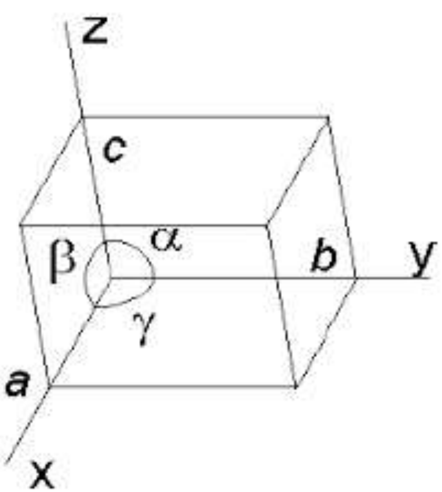
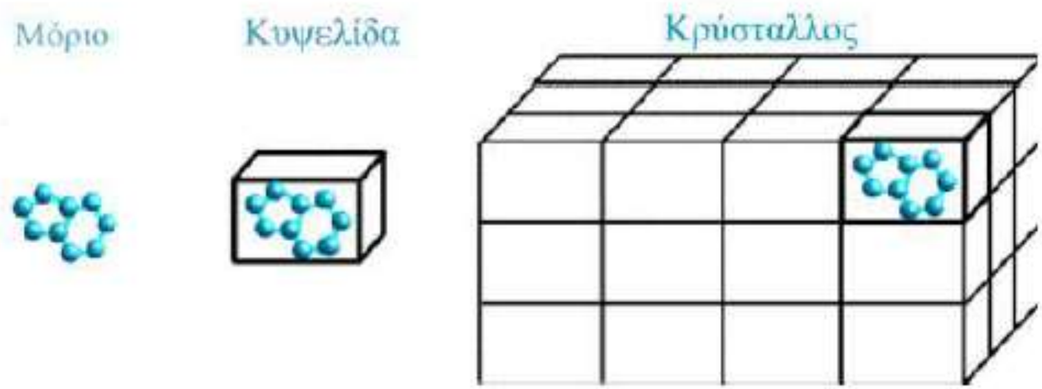
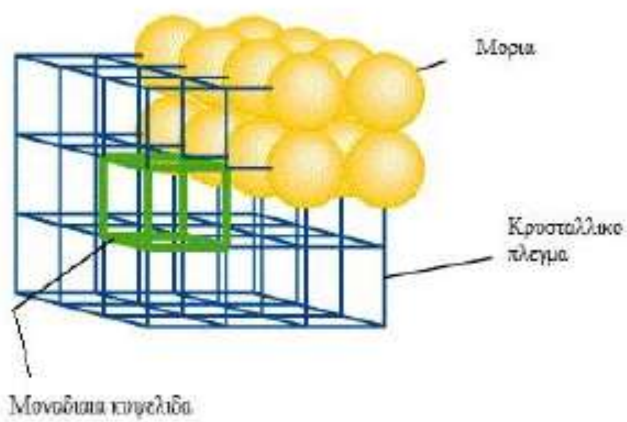
Το κρυσταλλικό πλέγμα και η μοναδιαία κυψελίδα

Ένας κρύσταλλος αποτελείται από όμοιες κυψελίδες που έχουν τον ίδιο προσανατολισμό και επαναλαμβάνονται στις τρεις διαστάσεις, ώστε να δημιουργούν ένα κανονικό τρισδιάστατο **πλέγμα**. Η μονάδα όγκου του πλέγματος με πλευρές a, b, c ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**, μπορεί να επιλεγεί με διαφόρους τρόπους και περιορίζεται να έχει σχήματα τα οποία επαναλαμβανόμενα με μετατόπιση να μην αφήνουν κενά. Στην απλούστερη περίπτωση η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει ένα μόνο μόριο, **συνήθως όμως αποτελείται από δύο ή περισσότερα μόρια** συνδεόμενα με κάποιο είδος συμμετρικής διευθέτησης, έτσι ώστε να συμπληρώνουν τον χώρο πιο ικανοποιητικά παρά αν ήταν το καθένα μόνο του.

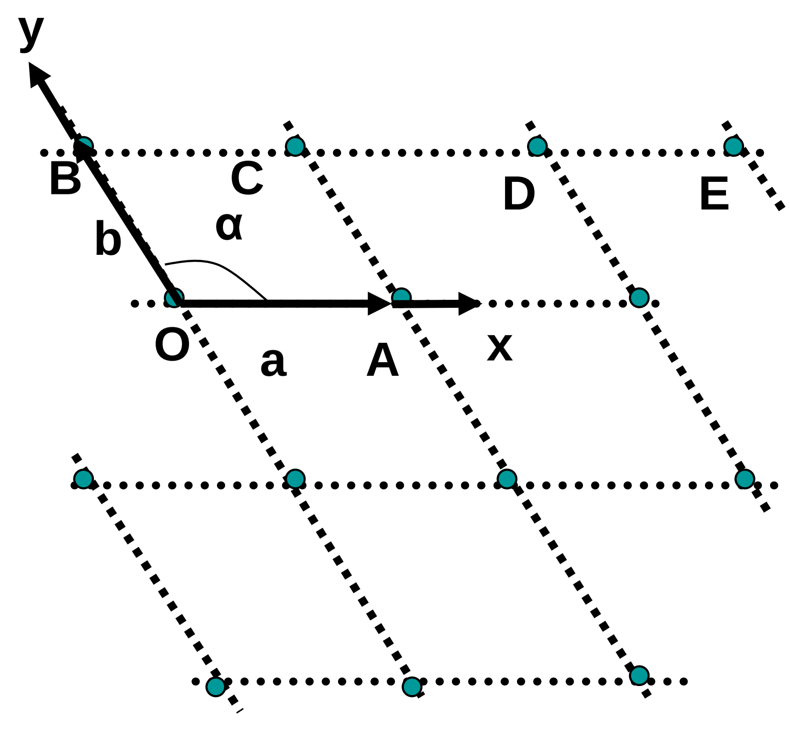






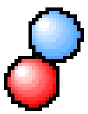
Κρυσταλλικό πλέγμα

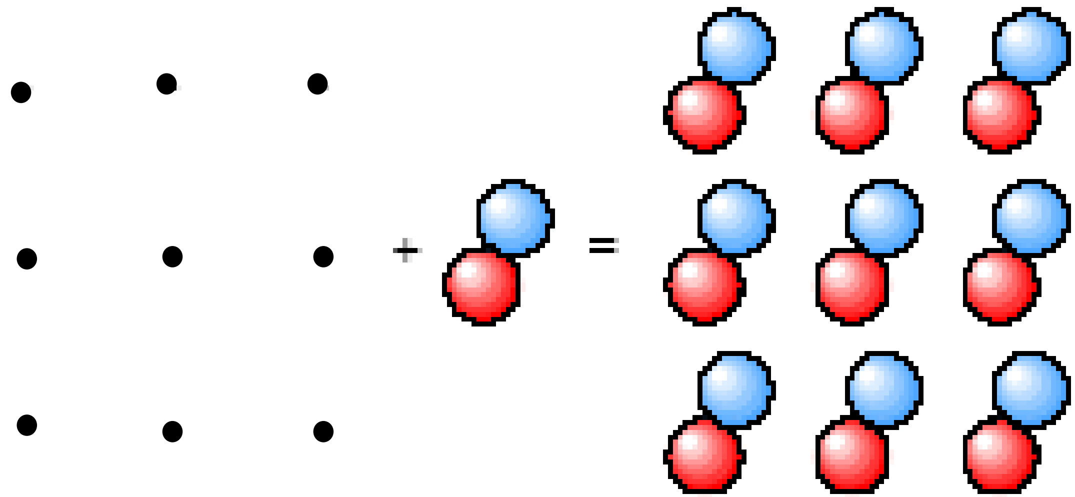
- **Διάταξη σημείων χώρου που εκτείνεται στο άπειρο,**
- **Τα περιβάλλοντα σημεία είναι τα ίδια για κάθε σημείο του πλέγματος**
- **Η διάταξη επαναλαμβάνεται περιοδικά σε όλο τον κρύσταλλο**



Κρυσταλλική δομή =
Κρυσταλλικό πλέγμα + Βάση

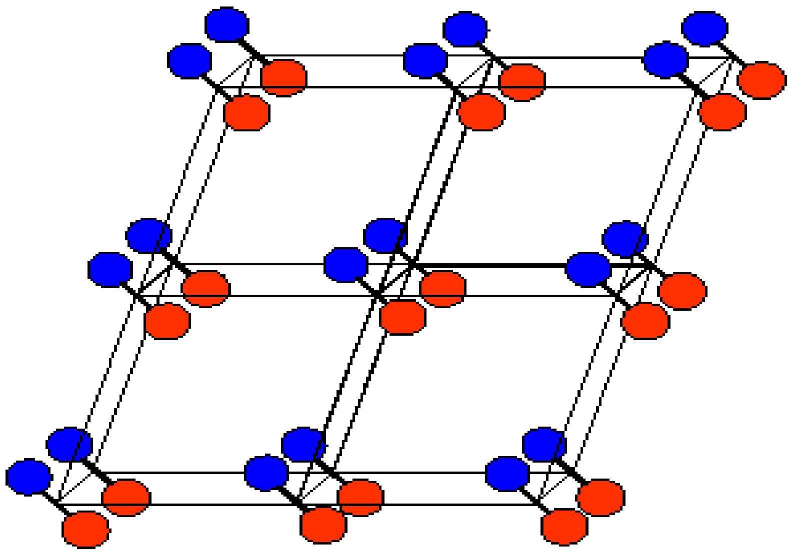
- **Η κρυσταλλική δομή προκύπτει από την προσαρμογή ατόμων, ομάδων ατόμων ή μορίων που ονομάζονται βάση (μοτίβο) στο κρυσταλλικό πλέγμα.**

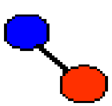
Κρυσταλλική δομή = Κρυσταλλικό πλέγμα • + Βάση 



Κρυσταλλική δομή

- **Μην συγχέεται τα άτομα με τα σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος**
- **τα σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος είναι γεωμετρικά σημεία**
- **Τα σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος δεν βρίσκονται υποχρεωτικά σε κέντρα ατόμων**



Κρυσταλλική δομή = Κρυσταλλικό πλέγμα • + Βάση 

Η Κρυσταλλική Δομή

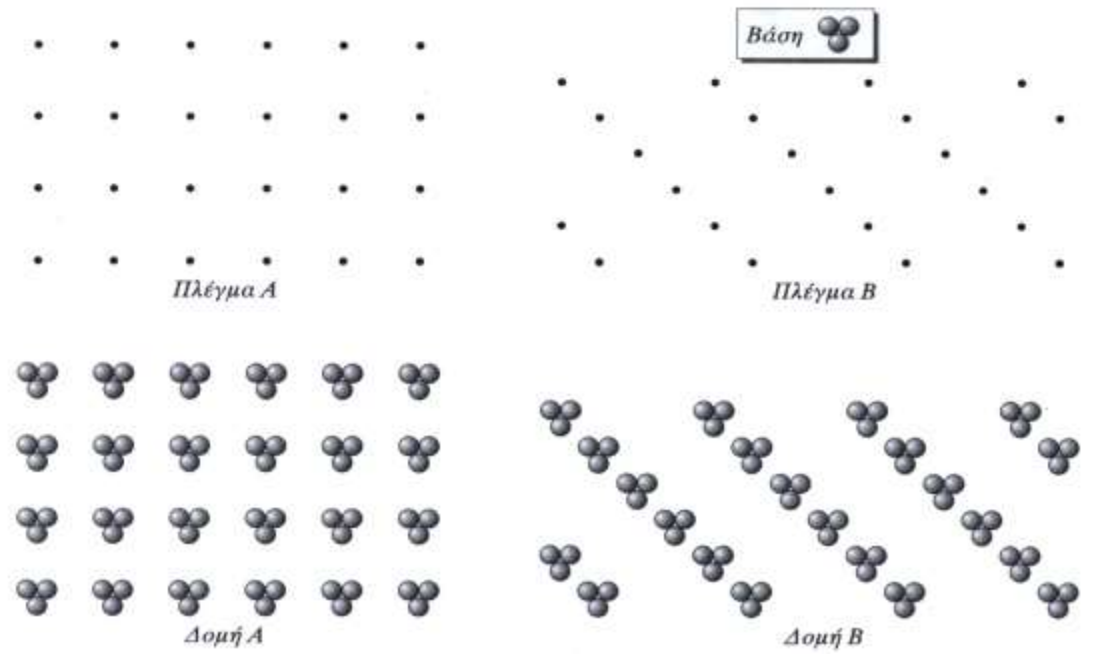
Περιοδική επανάληψη σε τρεις διαστάσεις της ίδιας δομικής μονάδας. Οι δομικές αυτές μονάδες είναι μόρια ή ομάδες μορίων.

Πλέγμα ένα σύνολο γεωμετρικών σημείων που ορίζονται από τρία θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης **a**, **b**, **c** και εμφανίζουν μια κανονική περιοδική διάταξη στο χώρο ώστε:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$ όπου u, v, w είναι τυχαίοι ακέραιοι.

Το παραλληλεπίπεδο που ορίζεται από την κατάλληλη επιλογή των αξόνων **a**, **b**, **c** ονομάζεται ***μοναδιαία κυψελίδα***. Ο κρύσταλλος μπορεί να θεωρηθεί ότι παράγεται με μετατόπιση κατά τις τρεις διαστάσεις μιας μοναδιαίας κυψελίδας.

Μία κρυσταλλική δομή σχηματίζεται με την περιοδική (παράλληλη) μετατόπιση και προς τις τρεις κατευθύνσεις του καθορισμένου χώρου, μιας δομικής μονάδας που ονομάζεται και ***βάση***.



Ανάλυση Κρυσταλλικής Δομής

i) τα διανύσματα (περίοδοι) μετατόπισης **a**, **b**, **c**

ii) το είδος των ατόμων της βάσης

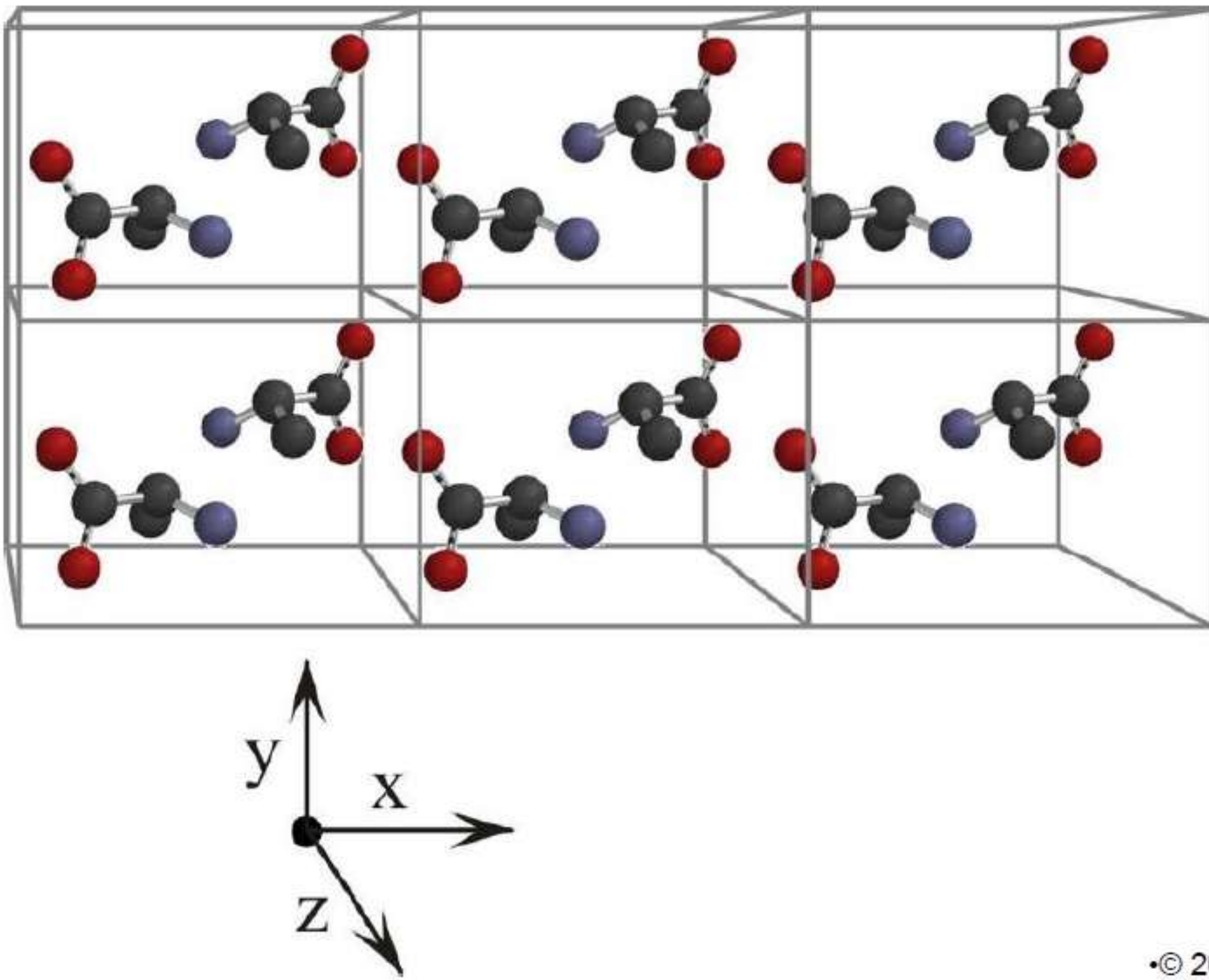
iii) οι σχετικές συντεταγμένες x_j, y_j, z_j (j = 1, ...,N)

Στόχος της δομικής ανάλυσης είναι η εύρεση της κατανομής της ατομικής ηλεκτρονικής πυκνότητας, όπως αυτή εμφανίζεται περιοδικά σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου, με τη χρήση των δεδομένων που προκύπτουν από τα πειράματα περίθλασης (diffraction data).

Αυτό ουσιαστικά συνεπάγεται τον καθορισμό των ***ατομικών θέσεων***.

Εντάσεις περίθλασης: ακτίνων–x, ηλεκτρονίων ή νετρονίων i

Μελέτη και διερεύνηση των αποτελεσμάτων της περίθλασης των ακτίνων–x στον μονοκρύσταλλο.



y
x
z

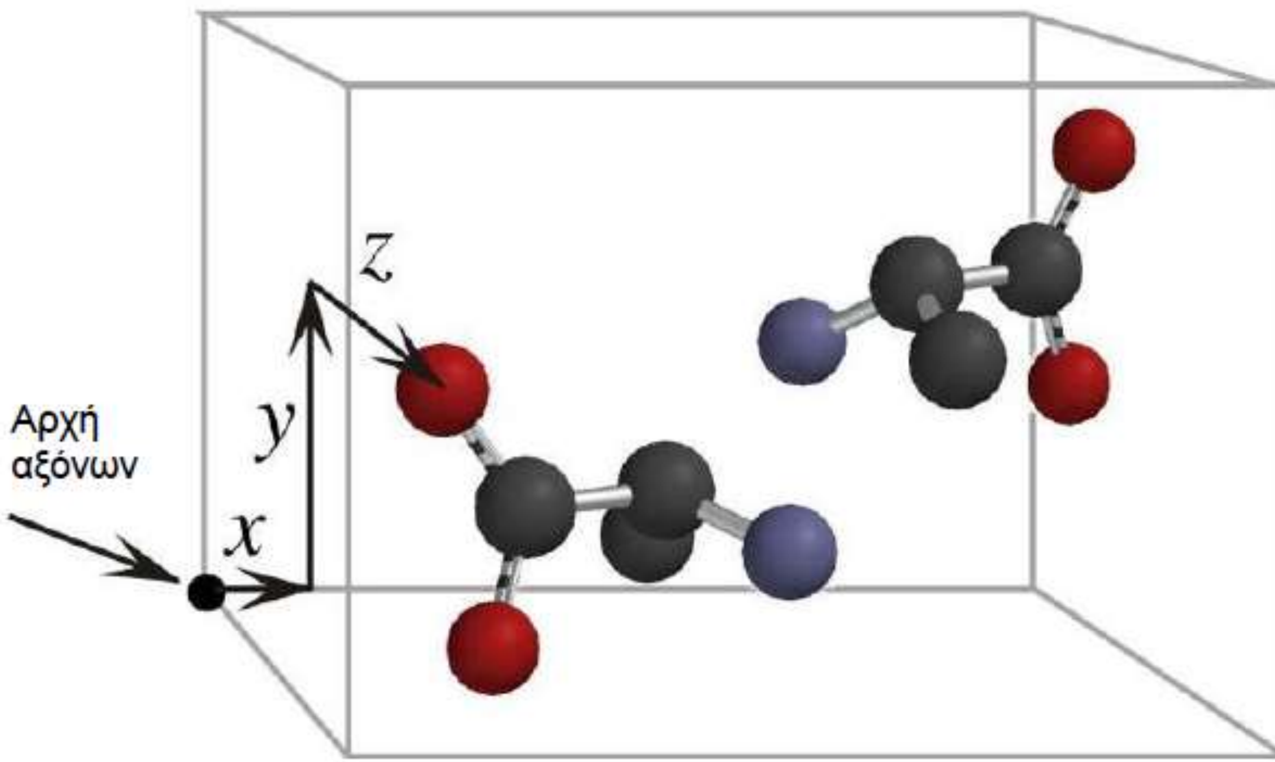
Κρυσταλλική δομή

Η κρυσταλλική δομή περιγράφεται από ένα σετ συντεταγμένων x, y, z των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα.

Το σύστημα συντεταγμένων συνήθως συμπίπτει με τους άξονες της μοναδιαίας κυψελίδας.

