

## Wykład II

### Sieć krystaliczna

#### Podstawowe definicje

Wiele z pośród ciał stałych ma budowę krystaliczną. To znaczy, że atomy z których się składają ułożone są w określonym porządku. Porządek ten daje się stosunkowo prosto opisać przez podanie własności symetrii. Symetrię kryształu definiuje się poprzez podanie operacji symetrii przekształcających kryształ sam w siebie. Przekształceniami symetrii są translacje, obroty, inwersja, obroty inwersyjne i płaszczyzny odbicia.

Podstawową cechą kryształu jest jego niezmienniczość ze względu na przekształcenie translacji.

Dla danej sieci krystalicznej definiujemy 3 podstawowe (prymitywne) wektory translacji  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$ . Kryształ nie zmienia się (wygląda tak samo) jeśli przesuniemy go (lub przesuniemy układ współrzędnych) o dowolny wektor będący kombinacją liniową wektorów translacji  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$ . Tak więc w kryształach nic nie ulega zmianie niezależnie od tego czy znajdujemy się w położeniu  $\mathbf{r}$  czy też  $\mathbf{r}'$ .

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (\text{II.1})$$

gdzie  $n, m, l$  są dowolnymi liczbami całkowitymi. Wektor  $\mathbf{R} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + l\mathbf{c}$  nazywamy wektorem translacji.

Mówimy, że kryształ jest niezmienniczy ze względu na translacje. Operację translacji  $T_{nml}$  możemy określić jako przekształcenie działające na wektor  $\mathbf{r}$  w przestrzeni rzeczywistej, w ten sposób, że

$$T_{nml}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}' \quad (\text{II.2})$$

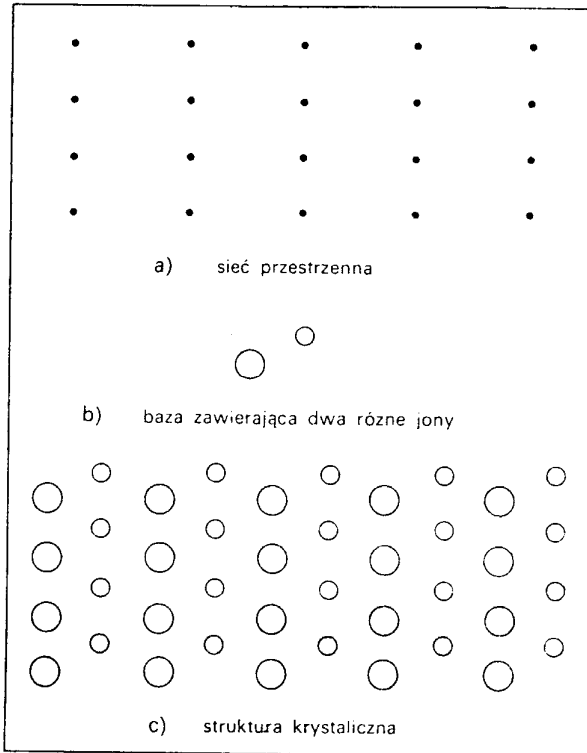
Wzór (II.2) jest więc skrótowym zapisem wzoru (II.1).

Zbiór wszystkich punktów określonych przez liczby  $n, m, l$  określa się mianem **sieci krystalicznej**. Każdy punkt z osobna określany jest jako **węzeł sieci**. W praktyce węzłami sieci mogą być pojedyncze atomy lub grupy atomów.

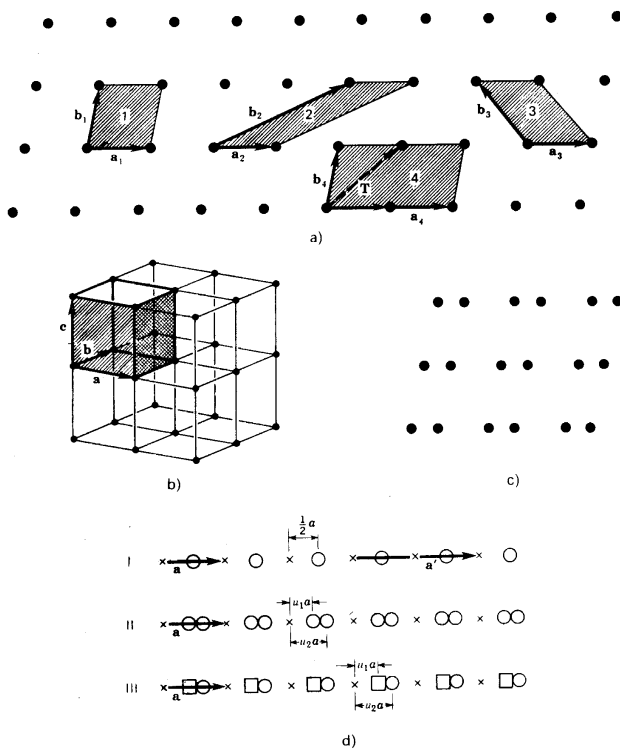
Struktura związana z pojedynczym węzłem nosi nazwę **bazy**. Przez pojęcie **struktury krystalicznej** rozumie się **siec wraz z bazą**. Baza może składać się z jednego, lub więcej atomów i jest identyczna w każdym węźle sieci w całym kryształach. Przykład sieci z bazą dwuatomowa znajduje się na rysunku II-1.

