Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών

Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»

Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

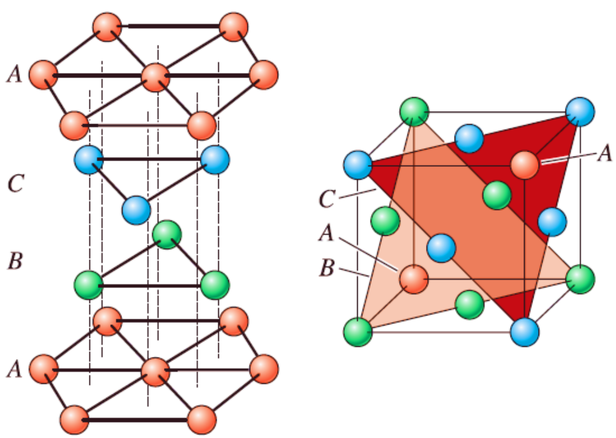
Εαρινό εξάμηνο 2020

3ο Μάθημα

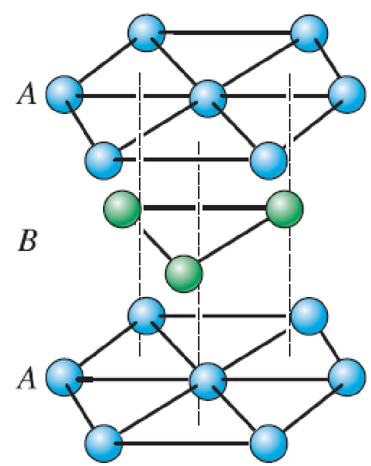
Παράγοντας ατομικής πλήρωσης (atomic packing factor, APF)

Παράγοντας ατομικής πλήρωσης είναι ο όγκος ατόμων (ως σφαίρες ίδιου τύπου) στη μοναδιαία κυψελίδα ως προς τον συνολικό όγκο αυτής.
Παραδείγματα με αριθμούς συναρμογής (coordination number, CN):

1. Diamond cubic, APF = 34% (CN = 4)
2. Primitive cubic (cP), APF = 52.3% (CN = 6)
3. Body-centered cubic (bcc), APF = 68% (CN = 8)
4. Face-centered cubic (fcc, cubic close packing), APF = 74% (CN = 12)
5. Hexagonal (hexagonal close packing, hcp), APF = 74% (CN = 12)



Στοίβαξη (packing) ABCABC για fcc



Στοίβαξη ABABAB για hcp

Διεργασίες συμμετρίας (symmetry operations)

Οι διεργασίες συμμετρίας μεταφέρουν ένα αντικείμενο σε μια νέα θέση που δεν ξεχωρίζει από την αρχική. Μια διεργασία συμμετρίας μπορεί να επαναληφθεί άπειρες φορές με το ίδιο πάντα αποτέλεσμα.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες συμβολισμών για τις διεργασίες συμμετρίας:

1. Οι συμβολισμοί Schoenflies αφορούν την ομάδα σημείου των μορίων και χρησιμοποιούνται κυρίως στη φασματοσκοπία.
2. Οι συμβολισμοί Hermann-Mauguin αφορούν την ομάδα χώρου των στερεών και χρησιμοποιούνται στην κρυσταλλογραφία. Συνολικά υπάρχουν 7 διαφορετικά είδη διεργασιών συμμετρίας.

1. Μεταφορική συμμετρία (translational symmetry)

Όλα τα διανύσματα μετατόπισης (**t**) σε ένα κρύσταλλο μπορούν να εκφραστούν ως αθροίσματα των τριών μοναδιαίων διανυσμάτων:

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$ (όπου u, v, w θετικοί ή αρνητικοί ακέραιοι)

Επιπλέον, ισχύουν τα ακόλουθα διανύσματα μετατόπισης ανάλογα με τον τύπο κρυσταλλικού πλέγματος.

