

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

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

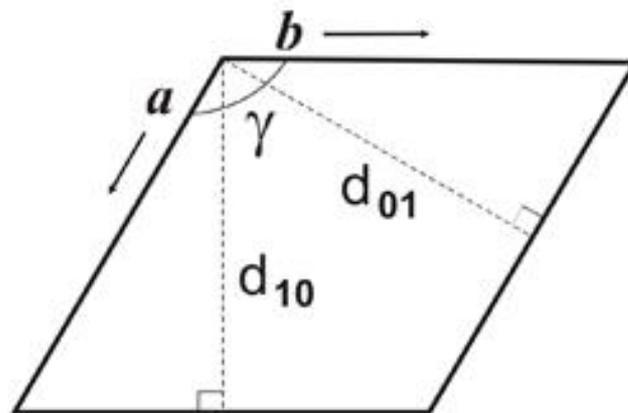
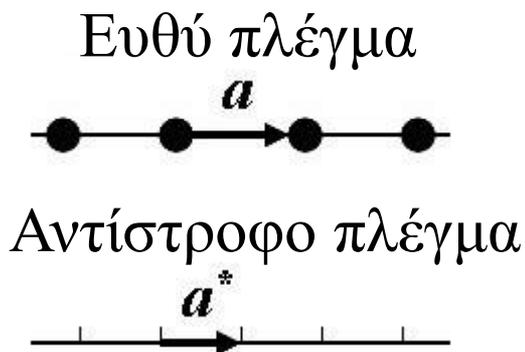
**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

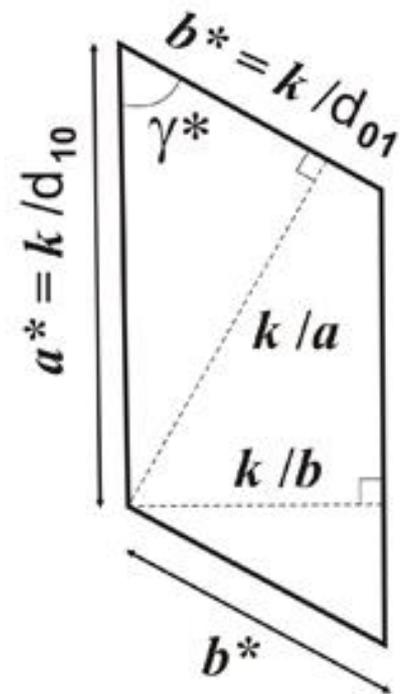
4^ο Μάθημα

Αντίστροφος χώρος (reciprocal space)

Ο αντίστροφος χώρος είναι μια μαθηματική κατασκευή που εξυπηρετεί την περιγραφή περιοδικών γεωμετρικών σχημάτων. Το αντίστροφο πλέγμα (reciprocal lattice) είναι ένα σύνολο φανταστικών σημείων όπου το μοναδιαίο διάνυσμα ορίζεται ως προς κάποιο επίπεδο του ευθέως (ή πραγματικού) πλέγματος (direct ή real lattice). Παραδείγματα αντιστρόφου πλέγματος στον 1D και 2D χώρο:



Ευθύ πλέγμα

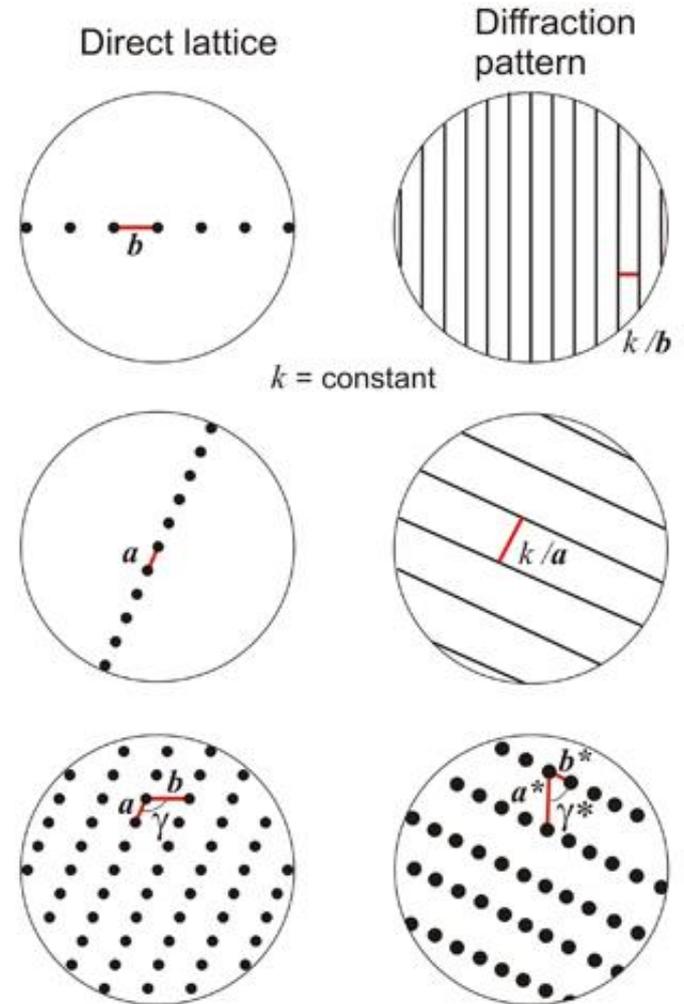


Αντίστροφο πλέγμα

Αντίστροφος χώρος

Η εικόνα περίθλασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ένα πλέγμα είναι το αντίστροφο πλέγμα αυτού.

Παραδείγματα περίθλασης σε μονοδιάστατο και δισδιάστατο χώρο:



Αντίστροφος χώρος

Στον τρισδιάστατο χώρο, το αντίστροφο πλέγμα κατασκευάζεται φέρνοντας από την αρχή O του ευθέως πλέγματος τις καθέτους σε κάθε ομάδα επιπέδων (hkl) . Πάνω στις κάθετες αυτές ορίζεται ένα διάνυσμα \mathbf{G}_{hkl} του οποίου το μέτρο είναι αντιστρόφως ανάλογο της απόστασης των δικτυωτών επιπέδων (μονάδα μέτρησης $[\mu\eta\kappa\omicron\varsigma]^{-1}$). :

$$\mathbf{G}_{hkl} = K / d_{hkl}$$

όπου K μια σταθερά κλίμακας. Σε κάθε επίπεδο (hkl) αντιστοιχεί ένα σημείο του αντιστρόφου πλέγματος που ονομάζεται δεσμός (hkl) του αντιστρόφου πλέγματος, ενώ σε κάθε ομάδα παράλληλων ισαπέχοντων επιπέδων του ευθέως πλέγματος αντιστοιχεί μια σημειοσειρά που ονομάζεται στοίχος του αντιστρόφου πλέγματος.

Αντίστροφος χώρος

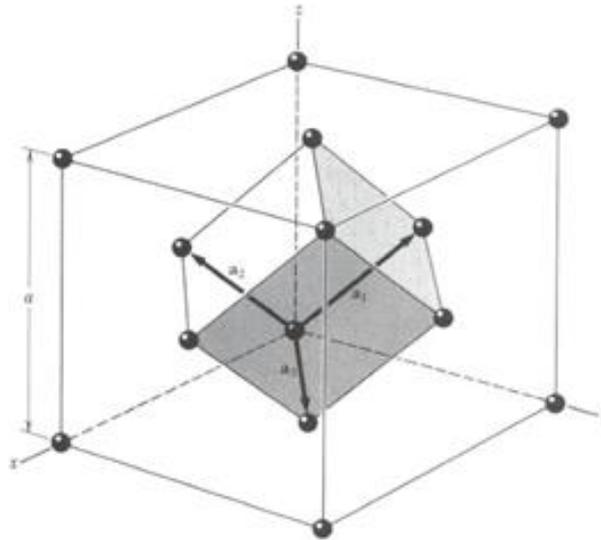
Η κυψελίδα του αντιστρόφου πλέγματος ορίζεται από τα διανύσματα \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* και τα μέτρα των διανυσμάτων δίνονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{a}^* = 1/d_{100} = d_{100}^* \quad \mathbf{b}^* = 1/d_{010} = d_{010}^* \quad \mathbf{c}^* = 1/d_{001} = d_{001}^*$$

Η θέση κάθε δεσμού (hkl) στο αντίστροφο πλέγμα ορίζεται από τις συντεταγμένες: $x = h a^*$, $y = k b^*$, $z = l c^*$

