

## Wykład 5

---

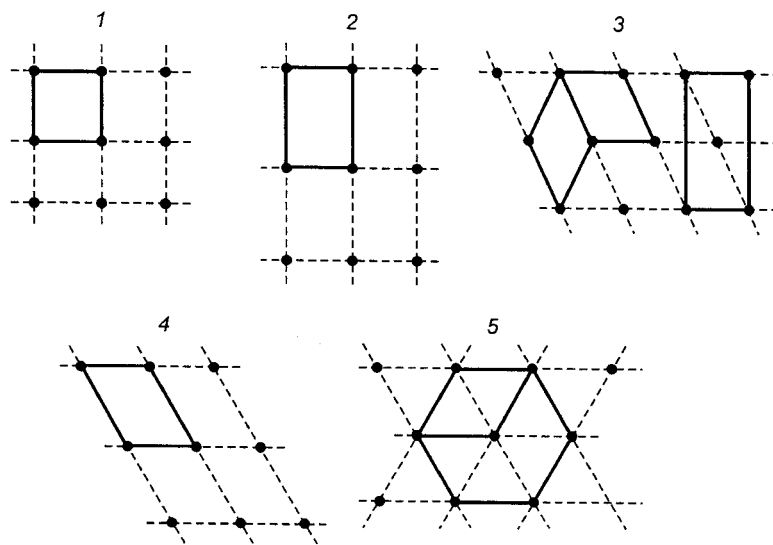
### Komórka elementarna. Sieci Bravais'go

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  $\vec{r}'$

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (5.1)$$

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*.



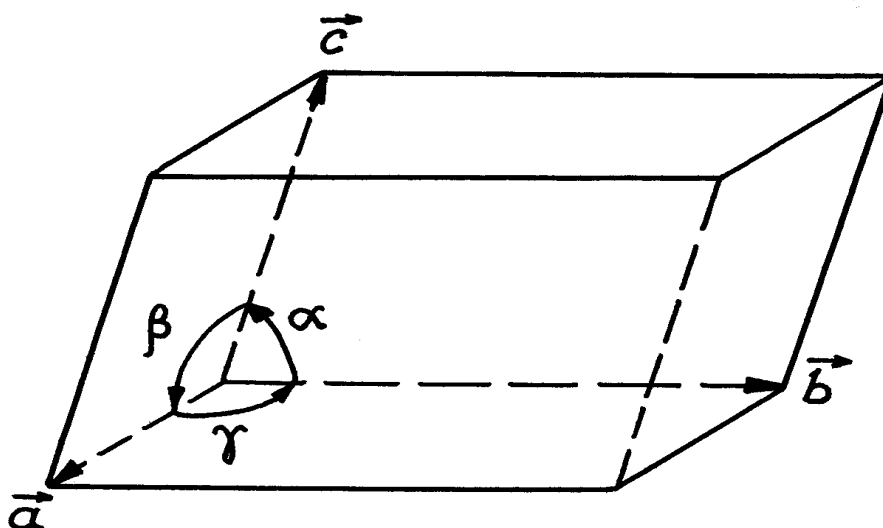
Rys.5.1. Pięć możliwych sieci Bravais'go w dwóch wymiarach

Zbiór punktów położenie których jest określono zależnością (5.1) 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. 5.1): 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.

