

Symetrie w Układach Krystalicznych

**Skrypt do wykładu dla studentów 1. semestru II stopnia fizyki technicznej
WFiIS AGH w Krakowie**

dr inż. Radosław Strzałka

Wersja z dnia 14 marca 2025

Spis treści

A	Wprowadzenie	3	F	Dyfrakcja na kryształach	32
B	Sieć krystaliczna	4	F.1	Dyfrakcja fali na sieci krystalicznej . . .	32
B.1	Podstawowe definicje	4	F.1.1	Warunek Bragga	32
B.2	Elementy symetrii	6	F.1.2	Ujęcie Lauego	33
B.2.1	Translacja	6	F.1.3	Konstrukcja Ewalda	34
B.2.2	Środek symetrii	6	F.2	Natężenie pików dyfrakcyjnych . . .	35
B.2.3	Płaszczyzna odbicia	7	F.2.1	Rozpraszanie X na atomie . .	35
B.2.4	Osie symetrii	7	F.2.2	Rozpraszanie na kryształach (komórkach elementarnych) .	37
B.2.5	Osie inwersyjne	8	F.2.3	Symetria obrazu dyfrakcyjnego	39
B.2.6	Rotoreflexion axes	8	F.2.4	Reguły wygaszeń (ang. <i>systematic absences</i>)	39
B.3	Kombinacje elementów symetrii . . .	9	F.2.5	Czynnik temperaturowy . . .	41
B.4	32 grupy punktowe w 7 układach kry- stalograficznych	9	F.2.6	Poprawki do natężenia pików dyfrakcyjnych	42
B.5	14 typów sieci Bravais	11	F.3	Niektóre techniki pomiarowe XRD . .	43
B.6	Grupy przestrzenne	12	F.3.1	Do monokryształów	43
B.6.1	Osie śrubowe	12	F.3.2	Do polikryształów	44
B.6.2	Płaszczyzny poślizgu	13	F.4	Rozwiązanie struktury. Problem fazowy	46
B.6.3	Właściwości grup przestrzen- nych	14	F.4.1	Analiza Fourierowska	46
C	Przestrzeń prosta	16	F.4.2	Metoda prób i błędów.	47
C.1	Wskaźniki Millera	16	F.4.3	Analiza Pattersona	47
C.2	Rzut stereograficzny	18	F.4.4	<i>Direct methods</i>	48
C.3	Geometria sieci krystalicznej	20	F.4.5	MEM	48
D	Podstawowe rodzaje struktur krystalicz- nych	24	F.4.6	Metody <i>ab initio</i>	49
D.1	Zwarta warstwa heksagonalna	24	F.5	Udokładnienie struktury	50
D.2	Najważniejsze struktury metali pier- wiastkowych	25	G	Układy aperiodyczne	51
D.3	Inne rodzaje struktur	25	G.1	Struktury modulowane	51
E	Przestrzeń odwrotna	28	G.1.1	Wstęp	51
E.1	Definicja	28	G.1.2	Struktury modulowane z mo- dulacją przesunięciową	52
E.2	Wektor sieci odwrotnej G_{hkl}	29	G.1.3	Modulacja obsadzeniowa . . .	54
			G.1.4	Kompozyty (niewspółmiernie modulowane)	54
			G.1.5	Struktury modulowane współmiernie ($\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{Q}$) .	54
			G.2	Metoda wielowymiarowa	56
			G.2.1	Struktura modulowana w wielu wymiarach	56
			G.2.2	Grupy supersymetryczne . .	58
			G.3	Kwazikryształy	59
			G.3.1	Wstęp historyczny. Podsta- wowe informacje	59
			G.3.2	Opis wielowymiarowy	61
			G.3.3	Aproksymanty	63
			G.3.4	Czynnik strukturalny i obraz dyfrakcyjny	63
			Literatura	66	

List of Definitions

A.1	Definicja (<u>Kryształ</u>)	3	B.2	Definicja (<u>Sieć Bravais (inna definicja)</u>)	4
A.2	Definicja (<u>Kryształ</u>)	3	B.3	Definicja (<u>Komórka elementarna</u>) . .	5
A.3	Definicja (<u>Kryształ periodyczny</u>) . . .	3	B.4	Definicja (<u>Komórka prymitywna</u>) . .	5
A.4	Definicja (<u>Symetria</u>)	3	B.5	Definicja (<u>Komórka Wignera-Seitza</u>) .	6
A.5	Definicja (<u>Kryształografia</u>)	3	B.6	Definicja (<u>Grupa punktowa</u>)	9
A.6	Definicja (<u>Kryształografia klasyczna</u>) .	3	B.7	Definicja (<u>Położenie Wyckoffa</u>)	14
A.7	Definicja (<u>Struktura krystaliczna</u>) . .	3	B.8	Definicja (<u>Krotność położenia (ang. <i>multiplicity</i>)</u>)	14
A.8	Definicja (<u>Sieć krystaliczna</u>)	3	B.9	Definicja (<u>Położenie ogólne (ang. <i>general position</i>)</u>)	14
A.9	Definicja (<u>Baza atomowa</u>)	3	B.10	Definicja (<u>Położenie specjalne (ang. <i>special position</i>)</u>)	14
B.1	Definicja (<u>Sieć Bravais (Bravais'go)</u>) .	4	B.11	Definicja (<u>Rząd grupy punktowej (ang. <i>order</i>)</u>)	14
			B.12	Definicja (<u>Komórka asymetryczna (ang. <i>assymetric unit</i>)</u>)	15
			E.1	Definicja	28
			E.2	Definicja	29
			F.1	Definicja (<u>Prawo Friedla</u>)	39
			G.1	Definicja (<u>Modulacja współmierna vs. niewspółmierna</u>)	51

Rozdział A

Wprowadzenie

W tej części przedstawiamy najbardziej podstawowe definicje.

Definicja A.1 (Kryształ). Rodzaj ciała stałego o wysokim uporządkowaniu jednostek strukturalnych (atomów, molekuł, jonów, etc.) i anizotropowych własnościach fizycznych

Definicja A.2 (Kryształ). W budowie zewnętrznej charakteryzuje się płaskimi ścianami o kształcie wielokątów (monokryształ \Leftrightarrow polikryształ: składa się z monokryształów).

Definicja A.3 (Kryształ periodyczny). Wykazuje periodyczność w ułożeniu jednostek strukturalnych.

Definicja A.4 (Symetria). Przekształcenie, pod wpływem którego obiekt zachowuje swój stan (kształt, orientację, rozmiar itd.). Jeżeli obraz przedmiotu względem danego przekształcenia dokładnie pokrywa się z przedmiotem (są nierozróżnialne), to mówimy, że przedmiot ma symetrię tego przekształcenia (jest inwariantny, czyli niezmienniczy względem tego przekształcenia).

Definicja A.5 (Krystalografia). (gr. κρυσταλλοζ - lód, kryształ górski (minerał), kryształ + γραφειν/γραφω - pisać/piszę) Dział nauki poświęcony badaniom struktury (atomowej) kryształów i molekuł i ich właściwości. Jest to nauka interdyscyplinarna (mineralogia, chemia, fizyka, matematyka, biologia, metalurgia, inżynieria materiałowa, ...).

Definicja A.6 (Krystalografia klasyczna). Zajmuje się kryształami periodycznymi.

Definicja A.7 (Struktura krystaliczna).

$$\begin{array}{ccc} \text{Struktura krystaliczna} & = & \text{sieć krystaliczna} + \text{baza atomowa} \\ & & \downarrow \qquad \searrow \\ & & \text{obiekt matematyczny} \qquad \text{obiekt fizyczny} \end{array}$$

Definicja A.8 (Sieć krystaliczna). Zbiór punktów powiązanych relacjami symetrii (jest niekoniecznie periodyczna)

Definicja A.9 (Baza atomowa). Wyróżniona grupa atomów (molekuł, jonów), za pomocą której można odtworzyć całą strukturę.

Rozdział B

Sieć krystaliczna (periodyczna)

Spis treści

B.1	Podstawowe definicje	4
B.2	Elementy symetrii	6
B.3	Kombinacje elementów symetrii	9
B.4	32 grupy punktowe w 7 układach krystalograficznych	9
B.5	14 typów sieci Bravais	11
B.6	Grupy przestrzenne	12

B.1 Podstawowe definicje

Definicja B.1 (Sieć Bravais (Bravais'go)). *Dyskretny nieskończony zbiór punktów (przestrzeń afiniczna), taki że przy obserwacji układu z dowolnego punktu wzajemne rozmieszczenie punktów układu i ich orientacja są dokładnie takie same (nie ma wyróżnionych punktów)*

Definicja B.2 (Sieć Bravais (inna definicja)). *Zbiór wszystkich punktów przestrzeni, których wektory wodzące mają postać:*

$$\vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (\text{B.1})$$

gdzie: \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} - tzw. wektory podstawowe sieci (ang. lattice vectors); ich długości nazywamy parametrami (albo stałymi) sieci.

n_1, n_2, n_3 - liczby całkowite (indeksy Weissa).

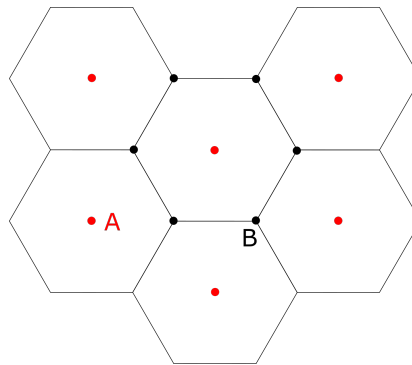
Uwaga B.1. Sieć Bravais (matematycznie) jest to więc nieskończona sieć punktów:

$$T(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{t}) \quad (\text{B.2})$$

gdzie: delta Diraca $\delta \neq 0$ tylko w punktach $\vec{r} = \vec{t}$.

Obserwacja B.1. Z powyższych definicji sieci Bravais wynika jej translacyjna niezmienniczość (symetria).

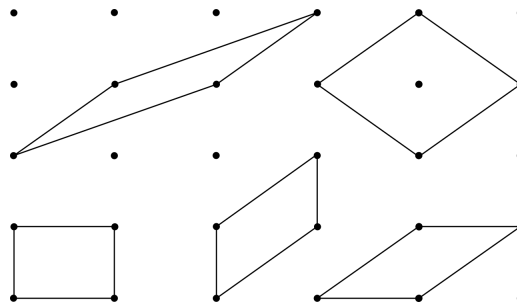
Przykład B.1 (Struktura plastra miodu). Sam plaster miodu (czarne punkty) nie jest siecią Bravais (rozważmy np. sąsiadów punktu B). Po dołożeniu centrowania (czerwone punkty) plaster staje się siecią Bravais (punkty A i B stają się nierozróżnialne).



Rysunek B.1

Definicja B.3 (Komórka elementarna). „Cegielka”, dzięki której można odtworzyć całą strukturę za pomocą symetrii translacyjnej (kryształy periodyczne). Proste struktury - kilka, kilkanaście atomów; związki między-metaliczne - kilkaset, kilka tysięcy atomów (np. β - Mg_2Al_3); makromolekuły (białka) - podobnie. Wypełnia przestrzeń po dokonaniu wszystkich translacji z pewnego podzbioru wektorów sieci Bravais.

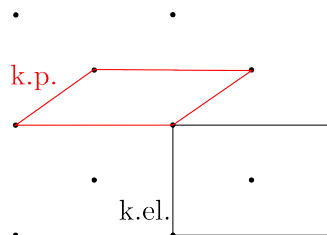
Przykład B.2 (Arbitralny wybór komórki elementarnej). K. el. w prawym górnym rogu zawiera 2 węzły sieci, pozostałe wybory zawierają 1 węzeł.



Rysunek B.2

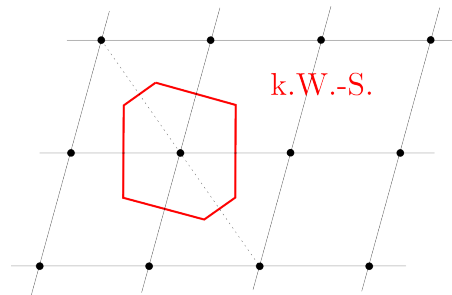
Definicja B.4 (Komórka prymitywna). Dowlonie wyróżniona objętość w przestrzeni, która po translacji o wszystkie wektory sieci Bravais, bez luk i obszarów przekrywania się wypełnia całkowicie przestrzeń. Zawiera tylko 1 węzeł sieci.

Przykład B.3 (Sieć prostokątna z centrowaniem). Wybór k.el. i k.p. jest arbitralny. Na k.el. zawsze lepiej widać wszystkie elementy symetrii niż na k.p.



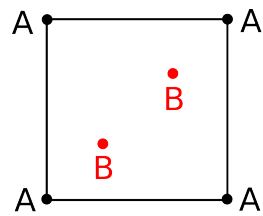
Rysunek B.3

Definicja B.5 (Komórka Wignera-Seitza). *Jest to komórka prymitywna, która zawiera wszystkie elementy symetrii sieci; powstaje z połączenia linii na przecięciu płaszczyzn wystawionych w połowie odległości między najbliższymi sąsiadami prostopadle do odcinka ich łączącego.*



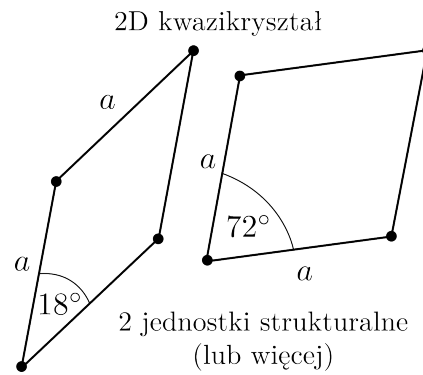
Rysunek B.4

Przykład B.4 (Dekoracja). Przykłady dekoracji atomowej komórki elementarnej.



komórka kwadratowa
z bazą 2-atomową

Rysunek B.5



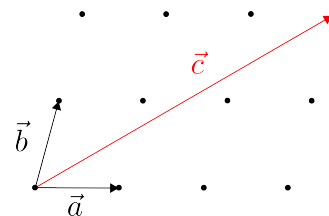
Rysunek B.6

B.2 Elementy (operacje) symetrii (punktowych)

B.2.1 Translacja (tylko kryształy periodyczne)

$$\vec{r} = 3\vec{a} + 2\vec{b}$$

Wektor translacji zawsze da się złożyć z wektorów bazowych (kombinacja liniowa).

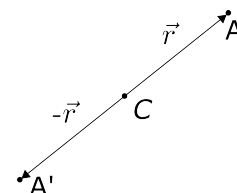


Rysunek B.7

B.2.2 Środek symetrii (ang. *inversion center*), ozn. *C*

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad (\text{B.3})$$

Może występować tylko 1 środek symetrii, najwygodniej przyjąć go w punkcie $\vec{r} = 0$.

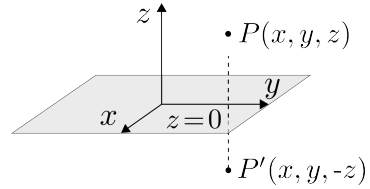


Rysunek B.8

B.2.3 Płaszczyzna odbicia (ang. *mirror plane*), ozn. m

$$r_n \rightarrow -r_n \quad (B.4)$$

(gdzie $r_n = \{x, y, z\}$, np. $z \rightarrow -z$, wtedy m jest w pł. xy , czyli jest $\perp z$)

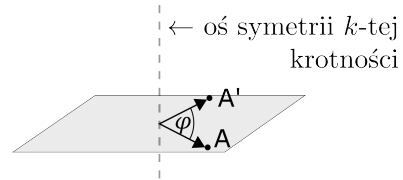


Rysunek B.9

B.2.4 Osie symetrii (obroty właściwe, ang. *symmetry axis*), ozn. X_k

$$k = \frac{2\pi}{\varphi}, \quad \text{aby } A' \equiv A \quad (B.5)$$

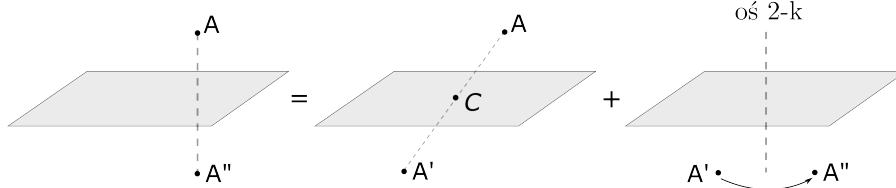
(dyskretne obroty)



Rysunek B.10

Os 1-krotna (X_1): $\varphi = 360^\circ$ (tożsamość, ozn. 1)

Os 2-krotna (X_2): $\varphi = 180^\circ \Rightarrow$ płaszczyzna symetrii jest złożeniem środka symetrii i osi X_2 (Rys. B.11).



Rysunek B.11

Os 3-krotna (X_3): $\varphi = 120^\circ$

Os 4-krotna (X_4): $\varphi = 90^\circ$

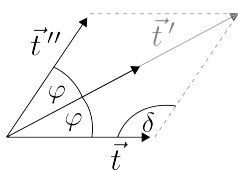
Os 6-krotna (X_6): $\varphi = 60^\circ$

Płaszczyzna prostopadła do osi symetrii musi dać się pokryć (bez przekrywania i bez dziur) figurami o 1, 2, 3, 4 lub 6 bokach, odpowiednio.



Rysunek B.12: Oznaczenia międzynarodowe (z Tablic Krystalograficznych) osi symetrii.

Uwaga B.2. $k > 6?!!$



Rysunek B.13

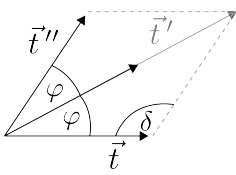
\vec{t} - najkrótszy możliwy wektor translacji sieciowych

$$|\vec{t} - \vec{t}'| \geq |\vec{t}|$$

$$2 \cdot |\vec{t}| \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \geq |\vec{t}| \Rightarrow \sin \frac{\varphi}{2} \geq \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\varphi}{2} \geq \frac{\pi}{6}$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{k} \text{ oraz } \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{6} \Rightarrow \boxed{k < 6}$$

Uwaga B.3. $k = 5?!$



Rysunek B.14

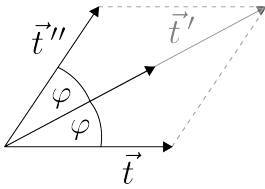
$$|\vec{t} + \vec{t}''| \geq |\vec{t}|$$

$$2 \cdot |\vec{t}| \cdot \cos \varphi \geq |\vec{t}| \Rightarrow \cos \varphi \geq \frac{1}{2}$$

$$k = 5 : \varphi = \frac{360^\circ}{5} = 72^\circ \Rightarrow \cos 72^\circ \approx 0,309 < \frac{1}{2}$$

$$\text{np. } k = 3 : \varphi = 120^\circ \Rightarrow \cos 120^\circ = \sin 30^\circ = \frac{1}{2}$$

Uwaga B.4. $k = 5?!$ (inny dowód)



Rysunek B.15

$$\delta = \pi - \varphi = \pi - \frac{2\pi}{k}$$

Aby pokryć płaszczyznę m -wielokątami ($m \in \mathbb{Z}$):

$$m \cdot \left(\pi - \frac{2\pi}{k} \right) = 2\pi \Rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{k} = \frac{1}{m} \Rightarrow m = 2 + \frac{4}{k-2}$$

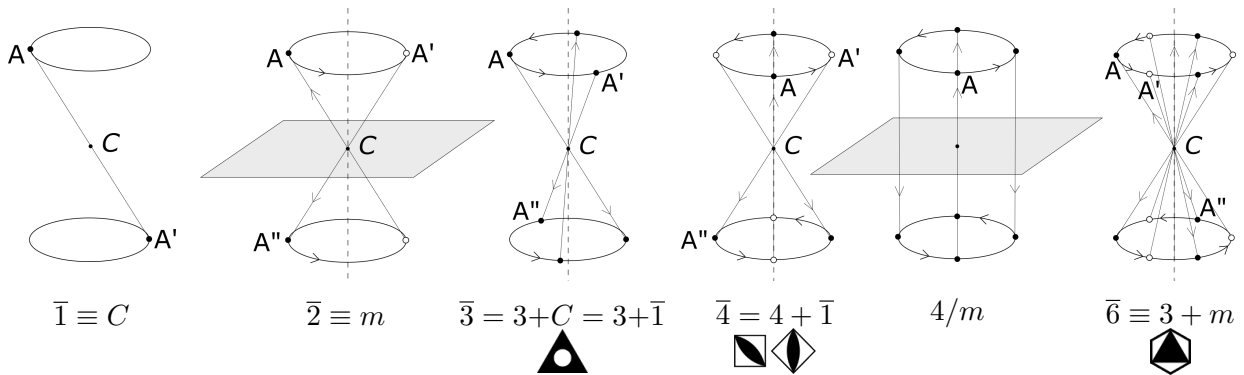
$$k = 5 : m = 3\frac{1}{3} \notin \mathbb{Z}$$

$$k > 6 : m \notin \mathbb{Z}$$

B.2.5 Osie inwersyjne (obroty niewłaściwe, ang. *rotoinversion axis*, ozn. \bar{X})

$$\bar{X} = X + C$$

Jest to przykład tzw. *compound symmetry operation* (przekształcenia symetryczne II rodzaju), bo prowadzą do powstawania motywów nieprzystających (np. prawa ręka \rightarrow lewa ręka). Dwie operacje symetrii są dokonywane jednocześnie, co prowadzi do nowej operacji symetrii, a poszczególne etapy są tracone. (Osie właściwe są przekształceniami I rodzaju, motyw jest zachowany.)



Rysunek B.16: Definicje i graficzne przedstawienie osi inwersyjnych oraz symbole międzynarodowe.

Obserwacja B.2. Oś $\bar{4}$ nie jest tożsama ze złożeniem $4/m$, w tym sensie oś inwersyjna $\bar{4}$ jest nowym elementem symetrii. Podobnie oś $\bar{6}$ nie oznacza $3/m$, a nierozróżnialne złożenie $3 + m$ ($3 \perp m$).

B.2.6 Rotoreflexion axes (nic nie wnoszą)

$$S_k = X_k + m \Rightarrow S_1 \equiv m; S_2 \equiv \bar{1}; S_3 \equiv \bar{6}; S_4 \equiv \bar{4}; S_6 \equiv \bar{3}$$

Uwaga B.5. Mamy więc 5 osi właściwych + 5 osi inwersyjnych = 10 elementów symetrii (punktowych).

B.3 Kombinacje elementów symetrii

Mamy 22 dozwolone kombinacje elementów symetrii, czyli takie, które mają cechę oryginalności (bez powtarzania elementów symetrii). Np. $3/m \equiv \bar{6}$ jest przykładem kombinacji, która nie jest oryginalna.

Zasady (Występowanie dowolnych dwóch elementów symetrii z danej zasady implikuje występowanie trzeciego):

- I: oś symetrii parzystokrotna (X_p dla $p = 2, 4, 6$)
 płaszczyzna symetrii \perp do X_p (czyli m_p)
 środek symetrii w punkcie przecięcia X_p i m_p
- II: 2 wzajemnie prostopadłe płaszczyzny symetrii
 oś X_2 wzdłuż przecięcia płaszczyzn

Wnioski:

- jeżeli na osiach nieparzystokrotnych (X_1, X_3) leży środek symetrii, to stają się one jedynie osiami inwersyjnymi (nic nowego);
- jeżeli do osi parzystokrotnych dodamy inwersję, to pojawi się płaszczyzna symetrii prostopadła do osi.

B.4 32 grupy punktowe w 7 układach krystalograficznych

5 osi + 5 osi inwersyjnych + 22 kombinacje = 32 elementy symetrii (prowadzące do grup punktowych)

Definicja B.6 (Grupa punktowa). *Jest to zbiór (zespół) wszystkich możliwych operacji symetrii (w połączeniu z translacją sieciową), które pozostawiają układ niezmienniczy.*

Stosujemy oznaczenia międzynarodowe (z Tablic Krystalograficznych) Hermanna-Maguina.

