

ΥΛΙΚΑ Ι

ΠΑΡΟΝ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Άδειες Χρήσης

-Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons και ειδικότερα

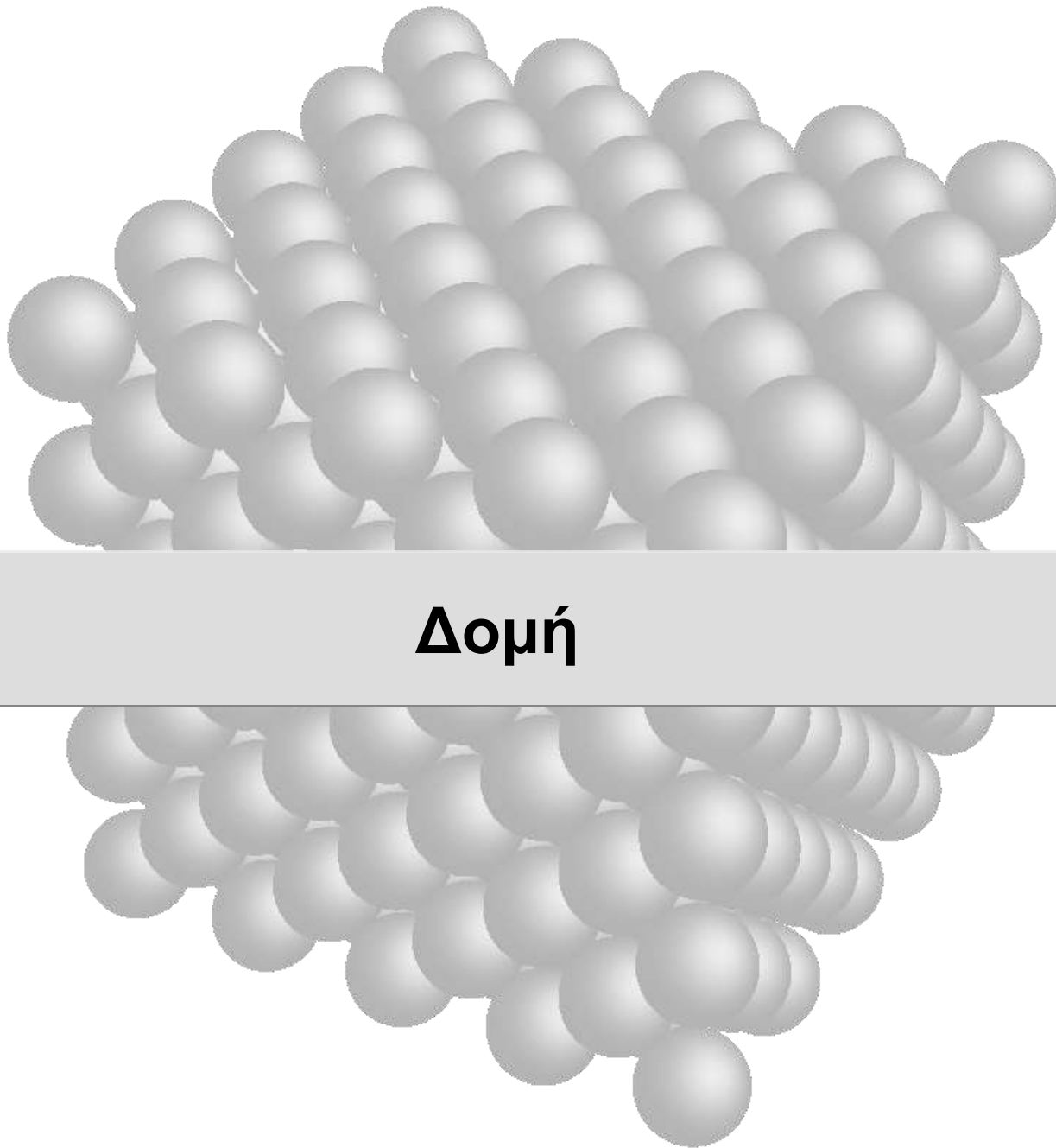
*Αναφορά - Μη εμπορική Χρήση - Όχι Παράγωγο Έργο v. 3.0
(Attribution – Non Commercial – Non-derivatives)*

- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



5

Δομή



Κρυσταλλικά υλικά

Περιοδικότητα σε
3-διαστάσεις

Χαμηλότερη ενέργεια,
μικρότερο μήκος δεσμού

Μέταλλα, κεραμικά,
μερικά πολυμερή

Θερμοδυναμική
σταθερότητα

Άμορφα υλικά

Τυχαία άτακτη κατανομή

Υψηλότερη ενέργεια,
μεγαλύτερο μήκος δεσμού

Σύνθετα υλικά,
απότομη ψύξη

Θερμοδυναμική αστάθεια

**Κρύσταλλος είναι ένα υλικό που παρουσιάζει
τρισδιάστατη περιοδική τάξη
ατόμων, μορίων ή ιόντων**

Μονοκρύσταλλος

Τρισδιάστατη τάξη σε όλο τον
όγκο του υλικού

Πολυκρύσταλλος

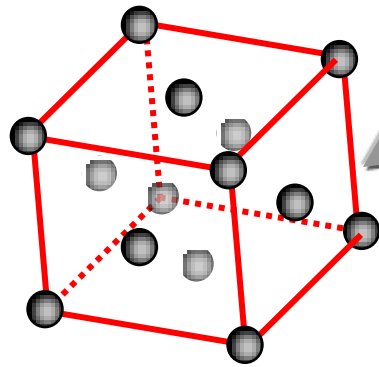
Υλικό που αποτελείται από
πολλούς μονοκρυστάλλους
(κρυσταλλίτες ή κόκκους)

Οι κόκκοι έχουν συνήθως
διάμετρο 100 nm – 100 μm

Πολυκρυσταλλικά υλικά με
κόκκους διαμέτρου <10 nm
λέγονται **νανοκρυσταλλικά**

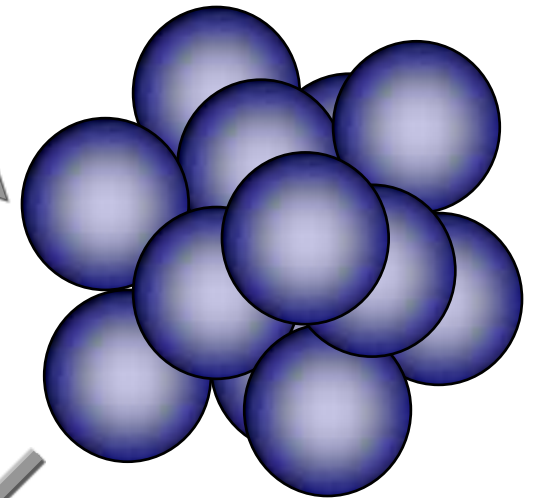
Μοναδιαία κυψελίδα

Βασική δομή η οποία επαναλαμβάνόμενη στον χώρο δίνει τον συνολικό κρύσταλλο

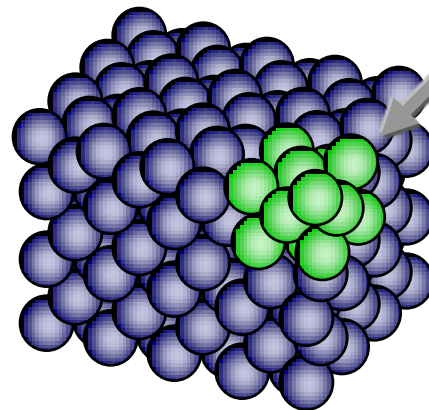


Σημειακή απεικόνιση

Μοναδιαία κυψελίδα



Απεικόνιση Σκληρών σφαιρών



Συσσωμάτωμα πολλών ατόμων

Αριθμός ατομικής πλήρωσης (APF) (Atomic packing factor)

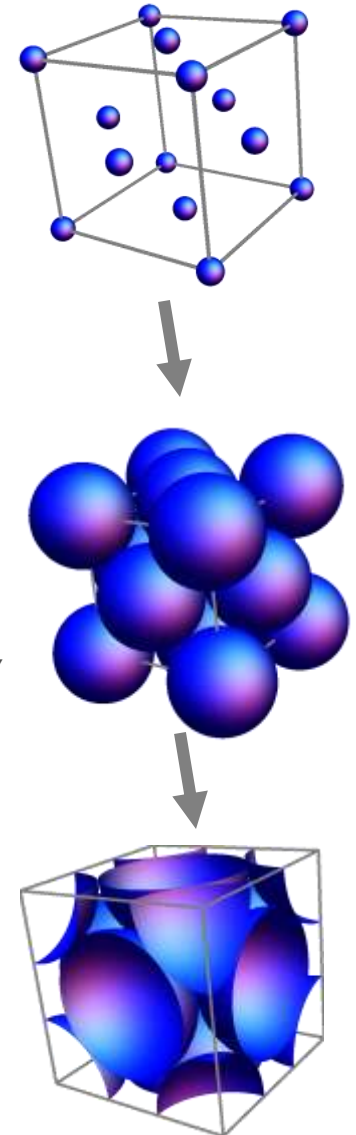
$$(APF) = \frac{\text{Όγκος ατόμων που ανήκουν στην κυψελίδα}}{\text{Όγκος της κυψελίδας}}$$

Αριθμός ατόμων
που ανήκουν
στην κυψελίδα

$$(APF) = \frac{N \frac{4}{3} \pi R^3}{V_c}$$

Ακτίνα
ατόμων / ιόντων

όγκος της
κυψελίδας



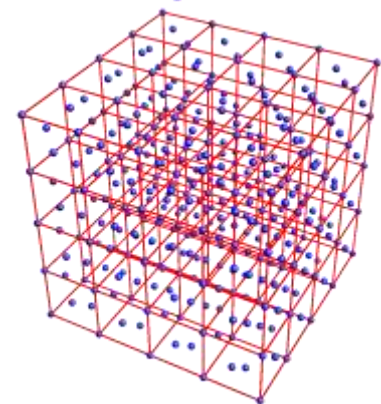
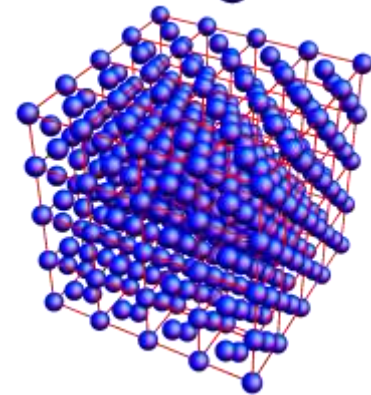
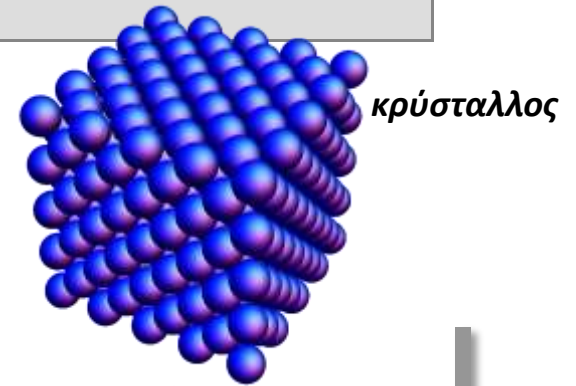
Κρυσταλλικό πλέγμα

τρισδιάστατη διάταξη άπειρων
μαθηματικών σημείων

Το κρυσταλλικό
πλέγμα είναι
καθαρά
μαθηματική
έννοια

Το κρυσταλλικό
πλέγμα δεν είναι
κρύσταλλος

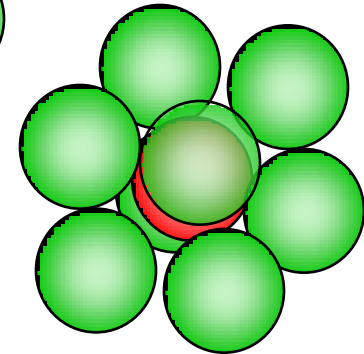
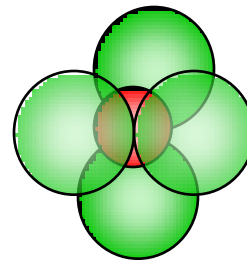
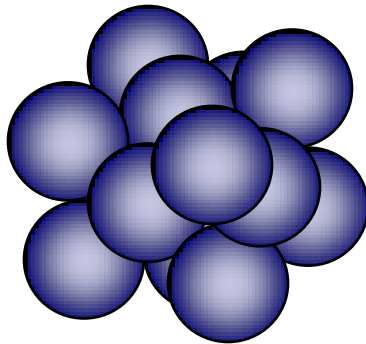
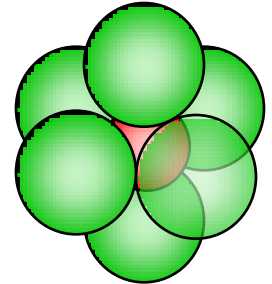
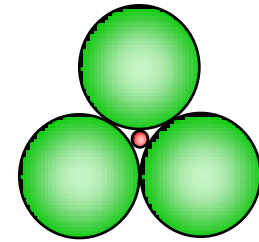
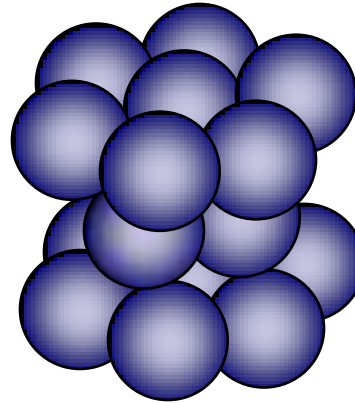
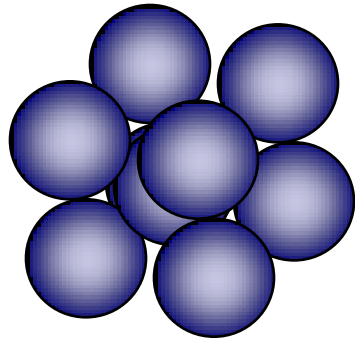
Η περιοδικότητα
κάθε
μονοκρυστάλλου
μπορεί να
περιγραφεί με
βάση ένα
κρυσταλλικό
πλέγμα



κρυσταλλικό πλέγμα

Πακετάρισμα (packing)

Ο τρόπος με τον οποίο στοιβάζονται τα άτομα στα κρυσταλλικά υλικά



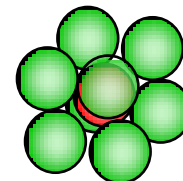
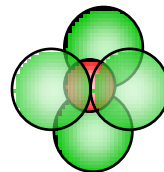
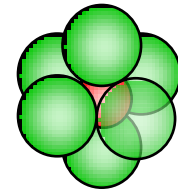
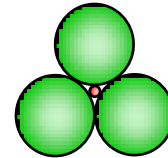
Ιοντικοί Δεσμοί

Γύρω από κάθε ανιόν/κατιόν τοποθετείται ο μέγιστος αριθμός κατιόντων/ανιόντων

Τα κατιόντα/ανιόντα τοποθετούνται όσον το δυνατόν μακρύτερα μεταξύ τους

Οι δεσμοί δεν είναι κατευθυντικοί

Ο κύριος παράγοντας που επιδρά στο πακετάρισμα είναι τα **σχετικά μεγέθη** των ιόντων



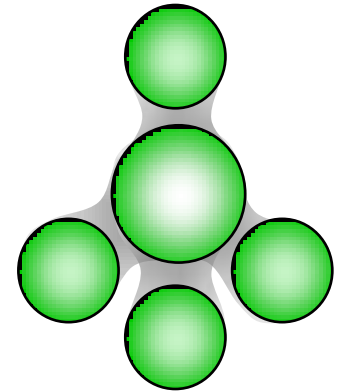
Ομοιοπολικοί δεσμοί

Οι δεσμοί είναι κατευθυντικοί

Η κατεύθυνση του δεσμού καθορίζεται από το σχήμα των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται

Οι **γωνίες των δεσμών** και όχι η μεγαλύτερη πυκνότητα καθορίζουν το πακετάρισμα

Τα ομοιοπολικά στερεά έχουν την τάση να είναι λιγότερο πυκνά από τα ιοντικά



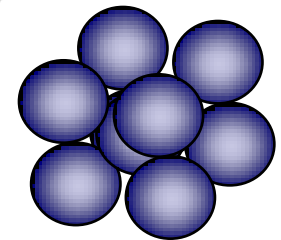
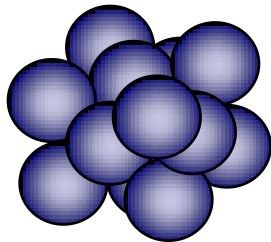
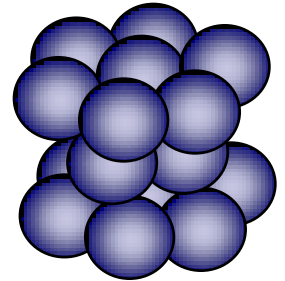
Μεταλλικοί δεσμοί

Οι δεσμοί δεν είναι κατευθυντικοί

τα κατιόντα συγκρατούνται στις θέσεις τους με
δυνάμεις Coulomb
που όλα ασκούν στο ηλεκτρονικό νέφος

τα κατιόντα διευθετούνται
όσο το δυνατόν κοντύτερα μεταξύ τους

τα μέταλλα έχουν την τάση να είναι πυκνά



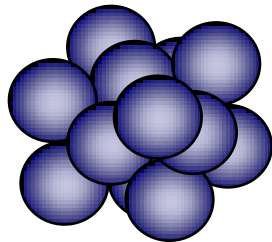
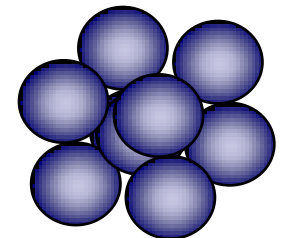
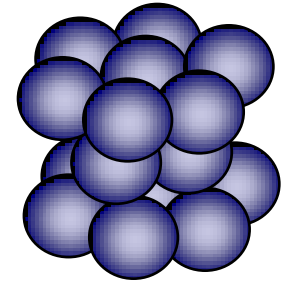
Μεταλλικοί κρύσταλλοι

Ο μεταλλικός δεσμός δεν είναι κατευθυντικός

Σε ένα καθαρό μεταλλικό στοιχείο
τα κατιόντα έχουν το ίδιο μέγεθος

Σε ένα κράμα ή μίγμα μετάλλων
τα μεγέθη των κατιόντων διαφέρουν

Στους μεταλλικούς κρυστάλλους έχουμε πυκνό
πακετάρισμα (μεγάλος αριθμός συναρμογής)



Μεταλλικοί κρύσταλλοι

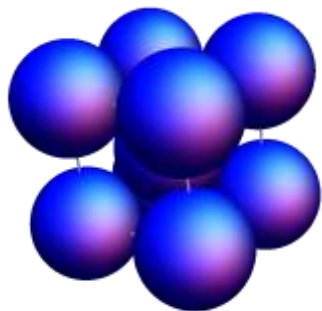
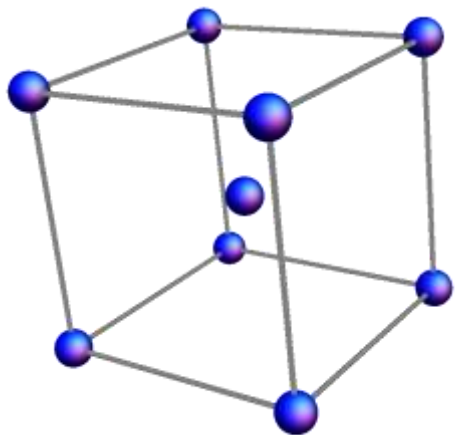
Μοντέλο

Τα κατιόντα παριστάνονται ως **σκληρές σφαίρες** που πακετάρονται πυκνά αλλά δεν αλληλεπικαλύπτονται

Γύρω από κάθε κατιόν τοποθετείται ο μέγιστος αριθμός κατιόντων

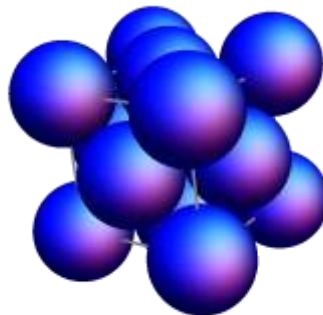
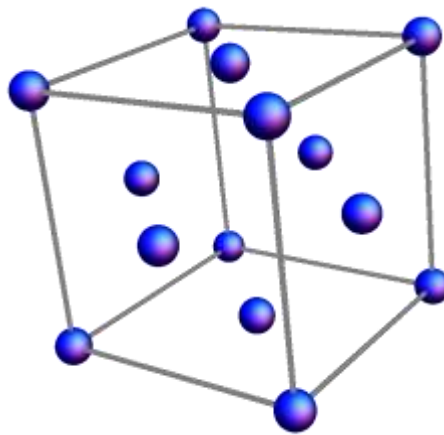
	Καθαρά μεταλλικά στοιχεία	Κράματα	Μίγματα
r/R	1	~ 1	< 1
Αριθμός συναρμογής	12	8	8