Niezmienniczość ze względu na translacje jest cechą, która wyróżnia ciała krystaliczne spośród innych ciał stałych.

Wybór wektorów prymitywnych w danej sieci krystalicznej nie jest jednoznaczny. Dla danej sieci definiuje się je jako taki zespół wektorów, przy pomocy których można otrzymać wszystkie węzły danej sieci. Łatwo sobie uzmysłować, że istnieje wiele (na ogół nieskończenie wiele) sposobów wyboru wektorów podstawowych. Patrz rys III-2.



Rysunek II-1. a) sieć przestrzenna  
b) baza  
c) struktura krystaliczna



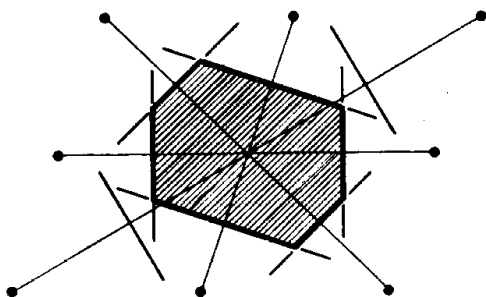
Rysunek II-2. Przykład sieci dwu wymiarowej. Wektory  $a_1, a_2$  i  $a_3, b_3$  są prostymi (podstawowymi) wektorami translacji. Wektory  $a_4, b_4$  nie są podstawowymi wektorami translacji ponieważ nie można przy ich pomocy otrzymać translacji  $T$  przedstawionej na rysunku.

Definiuje się pojęcie **komórki prostej** lub **komórki elementarnej**. Jest to równoległościan opisany przez wektory translacji  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . Objętość komórki elementarnej wyraża się wzorem.

$$V_c = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}| \quad (II.3)$$

Ze względu na niejednoznaczność definicji wektorów  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , również komórka elementarna nie jest zdefiniowana w sposób jednoznaczny. Można jednak określić komórkę elementarną

posiadającą najmniejszą objętość. Komórka ta nosi nazwę komórki Wignera–Seitz, a sposób jej wyboru przedstawiony jest na rys. II-3.



Rysunek II-3. Komórka Wignera-Seitz. Wybieramy dowolny węzeł sieci i łączymy go odcinkami z najbliższymi węzłami. Komórka Wignera-Seitz jest to objętość wewnątrz płaszczyzn normalnych wystawionych w punktach środkowych odcinków łączących poszczególne węzły sieci.

Oprócz translacji elementami symetrii, czyli przekształceniami, które nie zmieniają kryształu są obroty wokół osi symetrii, odbicia względem płaszczyzn, środek inwersji i obroty inwersyjne. Symetria struktury krystalicznej, a tym samym struktura sama w sobie, określona jest w sposób zupełny przez podanie wszystkich przekształceń (elementów symetrii), po zastosowaniu których kryształ przechodzi sam w siebie. Definicje operacji symetrii innych niż translacje są następujące:

**1. Przekształcenie obrotu** polega na obróceniu układu wokół wybranej osi o określony kąt (na ogół przeciwnie do ruchu wskazówek zegara). W kryształach posiadających symetrię translacyjną mogą istnieć obroty o kąty  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  i  $2\pi/6$ . Nie istnieje obrót o  $2\pi/5$ .

**2. Przekształcenie odbicia** polega na odbiciu zwierciadlanym względem pewnej płaszczyzny, tak że po wykonaniu operacji punkt znajdujący się w odległości  $r$  od płaszczyzny znajdzie się po jej przeciwnej stronie w położeniu  $-r$ . Jeśli wybierzemy płaszczyznę  $x$ - $y$  jako płaszczyznę odbicia to przekształcenie odbicia zwierciadlanego nie zmieni współrzędnych  $x$  i  $y$ , a współrzędną  $z$  zamieni na  $-z$ .