Tabela B.1: 32 grupy punktowe w 7 układach krystalograficznych

#	Kombinacja el. symetrii ¹	Oznaczenie międzynarodowe ²	Układ krystalograficzny ³	Charakterystyczne el. symetrii
1	X_1	1	trójskośny	brak el. symetrii
2	C	$\bar{1}$	(<i>triclinic</i>) (2)	lub tylko środek symetrii
3	m	m	jednoskośny	oś 2-k
4	X_2	2	(<i>monoclinic</i>)	lub pł. symetrii
5	X_2mC	$2/m$	(3)	
6	$2mX_2$	$mm2$	rombowy	trzy osie 2-k lub
7	$3X_2$	222	(<i>orthorhombic</i>)	jedna oś 2-k wzdłuż przecięcia
8	$3X_23mC$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (<i>mmm</i>)	(3)	dwoch \perp pł. (zasada II)
9	X_4	4		

10	X_4X_2	422		
11	x_4mC	4/m	tetragonalny	oś 4 lub $\bar{4}$
12	x_44m	4mm	(tetragonal)	wzdłuż kierunku z
12	X_44X_25mC	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (4/mmm)	(7)	
14	$\bar{X}_4 \equiv X_4 + C$	$\bar{4}$		
15	\bar{X}_42X_22m	$\bar{4}2m$		
16	X_3	3	trygonalny	
17	X_33X_2	32	(romboedryczny)	oś 3 z
18	X_33m	3m	(rhombohedral)	
19	$X_3m \equiv \bar{6}$	$\bar{6}$	heksagonalny	oś 6 z
20	X_33X_24m	$\bar{6}2m$	(hexagonal)	
21	$\bar{X}_3 \equiv X_3 + C$	$\bar{3}$	(5)	lub oś $\bar{3}$ z
22	X_33X_23mC	$\bar{3} \frac{2}{m}$ ($\bar{3}m$)		
23	X_6	6		
24	X_66X_2	622		
25	X_6mC	6/m	(7)	lub oś $\bar{6}$ z
26	X_66m	6mm		
27	X_66X_27mC	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (6/mmm)		
28	$4X_33X_2$	23		
29	$4X_33X_23mC$	$\frac{2}{m} \bar{3}$ ($m\bar{3}$)	regularny	cztery osie 3-k
30	$3X_44X_36X_2$	432	(cubic)	wzdłuż przekątnych sześcianu
31	$3\bar{X}_44X_36m$	$\bar{4}3m$	(5)	
32	$3X_44X_36X_29mC$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ ($m\bar{3}m$)		

¹ grupy są uporządkowane w kolejności wg rosnącej symetrii

² w notacji Hermann-Mauguin; w nawiasie podano oznaczenie uproszczone

³ ang. *crystal system*; w nawiasie podano liczbę grup punktowych w danym układzie

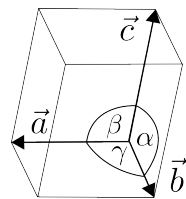
Dyskusja:

1. Grupa #7 zawiera trzy osie X_2 pod kątem 90° względem siebie. Po dodaniu środka inwersji powstają 3 płaszczyzny prostopadłe do si (Zasada I), co w efekcie daje grupę #8.
2. Od grupy #9 występują elementy wysokiej symetrii (osie X_3 , X_4 , X_6 itd.)
3. Najwyżej symetryczne elementy są zawsze ostatnie w tabeli dla danego układu krystalograficznego (reprezentują dany układ)

4. Wiemy, że dodając do osi X_3 (grupa #16) inwersję dostajemy oś inwersyjną (grupa #21). Oś inwersyjna \bar{X}_3 zachowuje symetrię osi X_3 oraz środka symetrii, dlatego do osi \bar{X}_3 możemy dodać 3 osie X_2 leżące w płaszczyznach prostopadłych do \bar{X}_3 , ale ze względu na środek symetrii, dodajemy jeszcze 3 pionowe płaszczyzny symetrii, prostopadłe do osi X_2 . Kompletny układ elementów symetrii X_33X_23mC daje grupę #22 (o najwyższej symetrii w układzie trygonalnym).

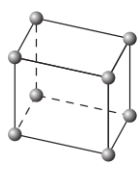
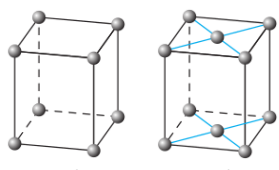
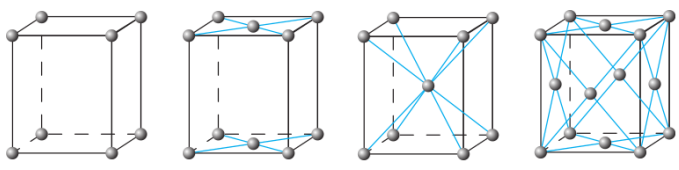
B.5 14 typów sieci Bravais

Mamy 7 układów krystalograficznych o tzw. sieci prostej (typu P), z 1 węzłem tylko w narożnikach wielościanu (komórki elementarnej). Dla niektórych rodzajów komórek możliwe jest dodatkowo centrowanie na ścianach (typ F), na podstawach (typ C) lub w środku (typ I). Wyróżnia się też centrowanie w układzie romboedrycznym (typ R). W połączeniu z 32 grupami punktowymi otrzymujemy tzw. proste grupy przestrzenne (jest ich 73).



Rysunek B.17: Oznaczenia kątów i wektorów rozpinających komórkę elementarną.

Tabela B.3: 14 typów sieci Bravais (7 układów krystalograficznych + centrowanie)

Układ krystalograficzny	Charakterystyka	Komórki elementarne Bravais
Trójskośny (<i>triclinic</i>)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	 $P\bar{1}$
Jednoskośny (<i>triclinic</i>)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90$	 $P\frac{2}{m}$ $C\frac{2}{m}$
Rombowy (<i>orthorhombic</i>)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 $Pmmm$ $Cmmm$ $Immm$ $Fmmm$

Tetragonalny (<i>tetragonal</i>)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<p>$P \frac{4}{m} mm$ $C \frac{4}{m} mm$</p>
Romboedryczny (<i>rhombohedral</i>)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<p>$R\bar{3}m$</p>
Trygonalny (<i>trigonal</i>) (<i>rhombohedrally centered hexagonal</i>)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (jak heksagonalny)	<p>$R\bar{3}m$ $R\bar{3}m$</p>
Heksagonalny (<i>tetragonal</i>)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	<p>$P \frac{6}{m} mm$ $P \frac{6}{m} mm$</p>
Regularny (<i>cubic</i>)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<p>$Pm\bar{3}m$ $Im\bar{3}m$ $Fm\bar{3}m$ sc bcc fcc (<i>simple cubic</i>) (<i>body-centered cubic</i>) (<i>face-centered cubic</i>) lub ccp (<i>cubic close packed</i>)</p>

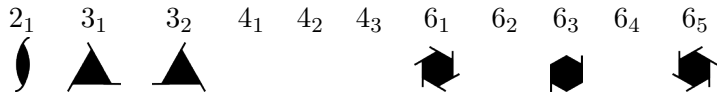
B.6 Grupy przestrzenne

Do przekształceń punktowych (dających 32 grupy) dokładamy translacje niesieciowe, dające tzw. strukturalne elementy symetrii (symetrie w wewnętrznej budowie kryształów), co prowadzi do 230 grup przestrzennych.

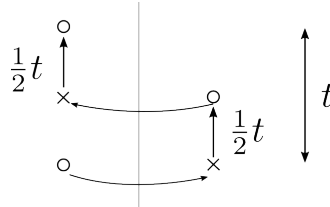
B.6.1 Osie śrubowe (ang. *screw axis*)

$$X_s = X + t_s, \quad t_s = \frac{s}{X}t, \quad s = \{0, 1, 2, \dots, X - 1\}$$

Mamy osie (poniżej oznaczenia dla niektórych przypadków podano symbole):



Przykład B.5 (Oś śrubowa 2_1). Wektor translacji niesieciowej jest $\frac{1}{2}t$ ($s = 1$ dla $X = 2$).



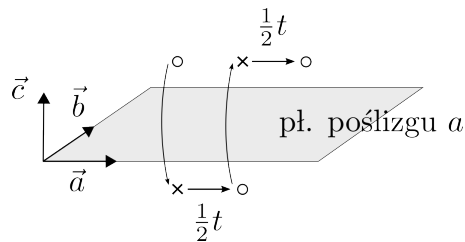
Rysunek B.18

Przykład B.6 (Oś śrubowa 3_1). Wektor translacji niesieciowej jest $\frac{1}{3}t$ ($s = 1$ dla $X = 3$) itd.

B.6.2 Płaszczyzny poślizgu (ang. *glide planes*)

$$m_g = m + g, \quad g = \frac{1}{2}t$$

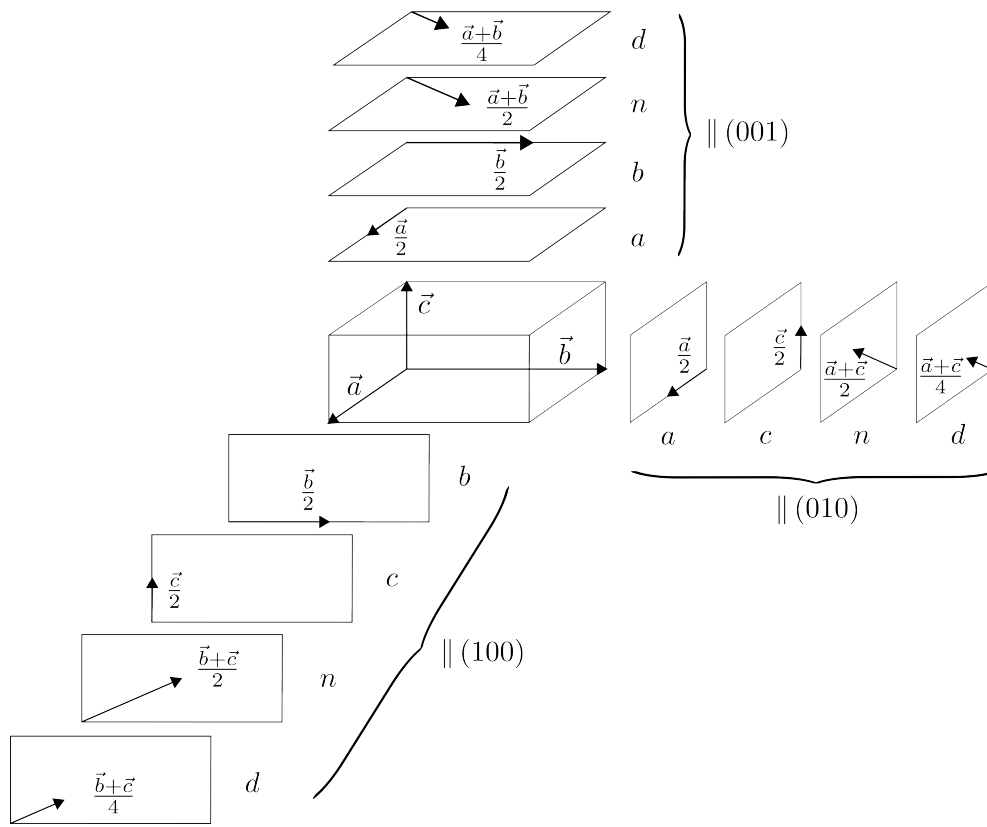
- osiowe: translacja wzdłuż osi krystalograficznych (o wektor $\frac{1}{2}\vec{a} \rightarrow$ ozn. a , o $\frac{1}{2}\vec{b} \rightarrow b$, lub o $\frac{1}{2}\vec{c} \rightarrow c$)



Rysunek B.19: Płaszczyzna poślizgu a .

- diagonalne (ozn. n): translacja o sumę dwójki wektorów $\frac{1}{2}\vec{a}$, $\frac{1}{2}\vec{b}$, $\frac{1}{2}\vec{c}$, np. $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$
- diamantowe (ozn. d): translacja o sumę lub różnicę dwójki wektorów $\frac{1}{4}\vec{a}$, $\frac{1}{4}\vec{b}$, $\frac{1}{4}\vec{c}$, np. $\frac{1}{4}(\vec{a} - \vec{c})$.

Przykład B.7. Płaszczyzny poślizgu w układzie romboidalnym (Rys. B.20).



Rysunek B.20

B.6.3 Właściwości grup przestrzennych

Z symbolu grupy przestrzennej zawsze da się odczytać symbol grupy punktowej wg schematu: $X_s \rightarrow X$; $m_g \rightarrow m$; symbol sieci pomijamy. Np. grupa #185: $6_3cm \rightarrow 6mm$.

Definicja B.7 (Położenie Wyckoffa). Zbiór położen równoważnych, tj. niezmienniczych względem grupy symetrii (grupy przestrzenne zawierają nie tylko pozycje węzłów sieci).

Definicja B.8 (Krotność położenia (ang. multiplicity)). Liczba możliwych wystąpień pozycji w komórce elementarnej.

Definicja B.9 (Położenie ogólne (ang. general position)). Ma symetrię punktową (ang. site symmetry) 1, tzn. najwyższą możliwą krotność w danej grupie. Dla sieci P : krotność jest równa rzędowi grupy punktowej; dla sieci I, C, F : krotność jest równa rzędowi grupy punktowej pomnożonemu przez liczbę węzłów sieci przypadających na komórkę elementarną (czyli 2, 3 lub 4, w zależności od typu sieci). Położenie ogólne nie leży na żadnym elemencie symetrii.

Definicja B.10 (Położenie specjalne (ang. special position)). Mają mniejszą krotność, bo dwa lub więcej elementów symetrii dla tych położen prowadzi do tego samego punktu (site symmetry wyższa niż 1).

Definicja B.11 (Rząd grupy punktowej (ang. order)). Rzędem grupy nazywamy liczbę elementów grupy; w przypadku grupy punktowej będzie to liczba elementów symetrii występujących w danej grupie. Np. dla gr. #22 z Tabeli B.1 rząd wynosi 12 (jest to jednocześnie krotność położenia ogólnego), bo grupa ta ma oś X_3 (to już daje rząd

$= 3$, bo oś może występować wzdłuż 3 kierunków osi x, y, z^1) oraz 3 osie $X_2 \perp X_3$ (rzęd $= 3 + 3$) i 6 płaszczyzn zawierających oś X_3 i dwusieczne kątów między osiami X_2 (rzęd $= 3 + 3 + 6 = 12$); inaczej rzęd grupy #22 wynosi $4n$, gdzie $n = 3$ dla osi X_3 , bo mamy n ze względu na oś oraz mnożnik 2^2 , bo 2 dodatkowe elementy symetrii. Natomiast grupa #18 ma tylko oś X_3 oraz 3 płaszczyzny przechodzące przez tę oś (rzęd $= 3 + 3 = 6$); tutaj rzęd jest równy $n \cdot 2^1$, bo mamy tylko 1 dodatkowy element symetrii.

Definicja B.12 (Komórka asymetryczna (ang. *assymetric unit*)). *Najmniejsza część komórki elementarnej, przy pomocy której można odtworzyć całą komórkę na podstawie wszystkich operacji symetrii. Zawiera pełną informację o strukturze kryształu.*

¹grupa obrotów jest grupą cykliczną, tzn. odtwarzającą się wg schematu $g^n = e$, gdzie g - elementy grupy, e - tożsamość, której rząd wynosi n ; dla osi X_3 mamy $n = 3$

Rozdział C

Przestrzeń prosta (ang. *real space*)

Spis treści

C.1 Wskaźniki Millera	16
C.2 Rzut stereograficzny	18
C.3 Geometria sieci krystalicznej	20

C.1 Wskaźniki Millera

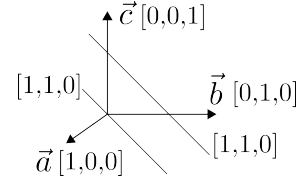
- prosta sieciowa (ang. *lattice line, lattice direction*)

$$[u, v, w] \quad \text{lub} \quad [u v w]$$

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad - \quad \text{wektor kierunkowy}$$

($\vec{r} = \vec{t}$ - wektor translacji sieciowej)

Wektor \vec{r} określa nieskończony zbiór prostych równoległych (nie tylko przechodzących przez środek układu).

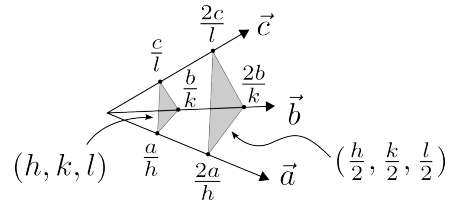


Rysunek C.1

- zbiór równoważnych symetrycznie kierunków (prostych): $\langle u v w \rangle$
- płaszczyzna sieciowa (ang. *lattice plane*)

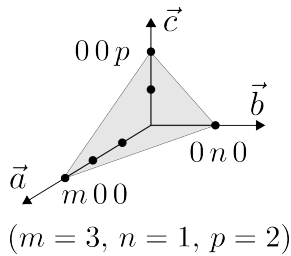
$$(h, k, l) \quad \text{lub} \quad (h k l) \quad - \quad \text{wskaźniki Millera}$$

Wartości wskaźników Millera to najmniejsze całkowite wielokrotności odwrotności współrzędnych przecięć z osiami krystalograficznymi.



Rysunek C.2

Przykład C.1 (Wyznaczanie wskaźników Millera).



Rysunek C.3

$$h \sim \frac{1}{m} \quad k \sim \frac{1}{n} \quad l \sim \frac{1}{p}$$

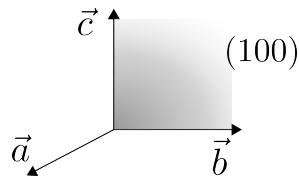
$$m : n : p = 3 : 1 : 2$$

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{3} : 1 : \frac{1}{2} \quad / \cdot 6$$

$$h : k : l = 2 : 6 : 3$$

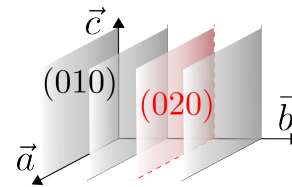
Mamy płaszczyznę (263)

Przykład C.2.



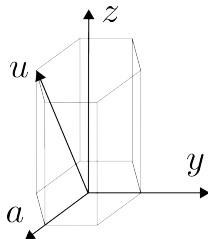
Rysunek C.4

Przykład C.3.



Rysunek C.5

Przykład C.4 (System 4-wskaźnikowy w układzie heksagonalnym).



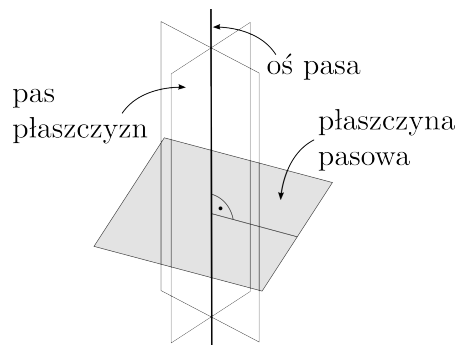
Rysunek C.6

$$(h, k, i, l)$$

$$h + k + i = 0 \quad \Rightarrow \quad i = -(h + k)$$

np. płaszczyzna $(1\bar{1}1)$ w systemie 3-wskaźnikowym odpowiada płaszczyźnie $(1\bar{1}01)$ w systemie 4-wskaźnikowym.

- zbiór płaszczyzn równoważnych: $\{h k l\}$
- pas płaszczyzn - zbiór płaszczyzn równoległych do wybranego kierunku (zwanego osią pasa)
- płaszczyzna pasowa - zbiór płaszczyzn normalnych do pasów płaszczyzn; jest prostopadła do osi pasa.



Rysunek C.7

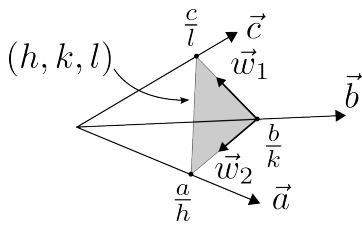
- równanie pasowe:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{C.1}$$

$[u, v, w]$ - współrzędne osi pasa (kierunku)
 (h, k, l) - wskaźniki Millera pasa płaszczyzn

Uwaga C.1 (Dowód równania pasowego).

$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ - wektor leżący w płaszczyźnie pasowej (daje się rozłożyć w bazie 2 niezależnych liniowo wektorów tej płaszczyzny)



Rysunek C.8

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \alpha\vec{w}_1 + \beta\vec{w}_2 = \alpha \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right) + \beta \left(\frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k} \right) \\ &= \frac{\alpha}{h}\vec{a} - \left(\frac{\alpha}{h} + \frac{\beta}{k} \right)\vec{b} + \frac{\beta}{l}\vec{c} \end{aligned} \tag{C.2}$$

Zatem:

$$\begin{cases} \frac{\alpha}{h} = u \\ \frac{\alpha}{h} - \frac{\beta}{k} = v \\ \frac{\beta}{l} = w \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = hu \\ \beta = wl \\ -\frac{hu}{k} - \frac{wl}{k} = v \end{cases}$$

Stąd: $hu + vk + wl = 0$

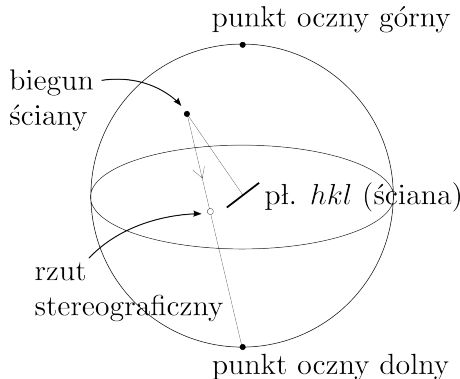
Zastosowania równania pasowego: Sprawdzanie czy dana ściana należy do osi pasa.

Przykład C.5 (Zadanie): Jaki jest symbol osi pasa, do którego należą ściany (112) i (341)?

$$\begin{cases} u + v + 2w = 0 \\ 3u + 4v + w = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v = 5w \\ u = -7w \end{cases} \Rightarrow [u v w] = [-7 \ 5 \ 1] \cdot const.$$

C.2 Rzut stereograficzny

Jest to odwzorowanie kierunków na płaszczyźnie.

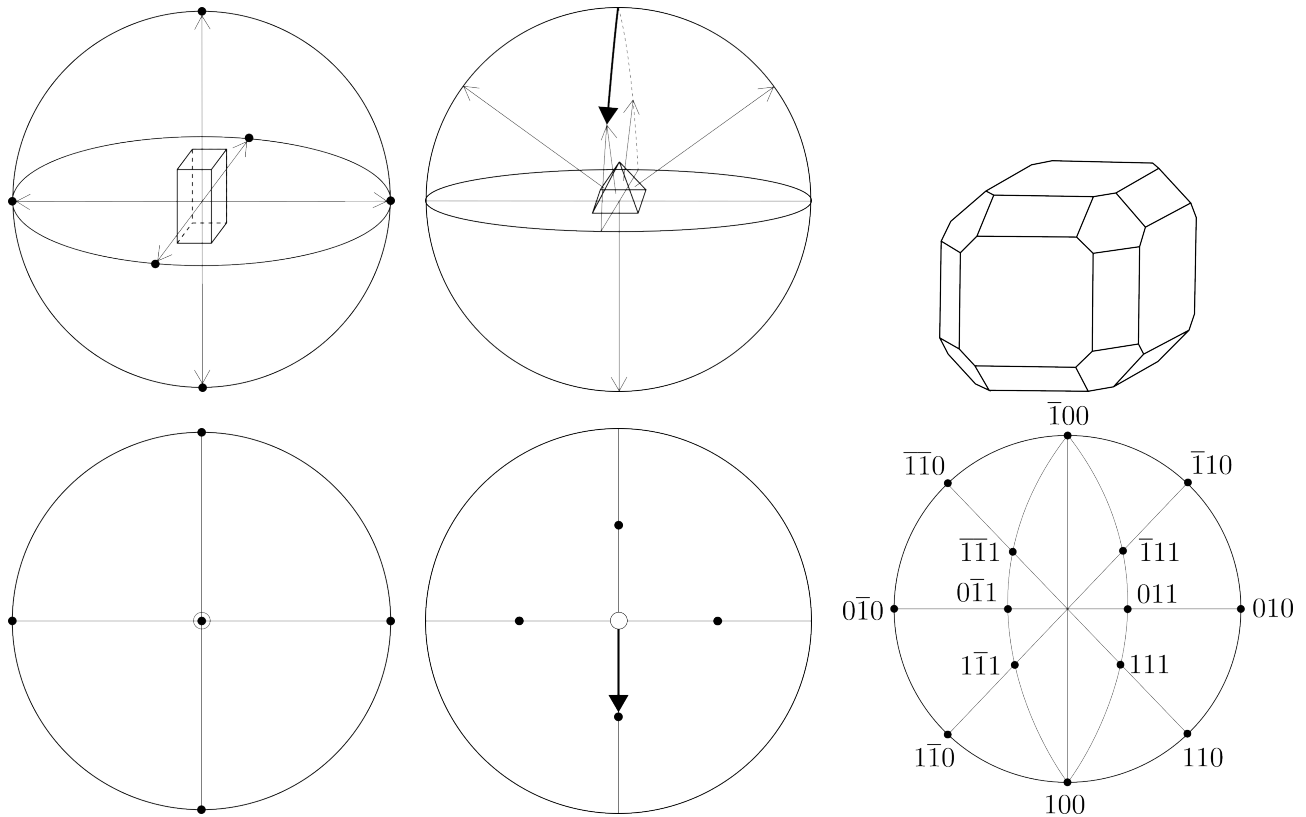


Rzut stereograficzny jest wiernokątny (zachowuje kąty).