Κύριες δομές κρυσταλλικών μετάλλων



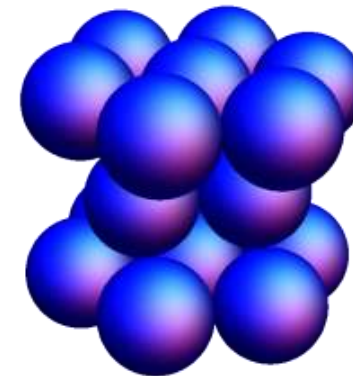
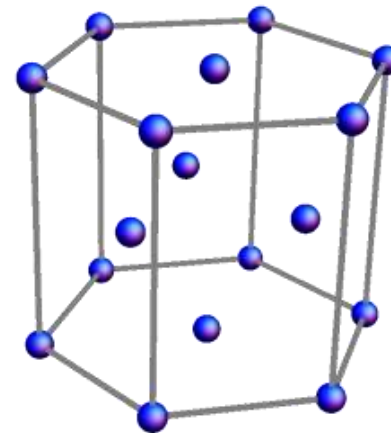
BCC

(Body centered Cubic)



FCC

(Face centered Cubic)



HCP

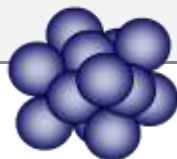
(Hexagonal close packed)

Ατομικές ακτίνες και κρυσταλλικές δομές για τυπικά μέταλλα*

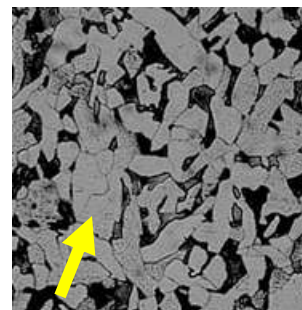


$R = 143 \text{ pm}$

FCC



Al (Αλουμίνιο),
<http://images-of-elements.com>
CC-BY-3.0



$R = 124 \text{ pm}$

BCC

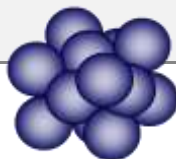


κόκκοι α -Fe (Φερρίτης),
A. J. Duncan et al.
Wikimedia Commons / Public Domain



$R = 144 \text{ pm}$

FCC



Au (Χρυσός),
Didier Descouens/
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0



$R = 128 \text{ pm}$

FCC

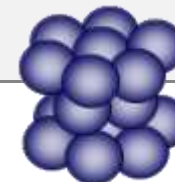


Cu (Χαλκός)
© User:Jurii / Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0



$R = 133 \text{ pm}$

HCP



Zn (Ψευδάργυρος),
Ben Mills
Wikimedia Commons / Public Domain

* Βιβλιογραφική πηγή: Wikipedia

Το εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC)

Αριθμός
συναρμογής

12

Άτομα/
κυψελίδα

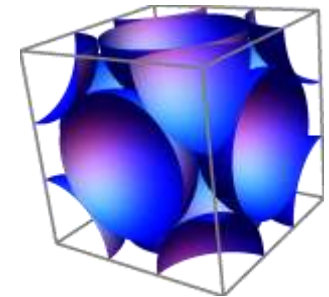
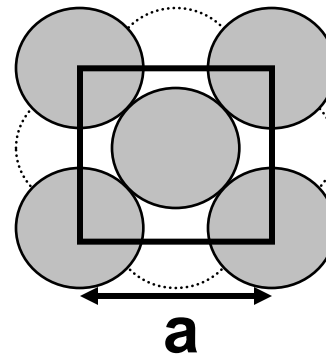
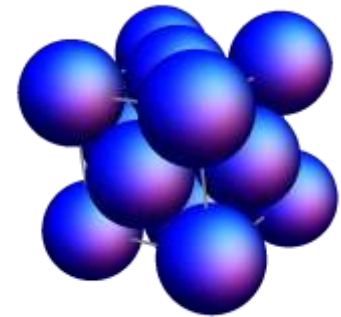
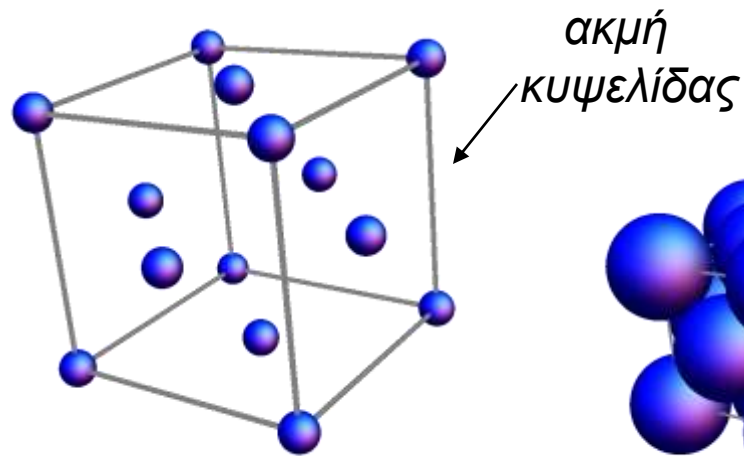
4

Ακμή
κυψελίδας

$$2R\sqrt{2}^*$$

APF

0.74



* R : ακτίνα κατιόντος

FCC μέταλλα: Al, Ca, Ni, Cu, Sr, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, Ce, Yt

Το χωροκεντρωμένο κυβικό (BCC)

Αριθμός
συναρμογής

8

Άτομα/
κυψελίδα

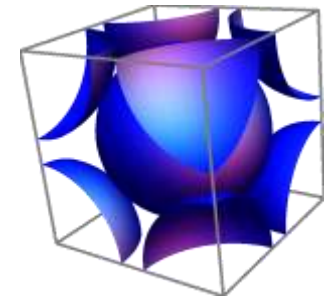
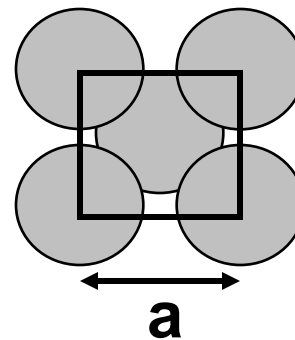
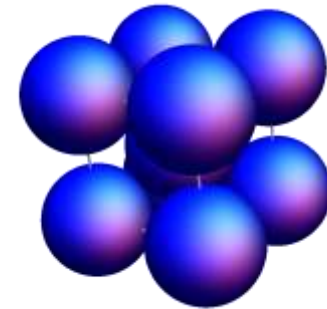
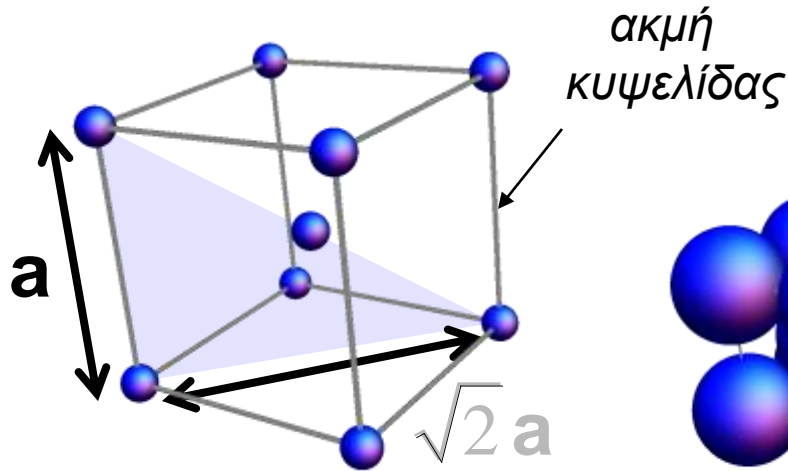
2

Ακμή
κυψελίδας

$$4R / \sqrt{3}$$

APF

0.68



BCC μέταλλα: Na, K, V, Cr, Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu, Ta, W

Πυκνή εξαγωνική διάταξη (HCP)

Αριθμός
συναρμογής

12

Άτομα/
κυψελίδα

6

Ακμή
κυψελίδας

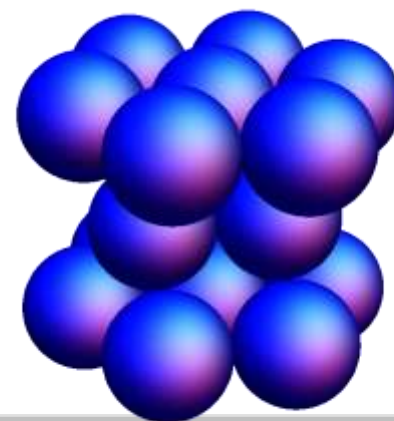
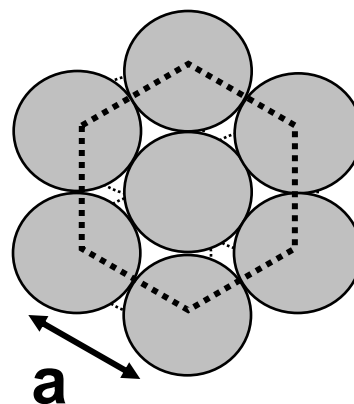
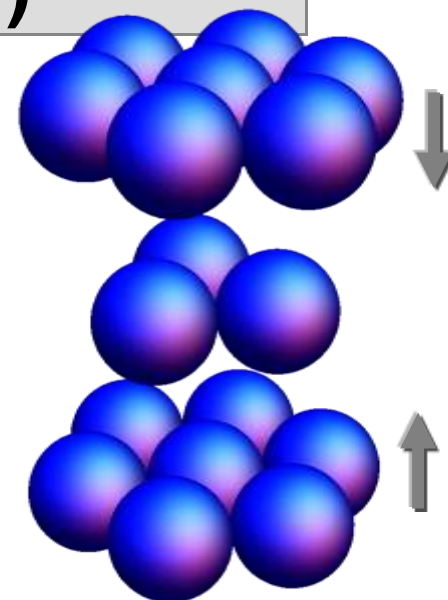
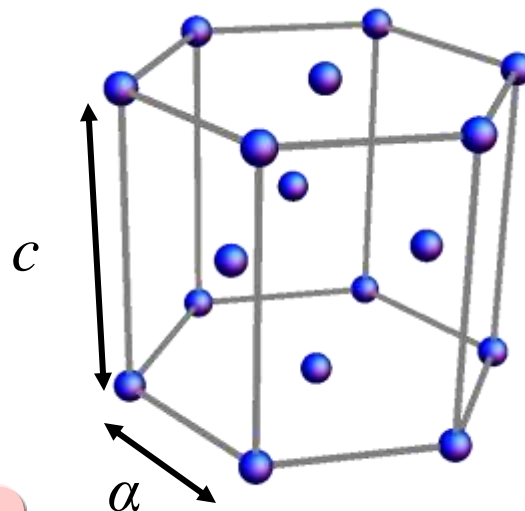
$a = 2R$

c/a

1.633

APF

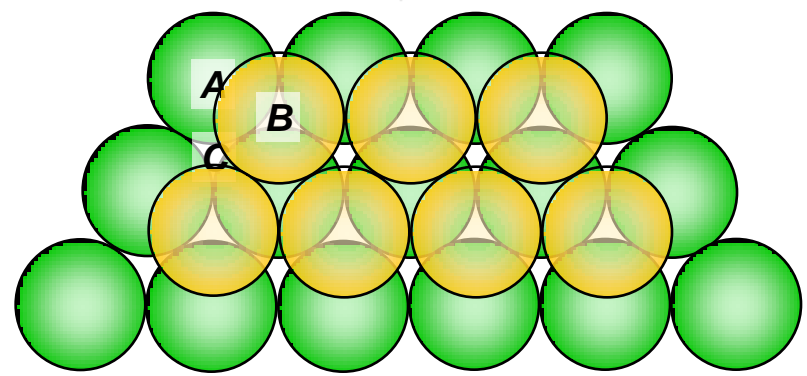
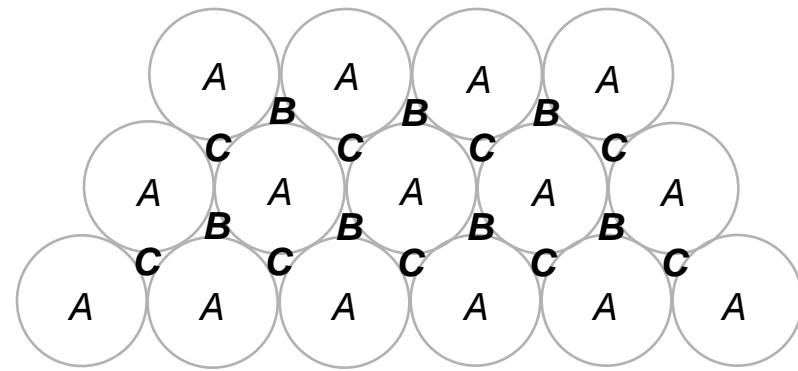
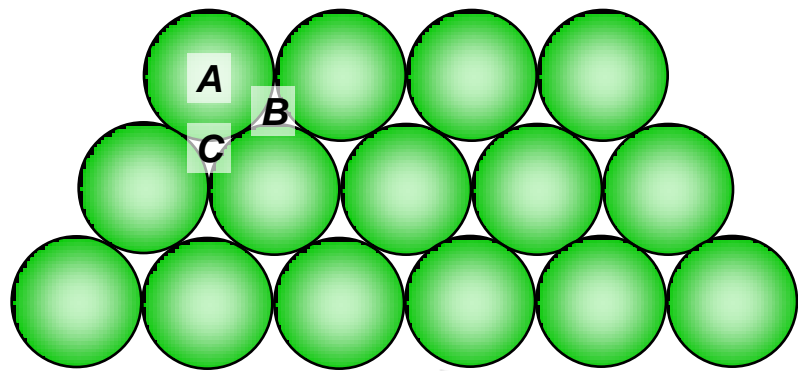
0.74



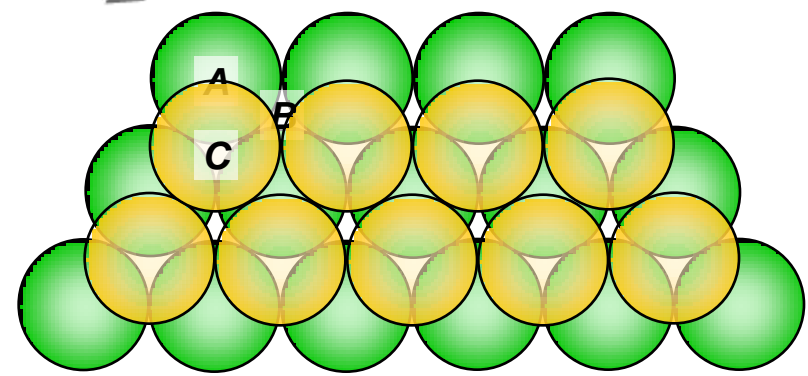
HCP μέταλλα: Be, Mg, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Ru, Cd, Th

«Στοιβάγμα» πυκνά πακεταρισμένων κρυσταλλικών επιπέδων

Κρυσταλλική δομή

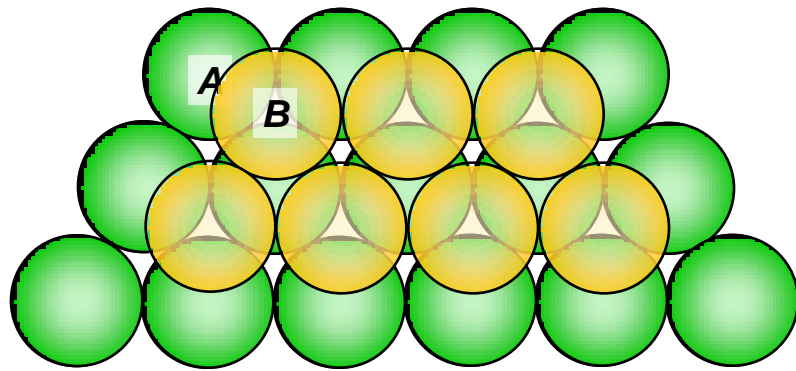


AB

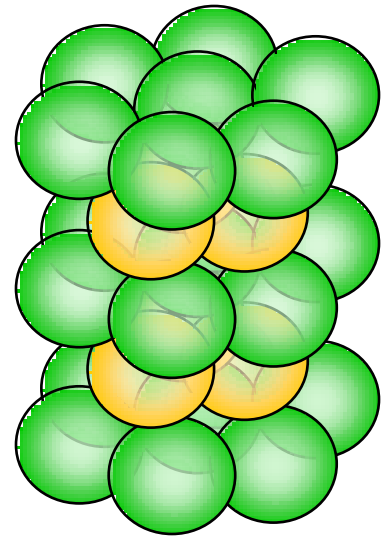


AC

Πυκνή εξαγωγική διάταξη (HCP): A B A ...

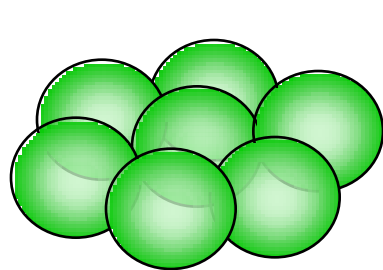


A B A

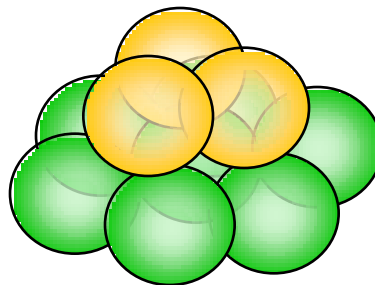


HCP

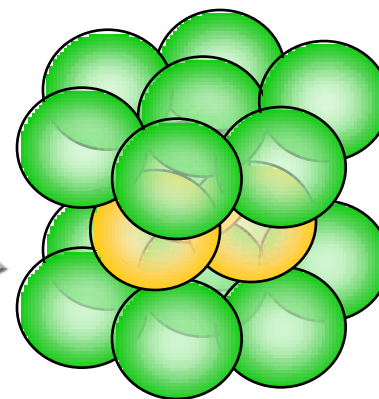
HCP



A



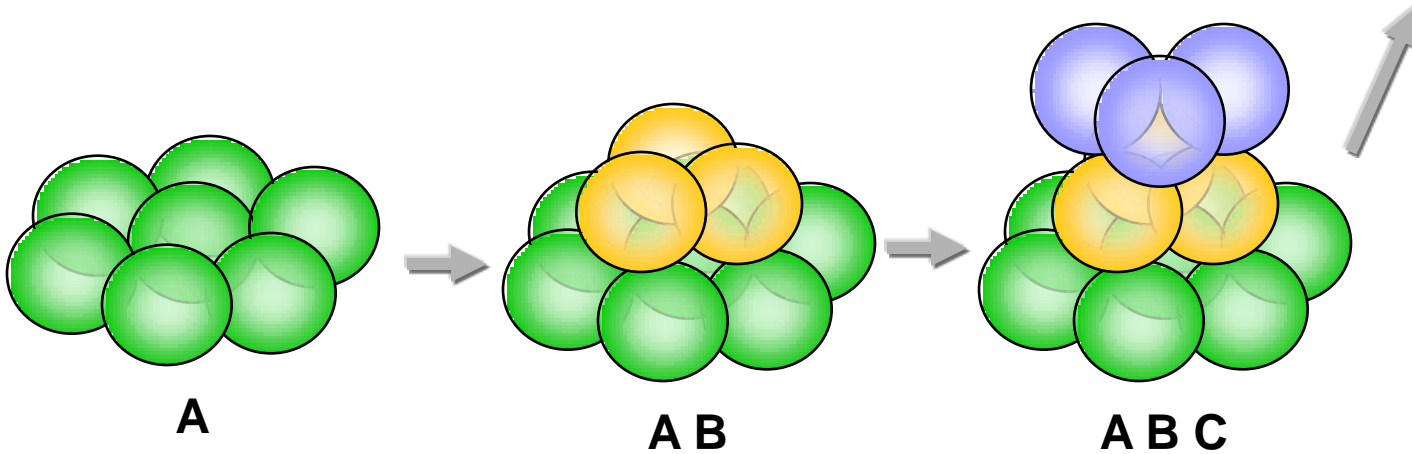
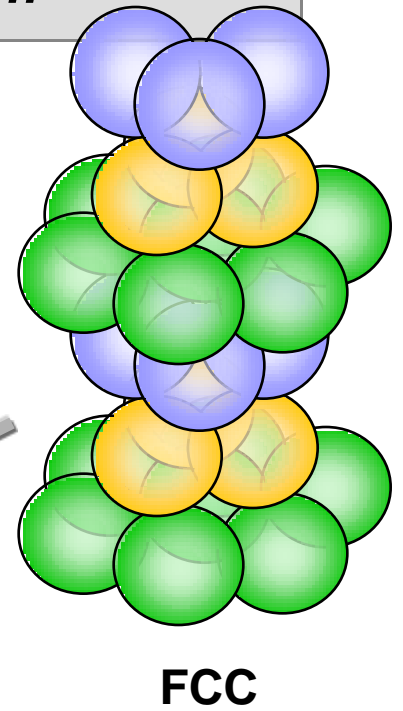
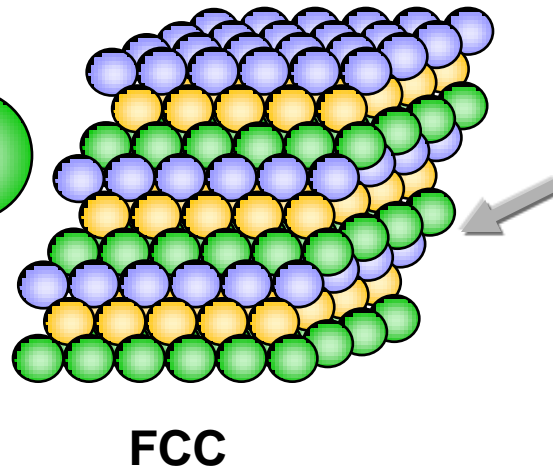
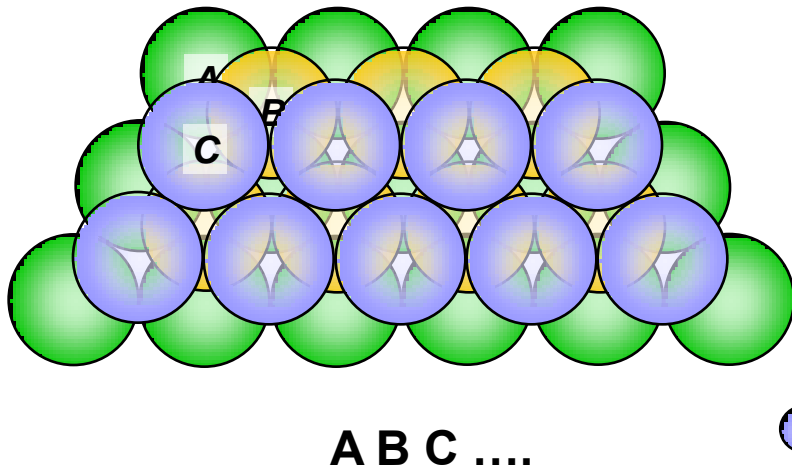
A B