Οι συντεταγμένες είναι είτε σε Angstroms (1 A =0,1 nm)

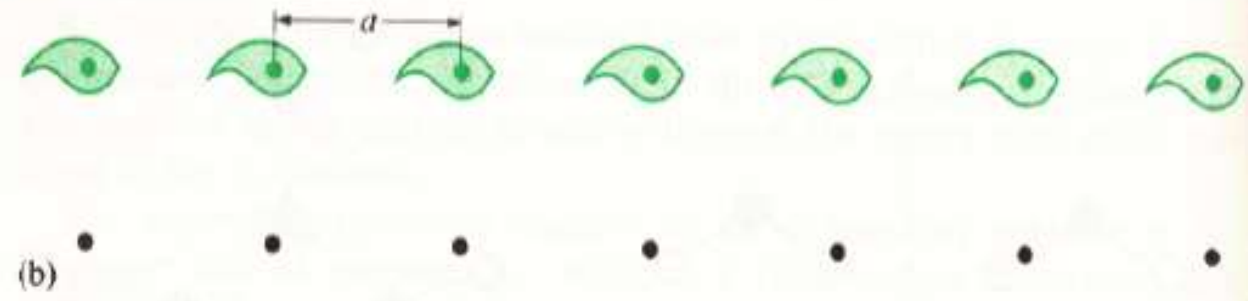
είτε είναι κλασματικές δηλαδη (x/a, y/b, z/c)



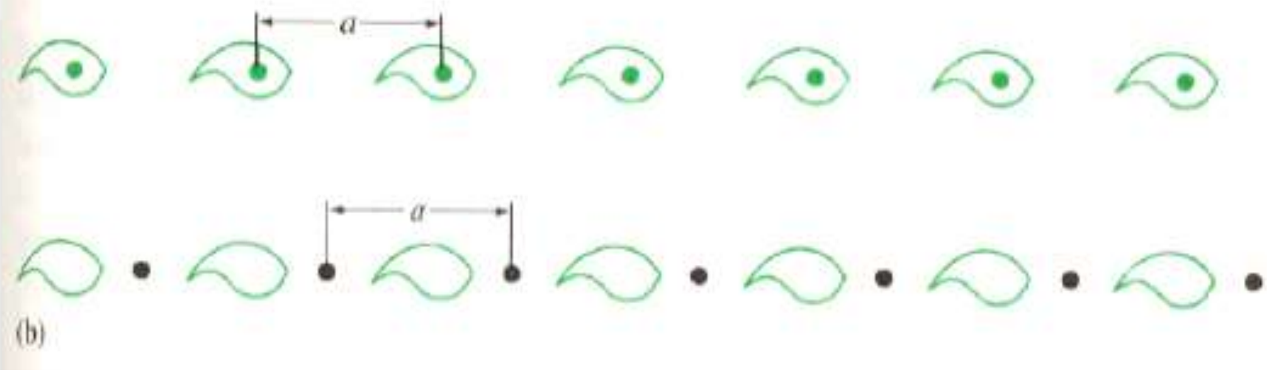
Μοναδιαία κυψελίδα σε 1-διάσταση

a. The lattice and its unit in 1D:

$T = m\underline{a}$ $(m = 0, \pm 1, \pm 2, \ \ldots)$

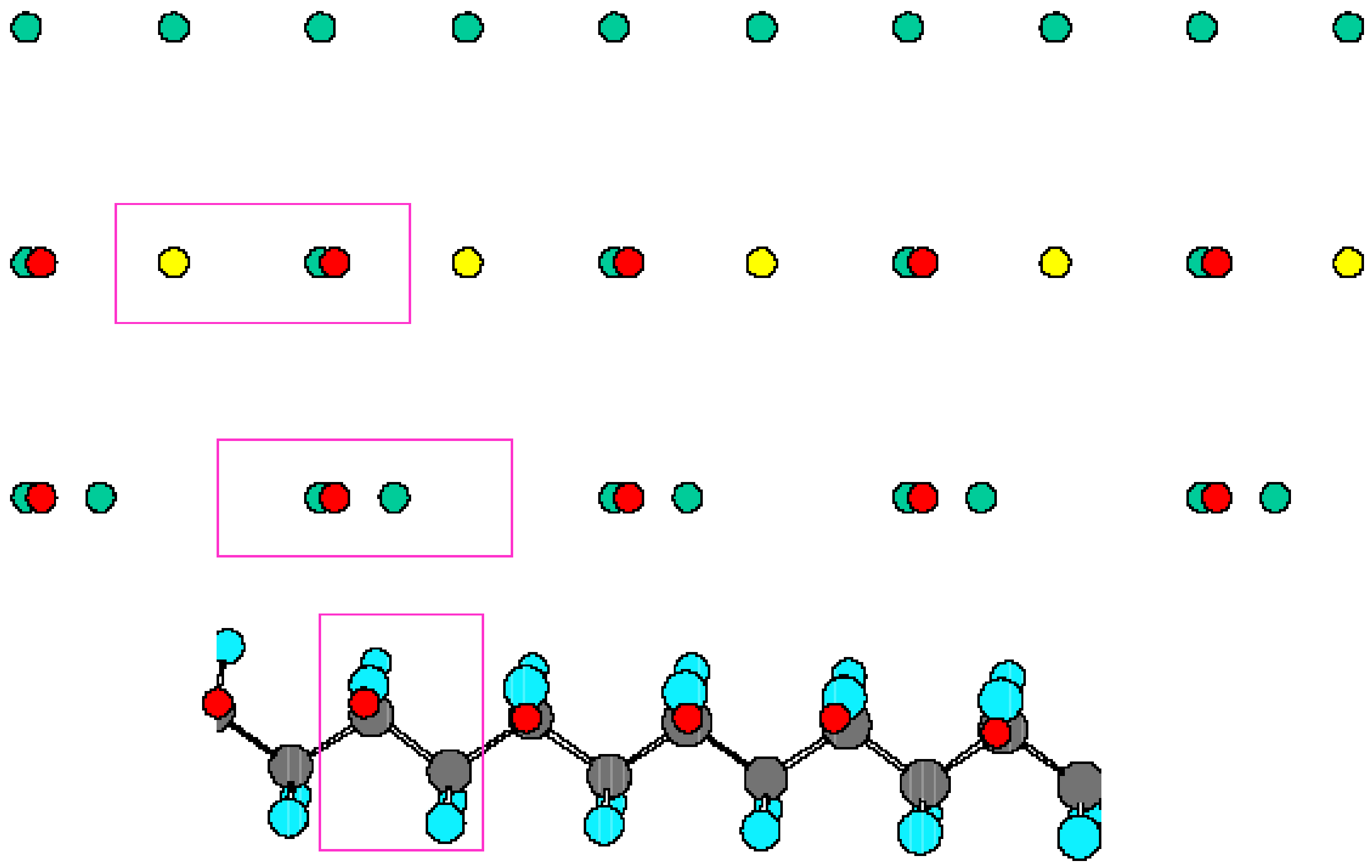


A one-dimensional lattice.



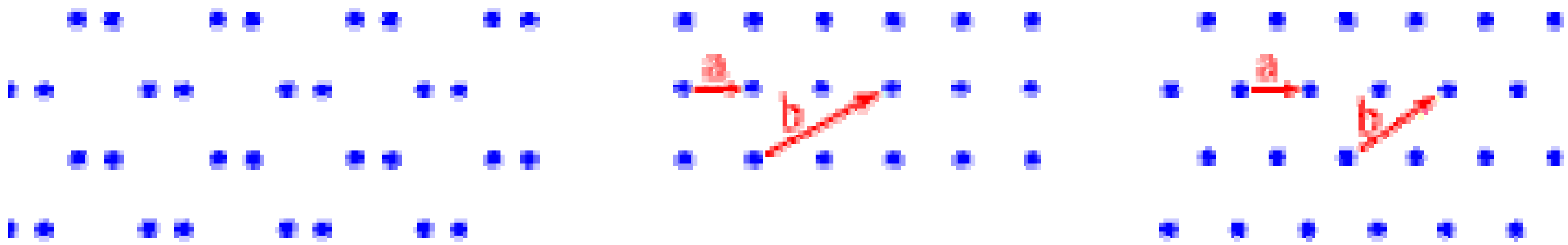
Choice of unit cell in a one-dimensional lattice.

Μοναδιαία κυψελίδα σε 1-διάσταση



One dimensional lattice

Κρυσταλλικό πλέγμα σε 2-διάστασεις



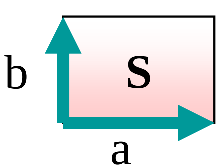
Lattice:

- A periodic pattern of points in space, such that each lattice point has identical surroundings.
- Can be reproduced by translational motion along the vector between any two points.

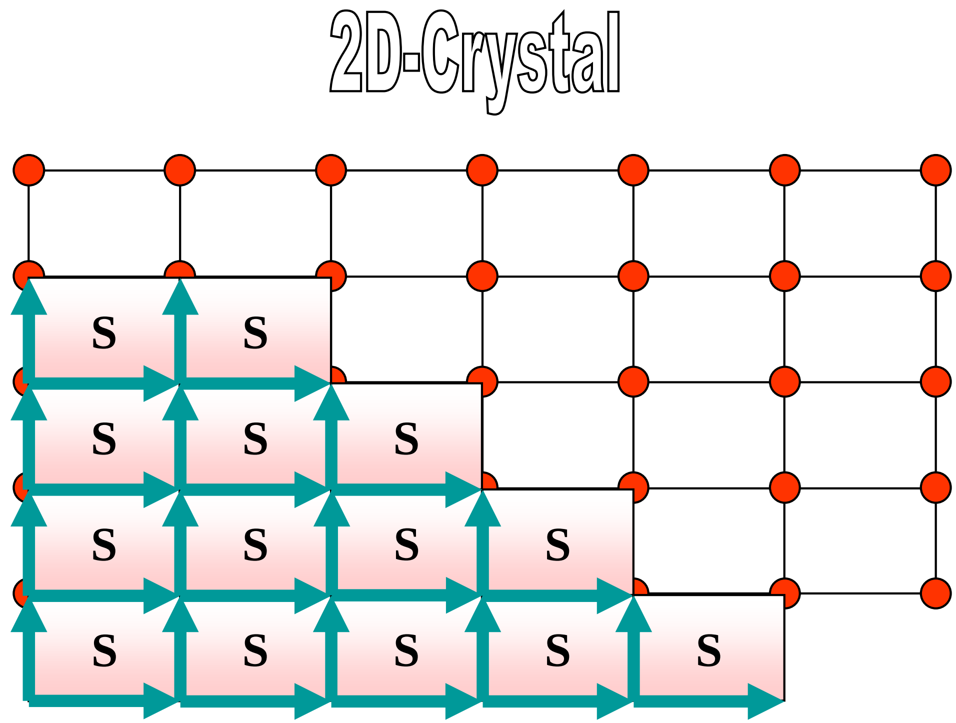
$$T = m\underline{a} + n\underline{b} \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \ \ldots)$$

Μοναδιαία κυψελίδα σε 2D

- Το μικρότερο κομμάτι του κρυστάλλου (ομάδα ατόμων, ιόντων ή μορίων), το οποίο αποτελεί το δομικό λίθο που καθαρά με μεταφορική επανάληψη του σχηματίζει όλον τον κρύσταλλο



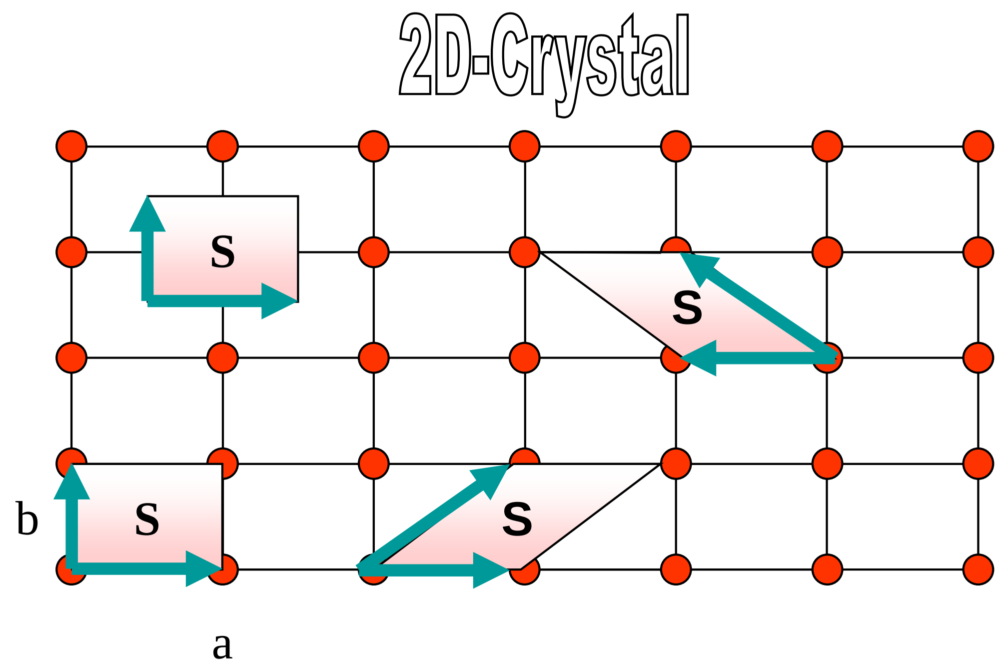
Μοναδιαία κυψελίδα



$T = m\underline{a} + n\underline{b}$ ($m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$)

Μοναδιαία κυψελίδα σε 2D

- **Η επιλογή της μοναδιαίας κυψελίδας δεν είναι μοναδική**



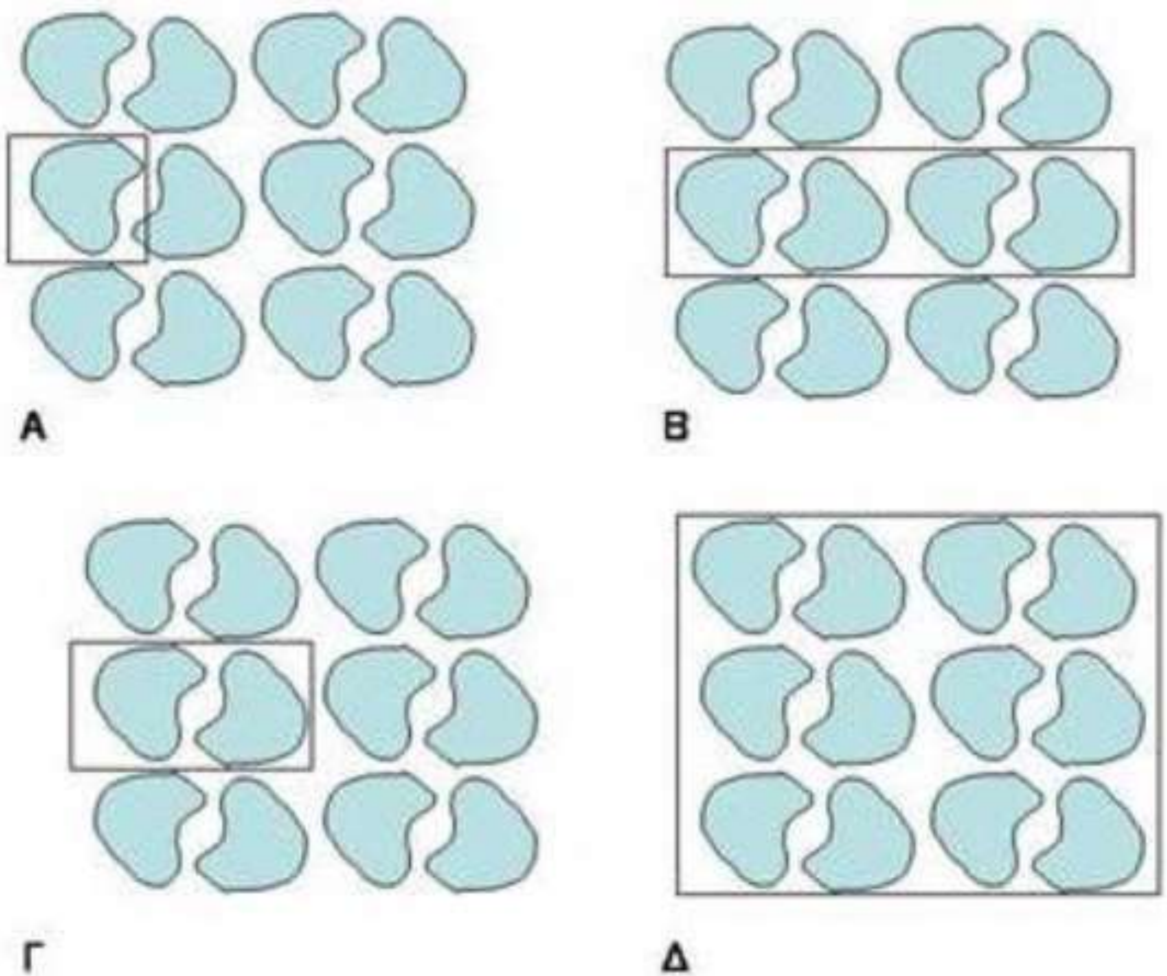
T = m$\underline{a}$ + n$\underline{b}$ (m, n = 0,±1, ± 2, …)

Unit Cell Choice

- There is always more than possible choice of unit cell
- By convention the unit cell is chosen so that it is as small as possible while reflecting the full symmetry of the lattice

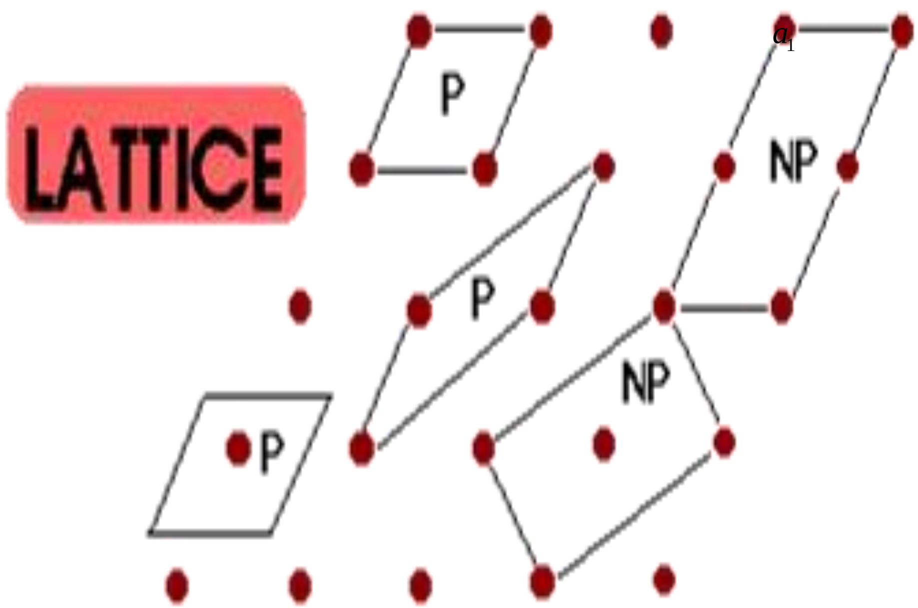
1) The highest symmetry
2) The smallest area (or volume)

Άσκηση : Ποιο από τα παρακάτω κουτιά είναι η σωστή μοναδιαία κυψελίδα;



Primitive Unit Cell

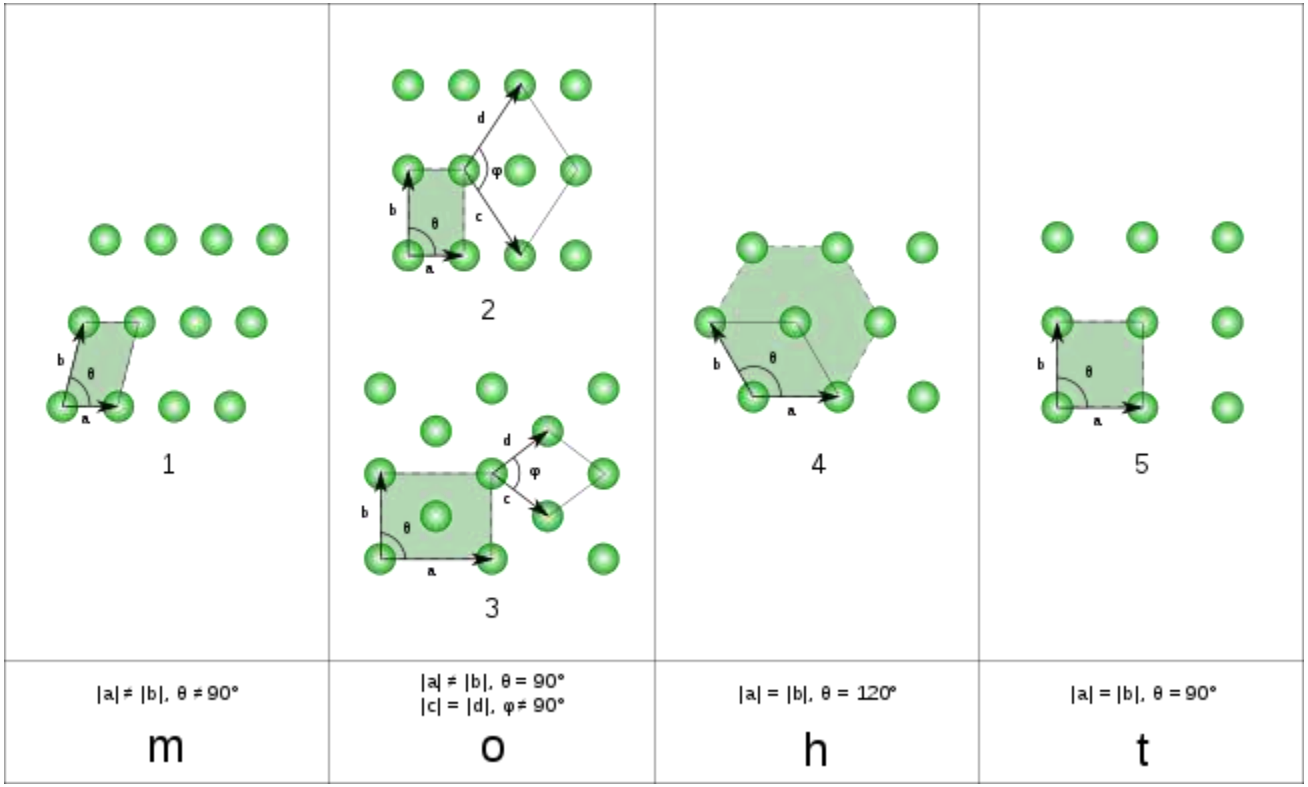
- The primitive unit cell must have only one lattice point.
- There can be different choices for lattice vectors , but the volumes of these primitive cells are all the same.



P = Primitive Unit Cell
NP = Non-Primitive Unit Cell

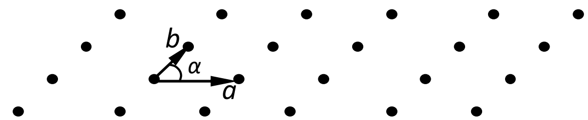
Μοναδιαία κυψελίδα σε 2-διάστασεις

Πλέγμα Bravais

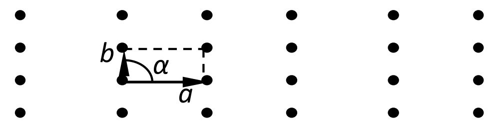


Στις 2-διαστάσεις υπάρχουν 5 πλέγματα Bravais που ανήκουν σε 4 κρυσταλλικές οικογένειες.