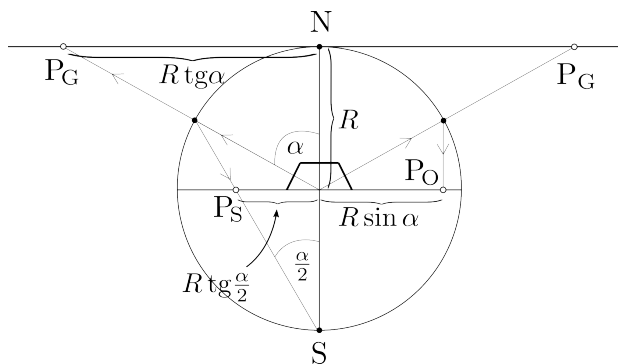
Siatka Wulffa - rzut siatki na sferze (globus) na płaszczyznę. Służy do wskaźnikowania punktów (struktury) oraz określenia kątów między płaszczyznami (określenie symetrii).

Rysunek C.9: Schemat powstawania rzutu stereograficznego danej płaszczyzny (hkl).

Przykład C.6 (Przykłady rzutów stereograficznych).



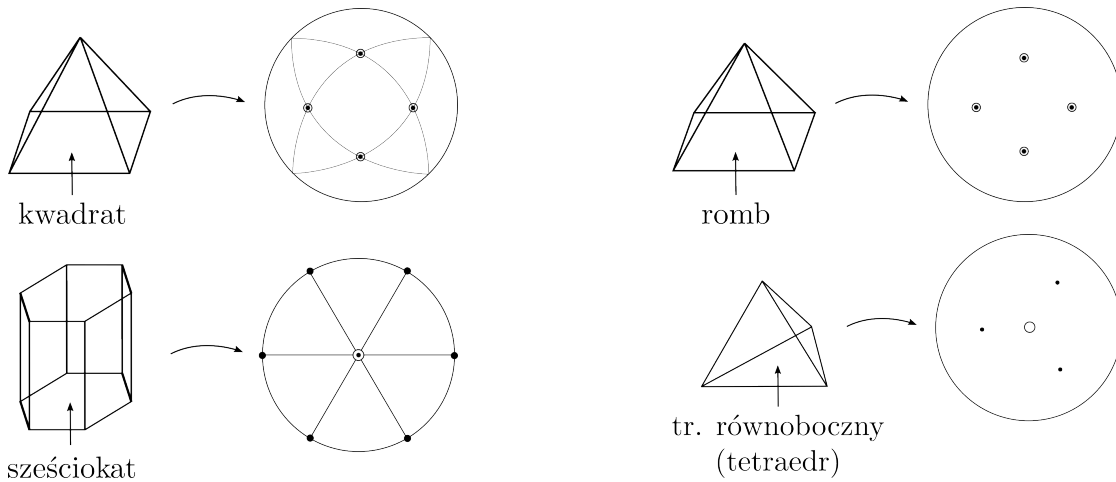
Rysunek C.10: (górny rząd) Przykładowe obiekty (struktury): prostopadłościan, ostrosłup o podstawie kwadratowej, minerał rudy galeny (ZnS): sześcián o ściętych rogach i krawędziach. (dolny rząd) Odpowiadające rzuty stereograficzne (puste kółko oznacza rzut ściany „dolnej” w płaszczyźnie równika).

Rzut gnomonowy i ortograficzny

Uwaga C.2. Rzut ortograficzny jest przydatny (wygodny) dla układu regularnego.

Rysunek C.11: Porównanie rzutów: gnomonowego i ortograficznego ze stereograficznym.

Przykład C.7 (Ćwiczenia). Znajdź rzuty stereograficzne odpowiednich brył.



Rysunek C.12: Obiekty i odpowiadające im rzuty stereograficzne.

C.3 Geometria sieci krystalicznej

- Kąt pomiędzy kierunkami $\vec{r}_1 = [u_1, v_1, w_1]$, $\vec{r}_2 = [u_2, v_2, w_2]$ (współrzędne w układzie osi krystalograficznych).

$$\cos \varphi = \frac{\vec{r}_1 \circ \vec{r}_2}{r_1 \cdot r_2} \quad (\text{C.3})$$

Dla układu prostokątnego (rombowego):

$$\cos \varphi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{(u_1 a)^2 + (v_1 b)^2 + (w_1 c)^2} \sqrt{(u_2 a)^2 + (v_2 b)^2 + (w_2 c)^2}} \quad (\text{C.4})$$

- Odległość między węzłami (atomami) o pozycjach (x_1, y_1, z_1) i (x_2, y_2, z_2) (czyli długość wiązania):

$$D = \sqrt{[(x_2 - x_1)\vec{a} + (y_2 - y_1)\vec{b} + (z_2 - z_1)\vec{c}]^2} \quad (\text{C.5})$$

Dla układu prostokątnego:

$$D = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 a^2 + (y_2 - y_1)^2 b^2 + (z_2 - z_1)^2 c^2} \quad (\text{C.6})$$

- Kąt pomiędzy płaszczyznami (h_1, k_1, l_1) i (h_2, k_2, l_2) :

Ogólnie: skomplikowany wzór.

Dla układu regularnego ($a = b = c$, kąty proste):

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (\text{C.7})$$

- Objętość komórki elementarnej:

$$V = abc [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2} \quad (\text{C.8})$$

Dla układu rombowego ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$V = abc \quad (\text{C.9})$$

- Odległość międzypłaszczyznowa:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{V^2} \quad (\text{C.10})$$

gdzie: A - skomplikowana (długa) zależność $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (patrz: np. Bojarski str. 36).

Dla układu regularnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{C.11})$$

Dla układu tetragonalnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{C.12})$$

Dla układu regularnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{C.13})$$

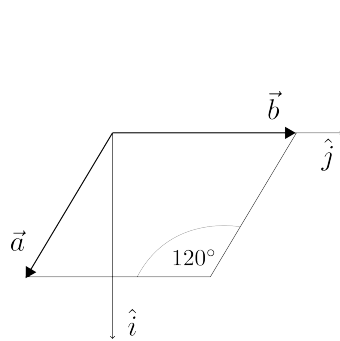
Dla układu heksagonalnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{C.14})$$

Uwaga C.3. Im większe h, k, l , tym mniejsza gęstość wypełnienia węzłami. Takie ściany (o dużych h, k, l) raczej nie są ścianami ograniczającymi kryształ. Ścianami szybkiego wzrostu są ściany o niskich h, k, l (zwykle < 5).

- Krystalograficzne układy osi współrzędnych.

Układ heksagonalny ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$):



Rysunek C.13

$$\begin{cases} \vec{a} = \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \\ \vec{b} = b\hat{j} \quad (b = a) \\ \vec{c} = c\hat{k} \end{cases} \quad (\text{C.15})$$

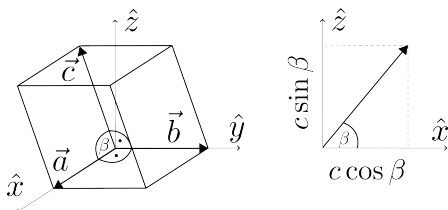
Objętość:

$$V = \vec{a} \circ (\vec{b} \times \vec{c}) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \right) \circ \underbrace{(a\hat{j} \times c\hat{k})}_{=ac\hat{i}} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \quad (\text{C.16})$$

Na podstawie wzoru (C.8):

$$V = a^2c \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^2 \right)^{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

Układ jednoskośny ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$):



Rysunek C.14

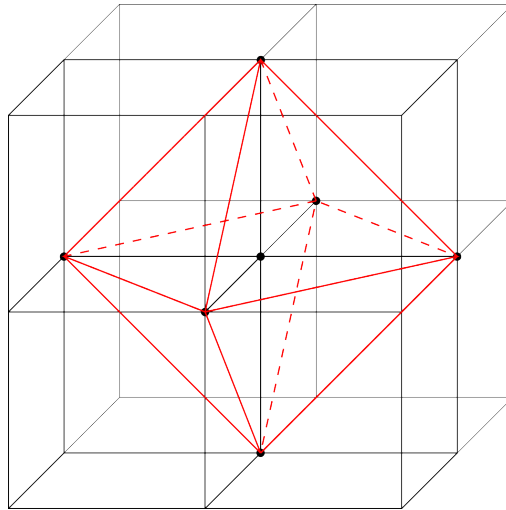
$$\begin{cases} \vec{a} = a\hat{x} \\ \vec{b} = b\hat{y} \\ \vec{c} = c \cos \beta \hat{x} + c \sin \beta \hat{z} \end{cases}$$

Objętość:

$$V = a\hat{x} \circ (b\hat{y} \times (c \cos \beta \hat{x} + c \sin \beta \hat{z})) = abc \sin \beta$$

(ze wzoru (C.8) tak samo).

- Liczba koordynacyjna - liczba najbliższych węzłów (pierwsza, druga, ... strefa koordynacyjna)
Układ regularny typ P :

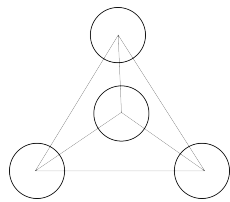


Rysunek C.15: Wielościan (figura) koordynacyjna dla typu P sieci w układzie regularnym to oktaedr (ośmiościan foremny).

Uwaga C.4. Często strukturę kryształu rozważa się z perspektywy stref koordynacyjnych danego atomu (wpływ na właściwości).

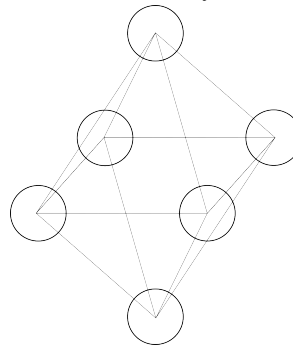
- Luki (ang. *holes*) - w zwartych przestrzennych ułożeniach sztywnych kul (model atomów w strukturze krystalicznej) występują tylko 2 rodzaje pustych przestrzeni (luk):

luki tetraedryczne



Rysunek C.16

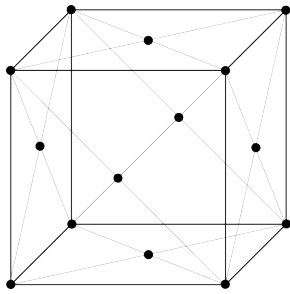
luki oktaedryczne



Rysunek C.17

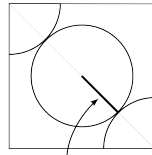
Luki mają znaczenie w zastosowaniach (np. gromadzenie wodoru).

- Gęstość upakowania (model sztywnych kul, ang. *sphere packings*) Układ regularny typ F (fcc):



Rysunek C.18

rzut ściany

promień atomowy
 $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

Rysunek C.19

$$\eta = \frac{N \cdot V_{kuli}}{V_{k.el.}}$$

(N - liczba kul / k. el.)

$$\eta = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 74\%$$

Podobnie, gęstość upakowania jest 74% dla struktury hcp, natomiast dla bcc - 68%.

- Symbol Pearsona - zawiera oznaczenie sieci Bravais (małą literą - układ krystalograficzny; dużą literą - centrowanie sieci) oraz liczbę atomów w komórce elementarnej:

$$\begin{array}{ccc} \{c, h, ; t, o, m, a\} & \{P, F, I, C, R\} & \text{liczba atomów w k. el.} \\ \uparrow & \uparrow & \\ \text{układ} & \text{typ sieci} & \\ \text{krystalograficzny} & & \end{array}$$

a - układ trójskośny (ang. *triclinic* \equiv *anorthic*).

Przykład C.8. $hP2 \rightarrow$ struktura Mg (pierwiastkowego magnezu); $cI58 \rightarrow \alpha\text{-Mn}$

Uwaga C.5 (Niejednoznaczność symbolu Pearsona!). $cF8 \rightarrow$ ZnS (sfaleryt) albo NaCl (chlorek sodu) albo C (diament), podobnie $hP6$.

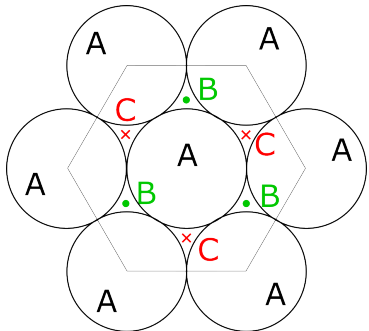
Rozdział D

Podstawowe rodzaje struktur krystalicznych

Spis treści

D.1 Zwarta warstwa heksagonalna	24
D.2 Najważniejsze struktury metali pierwiastkowych	25
D.3 Inne rodzaje struktur	25

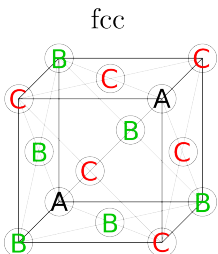
D.1 Zwarta warstwa heksagonalna



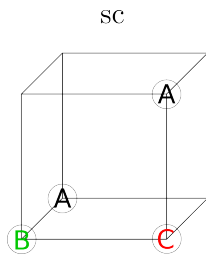
Rysunek D.1: Różne pozycje ułożenia atomów (sztywnych kul) w kolejnych warstwach heksagonalnych.

Mamy różne możliwości ułożenia kolejnych warstw:

1. ABCABC... \equiv fcc (ang. *face-centered cubic*) lub ccp (ang. *cubic close packed*); symbol Pearsona *cF*. fcc to układ zwarty heksagonalny w sekwencji ABC (patrzmy wzdłuż głównej przekątnej sześcianu, Rys. D.2). Dla sc (ang. *simple cubic*) też widzimy wzdłuż głównej przekątnej warstwy heksagonalne ABC, ale dla co drugiego atomu; sc jest „rzadka” (patrz: Rys. D.3). Dla bcc (ang. *body-centered cubic*) podobnie, ale jest więcej atomów niż w sc.



Rysunek D.2



Rysunek D.3

Z tego punktu widzenia struktury regularne są układem upakowanych warstw heksagonalnych. Z punktu widzenia symetrii (teorii grup) te układy są różne (regularny vs. heksagonalny). Dla obu maksymalna gęstość upakowania jest 74%.

2. ABABAB... \equiv hcp (ang. *hexagonal close packed*).
3. ABACABAC... \equiv dhcp (podwójna struktura hcp, ang. *double hexagonal close packed*): neodym, ziemie rzadkie.

Struktury hcp nie mają inwersji, fcc i bcc mają inwersję (ważne ze względu na magnetyzm: inwersja porządkuje kierunki momentów magnetycznych; inwersja wywołana jest oddziaływaniem). Tworzenie sekwencji {A, B, C} jest indukowane warunkami zewnętrznymi (oddziaływaniem). Prowadzi to do polimorfizmu: dany pierwiastek lub związek chemiczny występuje w wielu strukturach (dla pierwiastków chemicznych mówimy o alotropii) i mamy politypy, np.: α -grafit (ABAB...), β -grafit (ABCABC...).

D.2 Najważniejsze struktury metali pierwiastkowych

Tabela D.1: Najważniejsze struktury metali pierwiastkowych.

Typ struktury ¹	Cu (fcc, A1)	α -W (bcc, A2)	Mg (hcp, A3)	Po (sc)
sieć (symbol Pearsona)	cF	cI	hP	cP
baza atomowa	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0); $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	(0, 0, 0)
grupa przestrzenna	$F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$	$I \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$	$P \frac{6_3}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$	$P \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$
liczba atomów w k. el.	4	2	2	1
liczba koordynacyjna	12	8	12	6
promień atomowy	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$
gęstość upakowania	0,74	0,68	0,74	0,52
inne przykłady ²	Ag, Au, Ni, Al, Pt, Ir, Pb, Rh	Mo, V, Ba, Na, Zr, Fe- α , Mn- α , Cr- α , Nb	Mg (1,62), Ni (1,63), Ti (1,59), Zr (1,59), Be (1,56), Zn (1,86)	—

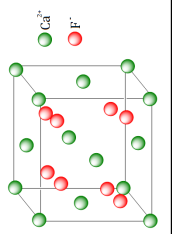
¹ w nawiasie typ centrowania sieci oraz oznaczenie wg *Strukturbericht*

² w nawiasie dla struktur hcp podano stosunek $\frac{c}{a}$

D.3 Inne rodzaje struktur

Tabela D.2: Inne rodzaje struktur.

Typ ¹	Charakterystyka	Grupa przestrzenna	Symbol Pearsona	Baza ²	Przykłady
A4 - typu diamentu	2 sieci <i>fcc</i>	$F\frac{4}{a}\frac{3}{b}\frac{2}{c}$	<i>cfF8</i>	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \odot (fcc)$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \odot (fcc)$	C (diament), Si, Ge, Sn szara
A9 - typu grafitu	układ heksagonalny	$F\frac{6}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{c}$	<i>hP4</i>	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + z$ (<i>z</i> - stały parametr, $z \sim \frac{1}{60}c$)	α -grafit
B1 - typu NaCl (halitu)	4 kationy <i>fcc</i> + 4 aniony <i>fcc</i> przesunięte o $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ zwarty układ anionów, w którym luki oktaedryczne zajmują kationy	$F\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{c}$	<i>cfF8</i>	$Cl^-: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \odot (fcc)$ $Na^+: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0, \frac{1}{2} \odot (fcc)$	CO, CaO, MgO, NiO, ... KCl, NaF, AgCl, ...
B2 - typu CsCl	jon Cs^+ centruje komórkę regularną P zbudowaną z jonów Cl^- (lub odwrotnie) <i>bcc</i> z bazą 2-atomową	$P\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{c}$	<i>cfP2</i>	$Cl^-: 0, 0, 0$ $Cs^+: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	Tl/Cs{Cl, Br, I}, ... fazy Zintl (międzymetaliczne) Li{Ag, Ga}, La{Mg, Zn}, CuZn, AgZn
B3 - typu sfalerytu (blendy cynkowej, ZnS)	podobna do str. diamentu, ale 2 podsieci <i>fcc</i> obsadzone są różnymi atomami (tracimy inwersję) sekwencja AaBbCcAaBbCc warstwy Zn ↑ ↑ warstwy S	$F\bar{4}3m$	<i>cfF8</i>	$Zn^+: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \odot$ $S^-: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \odot$	siarczki, fosforki, selenki, arsenki

Typ ¹	Charakterystyka	Grupa przestrzenna	Symbol Pearsona	Baza ²	Przykłady
B4 - typu wurcytu (inna odmiana ZnS)	2 sieci <i>hcp</i> sekwencja AaBbAaBb warstwy Zn ↑ ↑ warstwy S	$P6_3mc$	<i>hP4</i>	$S^-: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \odot$ $Zn^+: 0, 0, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$	azotki, SiC, CdS, CdSe, MgTe ...
C1 - typu fluorytu (CaF ₂)	4 jony Ca ²⁺ na sieci <i>fcc</i> 8 jonów F ⁻ wewnątrz	$F\frac{4}{m}\frac{3}{n}\frac{2}{m}$	<i>cF12</i>		dwutlenki metali ziem rzadkich
C2 - typu pirytu (FeS ₂)	podobna do NaCl: Na ⁺ → Fe ⁺ , Cl ⁻ → S ₂	$P\frac{2}{a}\frac{1}{3}$	<i>cP12</i>		
C3 - typu rutylu (TiO ₂)	układ tetragonalny	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}$	<i>tP6</i>		dwufluorki i dwutlenki metali
E2 - typu perowskitu (CaTiO ₃)	typ P jonów Ca ²⁺ + centrowanie F jonów O ²⁻ + centrowanie I jonów Ti ⁴⁺ (czasem przechodzi do układu rombowego)	$P\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$	<i>cP5</i>	Ca ²⁺ : 0, 0, 0 (1 at.) Ti ⁴⁺ : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (1 at.) O ²⁻ : $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \odot$ (3 at.)	struktury typu ABO ₃ B={Ti, Zn, Hf, Nb, Ta} A={Ba, Pb, K, Sr, Na}
H1 - typu spinelu (AB ₂ O ₄)	32 jony O, 16 jonów B, 8 jonów O	$P\frac{4}{d}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$	<i>cF56</i>		B - trójwartościowe pierwiastki A - dwuwartościowe pierwiastki

¹ wg *Strukturbericht*² symbolem \odot oznaczono pozostałe pozycje otrzymane przez permutację 3 współrzędnych (np. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ oznacza, że oprócz $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ mamy też pozycje $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ oraz $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

Rozdział E

Przestrzeń odwrotna (ang. *reciprocal space*)

Spis treści

E.1 Definicja	28
E.2 Wektor sieci odwrotnej G_{hkl}	29

E.1 Definicja

Przestrzenią odwrotną nazywamy sieć punktów rozpięta przez bazę $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ (albo: $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$), taką że:

$$\begin{aligned} \vec{R}_i \circ \vec{r}_j &= \delta_{ij} & \vec{R}_i &= \{\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}\} & [\vec{R}_i] &= \frac{1}{\mathbf{m}} \\ & & \vec{r}_j &= \{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\} & [\vec{r}_j] &= \mathbf{m} \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

Uwaga! Czasem inna definicja (fizycy!): $\vec{R}_i \circ \vec{r}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Przykład E.1. $\vec{A} \circ \vec{a} = 1, \vec{B} \circ \vec{c} = 0$

Metoda znajdowania wektorów sieci odwrotnej:

$$\vec{A} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{B} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{C} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad V = \vec{a} \circ (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (\text{E.2})$$

Twierdzenie E.1. Można pokazać, że objętość komórki elementarnej przestrzeni odwrotnej jest:

$$V^* = \vec{A} \circ (\vec{B} \times \vec{C}) = \frac{1}{V} \quad (\text{E.3})$$

Ćwiczenie E.1. Dowód własności E.3

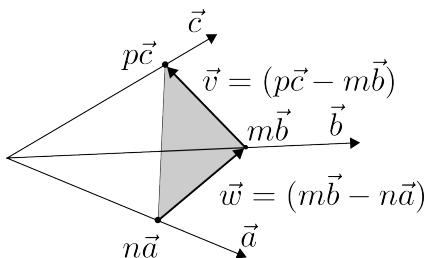
$$V^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \circ \left(\frac{(\vec{c} \times \vec{a}) \times (\vec{a} \times \vec{b})}{V^2} \right) = \frac{\overbrace{\vec{a} \circ (\vec{b} \times \vec{c})}^{=V}}{V^3} \circ (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{V^2}{V^3} = \frac{1}{V}$$

Definicja E.1. Odpowiednikiem komórki Wignera-Seitza z przestrzeni prostej jest w przestrzeni odwrotnej tzw. I strefa Brillouina.

E.2 Wektor sieci odwrotnej G_{hkl}

Z własności ortogonalności (E.1) wynika, że wektor sieci odwrotnej $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ jest ortogonalny do płaszczyzny (h, k, l) .

Uwaga E.1. Dowód: $\vec{G}_{hkl} \perp$ pł. (h, k, l) .



Rysunek E.1

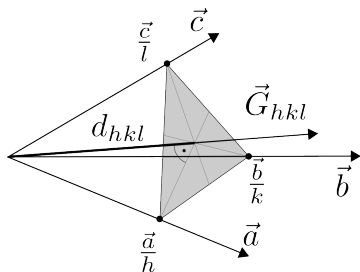
$$\begin{aligned}\vec{G}_{hkl} \circ \vec{w} &= (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \circ (m\vec{b} - n\vec{a}) \\ &= -hn + km = \left| h \sim \frac{1}{n}, k \sim \frac{1}{m} \right| = 0 \\ \vec{G}_{hkl} \circ \vec{v} &= (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \circ (p\vec{c} - m\vec{b}) \\ &= -km + lp = \left| k \sim \frac{1}{m}, l \sim \frac{1}{p} \right| = 0\end{aligned}$$

(wykorzystano własności (E.1)).

Definicja E.2. Wektor G_{hkl} jest bezpośrednio związany z odległością międzypłaszczyznową d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad \left(\text{alternatywnie: } \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \right) \quad (\text{E.4})$$

Uwaga E.2. Dowód tożsamości (E.4).



Rysunek E.2

Rzutowujemy dowolny punkt (jego wektor wodzący) na płaszczyznę (h, k, l) na wektor $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}}{h} \circ \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

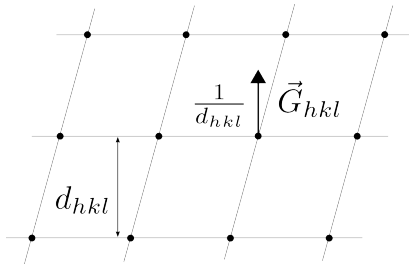
Obserwacja E.1.