A B A

Εδροκεντρομένη κυβική δομή (FCC): A B C ...

Κρυσταλλική δομή



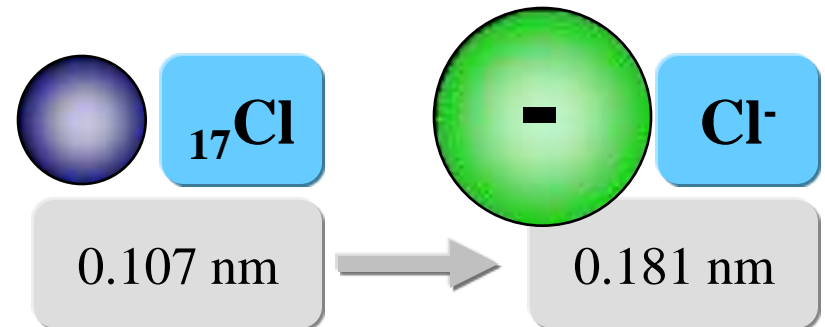
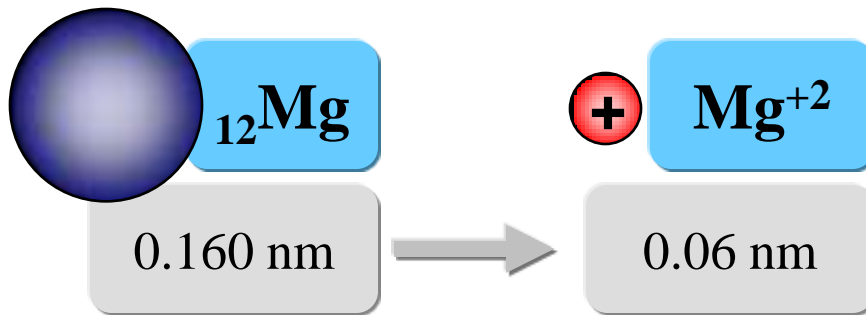
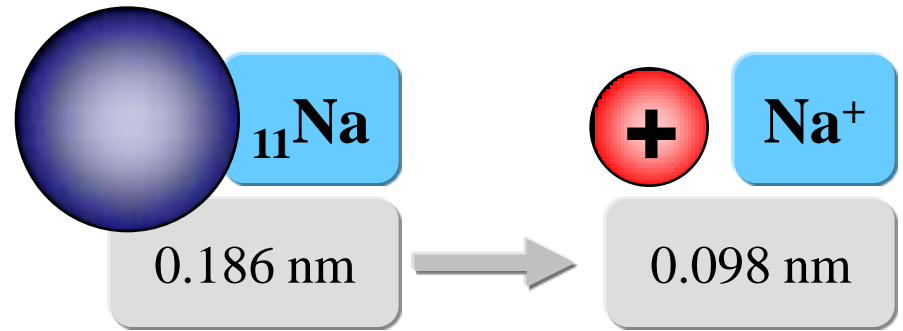
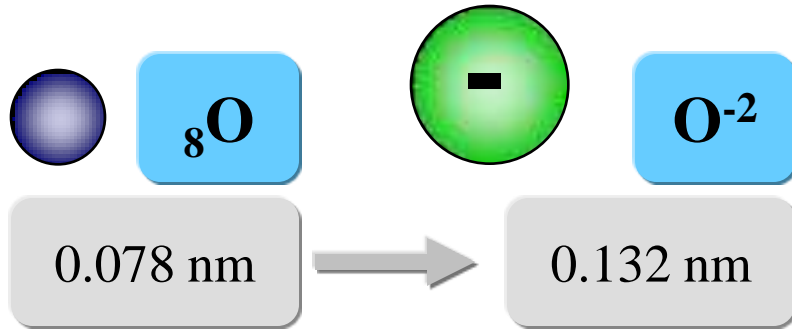
Ιοντικά στερεά

Μοντέλο

Τα ιόντα παριστάνονται ως **σκληρές σφαίρες** που πακετάρονται πυκνά αλλά δεν αλληλεπικαλύπτονται

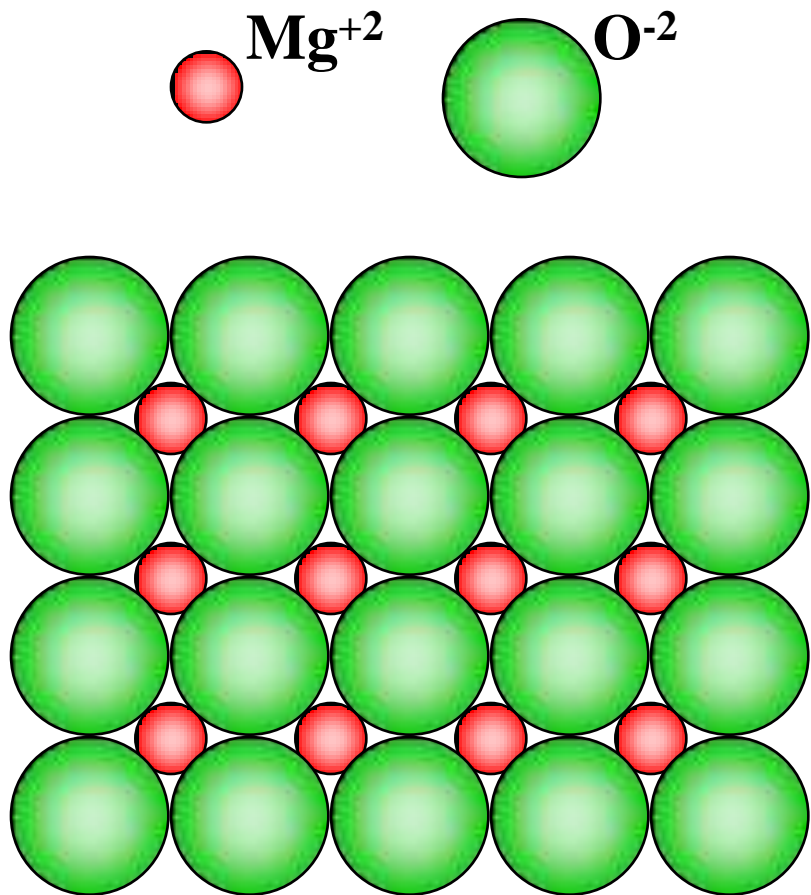
Γύρω από κάθε ανιόν/κατιόν τοποθετείται ο μέγιστος αριθμός κατιόντων/ανιόντων

Τα **μεγέθη** των ιόντων καθορίζονται από την ιοντική ακτίνα

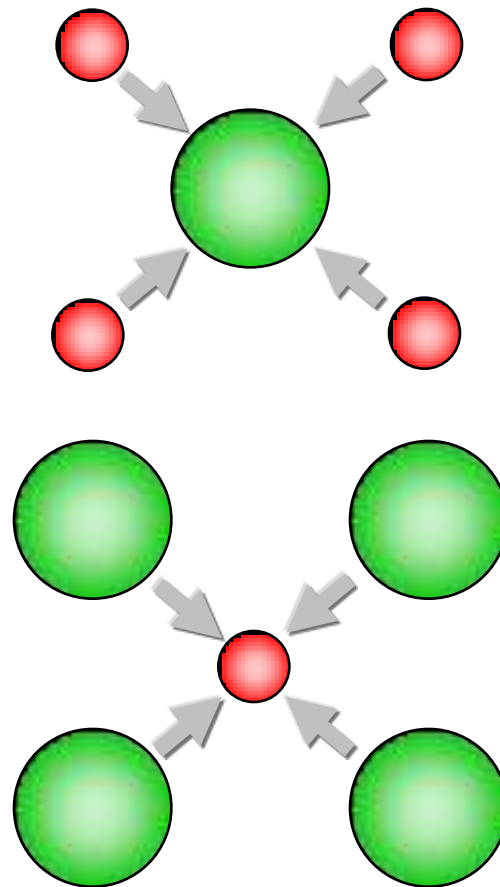


Ο μόνος περιορισμός στο πακετάρισμα στα ιοντικά στερεά είναι ο διαχωρισμός όμοιων φορτίων και η ηλεκτρική ουδετερότητα

Ιοντικά στερεά



Δυσδιάστατος κρύσταλλος MgO



Τα ιόντα του Mg^{2+} συνδέονται το ίδιο με όλα τα γειτονικά ιόντα του O^{2-}

Πακετάρισμα

Ακτίνα ανιόντων (R) > ακτίνα κατιόντων (r)

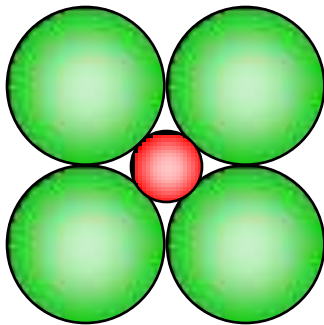
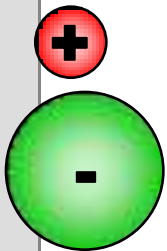
Αριθμός
συναρμογής

Ο αριθμός ανιόντων γύρω από ένα κατιόν
(καθορίζεται αποκλειστικά από τον λόγο r/R)

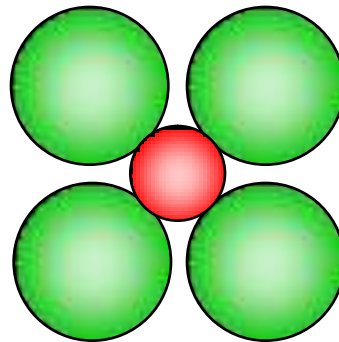
Κανόνες σταθερότητας μοντέλου σκληρών σφαιρών

Τα κατιόντα και τα ανιόντα
πρέπει να είναι σε «επαφή»

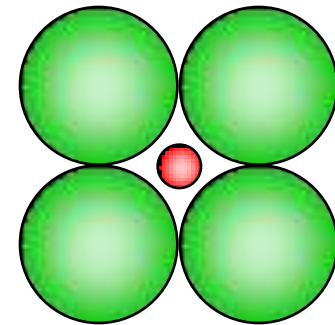
Οι σφαίρες δεν
αλληλεπικαλύπτονται



ευσταθές

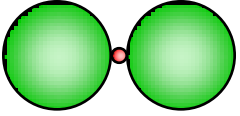
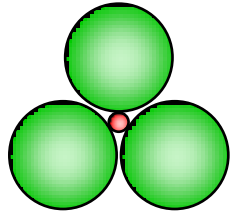
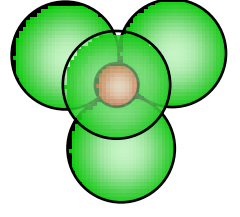
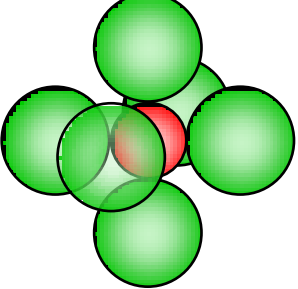
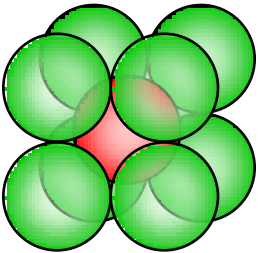


ευσταθές



ασταθές

Ιοντικά στερεά

Αριθμός συναρμογής	Λόγος ακτίνων Κατιόντος- ανιόντος	Γεωμετρία συναρμογής	όνομα
2	<0.155		γραμμικό
3	0.155 – 0.225		τριγωνικό
4	0.225 – 0.414		τετραεδρικό
6	0.414 – 0.732		οκταεδρικό
8	0.732 – 0.999..		κυβικό

Οι κρύσταλλοι τύπου Α Χ

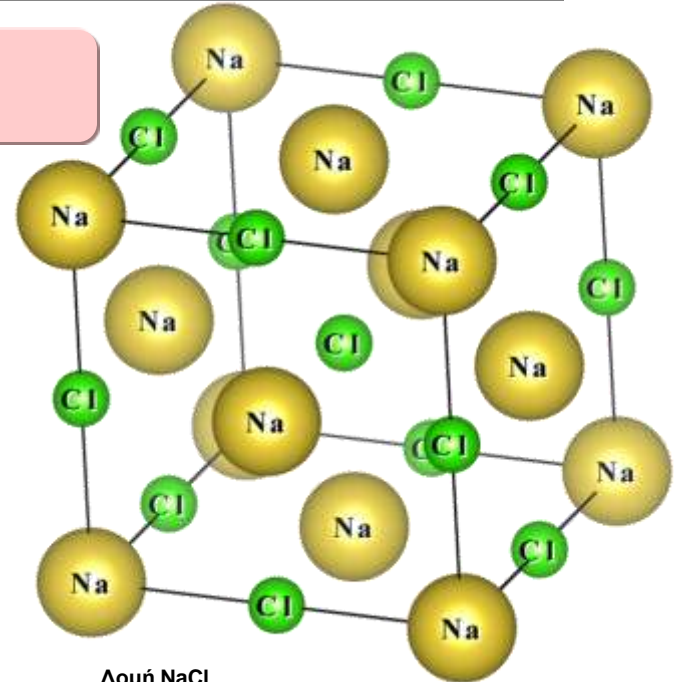
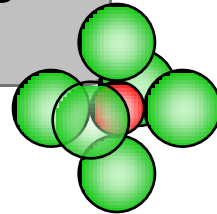
Δομή ορυκτού αλατιού

$$r/R = 0.414 - 0.732$$

Αριθμός συναρμογής
κατιόντος

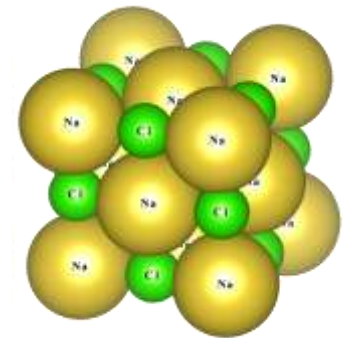
6

αριθμός συναρμογής
ανιόντος



Δομή NaCl

American Mineralogist Crystal Structure Database/
visualised using VESTA open source software



Ορυκτό άλας

Rob Lavinsky, iRocks.com /
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Παραδείγματα: NaCl, MgO, LiF, MnS, FeO

Οι κρύσταλλοι τύπου A X

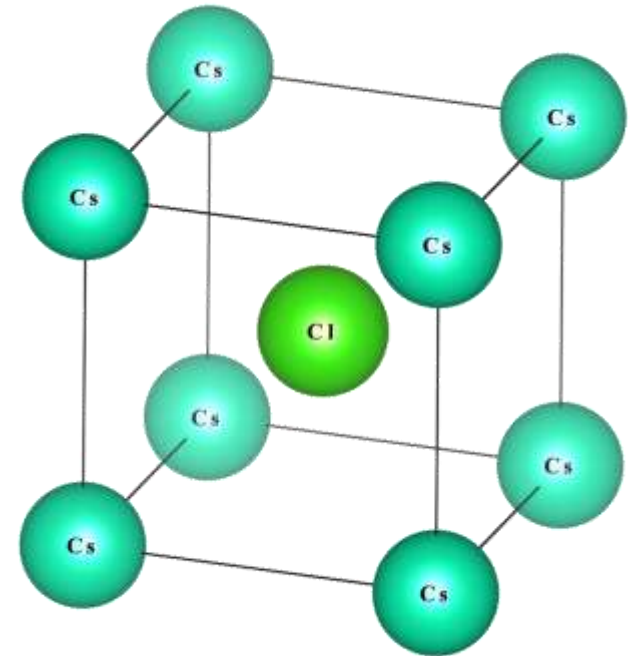
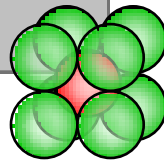
Η δομή του CsCl

$$r/R = 0.732 - 0.999$$

Αριθμός συναρμογής
κατιόντος

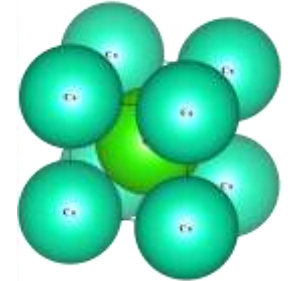
8

αριθμός συναρμογής
ανιόντος



Δομή CsCl

American Mineralogist Crystal Structure Database/
visualised using VESTA open source software



Η δομή αυτή δεν είναι BCC !