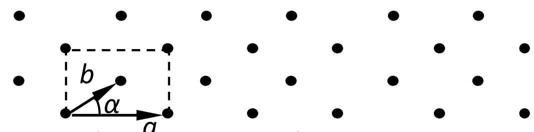
m – oblique,
o – rectangular and centered rectangular,
h – hexagonal, and
t – tetragonal



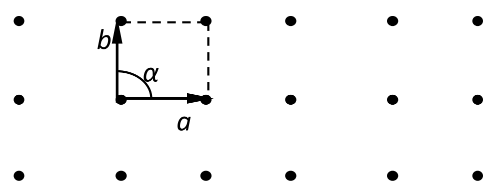
Πλάγιο :



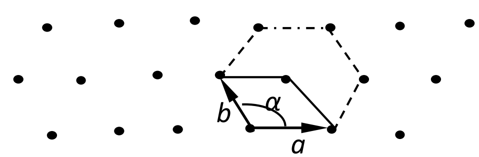
Ορθογώνιο :



Ορθογώνιο βασικεντρωμένο :



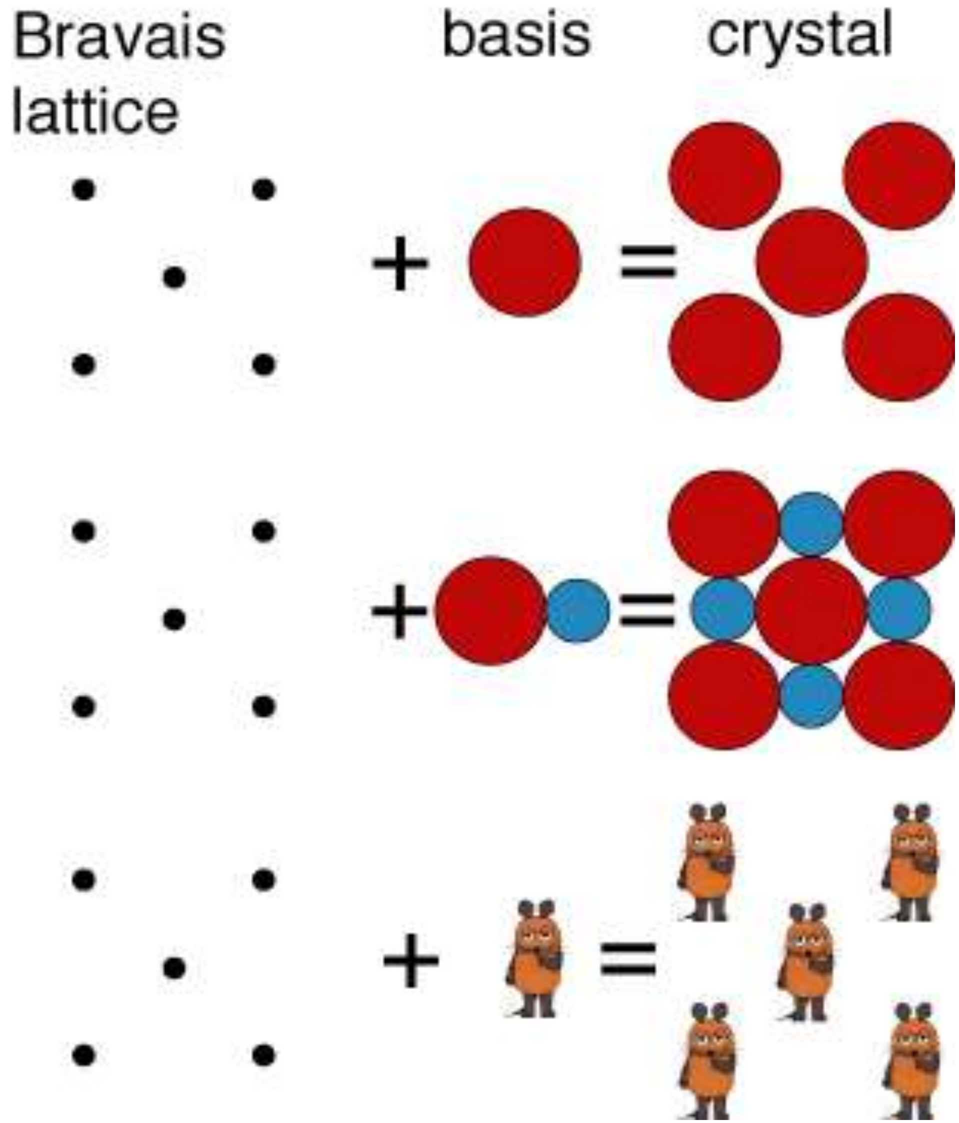
Τετραγωνικό :



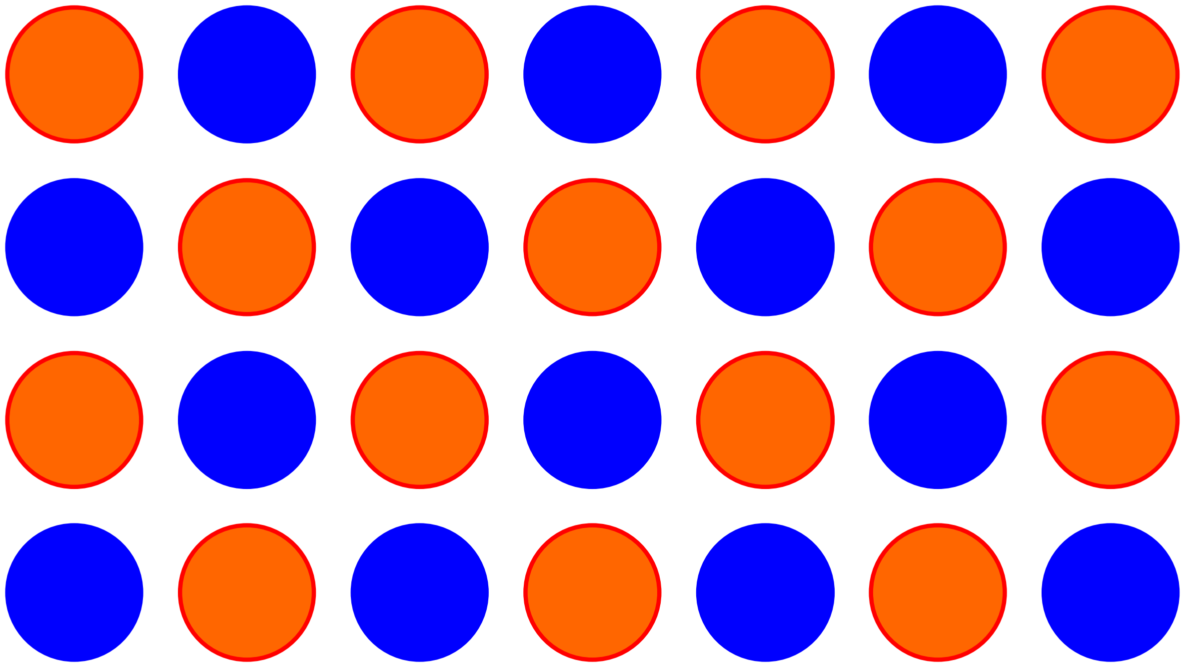
Εξαγωνικό :

Σχήμα 2-9

Δισδιάστατο πλέγμα Bravais με διαφορετικές βάσεις

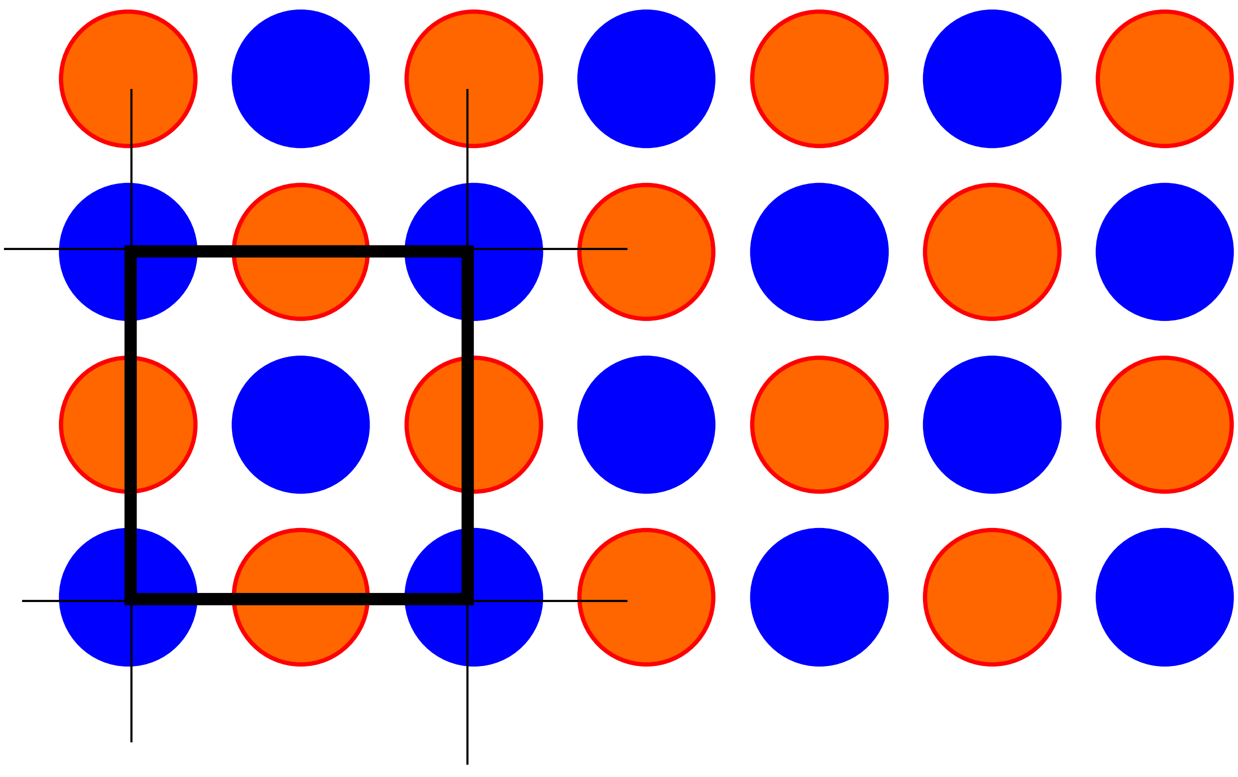


Μοναδιαία κυψελίδα σε 2D
Παράδειγμα: NaCl

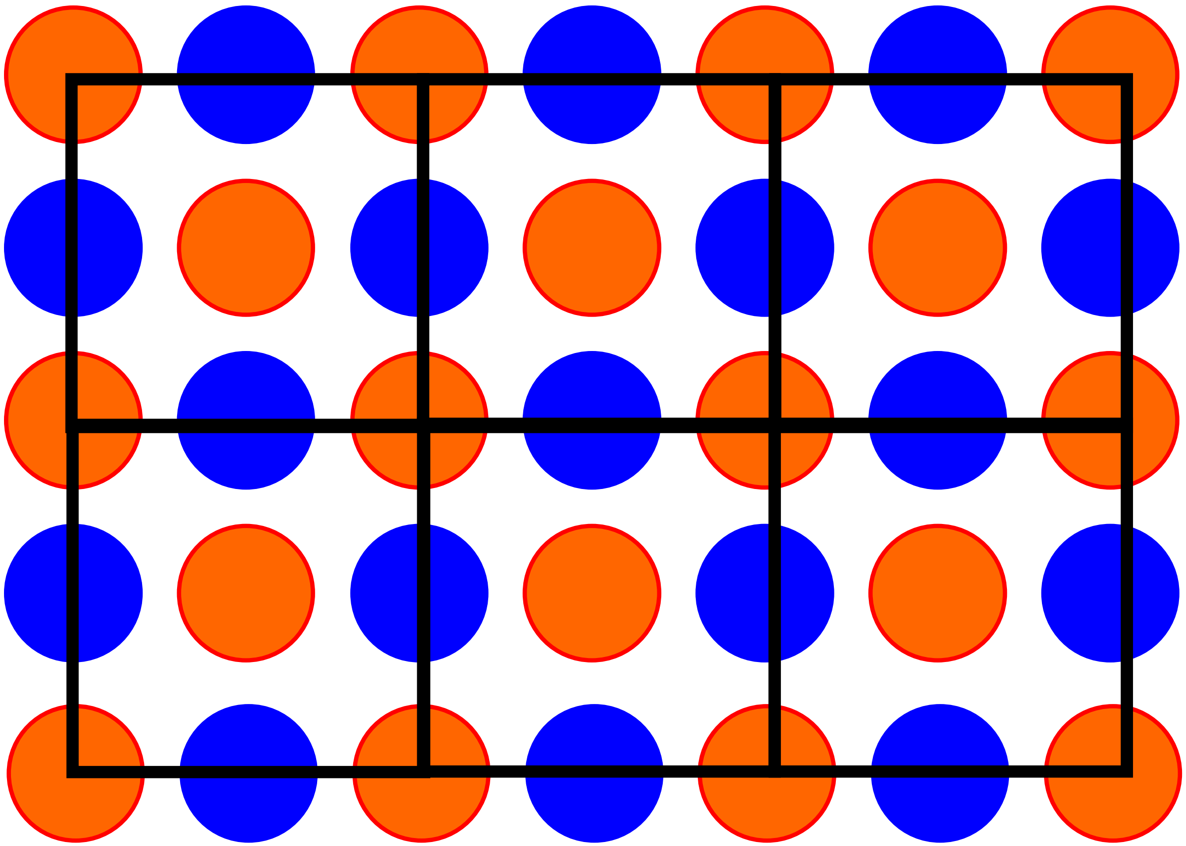


Ο προσδιορισμός των πλεγματικών σημείων γίνεται έτσι ώστε καθένα τους να έχει *το ίδιο περιβάλλον*

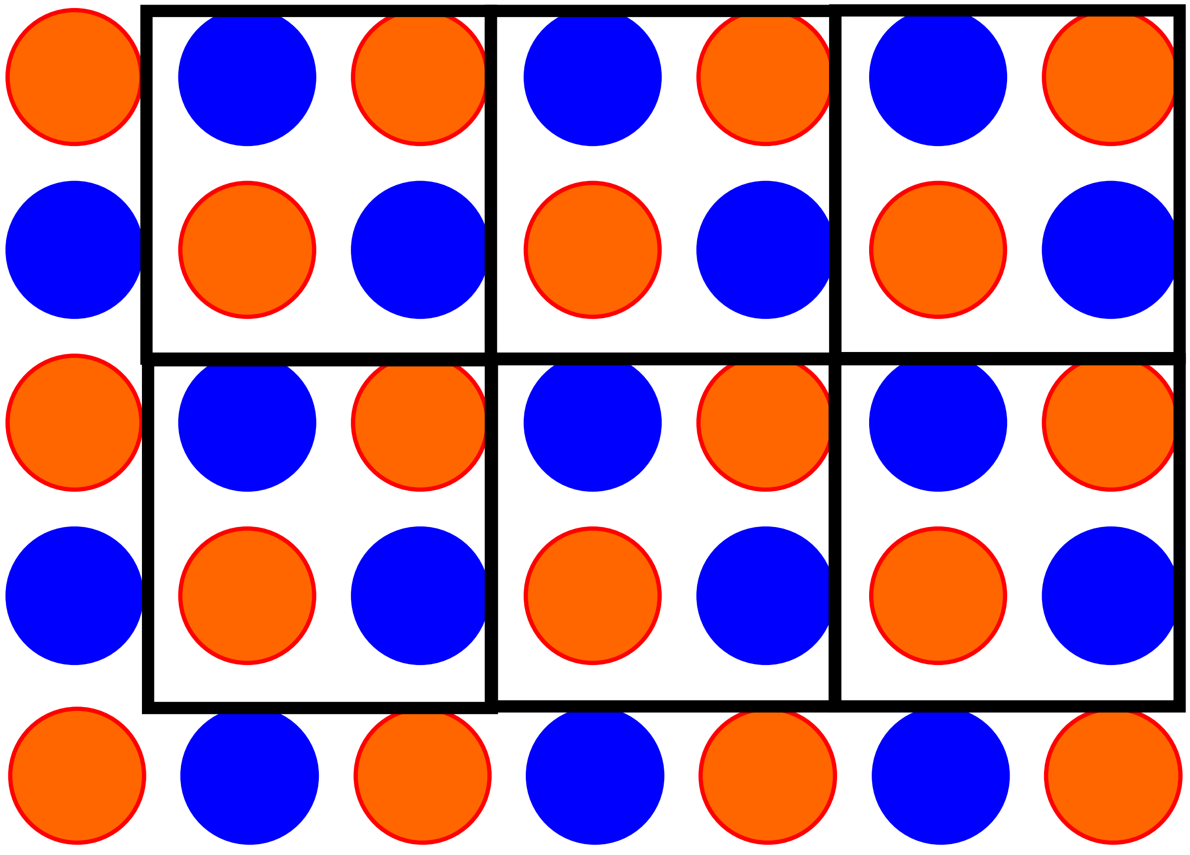
- Η επιλογή της αρχής των αξόνων είναι αυθαίρετη
- **Δεν είναι απαραίτητο τα πλεγματικά σημεία να βρίσκονται σε ατομικές θέσεις points need not be atoms**
- **Η μοναδιαία κυψελίδα πρέπει να είναι η ίδια (μέγεθος και σχήμα) παντού σε όλον τον κρύσταλλο**



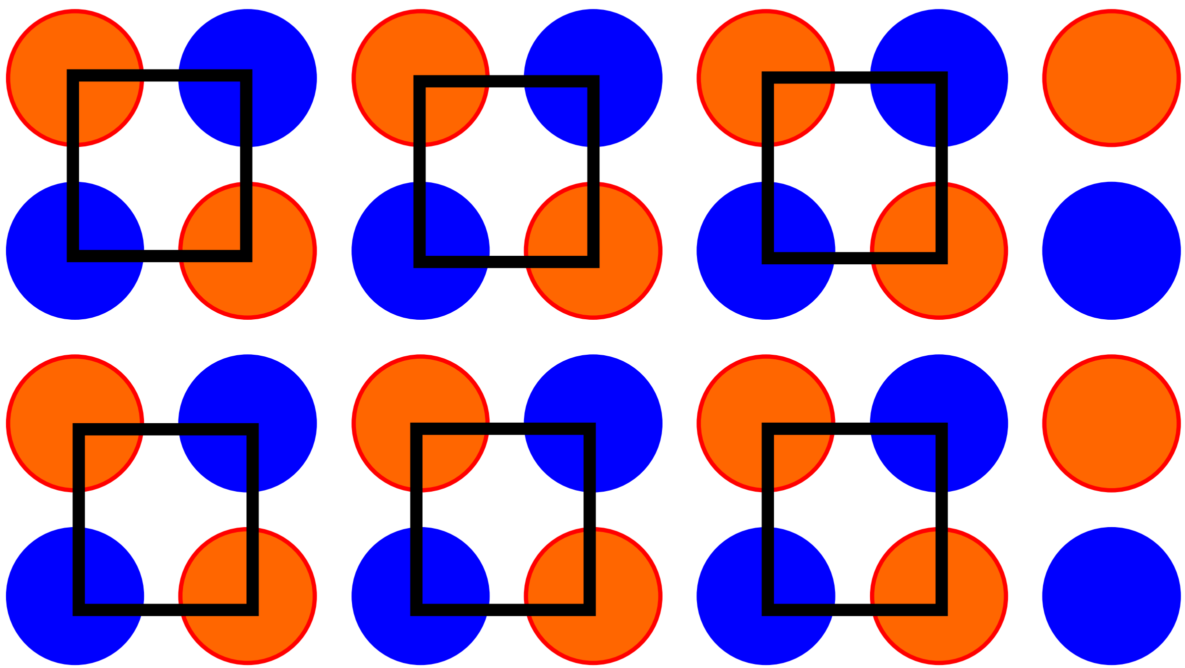
Αυτή είναι επίσης μοναδιαία κυψελίδα. Δεν έχει σημασία αν η αρχή της βρίσκεται σε Na ή Cl



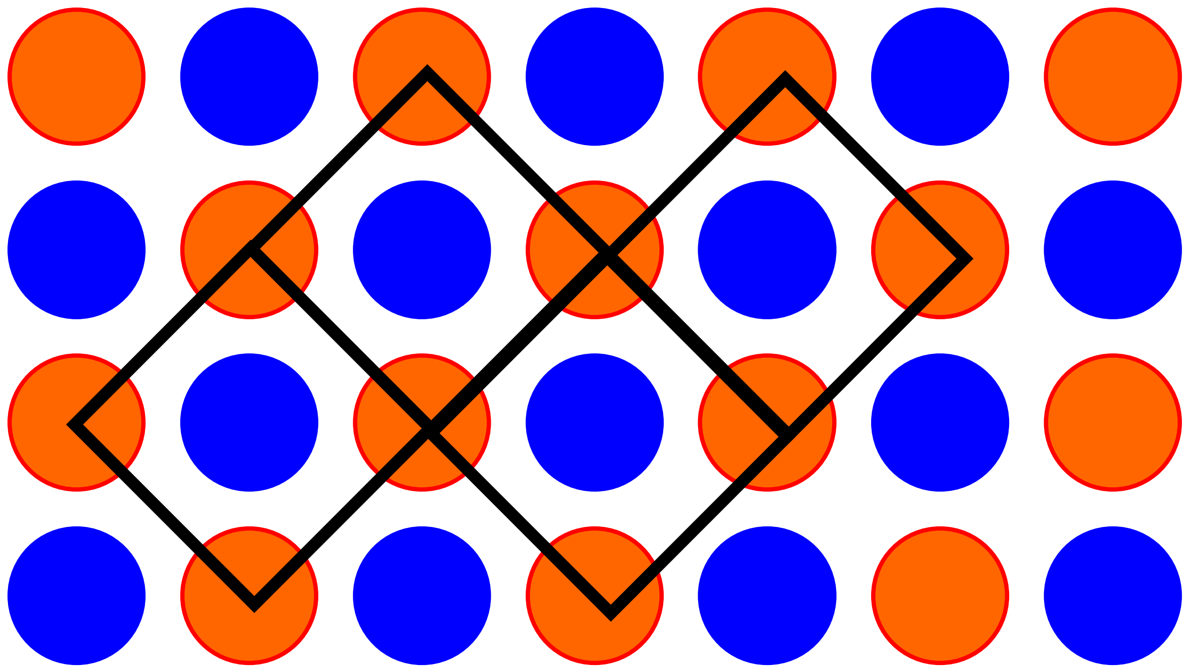
ή δεν βρίσκεται σε καμία ατομική θέση …



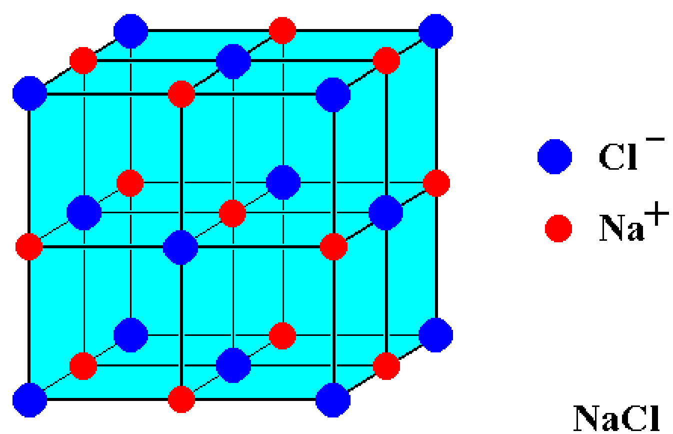
Αυτή ΔΕΝ είναι μοναδιαία κυψελίδα παρόλο που επαναλαμβάνεται παντού η ίδια – δεν επιτρέπεται κενός χώρος!