**3. Przekształcenie inwersji** względem jakiegoś punktu polega na zamianie współrzędnych  $x, y$  i  $z$  na odpowiednio  $-x$ ,  $-y$  i  $-z$ .

**4. Obrót inwersyjny** to zastosowanie kolejno operacji obrotu i operacji inwersji.

**Zbiór elementów symetrii danego układu jest grupą.**

**Definicja grupy:**

Grupą nazywamy zbiór elementów  $(A, B, \dots)$  z określonym działaniem  $(*)$  taki, że:

- Jeśli  $A$  i  $B$  należą do grupy to element  $A*B = C$  należy do grupy,
- W każdej grupie istnieje element jednostkowy,  $E$ , taki, że  $A*E = E*A = A$ ,
- Dla każdego elementu  $A$  istnieje element przeciwny (odwrotny)  $A^{-1}$ , taki że  $A*A^{-1} = A^{-1}*A = E$ ,
- Działanie jest łączne, to znaczy, że  $(A*B)*C = A*(B*C)$ .

Cechą wspólną operacji symetrii (1-4) jest to, że wszystkie one pozostawiają niezmienny co najmniej jeden punkt przestrzeni (zazwyczaj w punkcie tym umieszcza się początek układu

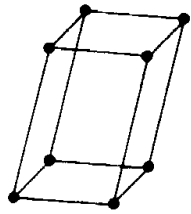
współrzędnych). Ta cecha powoduje, że grupy takie nazywa się **grupami punktowymi**. Łatwo wykazać, że przekształcenia translacji również tworzą grupę. Nie jest to jednak grupa punktowa. **W odniesieniu do kryształów mamy więc do czynienia z grupami punktowymi (złożonymi z operacji symetrii bez operacji translacji) oraz grupami przestrzennymi, których elementami mogą być zarówno przekształcenia (1-4) jak i translacje.**

Teoria grup pozwala w sposób jednoznaczny klasyfikować rodzaje sieci krystalicznej. **Mamy 32 różne punktowe grupy krystalograficzne**, jeśli do tych przekształceń dołączy się translacje to **otrzymany 230 różnych grup przestrzennych**. Jeśli rozważa się sieć krystaliczną (bez bazy) mamy **14 różnych sieci Bravais'a**. Sieci Bravis'a przedstawione są na rysunku.II-4 Parametry komórek elementarnych podane są w tabeli.II-1

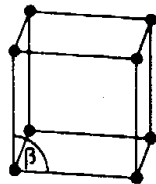
Tabela II-1. Parametry komórek elementarnych 14 sieci przestrzennych

Wektory prymitywne/ osie krystalograficzne	Kąty	Układ krystalograficzny
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	trójskośny
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	jednoskośny
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	rombowy
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonalny
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	heksagonalny
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	romboedryczny
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	regularny

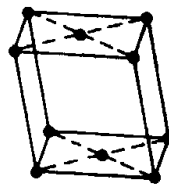
Rysunek II-4. Czternaście trójwymiarowych sieci Bravais'a