Οι κρύσταλλοι τύπου A X

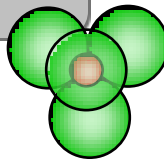
Η δομή του ZnS (σφαλερίτη)

$$r/R = 0.225 - 0.414$$

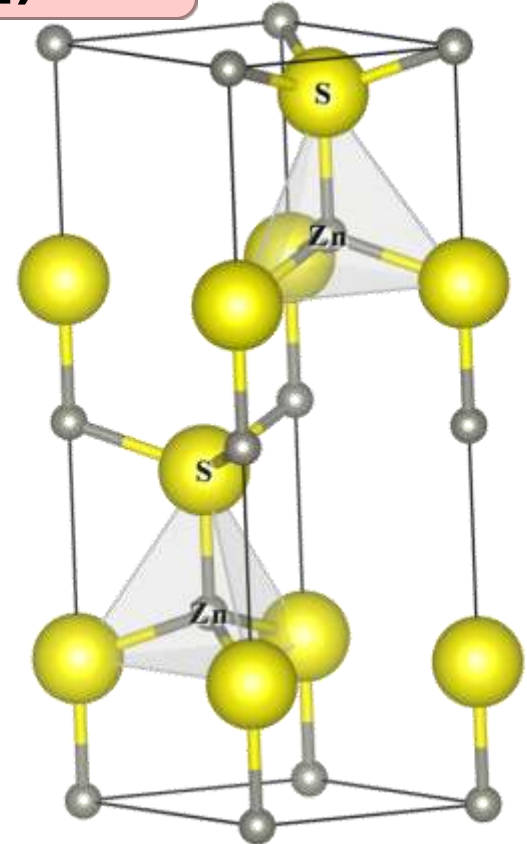
Αριθμός συναρμογής
κατιόντος

4

αριθμός συναρμογής
ανιόντος



ZnS (Σφαλερίτης),
Rob Lavinsky, iRocks.com/
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0



Δομή ZnS
American Mineralogist Crystal Structure Database/
visualised using VESTA open source software

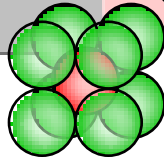
Κρύσταλλοι τύπου $A_m X_p$

η δομή του CaF_2 (φλουορίτη)

$$r/R = 0.8$$

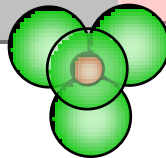
Αριθμός συναρμογής
κατιόντος

8

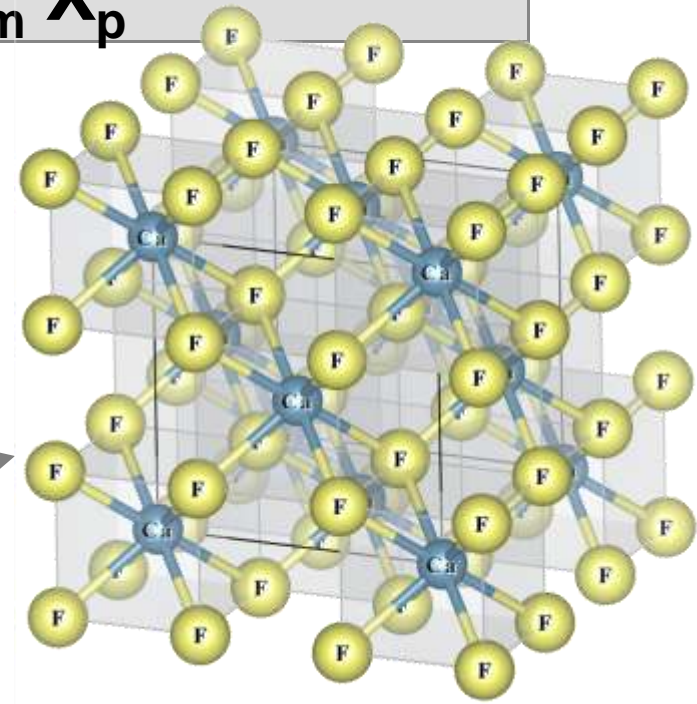


αριθμός συναρμογής
ανιόντος

4

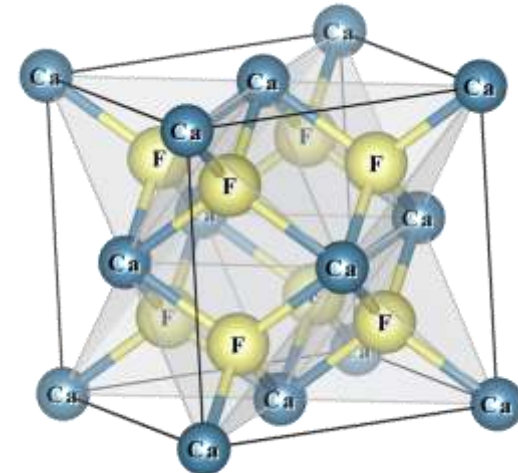


Αριθμός ανιόντων = 2 x αριθμός κατιόντων



Δομή CaF_2

American Mineralogist Crystal Structure Database/
visualised using VESTA open source software



Κρύσταλλοι τύπου $A_m B_n X_p$

BaTiO₃ (Η δομή του περοβσκίτη)

κατιόντα: Ti^{+4} , Ba^{+2} , ανιόν: O^{-2}

$$r/R = 0.8$$

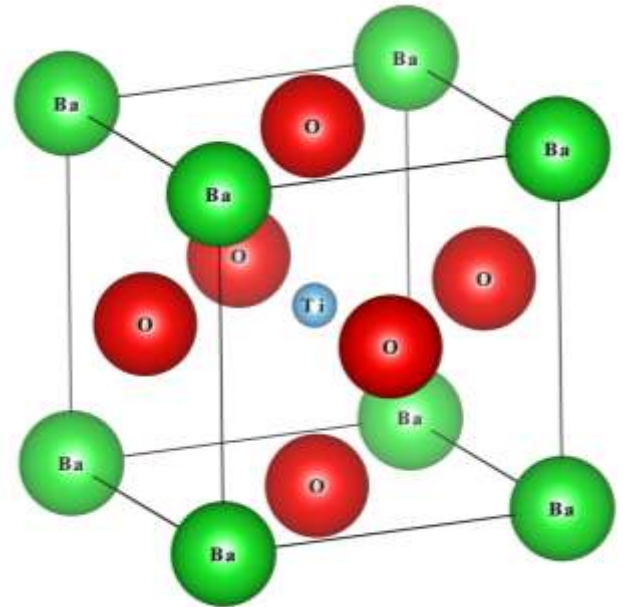
Αριθμός συναρμογής
κατιόντος

12

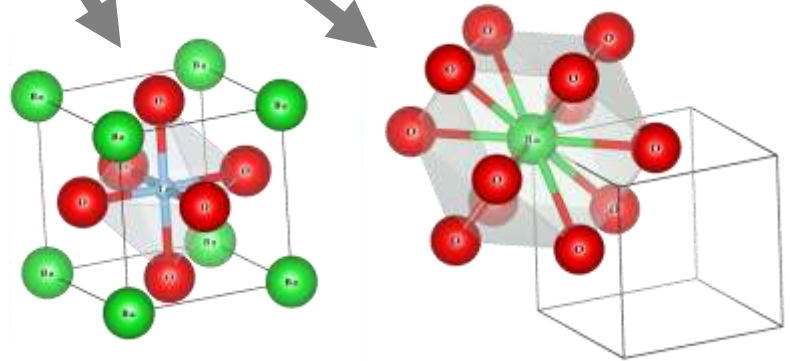
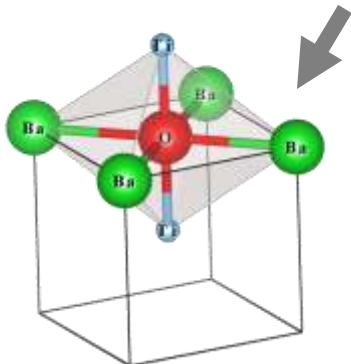
6

αριθμός συναρμογής
ανιόντος

6



Δομή BaTiO₃
American Mineralogist Crystal Structure Database/
visualised using VESTA open source software



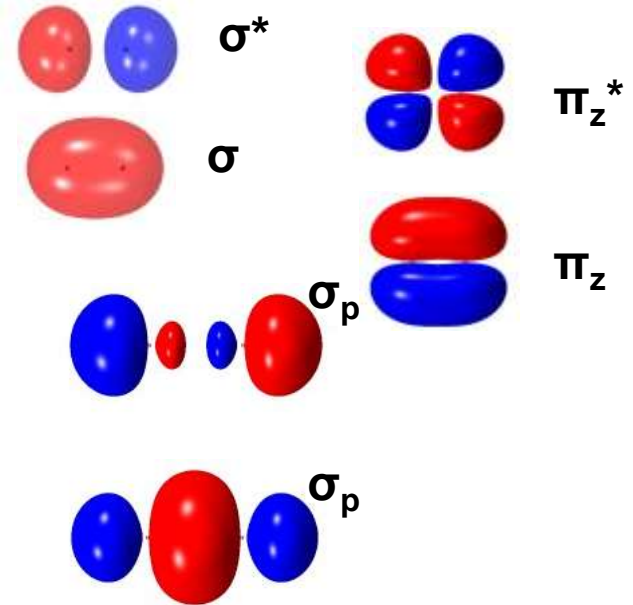
Ομοιοπολικά στερεά

Ο Αριθμός συναρμογής εξαρτάται από:

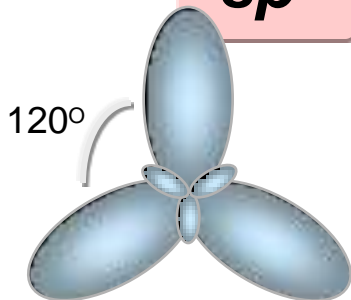
Τα ηλεκτρόνια σθένους του κάθε ατόμου

Τα μοριακά τροχιακά

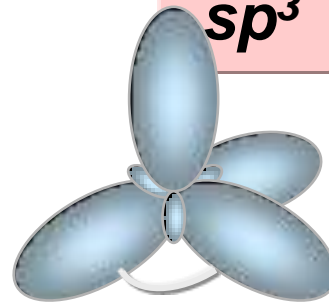
Τον πιθανό υβριδισμό των ατομικών τροχιακών



sp^2

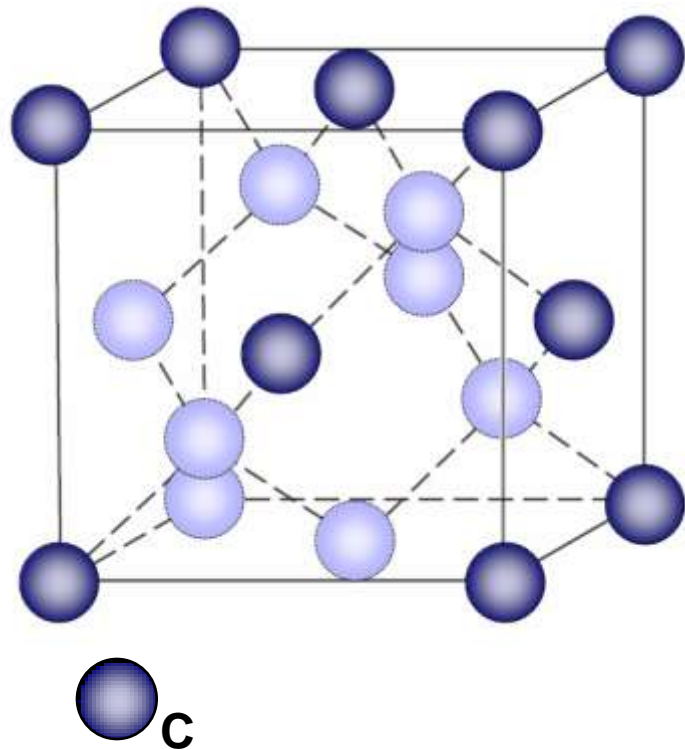


sp^3



109°

Ομοιοπολικά στερεά

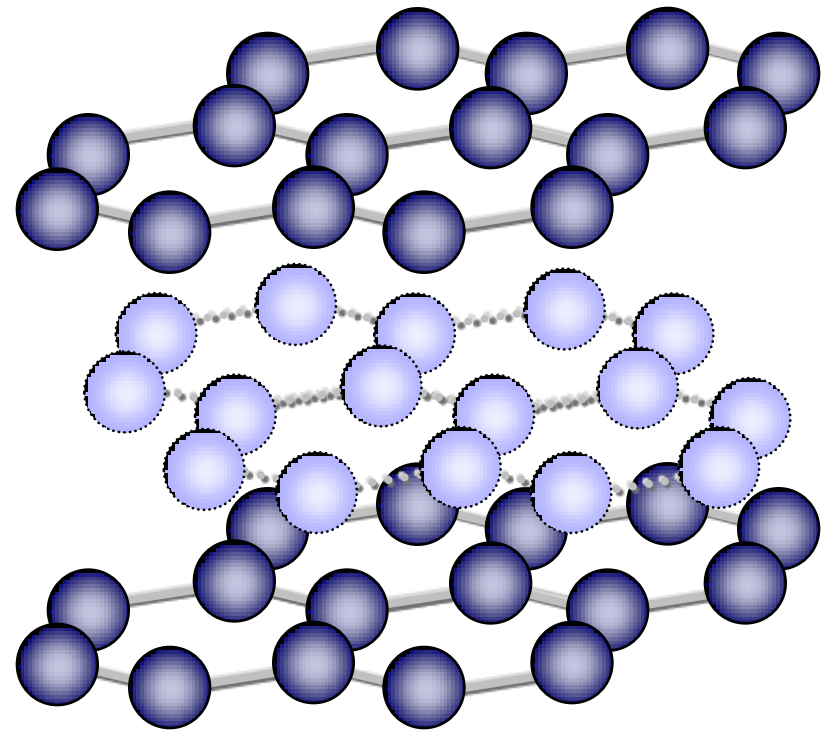


Διαμάντι

sp^3 υβριδισμός

Τετραεδρική δομή

Γωνίες δεσμών 109.5°



Γραφίτης

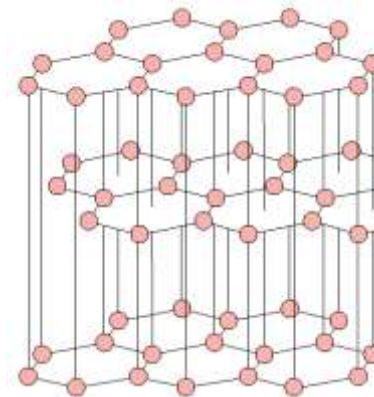
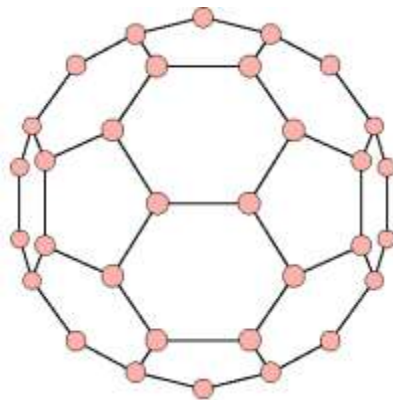
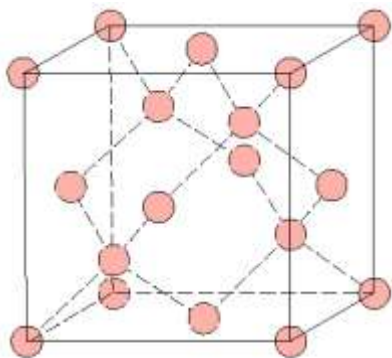
sp^2 υβριδισμός

εξαγωνική δομή

Γωνίες δεσμών 120°

Πολυμορφισμός - Αλλοτροπία

Περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές της ίδιας ουσίας



Διαμάντι

δομή ZnS

Θερμοδυναμικά
ασταθής μορφή σε
T, P δωματίου

Φουλλερένιο

Δομή μπάλας

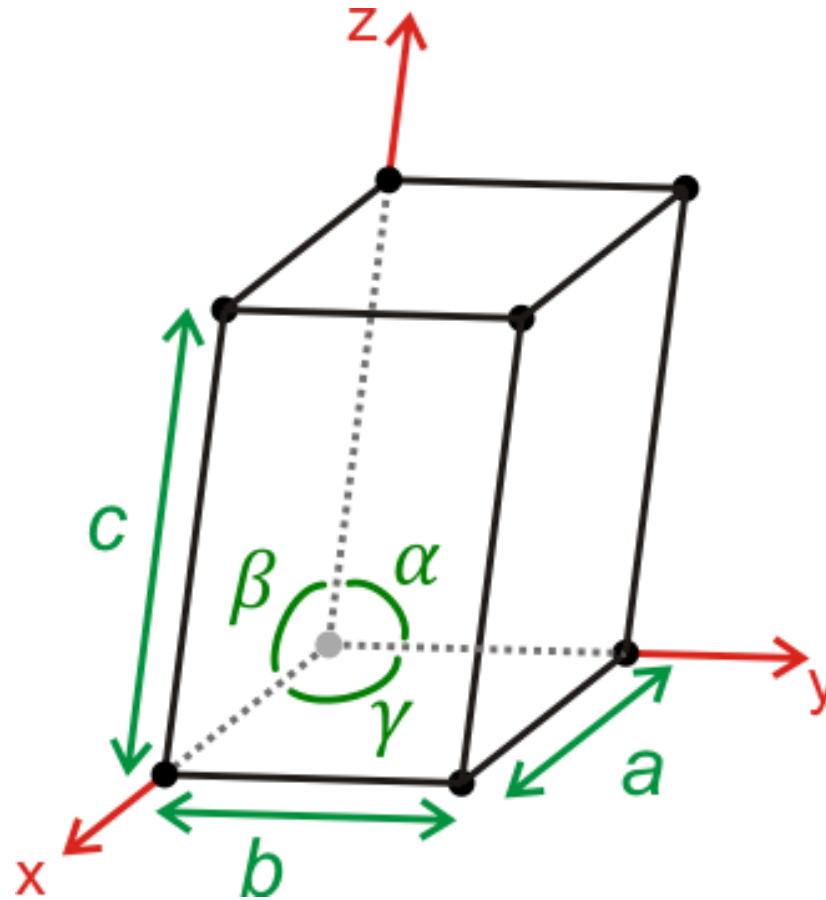
Ανακαλύφθηκε το 1985
Στερεά κατάσταση: FCC

Γραφίτης

θερμοδυναμικά
σταθερός C
Ομοιοπολικοί δεσμοί,
Δεσμοί van der Waals

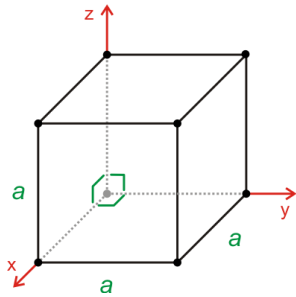
Κρυσταλλικό πλέγμα

Παράμετροι κρυσταλλικού πλέγματος

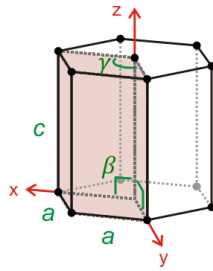


Κρυσταλλικά συστήματα

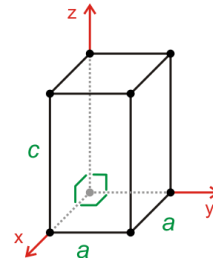
Συνολικά υπάρχουν 7 κρυσταλλικά συστήματα



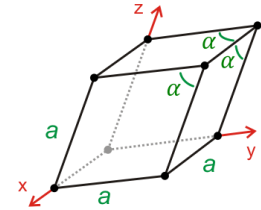
Κυβικό



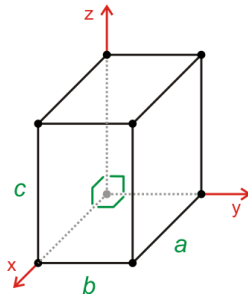
Εξαγωνικό



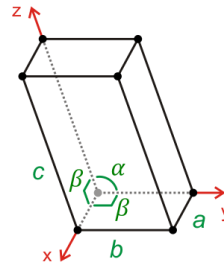
Τετραγωνικό



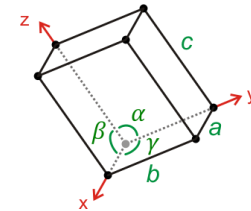
Ρομβοεδρικό



Ορθορομβικό



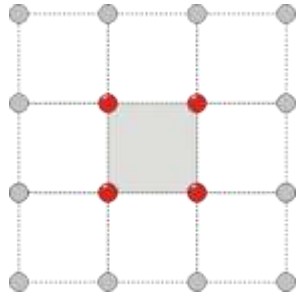
Μονοκλινές



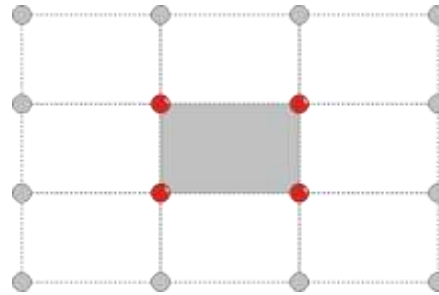
Τρικλινές

Κρυσταλλικά συστήματα σε 2 διαστάσεις

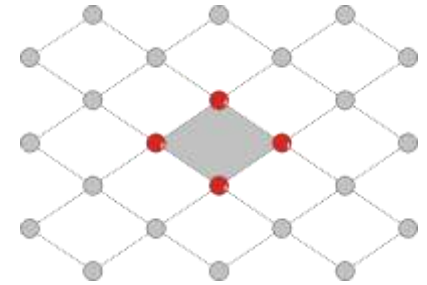
Συνολικά υπάρχουν 5 κρυσταλλικά συστήματα σε δύο διαστάσεις (ταπετσαρία)