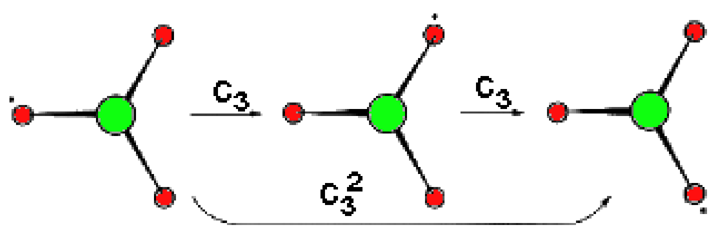
Τύπος πλέγματος	**Διάνυσμα μετατόπισης (*u v w*)**
Απλό (P)	0 0 0
Μονοεδρικά κεντρωμένο (A-centered)	0 0 0, 0 ½ ½
Μονοεδρικά κεντρωμένο (B-centered)	0 0 0, ½ 0 ½
Μονοεδρικά κεντρωμένο (C-centered)	0 0 0, ½ ½ 0
Ενδοκεντρωμένο (I-centered)	0 0 0, ½ ½ ½
Ολοεδρικά κεντρωμένο (F-centered)	0 0 0, ½ ½ 0, ½ 0 ½, 0 ½ ½
Ρομβοεδρικό (R-centered)	0 0 0, ⅓ ⅔ ⅔, ⅔ ⅓ ⅓

2. Περιστροφή (rotation)

Ο άξονας N-οστής τάξης (N ακέραιος) συμβολίζει την περιστροφή ενός αντικειμένου κατά $360^\circ/N$.

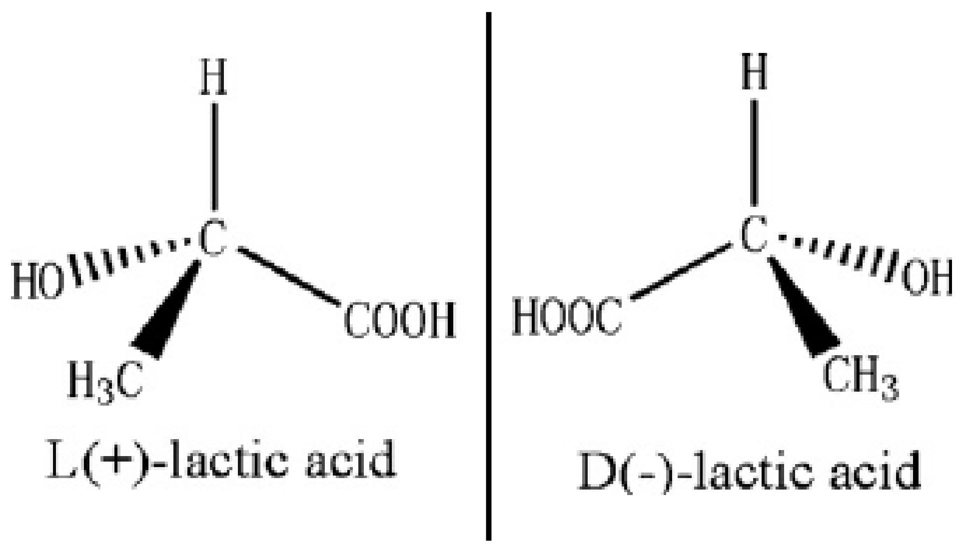
Τάξη άξονα (N)	**Σύμβολο Hermann-Mauguin**	**Σύμβολο Schoenflies**	**Σύμβολο (γραφικά)**
Πρώτη	1	C_1	Κανένα
Δεύτερη	2	C_2	⬮
Τρίτη	3	C_3	▲
Τέταρτη	4	C_4	◆
Έκτη	6	C_6	⬢

Παράδειγμα άξονα περιστροφής τρίτης τάξεως στο NH_3:



3. Επίπεδο κατοπτρισμού (reflection plane)

Το επίπεδο κατοπτρίζει μια ασύμμετρη μονάδα (π.χ. χειρόμορφα μόρια).
Συμβολισμός Hermann-Mauguin: *m*
Συμβολισμός Schoenflies: *σ*
Γραφικός συμβολισμός: κάθετο στο επίπεδο της σελίδας και παράλληλο στο επίπεδο της σελίδας.
Παράδειγμα επιπέδου κατοπτρισμού στο γαλακτικό οξύ:



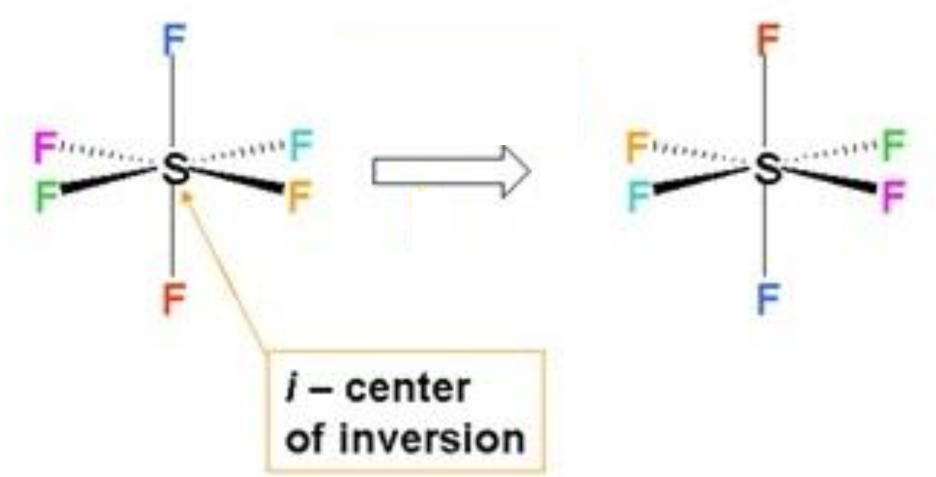
4. Κέντρο αναστροφής (inversion center, center of symmetry)

Η αναστροφή λαμβάνει χώρα μέσω ενός σημείου και τα άτομα κινούνται στις διαμετρικά αντίθετες θέσεις ως προς αυτό το κέντρο αναστροφής.

Συμβολισμός Hermann-Mauguin: $\bar{1}$ (ονομάζεται ‘one bar’)

Συμβολισμός Schoenflies: *i*

Παράδειγμα κέντρου αναστροφής στο XeF_6:

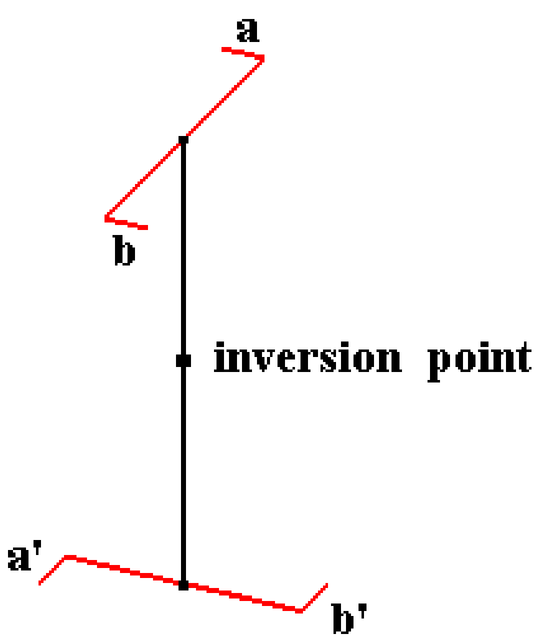


5. Άξονας στροφοαναστροφής (rotoinversion axis)

Ο άξονας στροφοαναστροφής N-οστής τάξης (N ακέραιος) συνδυάζει την περιστροφή ενός αντικειμένου κατά $360^\circ/N$ ακολουθούμενη από την αναστροφή σε ένα σημείο του άξονα.

Συμβολισμός Hermann-Mauguin: $\bar{1}$ (κέντρο αναστροφής), $\bar{2}$ (επίπεδο κατοπτρισμού κάθετο στον άξονα), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$, $\bar{6}$.