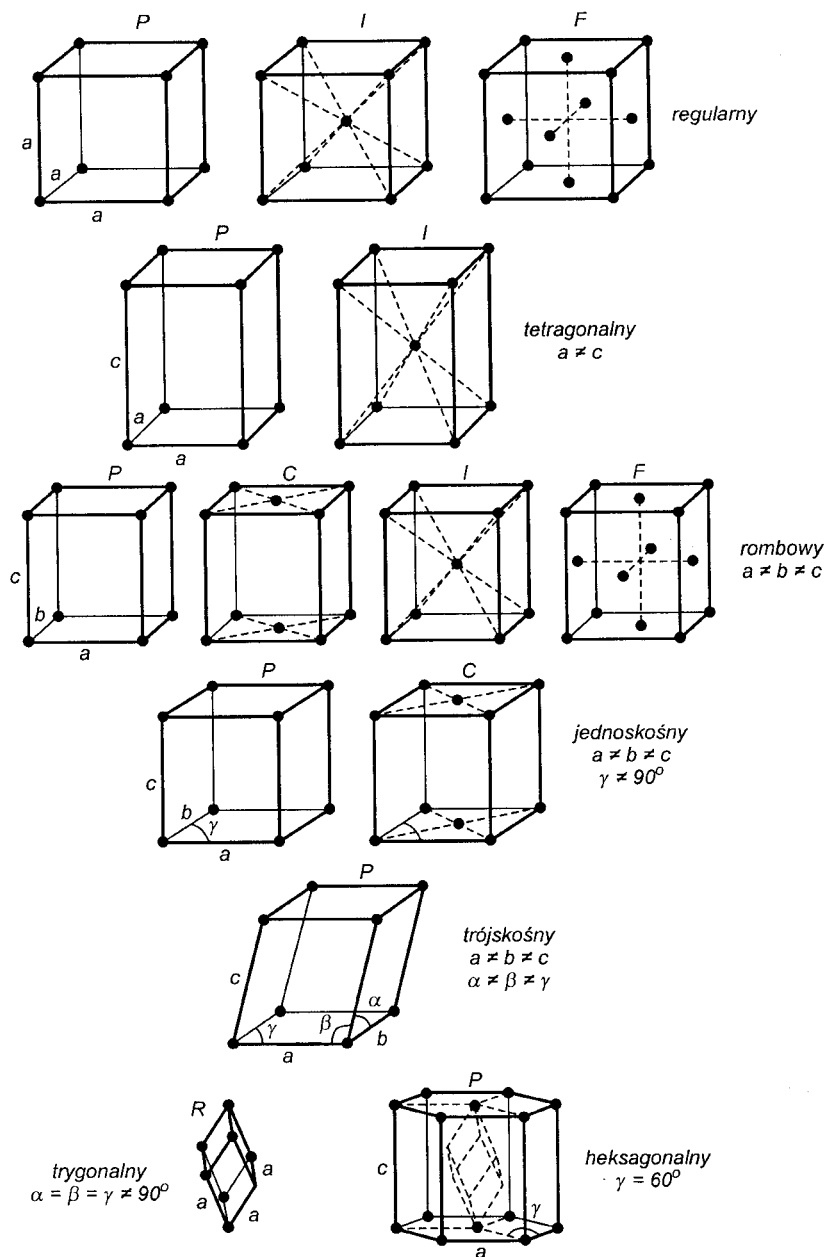
Równoległościan opisany przez podstawowe wektory translacji  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  nazywamy *komórką elementarną* (rys.5.2).



Rys. 5.2. 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.5.3).

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.



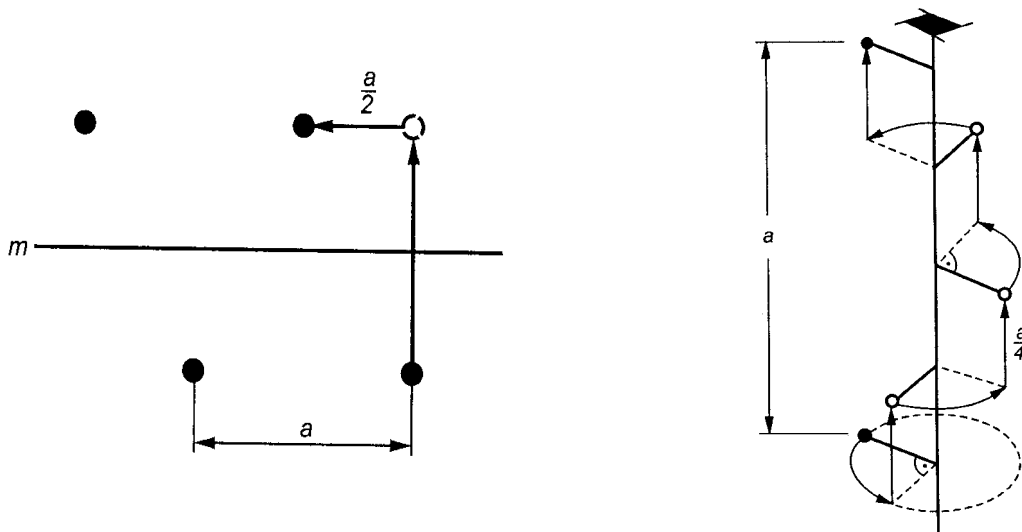
Rys.5.3. Czternastu różnych komórek elementarnych Bravais'go