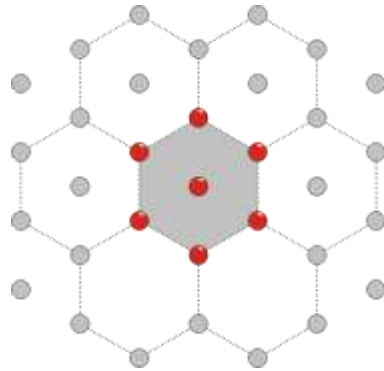
Τετραγωνικό



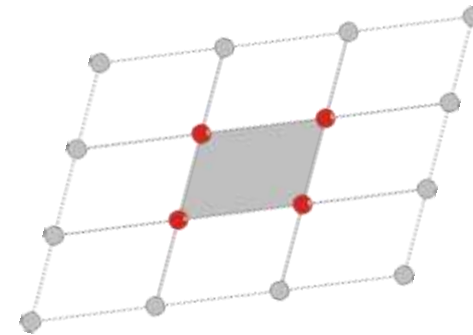
Ορθογώνιο



Ρομβικό



Εξαγωνικό

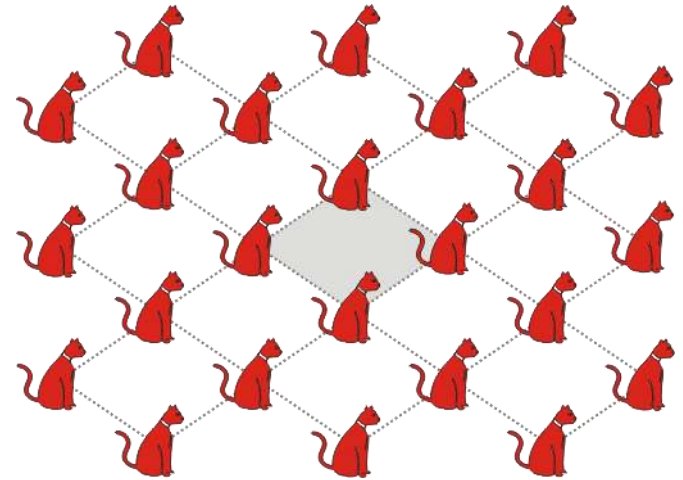


Πλάγιο

Κρυσταλλικά συστήματα σε 2 διαστάσεις



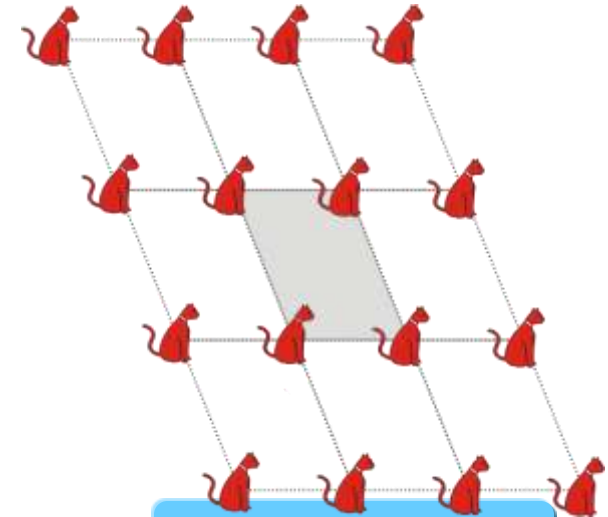
Τετραγωνικό



Ρομβικό

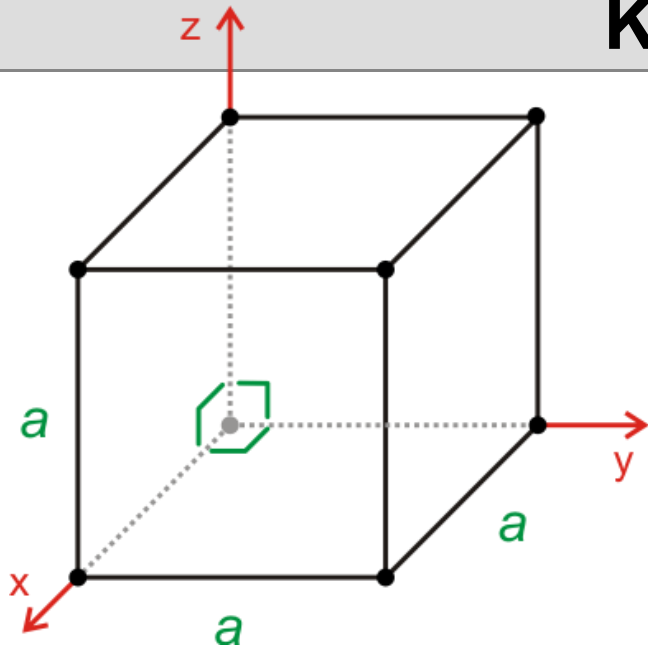


Εξαγωνικό



Πλάγιο

Κυβικό

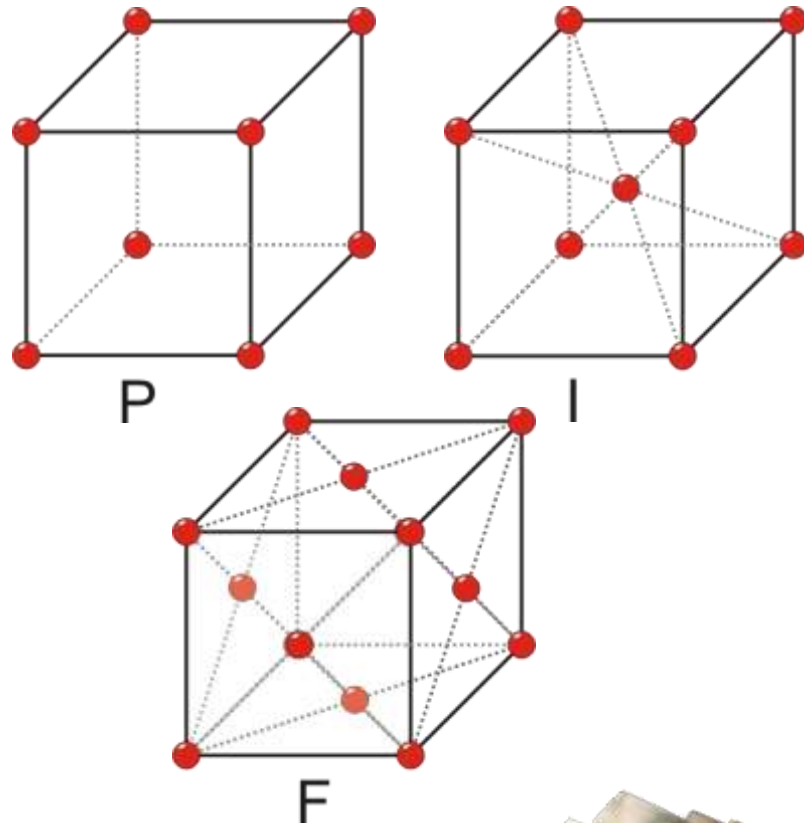


μήκη αξόνων

$$a = b = c$$

γωνίες αξόνων

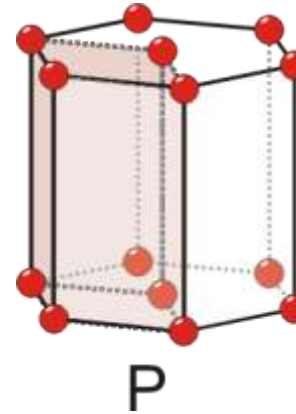
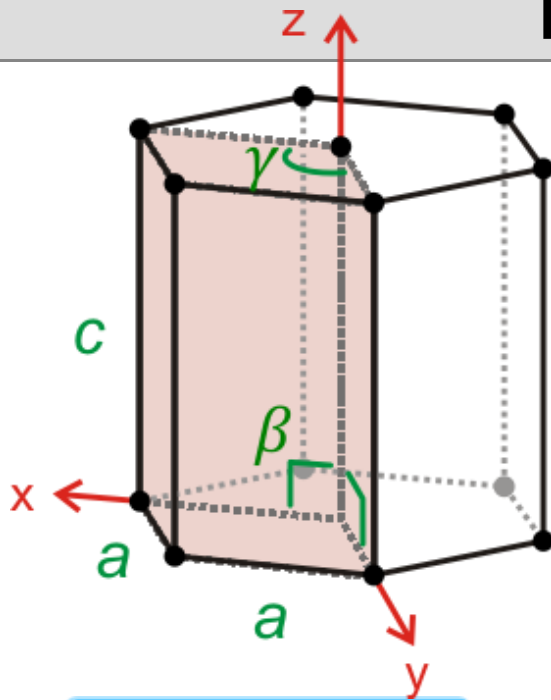
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Ορυκτό άλας (NaCl)

Rob Lavinsky, iRocks.com /
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Εξαγωνικό



μήκη αξόνων

$$a = b \neq c$$

γωνίες αξόνων

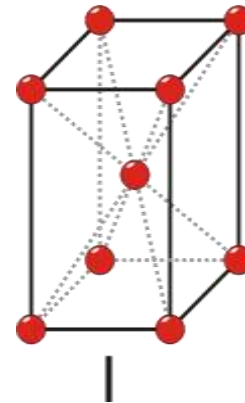
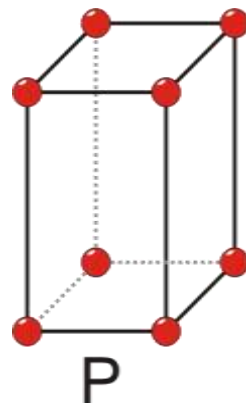
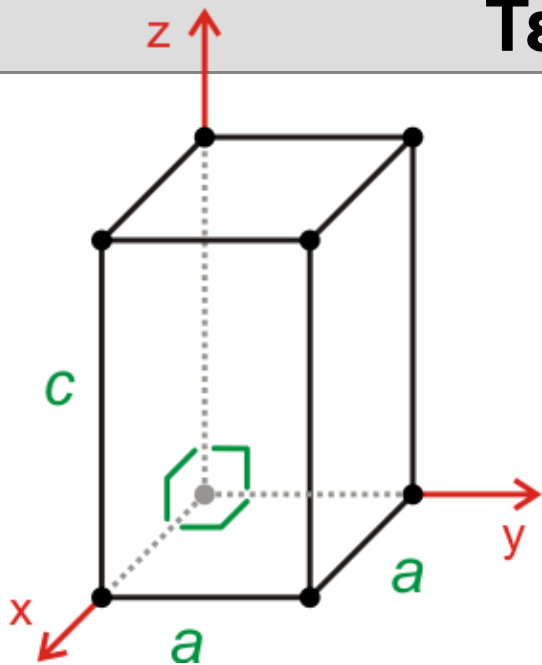
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



Beryl ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$)

User:Giac83/
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-2.5

Τετραγωνικό



μήκη αξόνων

$$a = b \neq c$$

γωνίες αξόνων

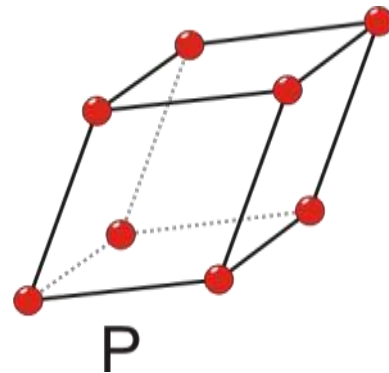
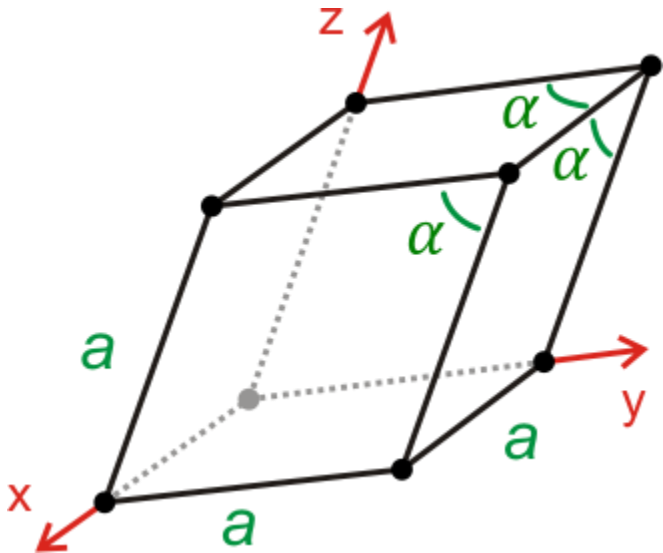
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Wulfenite ($PbMoO_4$)

Rob Lavinsky, iRocks.com /
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Ρομβοεδρικό



μήκη αξόνων

$$a = b = c$$

γωνίες αξόνων

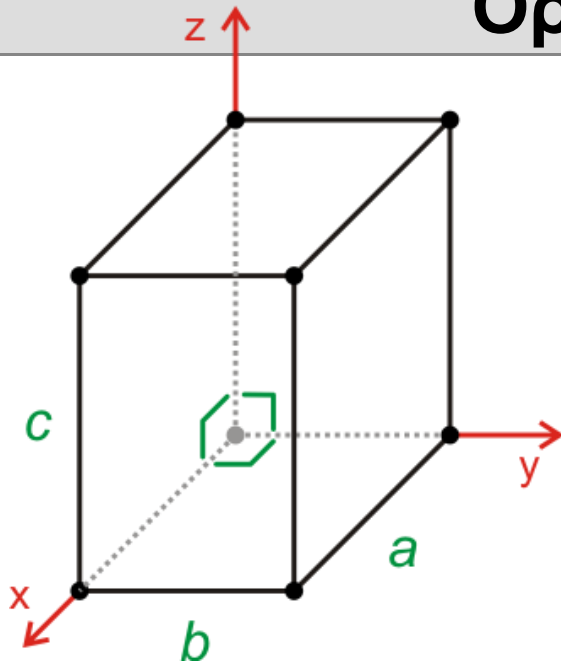
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Quartz (SiO_2)

*Didier Descouens/
Wikimedia Commons / CC-BY-3.0*

Ορθορομβικό

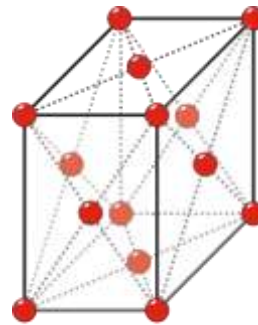
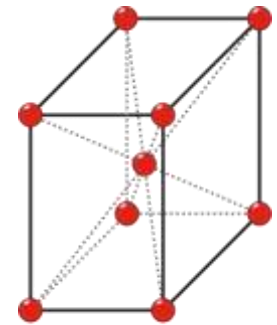
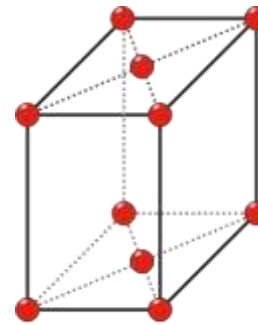
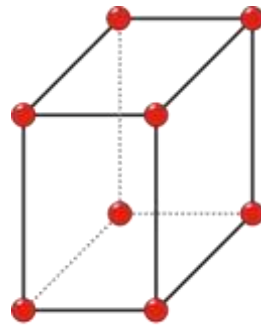


μήκη αξόνων

$$a \neq b \neq c$$

γωνίες αξόνων

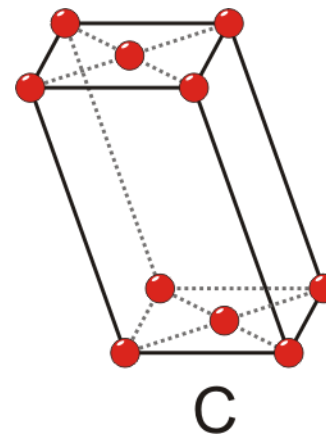
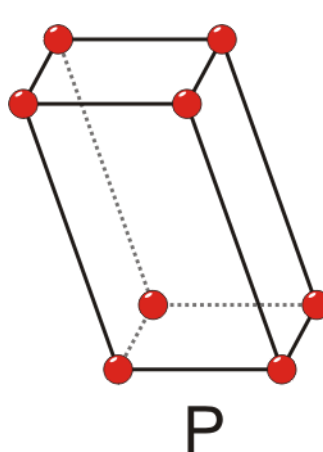
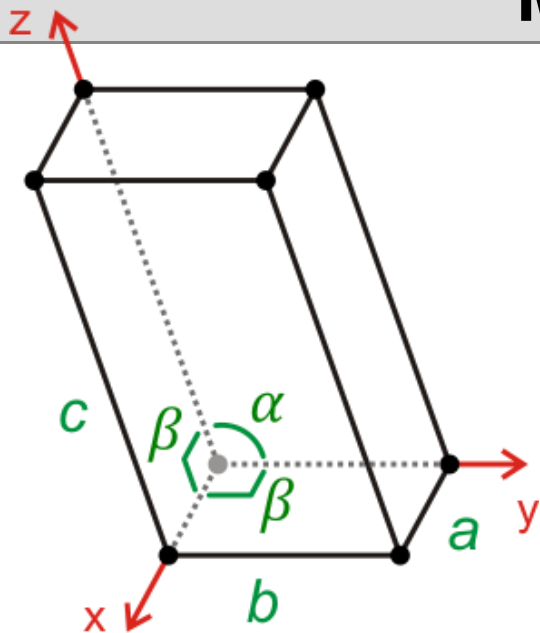
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Aragonite (CaCO_3)

Rob Lavinsky, iRocks.com /
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Μονοκλινές



μήκη αξόνων

$$a \neq b \neq c$$

γωνίες αξόνων

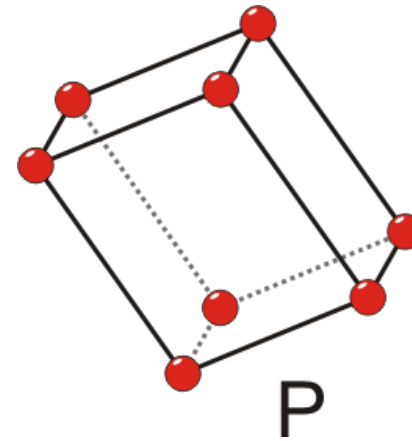
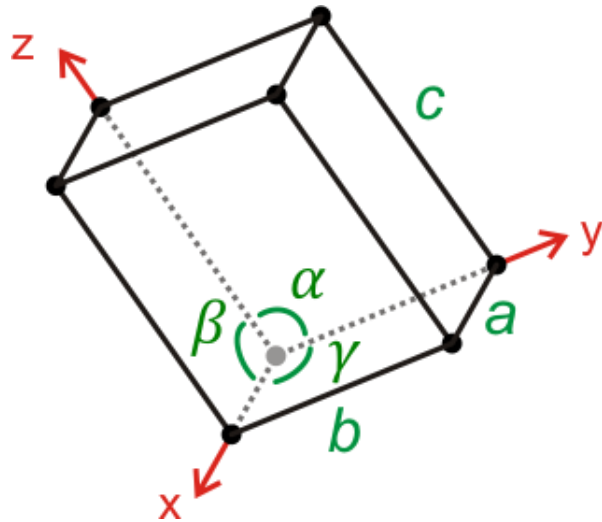
$$\beta = \gamma = 90^\circ$$
$$\alpha \neq 90^\circ$$



“Desert Rose” Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Didier Descouens/
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Τρικλινές



μήκη αξόνων

$$a \neq b \neq c$$

γωνίες αξόνων

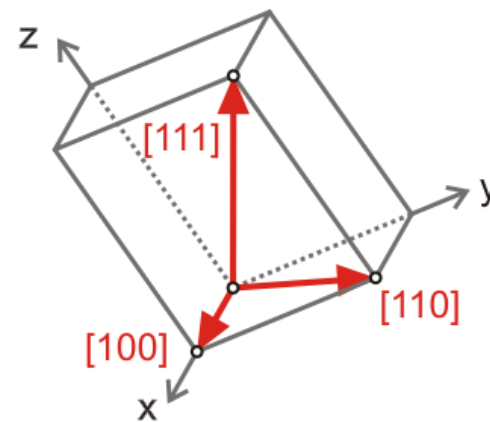
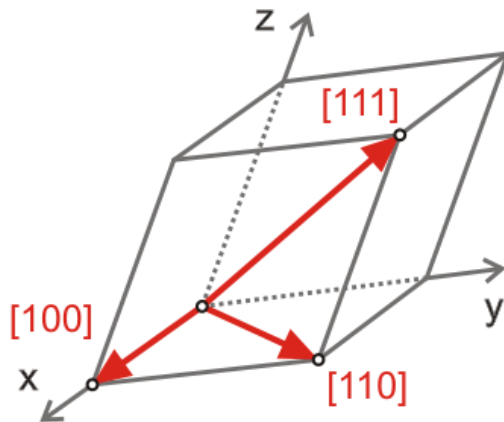
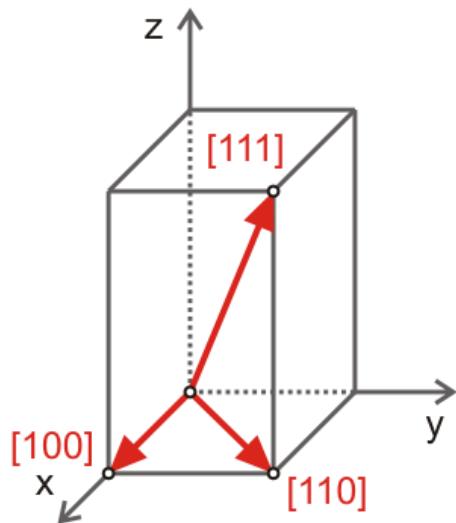
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