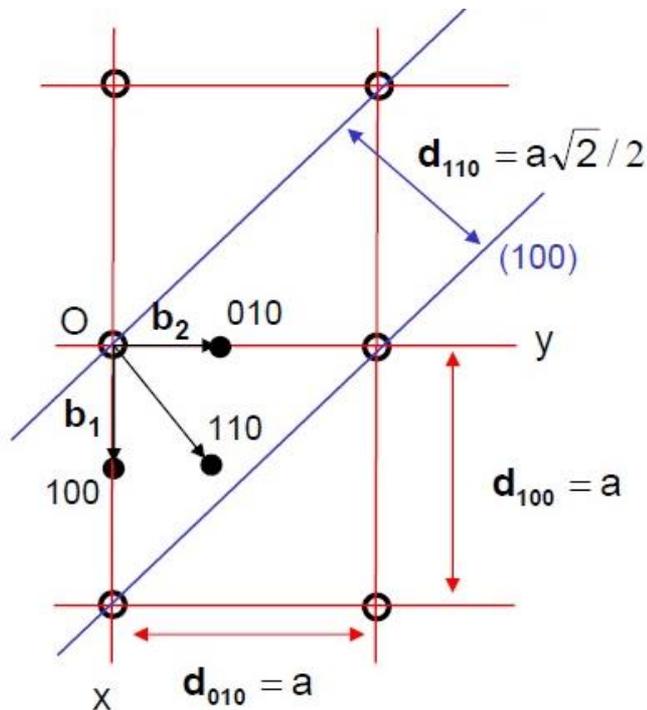
Το διάνυσμα θέσης είναι: $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

Παράδειγμα διανυσμάτων θεμελιώδους μετατοπίσεως σε πλέγμα fcc:



Αντίστροφος χώρος

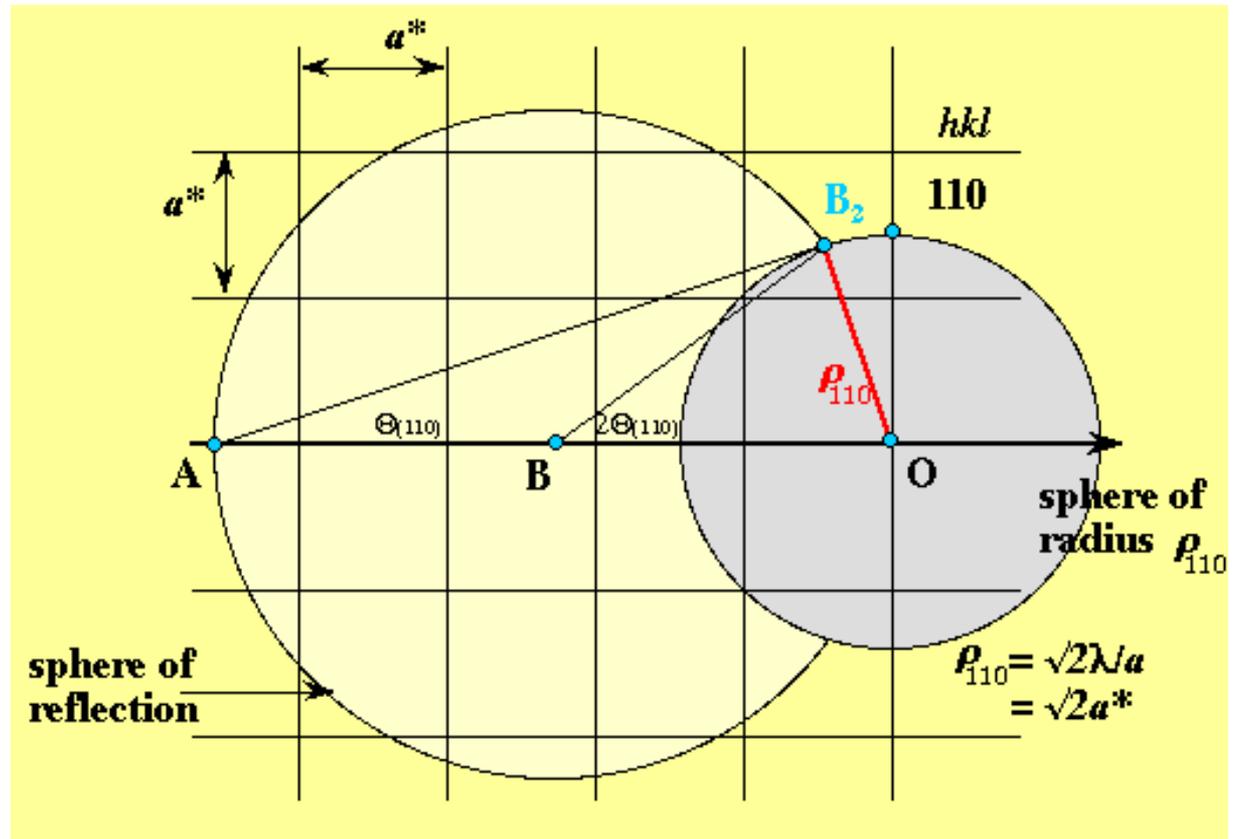
Κάθε κρυσταλλική δομή έχει δύο πλέγματα που σχετίζονται με αυτή, το κρυσταλλικό πλέγμα ή ευθύ πλέγμα και το αντίστροφο πλέγμα. Όταν περιστρέφουμε έναν κρύσταλλο περιστρέφουμε και τα δύο πλέγματα. Η εικόνα περίθλασης είναι συνδυασμός σκεδασμού ακτινοβολίας από το κάθε άτομο και περίθλασης από το πλέγμα. Παράδειγμα δεικτών Miller και αντίστοιχης εικόνας περίθλασης για κυβικό σύστημα:



Σφαίρα Ewald

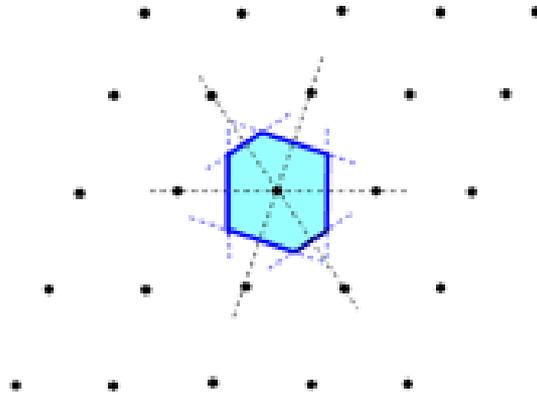
Κάθε σημείο στην επιφάνεια της σφαίρας Ewald (ή σφαίρα ανάκλασης) επαληθεύει την εξίσωση Bragg. Δηλαδή, όταν ο δεσμός του αντιστρόφου πλέγματος έρθει στην επιφάνειά της, τότε προκύπτει ανάκλαση. Αυτό είναι γνωστό και ως συνθήκη Laue.

Παράδειγμα σφαίρας Ewald (110) για έναν κυβικό κρύσταλλο.



Κυψελίδα Wigner-Seitz

Η κυψελίδα Wigner-Seitz είναι ένα πολύεδρο που παράγεται ενώνοντας ένα σημείο πλέγματος P με τα γειτονικά του και σχεδιάζοντας επίπεδα κάθετα σε αυτές τις γραμμές που περνούν από το μέσο τους. Αυτή η κυψελίδα έχει πάντα απλό (primitive) πλέγμα και γεμίζει όλο το χώρο με διεργασίες μεταφορικής συμμετρίας. Επίσης είναι γνωστή ως Dirichlet domain ή Voronoi domain. Στον αντίστροφο χώρο, η κυψελίδα Wigner-Seitz εκφράζει την πρώτη ζώνη Brillouin zone.

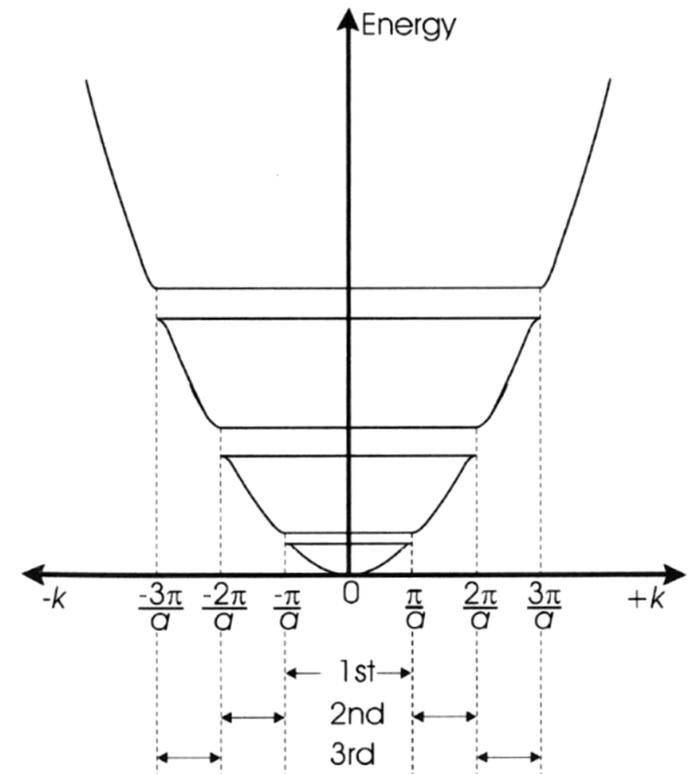


Πολύγωνο κυψελίδας Wigner-Seitz για ένα δισδιάστατο πλέγμα

Ζώνες Brillouin

Η ορμή (momentum) ενός ηλεκτρονίου, \mathbf{k} (γνωστό ως κυματοδιάνυσμα) έχει επιμέρους συνιστώσες κατευθύνσεως \mathbf{k}_x , \mathbf{k}_y , \mathbf{k}_z . Στις κατευθύνσεις a , b , c , το διάνυσμα \mathbf{k} έχει τιμές 0 ως π/a , π/b και π/c , αντίστοιχα.