trójskośna

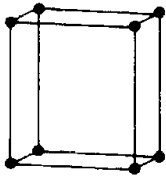


prymitywna

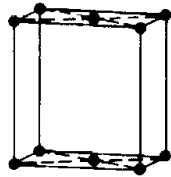


o centrowanej podstawie

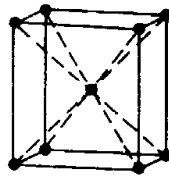
jednoskośna



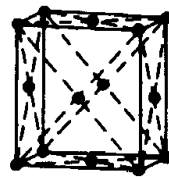
prymitywna



o centrowanej podstawie

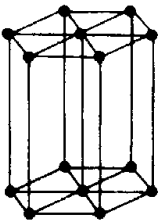


centrowana przestrzennie



centrowana powierzchniowo

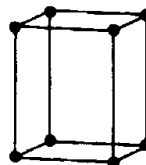
rombowa



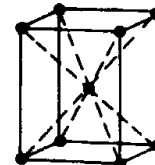
heksagonalna



romboedryczna

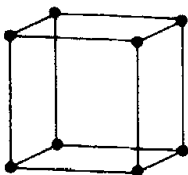


prymitywna

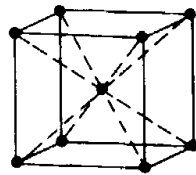


centrowana przestrzennie

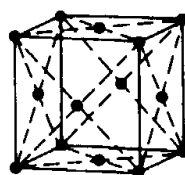
tetragonalna



prymitywna



regularna  
centrowana przestrzennie

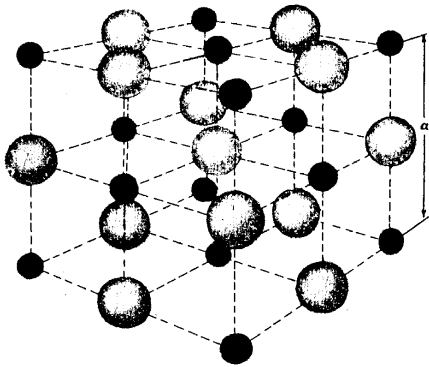


centrowana powierzchniowo

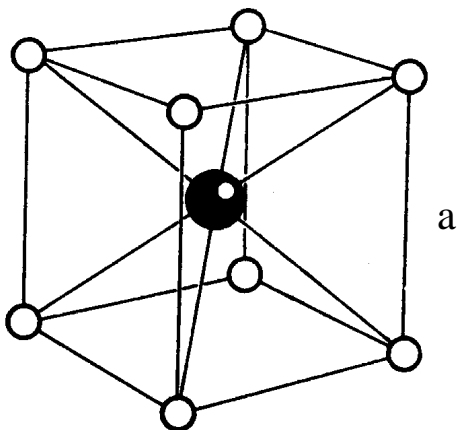
## Przykłady struktur krystalicznych

Jeśli baza w danej sieci ma więcej niż jeden atom wówczas pojawia się konieczność jednoznacznego określenia położenia poszczególnych atomów w komórce elementarnej. W tym celu wybieramy układ współrzędnych tak, że jego osie są równoległe do wektorów translacji prymitywnych **a**, **b** i **c**. Położenia poszczególnych atomów będą określone przez podanie ich współrzędnych. Będą to zawsze liczby mniejsze od 1.

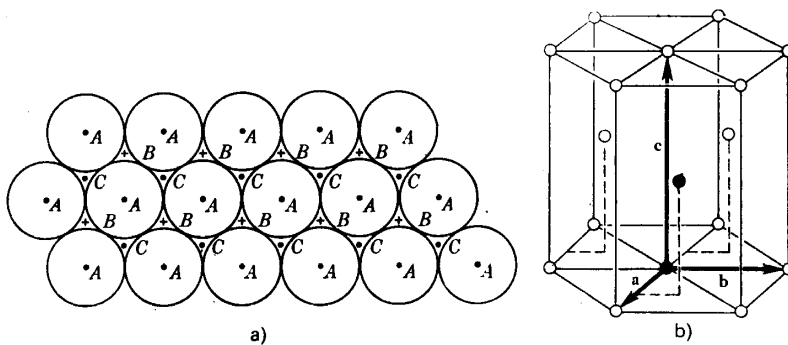
Przykłady



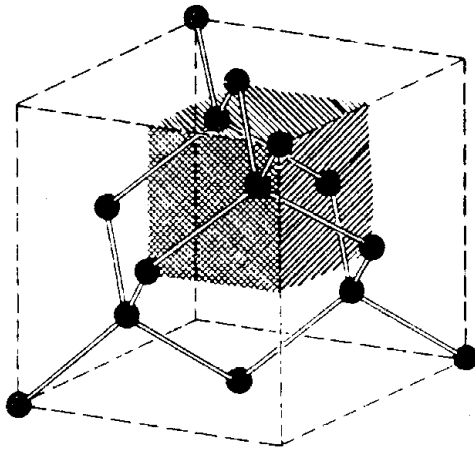
Rysunek II-5. Struktura NaCl – to sieć regularna płasko-centrowana. Jon  $\text{Na}^+$  jest w położeniu 0 0 0, jon  $\text{Cl}^-$  jest w położeniu  $\frac{1}{2}$  0 0



Rysunek II-6. Struktura CsCl – sieć regularna przestrzennie centrowana. Jon  $\text{Cs}^+$  jest w położeniu 0 0 0, jon  $\text{Cl}^-$  jest w położeniu  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ . (Kittel rys 1.26)