Microcline ($KAlSi_3O_8$)

Tom Epaminondas/
Wikimedia Commons / CC BY-SA 2.0 BR

Κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις



Διανύσματα

Αρχή

Κέντρο συντεταγμένων

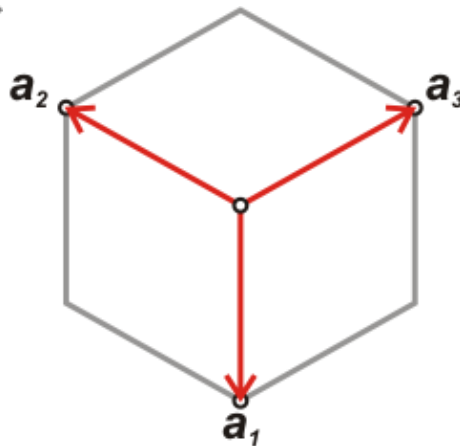
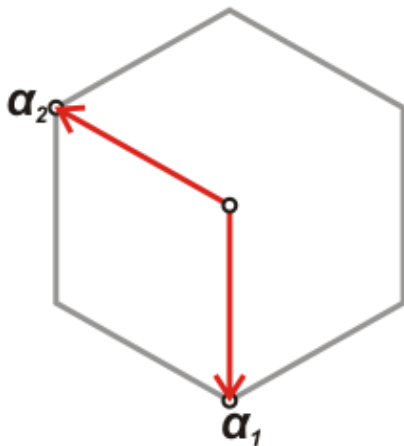
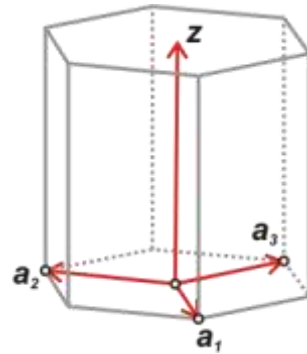
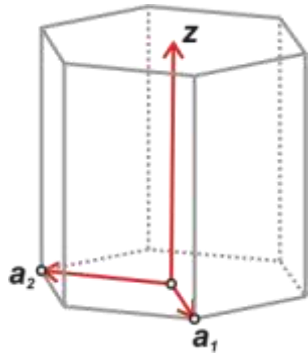
Μέτρο

ανηγμένες διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας

Συμβολισμός

$[u \ v \ w]$

Εξαγωνικοί κρύσταλλοι



$[u' v' w']$

3 ΔΕΪΚΤΕΣ

$[u v t w]$

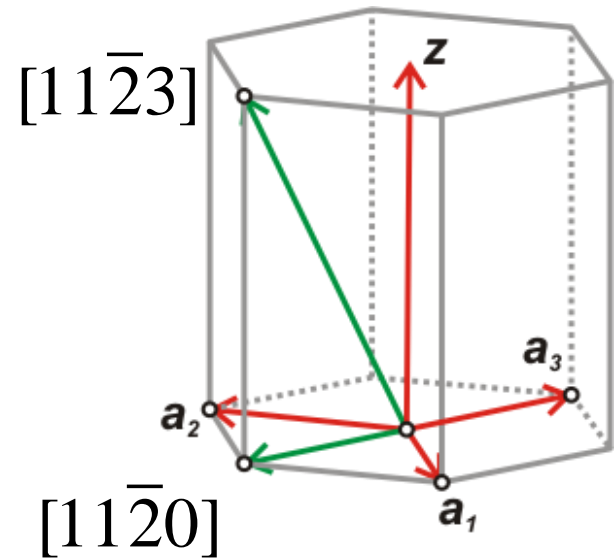
4 ΔΕΪΚΤΕΣ

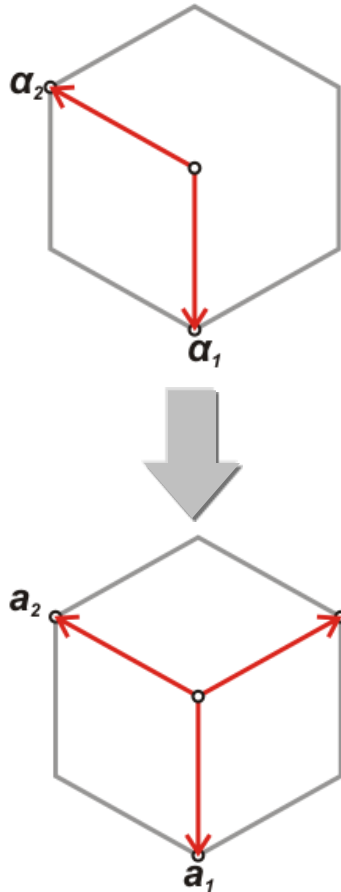
$$u = \frac{1}{3}(2u' - v')$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u')$$

$$t = -(u + v)$$

$$w = w'$$





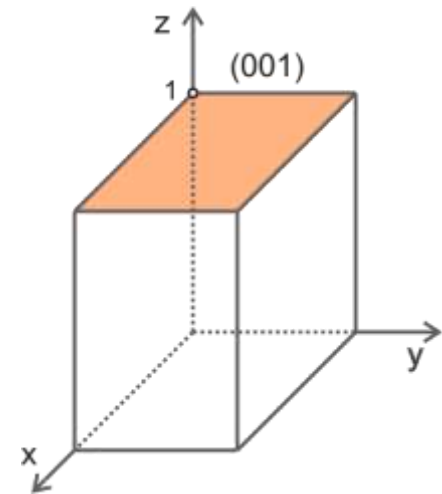
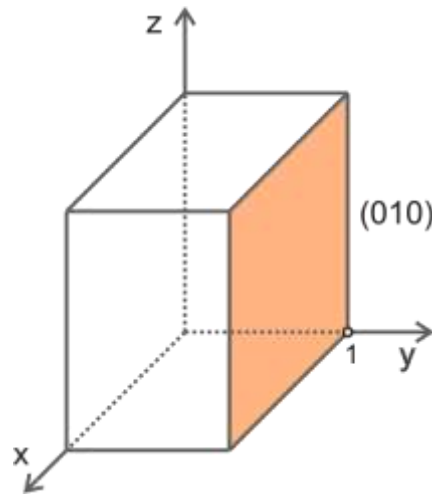
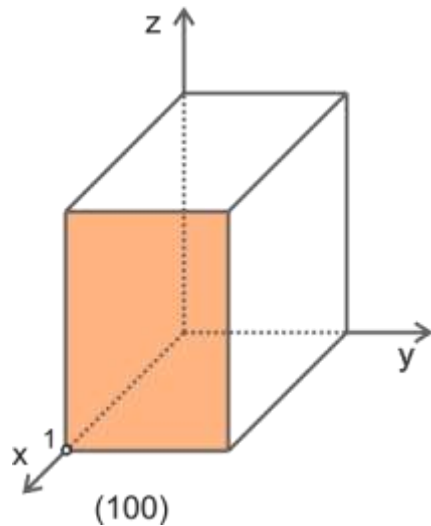
$$\mathbf{a}_1 = \bar{a}_1, \quad \mathbf{a}_2 = \bar{a}_2, \quad \mathbf{a}_3 = -(\bar{a}_1 + \bar{a}_2)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r} = u' \bar{a}_1 + v' \bar{a}_2 &\equiv u \mathbf{a}_1 + v \mathbf{a}_2 + t \mathbf{a}_3 \\ t &\equiv -(u + v) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} u' \bar{a}_1 + v' \bar{a}_2 &= u \bar{a}_1 + v \bar{a}_2 + (u + v)(\bar{a}_1 + \bar{a}_2) = \\ &= (2u + v) \bar{a}_1 + (2v + u) \bar{a}_2 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} u' &= (2u + v) \\ v' &= (2v + u) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2u' - v') \\ v &= \frac{1}{3}(2v' - u') \end{aligned}$$

Κρυσταλλογραφικά επίπεδα



Συμβολισμός

(hkl)

h

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα x

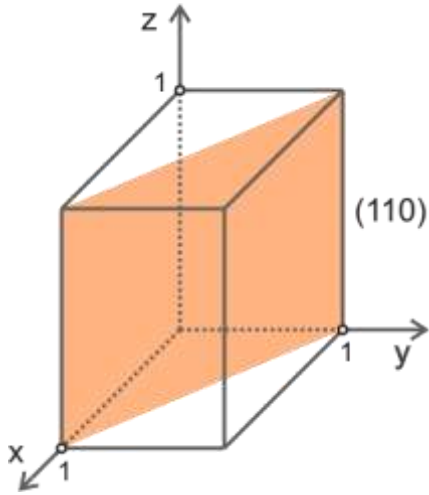
k

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα y

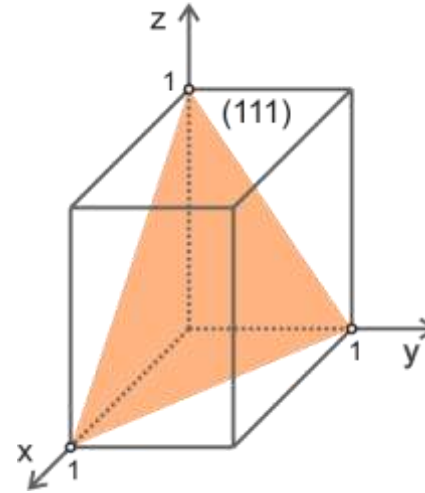
l

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα z

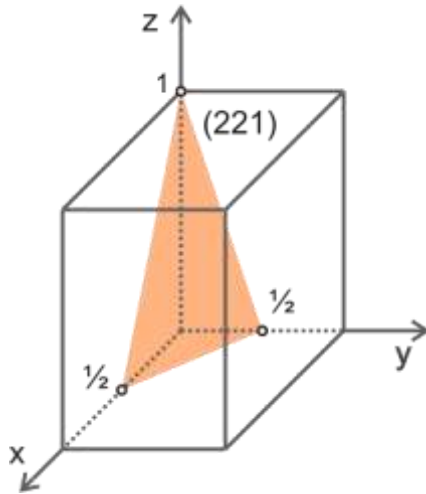
Κρυσταλλογραφικά επίπεδα: παραδείγματα



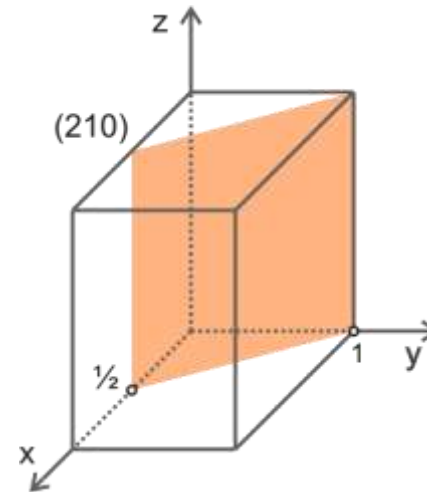
x	y	z
1	1	∞
↓		
h	k	l
1	1	0



x	y	z
1	1	1
↓		
h	k	l
1	1	1



x	y	z
1/2	1/2	1
↓		
h	k	l
2	2	1



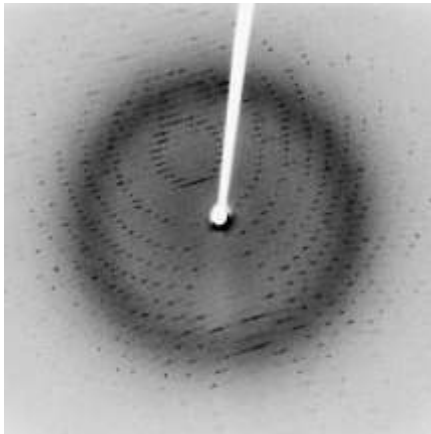
x	y	z
1/2	1	∞
↓		
h	k	l
2	1	0

Τεχνικές ανάλυσης της δομής

Περίθλαση κυμάτων από την κρυσταλλική δομή

Μήκος κύματος ~ διαστάσεις ατόμων

Ακτίνες Χ



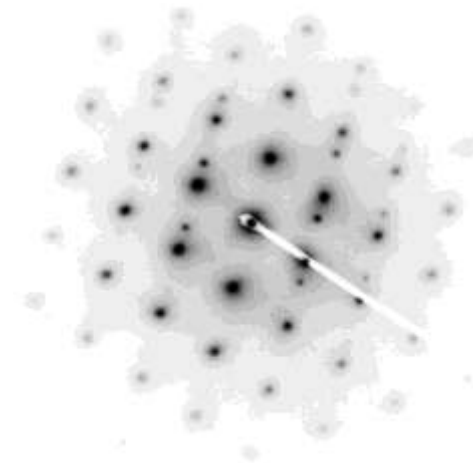
X-Ray Diffraction pattern

Jeff Dahl

Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

XRD

Περίθλαση ηλεκτρονίων



Transmission electron microscopy (inverted contrast)

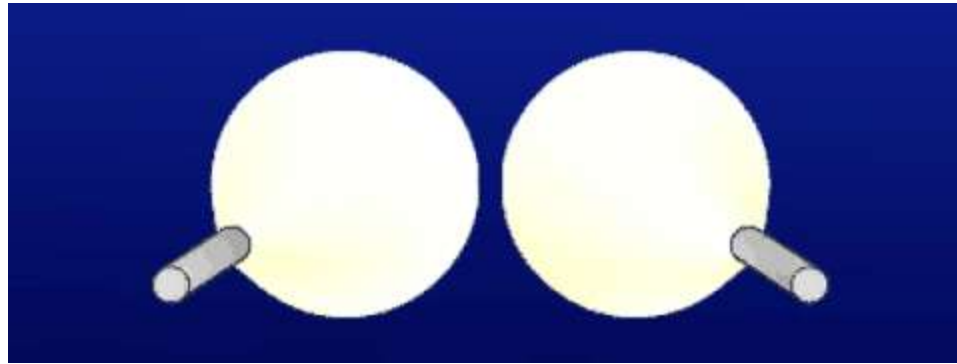
User:Cm the p

Wikimedia Commons / Public Domain

TEM

Αρχή της επαλληλίας - Συμβολή

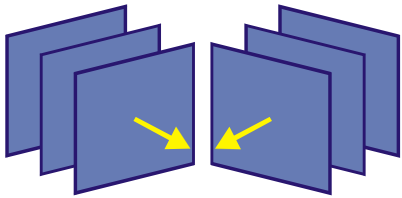
Όταν κύματα συναντιούνται στον χώρο το συνολικό πλάτος δίνεται από την επαλληλία των επιμέρους πλάτων



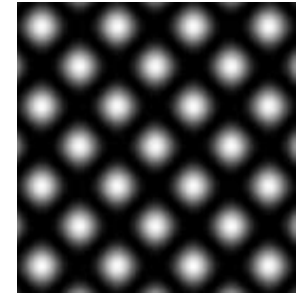
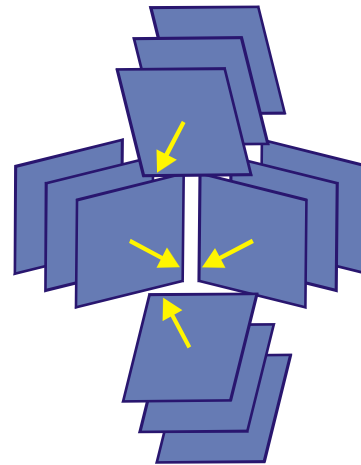
Φως + Φως = Σκοτάδι

Η μεταβολή της έντασης του κύματος εξαιτίας της επαλληλίας ονομάζεται συμβολή

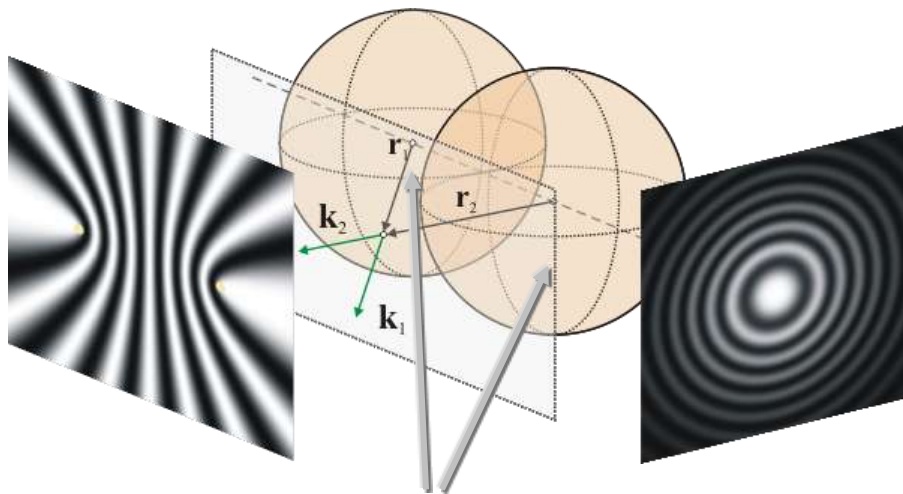
Συμβολή κυμάτων



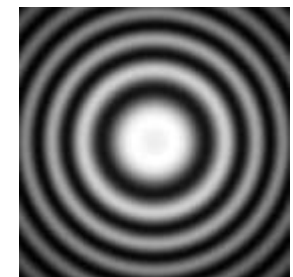
2 επίπεδα κύματα



4 επίπεδα κύματα

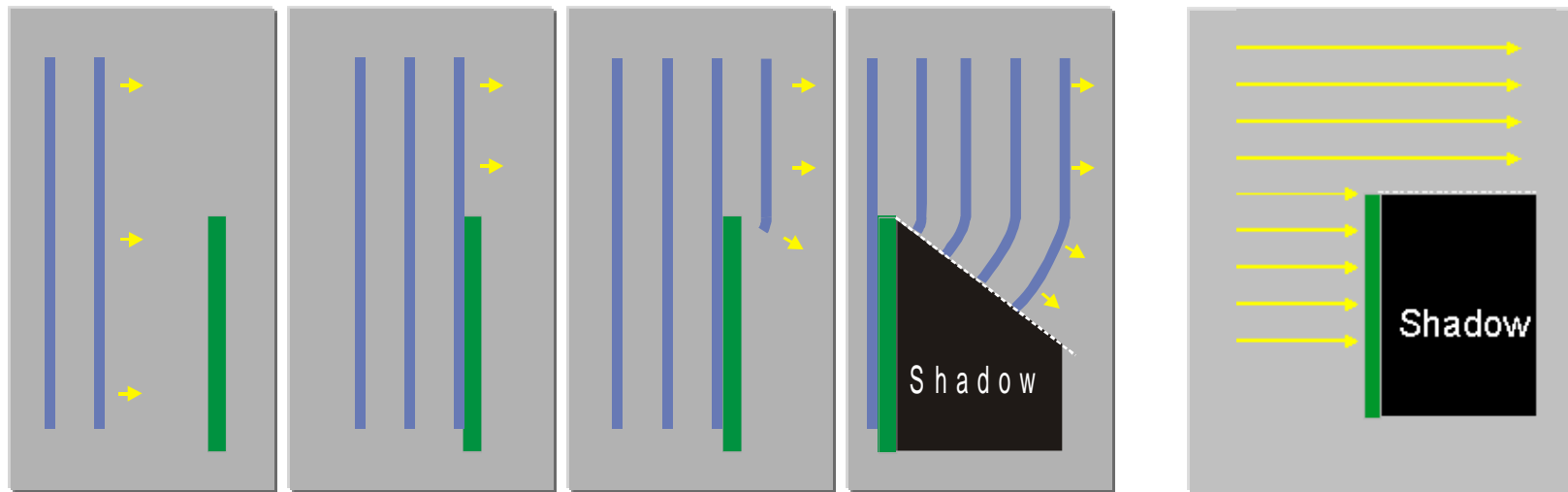


2 σημειακές πηγές



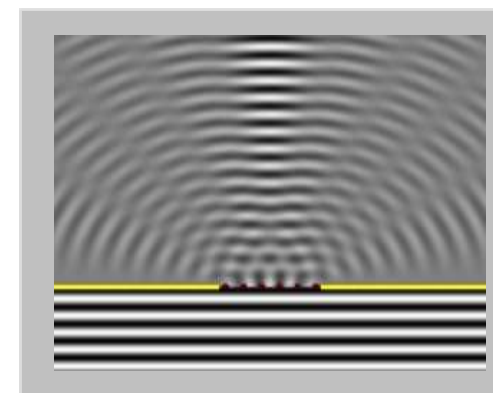
Αλλάζοντας την απόσταση των πηγών

Τα κύματα συναντούν εμπόδια: Περίθλαση



Τα κύματα παρακάμπτουν το εμπόδιο !