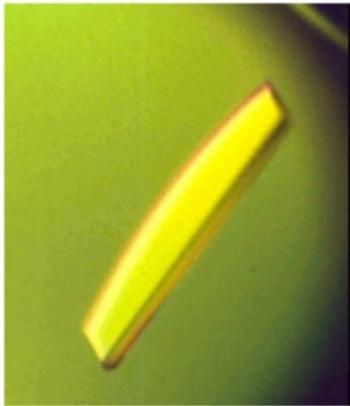
Η περιοχή $-\pi/a \leq \mathbf{k} \leq \pi/a$ όπου κινείται το ηλεκτρόνιο θεωρείται ως πρώτη ζώνη Brillouin και έχει τη μορφή πολυέδρου, όπως ορίζεται από τον αντίστροφο χώρο. Κάθε ζώνη Brillouin περιλαμβάνει ένα πολύ μεγάλο αριθμό (μη πραγματικών) κυψελίδων, όπου η κάθε μια περιγράφει μια ηλεκτρονική κατάσταση. Οι ζώνες Brillouin χρησιμεύουν ιδιαίτερα στην περιγραφή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών στερεών.



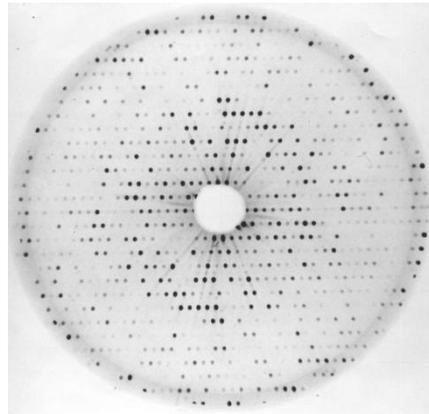
Περίθλαση των ακτίνων-X από την ύλη

Στάδια μελέτης της δομής των υλικών με περίθλαση ακτίνων-X:

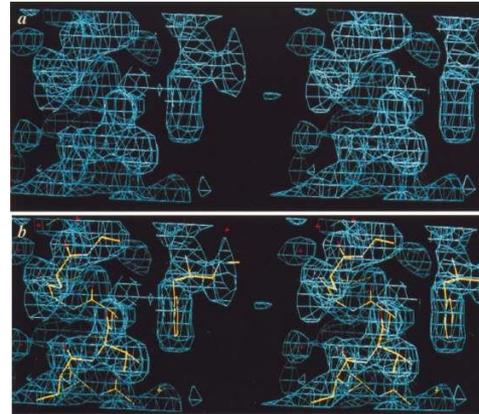
1. Σχηματισμός μονοκρυστάλλου ή πολυκρυσταλλικού υλικού
2. Συλλογή ανακλάσεων σε περιθλασίμετρο ακτίνων-X
3. Προσδιορισμός της τρισδιάστατης ηλεκτρονικής πυκνότητας
4. Δημιουργία κρυσταλλικού μοντέλου και βελτιστοποίηση αυτού



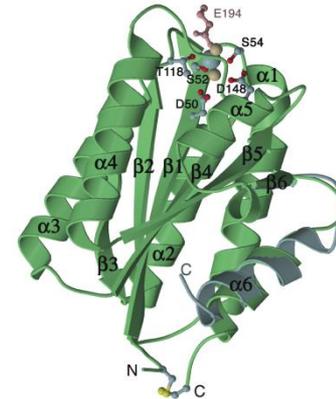
Κρύσταλλος



Εικόνα περίθλασης



Ηλεκτρονική πυκνότητα

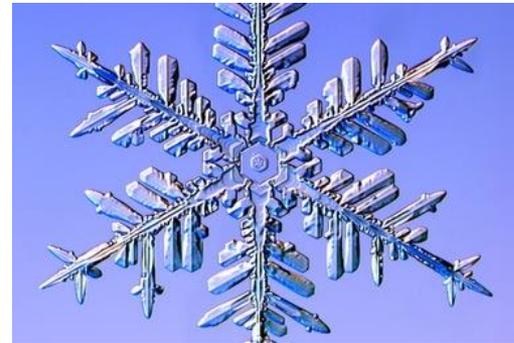


Μοντέλο δομής

Μορφές κρυσταλλικών υλικών

Η εμφάνιση ενός μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού υλικού (crystal habit) είναι αποτέλεσμα της συμμετρίας και των συνθηκών ανάπτυξης του κρυστάλλου (crystal growth). Τα χαρακτηριστικά σχήματα των υλικών βοηθούν στην ταυτοποίηση τους, ιδιαίτερα στον κλάδο της ορυκτολογίας.