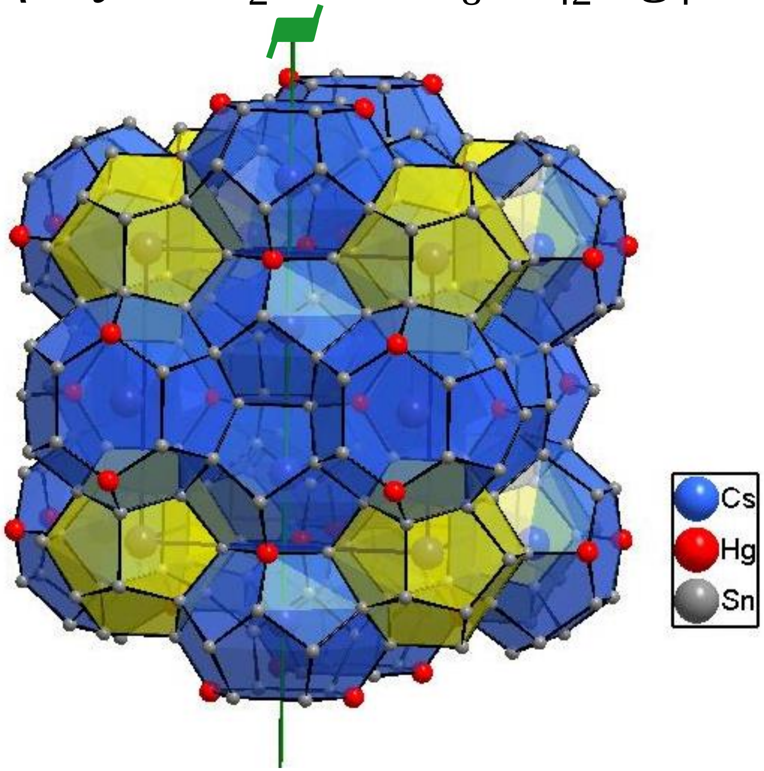
Παράδειγμα άξονα στροφοαναστροφής 4ης τάξης:



6. Ελικοειδής άξονας (screw axis)

Ο ελικοειδής άξονας N_M (ονομάζεται ‘N sub M’ όπου N, M ακέραιοι) συνδυάζει την περιστροφή ενός αντικειμένου κατά $360°/N$ ακολουθούμενη από μετατόπιση παράλληλα στον άξονα αυτό κατά M/N του μοναδιαίου διανύσματος. Μπορεί να συμβεί μόνο όταν υπάρχει μεταφορική συμμετρία στην κατεύθυνση αυτού του άξονα.

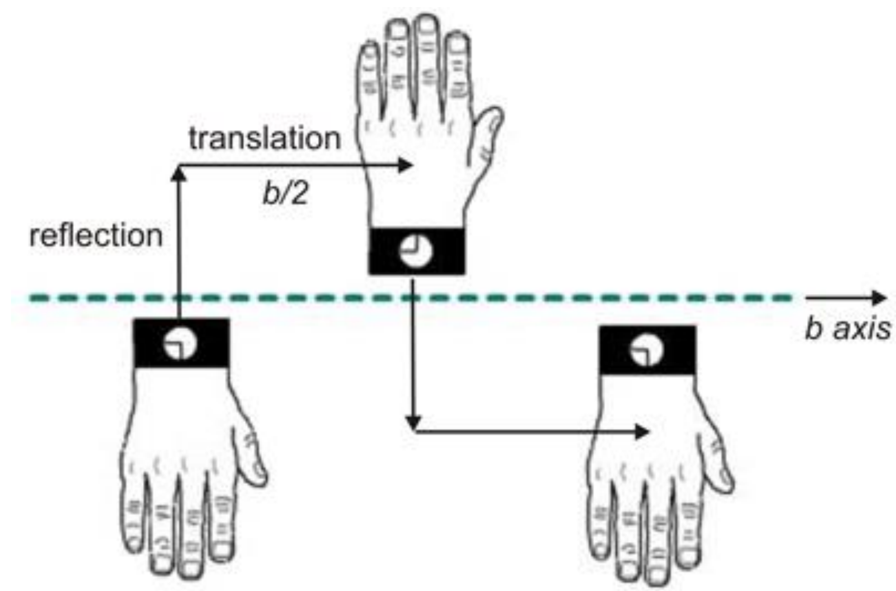
Παράδειγμα ελικοειδή άξονα 4_2 στο $Cs_8Sn_{42}Hg_4$:



7. Επίπεδο ολίσθησης (glide plane)

Το επίπεδο ολίσθησης συνδυάζει τον κατοπτρισμό ενός αντικειμένου ακολουθούμενο από μετατόπιση κατά ½ στον άξονα *a*, *b* ή *c*. Μπορεί να συμβεί μόνο όταν υπάρχει μεταφορική συμμετρία παράλληλη στο επίπεδο.