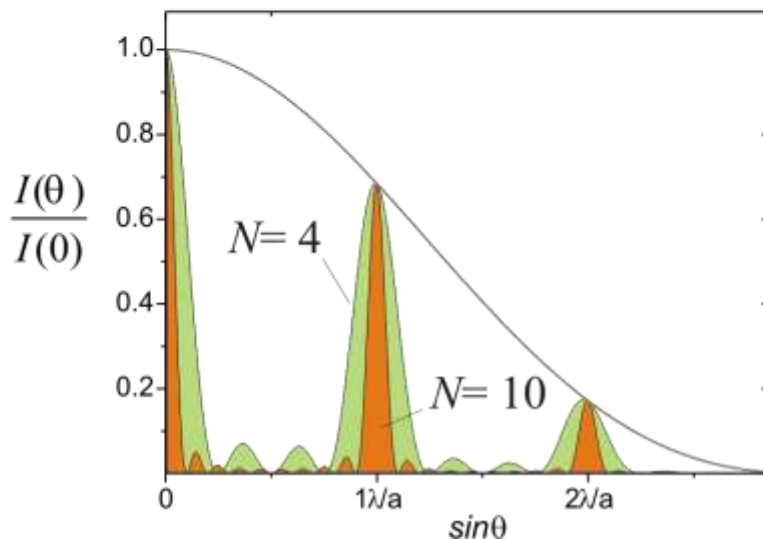
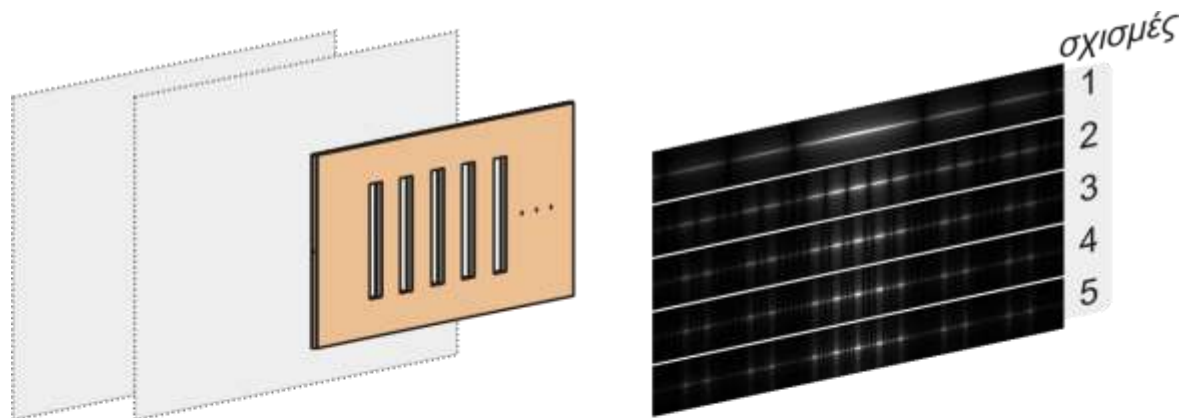
Το φαινόμενο όπου τα κύματα παρακάμπτουν εμπόδια που συναντούν κατά την διάδοσή τους το ονομάζουμε **περίθλαση**



Περίθλαση από άνοιγμα

*User: Lookang
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0*

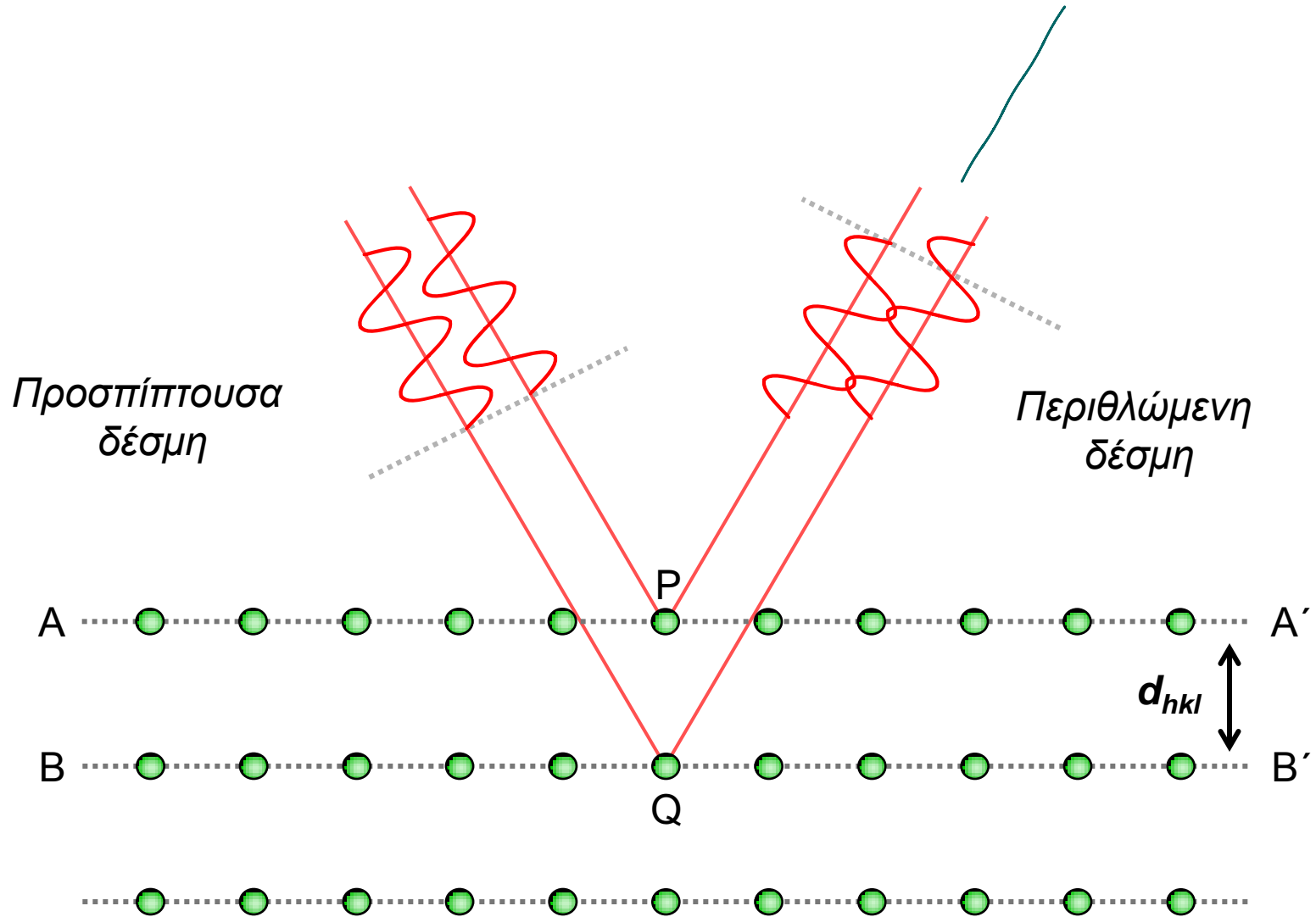
Περίθλαση από διατεταγμένα εμπόδια



Κατά την περίθλαση από διατεταγμένα εμπόδια εμφανίζονται μέγιστα μόνο σε συγκεκριμένες διευθύνσεις !

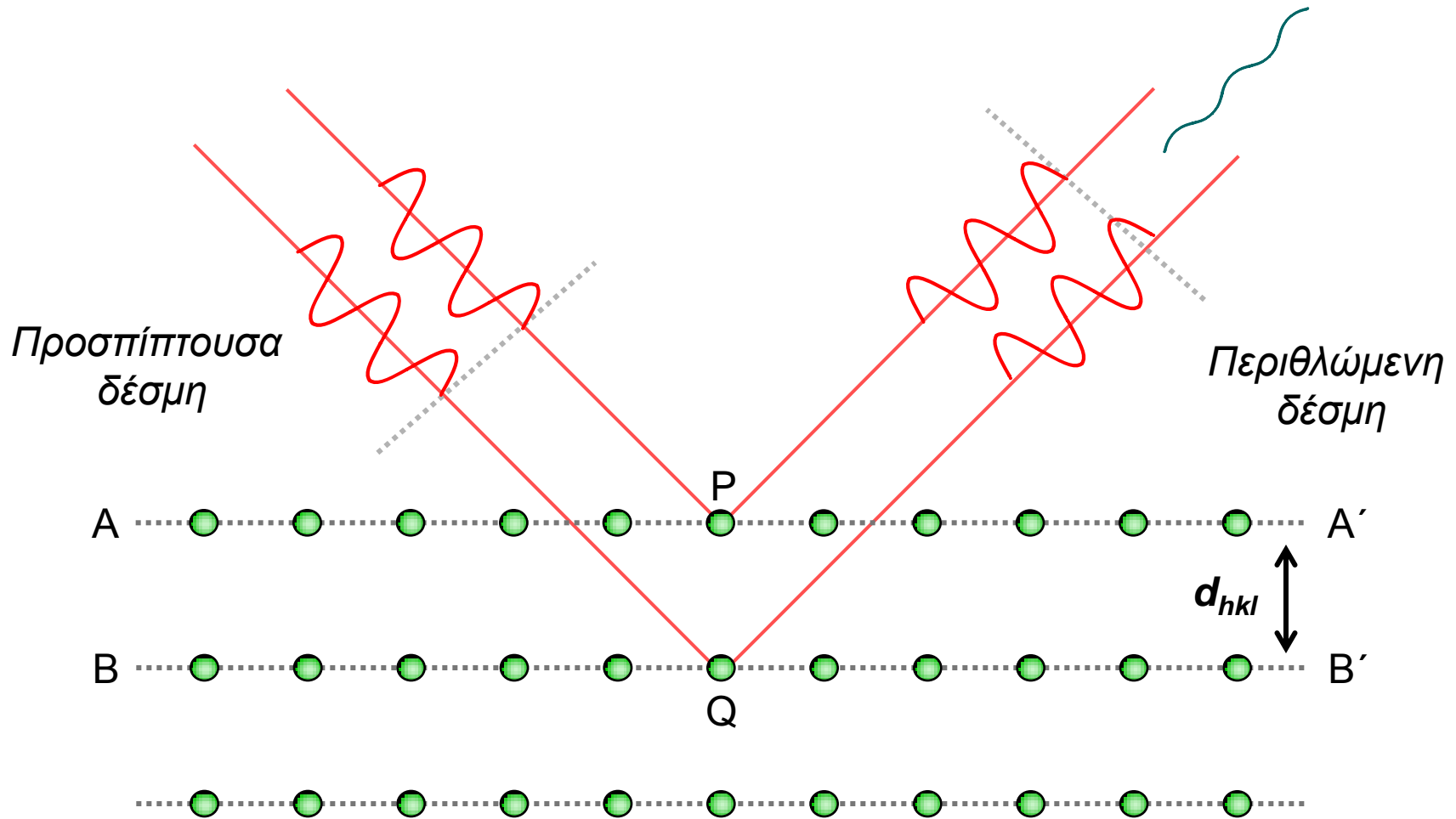
Περίθλαση ακτίνων X από συστοιχία επιπέδων

Κρυσταλλική δομή



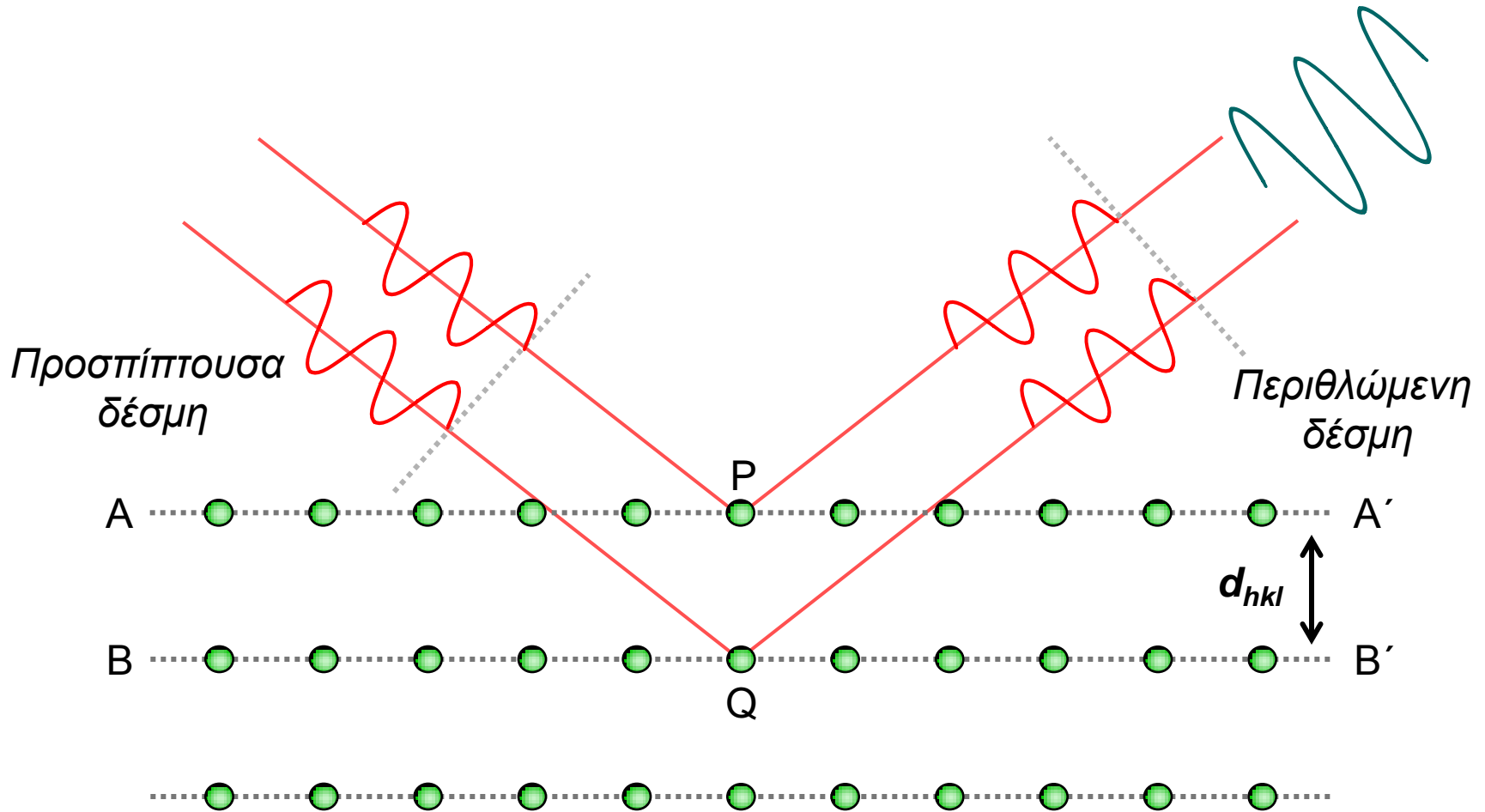
Περίθλαση ακτίνων X από συστοιχία επιπέδων

Κρυσταλλική δομή

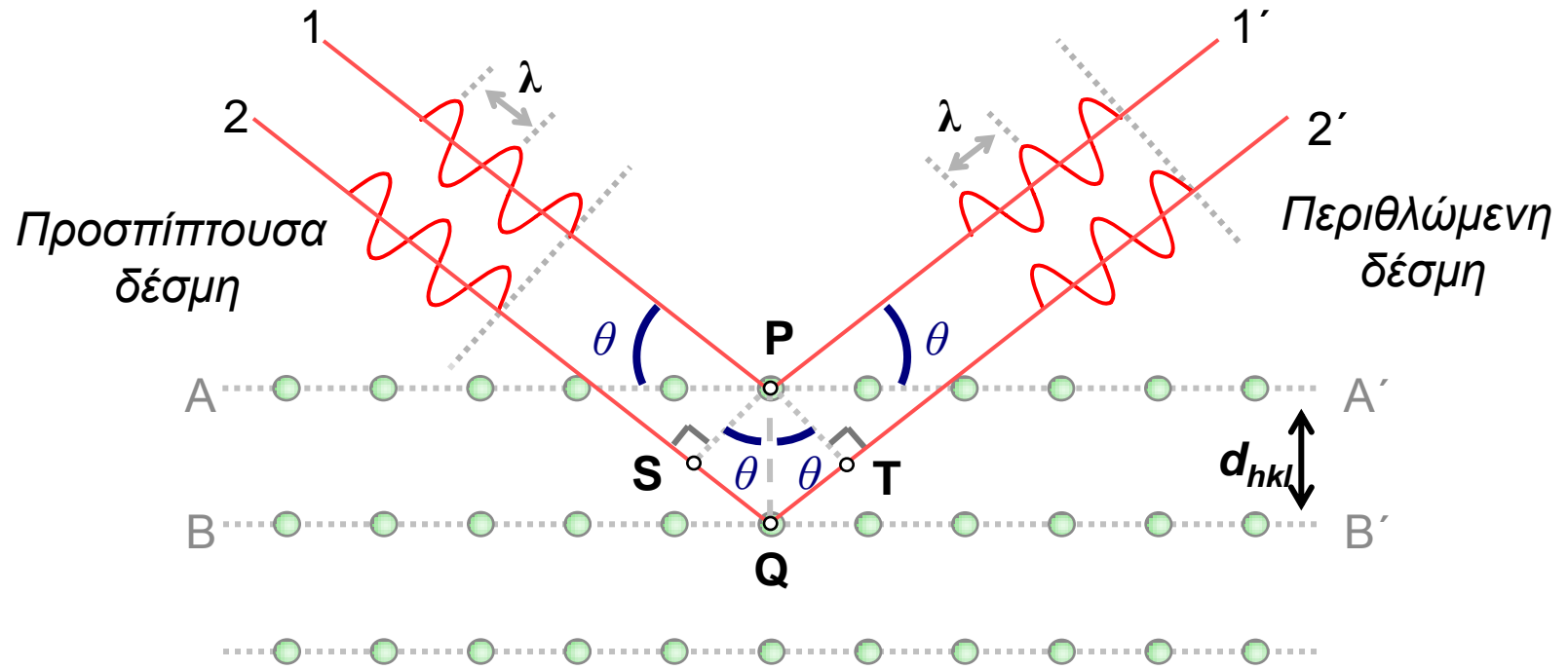


Περίθλαση ακτίνων X από συστοιχία επιπέδων

Κρυσταλλική δομή



Περίθλαση ακτίνων Χ & νόμος του Bragg



Ενισχυτική συμβολή όταν:

$$SQ + QT = n\lambda$$

$$(SQ) = (QT) = d_{hkl} \sin \theta$$

Απόσταση
επιπέδων

μήκος
κύματος

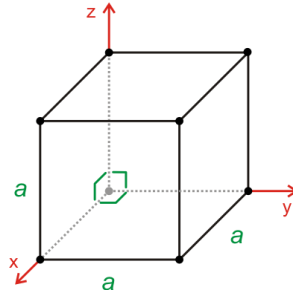
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Νόμος Bragg

Υπολογισμός του d_{hkl} για διάφορα κρυσταλλικά συστήματα

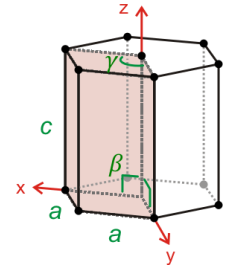
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Κυβικό



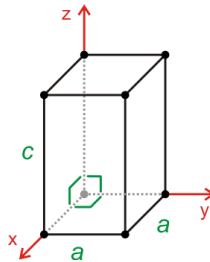
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

Εξαγωνικό



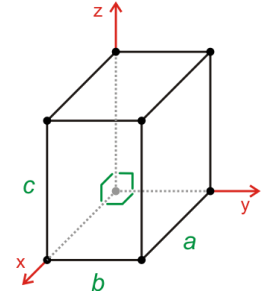
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Τετραγωνικό



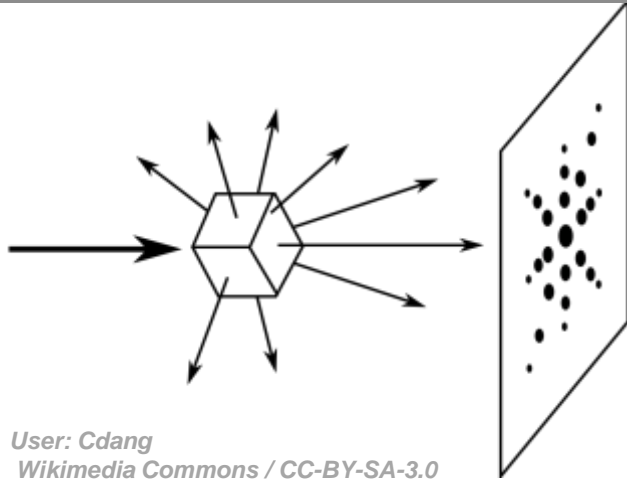
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ορθορομβικό

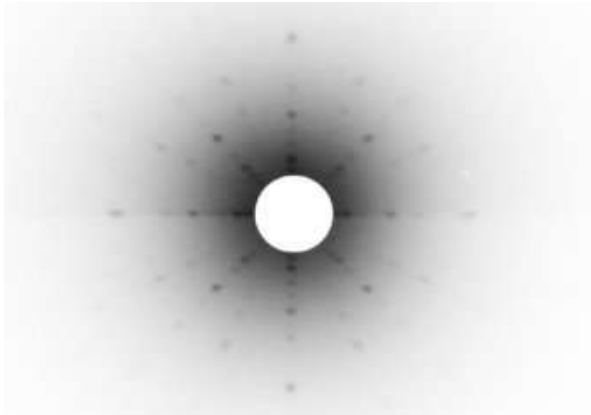


Τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ

Laue



User: Cdang
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0



Backscattering Laue picture of a cubic crystal

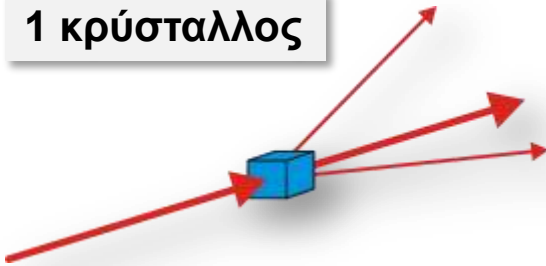
User: Tizeff
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Η τεχνική **Laue** χρησιμοποιείται κυρίως για τον καθορισμό του προσανατολισμού μεγάλων μονοκρυστάλλων.