Παραδείγματα:



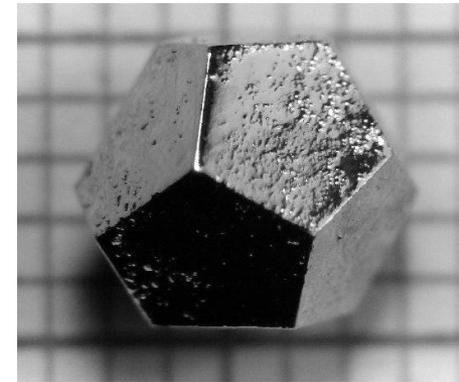
Νιφάδες χιονιού με
σχήμα εξάγωνου



Ζάχαρη με σχήμα
κύβου



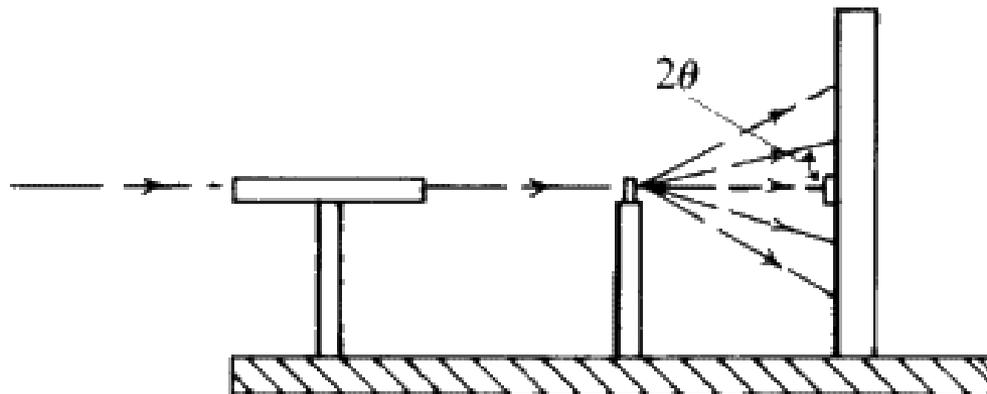
TiO₂ (ρουτίλιο) με
σχήμα βελονοειδές



Zn_{56.8}Mg_{34.6}Ho_{8.7} με
σχήμα πενταγωνικού
δωδεκάεδρου

Μέθοδος Laue

Η κάμερα Laue είναι η πρώτη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής των υλικών με περίθλαση ακτίνων-X. Η ‘λευκή’ ακτινοβολία της πηγής (με όλα τα μήκη κύματος) περνάει από έναν κατευθυντήρα (collimator) και προσπίπτει σε έναν στατικό κρύσταλλο. Οι ανακλάσεις που λαμβάνονται σχηματίζουν χαρακτηριστικά σχήματα ανάλογα με τη συμμετρία και τον προσανατολισμό του κρυστάλλου. Η απόσταση του κρυστάλλου από την πηγή και τον ανιχνευτή είναι σταθερές.