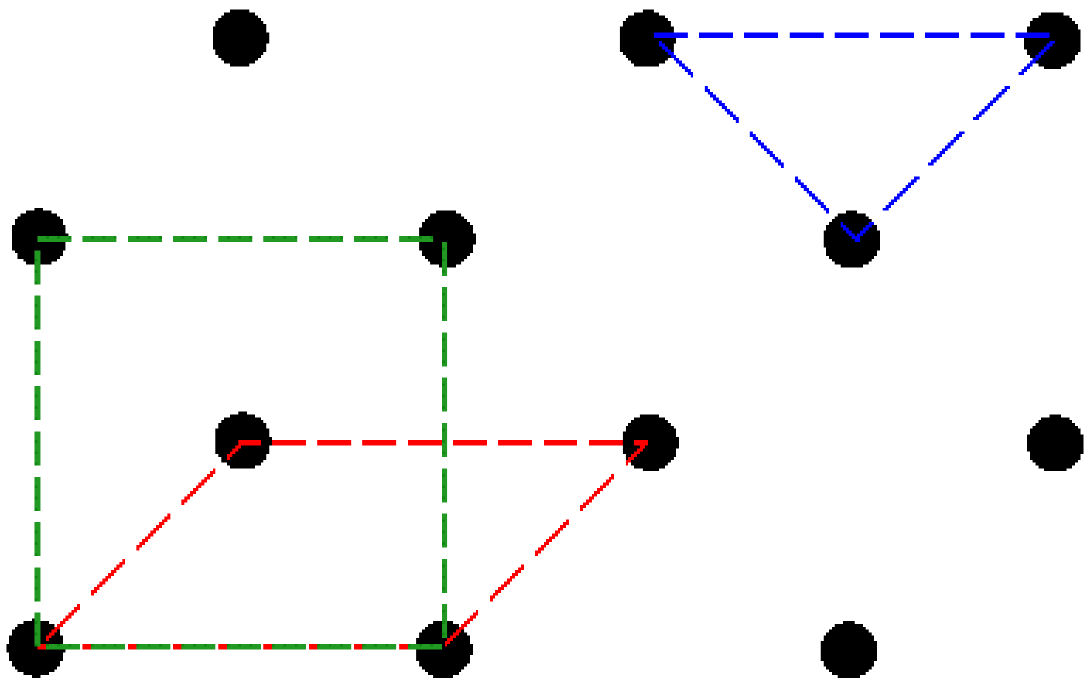
Σε 2D, αυτή μπορεί να είναι μοναδιαία κυψελίδα



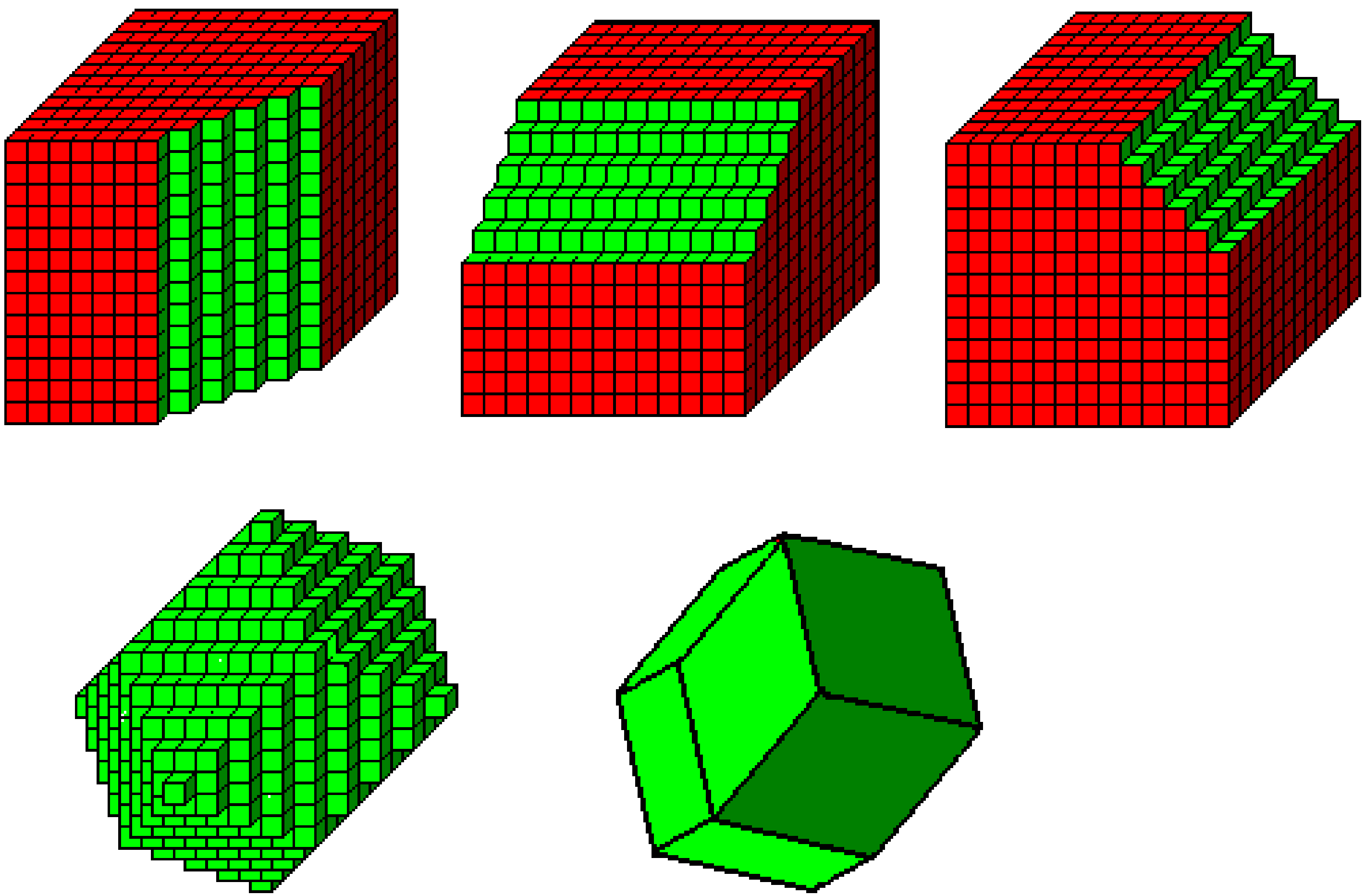
Σε 3D, όμως, ΌΧΙ!



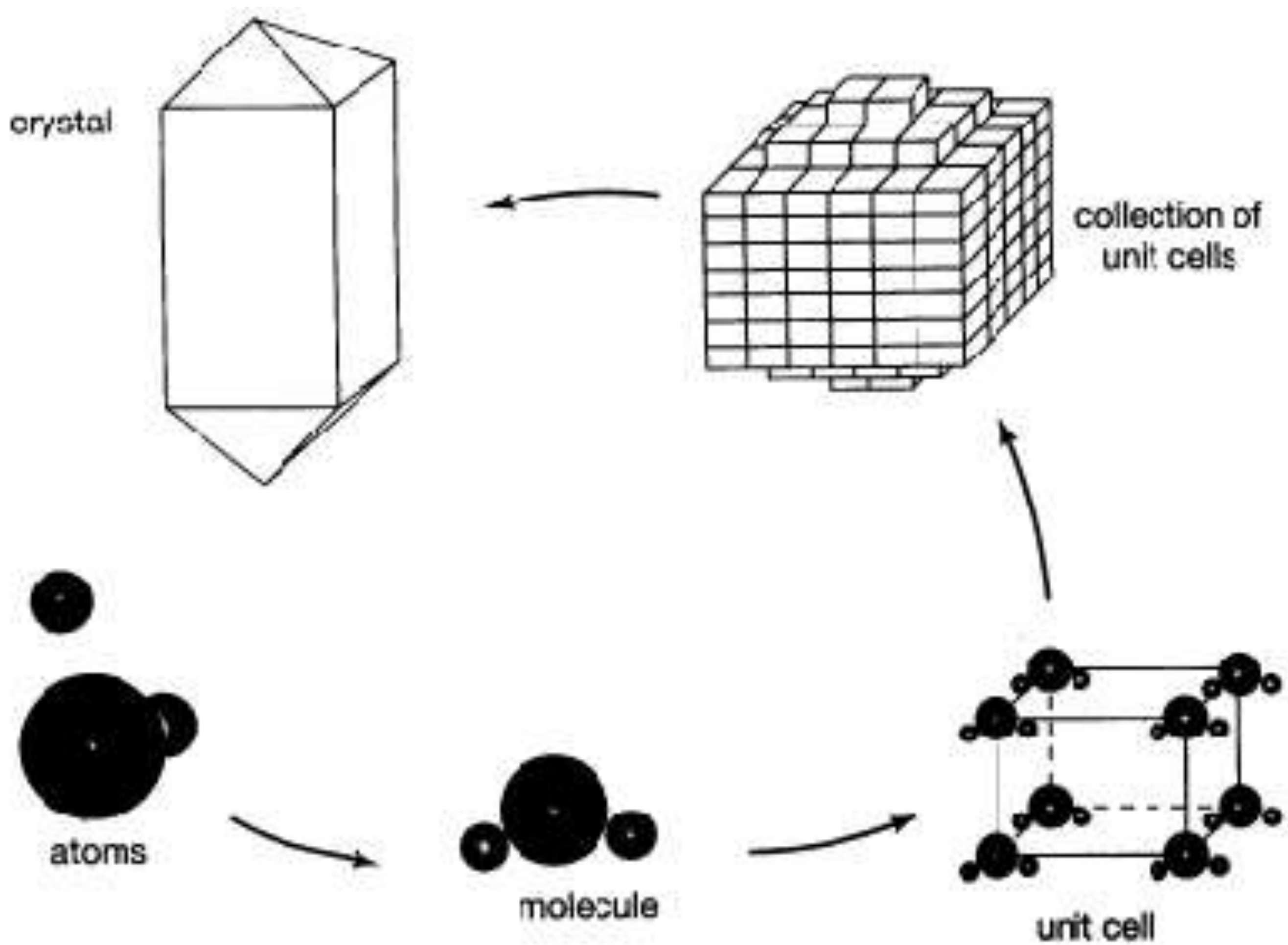
Γιατί το μπλε τρίγωνο δεν μπορεί να είναι μοναδιαία κυψελίδα;