### Przestrzenne elementy symetrii

W budowie wewnętrznej kryształów oprócz translacji i elementów symetrii (4.3) występujących w morfologii kryształów pojawia się dodatkowe elementy symetrii - *plaszczyny 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.5.4). 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:  $\vec{a}/4$ ,  $\vec{b}/4$ ,  $\vec{c}/4$ .

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.5.4). Symbol osi śrubowej zawiera symbol krotności osi symetrii oraz indeks, który wskazuje o jaką wartość okresu translacyjnego dokonuje się translacja.



Rys.5.4. Płaszczyzna poślizgowa  $a$  (z lewej strony) i oś śrubowa  $4_1$  (z prawej strony)

Na przykład przekształcenie względem osi śrubowej  $4_2$  składa się z obrotu o kąt  $90^\circ$  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

$$t_i + \sum_j \alpha_{ij} x_j = x'_i \quad (5.2)$$

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 (5.2) wynika, że każde przestrzenne przekształcenie symetryczne może być przedstawione za pomocą odpowiedniej czterowymiarowej macierzy symetrii  $[b_{\alpha\beta}]$  ( $\alpha, \beta = 1,2,3,4$ )

$$[b_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & t_1 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & t_2 \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

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 tabeli 5.1.

Tabela 5.1. 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 $m$

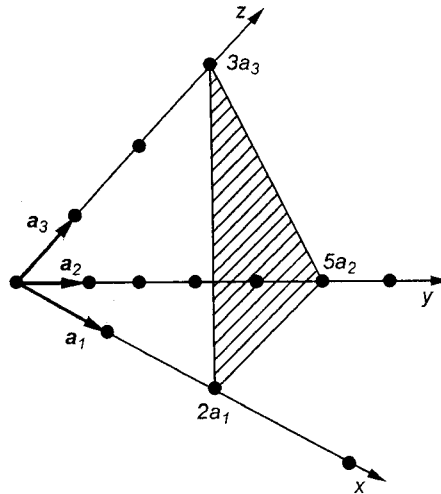
Jeżeli w symbole grupy przestrzennej każdą oś śrubową zamienić na właściwą oś symetrii a każdą płaszczyznę ślizgową zamienić na płaszczyznę symetrii, to pomijając symbol komórki elementarnej Bravais'go otrzymuje się zawsze symbol odpowiedniej grupy punktowej kryształu.

### Oznaczenie płaszczyzn i kierunków w kryształach

Do oznaczenia płaszczyzn i kierunków w kryształach został obecnie ogólnie przyjęty układ *wskazników Millera*. W celu określenia wskazników 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.5.5. 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

$$\vec{F} = au\vec{e}_x + bv\vec{e}_y + cw\vec{e}_z, \quad (5.4)$$

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 krystalofizycznego

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 kartezyjańskim. Ponieważ wybór kartezyjańskiego układu współrzędnych znacznie ułatwia obliczenia matematyczne, w fizyce kryształów przy analizie anizotropii właściwości fizycznych stosują tylko układy kartezyjańskie, nazywanych czasem układami krystalofizycznymi. Reguły wyboru osi układów współrzędnych krystalofizycznych podano w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Reguły wyboru osie układu krystalofizycznego

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]	[ $\bar{2}$ $\bar{1}$ 10]

\*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 5*

5.1. 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)  $Z = 4$ .

5.2. 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.

5.3. 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.

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

5.5. 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.

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

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

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

5.8. 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:

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

5.9. 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 -  $(0, 0, x_3)$ .

5.10. 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  $(0, 0, 1/2 + x_3)$ .

5.11. 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  $(0, 0, 1/2)$ .

5.12. 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.

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

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

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

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

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

5.17. Wykazać, że w sieci regularnej kąt  $\varphi$  między kierunkami  $[h_1k_1l_1]$  i  $[h_2k_2l_2]$  wynosi:

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

5.18. 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.