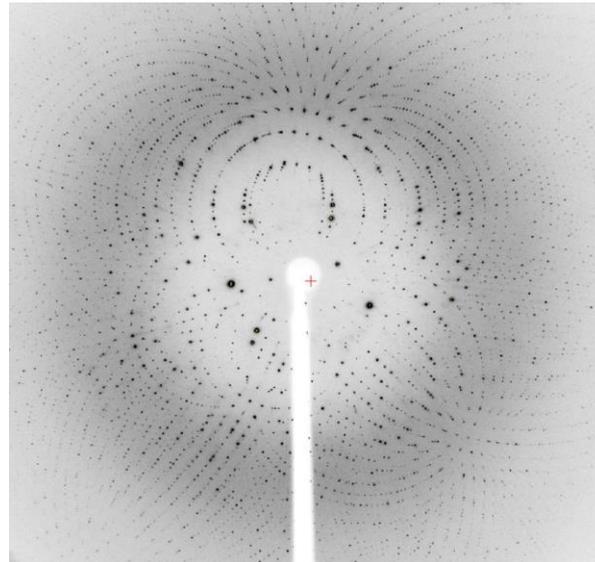


Σχηματική παράσταση της μεθόδου Laue

Μέθοδος Laue

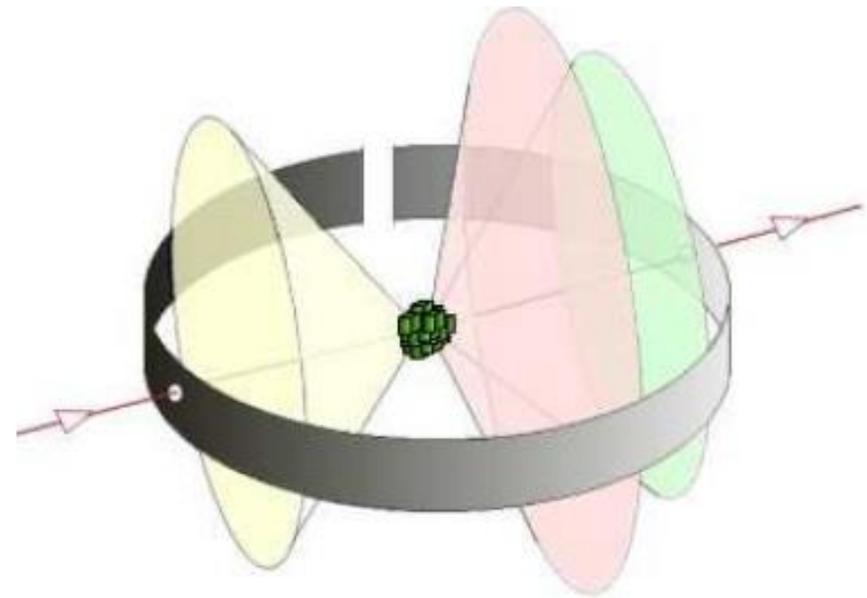
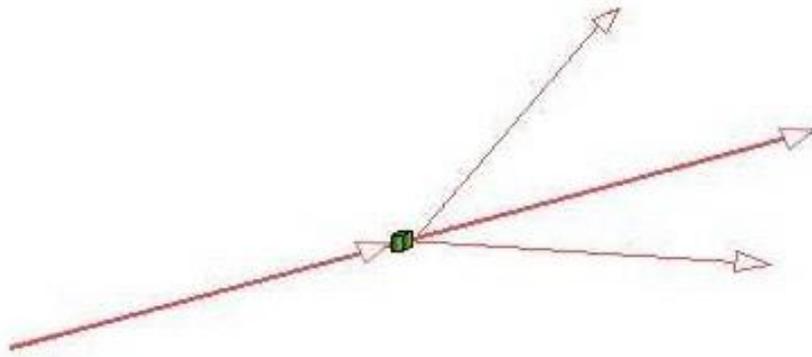
Γνωρίζοντας την απόσταση ανάμεσα στον κρύσταλλο και το φωτογραφικό φιλμ (D) όπως επίσης την απόσταση της κάθε ανάκλασης από το κέντρο του φιλμ (r) υπολογίζεται η γωνία θ ως $\tan(2\theta) = r/D$ (για πρόσθιες ανακλάσεις) και $\tan(180^\circ - 2\theta) = r/D$ (για παλίνδρομες ανακλάσεις). Λόγω της τεράστιας εξέλιξης των οργάνων στην περίθλαση ακτίνων- X , η μέθοδος χρησιμοποιείται σήμερα μόνο για ένα γρήγορο έλεγχο της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων.

Παράδειγμα ακτινογραφήματος Laue για την αιμογλοβίνη:



Μέθοδος Debye-Scherrer

Οι Debye και Scherrer ανέπτυξαν την πρώτη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-Χ σε πολυκρυσταλλική σκόνη (X-ray Powder Diffraction, XRPD). Το δείγμα λειοτριβείται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από κόκκους της τάξεως μερικών μm με τυχαίους προσανατολισμούς.



Περίθλαση σε μονοκρύσταλλο Περίθλαση σε πολυκρυσταλλική σκόνη

Μέθοδος Debye-Scherrer

Στη μέθοδο Debye-Scherrer, η προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων-Χ είναι μονοχρωματική (περιέχει φωτόνια ίδιας ενέργειας) και κάθε κρυσταλλίτης θα δώσει σύμφωνη σκέδαση με τον νόμο Bragg για συγκεκριμένες γωνίες. Σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος.