Rysunek II-7. Struktura heksagonalna o największym upakowaniu (wurcyt) dwa jony jeden w położeniu 000 drugi w położeniu  $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{3}$  0



a

Rysunek II-8. Struktura diamentu (regularna powierzchniowo centrowana, ale inna niż NaCl). Atomy węgla mają położenia  $000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

### Płaszczyzny sieciowe, wskaźniki Millera

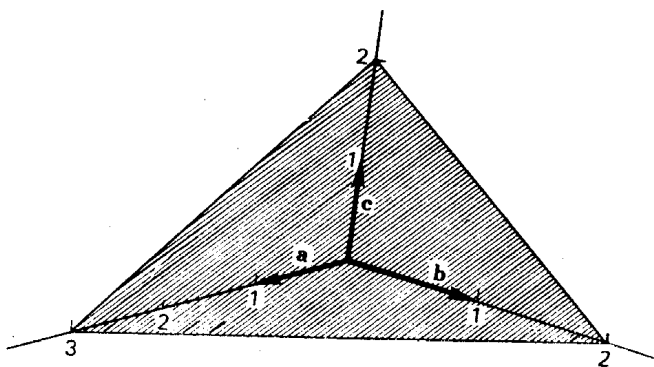
W krytalografii, niezależnie od rodzaju sieci, bardzo ważnym pojęciem jest pojęcie płaszczyzny sieciowej.

**Płaszczyzną sieciową** nazywamy każdą płaszczyznę w kryształcie, na której leżą co najmniej 3 węzły sieci nie leżące na jednej prostej. Praktycznie na tak zdefiniowanej płaszczyźnie, w nieskończonym kryształcie, leży zawsze nieskończona ilość węzłów sieci. Płaszczyznę definiujemy przez podanie parametrów odpowiedniego równania płaszczyzny. Z elementarnej geometrii otrzymujemy następującą relację określającą położenia punktów na płaszczyźnie.

$$\frac{1}{f} = \frac{x}{f_1} + \frac{y}{f_2} + \frac{z}{f_3} \quad (\text{II-4})$$

gdzie  $x, y, z$  są współzrędnymi a  $f_1, f_2$  i  $f_3$  odpowiednimi współczynnikami. W przypadku kryształu odpowiednie równanie musi zawierać warunek dotyczący węzłów sieci. Aby to osiągnąć wystarczy wybrać tak układ współzrędných aby jego osie pokrywały się z kierunkami wektorów translacji prymitywnych **a, b, i c** oraz założyć, że  $f = 1$  oraz  $f_1, f_2, f_3$  są liczbami całkowitymi. Jeżeli równanie (II-4) pomnożymy przez najmniejszą wspólną wielokrotność liczb  $f_1, f_2, f_3$  otrzymamy:

$$M = hx + ky + lx \quad (\text{II-5})$$



Rysunek II-9. Płaszczyzna sieciowa 2 3 3, Najmniejsza wspólna wielokrotność liczb 2 2 i 3 jest 6

we wzorze (II-5) liczby  $h, k, l$  są liczbami naturalnymi. Zauważamy, że tak wybrana płaszczyzna przecina osie w punktach  $x = f_1 \mathbf{a}, y = f_2 \mathbf{b}, z = f_3 \mathbf{c}$  (patrz rysunek II-9).

Liczby  $h, k, l$  noszą nazwę **wskaźników Millera** i mogą przybierać liczby całkowite oraz zero (zero pojawia się w sytuacji gdy dana płaszczyzna jest równoległa do odpowiedniej osi współrzędnych (wektora prymitywnego)). Wszystkie płaszczyzny równoległe do danej płaszczyzny są sobie równoważne. Często zapisuje się równanie płaszczyzny w postaci:

$$1 = hx + ky + lz \quad (\text{II-6})$$

Jest to równanie płaszczyzny najbliższej płaszczyźnie przechodzącej przez początek układu współrzędnych.

Wskaźniki Millera określają rodzinę płaszczyzn równoważnych względem siebie. Skrótowy zapis wygląda następująco (**h k l**). Łatwo zauważyć, że ponieważ odpowiednie płaszczyzny są równoległe wskaźniki Millera (1 2 2) i (2 4 4) są sobie równoważne. W takiej sytuacji zawsze podajemy tylko zespół wskaźników o mniejszych wartościach, w tym przypadku (1 2 2).

