ile cząsteczek $NaCl$ znajduje się w komórce elementarnej? d). Narysować komórkę elementarną chlorku sodu $NaCl$.

Odpowiedź: a) każdy atom ma w najbliższym sąsiedztwie sześć atomów innego rodzaju; b) baza chlorku sodu $NaCl$ zawiera atom Cl w punkcie o współrzędnych $(0,0,0)$ i atom Na w punkcie $(1/2, 1/2, 1/2)$; c) cztery.

3. Sieć krystaliczną chlorku cezu $CsCl$ możemy otrzymać umieszczając jony cezu w węzłach sieci regularnej prostej a jony Cl w środku sześcianu sieci regularnej prostej. a) Ile każdy atom ma w najbliższym sąsiedztwie atomów innego rodzaju? b) Ile atomów zawiera baza chlorku sodu $CsCl$? Napisać współrzędne atomów bazy chlorku sodu $CsCl$. c) Ile cząsteczek $CsCl$ znajduje się w komórce elementarnej? d). Narysować komórkę elementarną chlorku sodu $CsCl$.

Odpowiedź: a) każdy atom ma w najbliższym sąsiedztwie osiem atomów innego rodzaju; b) baza chlorku sodu $CsCl$ zawiera atom Cs w punkcie o współrzędnych $(0,0,0)$ i atom Cl w punkcie $(1/2,1/2,1/2)$; c) jedna.

4. Wykazać, że dla każdej osi śrubowej prawej istnieje równoważna do niej oś śrubowa lewa.

5. Udowodnić, że iloczyn dwóch odbić względem równoległych do siebie płaszczyzn symetrii odległość między którymi wynosi $t/2$ jest translacją o t wzdłuż prostej prostopadłej do płaszczyzn symetrii.

6. Udowodnić, że przecięcie dwóch płaszczyzn ślizgowych jest osią śrubową. Jest to oś n -krotna, jeżeli kąt między płaszczyznami symetrii wynosi π/n .

7. Wykazać, że reprezentacja macierzowa osi śrubowej 4_1 skierowanej wzdłuż osi Ox_3 ma postać:

$$[b_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

8. Wykazać, że reprezentacja macierzowa płaszczyzny ślizgowej typu b , dla której płaszczyzna symetrii jest prostopadła do osi Ox_3 , a wektor translacji jest równy $b/2$, ma postać:

$$[b_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

9. Wypisać współrzędne punktów równoważnych dla grupy przestrzennej $P2$ w przypadkach: a) ogólnej pozycji punktu - (x_1, x_2, x_3) ; b) szczególnej pozycji punktu - $(0, 0, x_3)$.

Odpowiedź: a) dwa punkty: (x_1, x_2, x_3) i $(-x_1, -x_2, x_3)$; b) jeden punkt - $(0, 0, x_3)$.

10. Wypisać współrzędne punktów równoważnych dla grupy przestrzennej $P4_2$ w przypadkach: a) ogólnej pozycji punktu - (x_1, x_2, x_3) ; b) szczególnej pozycji punktu - $(0, 0, x_3)$.

Odpowiedź: a) cztery punkty: (x_1, x_2, x_3) , $(-x_1, -x_2, x_3)$, $(-x_2, x_1, 1/2 + x_3)$, $(x_2, -x_1, 1/2 + x_3)$; b) dwa punkty: $(0, 0, x_3)$ i $(0, 0, 1/2 + x_3)$.

11. Wypisać współrzędne punktów równoważnych dla grupy przestrzennej $P4_2/m$ w przypadkach: a) ogólnej pozycji punktu - (x_1, x_2, x_3) ; b) szczególnej pozycji punktu - $(0, 0, 0)$.

Odpowiedź: a) cztery punkty: (x_1, x_2, x_3) , $(-x_2, x_1, 1/2 + x_3)$, $(-x_2, -x_1, x_3)$, $(x_2, x_1, 1/2 + x_3)$; b) dwa punkty: $(0, 0, 0)$ i $(0, 0, 1/2)$.

12. Kryształy należą do następujących grup przestrzennych: a) $C2$, b) $Fddd$, c) $P4_3$, d) $R3$. Do jakich grup punktowych należą te kryształy?

Odpowiedź: a) 2, b) mmm , c) 4, d) 3.

13. Wyznaczyć wskaźniki Millera płaszczyzn, które odcinają na osiach krystalograficznych odcinki: 1) $a/2$, $b/3$, c ; 2) ∞ , b , $c/5$; 3) $2a/3$, ∞ , $c/6$; 4) ∞ , ∞ , $5c$.

Odpowiedź: 1) (231); 2) (0,1,5), 3) (104); 4) (001).

14. Narysować płaszczyzny o wskaźnikach Millera: (001), (111), (11 $\bar{1}$), ($\bar{2}$ 10).

15. Narysować kierunki o wskaźnikach Millera: [100], [111], [11 $\bar{1}$], [$\bar{2}$ 10].

16. Wykazać, że w sieci regularnej kierunek [hkl] jest normalny do płaszczyzny (hkl)

17. Wykazać, że w sieci regularnej kąt φ między kierunkami $[h_1k_1l_1]$ i $[h_2k_2l_2]$ wynosi:

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}.$$

18. Wykazać, że w sieci regularnej odległość d między sąsiednimi równoległymi płaszczyznami (hkl) dana jest wzorem:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Tu a oznacza krawędź komórki elementarnej.