Μοναδιαία κυψελίδα στις 3-διαστάσεις

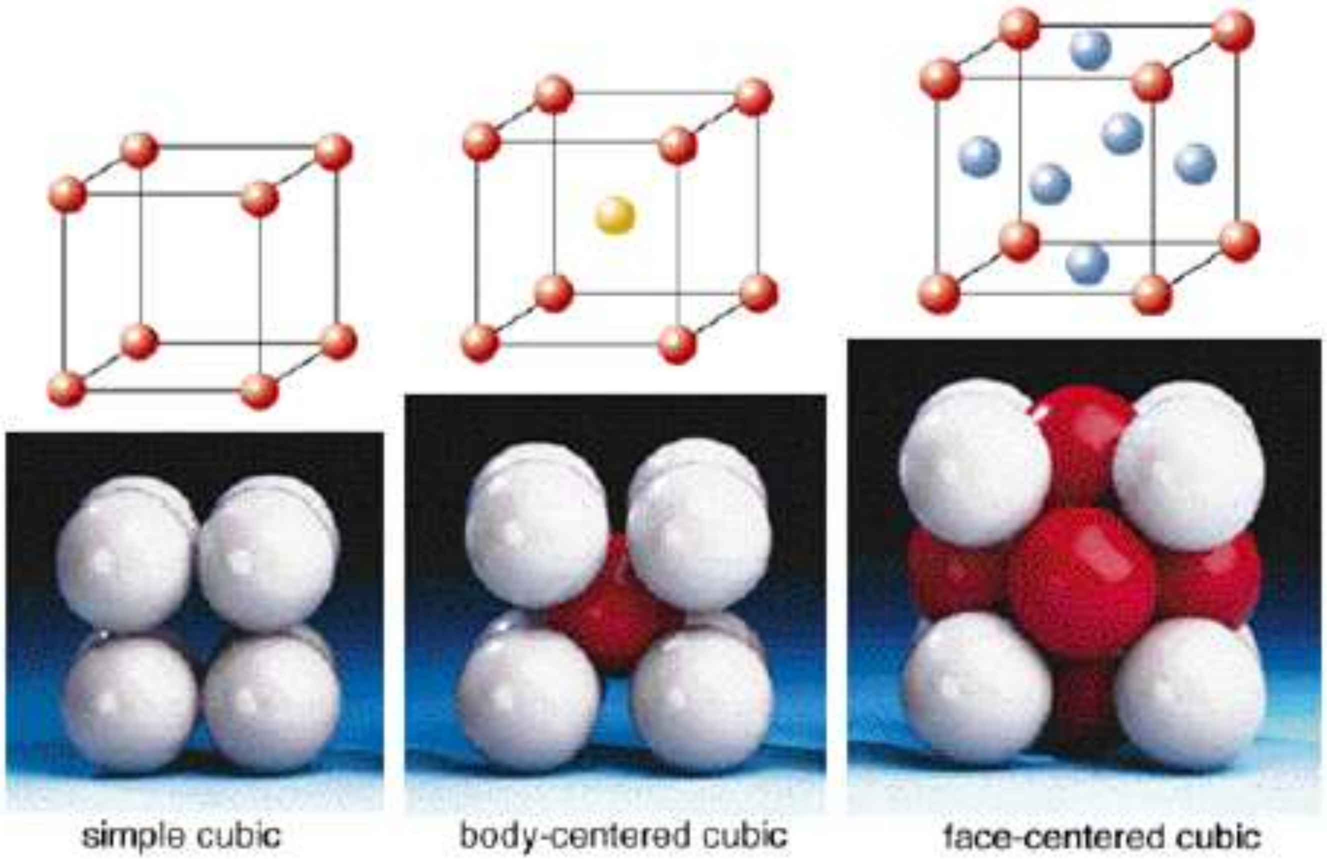


Μοναδιαία κυψελίδα στις 3-διαστάσεις

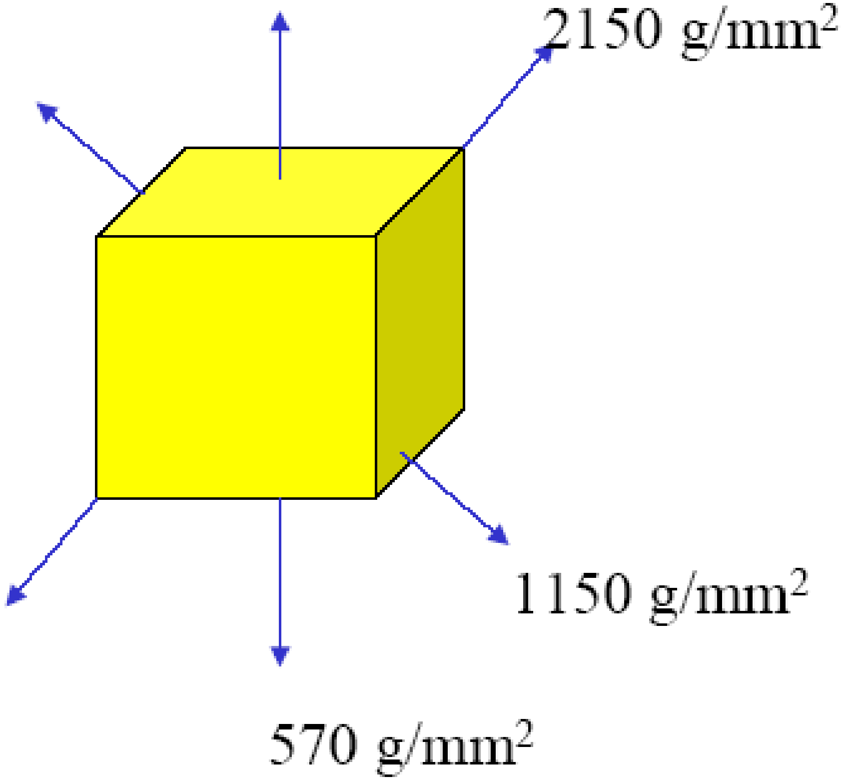


Μοναδιαία κυψελίδα στις 3-διαστάσεις

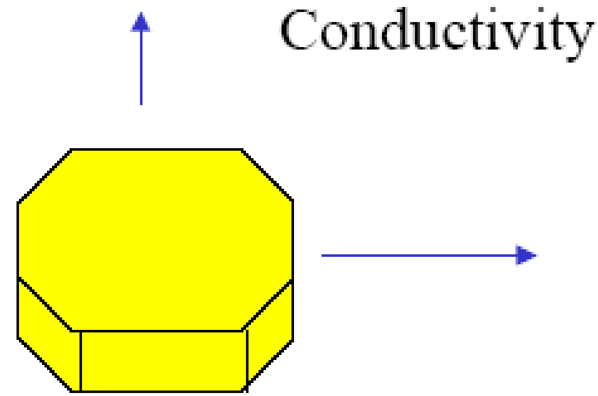
Παραδείγματα



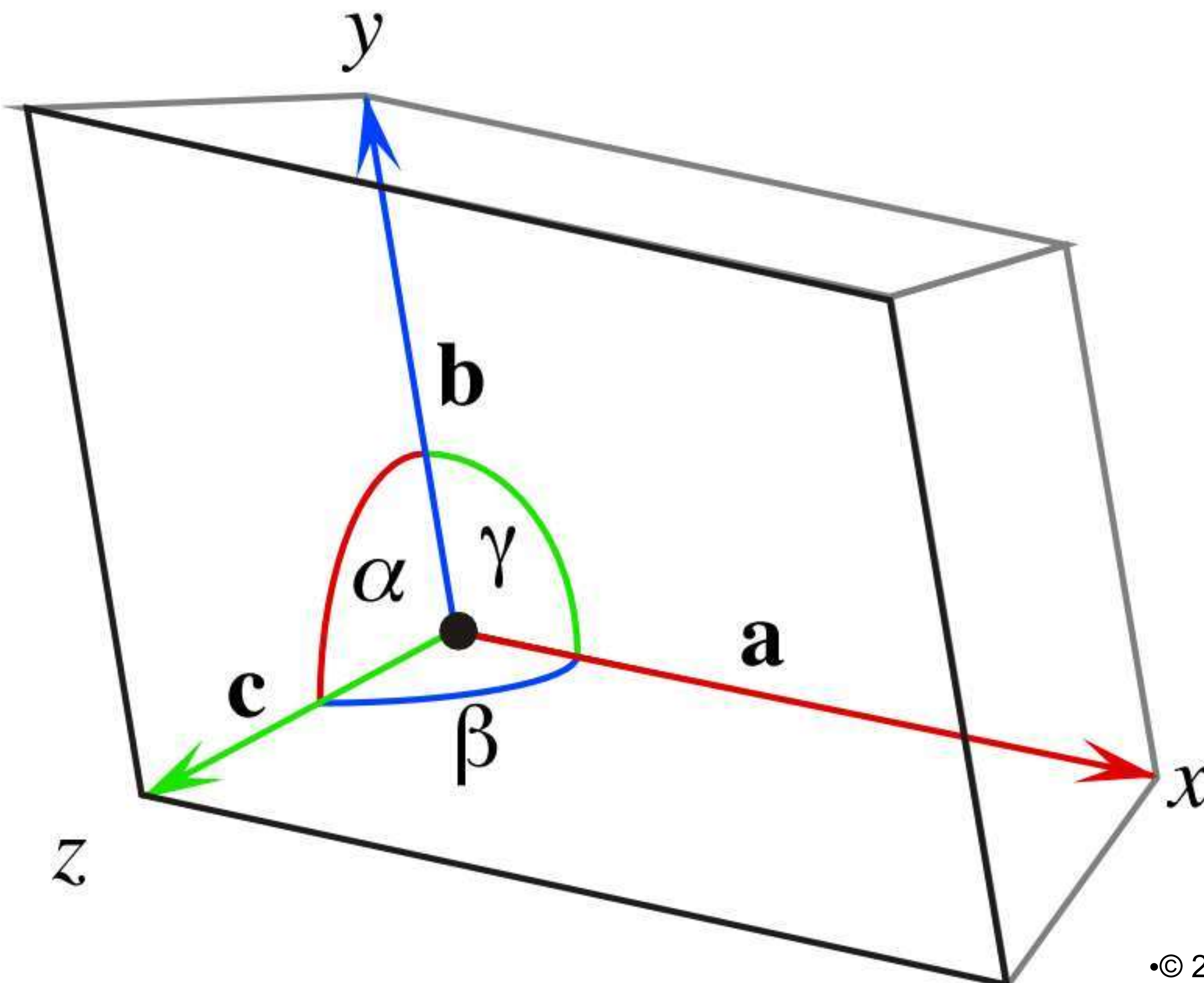
- Anisotropy



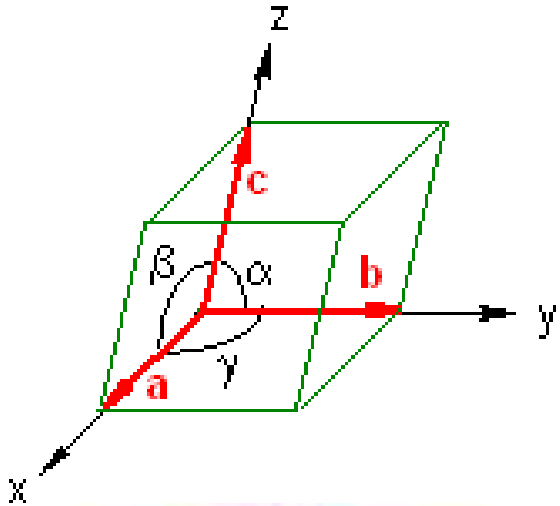
NaCl



Graphite

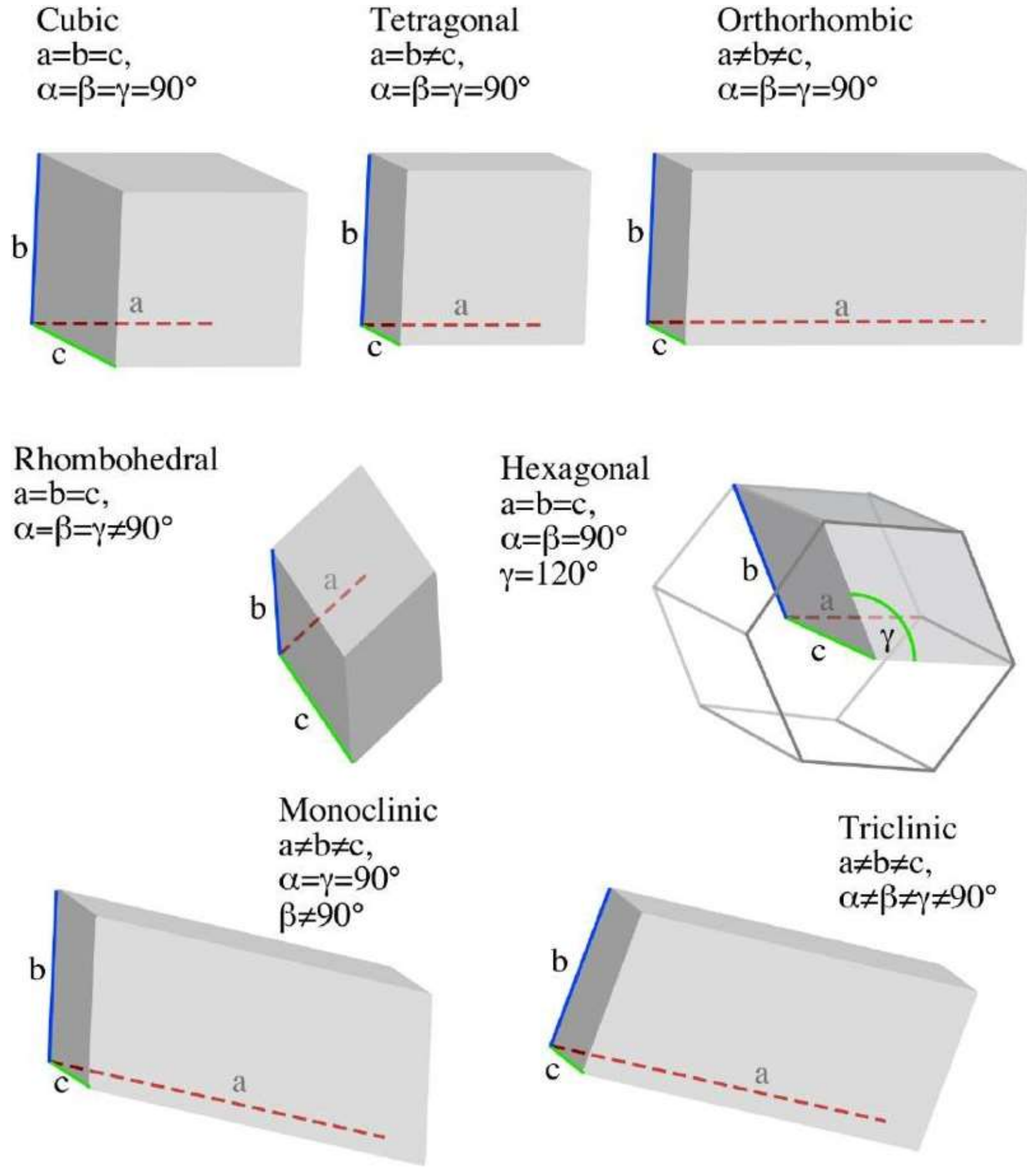

y
b
α
γ
a
c
β
x
z

Μοναδιαία κυψελίδα στις 3-διαστάσεις

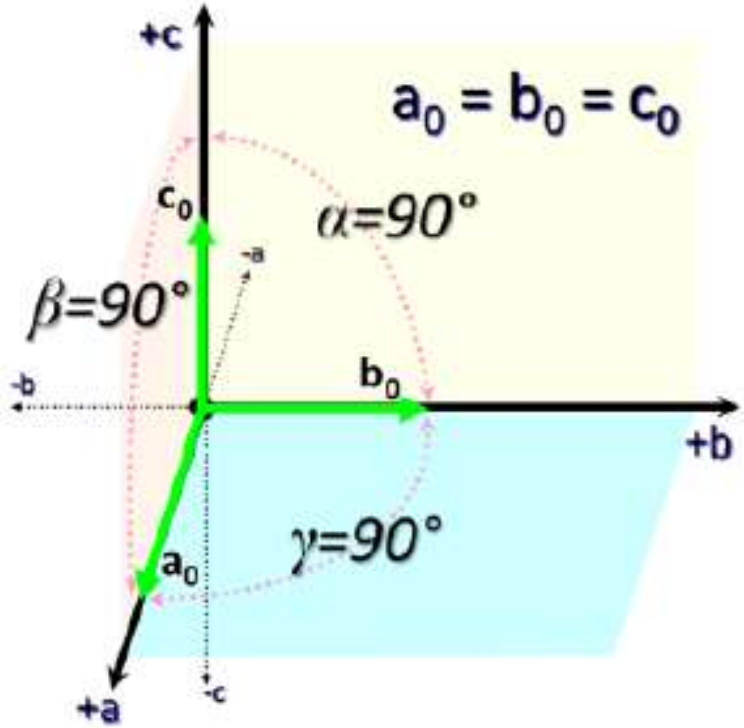


- Η μοναδιαία κυψελίδα και επομένως όλος ο κρύσταλλος, ορίζεται με μοναδικό τρόπο από τις 6 πλεγματικές παραμέτρους: a, b, c, *α*, *β* and *γ*.
- Σε απλό πλέγμα (primitive ή simple) μόνο το 1/8 κάθε πλεγματικού σημείου της μοναδιαίας κυψελίδας αποδίδεται σε αυτήν.
- Επομένως, κάθε μοναδιαία του διπλανού σχήματος αντιστοιχεί σε 8 x 1/8 = 1 πλεγματικό σημείο.

- Μπορεί να αποδειχθεί ότι αρκούν **επτά** διαφορετικά συστήματα αξόνων (ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ) για να περιγράψουμε ΟΛΟΥΣ τους δυνατούς κρυστάλλους.



10. Αναγνωρίστε τα κρυσταλλογραφικό σύστημα που αντιστοιχεί στο σχήμα . Ποιο είναι;



1: Τρικλινές

2: Μονοκλινές

3: Τετραγωνικό

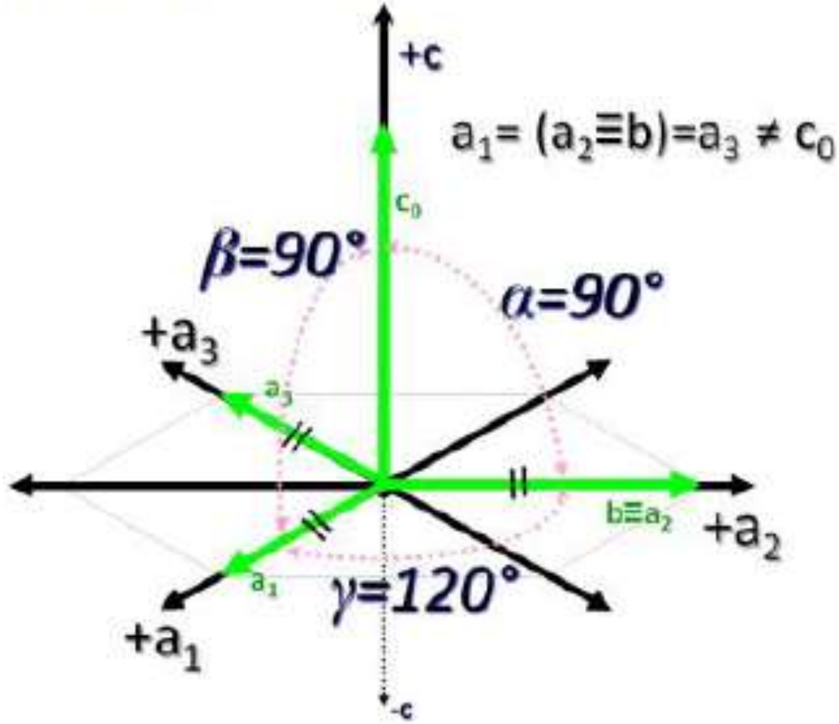
4: Ορθορομβικό

5: Τριγωνικό

6: Εξαγωνικό

7: Κυβικό (ή ισομετρικό)

11. Αναγνωρίστε τα κρυσταλλογραφικό σύστημα που αντιστοιχεί στο σχήμα . Ποιο είναι;



1: Τρικλινές

2: Μονοκλινές

3: Τετραγωνικό

4: Ορθορομβικό

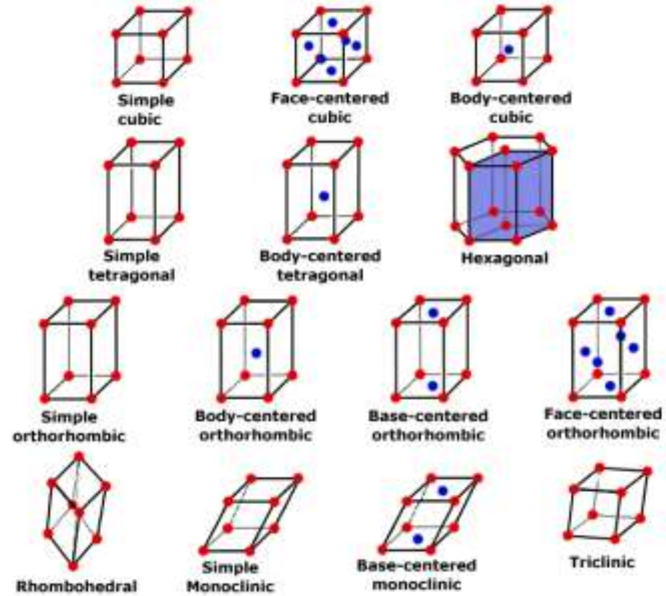
5: Τριγωνικό

6: Εξαγωνικό

7: Κυβικό (ή ισομετρικό)

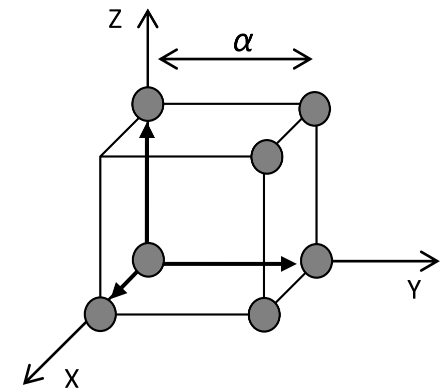
≠

Σύστημα (7)	Σχέση θεμελιωδών διανυσμάτων και των γωνιών τους, στη συμβατική κυψελίδα	Πλέγματα Bravais του συστήματος (**14**)
Τρικλινές	$a \;\; b \;\; c$ $\alpha \;\; \beta \;\; \gamma$	Απλό P
Μονοκλινές	$a \;\; b \;\; c$ $\alpha = \gamma = 90^o \; \beta$	Απλό P Βασικεντρωμένο C
Ορθορομβικό	$a \;\; b \;\; c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Απλό P Βασικεντρωμένο C Χωροκεντρωμένο I Εδροκεντρωμένο F
Τετραγωνικό	$a = b \;\; c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Απλό P Χωροκεντρωμένο I
Τριγωνικό ή Ρομβοεδρικό	$a = b = c$ $120^o > \alpha = \beta = \gamma \; 90^o$	Απλό Ρομβοεδρικό R
Εξαγωνικό	$a = b \;\; c$ $\alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$	Απλό P
Κυβικό	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Απλό P Χωροκεντρωμένο I Εδροκεντρωμένο F



Το πλέγμα παραμένει αναλλοίωτο με την εφαρμογή του τελεστή μεταφοράς της μορφής: $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$

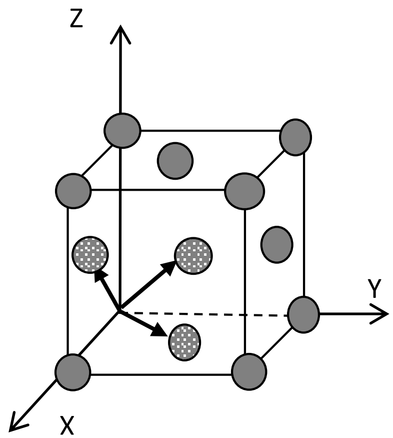
- Θεμελιώδη διανύσματα



α) Απλό κυβικό (sc)

<u>απλό κυβικό</u>

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = a\mathbf{x} \\ \mathbf{a}_2 = a\mathbf{y} \\ \mathbf{a}_3 = a\mathbf{z} \end{cases}$$



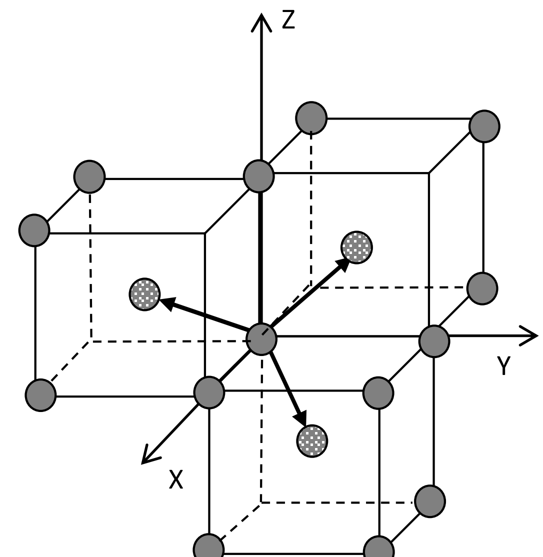
β) κυβικό εδροκεντρωμένο (fcc)

<u>κυβικό εδροκεντρωμένο</u>

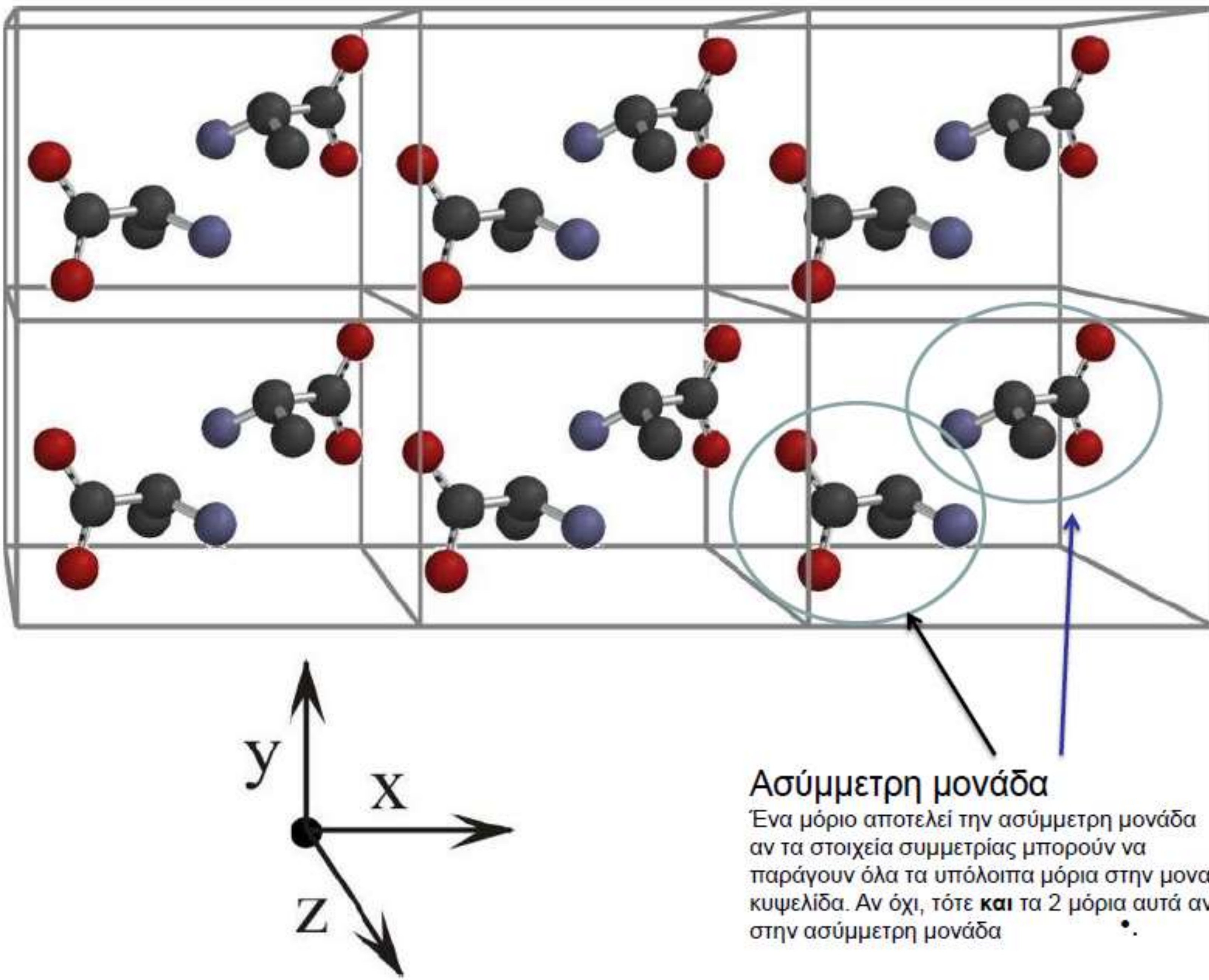
$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x}+\mathbf{y}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\mathbf{y}+\mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{z}+\mathbf{x}) \end{cases}$$

<u>κυβικό χωροκεντρωμένο</u>

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x}+\mathbf{y}-\mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\mathbf{x}+\mathbf{y}+\mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x}-\mathbf{y}+\mathbf{z}) \end{cases}$$



γ) Κυβικό χωροκεντρωμένο (bcc)

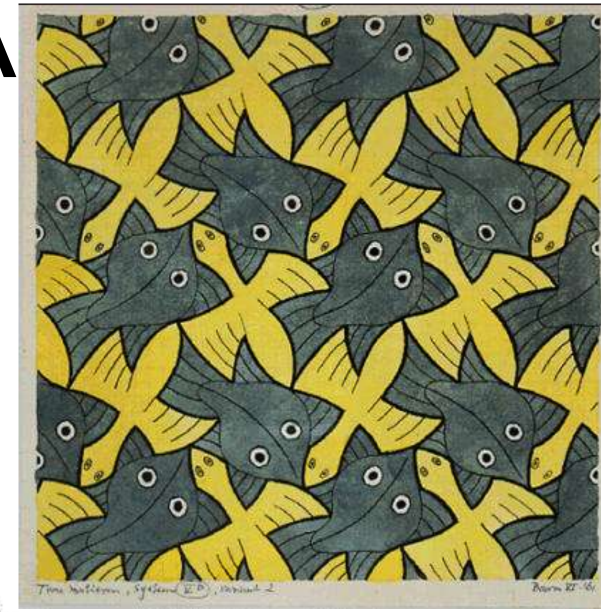


Ασύμμετρη μονάδα

Ένα μόριο αποτελεί την ασύμμετρη μονάδα αν τα στοιχεία συμμετρίας μπορούν να παράγουν όλα τα υπόλοιπα μόρια στην μοναδιαία κυψελίδα. Αν όχι, τότε **και** τα 2 μόρια αυτά ανήκουν στην ασύμμετρη μονάδα

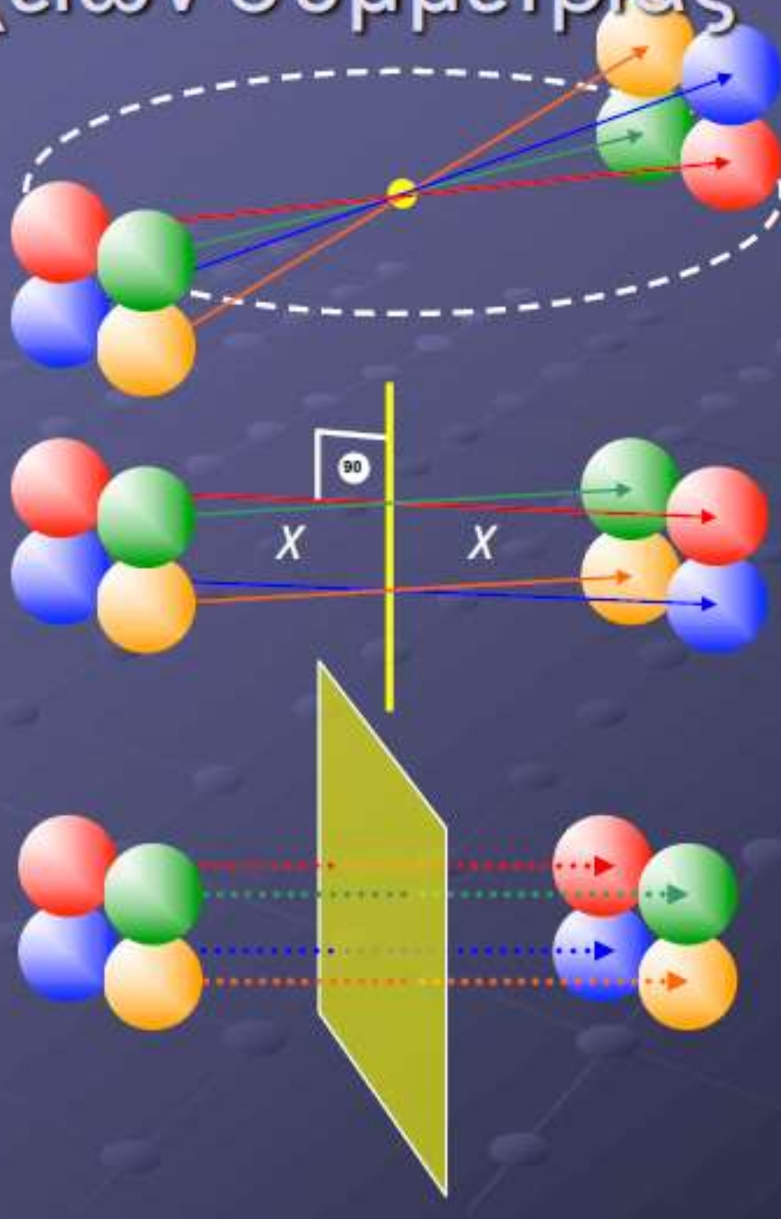
Για να δούμε περισσότερα για την ορθή επιλογή και τον προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας θα πρέπει πρώτα να πούμε λίγα πράγματα για …