## Sieć odwrotna

W krytalografii wprowadza się pojęcie sieci odwrotnej. Sieć odwrotna, a właściwie jej symetria wpływa na wiele własności kryształów, takich jak struktura pasm energetycznych, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, rodzaje drgań sieci itp. Problem z siecią odwrotną polega na tym, że **nie jest ona określona w przestrzeni rzeczywistej**, to znaczy w przestrzeni, w której możemy zobaczyć kryształ. Nie można więc wiązać z siecią odwrotną, żadnych obiektów materialnych w takich jak atomy. Po za tym ma ona jednak wszystkie inne cechy sieci krystalicznej, tzn. możemy wyróżnić w niej węzły sieci ( pewne określone punkty) i analizować jej symetrię identycznie jak to się robi w przypadku zwykłej sieci ( sieci prostej).

Sieć odwrotna określona jest w przestrzeni pędów, ściślej mówiąc w przestrzeni wektorów falowych **k**.

Ponieważ zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej pęd wiąże się z wektorem falowym przy pomocy relacji

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (\text{II-7})$$

obie te przestrzenie, przestrzeń pędów i przestrzeń wektora falowego, są sobie całkowicie równoważne.

Z każdą funkcją określoną w przestrzeni rzeczywistej, o ile tylko jest zbieżna gdy  $r$  dąży do nieskończoności, związana jest jednoznacznie odpowiednia funkcja określona w przestrzeni wektora falowego. Relacja pomiędzy tymi funkcjami nazywana jest transformacją Fouriera.

Definicja: Transformata Fouriera funkcji  $f(\mathbf{r})$ , funkcja  $g(\mathbf{k})$  jest dana przez relacje:

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \exp[-i \mathbf{k} \mathbf{r}] f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-8})$$

Istnieje oczywiście transformacja odwrotna, tak, że



$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \exp[i \mathbf{kr}] g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (\text{II-9})$$

Jeśli  $f(\mathbf{r})$  jest funkcją periodyczną z okresem sieci krystalicznej prostej, tzn. niezmienniczą względem odpowiednich operacji symetrii nie zmieniających danej sieci, to  $g(\mathbf{k})$  dana wzorem (II-8) jest odpowiadającą jej funkcją określoną w przestrzeni pędów (przestrzeni wektora falowego), niezmienniczą względem operacji symetrii odpowiedniej **sieci odwrotnej**.

W szczególności jeśli w przestrzeni rzeczywistej sieć krystaliczna jest niezmiennicza ze względu na przekształcenia translacji określone przez wektory translacji prymitywnych  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ :

$$\mathbf{R} = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2 + p \mathbf{a}_3 \quad (\text{II-10})$$

To odpowiadająca jej sieć odwrotna jest niezmiennicza ze względu na przekształcenia translacji o wektor  $\mathbf{G}$  zdefiniowany następująco:

$$\mathbf{G} = h \mathbf{g}_1 + k \mathbf{g}_2 + l \mathbf{g}_3 \quad (\text{II-11})$$

gdzie  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$  są wektorami prymitywnymi sieci odwrotnej. Wektory prymitywne sieci odwrotnej i sieci prostej powiązane są następującymi relacjami:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (\text{II-12})$$

$$\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad (\text{II-13})$$

$$\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (\text{II-14})$$

$V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  jest objętością komórki elementarnej sieci prostej. Wektory  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ , mają to samo znaczenie w sieci odwrotnej jak miały wektory  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  w sieci prostej.  $h, k, l$  są liczbami całkowitymi. Współczynniki te nie przypadkowo zostały nazwane tymi samymi literami co wskaźniki Millera. Łatwo bowiem udowodnić, że wektor  $\mathbf{G}$  zdefiniowany równaniem (II-11) jest prostopadły do płaszczyzny sieci prostej określonej właśnie przez wskaźniki Millera  $h, k, l$ . Wobec powyższego każdemu wektorowi translacji w sieci odwrotnej odpowiada określona płaszczyzna w sieci prostej.

**Jeśli chodzi o klasyfikację sieci odwrotnych to ze względu na odwracalność transformaty Fouriera musi być ona taka sama jak w przypadku sieci prostej.** Mamy więc tu również 14 sieci Bravais'a, 32 grupy punktowe i 230 grup przestrzennych.

Podobnie jak w sieci prostej, w sieci odwrotnej definiuje się komórkę elementarną. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że komórkę elementarną sieci odwrotnej mającą najmniejszą możliwą objętość nazywamy **pierwszą strefą Brillouina**. Metoda konstruowania pierwszej strefy Brillouina w sieci odwrotnej jest identyczna z konstrukcją komórki Wignera-Seitza w sieci prostej.