Παράδειγμα επιπέδου ολίσθησης *b*:



32 Ομάδες σημείου (point groups or crystal classes)

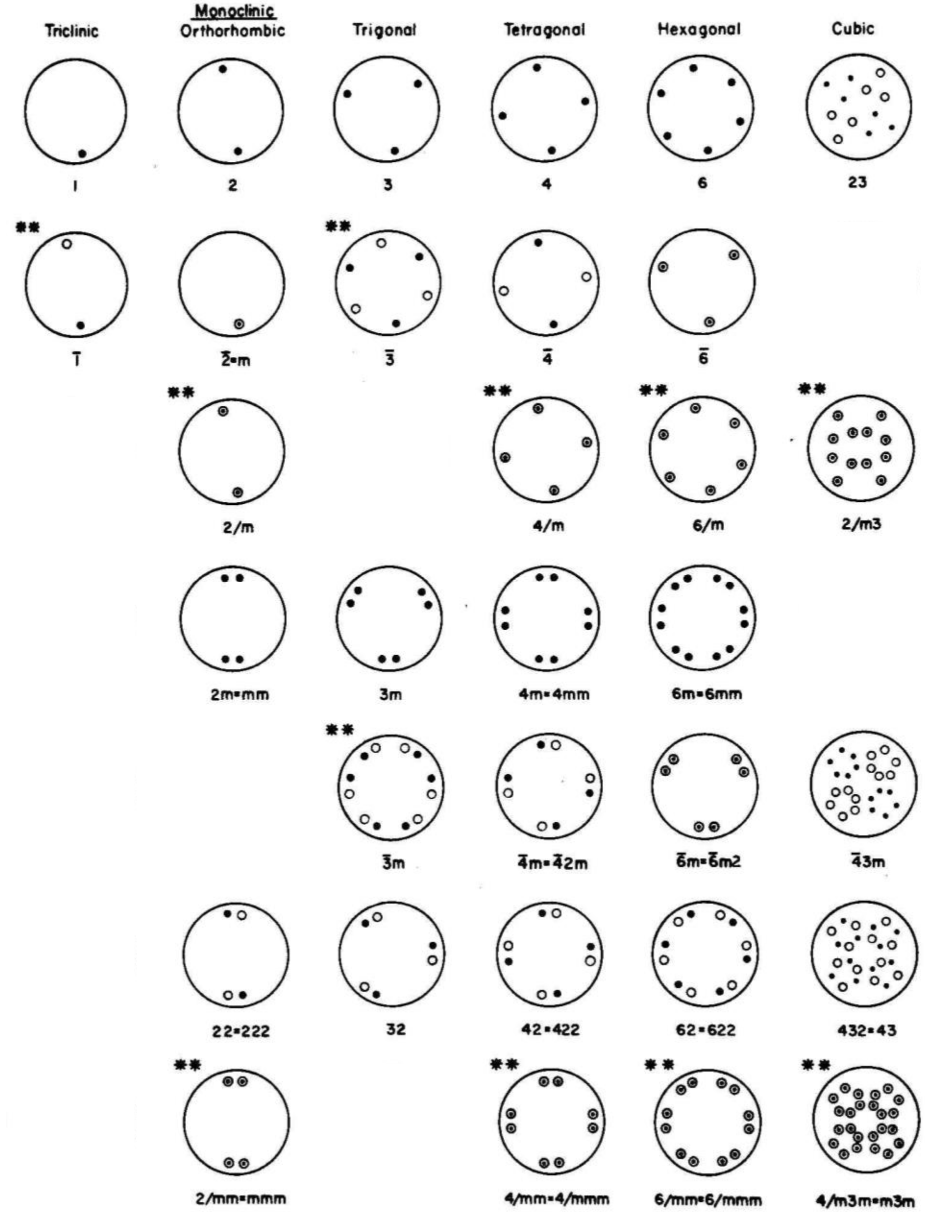
Για τα κρυσταλλικά στερεά ορίζονται συνολικά 32 ομάδες σημείου βάσει των διεργασιών συμμετρίας που περιλαμβάνουν, χωρίς να λαμβάνουν υπόψιν τη μεταφορική συμμετρία.