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ



Βασικοί τύποι στοιχείων συμμετρίας

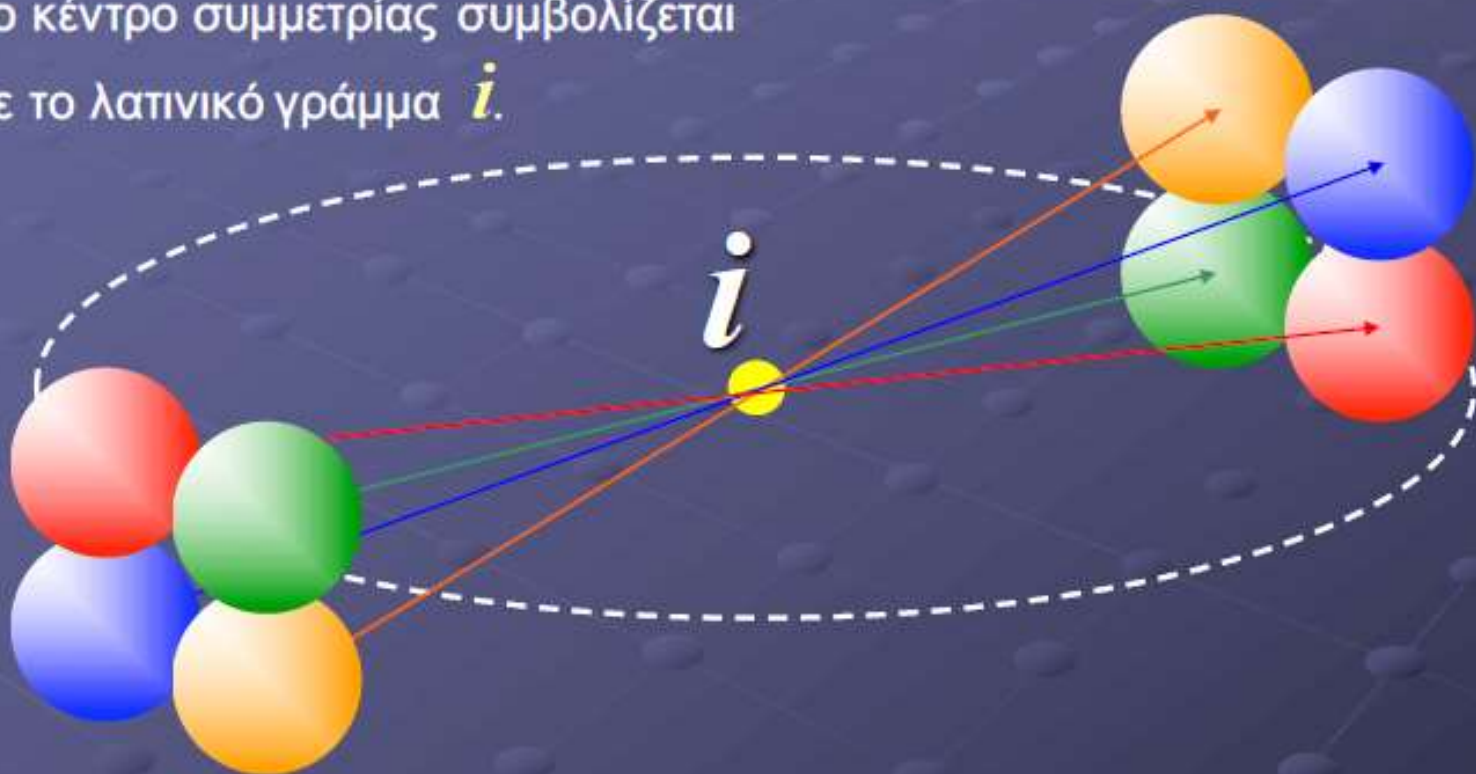
- Συμμετρία σε σχέση με ένα **σημείο**
- Συμμετρία σε σχέση με **ευθεία γραμμή**
- Συμμετρία σε σχέση με ένα **επίπεδο**



Συμμετρία σε σχέση με **σημείο**

Ένα σημείο είναι ένα **κέντρο συμμετρίας** όταν όλα τα σημεία που βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις από αυτό, αλλά σε αντίθετες κατευθύνσεις, είναι ισοδύναμα.

Το κέντρο συμμετρίας συμβολίζεται με το λατινικό γράμμα *i*.

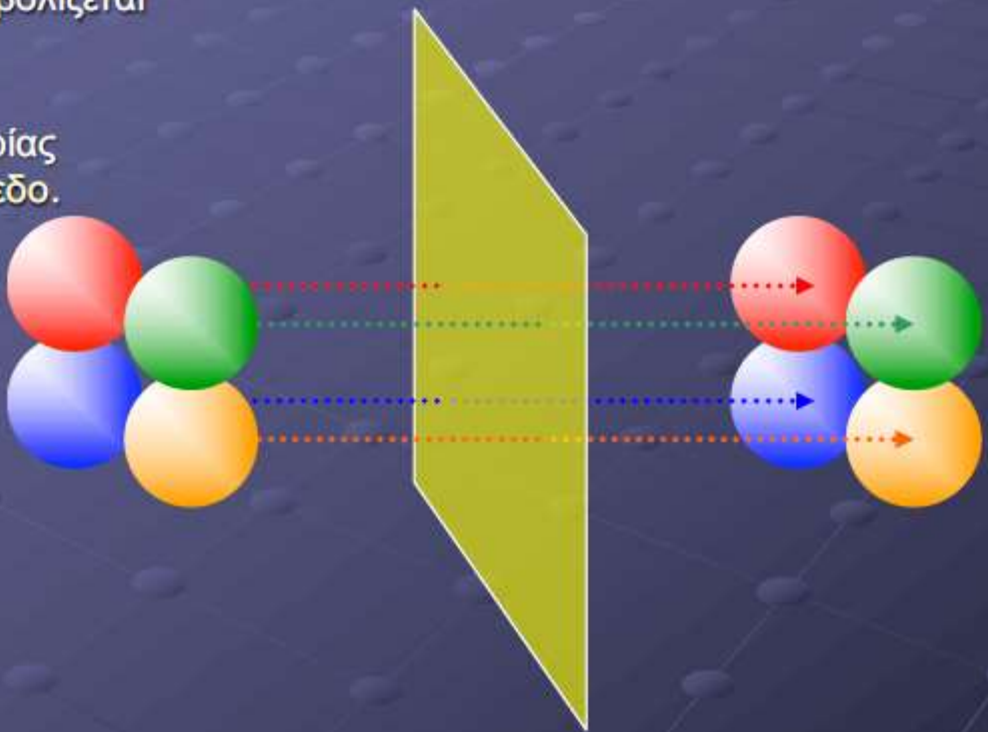


Συμμετρία σε σχέση με **επίπεδο**

Εάν από ένα σημείο φέρουμε κάθετο σε ένα επίπεδο και σε ίση απόσταση από την άλλη μεριά του επιπέδου συναντήσουμε ισότιμο σημείο, τότε λέμε πως το επίπεδο αυτό είναι ένα **επίπεδο συμμετρίας**.

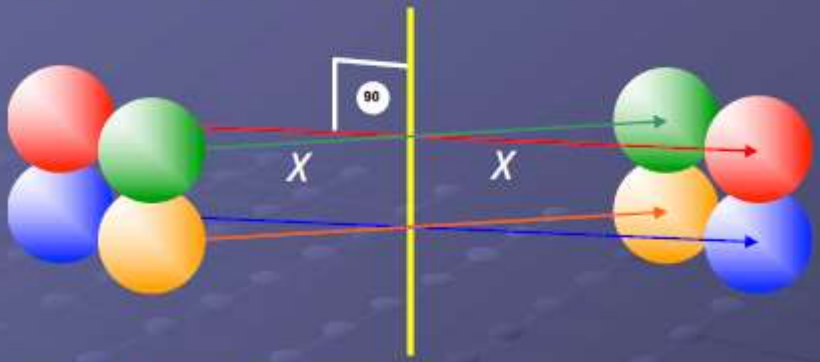
Το επίπεδο συμμετρίας συμβολιζεται με το λατινικό γράμμα ***m***.

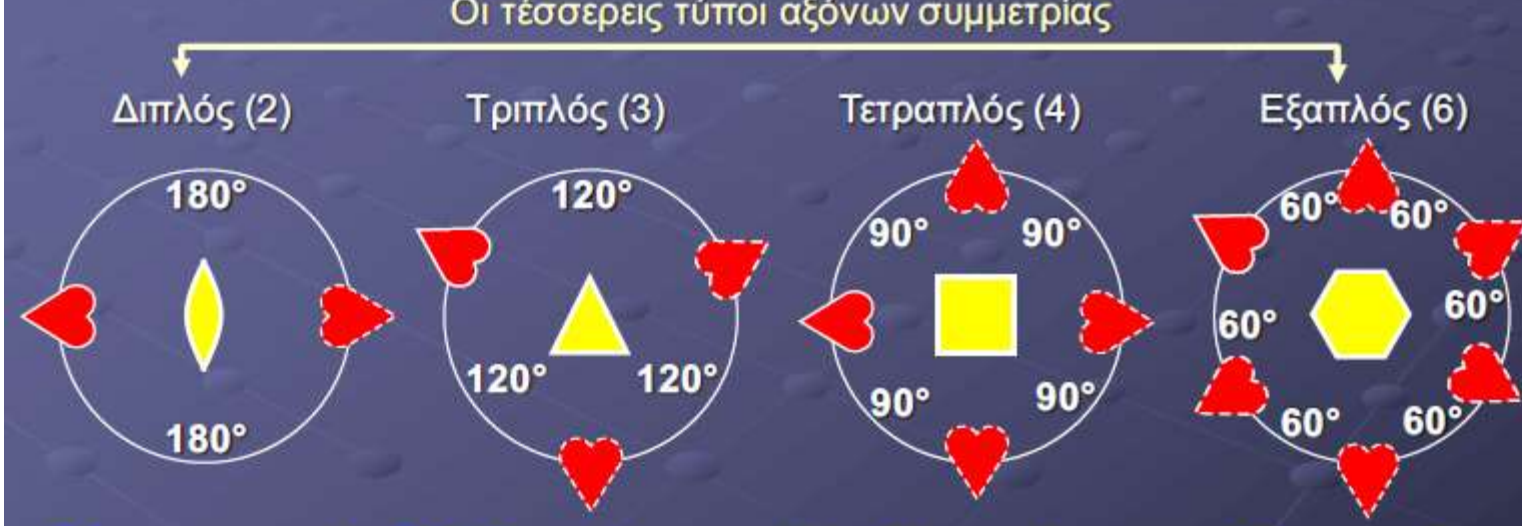
Επίσης, το επίπεδο συμμετρίας λέγεται και κατοπτρικό επίπεδο.



Συμμετρία σε σχέση με **ευθεία**

Η ευθεία λέγεται και **άξονας συμμετρίας** και συμβολίζεται με τον αντίστοιχο αριθμό ή σύμβολο όπως αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

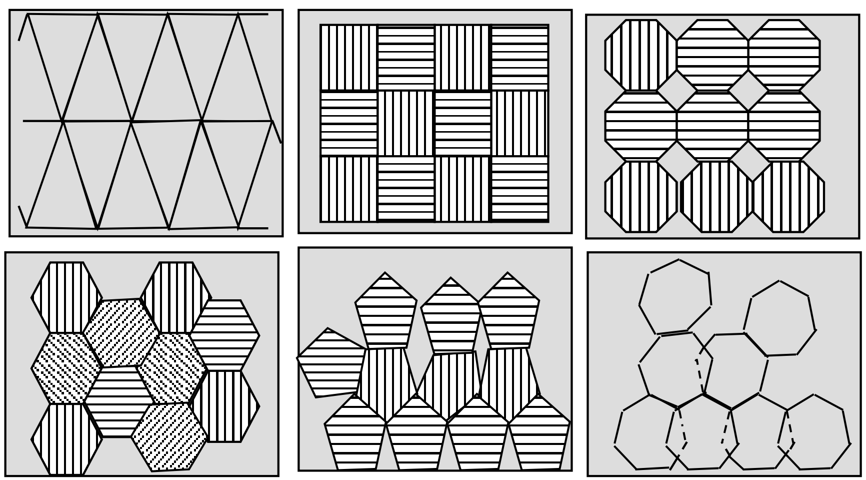


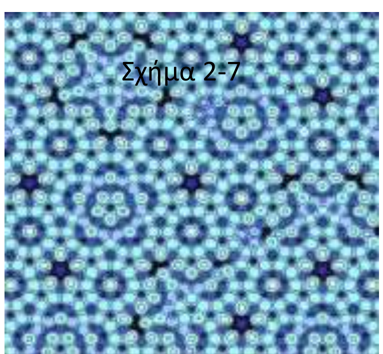


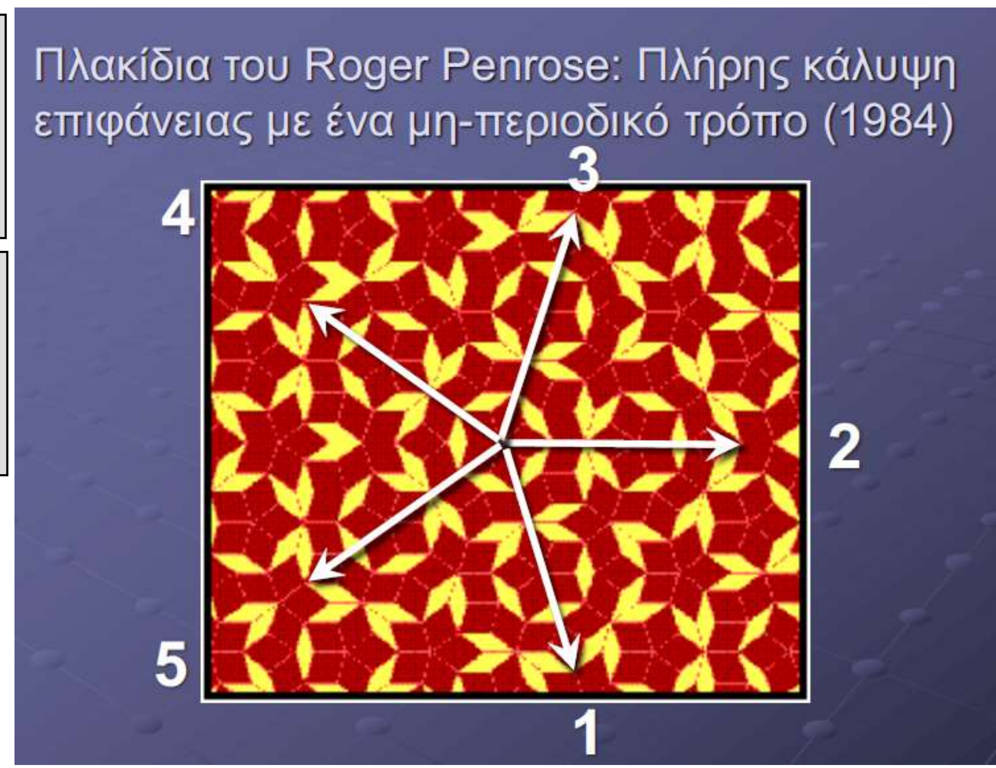
Άξονας συμμετρίας 360°, δεν υφίσταται, αλλά απλά σημαίνει ανυπαρξία συμμετρίας.

Crystallographic restriction theorem

The **crystallographic restriction theorem** in its basic form was based on the observation that the rotational symmetries of a crystal are usually limited to **2-fold, 3-fold, 4-fold, and 6-fold** (***μόνο αυτοί είναι συμβατοί και με τις απαιτήσεις συμμετρίας μεταφοράς του κρυστάλλου***). However, quasicrystals can occur with other diffraction pattern symmetries, such as 5-fold; these were not discovered until 1982 by Dan Shechtman



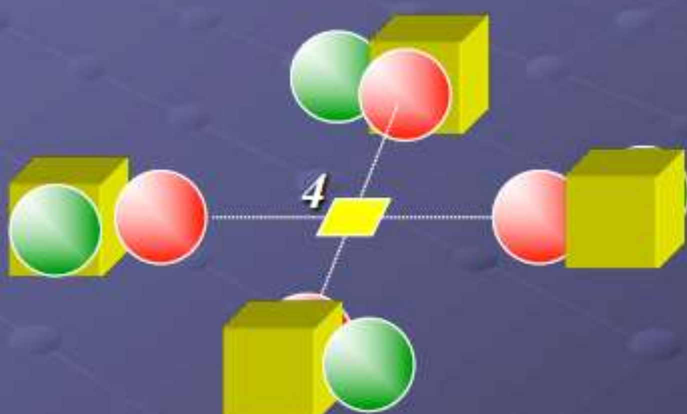




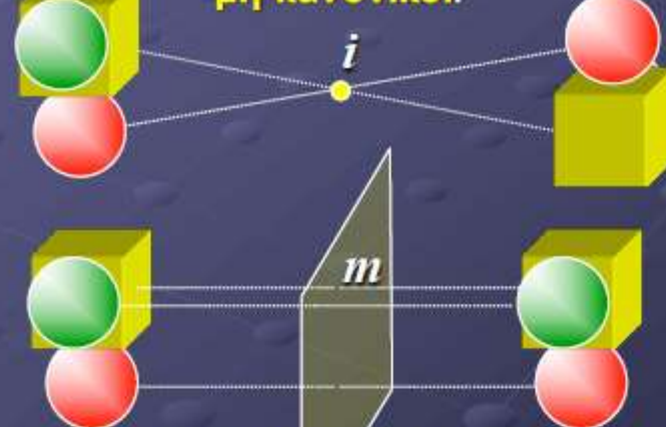
Άξονες συμμετρίας
(συμμετρία με βάση την ευθεία)

Η γεωμετρική κίνηση που απαιτείται για να φέρει ένα σημείο ώστε να ταυτιστεί με άλλο σημείο ίδιου είδους, ονομάζεται **πράξη συμμετρίας**

Πράξεις συμμετρίας πρώτου είδους ονομάζονται αυτές που δεν αλλάζουν τον σχετικό προσανατολισμό του αντικειμένου.
Αυτοί οι άξονες λέγονται και **κανονικοί**.

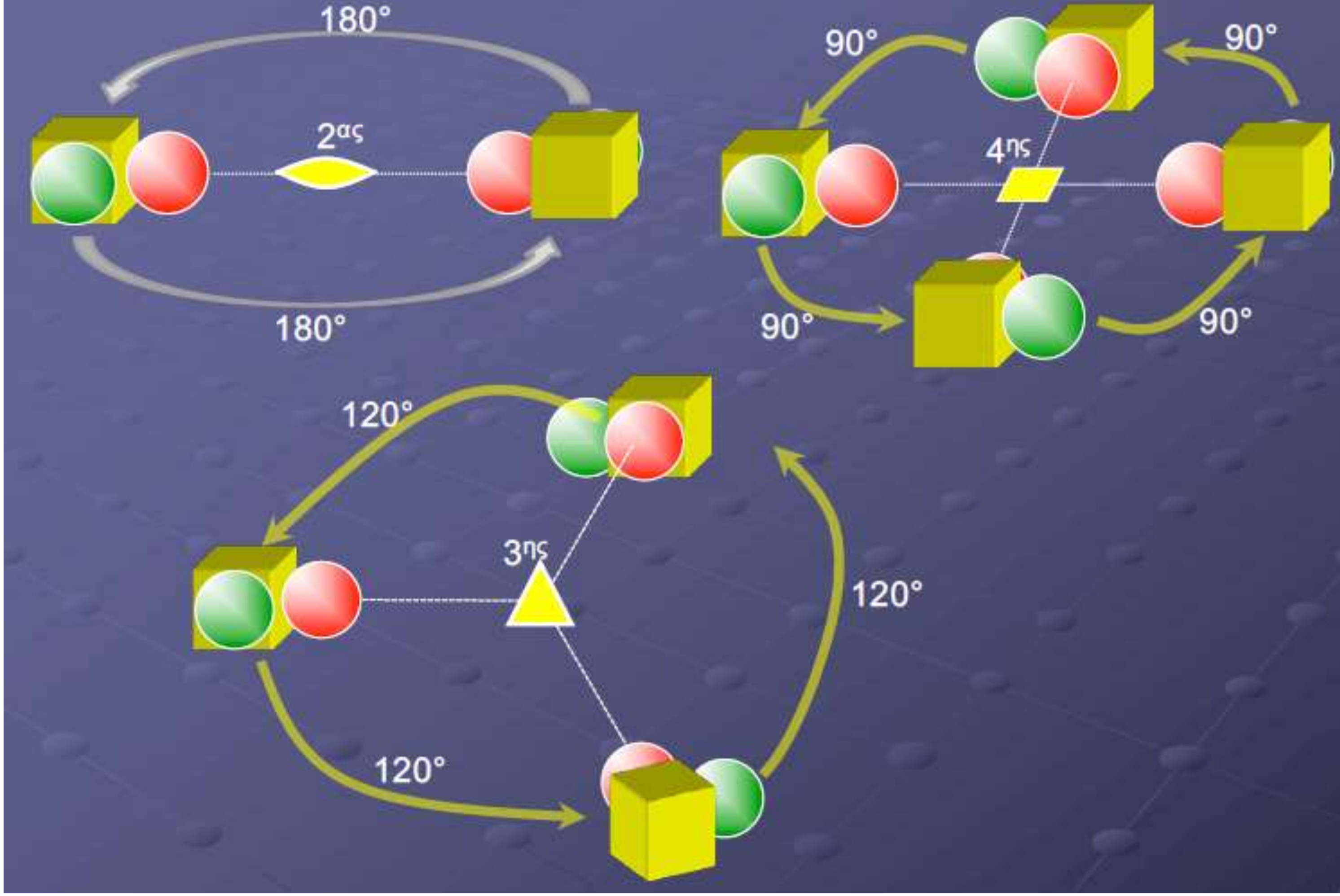


Πράξεις συμμετρίας δεύτερου είδους ονομάζονται αυτές που αλλάζουν τον σχετικό προσανατολισμό του αντικειμένου.
Αυτοί οι άξονες λέγονται και **μη-κανονικοί**.