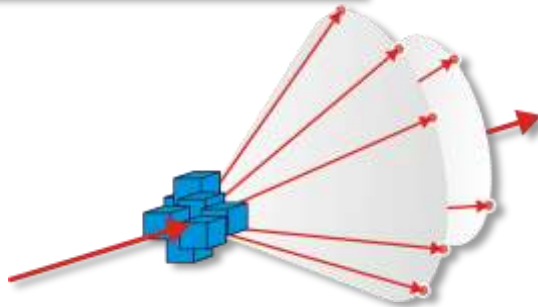
Πολυχρωματική ακτινοβολία διέρχεται ή ανακλάται από ένα σταθερό κρύσταλλο. Οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν στο φιλμ κηλίδες που διατάσσονται σε καμπύλες. Η γωνία Bragg είναι δεδομένη για κάθε σετ επιπέδων στον κρύσταλλο. Κάθε σετ επιπέδων περιθλά το μήκος κύματος που ικανοποιεί την συνθήκη Bragg. Έτσι κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό μήκος κύματος

Τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ

1 κρύσταλλος

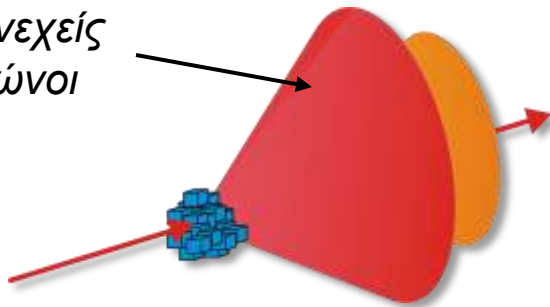


δεκάδες κρύσταλλοι



εκατοντάδες κρύσταλλοι

Συνεχείς
κώνοι



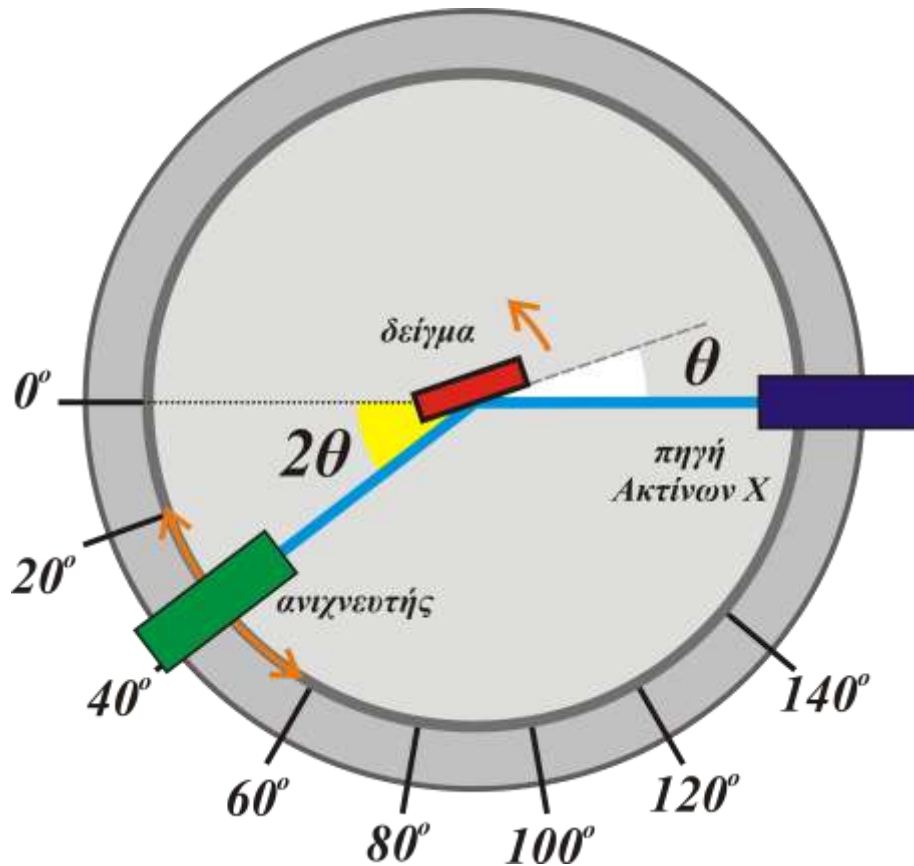
Περίθλαση σκόνης

Η τεχνική **περίθλασης σκόνης** χρησιμοποιείται για τον ακριβή καθορισμό των κρυσταλλικών παραμέτρων, δηλαδή των διαστάσεων της κρυσταλλικής κυψελίδας.

Μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται ή ανακλάται από ένα δείγμα που έχει κονιορτοποιηθεί (μεγάλος αριθμός μικρο-κρυστάλλων σε τυχαίο προσανατολισμό).

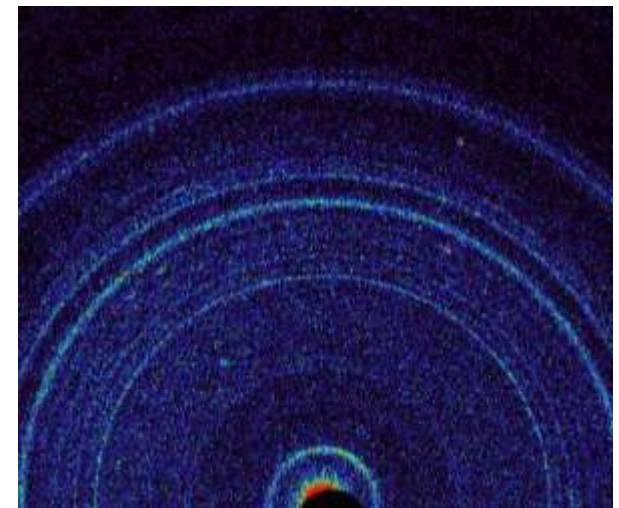
Για κάθε σετ κρυσταλλικών επιπέδων, τυχαία, ένας ή περισσότεροι μικρο-κρύσταλλοι θα είναι προσανατολισμένοι έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι συνθήκες Bragg,

Τεχνικές περίθλασης ακτίνων X



Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0

Περιθλασίμετρο ακτίνων X



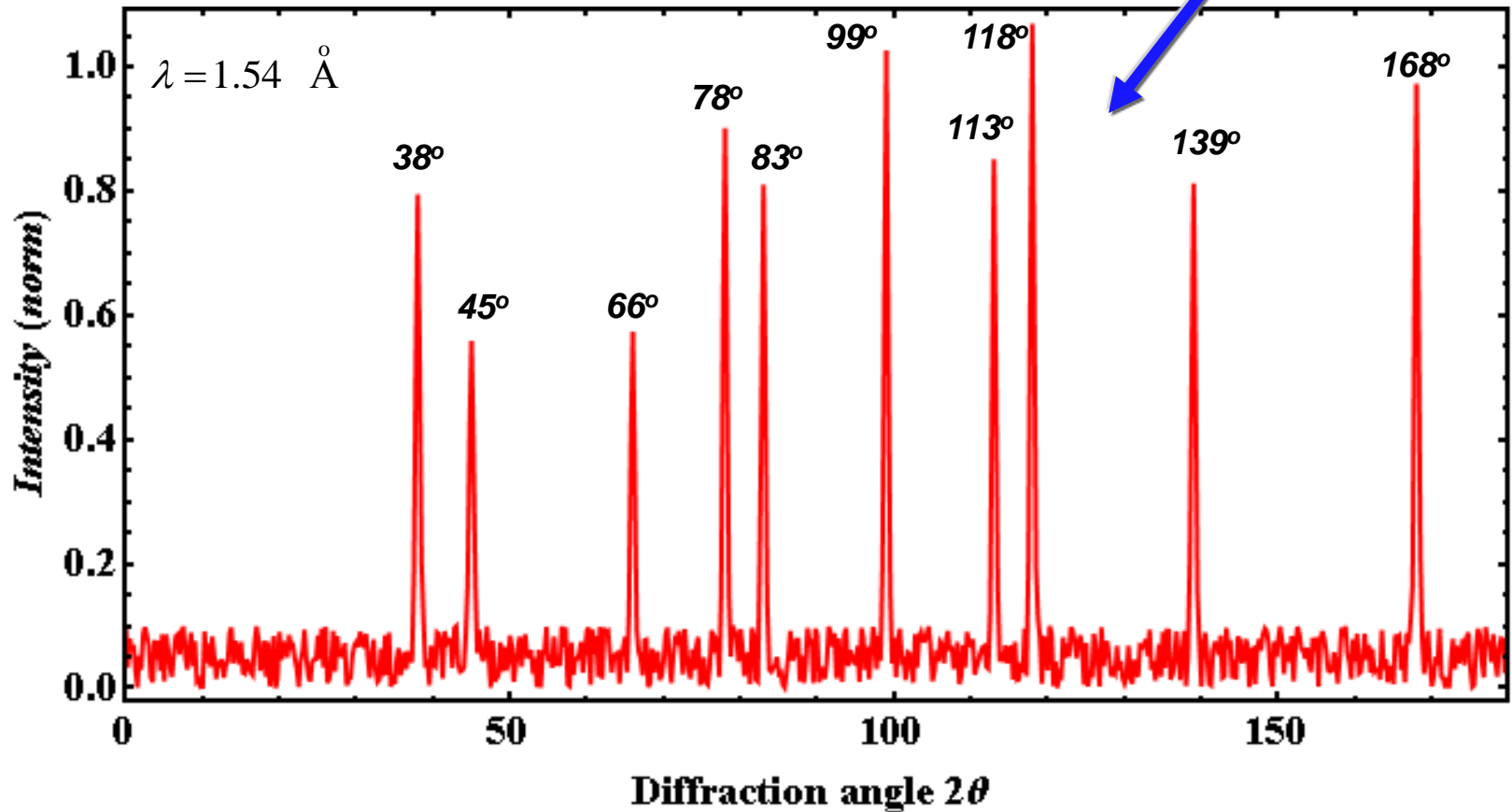
First X-ray diffraction view of Martian soil

NASA

Wikimedia Commons / Public Domain

Ανάλυση φάσματος περίθλασης

Σε ποιο επίπεδο αντιστοιχούν;



Λαμβάνουμε το φάσμα και προσδιορίζουμε τις θέσεις των κορυφών

Κυβικό σύστημα

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

Νόμος Bragg

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2}_{\text{const}} \sin^2 \theta = \underbrace{(h^2 + k^2 + l^2)}_{\text{integer}}$$

π.χ. πολλαπλασιάζουμε με $K=27.3$

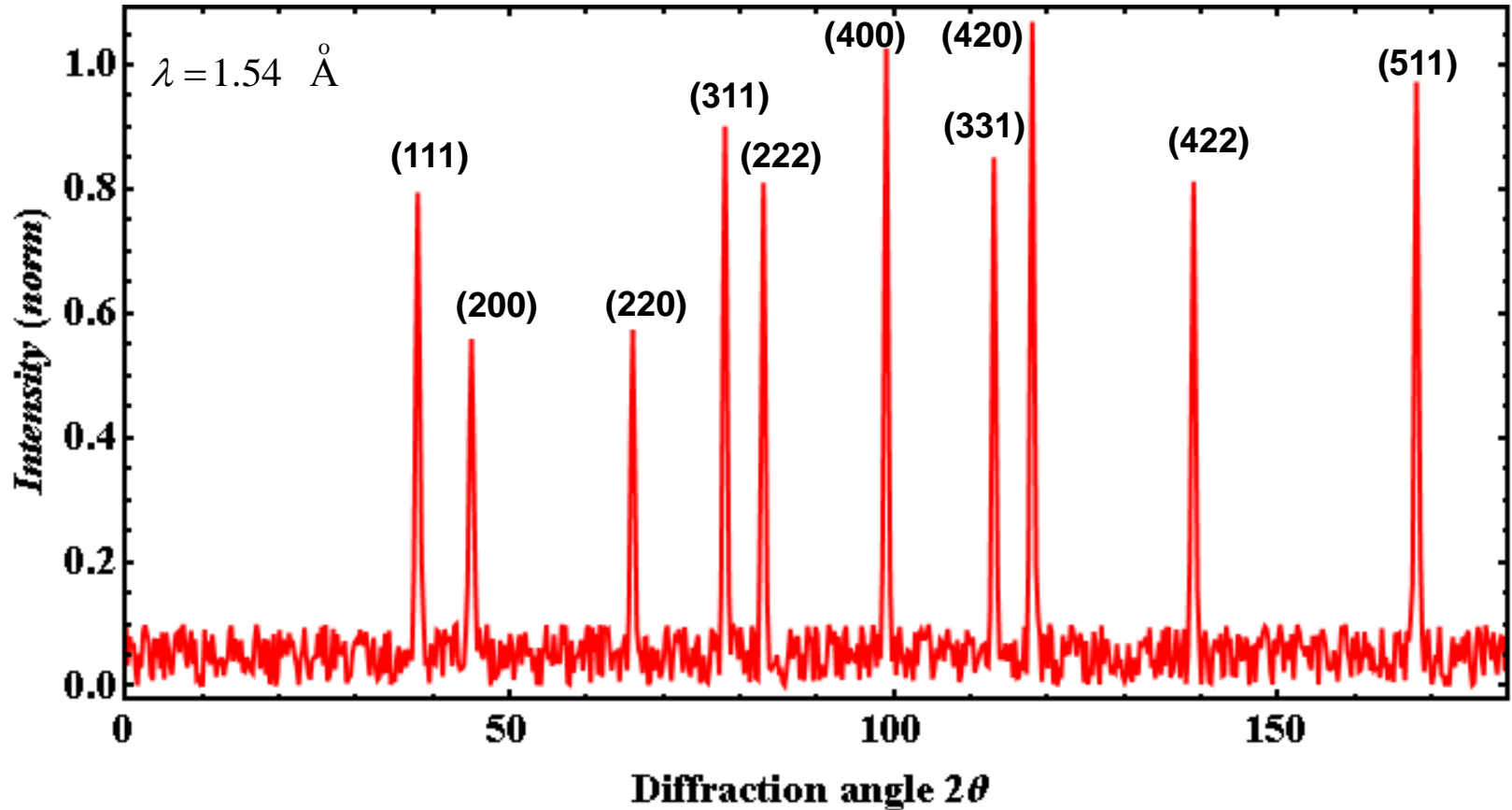
θ	$\sin^2(\theta)$	$K \sin^2(\theta)$	$h^2+k^2+l^2$	(hkl)	a (Å)
19.0	0.11	3.0	3	(111)	4.05
22.5	0.15	4.1	4	(200)	4.02
33.0	0.30	8.2	8	(220)	4.02
39.0	0.40	10.9	11	(311)	4.04
41.5	0.45	12.3	12	(222)	4.02
49.5	0.58	15.8	16	(400)	4.04
56.5	0.70	19.1	19	(331)	4.03
59.0	0.73	19.9	20	(420)	4.04
69.5	0.88	24.0	24	(422)	4.01
84.0	0.99	27.0	27	(511)	4.03

$$a^2 = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \theta}$$

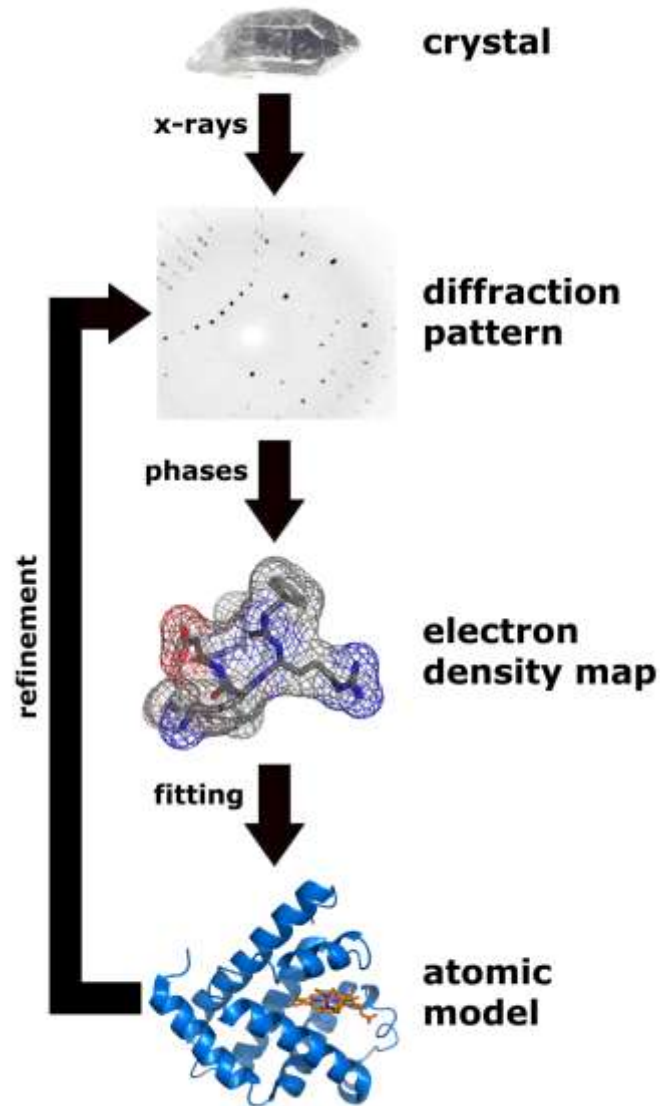
$$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

Υπολογίζουμε τον πλησιέστερο ακέραιο

Αντιστοίχιση κρυσταλλογραφικών επιπέδων



Ανάλυση της δομής με ακτίνες X



Structure determination by X-ray crystallography
Thomas Splettstoesser
Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0