Sieć odwrotna = odwzorowanie płaszczyzn sieciowych (przestrzeń prosta) na punkty (przestrzeń odwrotna)

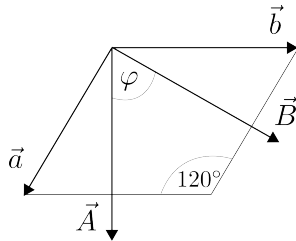
Obserwacja E.2.

Sieć odwrotna = sieć rozpięta przez wektory prostopadłe do płaszczyzn (h, k, l) o długościach $\frac{1}{d_{hkl}}$

Przykład E.2 (Sieć regularna). ($\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$, $a = b = c$): $A = \frac{1}{a} = B = C$.

Przykład E.3 (Sieć heksagonalna).

Rysunek E.3



Rysunek E.4

Pamiętamy (na podstawie C.15)

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{i} - \frac{1}{2}a\hat{j} \\ \vec{b} &= b\hat{j} \quad (b = a) \\ \vec{c} &= c\hat{k}\end{aligned}$$

$$\vec{A} \circ \vec{a} = (A_i\hat{i} + A_j\hat{j} + A_k\hat{k}) \circ \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{i} - \frac{1}{2}a\hat{j} \right) =$$

$$= \left. \begin{aligned} \frac{\sqrt{3}}{2}A_i a - \frac{1}{2}A_j a &= 1 \\ \vec{A} \circ \vec{b} = A_j a &= 0 \Rightarrow A_j = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow A_i = \frac{2}{\sqrt{3}a}$$

$$\vec{A} \circ \vec{c} = A_k a = 0 \Rightarrow A_k = 0$$

Zatem:

$$\vec{A} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right); \quad \vec{B} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{a}, 0 \right); \quad \vec{C} = \left(0, 0, \frac{1}{c} \right)$$

(analogicznie)

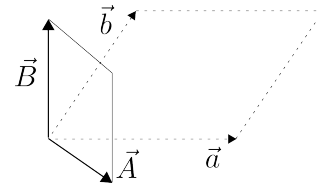
$$\cos \varphi = \frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{|\vec{A}||\vec{B}|} = \frac{1}{2} \Rightarrow \varphi = 60^\circ$$

Inaczej:

$$\vec{A} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} = \left\| \text{pamiętamy (wzór C.16): } V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \right\| = \frac{ac\hat{i}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{2}{\sqrt{3}a}\hat{i}$$

$$\vec{B} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} = \frac{\frac{1}{2}ac(\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{j})}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{1}{\sqrt{3}a}\hat{i} + \frac{1}{a}\hat{j}$$

Uwaga E.3. Ogólnie związek między wektorami bazowymi sieci prostej i odwrotnej:



Rysunek E.5

Przykład E.4 (Odległość międzypłaszczyznowa dla układu heksagonalnego).

$$\vec{G}_{hkl} = \left[\frac{1}{\sqrt{3}a}(2h+k), \frac{1}{a}k, \frac{1}{c}l \right] \Rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{prosto!})$$

Przykład E.5 (Kąt pomiędzy płaszczyznami (h_1, k_1, l_1) i (h_2, k_2, l_2)).

$$\cos \varphi = \frac{\vec{G}_{h_1, k_1, l_1} \circ \vec{G}_{h_2, k_2, l_2}}{|\vec{G}_{h_1, k_1, l_1}| \cdot |\vec{G}_{h_2, k_2, l_2}|}$$

Ćwiczenie E.2 (Układ jednoskośny (zadanie domowe)).

$$\vec{G}_{hkl} = \left[\frac{h}{a}, \frac{k}{b}, \left(\frac{1}{c \sin \beta} - \frac{\text{ctg} \beta}{a} \right) l \right] \Rightarrow \text{SLAJDY JD (???)}$$

Rozdział F

Dyfrakcja na kryształach

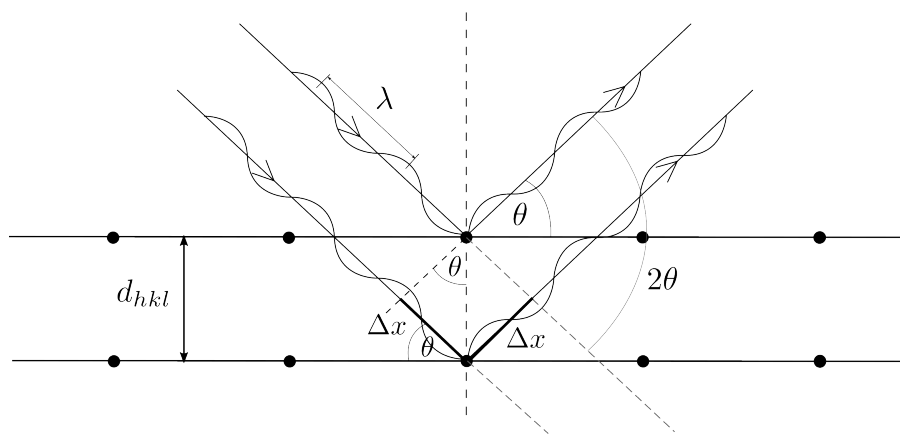
Spis treści

F.1 Dyfrakcja fali na sieci krystalicznej	32
F.2 Natężenie pików dyfrakcyjnych	35
F.3 Niektóre techniki pomiarowe XRD	43
F.4 Rozwiązanie struktury. Problem fazowy	46
F.5 Udokładnienie struktury	50

Jedną z najważniejszych metod analizy strukturalnej kryształów jest dyfrakcja (promieniowania X, elektronów, neutronów), która daje obraz struktury w tzw. przestrzeni odwrotnej (fourierowskiej, wektora falowego itd.). Istnieje bezpośredni związek obrazu dyfrakcyjnego z rzeczywistą strukturą kryształu.

F.1 Dyfrakcja fali na sieci krystalicznej

F.1.1 Warunek Bragga (Braggów, Bragga-Wulffa)



Rysunek F.1

Warunek interferencji konstruktywnej:

$$2\Delta x = n\lambda$$

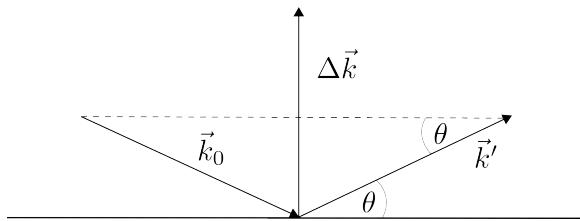
$n \in \{0, 1, 2, \dots\}$ - rząd odbicia

$$\Delta x = d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

stąd:

$$\boxed{2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda}$$

F.1.2 Ujęcie Lauego



Rysunek F.2

Rozpraszanie elastyczne (brak osłabienia wiązki):

$$\left. \begin{aligned} |\vec{k}'| &= |\vec{k}_0| = k_0 \\ \Delta k &= 2k_0 \sin \theta \\ d_{hkl} &= \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|} \\ 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} 2 \cdot \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|} \cdot \sin \theta &= n\lambda = n \frac{2\pi}{k_0} \\ \text{stąd: } \underbrace{2k_0 \sin \theta}_{=\Delta k} &= 2\pi n |\vec{G}_{hkl}| \end{aligned}$$

Wektorowo: $(\vec{G}_{hkl} \perp \text{pł. } (hkl); \Delta \vec{k} \perp \text{pł. } (hkl))$

$$\boxed{\Delta \vec{k} = 2\pi n \vec{G}_{hkl}} \quad (\text{F.1})$$

$$\boxed{\vec{k}' = \vec{k}_0 + 2\pi n \vec{G}_{hkl}} \quad (\text{F.2})$$

(Alternatywnie: $\Delta \vec{k} = n \vec{G}_{hkl}$)

Uwaga F.1. Wektor $\Delta \vec{k}$ nazywamy wektorem rozpraszania.

Uwaga F.2. Wniosek: W dyfrakcji widzimy sieć odwrotną - obserwujemy przestrzeń wektora falowego.

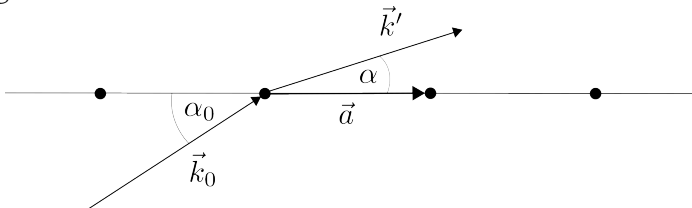
Równania Lauego. Niech rząd odbicia $n = 1$, $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$

$$\vec{a} \circ \Delta \vec{k} = \vec{a} \circ (2\pi \vec{G}_{hkl}) = 2\pi \cdot h$$

$$\vec{b} \circ \Delta \vec{k} = 2\pi \cdot k$$

$$\vec{c} \circ \Delta \vec{k} = 2\pi \cdot l$$

Algebraicznie:



Rysunek F.3

$$\vec{a} \circ \vec{k}_0 = a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha_0$$

$$\vec{a} \circ \vec{k}' = a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha$$

itd.

Warunki Lauego dyfrakcji:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

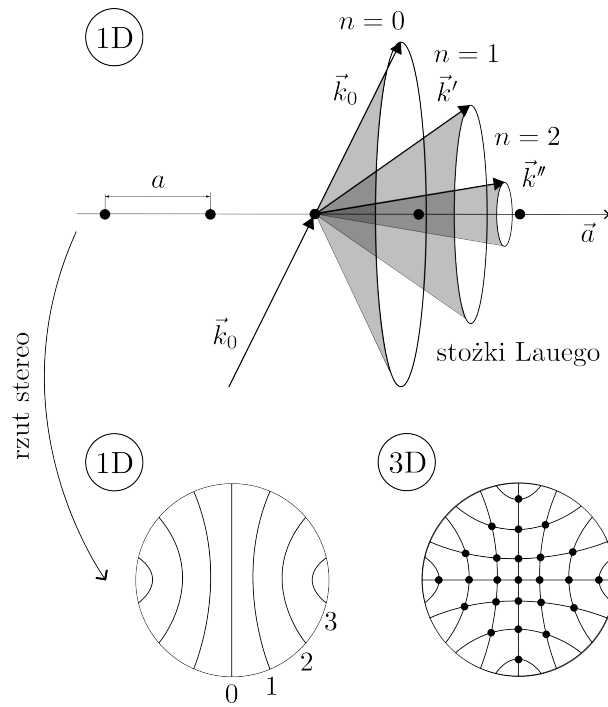
\uparrow \uparrow
 kąty rozpraszania kąty padania względem osi krystalograficznych

Wektorowo:

$$\boxed{\vec{k}' = \vec{k}_0 + 2\pi \vec{G}_{hkl}} \quad (\text{F.4})$$

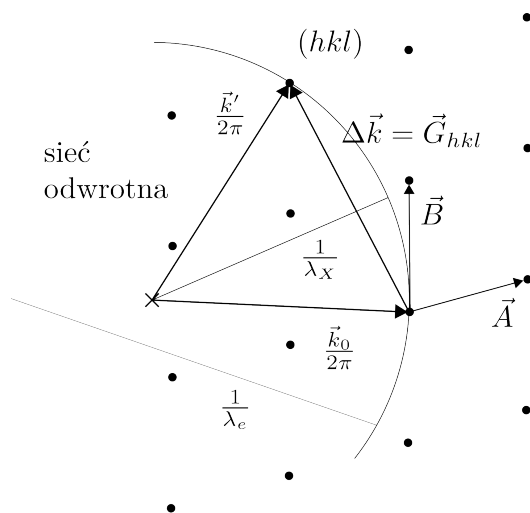
Obserwacja F.1. Jeżeli układ jest periodyczny, to symetria sieci odwrotnej jest taka sama, jak symetria sieci prostej. Obraz dyfrakcyjny ma natomiast dodatkowo inwersję (por.: podrozdział F.2.3).

Metoda Lauego. W dyfrakcji uczestniczy promieniowanie o ciągłym widmie (białe). Widzimy „wszystkie piki naraz” (patrz: Rys. F.4). Metoda ta jest przydatna, gdy chcemy szybko wyznaczyć orientację kryształu i zobaczyć piki, ale nie wskaźnikujemy pików (nie ustalamy wskaźników (h, k, l) dla pików) i nie wyznaczamy struktury (ze wzoru Bragga).



Rysunek F.4: Schemat dyfrakcji w ujęciu Lauego.

F.1.3 Konstrukcja Ewalda



Rysunek F.5

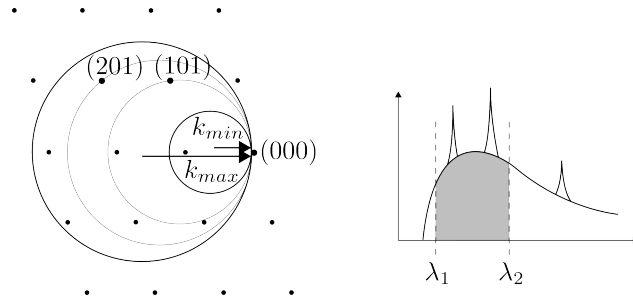
$$\vec{k}' = \vec{k}_0 + 2\pi n \vec{G}_{hkl}$$

Dostaniemy piki tylko wtedy, gdy sfera Ewalda przetnie inny węzeł sieci odwrotnej.

Dla XRD: $\lambda \sim (1-2) \text{ \AA}$, czyli porównywalnie do parametru sieci (a), zatem krzywizna sfery Ewalda jest duża w porównaniu do d_{hkl} - dostajemy stosunkowo mało pików. Ważne jest zatem, aby dobrze zorientować kryształ. Dla $\lambda > 2a$ w ogóle nie ma pików.

Dla elektronów $\lambda \sim 0,05 \text{ \AA}$, krzywizna sfery jest prawie płaska i możemy zarejestrować jednocześnie cały zestaw pików przynależących do węzła $(0, 0, 0)$.

W metodzie Lauego (cały zakres λ) mamy 2 sfery - odpowiadające k_{min} i k_{max} (Rys. F.6):



Rysunek F.6: Konstrukcja Ewalda w metodzie dyfrakcji Lauego.

F.2 Natężenie pików dyfrakcyjnych

F.2.1 Rozpraszanie promieniowania X na chmurze elektronów w atomie

Atomowy czynnik rozpraszania:

$$f_{at} = \int \rho(\vec{r}) e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (\text{F.5})$$

↑
gęstość elektronowa (gęstość ładunku)

$$\left(\text{Czasem w podręcznikach: } e^{2\pi i \vec{S}\cdot\vec{r}}, \quad \vec{S} = \frac{\Delta\vec{k}}{2\pi} \right)$$

Załóżmy, że $\rho(\vec{r})$ jest sferycznie symetryczne (niezłe przybliżenie), czyli $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$. Wtedy:

$$f_{at} = \int \rho(r) e^{i\Delta k \cdot r \cdot \cos\theta} \underbrace{r^2 dr d(\cos\theta) d\varphi}_{=dV}$$

↑ element objętości we wsp. sferycznych

$$\int d\varphi = 2\pi$$

$$\int d(\cos\theta) e^{i\Delta k \cdot r \cdot \cos\theta} = \left[\frac{1}{i\Delta k \cdot r} e^{i\Delta k \cdot r \cdot \cos\theta} \right]_{-1}^1 = \frac{1}{i\Delta k \cdot r} (e^{i\Delta k \cdot r} - e^{-i\Delta k \cdot r}) = \frac{2 \sin(\Delta k \cdot r)}{\Delta k \cdot r}$$

Zatem:

$$f_{at} = 4\pi \int \rho(r) \frac{\sin(\Delta k \cdot r)}{\Delta k \cdot r} r^2 dr \quad (\text{F.6})$$

Uwaga F.3.

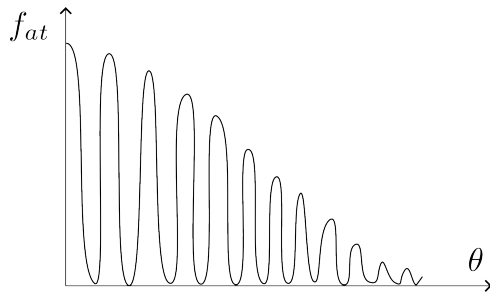
$$\left. \begin{aligned} \Delta k &= 2k \sin\theta \\ \Delta k \cdot r &= \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta \end{aligned} \right\} \Rightarrow f_{at} = \text{funkcja} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)$$

Obserwacja F.2. Jeżeli $\Delta k = 0$ (rozpraszanie do przodu):

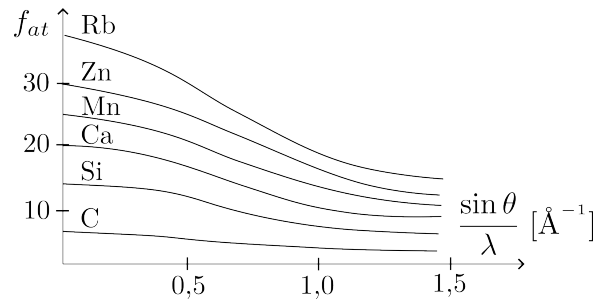
$$\frac{\sin(\Delta k \cdot r)}{\Delta k \cdot r} \rightarrow 1$$

oraz:

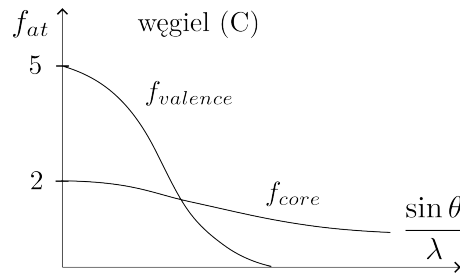
$$f_{at} = \int \rho(r) \cdot \underbrace{4\pi r^2 dr}_{=dV} = Z \quad (\text{całkowita liczba atomowa})$$



Rysunek F.7

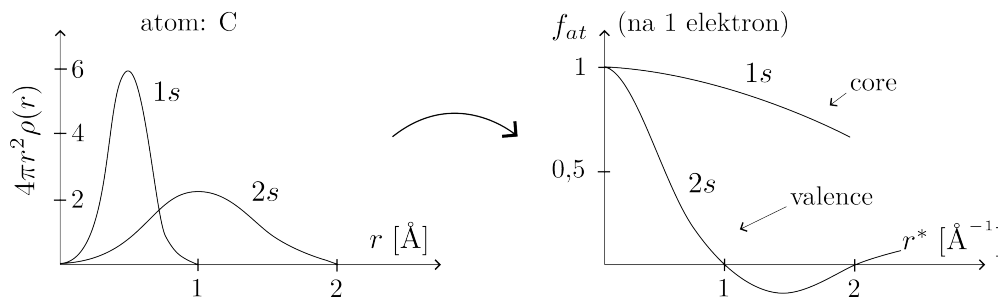


Rysunek F.8

Rysunek F.9: Wpływ na f_{at} od elektronów rdzenia i walencyjnych (przykład dla węgla).

Pytanie F.1 (Skąd się wzięły kształty zależności z wykresów F.8 i F.9?).

Pamiętamy z mechaniki kwantowej radialną gęstość prawdopodobieństwa.



Rysunek F.10

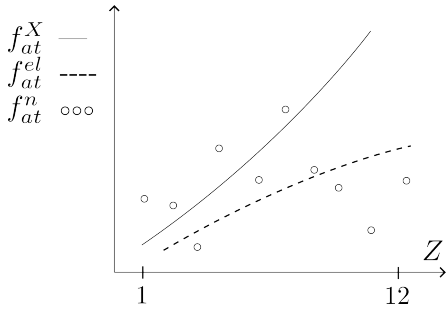
Wnioski:

1. Czynniki atomowe rozpraszania jest największy dla małych kątów.
2. Natężenie pików jest proporcjonalne do f_{at}^2 , więc maleje z kątem. Powyżej 90° pików „praktycznie nie widać”.
3. Dyfrakcja X na lekkich atomach jest słaba (wodoru „wcale nie widać”).
4. Problem jest z pierwiastkami blisko położonymi w układzie okresowym (np. $Z = 56$ i 57), bo są praktycznie nierozróżnialne w dyfrakcji.

Rozpraszanie neutronów

- nie ma silnej zależności $f_{at}^n(Z) \rightarrow$ znika problem bliskich Z (f_{at}^n skacze nieregularnie - patrz: Rys. F.11)
- podstawienie izotopowe: wódór można zastąpić deuterem (dobrze widoczny w neutronach).

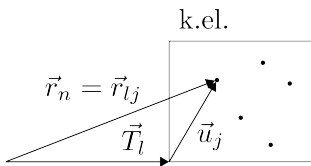
Porównanie czynników rozpraszania: X, elektrony, neutrony



Rysunek F.11

Neutrony ulegają rozproszeniu na jądrach atomowych, które stanowią w zasadzie punktowe centra rozpraszania. Rozpraszanie elektronów jest mniej czułe na Z niż w przypadku promieniowania X ($f_{at}^{el} \sim Z^{1/3}$). Detekcja lekkich atomów w strukturze z ciężkimi jest łatwiejsza przy użyciu elektronów niż X.

F.2.2 Rozpraszanie na kryształach (komórkach elementarnych)



Rysunek F.12

Położenie n -tego atomu (atomu j w komórce el. numer l):

$$\vec{r}_n = \vec{r}_{lj} = \vec{T}_l + \vec{u}_j$$

\vec{T}_l – wektor translacji do l -tej komórki el.

$\vec{u}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ – poł. atomu j w komórce el.

Amplituda rozpraszania:

$$A = \sum_n f_{at,n} e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \tag{F.7}$$

$$\Delta\vec{k} = 2\pi\vec{G}_{hkl} = 2\pi(h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})$$

$$\begin{aligned} \Delta k \circ \vec{r}_n &= 2\pi\vec{G}_{hkl} \circ (\vec{T}_l + \vec{u}_j) = \underbrace{2\pi\vec{G}_{hkl} \circ \vec{T}_l}_{=\delta_{ln}} + 2\pi\vec{G}_{hkl} \circ \vec{u}_j = 2\pi(h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \circ (x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}) = \\ &= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

Zatem:

$$A = \sum_n (\dots) = \sum_{lj} f_{at,j} e^{2\pi i \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{u}_j} = L \cdot \sum_{j=1}^N f_{at,j} e^{2\pi i \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{u}_j}$$

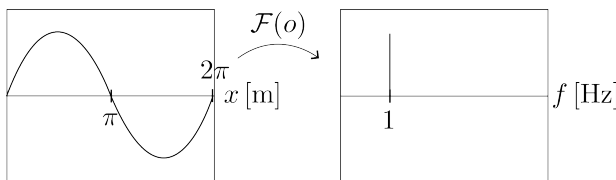
liczba komórek el. $\equiv F_{hkl}$ (N - liczba at. w k. el.)

Geometryczny czynnik strukturalny

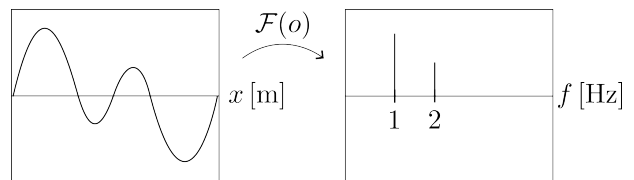
$$F_{hkl} = \sum_j f_{at,j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{F.8}$$

Uwaga F.4. Matematycznie: czynnik strukturalny jest transformatą Fouriera z położzeń atomowych: $\mathcal{F}(\vec{u}_j)$.

Uwaga F.5. Dygresja (przypomnienie) o transformacie Fouriera

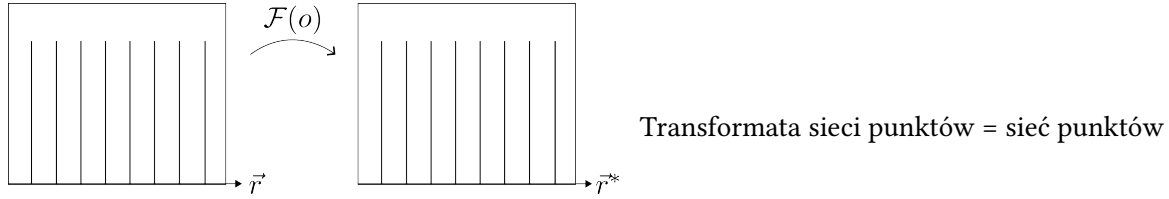


Rysunek F.13



Rysunek F.14

Przypomnienie: sieć jest nieskończonym zbiorem punktów: $T(\vec{r}) = \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{t})$ (wzór B.2).