Αυτοί οι άξονες ταυτίζονται με πράξεις όπως το σημείο ή το επίπεδο

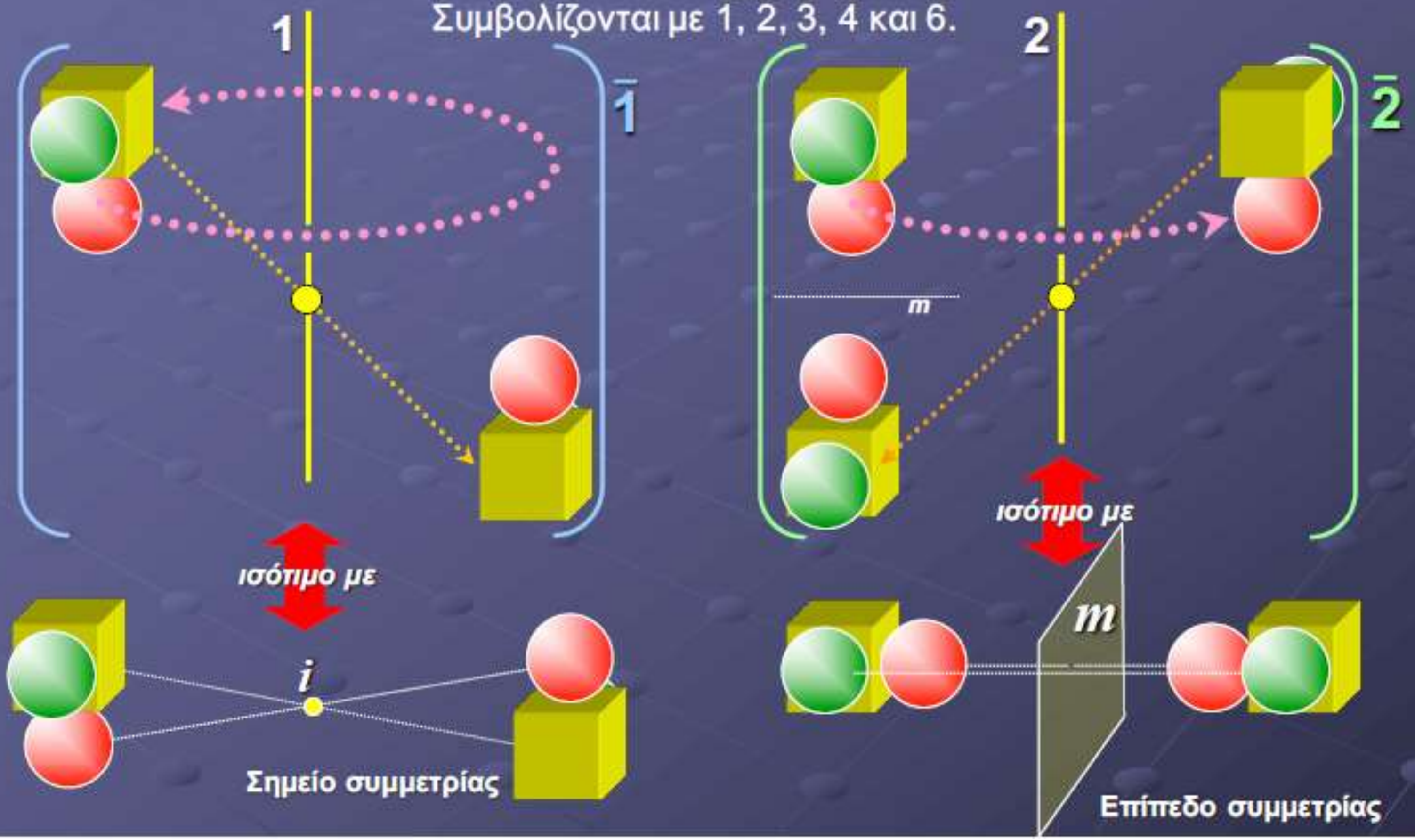
Κανονικοί άξονες συμμετρίας



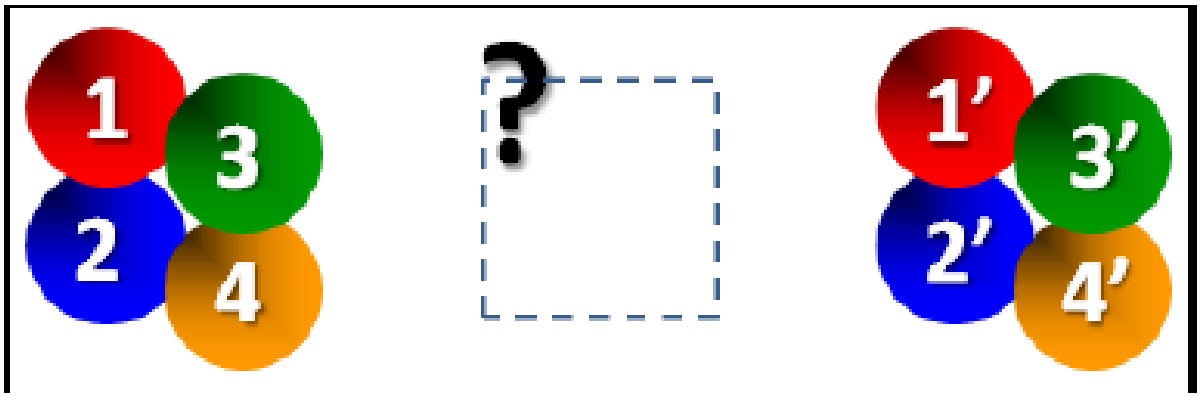
Μη-κανονικοί άξονες συμμετρίας

Είναι όλοι οι κανονικοί (1, 2, 3, 4, 6) αλλά με μία επιπλέον αναστροφή του αντικειμένου κατά σημείο που ανήκει στον άξονα.

Συμβολίζονται με $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ και $\bar{6}$.



1. Οι σφαίρες αριστερά με τους αριθμούς δημιουργούν τις σφαίρες δεξιά με τους τονισμένους αριθμούς μετά την εφαρμογή της πράξης συμμετρίας. Ποιά πράξη συμμετρίας βλέπετε;

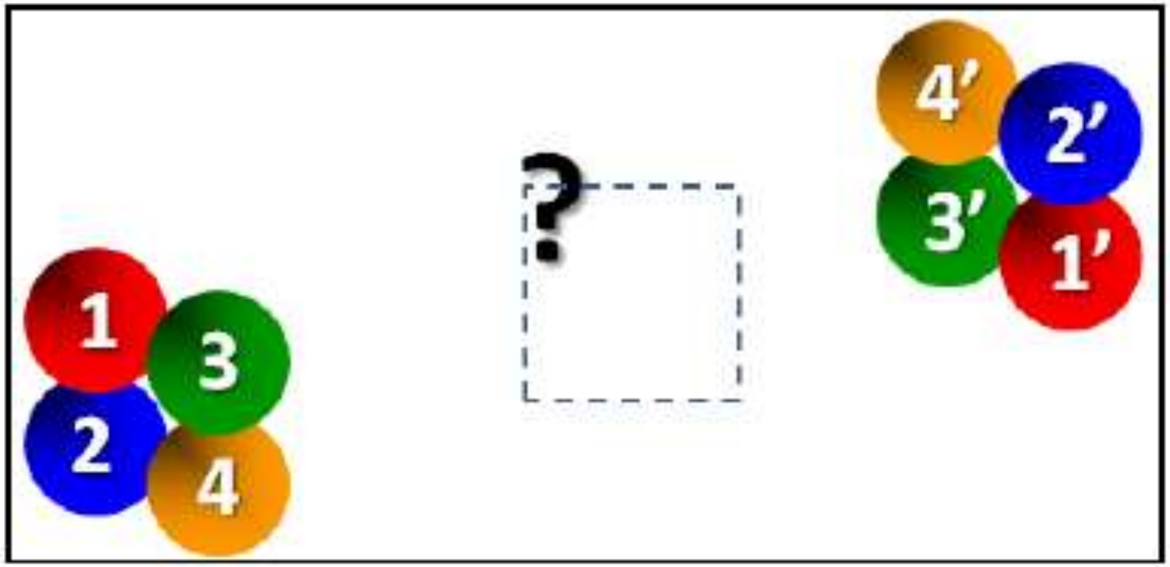


Α. συμμετρία σημείου,

Β. συμμετρία άξονα

Γ. συμμετρία επιπέδου

2. Οι σφαίρες αριστερά με τους αριθμούς δημιουργούν τις σφαίρες δεξιά με τους τονισμένους αριθμούς μετά την εφαρμογή της πράξης συμμετρίας. Ποιά πράξη συμμετρίας βλέπετε;

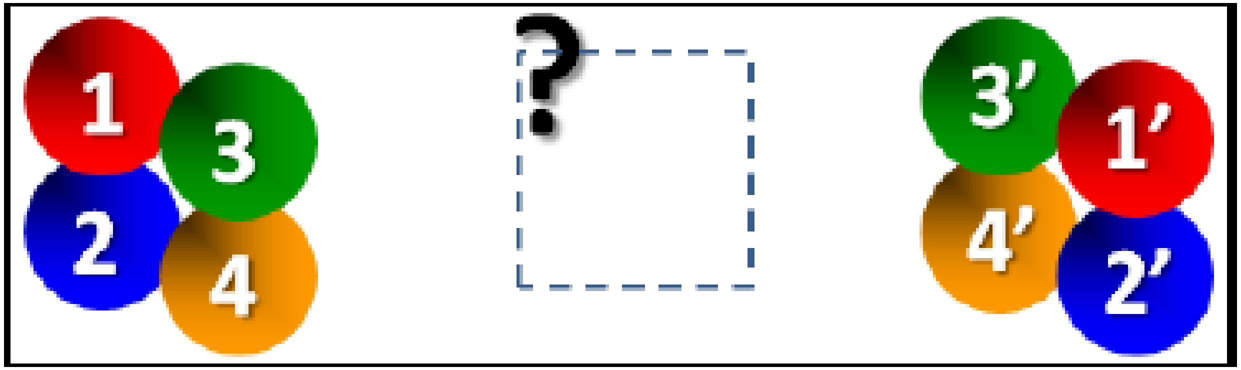


Α. συμμετρία σημείου,

Β. συμμετρία άξονα

Γ. συμμετρία επιπέδου

3. Οι σφαίρες αριστερά με τους αριθμούς δημιουργούν τις σφαίρες δεξιά με τους τονισμένους αριθμούς μετά την εφαρμογή της πράξης συμμετρίας. Ποιά πράξη συμμετρίας βλέπετε;

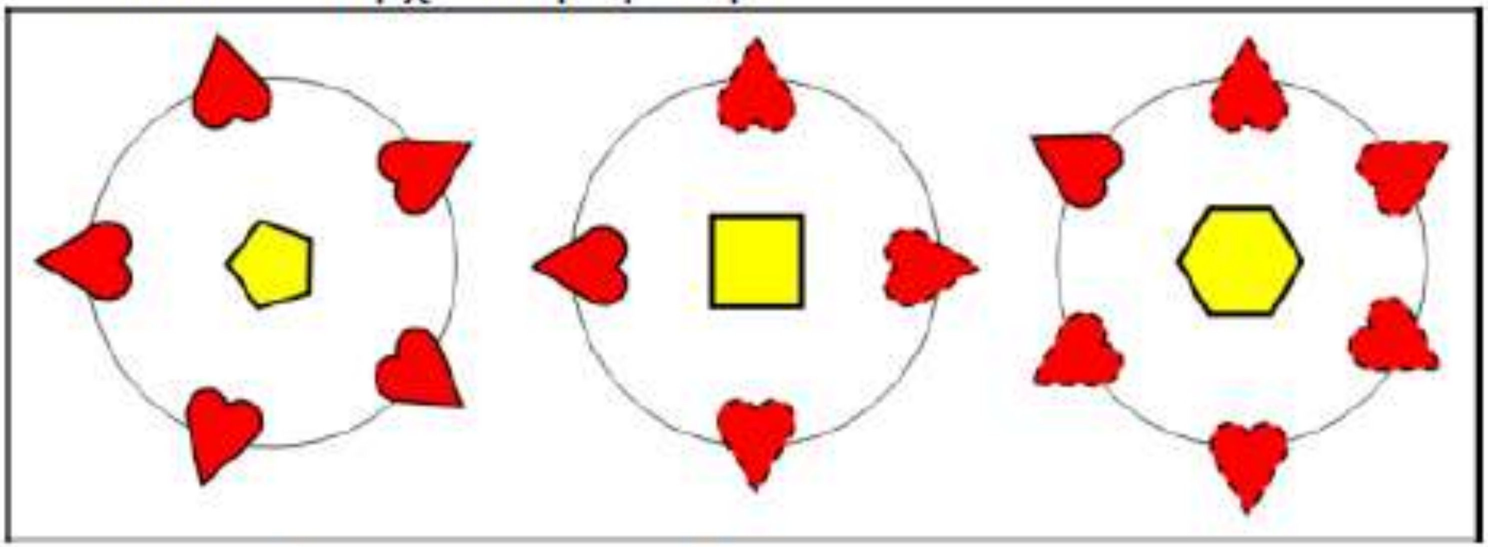


Α. συμμετρία σημείου,

Β. συμμετρία άξονα

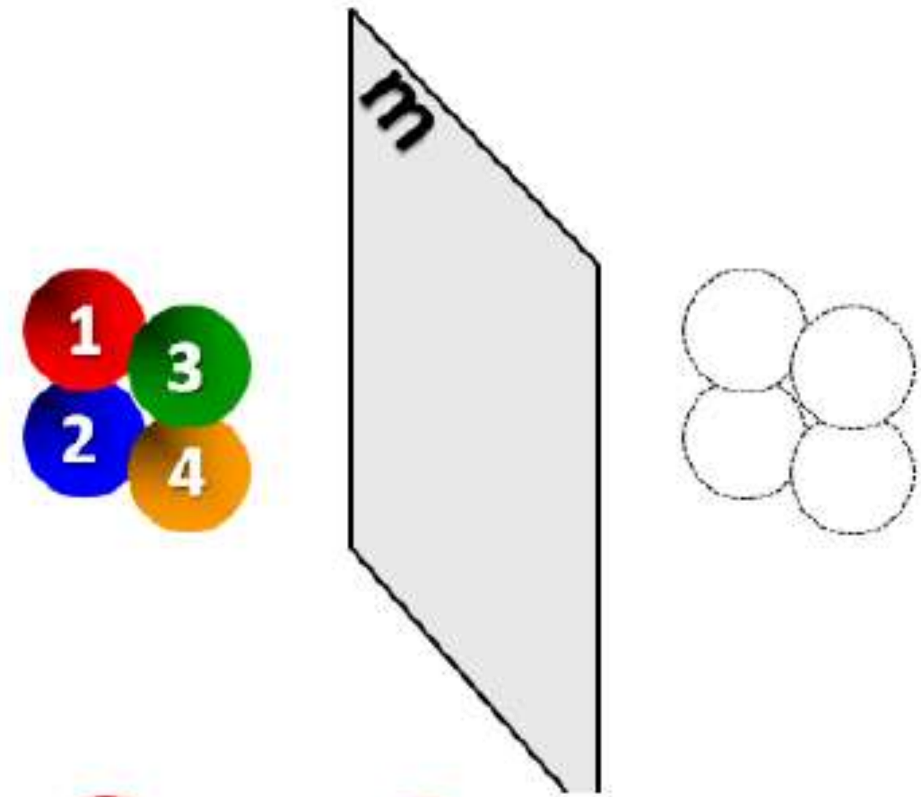
Γ. συμμετρία επιπέδου

4. Από τα επόμενα σχήματα, επιλέξτε τον άξονα συμμετρίας που δεν υπάρχει στην φύση



A **B** **C**

5. Ποιο από τα παρακάτω είδωλα θα προέκυπτε μετά την εφαρμογή της πράξης συμμετρίας που φαίνεται στο σχήμα.



A **B** **Γ**

Συνδυασμοί (πράξεις) στοιχείων συμμετρίας

Τα βασικά στοιχεία συμμετρίας είναι δέκα: 6, 4, 3, 2, 1, $\bar{6}$, $\bar{4}$, $\bar{3}$, $\bar{2} = m$, $\bar{1} = i$

Συνδυασμοί των παραπάνω δίνουν τα κρυσταλλικά συστήματα που παρατηρούνται στα κρυσταλλικά υλικά.

Όλοι οι κρύσταλλοι έχουν μερικά από τα παραπάνω 10 βασικά στοιχεία συμμετρίας, αλλά απεριόριστο αριθμό του στοιχείου συμμετρίας 1.

Η εξωτερική συμμετρία κάθε κρυστάλλου πρέπει να αντιστοιχεί σε:

- Έναν από τους πέντε κανονικούς άξονες (1, 2, 3, 4 και 6)
- Έναν από τους πέντε μη-κανονικούς άξονες ($\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ και $\bar{6}$)
- Έναν από τους συνδυασμούς των παραπάνω, αυτούς που δεν οδηγούν σε απεριόριστο αριθμό επαναλήψεων αλλά σε **32 μοναδιαίους συνδυασμούς**, τις **32 κρυσταλλικές τάξεις**.

Οι 32 κρυσταλλικοί συνδυασμοί σημείου

- Οι συνδυασμοί στοιχείων συμμετρίας που περνάνε από ένα σημείο λέγονται «point groups» (σημειο-ομάδες)
  - **Point = σημείο**, τουλάχιστον ένα σημείο μένει ακίνητο
  - **Groups = ομάδα**, με την μαθηματική έννοια (Θεωρία Ομάδων)
- Μόνο 32 τέτοιοι συνδυασμοί είναι δυνατοί

Εσωτερική συμμετρία κρυστάλλων

- Πλέγματα Bravais
  Βασικά πλέγματα που ο συνδυασμός τους συνθέτει πολυπλοκότερες κατασκευές.

- Χωρο-ομάδες (space groups)
  με βάση άλλα στοιχεία συμμετρίας, όπως ολίσθηση σε άξονα ή σε επίπεδο, μεταφορά ή περιστροφή σε άξονα (και συνδυασμούς)

Χωρο-ομάδες (space groups)

Συνδυάζοντας τις 32 σημειο-ομάδες (point groups) με τα 14 πλέγματα Bravais δημιουργούμε 230 μοναδιαίους γεωμετρικούς συνδυασμούς που τους ονομάζουμε χωρο-ομάδες (space groups).

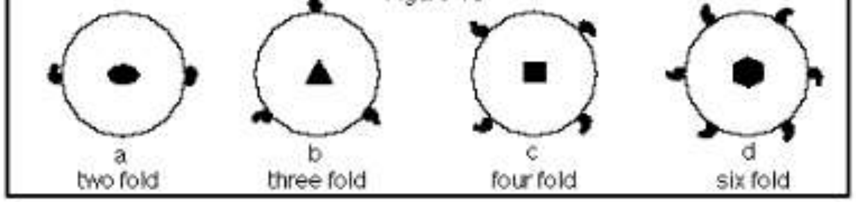
Ο παραπάνω συνδυασμός περιλαμβάνει κινήσεις (ολισθήσεις) πάνω σε:

- **ευθείες γραμμές:** ολίσθηση ανά συγκεκριμένη απόσταση
- **σε επίπεδα:** δημιουργία ειδώλου με καθρέπτη και ολίσθηση αυτού
- **σε άξονες περιστροφής:** περιστροφή και ολίσθηση

Άξονες συμμετρίας σε κρυστάλλους

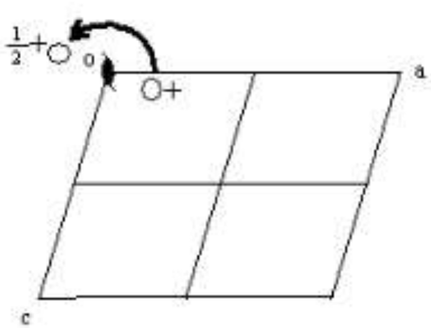
Άξονες στροφής. Ένας άξονας στροφής X-ταξης υποδηλώνει ότι το μόριο 1 ταυτίζεται με το μόριο 2 αν περιστραφεί γύρω από τον άξονα κατά 2π/X (π.χ άξονας 2ης-ταξης , 3ης-ταξης κλπ)

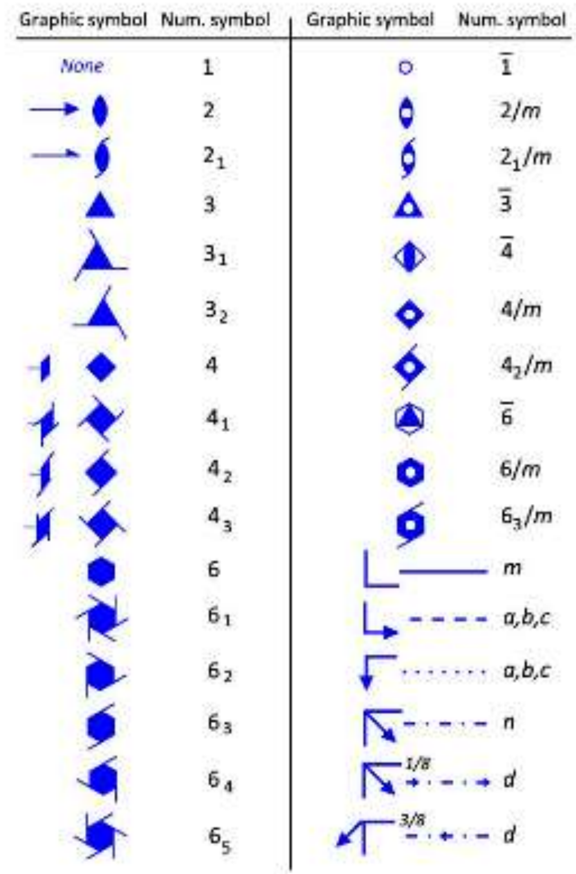
Figure 10



Άξονες ελίκωσης. Ένας άξονας ελίκωσης τύπου X_y υποδηλώνει ότι το μόριο 1 ταυτίζεται με το μόριο 2 αν περιστραφεί γύρω από τον άξονα κατά 2π/X και μετατοπιστεί παράλληλα με τον άξονα κατά y/X του μήκους της ακμής της κυψελίδας .

Στο σχήμα βλέπουμε έναν άξονα ελίκωσης τύπου 2_1 που ταυτίζεται με τον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας, άρα είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος.
Ένα μόριο σχετίζεται με ένα άλλο μέσω μιας περιστροφής 2π/2 =180° και μετάθεσης κατά ½ b κατά μήκος του άξονα b.





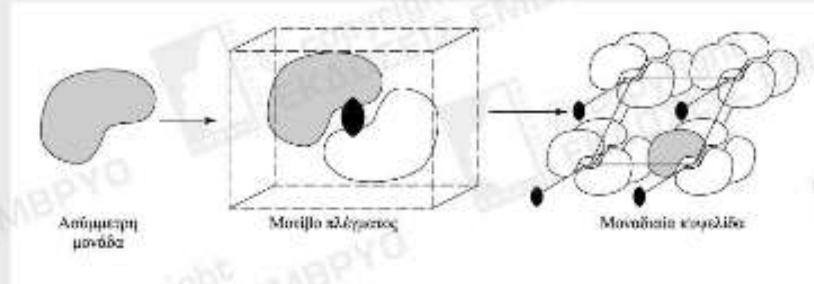
Ομάδα Συμμετρίας Χώρου:

Κάθε κρύσταλλος περιγράφεται με μια συγκεκριμένη ομάδα συμμετριας χωρου (ΟΣΧ).