Ειδικοί συμβολισμοί:

$T_d = \bar{4}3m$

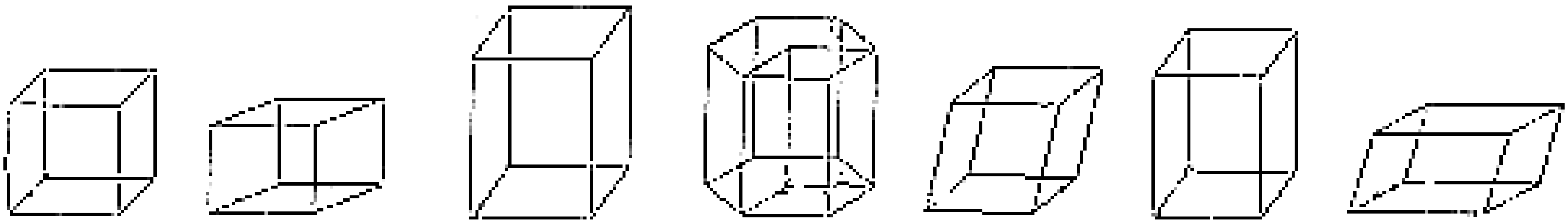
$O_h = m\bar{3}m$

** κεντροσυμμετρικό



Βασικά στοιχεία συμμετρίας των κρυσταλλικών συστημάτων

Κρυσταλλικό σύστημα	**Βασική συμμετρία (essential symmetry)**
Κυβικό	4 άξονες C_3
Τετραγωνικό	1 άξονας C_4
Ορθορομβικό	3 άξονες C_2 κάθετοι μεταξύ τους
Εξαγωνικό	1 άξονας C_6
Τριγωνικό	1 άξονας C_3
Μονοκλινές	1 άξονας C_2
Τρικλινές	Καμία



Κυβικό Τετραγωνικό Ορθορομβικό Εξαγωνικό Τριγωνικό Μονοκλινές Τρικλινές

230 Ομάδες χώρου

Οι 230 ομάδες χώρου περιγράφουν όλους τους δυνατούς τρόπους όπου όμοια αντικείμενα διατάσσονται σε ένα απείρως εκτεινόμενο πλέγμα.

Οι θέσεις των ατόμων χωρίζονται γενικές -όπου οι κλασματικές συντεταγμένες λαμβάνουν μεταβλητές τιμές (διάφορες του 1/N)- και οι ειδικές -όπου οι κλασματικές συντεταγμένες είναι καθορισμένες, π.χ. 0, ⅓, ½, 1.

Πέραν των συνθηκών ανάκλασης λόγω του τύπου πλέγματος κάθε κρυσταλλικού συστήματος, εισάγονται επιπλέον συνθήκες ανακλάσεων για ορισμένες ομάδες χώρου λόγω των διεργασιών συμμετρίας αυτών.

230 Ομάδες χώρου

Για την περιγραφή των ομάδων χώρου χρησιμοποιούνται μόνο οι συμβολισμοί Herman-Mauguin, όπως αναφέρονται αναλυτικά στους Πίνακες Κρυσταλλογραφίας. Η ονομασία της ομάδας χώρου αποτελείται από ένα κεφαλαίο γράμμα που ορίζει τον τύπο πλέγματος, και από τις ομάδες σημείου σε ορισμένες κρυσταλλικές κατευθύνσεις ανάλογα με το κρυσταλλικό σύστημα.

Κρυσταλλικό σύστημα	**Κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις**
Κυβικό	[100], [111], [110]
Τετραγωνικό	[001], [100], [110]
Ορθορομβικό	[100], [010], [001]
Εξαγωνικό	[001], [100], [210]
Τριγωνικό	[001], [100]
Μονοκλινές	[010]
Τρικλινές	Καμία (1 ή $\bar{1}$)