Rysunek F.15

Obserwacja F.3. Czynniki strukturalny jest „sumowaniem po fazach” ($e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$), bo jego amplitudę stanowi atomowy czynnik rozpraszania $f_{at,j}$. Można zapisać czynnik strukturalny jako liczbę zespoloną:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi}$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ \text{amplituda} = f_{at,j} & \text{faza } \varphi = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} F_{hkl} = A + iB \\ A = \sum_j f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \\ B = \sum_j f_j \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{przydatne w obliczeniach numerycznych} \\ \text{(dyskretna transformata Fouriera)} \end{array}$$

Wtedy: $|F_{hkl}| = \sqrt{A^2 + B^2}$, faza: $\text{tg}\varphi = \frac{B}{A}$.

Bardziej formalnie matematycznie o amplitudzie rozpraszania na kryształach. Gęstość elektronowa nieskończonej struktury krystalicznej = spłot gęstości w komórce elementarnej i sieci. Pamiętajmy, że transformata Fouriera spłotu = iloczyn transformat Fouriera.

$$\rho_{\infty}(\vec{r}) = \underbrace{\rho_{k.el.}(\vec{r})}_{\sum_{j=1}^N \delta_j(\vec{r} - \vec{u}_j)} * \underbrace{T(\vec{r})}_{\sum_{uvw=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{t})} \xrightarrow{\mathcal{F}(o)} F_{\infty}(\vec{k}) = \mathcal{F}(\rho_{k.el.}(\vec{r})) \cdot \mathcal{F}(T(\vec{r}))$$

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \uparrow \\ F_{hkl} & & \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k} - \vec{G}_{hkl}) \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{(tylko dla struktur periodycznych)} & & \text{(sieć punktów w przestrzeni odwrotnej)} \end{array}$$

Czynnik strukturalny:

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) e^{2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c})} dx dy dz = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{F.9})$$

Uwaga F.6. Czynniki strukturalny zawiera pełną informację o strukturze (idealnej) kryształu.

Natężenie pików (refleksu)

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad (\text{F.10})$$

Widać, że mierząc natężenie w eksperymencie dyfrakcyjnym, tracimy całkowicie informację o fazach czynnika strukturalnego, a więc pełną informację o strukturze kryształu. (Gdyby tak nie było, wystarczyłoby tylko wykonać odwrotną transformatę Fouriera na obrazie dyfrakcyjnym, aby odzyskać pełną informację strukturalną.) \Rightarrow problem fazowy (później).

F.2.3 Symetria obrazu dyfrakcyjnego

Właściwości transformaty Fouriera sprawiają, że obraz dyfrakcyjny ma taką samą symetrię, jak struktura (przedmiot w dyfrakcji) \rightarrow dot. kryształów periodycznych. Ale! $(h k l) \Leftrightarrow (-h, -k, -l)$. (ozn. refleksu o ujemnych indeksach $(-h, -k, -l) \equiv (\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) \equiv (\bar{h} \bar{k} \bar{l})$.)

$$F_{\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}} = \sum_j f_j e^{2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j)} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = F_{hkl}^* \quad (\text{sprzężenie zespolone})$$

Ponieważ $F_{\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}} = A - iB$, stąd:

$$I_{\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}} \sim \left| F_{\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}} \right|^2 = |A - iB|^2 = A^2 + B^2 = |F_{hkl}|^2 \sim I_{hkl}$$

Definicja F.1 (Prawo Friedla). Natężenia pików $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ są takie same, jak natężenia pików (h, k, l) , zatem obraz dyfrakcyjny zawsze ma inwersję.

Zatem spośród 32 grup punktowych w dyfrakcji obserwujemy tylko te, które mają inwersję \rightarrow powstaje 11 klas dyfrakcyjnych Lauego:

$$\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m\bar{3}, m\bar{3}m$$

Przykład F.1 (Układ tetragonalny).

$$\underbrace{4, \bar{4}, 4/m}_{\text{gr. punktowa}} \rightarrow 4/m \quad (\text{pamiętamy, że } 4 + \bar{1} = 4/m)$$

$$422, 4mmm, 4/mmm, \bar{4}2m \rightarrow 4/mmm.$$

Wyjątki od prawa Friedla: *anomalous X-ray scattering*.

F.2.4 Reguły wygaszeń (ang. *systematic absences*)

To warunki na h, k, l , dla których refleksy są wygaszane.

- Ogólne reguły wygaszeń (tylko translacje sieciowe, grupy punktowe)

1. Komórka typu P (1 atom w pozycji $(0, 0, 0)$):

$$F_{hkl} = f \cdot e^0 = f \quad \rightarrow \quad \text{wszystkie piki o jednakowym natężeniu (brak wygaszeń)}$$

2. Komórka typu I (2 atomy: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$):

$$F_{hkl} = f \cdot e^0 + f \cdot \underbrace{e^{i\pi(h+k+l)}}_{=(-1)^{h+k+l}} \quad \rightarrow \quad \text{reguły: } \begin{array}{l} h+k+l = 2n : F_{hkl} = 2f \\ h+k+l = 2n+1 : F_{hkl} = 0 \end{array}$$

3. Komórka typu F (4 atomy: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ \odot):

$$F_{hkl} = f [1 + \cos \pi(h+k) \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)] \quad \rightarrow \quad \text{reguły: } \left. \begin{array}{l} h+k = 2n \\ k+l = 2n \\ h+l = 2n \end{array} \right\} : F_{hkl} = 4f$$

nieparzyste: $F_{hkl} = 0$

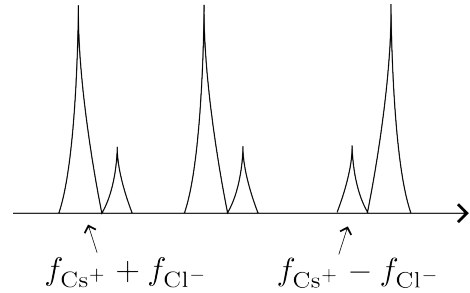
4. Komórka typu C (2 atomy: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$):

$$F_{hkl} = f [1 + \cos \pi(h+k)] \quad \rightarrow \quad \text{reguły: } \begin{array}{l} h+k = 2n : F_{hkl} = 2f \\ h+k = 2n+1 : F_{hkl} = 0 \\ (l - \text{dowolne}) \end{array}$$

5. Struktura typu CsCl (Cs^+ (0, 0, 0), Cl^- ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$):

$$F_{hkl} = f_{\text{Cs}^+} \cdot e^0 + f_{\text{Cl}^-} \cdot e^{\pi i(h+k+l)} = f_{\text{Cs}^+} + f_{\text{Cl}^-} \cdot \cos \pi(h+k+l)$$

→ reguły:
 $h+k+l = 2n : F_{hkl} = f_{\text{Cs}^+} + f_{\text{Cl}^-}$
 $h+k+l = 2n+1 : F_{hkl} = f_{\text{Cs}^+} - f_{\text{Cl}^-}$
 (piki osłabione,
 tzw. piki nadstruktury)



Rysunek F.16

6. Struktura typu NaCl (Na^+ (0, 0, 0), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) \odot ; Cl^- ($\frac{1}{2}, 0, 0$) \odot , ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$):

$$F_{hkl} = [f_{\text{Na}^+} + (-1)^{h+k+l} f_{\text{Cl}^-}] \cdot [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}]$$

• Tabela F_{hkl} (przykład dla komórki regularnej)

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ (w jedn. a)	krotność	F_{hkl} (w jedn. f)		
				sc	bcc	fcc
1 0 0	1	1	6 $\begin{pmatrix} 100 & \bar{1}00 \\ 010 & 0\bar{1}0 \\ 001 & 00\bar{1} \end{pmatrix}$	f	0	0
1 1 0	2	0,71...	12	f	$2f$	0
1 1 1	3	0,58...	8	f	0	$4f$
2 0 0	4	0,5	6	f	$2f$	$4f$
2 1 0	5	0,45...	24	f	0	0
...						
3 2 1	14	0,27...	48	f	$2f$	0

↑
 największa krotność dla sieci regularnej

• Szczególne (specjalne) reguły wygaszeń: występują translacje niesieciowe

1. oś śrubowa wzdłuż osi z ($\parallel \vec{c}$)

- $2_1, 4_2, 6_3$ (dodatkowe płaszczyzny w $\frac{1}{2}\vec{c}$): $l = 2n$ (niewygaszone / dodatkowe refleksy: (0, 0, 2), (0, 0, 4), (0, 0, 6) ...)
- $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ (dod. pł. w $\frac{1}{3}\vec{c}$): $l = 3n$ ((0, 0, 3), (0, 0, 6), ...)
- $4_1, 4_3$ (dod. pł. w $\frac{1}{4}\vec{c}$): $l = 4n$ ((0, 0, 4), (0, 0, 8), ...)
- $6_1, 6_5$ (dod. pł. w $\frac{1}{6}\vec{c}$): $l = 6n$ ((0, 0, 6), (0, 0, 12), ...)

2. oś śrubowa wzdłuż osi y ($\parallel \vec{b}$)

- $2_1, 4_2$, (dod. pł. w $\frac{1}{2}\vec{b}$): $k = 2n$ ((0, 2, 0), (0, 4, 0), ...)
- $4_1, 4_3$ (dod. pł. w $\frac{1}{4}\vec{b}$): $k = 4n$ ((0, 4, 0), (0, 8, 0), ...)

3. oś śrubowa wzdłuż osi x ($\parallel \vec{a}$)

- $2_1, 4_2$ (dod. pł. w $\frac{1}{2}\vec{a}$): $h = 2n$ ((2, 0, 0), (4, 0, 0), ...)
- $4_1, 4_3$ (dod. pł. w $\frac{1}{4}\vec{a}$): $h = 4n$ ((4, 0, 0), (8, 0, 0), ...)

wygaszanie seryjne

4. płaszczyzny poślizgu ($\parallel (0, 0, 1)$)

- $a: h = 2n$ (powstają refleksy $(2, 0, 0), (4, 0, 0), \dots$, wygaszone są refleksy $(1, 0, 0), (3, 0, 0), (5, 0, 0), \dots$)
- $b: k = 2n$ (powstają refleksy $(0, 2, 0), (0, 4, 0), \dots$, wygaszone są refleksy $(0, 1, 0), (0, 3, 0), \dots$)
- $n: h + k = 2n$
- $d: h + k = 4n$

wygaszanie pasowe

5. itd.

Uwaga F.7. Z samej tylko analizy występowania refleksów (z uwzględnieniem reguł wygaszeń) możemy podejrzewać występowanie osi śrubowych lub płaszczyzn poślizgu.

F.2.5 Czynniki temperaturowy: Debye'a-Wallera (stara nazwa), ADP (ang. *atomic displacement parameter*, nowa nazwa)

Atomy (rdzenie atomowe) są w temperaturach >0 w ciągłym ruchu drgającym. (Drgania atomowe utożsamiamy z fononami.) Gęstości elektronowe $\rho(\vec{r})$ są więc modyfikowane przez pewien rozkład położeń $w(\vec{r})$, zależny od temperatury (wprost, a także odwrotnie od sił międzyatomowych i mas atomów). Pod wpływem tych drgań atom przesuwa się do nowej pozycji \vec{r}' . Zmodyfikowana gęstość elektronowa:

$$\rho(\vec{r}') = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') w(\vec{r}) d^3\vec{r}' = \rho(\vec{r}) * w(\vec{r}) \quad (\text{splot}) \quad (\text{F.11})$$

$$\begin{aligned} \text{atomowy czynnik rozpraszania } (= \mathcal{F}(\rho')) : \quad & f'(\vec{k}) = f_{at}(\vec{k}) \cdot f_T(\vec{k}) \\ & f_T(\vec{k}) = \int w(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ & f_T - \text{czynnik temperaturowy} \\ & (\text{powoduje rozmycie czynnika atomowego}) \end{aligned} \quad (\text{F.12})$$

Jakie jest $w(\vec{r})$?

1. Przybliżenie izotropowe: atomy drgają jednakowo we wszystkich kierunkach

$w(\vec{r}) =$ rozkład Gaussa (bo: uśrednienie po wszystkich rodzajach drgań) średniego przesunięcia kwadratowego $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ ($|\vec{u}| = |\vec{r}' - \vec{r}|$)

$$w(\vec{r}) = w(r) = \frac{1}{(2\pi\langle u^2 \rangle)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{2\langle u^2 \rangle}} \quad \mathcal{F}(w(\vec{r})) \quad f_T(\vec{k}) \sim e^{-2\pi\langle u^2 \rangle k^2} = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}, \quad B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle [\text{\AA}^2]$$

Wielkości $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ w kryształach nieorganicznych są małe, rzędu $(0,05-0,1)$ Å, co odpowiada $B \sim (0,2-1,6)$ Å²; ale w kryształach organicznych są już rzędu $0,5$ Å ($B \approx 20$ Å²).

2. Anizotropowy czynnik temperaturowy:

$$\text{Rozkład położeń: } w(\vec{r}) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{\langle u_x^2 \rangle} + \frac{y^2}{\langle u_y^2 \rangle} + \frac{z^2}{\langle u_z^2 \rangle}\right)}}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{\langle u_x^2 \rangle \langle u_y^2 \rangle \langle u_z^2 \rangle}}$$

Stąd czynnik temperaturowy (6 parametrów):

$$f_T(\vec{k}) = e^{-2\pi^2(\langle u_x^2 \rangle k_x^2 + \langle u_y^2 \rangle k_y^2 + \langle u_z^2 \rangle k_z^2)} = \dots = e^{-2\pi^2(U_{11}k_x^2 + U_{22}k_y^2 + U_{33}k_z^2 + 2U_{12}k_x k_y + 2U_{13}k_x k_z + 2U_{23}k_y k_z)}$$

Czasem wprowadza się anizotropię tylko w 1 kierunku (np. \vec{c}). Wtedy:

$$f_T(\vec{k}) \sim e^{\sigma_{xy}(k_x^2 + k_y^2) - \sigma_z^2 k_z^2} \quad (\sigma_{x,y}, \sigma_z - \text{parametry temperaturowe})$$

3. Możemy przyjąć ogólnie dowolną postać $w(\vec{r})$ (nie-gausowska). Ale jeśli $|\vec{u}| = |\vec{r}' - \vec{r}|$ jest małe, zawsze można rozwinąć w szereg.

Średnia amplituda rozpraszania: $\langle A \rangle \sim [\langle e^{iku} \rangle]^2$; $u \approx$ małe, więc:

$$I \sim \left[\left\langle 1 + \frac{iku}{1!} - \frac{k^2 u^2}{2!} + \dots \right\rangle \right]^2 = \left[1 + \frac{ik \overbrace{\langle u \rangle}^{=0}}{1!} - \frac{k^2 \langle u^2 \rangle}{2!} + \dots \right]^2 = 1 - k^2 \langle u^2 \rangle + \underbrace{\frac{k^2 \langle u^2 \rangle^2}{4} + \dots}_{\text{pomijamy}} \approx e^{-k^2 \langle u^2 \rangle}$$

Uwaga F.8. Drgania atomowe są „zawarte” w czynniku atomowym, ale dzięki matematycznym własnościom transformaty Fouriera, czynnik korekcyjny na drgania atomowe (fonony) staje się multiplikatywny: $f_{at+T} = f_{at} \cdot f_T$.

Zależność od temperatury.

Z zasady ekwipartycji energii dla oscylatora harmonicznego (stała siłowa: $C = m\omega^2$):

$$\frac{1}{2}C\langle u^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad \Rightarrow \quad \langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2} (\sim T)$$

Częstość ω bierzemy z odpowiedniego modelu drgań sieci (fononów), np. z modelu Debye'a. Wtedy izotropowy czynnik B :

$$B_{izotr.} = \frac{12\hbar^2}{mk_B\theta_D} \left[\frac{\phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{\frac{\theta_D}{T}} + \frac{1}{4} \right]$$

gdzie: θ_D - temperatura Debye'a; $\phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ - funkcja Debye'a z modelu (stabelaryzowana).

F.2.6 Poprawki do natężenia pików dyfrakcyjnych

(Mnóstwo różnych podejść i poprawek)

Obraz dyfrakcyjny zmierzony przy pomocy instrumentów wymaga szeregu czynników korekcyjnych

↓

Teoria kinematyczna

- zakłada model dyfrakcji w kryształach na sposób składania elementarnych fal wzbudzonych w kryształach przez wiązkę padającą,
- jest wystarczająca w przypadku małych próbek (grubość rzędu $10^{-4} - 10^{-3}$ cm). Próbki do XRD mają zazwyczaj rozmiary rzędu milimetrów (więcej niż limit), ale nawet monokryształy mają strukturę mozaikową, a każdy element w mozaice jest odpowiednio mały.

↓

Teoria dynamiczna

- uwzględnia 2 dodatkowe zjawiska:
 - wiązka promieniowania padająca, propagując się w kryształach, zmniejsza natężenie wskutek straty energii na rozpraszanie lub na skutek absorpcji w kryształach
 - wiązki odbite interferują ze sobą i z wiązką pierwotną
- prowadzi to do osłabienia pików (\rightarrow ekstynkcja)

$$I_{int} \sim I_0 \cdot s \cdot P \cdot L \cdot T \cdot E \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot ADP$$

czynniki: skali (↓), polaryzacyjny (↓), transmissyjny (absorpcja) (↓)
 ↑ natężenie wiązki padającej, ↑ czynnik Lorentza (geometryczny), ↑ ekstynkcja, ↑ czynnik temperaturowy ($\sim |f_T(\vec{k})|^2$)
 „scalkowane” natężenie („odczytane” z pomiaru)

Rysunek F.17: Poprawki do natężenia pików dyfrakcyjnych

P - czynnik zależny od polaryzacji wiązki padającej (fala elektromagnetyczna) i kąta ugięcia wiązki odbitej. Dla całkowicie niespolaryzowanej wiązki padającej: $P(\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$

L - (zależny od techniki pomiaru) czynnik kompensujący natężenia dla różnych refleksów, które dają obraz w dyfrakcji przez różny czas trwania pomiaru. Dla skanu ω (patrz: F.3.1): $L(\theta) = \frac{1}{2 \sin \theta \cos \theta}$ ($= \frac{1}{\sin 2\theta}$)

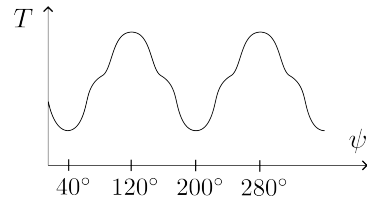
T - czynnik kompensujący efekt absorpcji wiązki w materiale.

Prawo absorpcji: $I = I_0 e^{-\mu x} \Rightarrow T \sim \frac{1}{V} \int -\mu(p+q) dV$

$p + q$ - droga pokonana przez wiązką padającą (p) + odbitą (q).

T jest zależny od geometrii kryształu \rightarrow uwidacznia się, jeśli wykonamy tzw. ψ -skan.

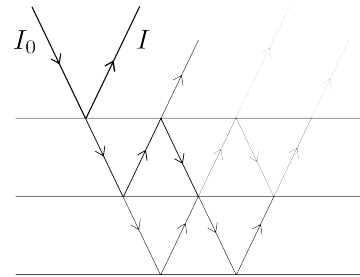
T = najczęściej empiryczne formuły



Rysunek F.18

E - ekstynkcja:

1. pierwotna \rightarrow wiązka odbita może wielokrotnie się odbijać od płaszczyzn zanim wyjdzie z kryształu; po wyjściu ma fazę przesuniętą (np. o π), co prowadzi do osłabienia wskutek interferencji z wiązką odbitą „od razu”.
2. wtórna \rightarrow wiązka odbita od głębokich płaszczyzn jest osłabiona przez absorpcję, co przy mozaikowatości ziaren prowadzi do osłabienia wiązki.



Rysunek F.19

s - czynnik skali, uwzględniający np. różny czas ekspozycji dla różnych kątów (mamy zestawy danych zbierane przy różnych warunkach).

F.3 Niektóre techniki pomiarowe XRD

F.3.1 Do monokryształów

1. Źródło promieniowania X:

- lampa rentgenowska (linia CuK_α od długości fali $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$: dobra do kryształów organicznych i białek i przy dużych temperaturach \rightarrow niepotrzebna wysoka rozdzielczość; linia MoK_α , $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$: wysoka rozdzielczość \rightarrow dobra do kryształów nieorganicznych)
- promieniowanie synchrotronowe (wysoka intensywność, dowolna długość fali)

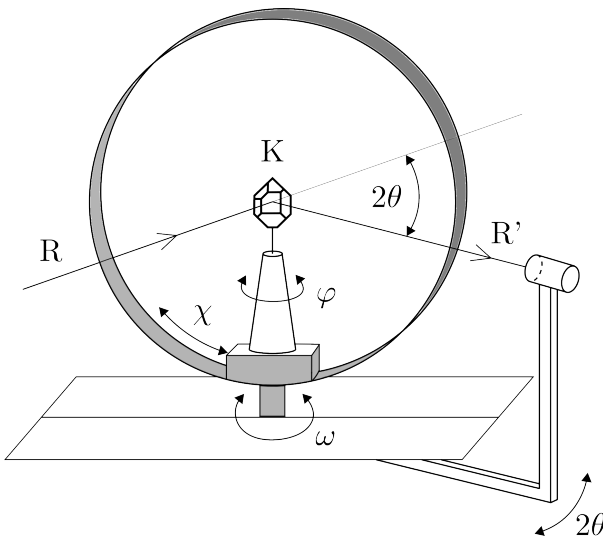
2. Próbkę:

- monokryształ o rozmiarze mniejszym od średnicy wiązki ($\sim 1 \text{ mm}$)
- dobrej jakości (bez zrostów, zblźniaczeń, pęknięć, trwałe)
- niewielki (problem absorpcji), rozmiar w każdym kierunku 0,2-0,5 mm, masa $\sim \mu\text{g}$

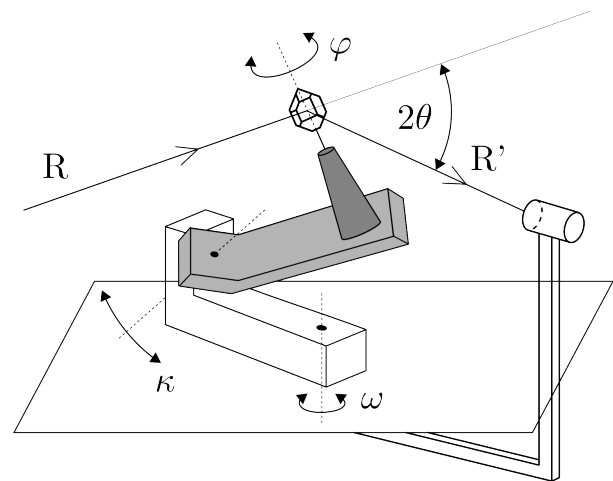
3. Detektor:

- dawniej: błona fotograficzna, *image plate* (*imaging-plate X-ray area detector*, detektor fotoluminescencyjny)
- kamera CCD (detektor półprzewodnikowy)
- licznik punktowy (jak w fizyce jądrowej), pikselowy, paskowy

4. Metoda Lauego (schemat na Rys. F.20): wiązka polichromatyczna X, kryształ nieruchomy, równanie Bragga: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Służy do:
 - wyznaczenie orientacji monokryształów
 - określenie symetrii (grupy Lauego)
 - ocena stopnia doskonałości sieci krystalicznej
 - sprawdzenie, czy próbka jest monokryształem
5. Metoda obracanego (lub oscylującego) kryształu: wiązka monochromatyczna, próbka obraca się wokół pionowej osi (któraś z osi krystalograficznych), na błonie (detektorze) dookoła rejestruje się obraz dyfrakcyjny z danej warstwy hkl (np. $0kl, 1kl, \dots \rightarrow$ warstwica). Służy do wyznaczania stałych sieci poprzez pomiar wektora translacji sieciowej: $t = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\lambda}{\sin(\arctg \frac{y}{R})}$ (y - położenie warstwicy na błonie).
6. Metoda poruszającego się kryształu: Detektor przesuwa się wzdłuż osi kryształu, podczas gdy ten się obraca (metoda Weissenberga), lub detektor i kryształ obracają się w skorelowany sposób (metoda Buergera). Służy do wskaźnikowania i wyznaczania komórki elementarnej.
7. Dyfraktometr 4-kołowy do monokryształów: służy do zautomatyzowanego pomiaru dyfrakcyjnego. Zasada działania:
 - 3 koła umożliwiają dowolną orientację kryształu
 - 4. koło steruje położeniem detektora
 - wiązka pierwotna, kryształ i detektor leżą w jednej płaszczyźnie (tzw. płaszczyzna dyfrakcji)
 - 2 możliwe geometrie (Rysunki F.21 i F.22)