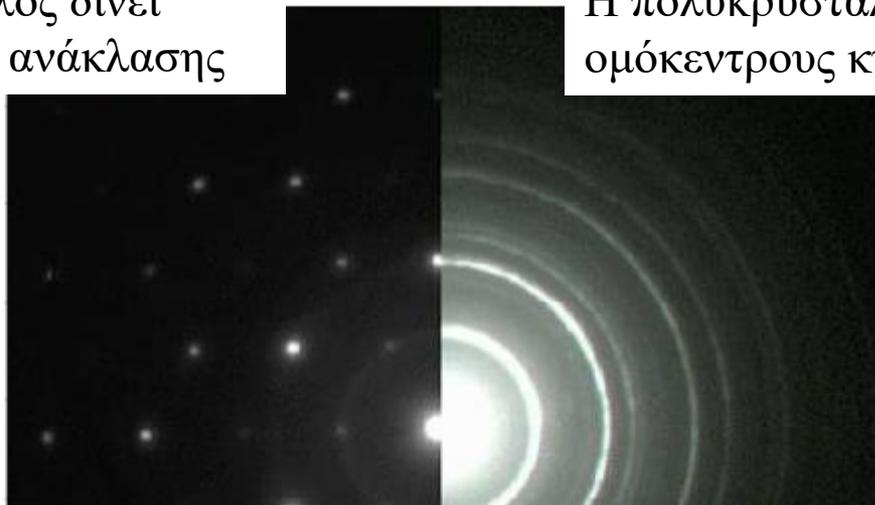
Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έλθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι με πολλούς κρυσταλλίτες) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανακλάσεις. Οι κώνοι των ανακλάσεων με άνοιγμα $4\theta_{hkl}$ αποτυπώνονται στο κυλινδρικό φιλμ ως συμμετρικά τόξα.

Η καλή ομογενοποίηση του δείγματος είναι πολύ σημαντική ώστε όσο το δυνατόν περισσότερα επίπεδα των κρυσταλλιτών να έρχονται σε θέση ανάκλασης.

Γενική σύγκριση μεθόδων περίθλασης ακτίνων-X

Ο μονοκρύσταλλος δίνει
διακριτά σημεία ανάκλασης

Η πολυκρυσταλλική σκόνη δίνει
ομόκεντρους κύκλους ανάκλασης



Γενική σύγκριση μεθόδων περίθλασης ακτίνων-X

Μειονεκτήματα της περίθλασης σε πολυκρυσταλλική σκόνη σε σχέση με την περίθλαση σε μονοκρυστάλλους:

1. Συστηματική αλληλεπικάλυψη ανακλάσεων λόγω συνθηκών συμμετρίας (π.χ. η (300) και η (221) σε κυβικά συστήματα)
2. Τυχαία αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων λόγω χαμηλής πειραματικής ανάλυσης του περιθλασίμετρου (π.χ. σε οργανικές και μεταλλο-οργανικές ενώσεις χαμηλής συμμετρίας)
3. Υψηλό υπόβαθρο ακτινοβολίας, που καθιστά δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό της έντασης των ανακλάσεων
4. Μη-τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα (preferred orientation)

Γενική σύγκριση μεθόδων περίθλασης ακτίνων-X

Πλεονεκτήματα της περίθλασης σε πολυκρυσταλλική σκόνη σε σχέση με την περίθλαση σε μονοκρυστάλλους:

1. Απλή προετοιμασία δείγματος με τη μορφή λειοτριβημένης σκόνης ή και λεπτών υμενίων
2. Γρήγορη συλλογή δεδομένων (συνήθως λιγότερο από 1 ώρα)
3. Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλιτών και άμορφων φάσεων σε (μερικώς) κρυσταλλικά υλικά
4. Ικανότητα ανάλυσης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από μείγματα ενώσεων και ποσοτικής ανάλυσης αυτών

Δεικτοδότηση (indexing)

Δεικτοδότηση ονομάζεται ο προσδιορισμός των δεικτών Miller για κάθε ανάκλαση από μονοκρυσταλλικά υλικά ή πολυκρυσταλλικά υλικά. Εκτός από τις γωνίες θ των ανακλάσεων πρέπει να είναι γνωστό το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, λ . Αν δεν υπάρχουν πληροφορίες για το κρυσταλλικό σύστημα του δείγματος, χρησιμοποιείται η μέθοδος των δοκιμών (trial and error) με διάφορες τιμές (hkl) μέχρι ελαχιστοποίησης της διαφοράς με τις πειραματικές τιμές d . Παράδειγμα διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε πολυκρυσταλλικό SiC:

