

# Wstęp do krystalografii

## Periodyczna sieć atomów

Idealny kryształ jest zbudowany z powtarzających się w przestrzeni identycznych jednostek strukturalnych. W najprostszych kryształach jednostką strukturalną jest pojedynczy atom, ale jednostka strukturalna może zawierać także wiele atomów lub cząsteczek. Strukturę wszystkich kryształów można opisać za pomocą sieci, w której z każdym punktem (węzłem) jest związana grupa atomów. Tę grupę atomów nazywamy **bazą**; dzięki powtarzaniu jej w przestrzeni powstaje struktura krystaliczna.

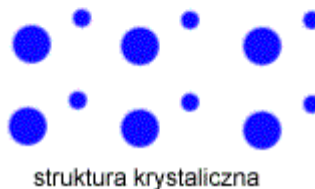
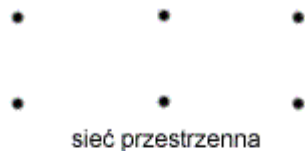
## Wektory translacji sieci

Sieć jest zdefiniowana przez trzy podstawowe wektory translacji sieci  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  takie, że ułożenie atomów wygląda tak samo z punktu  $\mathbf{r}$  jak i z punktu  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$$

gdzie  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$  są dowolnymi liczbami całkowitymi. Zbiór  $\mathbf{r}'$ , określonych przez powyższy wzór dla wszystkich  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$  definiuje sieć. Sieć jest matematyczną abstrakcją; strukturę krystaliczną otrzymujemy wtedy, gdy baza atomów jest jednoznacznie przyporządkowana każdemu węzłowi. Mamy więc logiczny związek :

**sieć + baza = struktura krystaliczna.**



Do zdefiniowania osi krystalicznych służą często podstawowe wektory translacji. Wektory te ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ) tworzą trzy sąsiednie krawędzie równoległoscianu. Jeśli węzły są tylko w wierzchołkach równoległoscianu, mówimy o równoległoscianie elementarnym. Przekształcenie translacji sieci definiuje się jako przesunięcie sieci kryształu o wektor translacji. Wektor łączący dwa dowolne węzły sieci ma postać :

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$$

Aby opisać strukturę krystaliczną, trzeba odpowiedzieć na trzy pytania : Jaka jest sieć ? Jakie wybieramy wektory  $\mathbf{a}_1$  ,  $\mathbf{a}_2$  ,  $\mathbf{a}_3$  ? Jaka jest baza ?

Baza atomowa jest związana z każdym węzłem sieci, przy czym jej struktura wewnętrzna i orientacja nie ulegają zmianie przy przejściu od jednego węzła do innego. Baza może zawierać jeden atom lub więcej. Położenie atomu j bazy względem węzła sieci, z którym jest ona związana, opisuje wektor :

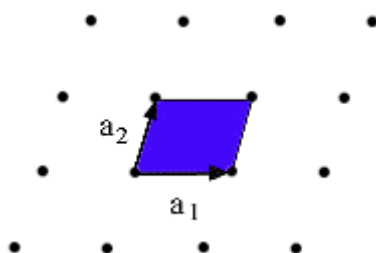
$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$$

Początek układu współrzędnych możemy umieścić w tym węźle i wtedy spełniony jest warunek:

$$0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$$

### *Komórka elementarna sieci*

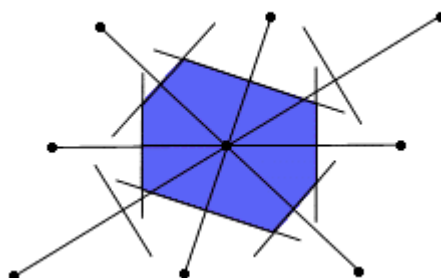
Równoległoscian zdefiniowany przez trzy wektory translacji  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  nazywamy komórką elementarną. Jest to typowy sposób wyboru komórki elementarnej.



Komórka elementarna ma taką własność, że powielając ją i odpowiednio przesuwać w wyniku przekształceń translacji wypełnimy całą przestrzeń kryształu. Komórka elementarna o najmniejszej możliwej objętości nazywana jest komórką prymitywną. Dla danej sieci można wybrać wektory translacji i komórkę elementarną na wiele sposobów. Liczba węzłów w komórce elementarnej oraz liczba atomów w bazie – są charakterystyczne dla danej struktury krystalicznej przy ustalonym wyborze komórki elementarnej. Jeśli komórka elementarna jest równoległoscianem z węzłami tylko w narożach, to całkowita liczba węzłów w komórce jest równa jeden :  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ . Z elementarnego rachunku wektorowego wynika, że objętość równoległoscianu zbudowanego na wektorach  $\mathbf{a}_1$  ,  $\mathbf{a}_2$  ,  $\mathbf{a}_3$  jest równa :

$$V_C = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$$

Czasami komórkę elementarna wyodrębnia się również według poniższego schematu:

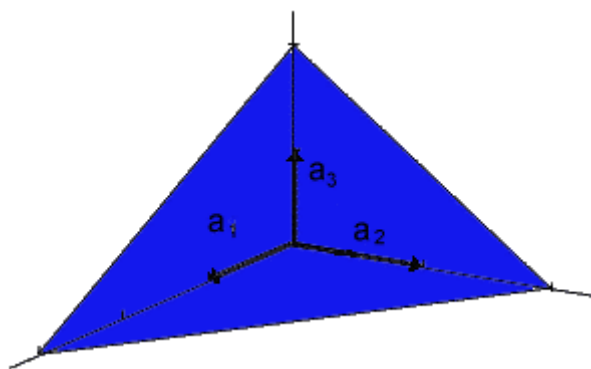


1. narysować linie łączące dany węzeł ze wszystkimi sąsiednimi węzłami;
2. pośrodku tych linii poprowadzić proste lub płaszczyzny prostopadłe.

Najmniejsza objętość wyodrębniona w ten sposób nosi nazwę komórki elementarnej **Wignera-Seitza**.

### *Wskaźniki płaszczyzn i kierunki krystalograficzne*

Orientacja płaszczyzny krystalograficznej określona jest przez trzy punkty na płaszczyźnie nie leżące na jednej prostej. Jeśli każdy punkt leży na innej osi krystalograficznej, położenie płaszczyzny określają współrzędne tych punktów w jednostkach stałych sieci krystalicznej  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Jednak w analizie strukturalnej wygodniej jest określać orientacje płaszczyzn za pomocą



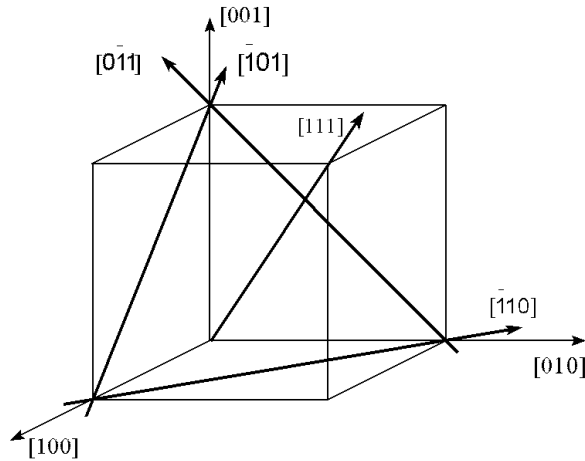
wskaźników wyznaczonych według następujących zasad :

- Należy znaleźć współrzędne przecięcia płaszczyzny z osiami wyznaczonymi wektorami translacji (w jednostkach stałych sieci).
- Należy utworzyć odwrotności tych liczb, a następnie znaleźć trzy najmniejsze liczby całkowite mające ten sam stosunek. Liczby te zapisane w nawiasach (hkl) są wskaźnikami płaszczyzny.

Jeśli płaszczyzna przecina np. osie w punktach 4, 1, 2, to odwrotności są równe  $1/4$ ,  $1$ ,  $1/2$ , najmniejsze zaś liczby całkowite o tym samym stosunku to (1,4,2). Gdy przecięcie jest w nieskończoności, odpowiedni wskaźnik jest równy zero. Wskaźniki (hkl) określają pojedynczą płaszczyznę lub układ płaszczyzn równoległych. Jeśli płaszczyzna przecina oś po stronie ujemnych wartości to odpowiedni wskaźnik ma wartość ujemną, co zaznaczamy poziomą kreską nad wskaźnikiem. Ściany sześcianu w kryształach regularnych mają wskaźniki (100), (010), (001),  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(00\bar{1})$ .

Płaszczyzny równoważne sobie dzięki symetrii oznaczane są wskaźnikami w nawiasach klamrowych; zatem ściany sześcianu opisane są wskaźnikami {100}.

Kierunek w kryształach opisujemy za pomocą wskaźników [uvw], które są układem najmniejszych liczb całkowitych o takim stosunku, jaki mają składowe wektora opisującego kierunek w układzie współrzędnych utworzonym przez wektory bazowe  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Przykładowo oś  $a_1$  ma kierunek [100]. Rodzinę równoważnych kierunków oznaczamy jako <hkl>. Kilka przykładowych kierunków w kryształach o symetrii regularnej pokazano poniżej.



### *Wektory sieci odwrotnej*

Zdefiniowane są jako  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  :

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

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

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

Jeśli  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  są podstawowymi wektorami translacji sieci krystalicznej, to  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  są podstawowymi wektorami translacji sieci odwrotnej. Każdy wektor zdefiniowany powyższym wyrażeniem jest prostopadły do dwóch wektorów sieci prostej (zwanej siecią rzeczywistą). Wektory  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  mają następującą własność :

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$$

( $\delta_{ij}$  jest deltą Kröneckera).

Węzły sieci odwrotnej są wyznaczone przez zbiór wektorów :

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$$

gdzie  $v_1, v_2, v_3$  są liczbami całkowitymi. Tak zapisany wektor  $\mathbf{G}$  jest **wektorem sieci odwrotnej**. Każda struktura krystaliczna ma związane ze sobą dwie sieci: sieć krystaliczną prostą i sieć odwrotną. Obraz dyfrakcyjny kryształu jest obrazem sieci odwrotnej. Wektory sieci prostej mają wymiar długości; wektory sieci odwrotnej mają wymiar odwrotności długości. Sieć odwrotna jest siecią w przestrzeni Fouriera.