Rysunek F.21: Geometria Eulera

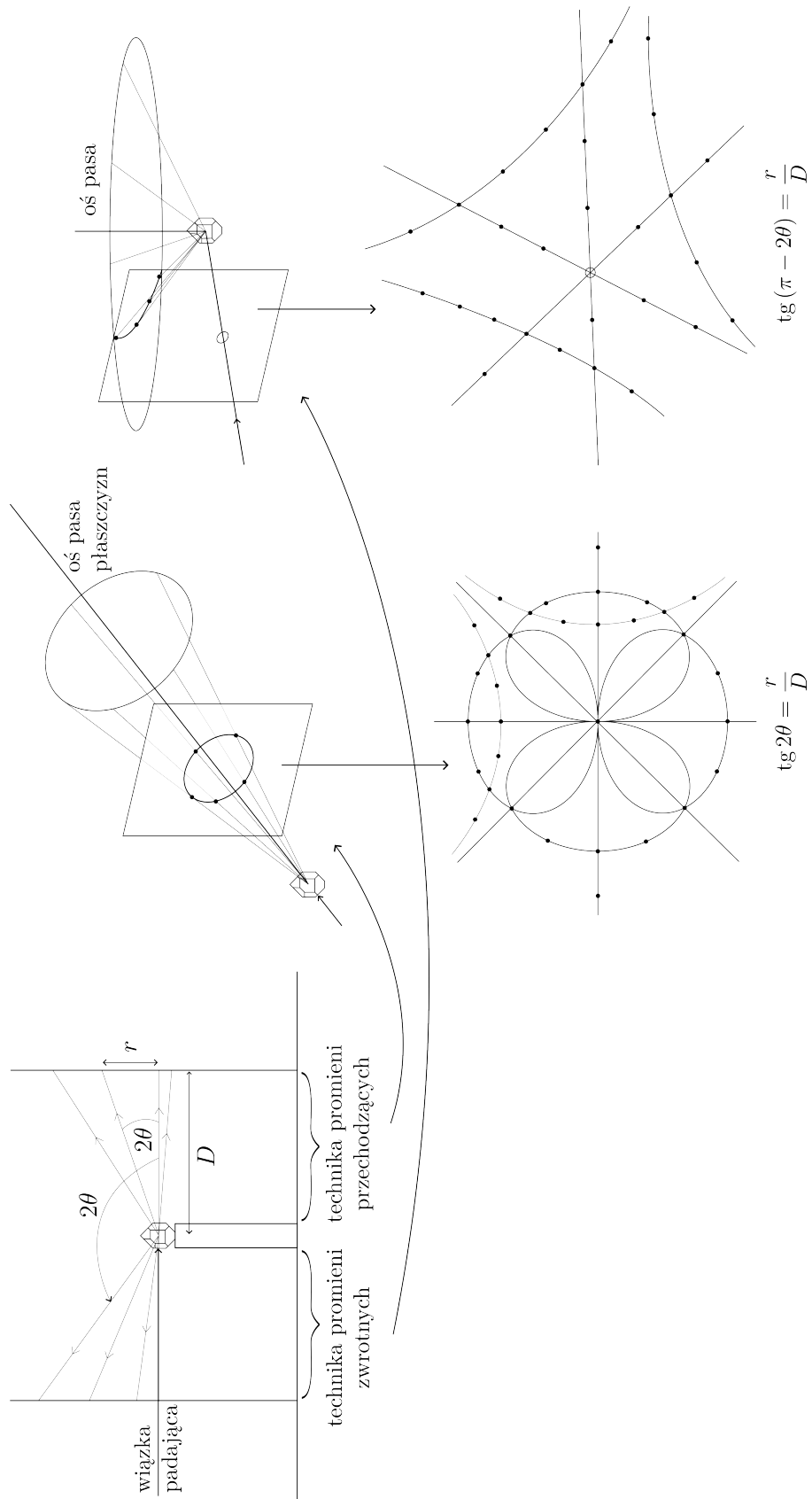


Rysunek F.22: Geometria kappa

F.3.2 Do polikryształów (proszków)

Dyfrakcja proszkowa służy najczęściej do:

- jakościowa i ilościowa analiza fazowa
- precyzyjny pomiar stałych sieciowych
- oznaczenie rozmiarów kryształitów i ich zniekształceń (na podstawie szerokości piku)
- określenie naprężeń wewnętrznych (na podstawie profilu i przesunięć linii)
- nie da się wyznaczyć nieznannej struktury (monokryształy), tylko w prostych przypadkach

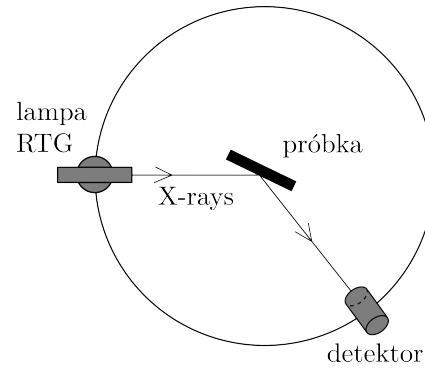


Rysunek F.20: Schemat metody Lauego dyfrakcji: technika promieni przechodzących i zwrotnych.

Metoda Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH):

- próbka proszkowa najczęściej nieruchoma, źródło X i detektor na obracających się ramionach
- rozmiar kryształu ($\Delta\theta = \text{FWHM piku}$):

$$D = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos \theta}$$



Rysunek F.23

F.4 Rozwiązanie struktury. Problem fazowy

W pomiarze dyfrakcyjnym dostajemy informację o natężeniach I_{hkl} , czyli $|F_{hkl}|^2$. Na tej podstawie łatwo dostajemy informację o amplitudzie czynnika strukturalnego $|F_{hkl}|$. Tracimy natomiast informację o fazie czynnika strukturalnego. Jak ją odzyskać?

→ Metody eksperymentalne (bardzo trudne):

- dynamiczne rozpraszanie elektronów i promieniowania X
 - pomiar efektu Mössbauera z koherentnymi kwantami X
 - *X-ray laser*
 - holografia rentgenowska
- } metody w fazie rozwoju

→ metody obliczeniowe → w tym metody bezpośrednie (ang. *direct methods*): odzyskanie fazy wprost z dyfraktogramu (matematyczne powiązanie amplitud i faz)

F.4.1 Analiza Fourierowska

$$F_{hkl} = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i (\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r})} dV \quad \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} \quad \rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int F_{hkl} e^{-2\pi i (\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r})} dV^* \quad (\text{F.13})$$

Czyli (dyskretny zbiór atomów):

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z)} \quad (\text{F.14})$$

Równanie F.14 dotyczy sytuacji idealnej: znamy F_{hkl} , czyli $|F_{hkl}|$ oraz φ_{hkl} .

Metoda Fourierowska. Superpozycja obrazów powstałych za pomocą poszczególnych harmonik rozkładu Fouriera:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{hkl \\ (h>0)}} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) + \varphi_{hkl}] \quad (\text{F.15})$$

Uwaga F.9 (1D dowód równania F.15).

$$F_{-h} e^{2\pi i hx} + F_h e^{-2\pi i hx} = |F_h| e^{2\pi i hx + \varphi_h} + |F_h| e^{-2\pi i hx - \varphi_h} = 2|F_h| \cos(2\pi hx + \varphi_h)$$

$$|F_{hkl}| = \sqrt{I_{hkl}}, \text{ ale } \varphi_{hkl} = ? \Rightarrow \text{Dla struktur centrosymetrycznych: } \varphi_{hkl} = \{0, \pi\}.$$

Mapa Fourierowska 2D (np. $hk0$).

$$\sigma_{x,y} = \frac{1}{S} \sum_{hk} F_{hk0} e^{-2\pi i (hx+ky)}$$

Różnicowa mapa Fourierowska. Wykreślamy $|F_{calc}| - |F_{obs}|$.

F.4.2 Metoda prób i błędów.

Budujemy próbny model struktury \rightarrow obliczamy $F_{hkl} = \sum_{j=1}^N F_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$ \rightarrow zastępujemy amplitudy

zmierzonymi: $|F_{hkl, calc}| \sim |F_{hkl, obs}|$.

Definiujemy czynnik zgodności (ang. *reliability factor*), tzw. R-factor:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{hkl, obs}| - |F_{hkl, calc}||}{\sum_{hkl} |F_{hkl, obs}|} \quad (\text{F.16})$$

wagi

(Różne warianty, np. ważony R-factor, wR , R'):

$$\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} |I_{hkl, obs} - I_{hkl, calc}|}{\sum_{hkl} I_{hkl, obs}}$$

F.4.3 Analiza Pattersona

Funkcja Pattersona:

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \quad (\text{F.17})$$

$$\left(\text{Inne ujęcie: } P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \right) \quad (\text{F.18})$$

Funkcja Pattersona jest to funkcja autokorelacji gęstości atomowej, czyli dająca rozkład odległości międzyatomowych.

Formalnie matematycznie: $P(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' - \vec{r}) d^3\vec{r}'$

$$\begin{aligned} I(\Delta\vec{k}) &\sim \left| \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2 = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \cdot \int \rho(\vec{r}') e^{2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' = \|\vec{r}' \rightarrow \vec{r}' - \vec{r}\| \\ &= \int e^{2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' \underbrace{\int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' - \vec{r}) d^3\vec{r}'}_{\equiv P(\vec{r})} = \int P(\vec{r}) e^{2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' \end{aligned}$$

Zatem: $P(\vec{r}) = \int I(\Delta\vec{k}) e^{-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3(\Delta\vec{k}) =$ odwrotna transformata Fouriera z obrazu dyfrakcyjnego (natężeń)

Własności funkcji Pattersona:

- wektor łączący atomy w obrazie Pattersona manifestuje się pikiem funkcji $P(\vec{r})$
- funkcja $P(\vec{r})$ ma inwersję ($P(-\vec{r}) = P(\vec{r})$), tak jak obraz dyfrakcyjny ($I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$)
- wielkość pików (pole pod pikiem) jest równy $Z_a \cdot Z_b$ (dla atomów a i b)

- n -atomów daje n^2 -pików w funkcji $P(\vec{r})$, z czego n to pik zerowy $P(0)$, odpowiadający korelacji atomów z sobą samym, a pozostałe $n(n-1)$ to piki odpowiadające parom w komórce elementarnej.
- osie X_s oraz płaszczyzny $m_g \rightarrow$ osie X i płaszczyzny m na mapie Pattersona

Dwa proste przypadki:

1° w strukturze dominują ciężkie atomy \rightarrow *heavy atom method*:

$$F_{hkl} \rightarrow F_P + F_H \Rightarrow \alpha_H$$

(protein oflight atoms) (heavy atom)

2° znamy ułożenia atomów i ich odległości w skupisku, ale jego orientacja jest nieznaną \rightarrow *Patterson search method*

F.4.4 Direct methods

Constraints:

1. *Discrete atoms* \rightarrow znormalizowane amplitudy: $E_{hkl} = \frac{F_{hkl, obs}}{\sqrt{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2}}$

(Problem: F_{hkl} zmienia się z $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, natomiast E_{hkl} - nie; atomy \rightarrow *point scatterers* \rightarrow *effect of atomic shape removed*.)

2. $\rho(\vec{r}) \geq 0$ \rightarrow nierówności $E(\vec{k}_1)E(-\vec{k}_2)E(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \geq 0$

3. *Random distribution of atoms* \rightarrow prawdopodobieństwo wystąpienia faz: $\phi(\vec{k}_1) \approx \phi(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) + \phi(\vec{k}_2)$

4. $\int \rho^3(\vec{r}) d^3\vec{r} = \text{max.}$ \rightarrow $\phi(\vec{k}_1) \approx$ faza wyrażenia $\sum_{\vec{k}_2} E(\vec{k}_2)E(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$

5. *Equal atoms* \rightarrow Równanie Sayre'a: $F(\vec{k}_1) = \frac{\Theta(\vec{k}_1)}{V} \sum_{\vec{k}_2} F(\vec{k}_2)F(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$

6. $-\int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) dV = \text{max.}$ \rightarrow *Maximum entropy method* (patrz: podrozdział F.4.5)

7. *Equal molecules* \rightarrow *Molecular replacement method* (w makromolekułach)

8. $\rho(\vec{r}) = \text{const.}$ \rightarrow *Density modification techniques* (w białkach)

F.4.5 Maximum entropy method (MEM, Bricogne 1984)

„Statistical-thermodynamical” approach to crystal structure determination

Wstęp: Układ możliwych rozkładów gęstości atomowych w komórce elementarnej możemy traktować jak termodynamiczny układ stanów (niektóre stany dają „prawdziwe” położenia atomów). Uogólniony R -factor $\left(R = \sum_{hkl} w [|F_{calc}|^2 - |F_{obs}|^2]^2 \right)$ można potraktować jak (konfiguracyjny) hamiltonian układu (energia całkowita). Z termodynamiki statystycznej ($k_B = 1$):

Funkcja rozdziału: $Z = \sum_{\text{stany}} e^{-R/T}$

stany = możliwe rozkłady gęstości w komórce

Energia swobodna: $F = -T \ln Z = R - TS$

S - entropia

T - temperatura (charakteryzuje wzbudzenia stanów ponad prawdziwe $\rho(\vec{r})$)

Zatem: zagadnienie rozwiązania struktury sprowadza się do minimalizacji energii swobodnej (jak w termodynamice), np. poprzez maksymalizację entropii.

MEM:

Entropia konfiguracyjna: $S = - \sum_j p_j \ln[p_j]$ (wzór Gibbsa)

Dla ciągłych rozkładów gęstości elektronowej w kryształach: $S = - \int \rho(\vec{r}) \ln[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$

albo $S = - \int p(\rho) \ln[p(\rho)] d^3\vec{r}$ ($p(\rho)$ - prawdopodobieństwo wystąpienia danej gęstości (danego stanu))

Schemat algorytmu (przykładowy):

losowy rozkład gęstości
(+ nieujemność $\rho(\vec{r})$) $\rightarrow p(\rho) \rightarrow$ maksimum $S(p) \rightarrow$ prawdziwy rozkład gęstości

Ale! $p(\rho) \sim p(F_{hkl}) \rightarrow$ stąd możemy dostać informacje o fazach czynnika strukturalnego!

(Wiele różnych wariantów metody.) Metoda szczególnie dobra dla układów złożonych (np. białka, struktury modulowane, układy aperiodyczne).

F.4.6 Metody *ab initio*

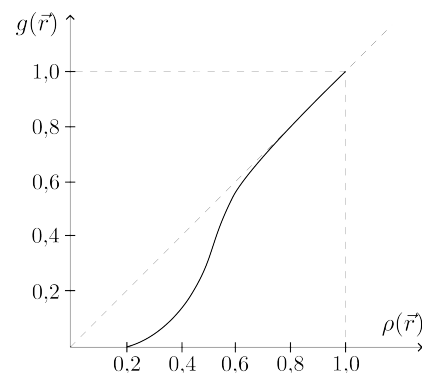
Omówimy 2 metody pracujące w przestrzeni prostej i odwrotnej (tzw. *dual methods*):

1. *Low-density elimination* (LDE, Shiono & Woolfson 1992)

Gęstości elektronowe poniżej pewnego progu δ (np. $\frac{1}{5}$ wysokości pików dla lekkiego atomu, albo $\frac{1}{5}$ średniej gęstości w komórce elementarnej) są zastąpione przez 0 (eliminacja małych gęstości). Zastosowanie: małe i średnie proteiny, nadstruktury (*superstructures*), kryształy modulowane, kwazikryształy (Takakura 2002). Bazuje na cyklu Fouriera (naprzemienne przejście między przestrzenią prostą - z modyfikacją gęstości elektronowej, i odwrotną - modyfikacja amplitudy czynnika strukturalnego). Iteracja jest kontynuowana do uzyskania zbieżności lub wykonania zadanej liczby cykli.

LDE:

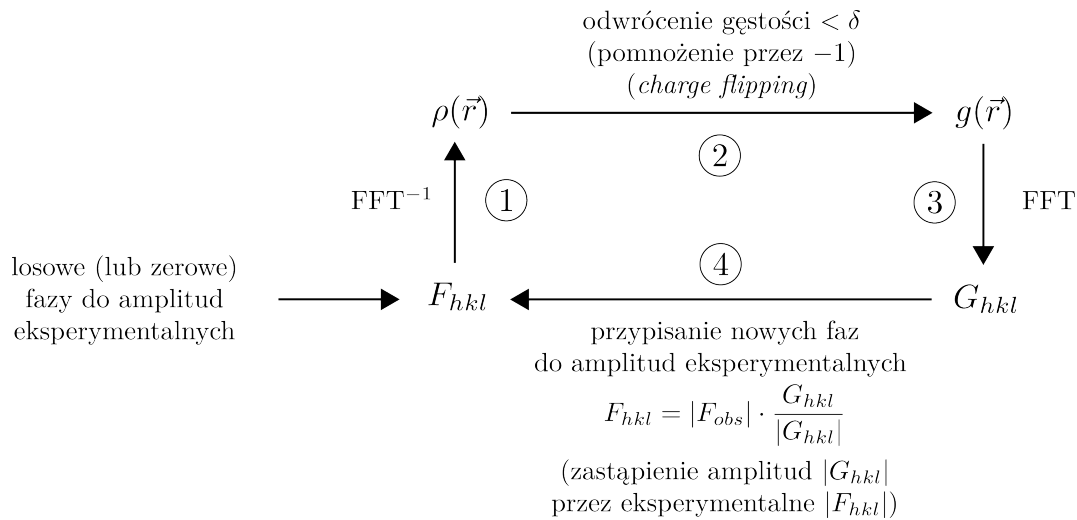
$$g(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \text{ if } \rho(\vec{r}) < 0 \\ \rho(\vec{r}) \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\rho(\vec{r})}{0,2 \cdot \rho_c} \right)^2 \right] \right\} & , \text{ if } \rho(\vec{r}) \geq 0 \end{cases}$$



Rysunek F.24

2. *Charge-flipping algorithm* (CF, Oszlanyi & Süto 2004, 2005)

Iteracyjna metoda odzyskiwania fazy, bazująca na standardowym cyklu Fouriera. W przestrzeni odwrotnej - zastępujemy amplitudy czynnika strukturalnego przez amplitudy eksperymentalne. W przestrzeni prostej - gęstość elektronowa jest modyfikowana przez pomnożenie wszystkich wartości poniżej pewnego progu δ przez -1 (odwrócenie gęstości, *charge flipping*). Algorytm nie wymaga znajomości symetrii (zakłada $P1$). Znalazł świetne zastosowanie do struktur modulowanych (współmiernie / niewspółmiernie), kwazikryształów (Superflip, Palatinus & Chapuis 2007).



Rysunek F.25: Schemat iteracyjnego algorytmu CF.

F.5 Udokładnienie struktury (*structure refinement*)

Na podstawie obrazu dyfrakcyjnego i po odnalezieniu faz dysponujemy mapą gęstości elektronowych, która w przybliżeniu daje położenia atomów. Aby poznać dokładne położenia atomów x_j, y_j, z_j , a także wielkości parametrów Debye'a-Wallera (ADP - izotropowe, anizotropowe), czy innych (np. fazonowy ADP w kwazikryształach) trzeba zrobić udokładnienie:

Rozwiązanie struktury (mapa gęstości)

↓
Model startowy (położenia atomów - średnie; klastry; powierzchnie atomowe itp.)

+
Dane dyfrakcyjne

↓
Udokładnienie struktury

Proces udokładnienia struktury jest to proces iteracyjny:

① model startowy

↓
② zmień $x_j, y_j, z_j; B_{phonon}; B_{phason}; \dots$

↓
③ oblicz obraz dyfrakcyjny

↓
④ porównaj z obrazem zmierzonym, czyli oblicz R -factor: $R = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}$

↓
⑤ zminimalizuj R -factor (kryterium zbieżności; algorytmy minimalizacyjne)

↓
⑥ udokładniona struktura

↓
②

Algorytmy minimalizacyjne:

- metoda najmniejszych kwadratów (ang. *least squares*)
- metody gradientowe → minimalizacja funkcji $f(x_i - p \cdot \nabla f(x_i))$ (p - parametr, ∇f - gradient funkcji f)
- algorytm Levenberg-Marquardta → minimalizacja funkcji $\chi^2 = \sum_{i=1}^N [y_i(x_i) - f(x_i; \vec{p})]^2$

Rozdział G

Układy aperiodyczne

Spis treści

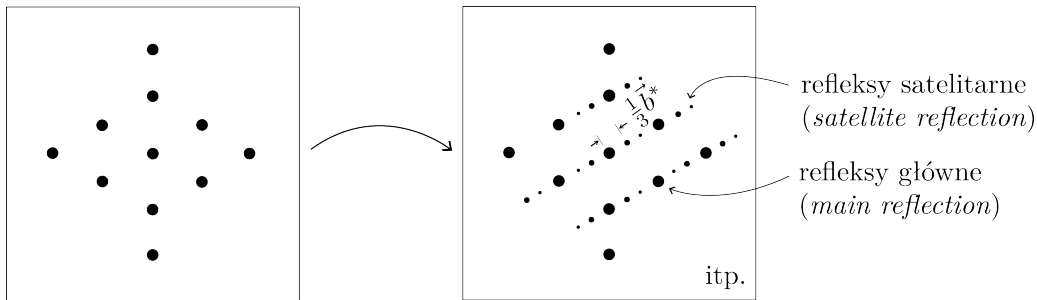
G.1 Struktury modulowane	51
G.2 Metoda wielowymiarowa	56
G.3 Kwazikryształy	59

G.1 Struktury modulowane

G.1.1 Wstęp

W pewnych układach zauważono dodatkowe słabe piki w obrazach dyfrakcyjnych (od lat 60-tych, przełom: struktura γ -Na₂CO₃ 1976), często pojawiające się lub znikające w określonych temperaturach (sygnatura przejścia fazowego). Nazywamy je satelitami (ang. *satellite reflection*).

Przykład G.1.



Rysunek G.1

Wyjaśnienie (wyindeksowanie) tych pików było możliwe tylko przy użyciu dodatkowego wektora \vec{q} , nazywanego wektorem modulacji, i dodatkowego indeksu, m .

$$\vec{G}_{hkl} \longrightarrow \vec{G}_{hklm} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}, \quad \vec{q} = (\alpha, \beta, \gamma) \text{ w bazie krystalograficznej } \{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\} \quad (\text{G.1})$$

Np. $\vec{q} = \alpha\vec{a}^*$

Definicja G.1 (Modulacja współmierna vs. niewspółmierna).

Jeśli $\alpha \in \mathbb{Q}$ (zbiór liczb wymiernych, np. $\frac{2}{7}, \frac{1}{3}, \dots$), to modulacja jest współmierna (kryształ periodyczny).
 Jeśli $\alpha \notin \mathbb{Q}$, to modulacja jest niewspółmierna (kryształ aperiodyczny).

Jak wyjaśnić modulację obrazu dyfrakcyjnego? → Modulacja struktury atomowej:

- (1) Modulacja przesunięciowa (ang. *displacive*): $\vec{r}_n \rightarrow \vec{r}'_n$ (zmienne pozycje atomów)
- (2) Modulacja obsadzeniowa (ang. *occupational*): $p_n \rightarrow p'_n$ (zmienne prawdopodobieństwo obsadzenia pozycji przez atomy)

G.1.2 Struktury modulowane z modulacją przesunięciową

Położenia atomów

$$\vec{r}'_n = \vec{r}'_{lj} = \begin{matrix} x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \\ \parallel \\ \vec{T}_l \\ \parallel \\ u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \end{matrix} + \begin{matrix} \vec{u}_j \\ \parallel \\ \vec{f}_j(\vec{q}, \vec{T}_l) \\ \uparrow \\ \text{funkcja modulacji} \\ \text{(jest zawsze okresowa)} \end{matrix} \equiv \begin{matrix} \text{struktura bazowa} \\ \text{(periodyczna)} \end{matrix} + \text{modulacja} \quad (\text{G.2})$$

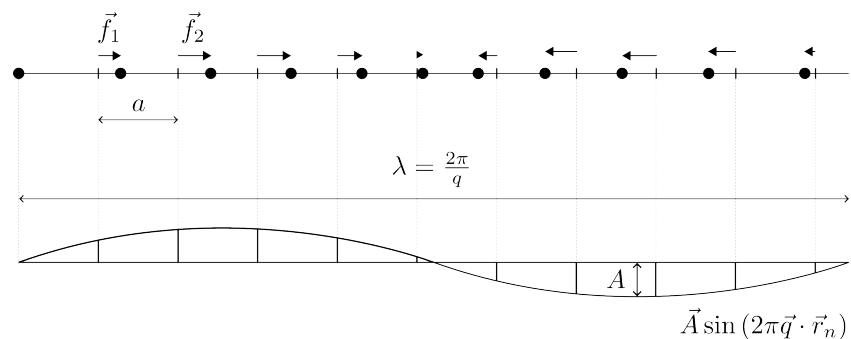
$$\text{Struktura harmonicznie modulowana: } \vec{r}'_n = \vec{T}_l + \vec{u}_j + \vec{A}_j \cdot \sin(2\pi \vec{q} \circ \vec{r}_n) \quad (\text{G.3})$$

\uparrow \uparrow
 amplituda wektor modulacji

Funkcję modulacji można zawsze rozwinąć w szereg Fouriera: $\vec{f}_j = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_j e^{2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{T}_l + \vec{u}_j)}$ (\vec{k} - wektor sieci odwrotnej).

Przykład G.2 (Modulacja harmoniczna 1D). Funkcja modulacji:

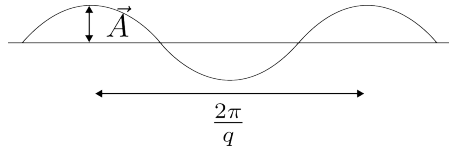
$$f_j = A \sin(2\pi qa) \Rightarrow x_n = na + A \sin(2\pi qa) \quad (A < a; a - \text{wektor bazowy}) \quad (\text{G.4})$$



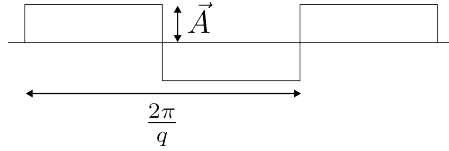
Rysunek G.2

Funkcja modulacji nie musi być ciągła. Najczęściej rozpatruje się 3 przypadki:

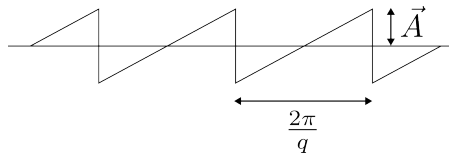
→ modulacja harmoniczna:



→ modulacja funkcją Crenèla:



→ modulacja piłokształtna (ang. saw-tooth):



Czynnik strukturalny (modulacja harmoniczna)

Przyczynek do czynnika strukturalnego od atomu j :

$$F_j = \sum_{\{uvw\}} f_j e^{2\pi i \vec{k} \cdot \{\vec{r}_n + \vec{A}_j \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_n)\}} = \left\| \begin{array}{l} \text{tożsamość (rozwińnięcie) Jacobiego-Angera:} \\ e^{iz \sin \theta} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im\theta} J_m(z) \\ \uparrow \\ \text{funkcja Bessela I rodzaju rzędu 'm'} \end{array} \right\| = \quad (G.5)$$

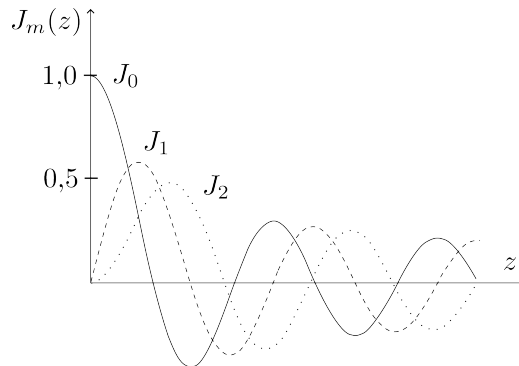
$$= \dots = \sum_{\vec{k}, m} f_j \cdot \delta(\vec{G} - \vec{k} - m\vec{q}) \cdot (-1)^m \cdot J_m(2\pi \vec{k} \circ \vec{A})$$

Pełny czynnik strukturalny można zapisać jako (wg Giacovazzo):

$$F_{hklm} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{u}_j} \cdot (-1)^m \cdot \underbrace{J_m(2\pi \vec{G} \circ \vec{A})}_{= J_m(2\pi \vec{k} \cdot \vec{A}), \text{ bo piki tylko w pozycjach: } \vec{k} = \vec{G}_{hkl} + m\vec{q} \equiv \vec{G}_{hklm}} e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{u}_j} \quad (G.6)$$

Wnioski:

- do indeksowania potrzeba 4 parametrów: h, k, l, m
- natężenie satelitów spada szybko z m (patrz: wykres $J_m(z)$ na Rys. G.3)
- piki pojawiają się w pozycjach: $\vec{k} = \vec{G}_{hklm} = \vec{G}_{hkl} + m\vec{q}$; dla $m = 0$ mamy tylko piki główne



Rysunek G.3: Wykres pierwszych kilku funkcji Bessela I rodzaju.

G.1.3 Modulacja obsadzeniowa

Atom A obsadza pozycję j z prawdopodobieństwem $p_j(\vec{r}'_n)$, a atom B z prawdopodobieństwem $(1 - p_j(\vec{r}'_n))$, gdzie $p_j(\vec{r}'_n) = p_j(\vec{q} \circ \underbrace{(\vec{T}_l + \vec{u}_j)}_{=\vec{r}_n})$.

Czynnik strukturalny: $F_j = \{f_A p_j + f_B(1 - p_j)\} \cdot e^{2\pi i (\vec{k} \cdot \vec{r}_n)}$ (G.7)

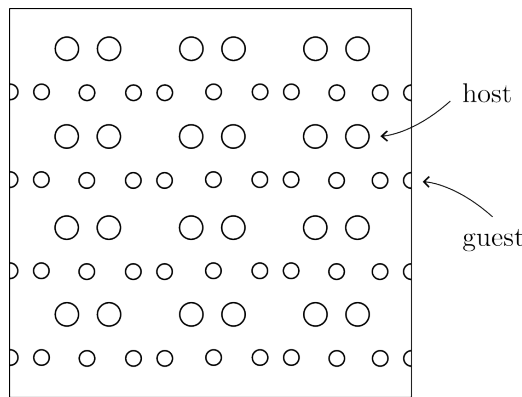
Modulacja znowu musi być okresowa: $p_j = \sum_m w_{jm} e^{2\pi i m (\vec{q} \cdot \vec{r}_n)}$ (w_{jm} - wsp. rozwinięcia). Stąd można otrzymać pełny czynnik strukturalny. Pik dyfrakcyjny otrzymujemy w pozycji:

- $\vec{k} = \vec{G}_{hkl}$ (węzeł sieci odwrotnej do sieci bazowej)
- $\vec{k} = \vec{G}_{hkl} + m\vec{q}$

G.1.4 Kompozyty (niewspółmiernie modulowane)

Współistniejące (wzajemnie przenikające się) struktury o różnych typach sieci (grupach symetrii) są w idealnym przypadku niemożliwe. Ale gdy obie są modulowane - tak.

Przykład G.3 (Schematyczny przykład). Kompozyt typu *host-guest structure*

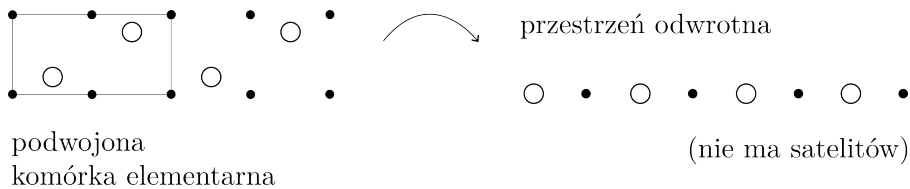


Rysunek G.4

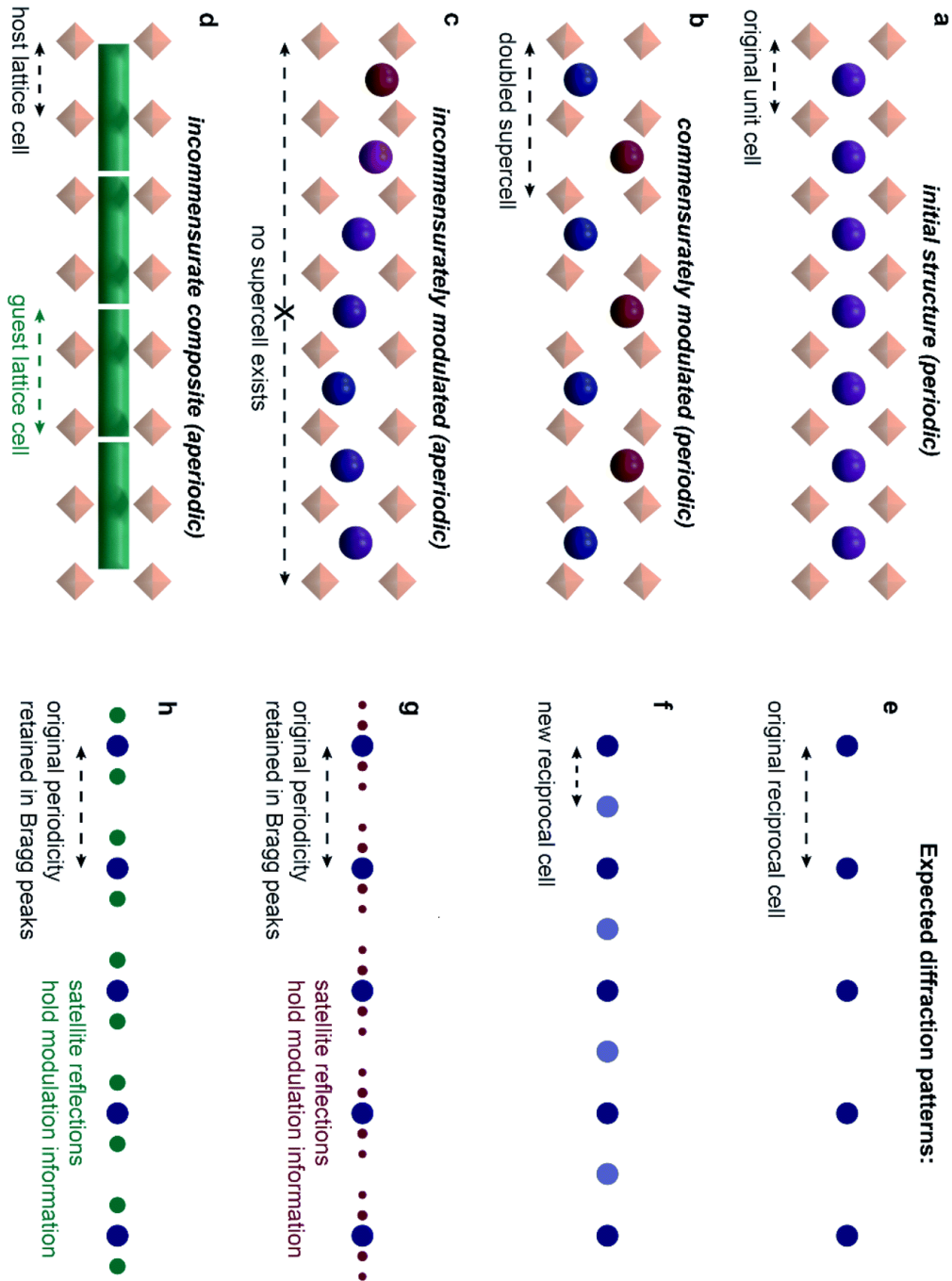
G.1.5 Struktury modulowane współmiernie ($\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{Q}$)

Takie układy są periodyczne \rightarrow można zbudować powiększoną komórkę elementarną (tzw. superkomórkę, ang. *supercell approach*), np. przy $\vec{q} = (\alpha, 0, 0)$, $\alpha = \frac{1}{7}$, wystarczy zbudować 7-krotnie powiększoną komórkę.

Przykład G.4 (Idea metody superkomórek).



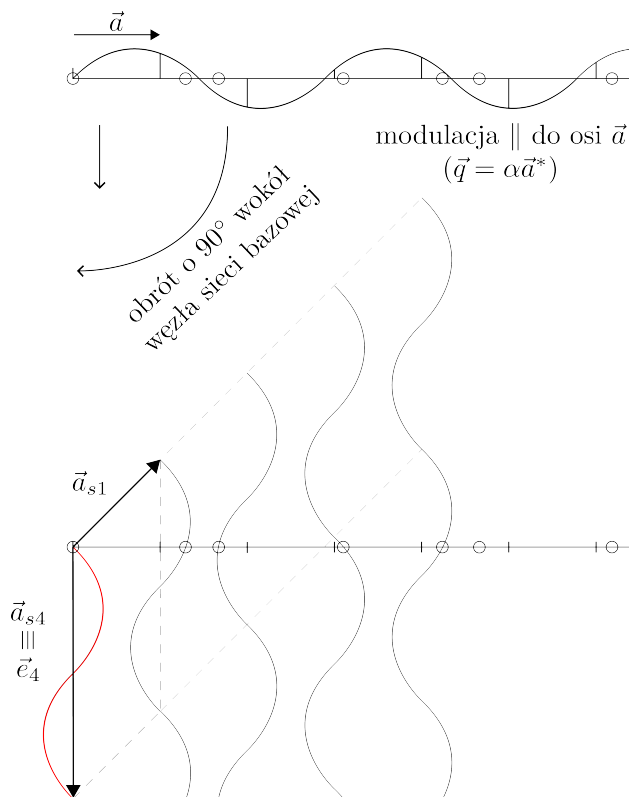
Rysunek G.5



Rysunek G.6: Porównanie obrazów dyfrakcyjnych dla układów: **a** periodycznego, **b** współmiernie modulowanego, **c** niewspółmiernie modulowanego, **d** kompozytu *host-guest*. Źródło: Chem. Sci., 2020, 11, 11094.

G.2 Metoda wielowymiarowa (ang. *higher-dimensional / superspace description*)

G.2.1 Struktura modulowana w wielu wymiarach



Rysunek G.7

Pozycje atomowe uzyskujemy w punktach przecięć „łańcuchów” modulacji z osią rzeczywistą (fizyczną). Wielowymiarowym odpowiednikiem atomu (punktowego w 3D) jest „łańcuch”, rozciągający się na 1 period wzdłuż 4. osi (kierunek prostopadły, ang. *perpendicular direction / space*). „Atom wielowymiarowy” (hiperatom, nazywany też - szczególnie w przypadku kwazikryształów - powierzchnią atomową, ang. *atomic surface*) jest powtarzany w sieci wielowymiarowej przez translacje sieciowe w wielu wymiarach. Wielowymiarowa struktura jest więc periodyczna.

Embedding (rozszerzenie na wiele wymiarów)

1. Wprowadzamy $(3+d)$ -wymiarową przestrzeń odwrotną (d - liczba wektorów modulacji, rozważamy ogólny przypadek):

$$\vec{G} = h_1 \vec{a}^* + h_2 \vec{b}^* + h_3 \vec{c}^* + \sum_{i=1}^d h_{3+i} \vec{q}^i \quad \vec{q}^i = \sigma_1^i \vec{a}^* + \sigma_2^i \vec{b}^* + \sigma_3^i \vec{c}^* \quad (\text{G.8})$$

Potrzebujemy ogólnie $(3+d)$ indeksów do opisu pików dyfrakcyjnych, dlatego mówimy, że modulacja (lub struktura modulowana) jest d -wymiarowa. Zazwyczaj wystarczy $d = 1$.

Przynajmniej 1 spośród $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ powinien być niewymierny, by modulacja była niewspółmierna.

Wprowadzamy nową $(3+d)$ -wymiarową bazę (zamiast wektora modulacji):

$$\vec{b}_1 = \vec{a}^*, \quad \vec{b}_2 = \vec{b}^*, \quad \vec{b}_3 = \vec{c}^*, \quad \vec{b}_{3+i} = \vec{q}^i + \vec{e}_i \quad (i = 1, \dots, d) \quad (\text{G.9})$$

↑ wektory jednostkowe \perp do wektorów bazowych $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$

Zatem (w nowej bazie):

$$\vec{G} \rightarrow \vec{G}' = \sum_{i=1}^{3+d} h_i \vec{b}_i \quad (\text{G.10})$$

Uwaga G.1 (Wniosek). 3D obraz dyfrakcyjny (w przestrzeni rzeczywistej odwrotnej) jest rzutem wielowymiarowej, $(3+d)$ -wymiarowej, sieci odwrotnej na (pod)przestrzeń rzeczywistą odwrotną.

2. Podobnie wprowadzamy $(3+d)$ -wymiarową przestrzeń prostą (warunek ortogonalności: $\vec{a}_i \circ \vec{b}_j = \delta_{ij}$):

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}_1 &= \vec{a} - \sum_{i=1}^d \sigma_1^i \vec{e}_i \\ \vec{a}_2 &= \vec{b} - \sum_{i=1}^d \sigma_2^i \vec{e}_i \\ \vec{a}_3 &= \vec{c} - \sum_{i=1}^d \sigma_3^i \vec{e}_i \\ \vec{a}_{3+i} &= \vec{e}_i \quad (i = 1, \dots, d) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Pozycja w 3D } (\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}) \text{ w } (3+d)\text{D jest teraz:} \\ &\vec{r} = \sum_{i=1}^{3+d} x_i \vec{a}_i, \\ &\text{gdzie współrzędne położenia w przestrzeni prostopadłej:} \\ &x_{3+j} = \sigma_1^j x_1 + \sigma_2^j x_2 + \sigma_3^j x_3 \quad (j = 1, \dots, d) \\ &\uparrow \text{ wynika to z warunków ortogonalności przestrzeni prostopadłej do fizycznej: } \vec{e}_j \circ \vec{r} = 0. \end{aligned}$$

Uwaga G.2 (Wniosek). Pozycje atomowe w 3D (w przestrzeni fizycznej, rzeczywistej) są rzutami prostokątnymi pozycji wielowymiarowych na (pod)przestrzeń fizyczną (rzeczywistą) prostą.

Przykład G.5 (do Rys. G.7).

$$\begin{array}{ccc} \vec{a}_1 = \vec{a} - \sigma\vec{a}, & \vec{a}_2 = \vec{e} \\ \uparrow & \uparrow \quad \uparrow \\ (\vec{a}_{s1}) & (\vec{a}_{s4}) \quad (\vec{e}_4) \end{array}$$

3. Współrzędna t .

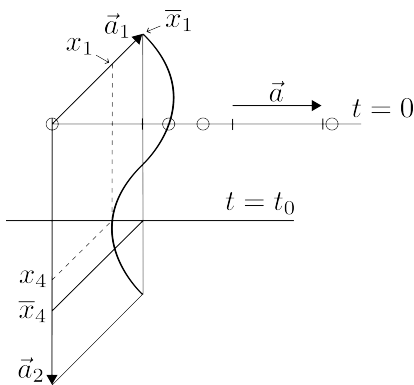
Współrzędne x_{3+j} są „porządnymi” współzrędnymi krystalograficznymi. Jednak translacja hiperatomów w przestrzeni wielowymiarowej powoduje, że w przestrzeni rzeczywistej różne pozycje atomowe odpowiadają tej samej x_{3+j} . Wprowadza się współzrędną t do lepszego opisu prawdziwej struktury (w przestrzeni fizycznej).

Dla dowolnego d : $t_j = -k_1^j x_1 - k_2^j x_2 - k_3^j x_3 + x_{3+j}$

Dla $d = 1$: $t = x_4 - \vec{q} \circ \vec{r}$

Jeśli $t_j = 0$, to mamy do czynienia z położeniami prawdziwej struktury w przestrzeni rzeczywistej.

Przykład G.6 (t -plot).



Rysunek G.8

Położenie węzłów sieci bazowej:

$$\bar{x}_i = T_i + u_i, \quad \bar{x}_4 = t + \vec{q} \circ \vec{r}$$

Położenie atomu w strukturze modulowanej:

$$x_i = \bar{x}_i + f(\bar{x}_4)$$

↑ przesunięcie z pozycji bazowej
(rzut funkcji modulacji na sieć bazową)

$$x_4 = \bar{x}_4 + \vec{q} \circ \vec{f}(\bar{x}_4)$$

Po co embedding?

- Wizualizacja funkcji modulacji
- Obliczanie czynnika strukturalnego
- Analiza symetrii obrazu dyfrakcyjnego → reguły wygaszeń zarówno dla pików głównych, jak i satelit
- Analiza odległości międzyatomowych (t -plot)

G.2.2 Grupy supersymetryczne

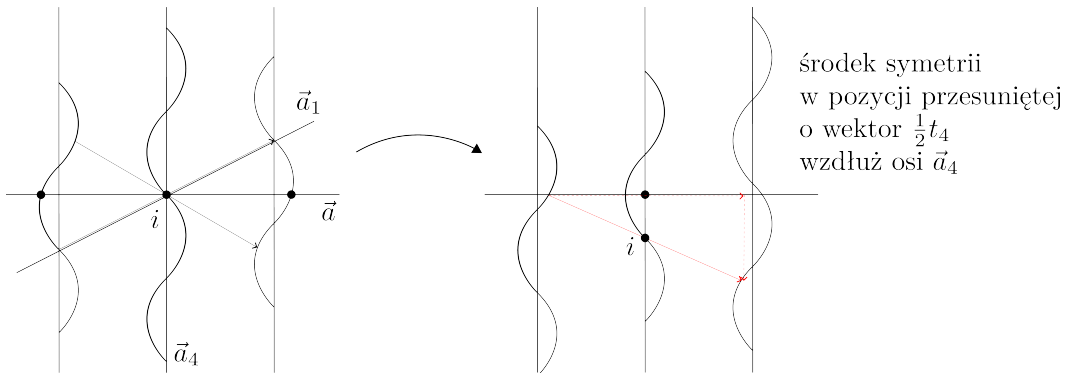
(REKLAMA → Wykład obieralny „Teoria grup w fizyce” prof. W. Sikory)

Kryształy aperiodyczne (np. struktury niewspółmiernie modulowane) nie mają symetrii translacyjnej, jednak w obrazie dyfrakcyjnym widzimy 32 grupy punktowe symetrii dla pików głównych. Grupy supersymetryczne to próba przypisania symetrii z obrazu dyfrakcyjnego do symetrii struktury.

$$\begin{array}{ccc} \text{SSG} = 32 \text{ point groups in } 3D + \text{ centering} + q\text{-vectors} & & \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{superspace symmetry groups} & & \text{wektory modulacji} \end{array}$$

Gdzie jest problem? Hiperatomy nie są punktami w przestrzeni $(3+d)D$, więc mamy dodatkowe stopnie swobody dla operacji symetrii (np. inwersji, translacji sieciowych i niesieciowych). Dlatego pojawiają się dodatkowe pozycje specjalne (dla dodatkowych elementów symetrii).

Przykład G.7 (*Origin-dependent translational components*).



Rysunek G.9

Uwaga G.3. Translacje w wielu wymiarach prowadzą do niejednoznaczności w położeniu środka symetrii.

Przykład G.8 (Oś śrubowa 2_1 w wielu wymiarach). Operator symetrii:

$$\left. \begin{array}{ll} (-x, -y, z, t) & \rightarrow \text{oś } 2k \\ (-x, -y, \frac{1}{2} + z, t) & \rightarrow \text{oś śrubowa} \\ (-x, -y, z, \frac{1}{2} + t) & \rightarrow \text{oś śrubowa} \\ (-x, -y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + t) & \rightarrow \text{oś śrubowa} \end{array} \right\} \text{ 3 możliwości w wielu wymiarach}$$

- Liczba grup symetrii

Klasyfikacja	Wymiar przestrzeni lub superprzestrzeni							
	1	2	3	4	3+1	3+2	3+3	6
Sieci Bravais	1	5	14	64	24	83	215	
Grupy punktowe	2	10	32	227	31			
Grupy przestrzenne	2	17	230	4783	755	3338	12584	289 279 22

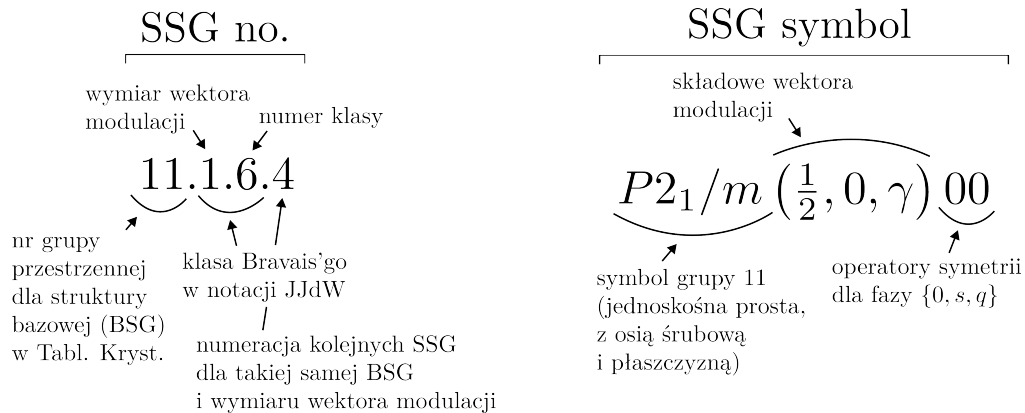
Tabela G.1

- Klasyfikacja:

- (1) Stokes, Campbell & van Smaalen¹
- (2) Symbol tradycyjny

¹Tables of $(3+d)$ -Dimensional Superspace Groups: <https://stokes.byu.edu/iso/ssg.php>

Przykład G.9 (Przykładowa numeracja i symbol grupy supersymetrycznej).