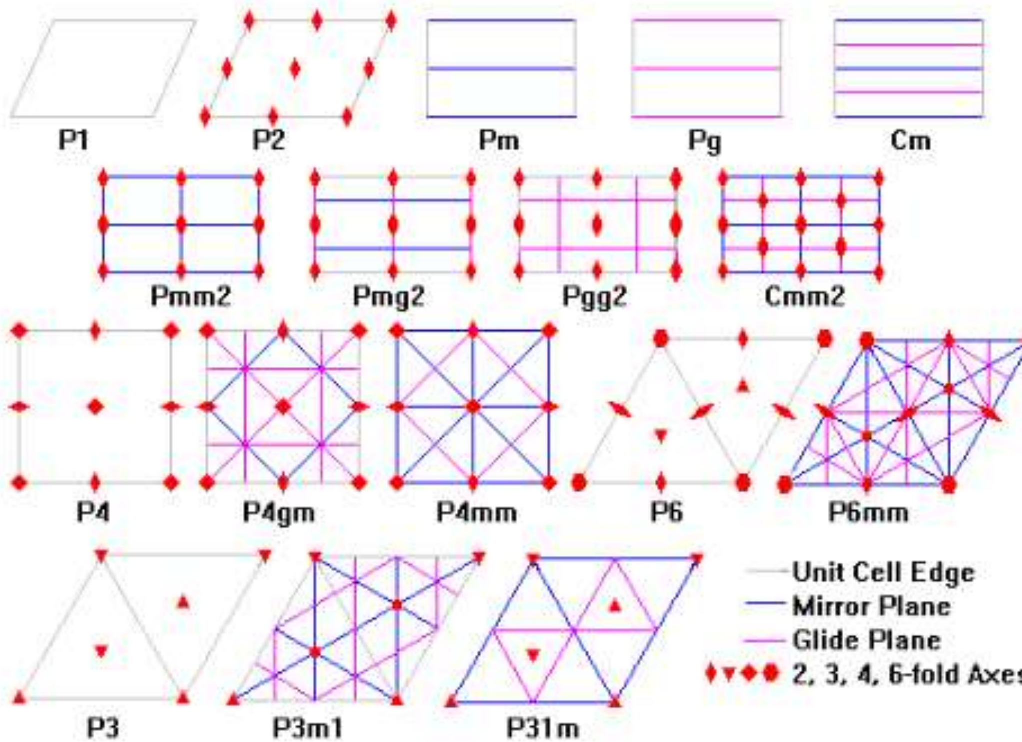
Καθορίζεται από τον τύπο του κρυσταλλικού συστήματος μαζί με τις συμμετρίες της μοναδιαίας κυψελίδας

π.χ η ομάδα συμμετρίας χώρου $P6_322$ αντιστοιχεί σε απλό εξαγωνικό πλέγμα με έναν άξονα ελίκωσης 6_3 παράλληλο προς τον c και δυο άξονες στροφής 2-ταξης παράλληλους προς τους a , b

Για μακρομόρια υπάρχουν 64 δυνατές ομάδες συμμετρίας χώρου.



Εικόνα 6.4 Τα στοιχεία ενός κρυστάλλου. Η ασύμμετρη μονάδα είναι εκείνο το μέρος του κρυστάλλου που δεν εμφανίζει καμία συμμετρία. Ένας τελεστής συμμετρίας (όπως ένας άξονας στροφής C_2) παράγει το μοτίβο του δικτυωτού πλέγματος. Η επανάληψη αυτού του μοτίβου από τη μετατόπιση παράγει τις κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας, η οποία είναι η βασική μονάδα επανάληψης του πλέγματος του κρυστάλλου.



230 Χωρο-ομάδες

Για κάθε μία από τις 32 κρυσταλλικές τάξεις (crystal class) αντιστοιχεί ένα σύνολο διακριτών χωρο-ομάδων (space group), στο σύνολό τους 230.

Crystal Class	Space Group
1	$P1$
$\bar{1}$	$P\bar{1}$
2	$P2$, $P2_1$, $C2$
m	Pm, Pc, Cm, Cc
$2/m$	$P2/m$, $P2_1/m$, $C2/m$, $P2/c$, $P2_1/c$, $C2/c$
222	$P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$, $C222_1$, $C222$, $F222$, $I222$, $I2_12_12_1$
$mm2$	$Pmm2$, $Pmc2_1$, $Pcc2$, $Pma2$, $Pca2_1$, $Pnc2$, $Pmn2_1$, $Pba2$, $Pna2_1$, $Pnn2$, $Cmm2$, $Cmc2_1$, $Ccc2$, $Amm2$, $Abm2$, $Ama2$, $Aba2$, $Fmm2$, $Fdd2$, $Imm2$, $Iba2$, $Ima2$
$2/m2/m2/m$	$P2/m2/m2/m$, $P2/n2/n2/n$, $P2/c2/c2/m$, $P2/b2/a2/n$, $P2_1/m2/m2/a$, $P2/n2_1/n2/a$, $P2/m2/n2_1/a$, $P2_1/c2/c2/a$, $P2_1/b2_1/a2/m$, $P2_1/c2_1/c2/n$, $P2/b2_1/c2_1/m$, $P2_1/n2_1/n2/m$, $P2_1/m2_1/m2/n$, $P2_1/b2/c2_1/n$, $P2_1/b2_1/c2_1/a$, $p2_1/n2_1/m2_1/a$, $C2/m2/c2/m$, $C2/m2/c2_1/a$, $C2/m2/m2/m$, $C2/c2/c2/m$, $C2/m2/m2/a$, $C2/c2/c2/a$, $F2/m2/m2/m$, $F2/d2/d2/d$, $I2/m2/m2/m$, $I2/b2/a2/m$, $I2/b2/c2/a$, $I2/m2/m2/a$
4	$P4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, $I4$, $I4_1$
$\bar{4}$	$P\bar{4}$, $I\bar{4}$
$4/m$	$P4/m$, $P4_2/m$, $P4/n$, $P4_2/n$, $I4/m$, $I4_1/a$
422	$P422$, $P42_12$, $P4_122$, $P4_12_12$, $P4_222$, $P4_22_12$, $P4_322$, $P4_32_12$, $I422$, $I4_122$
$4mm$	$P4mm$, $P4bm$, $P4_2cm$, $P4_2nm$, $P4cc$, $P4nc$, $P4_2mc$, $P4_2bc$, $I4mm$, $I4cm$, $I4_1md$, $I4_1cd$
$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$, $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2_1c$, $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$, $P\bar{4}n2$, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}c2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}2d$
$4/m2/m2/m$	$P4/m2/m2/m$, $P4/m2/c2/c$, $P4/n2/b2/m$, $P4/n2/n2/c$, $P4/m2_1/b2/m$, $P4/m2_1/n2/c$, $P4/n2_1/m2/m$, $P4/n2_1/c2/c$, $P4_2/m2/m2/c$, $P4_2/m2/c2/m$, $P4_2/n2/b2/c$, $P4_2/n2/n2/m$, $P4_2/m2_1/b2/c$, $P4_2/m2_1/n2/m$, $P4_2/n2_1/m2/c$, $P4_2/n2_1/c2/m$, $I4/m2/m2/m$, $I4/m2/c2/m$, $I4_1/a2/m2/d$, $I4_1/a2/c2/d$
3	$P3$, $P3_1$, $P3_2$, $R3$
$\bar{3}$	$P\bar{3}$, $R\bar{3}$
32	$P312$, $P321$, $P3_112$, $P3_121$, $P3_212$, $P3_221$, $R32$
$3m$	$P3m1$, $P31m$, $P3c1$, $P31c$, $R3m$, $R3c$
$\bar{3}2/m$	$P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$, $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}c1$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$
6	$P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P6_2$, $P6_4$, $P6_3$
$\bar{6}$	$P\bar{6}$
$6/m$	$P6/m$, $P6_3/m$
622	$P622$, $P6_122$, $P6_522$, $P6_222$, $P6_422$, $P6_322$
$6mm$	$P6mm$, $P6cc$, $P6_3cm$, $P6_3mc$
$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$
$6/m2/m2/m$	$P6/m2/m2/m$, $P6/m2/c2/c$, $P6_3/m2/c2/m$, $P6_3/m2/m2/c$
23	$P23$, $F23$, $I23$, $P2_13$, $I2_13$
$2/m\bar{3}$	$P2/m\bar{3}$, $P2/n\bar{3}$, $F2/m\bar{3}$, $F2/d\bar{3}$, $I2/m\bar{3}$, $P2_1/a\bar{3}$, $I2_1/a\bar{3}$
432	$P432$, $P4_232$, $F432$, $F4_132$, $I432$, $P4_332$, $P4_132$, $I4_132$
$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$, $F\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $F\bar{4}3c$, $I\bar{4}3d$
$4/m\bar{3}2/m$	$P4/m\bar{3}2/m$, $P4/n\bar{3}2/n$, $P4_2/m\bar{3}2/n$, $P4_2/n\bar{3}2/m$, $F4/m\bar{3}2/m$, $F4/m\bar{3}2/c$, $F4_1/d\bar{3}2/m$, $F4_1/d\bar{3}2/c$, $I4/m\bar{3}2/m$, $I4_1/a\bar{3}2/d$

*From *International Tables for Crystallography*, 1983, v. A, T. Hahn, ed: Space Group Symmetry. International Union of Crystallography, Reidel Publ. Co., Boston, USA

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αλληλεπίδραση Η/Μ ακτινοβολίας - Ύλης

Πόλωση Η/Μ ακτινοβολίας μέσα στο υλικό → διαχωρισμό φορτίων μέσα στο υλικό → εμφανίζεται δίπολο που δονείται με την συχνότητα κύματος

Τα e των κρυστάλλων που δέχονται τις ακτίνες-x συμπεριφέρονται σαν διηλεκτρικά γι' αυτά τα μικρά μήκη κύματος.

Παραλείπουμε τις πλεγματικές ανωμαλίες. Τα e δονούνται με y = y0 exp(iωt)

Η πολωσιμότητα υπολογίζεται από την εξίσωση κίνησης:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{eE}{m} = \frac{eE_0}{m}\exp(i\omega t) \Rightarrow y = \frac{-eE}{m\omega^2} + c$$

Η πόλωση α είναι η διπολική ροπή ανά μονάδα πεδίου: α = ey/E = $-e^2/m\omega^2$

Γνωρίζουμε ότι ο δείκτης διάθλασης: n ~ 1 + $\alpha N/\varepsilon_0$ (N αρ. e ανά μονάδα όγκου)

$$n^2 = 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m\omega^2} = 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m 4\pi^2\nu^2} = 1 - \frac{\nu_p^2}{\nu^2}$$

Δείκτης διάθλασης για κάθε διηλεκτρικό όταν η πόλωση οφείλεται σε «ελεύθερα» e^-

Η ν_p είναι τυπική για κάθε διηλεκτρικό. Για μέταλλα αντιστοιχεί σε συχνότητα ***υπεριώδους ακτινοβολίας***.

Σκέδαση νετρονίων

Νετρόνιο: Αδρόνιο – βαρυόνιο, spin ½

Τα πειράματα περίθλασης νετρονίων (n-diffraction) απαιτούν υψηλές ροές που παράγονται στους σύγχρονους αντιδραστήρες.

Εκμεταλλευόμαστε: Υψηλές εντάσεις, χαμηλού μήκους κύματος (λ < 1Å)

Αλληλεπίδραση νετρονίων – ατόμων

Συνίσταται:
- στην αλληλεπίδραση νετρονίου – πυρήνα (αποκλειστική για Μη Μαγνητικά υλικά)
- και στην αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής που συνδέεται με το spin του νετρονίου με τη μαγνητική ροπή του ατόμου (άτομα με ασυμπλήρωτες τις εξωτερικές στοιβάδες ηλεκτρονίων – Μαγνητικά υλικά)

Η αλληλεπίδραση των νετρονίων με την ύλη είναι ασθενέστερη συγκριτικά με αυτήν των ακτίνων-x και των ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό η μέτρηση εντάσεων σκεδαζομένων νετρονίων απαιτεί ***μεγάλη ροή νετρονίων και κρυστάλλους μεγέθους αρκετών mm.***

Σύμφωνες πηγές

Η απλούστερη κατάσταση που οδηγεί σε συμβολή παρουσιάζεται, όταν έχουμε δύο απαράλλαχτες σημειακές πηγές σε διαφορετικές θέσεις και η καθεμία εκπέμπει αρμονικά οδεύοντα κύματα της ίδιας συχνότητας σ' ένα ανοιχτό ομογενές μέσο. Αν κάθε πηγή έχει ακριβώς ορισμένη συχνότητα (και όχι μια κύρια συχνότητα και πεπερασμένο εύρος ζώνης συχνοτήτων), η σχετική φάση των δύο πηγών (η διαφορά μεταξύ των σταθερών φάσης τους) δεν αλλάζει με τον χρόνο. Οι δύο πηγές αυτές λέγονται σχετικά σύμφωνες ή απλώς ***σύμφωνες***. (Ακόμη κι αν έχουν διαφορετικές συχνότητες, αυτές είναι «σύμφωνες», αν καθεμιά είναι μονοχρωματική, αφού η σχετική τους φάση είναι πάντα πλήρως ορισμένη.) Αν κάθε πηγή έχει την ίδια κύρια συχνότητα με ένα πεπερασμένο εύρος ζώνης Δν, τότε, αν οι πηγές είναι «ανεξάρτητες», η σχετική τους φάση θα παραμένει σταθερή μόνο για χρονικά διαστήματα της τάξης του $(\Delta\nu)^{-1}$. Από την άλλη μεριά, δύο πηγές μπορεί να «αναγκάζονται» να έχουν σταθερή διαφορά φάσης μεταξύ τους, επειδή διεγείρονται από κοινή διεγείρουσα δύναμη. Σε αυτήν την περίπτωση, αν και η σταθερά φάσης κάθε πηγής μετατοπίζεται ανεξέλεγκτα κατά μία ποσότητα της τάξης του 2π σε χρόνο $(\Delta\nu)^{-1}$, όπου Δν το εύρος ζώνης της κοινής διεγείρουσας δύναμης, η σχετική φάση θα παραμένει σταθερή. Τότε οι πηγές λέγονται σύμφωνες, μολονότι δεν είναι μονοχρωματικές.

Γι' αυτό χρησιμοποιούμε σχισμές στα παραδείγματα μας. Εάν αντικαταστήσουμε τις σχισμές με δύο όμοιες αλλά ανεξάρτητες πηγές φωτός, όπως π.χ. δύο κοινούς λαμπτήρες πυρακτώσεως, η διαφορά φάσης μεταξύ των κυμάτων που εκπέμπονται από αυτούς θα μεταβάλλεται ταχέως και τυχαία. Αυτό συμβαίνει επειδή το φως εκπέμπεται από τεράστιο πλήθος ατόμων ευρισκομένων στα πυρακτωμένα σύρματα. Τα άτομα αυτά δρουν τυχαία και ανεξάρτητα σε πολύ βραχέα χρονικά διαστήματα (της τάξης των nanoseconds) με αποτέλεσμα, σε κάθε σημείο της οθόνης-ανιχνευτή, η συμβολή των κυμάτων από τις δύο πηγές να μεταβάλλεται ταχέως και τυχαία από πλήρως ενισχυτική σε πλήρως αναιρετική. Το ανθρώπινο μάτι (και οι περισσότεροι οπτικοί ανιχνευτές) δεν μπορούν να παρακολουθήσουν τέτοιες αλλαγές και επομένως δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί πρότυπο συμβολής. Η «οθόνη» θα φαίνεται σαν είναι ομοιόμορφα «φωτισμένη».

Το laser διαφέρει από τις κοινές πηγές φωτός εξαιτίας του ότι τα άτομα εκπέμπουν φως «συνεργαζόμενα»...Το φως του laser είναι περίπου μονοχρωματικό, εκπέμπεται σε λεπτές ακτίνες με «λίγο άπλωμα» και μπορεί να εστιαστεί σε ένα «πλάτος» το οποίο ταιριάζει με το μήκος κύματος του

Σκέδαση Compton

Όροι ***ελαστικής σκέδασης*** μεταξύ φωτονίου και ελεύθερου ηλεκτρονίου

$$\Delta\lambda\ (\text{Å}) = 0.024\ (1 - \cos 2\theta)$$

Δλ δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

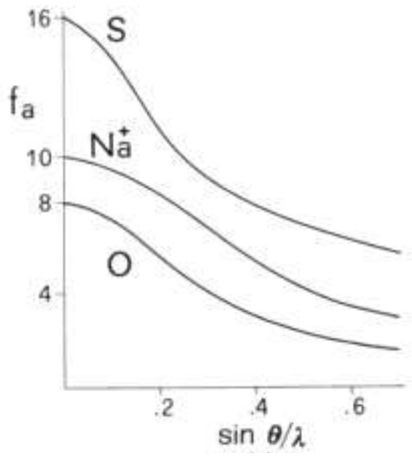
Μέγιστη τιμή (Δλ = 0.048) για 2θ = π (οπισθοσκέδαση)

Δλ = 0 για 2θ = 0

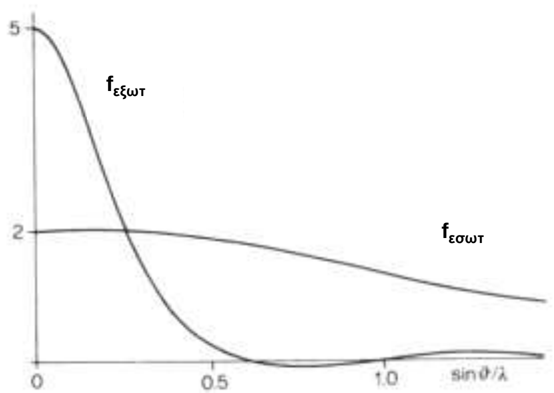
Ασύμφωνη σκεδαζόμενη ακτινοβολία

Όχι φαινόμενο συμβολής

Ατομικός παράγοντας Σκέδασης



(α)



(β)

Σχήμα 1.2: **(α)** *Ατομικοί παράγοντες σκέδασης για τα S, Na^{+}, O.* **(β)** *Παράγοντες σκέδασης για τα εσωτερικά και εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου του N.*

- για τα «ελαφρότερα» άτομα υπολογίζεται μέσω της μεθόδου Hartree–Fock
- για τα «βαρύτερα» μέσω της προσέγγισης Thomas–Fermi

Θερμική κίνηση των ατόμων – Παράγοντας θερμικής ταλάντωσης

Οι θερμικές ταλαντώσεις επηρεάζουν τη συνάρτηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας για κάθε άτομο και συνεπώς και τη σκεδαστική τους ικανότητα

$$f_{at}(\mathbf{r}^*) = f_a(\mathbf{r}^*)\, q(\mathbf{r}^*)$$

όπου $q(\mathbf{r}^*) = \int_{S'} p(\mathbf{r}') \exp(2\pi i\, \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}')\, d\mathbf{r}'$ (Παράγοντας Debye-Waller)

Υπόθεση ισοτροπίας (η θερμική κίνηση του ατόμου παρουσιάζει σφαιρική συμμετρία και συνεπώς μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση του Gauss σε οποιοδήποτε σύστημα αναφοράς)

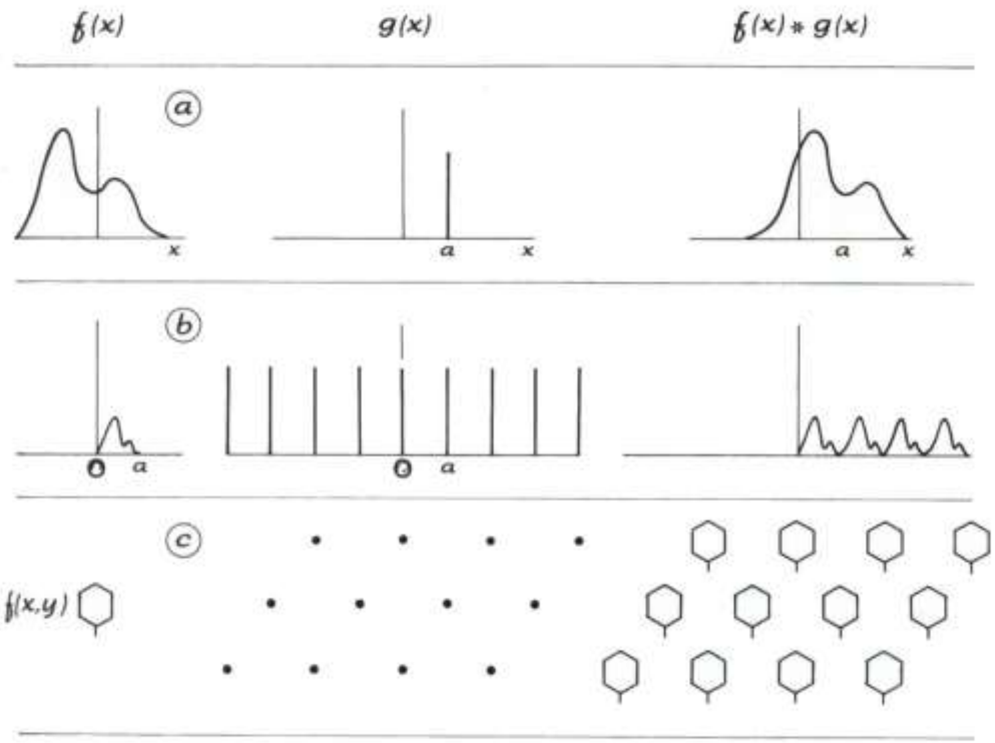
$$p(\mathbf{r}') = p(r') = (2\pi)^{-1/2}\, U^{-1/2} \exp[-(r'^2/2U)]$$

όπου: r' σε Å, $U = \langle r'^2 \rangle$ είναι η μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης του ατόμου από τη θέση ισορροπίας του.

$q(r^*) = \exp(-2\pi^2 U\, r^{*2}) = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda) = \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$

όπου $B = 8\pi^2 U$ (Å^2) γνωστός ως *ατομικός παράγοντας θερμοκρασίας*.

Η πράξη της συνέλιξης



$$C(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}) \otimes g(\mathbf{r}) = \int_S \rho(\mathbf{r}) g(\mathbf{u}-\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

FT [ρ(**r**) ⊗ g(**r**)] = FT[ρ(**r**)]· FT[g(**r**)]

$$P(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}) \otimes \rho(-\mathbf{r}) = \int_S \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{u}+\mathbf{r}) d\mathbf{r} \xleftrightarrow{\mathbf{FT}} FT[P(\mathbf{u})] = [A(\mathbf{r}^*) + iB(\mathbf{r}^*)][A(\mathbf{r}^*) - iB(\mathbf{r}^*)] = \left|F(\mathbf{r}^*)\right|^2$$

Παράγοντας θερμοκρασίας

Η θερμική διαταραχή των ατόμων εμφανίζεται στον παράγοντα δομής, αν ο παράγοντας σκέδασης f_j αντικατασταθεί, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις:

$f_j = f_{0j} \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$ Ισοτροπικός

$f_j = f_{0j} \exp(-8\pi^2 U_j \sin^2\theta/\lambda^2)$ Ανισοτροπικός

Όπου f_{0j} ο παράγοντας σκέδασης του j-οστού ατόμου όταν αυτό βρίσκεται σε ηρεμία.

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_{j=1}^{N} f_{0j} \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j - B \sin^2\theta/\lambda^2)$$

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_{j=1}^{N} f_{0j} \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j - 8\pi^2 U_j \sin^2\theta/\lambda^2)$$