Συνθήκες ανακλάσεων για διαφορετικά πλέγματα

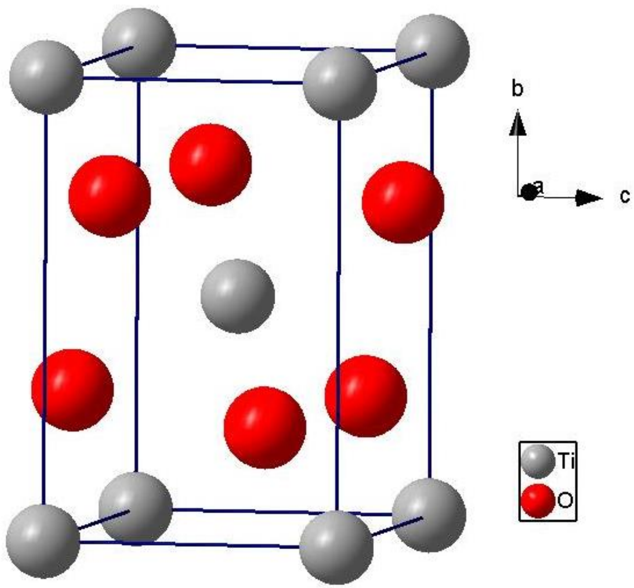
Τύπος πλέγματος	**Συνθήκες ανακλάσεων**
Απλό (P)	Καμία
Μονοεδρικά κεντρωμένο (A-centered)	$k + l = 2n$ (n ακέραιος αριθμός)
Μονοεδρικά κεντρωμένο (B-centered)	$h + l = 2n$
Μονοεδρικά κεντρωμένο (C-centered)	$h + k = 2n$
Ενδοκεντρωμένο (I-centered)	$h + k + l = 2n$
Ολοεδρικά κεντρωμένο (F-centered)	h, k, l όλα μονά ή όλα ζυγά
Ρομβοεδρικό (R-centered)	$-h + k + l = 3n$

Κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου

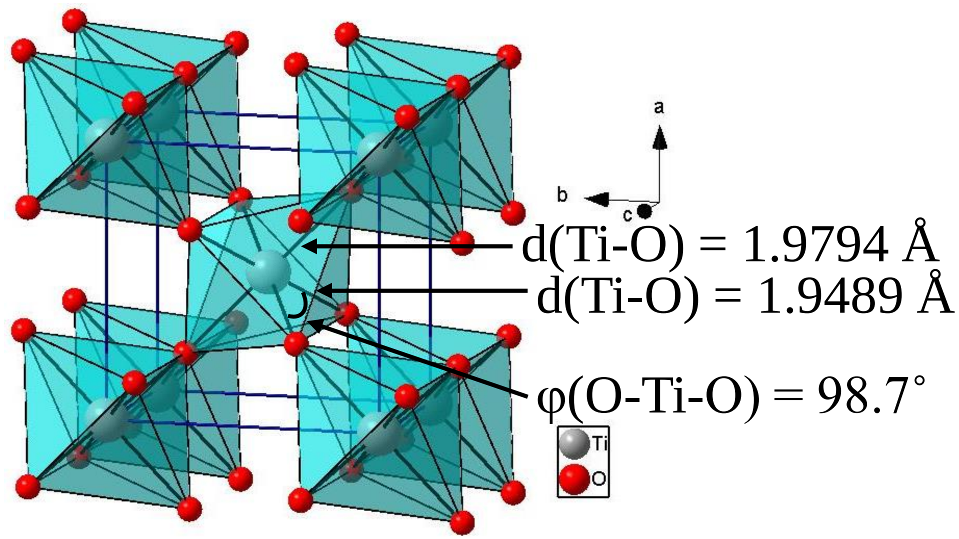
TiO_2 (rutile), ομάδα χώρου $P\,4_2/m\,n\,m$ ($P\,4_2/m\,2_1/n\,2/m$) (No. 136)
Συνθήκες ανακλάσεων $0kl$: $k + l = 2n$, $00l$: $l = 2n$, $h00$: $h = 2n$

Πίνακας κλασματικών ατομικών συντεταγμένων του TiO_2

Atom	**Wyckoff site**	**x/a**	**y/b**	**z/c**
Ti1	2a	0	0	0
O1	4f	0.30469(9)	0.30469(9)	0



Μοναδιαία κυψελίδα του ρουτιλίου
$a = b = 4.5937$ Å, $c = 2.9587$ Å,
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Παραμορφωμένα οκτάεδρα $[TiO_6]$ με κοινές κορυφές ή κοινές ακμές