Rysunek G.10: Użyta notacja: Stokes, Cambell & van Smaalen

Przykład G.10. SSG no. 51.3.122.769 (3+d)D

- Dimension: $d = 3$
- Bravais class: 3.122 \rightarrow orthorombic
- BSG no. 51: $Pmcm$ (from Int. Tables)
- 769th superspace group with $d = 3$ and BSG no. 51
- Symbol²: $Pmcm(\alpha_1, \beta_1, 0)000(-\alpha_1, \beta_1, 0)00s(0, 0, \gamma_2)0s0$

G.3 Kwazikryształy

G.3.1 Wstęp historyczny. Podstawowe informacje

W 1982 roku Dan Shechtman próbował uzyskać amorficzny stop Al-Mn. Obraz w dyfrakcji elektronów wykazał symetrię ikozaedryczną (ikozaedr = dwudziestościan foremny, każda ściana jest trójkątem równobocznym), w szczególności zobaczył oś 5-krotną symetrii (10 symetrycznych pików w dyfrakcji) - klasa Lauego $m\bar{3}5$. Występowanie 5-krotnej (niekrytalograficznej) osi symetrii było nie do przyjęcia przez ówczesny stan wiedzy. Dopiero po 2 latach opublikowano wyniki (wśród oponentów był dwukrotny noblista Linus Pauling: „There is no such things as quasicrystals, only quasiscientists”). W latach 1985-88 zsyntezowano wiele faz kwazikrysztalicznych ikozaedrycznych i dekalonalnych.

Rodziny kwazikryształów (znanych)

- ikozaedryczne: aperiodyczne w 3 kierunkach; w opisie wielowymiarowym 6 wymiarów; przykłady: AlCu{Fe, Li}, AlMnSi, ZnMgRE, CdY, ZnSc, ...
- dekalonalne (osiowe): aperiodyczne płaszczyzny ułożone periodycznie wzdłuż 3. kierunku; w opisie wielowymiarowym 4 lub 5 wymiarów; przykłady: AlNiCo, AlCu{Co, Rh, Ir}, ...

Pokrycie aperiodyczne (ang. *aperiodic tiling*)

- 1D: ciąg Fibonacciego, matematycznie $F_{n+2} = F_{n+1} + F_n \rightarrow 01123581321 \dots$



Rysunek G.11: Metoda generacji węzłów 1D kwazisieci Fibonacciego.

²na podstawie: <https://stokes.byu.edu/iso/ssg.php>

$$\frac{\text{Liczba wystąpień } L}{\text{Liczba wystąpień } S} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \equiv \tau \approx 1,618 \quad (\text{złoty podział odcinka, ang. golden mean}) \quad (\text{G.11})$$

(↑ matematycy: ozn. ϕ)

Własność liczby τ : $\begin{cases} \frac{1}{\tau} = \tau - 1 \\ \tau^2 = \tau + 1 \end{cases}$

Uwaga G.4 (Dowód własności G.11).

$$\begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \rightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{=S} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} LS \\ S \end{pmatrix}$$

Równanie własne: $S \cdot \vec{v} = \lambda \mathbb{I} \Rightarrow \det |S - \lambda \mathbb{I}| = 0 \Rightarrow \lambda^2 - \lambda - 1 = 0$, stąd

$$\begin{aligned} \lambda_1 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = \tau, \quad \vec{v}_1 = \begin{pmatrix} \tau \\ 1 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} = -\frac{1}{\tau}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau} \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \Rightarrow \frac{N_L}{N_S} = \frac{v_{1x}}{v_{1y}} = \frac{\tau}{1}$$

□

Średnia odległość między węzłami: $a = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F_{n+1}L + F_nS}{F_{n+1} + F_n} = (3 - \tau) \cdot S$

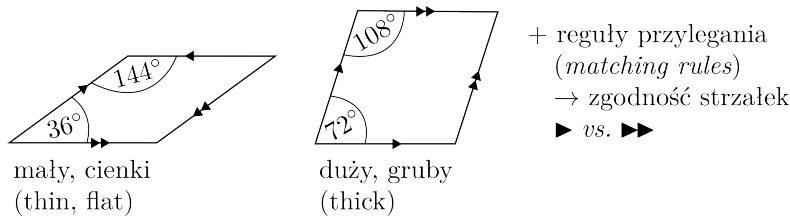
Jeśli przyjmiemy: $S = 1$, to $L = \tau$ oraz $a \approx 1,38 = 3 - \tau$.

Można podać wzór na n -tą pozycję węzła w kwazisieci:

$$x_n = n \cdot (3 - \tau) - (\tau - 1) \cdot \text{frac}(n\tau) \quad \text{frac}(x) - \text{część ułamkowa ułamka (mantysa)}$$

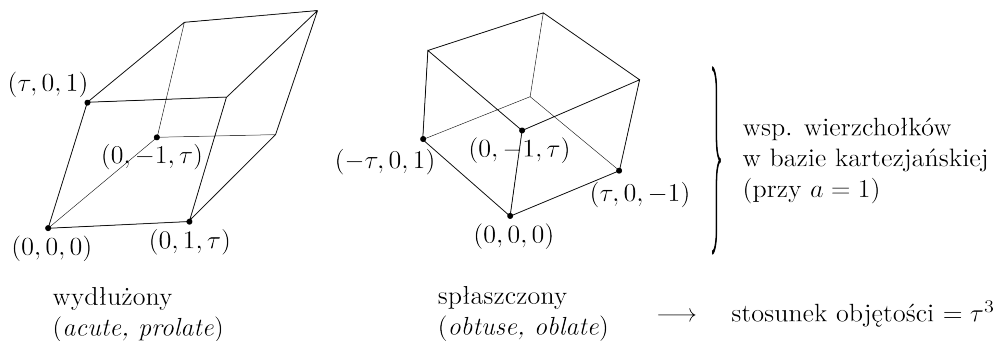
Można potraktować łańcuch atomowy x_n jako strukturę modulowaną z bazą $a = (3 - \tau)$ oraz wektorem modulacji $f(x) = (\tau - 1) \cdot \text{frac}(x)$ (stąd: możliwy będzie *embedding*).

- 2D: pokrycie Penrose'a (rombowe): 2 romby



Rysunek G.12

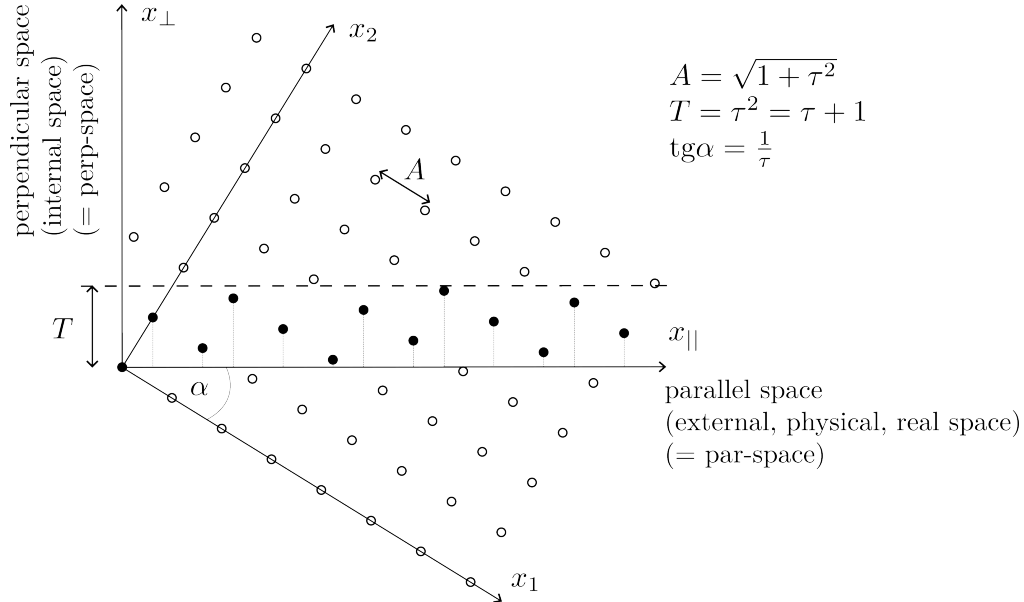
- 3D: pokrycie Ammana (3D Penrose tiling): 2 romboedry



Rysunek G.13

G.3.2 Opis wielowymiarowy

- Na przykładnie CF (1D kwazikryształ)
Metoda rzutowania (ang. *cut-and-project*)



Rysunek G.14

Węzły wielowymiarowej sieci periodycznej rzutujemy na kierunek równoległy, ale tylko te, których składowa prostopadła mieści się w pasku rzutowania ($x_{\perp} < T$) (czasem T nazywamy oknem, ang. *window*). Na podstawie rys. G.14:

$$\begin{cases} x_{\parallel} = \tau x_1 + x_2 \\ x_{\perp} = -x_1 + \tau x_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{1}{\tau^2 + 1}(\tau x_{\parallel} - x_{\perp}) \\ x_2 = \frac{1}{\tau^2 + 1}(x_{\parallel} + \tau x_{\perp}) \end{cases} \quad (\text{G.12})$$

Stąd wektory sieci odwrotnej w wielu wymiarach (z warunku ortogonalności $x_i \cdot x_j^* = \delta_{ij}$):

$$\begin{cases} x_{\parallel}^* = \frac{1}{\tau^2 + 1}(\tau x_1^* + x_2^*) \\ x_{\perp}^* = \frac{1}{\tau^2 + 1}(-x_1^* + \tau x_2^*) \end{cases} \quad (\text{G.13})$$

Jeśli zostawimy dowolny parametr sieci 2D (A):

$$\begin{cases} x_{\parallel}^* = \frac{1}{A\sqrt{\tau^2 + 1}}(\tau x_1^* + x_2^*) \\ x_{\perp}^* = \frac{1}{A\sqrt{\tau^2 + 1}}(-x_1^* + \tau x_2^*) \end{cases} \quad (\text{G.14})$$

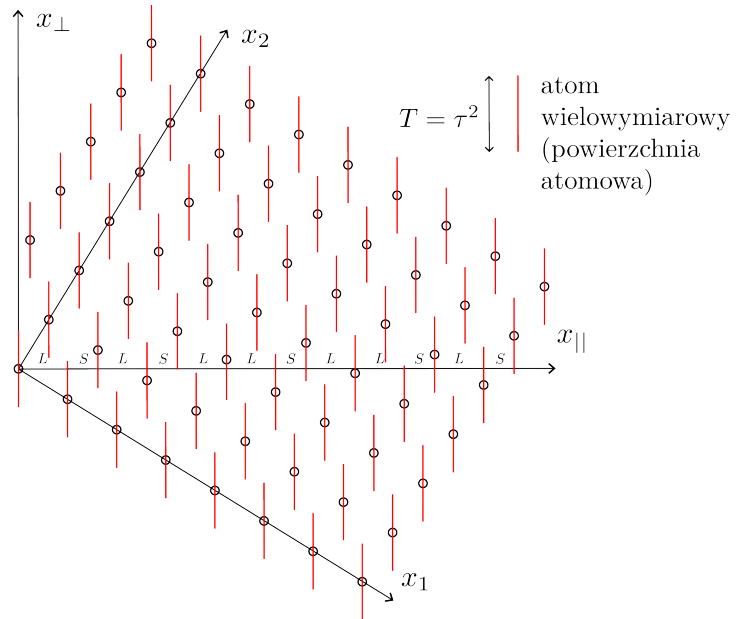
Zatem do wyindeksowania pików potrzebujemy 2 indeksów (h_1 i h_2):

$$k_{\parallel} = \frac{\tau h_1 + h_2}{\tau^2 + 1}, \quad k_{\perp} = \frac{-h_1 + \tau h_2}{\tau^2 + 1} \quad (\text{G.15})$$

Metoda cięcia (ang. *section method*)

Wielowymiarowy atom (nazywany w kontekście kwazikryształów powierzchnią atomową, ang. *atomic surface*) daje atom rzeczywisty w miejscu przecięcia z kierunkiem równoległym.

Metoda cięcia jest w pełni równoważna metodzie rzutowania.



Rysunek G.15

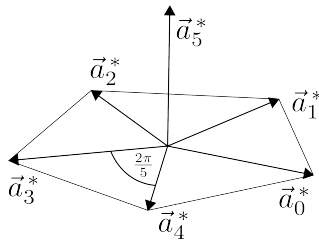
- Zauważamy relację skalowania!

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \tau \vec{r} \rightarrow \text{ten sam ciąg Fibonacciego}$$

Podobnie w przestrzeni odwrotnej:

$$\text{Jeśli } A \rightarrow A' = \tau A, \text{ to: } k_{||} \rightarrow k'_{||} = \frac{\tau h'_1 + h'_2}{A' \sqrt{\tau^2 + 1}}, \text{ gdzie: } h'_1 = h_1 + h_2, h'_2 = h_1$$

- 5D *embedding* (kwazikryształy 2D)



Rysunek G.16

$$\vec{a}_i^* = a^* \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_5^* = a_5^* \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{G.16})$$

($i = 1, \dots, 4$; a^* - stała sieci odwrotnej w aperiodycznej płaszczyźnie, a_5^* - stała sieci odwrotnej w kierunku periodycznym)

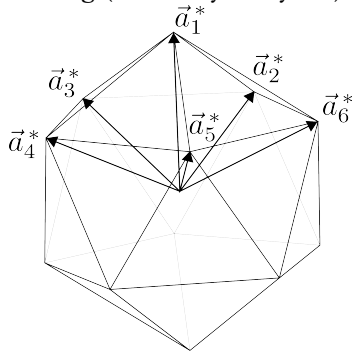
$$\text{Wektor sieci odwrotnej: } \vec{G} = \sum_{i=1}^5 h_i \vec{a}_i^* \quad (\text{G.17})$$

Wektory \vec{a}_i^* są rzutami z 5D sieci odwrotnej o bazie:

$$\vec{d}_i^* = a^* \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \\ 0 \\ \cos\left(\frac{4\pi i}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{4\pi i}{5}\right) \end{pmatrix} \quad (i = 1, \dots, 4), \quad \vec{d}_5^* = a_5^* \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{G.18})$$

Wektory sieci 5D prostej: $\vec{d}_i \circ \vec{d}_j^* = \delta_{ij}$.

- 6D embedding (kwazikryształy 3D)



Rysunek G.17

$$\vec{a}_i^* = a^* \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ \sin\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_1^* = a^* \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{G.19})$$

($i = 2, \dots, 6$; a^* - stała sieci odwrotnej; θ - kąt między osiami 5k, $\theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{1}{\tau} = \operatorname{arctg} 2 = 63,44^\circ$)

$$\text{Wektor sieci odwrotnej: } \vec{G} = \sum_{i=1}^6 h_i \vec{a}_i^* \quad (\text{G.20})$$

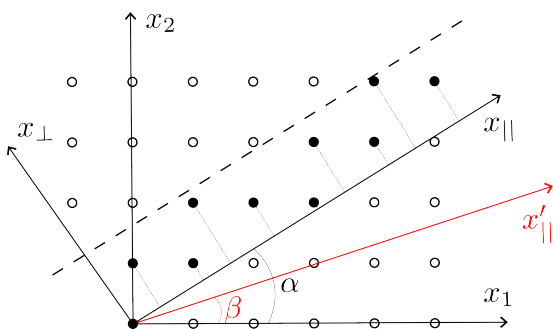
Wielowymiarowa baza przestrzeni odwrotnej:

$$\vec{d}_i^* = a^* \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ \sin\left(\frac{2\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ \cos\theta \\ -\cos\left(\frac{4\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ -\sin\left(\frac{4\pi i}{5}\right) \sin\theta \\ -\cos\theta \end{pmatrix} \quad (i = 2, \dots, 6), \quad \vec{d}_1^* = a^* \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{G.21})$$

Baza przestrzeni prostej: $\vec{d}_i \circ \vec{d}_j^* = \delta_{ij}$

G.3.3 Aproksymanty

Są to periodyczne! układy o budowie (ułożeniu atomów) podobnej do kwazikryształu, ale periodyczne (z komórką elementarną; zazwyczaj regularną (3D), ortorombową (2D), jednoskośną (2D)). Klastery atomowe są w aproksymantach zazwyczaj zniekształcone. Jak? Na przykładzie CF.



Rysunek G.18

$$\operatorname{tg} \beta \neq \frac{1}{\tau},$$

$$\text{ale np. } \frac{1}{1,5} \left(\frac{1}{3/2} \right)$$

Struktura $x_{||}$ staje się periodyczna (tzw. aproksymanta 3/2)

G.3.4 Czynniki strukturalny i obraz dyfrakcyjny

Definicja jest analogiczna do kryształów periodycznych, ale w wielu wymiarach.

$$F(\vec{k}_{||}) = \frac{1}{V} \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}, \quad \vec{r} = (\vec{r}_{||}, \vec{r}_{\perp}), \quad \vec{G} = (\vec{k}_{||}, \vec{k}_{\perp}) \quad (\text{G.22})$$

($\vec{k}_{||}$ jest rzutem \vec{G} na *par-space*)

W wielu wymiarach tylko te węzły sieci nas interesują, których *perp-space* składowe (\vec{r}_\perp) należą do powierzchni atomowej (AS). Te rzuty (\vec{r}_\perp) tworzą gęsty zbiór na AS, dlatego sumowanie po węzłach sieci w wielowymiarowej komórce zastępujemy całkowaniem po AS.

$$F(\vec{k}_\parallel) = \frac{1}{\Omega_{AS}} \sum_{AS} \int_{\Omega_{AS}} f_{AS}(\vec{k}_\parallel, \vec{k}_\perp) e^{2\pi i (\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}_\parallel + \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp)} dr_\perp \quad (\text{G.23})$$

sumowanie ↗ ↖ objętość powierzchni atomowej (AS)
po liczbie powierzchni atomowych
(w wielowymiarowej komórce może być ich wiele)

Formalnie:

$$F(\vec{k}_\parallel) = \sum_{h_1, \dots, h_n} \delta(\vec{k} - \vec{k}_\parallel) Q(\vec{k}_\perp), \quad \text{gdzie: } Q(\vec{k}_\perp) = \mathcal{F}(T) \quad (\text{transformata Fouriera okna}) \quad (\text{G.24})$$

Wzór G.23 można zapisać:

$$F(\vec{k}_\parallel) = \sum_{AS} f_{AS}(\vec{k}_\parallel) Q(k_\perp) e^{2\pi i \vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}_\parallel} \quad (\text{G.25})$$

gdzie geometryczny czynnik strukturalny:

$$Q(k_\perp) = \frac{1}{\Omega_{AS}} \int_{\Omega_{AS}} e^{2\pi i \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp} dr_\perp \quad (\text{G.26})$$

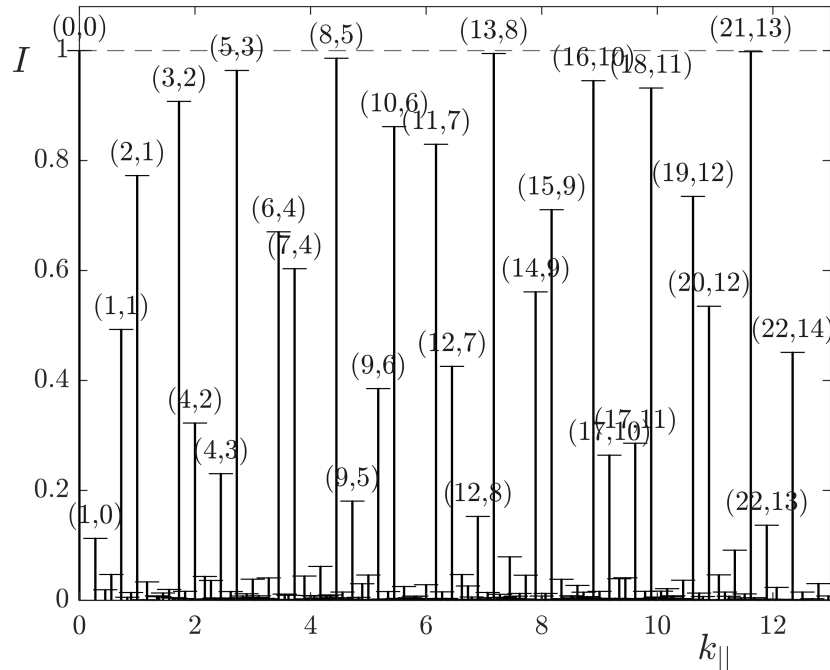
Przykład G.11 (Ciąg Fibonacciego (CF)). → Jedna powierzchnia atomowa o „objętości” $\tau^2 (= T)$, symetrycznie ułożona w $(0, 0)$.

$$Q(k_\perp) = \frac{1}{\tau^2} \int_{-\frac{\tau^2}{2}}^{\frac{\tau^2}{2}} e^{2\pi i k_\perp r_\perp} dr_\perp = \frac{1}{\tau^2} \cdot \frac{1}{2\pi i k_\perp} \left(e^{2\pi i k_\perp \frac{\tau^2}{2}} - e^{-2\pi i k_\perp \frac{\tau^2}{2}} \right) = \frac{\sin(\pi \tau^2 k_\perp)}{\pi \tau^2 k_\perp} \quad (\text{G.27})$$

$$\Rightarrow \boxed{I(k_\parallel) \sim |Q(k_\perp)|^2 = \left(\frac{\sin(\pi \tau^2 k_\perp)}{\pi \tau^2 k_\perp} \right)^2} \quad \text{gdzie: } k_\perp = \frac{-h_1 + \tau h_2}{\tau^2 + 1}, \quad k_\parallel = \frac{h_1 + \tau h_2}{\tau^2 + 1}$$

Wnioski:

- duże piki występują dla „charakterystycznych” zestawów wskaźników h_1, \dots, h_n , danych przez liczby z ciągu Fibonacciego (patrz: Rys. G.19)
- natężenie pików gwałtownie maleje wraz ze wzrostem k_\perp (zawsze dla kwazikryształów)



Rysunek G.19: Modelowy (wygenerowany numerycznie) obraz dyfrakcyjny ciągu Fibonacciego.

Uwaga G.5 (OGÓLNY WNIOSEK). Definicja kryształu (wg IUCr 1992):

Direct-space definition: A solid is a crystal if its atoms (ions, molecules) form, on average, a long-range ordered arrangement.

Reciprocal-space definition: A solid is a crystal, if it has essentially a sharp diffraction pattern. (Essentially = most of the diffraction intensity is concentrated in relatively sharp Bragg peaks.)

Literatura

- [Gia+02] Carmelo Giacovazzo i in. *Fundamentals of Crystallography*. IUCr Texts on Crystallography. Oxford University Press, 2002.
- [Vai94] Boris K. Vainshtein. *Fundamentals of Crystals. Symmetry, and Methods of Structural Crystallography*. 2 wyd. Springer Berlin, Heidelberg, 1994.
- [Bor95] Walter Borchardt-Ott. *Crystallography*. 2 wyd. Springer Berlin, Heidelberg, 1995.
- [Boj+08] Zbigniew Bojarski i in. *Krystalografia*. 3 wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [Gir15] Gregory S. Girolami. *X-ray Crystallography*. Univ Science Books, 2015.
- [Lug89] Peter Luger. *Rentgenografia strukturalna monokryształów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1989.
- [SD09] Walter Steurer i Sofia Deloudi. *Crystallography of Quasicrystals: Concepts, Methods and Structures*. Springer, 2009.
- [Jan92] Christian Janot. *Quasicrystals: A Primer*. Oxford Science Publications. New York: Oxford University Press, 1992.
- [BG13] Michael Baake i Uwe Grimm. *Aperiodic Order. Volume 1: A Mathematical Invitation*. Oxford Science Publications. Cambridge University Press, 2013.
- [JCB18] Ted Janssen, Gervais Chapuis i Marc de Boissieu. *Aperiodic Crystals. From Modulated Phases to Quasicrystals: Structure and Properties*. 2 wyd. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, 2018.