

# Krystalografia z rentgenografią

- Program wykładów. Zaliczenie wykładów.

## Dzisiejszy wykład:

- Tradycyjna definicja kryształu i krystalografii
- Aktualna definicja kryształu i krystalografii
- Elementy symetrii i operacje symetrii w budowie zewnętrznej kryształów
- Projekcje kryształów: cyklograficzna (dla elementów symetrii) i stereograficzna (dla ścian kryształu)

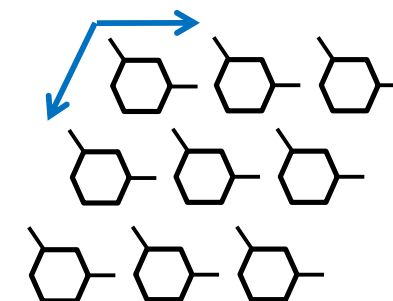
- Budowa zewnętrzna kryształów. Grupy punktowe.  
Budowa wewnętrzna kryształów. Grupy przestrzenne.  
Zależność pomiędzy budową wewnętrzną a zewnętrzną kryształów.
- Dyfrakcja: kierunki i natężenia wiązek ugiętych.
- Wyznaczanie struktury kryształu na poziomie atomowym.
- Metody badań:  
rentgenografia (w tym badania synchrotronowe), neutronografia, elektronografia.
- Obiekty badań:  
nano-, mikro- i makro-kryształy  
kwazikryształy.

# Definicja kryształu i krystalografii

**Tradycyjna definicja krystalografii** – nauka o kryształach.

**Tradycyjna definicja kryształu - definicja mikroskopowa:**

- dotyczy budowy wewnętrznej
- podstawowa cecha kryształu: trójwymiarowa budowa translacyjna (periodyczna), tzn. indywidua chemiczne powtarzają się co pewien wektor w trzech kierunkach nierównoległych i niekoplanarnych.



**Makroskopowa definicja kryształu:**

- dotyczy budowy zewnętrznej
- ciało jednorodne (*tzn. o właściwościach jednakowych w każdym elemencie objętości*) o nieciągłych właściwościach wektorowych (*tzn. zmieniających się istotnie wraz ze zmianą kierunku*).

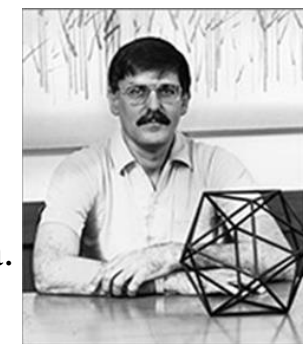
Budowa zewnętrzna jest konsekwencją budowy wewnętrznej.

Definicja mikroskopowa jest nieaktualna. Dlaczego?

1982 r. - odkrycie kwazikryształów (*tzn. kryształów o budowie aperiodycznej*) przez Daniela Shechtmana.

1992 r. - zmiana definicji kryształu (IUCr, Acta Cryst. A48, 1992, 922).

2011 r. - Nagroda Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie kwazikryształów.



Daniel Shechtman

# Definicja kryształu i krystalografii – cd.

## Aktualna definicja kryształu:

**A material is a crystal if it has essentially a sharp diffraction pattern.**

The word "essentially" means that most of the intensity of the diffraction is concentrated in relatively sharp Bragg peaks, besides the always present diffuse scattering.

**Kryształ – materiał dający istotnie dyskretny obraz dyfrakcyjny.**

## Aktualna definicja krystalografii:

- bada materię skondensowaną, głównie o budowie translacyjnej
- na poziomie atomowym (tzn. określa położenie atomów/ionów oraz ich drgania termiczne)
- za pomocą różnych metod: dyfrakcji promieni rentgenowskich, neutronów, elektronów, symulacji komputerowych.

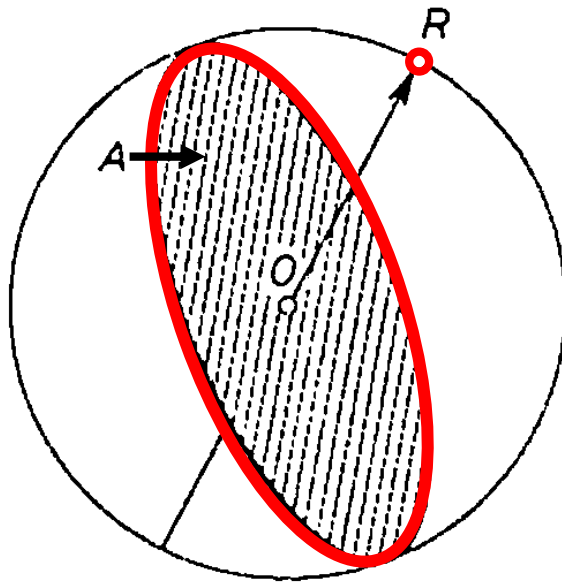
# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna

## Projekcja (rzut) cyklograficzna i projekcja (rzut) stereograficzna:

I etap – projekcja sferyczna, odmienny w obu projekcjach

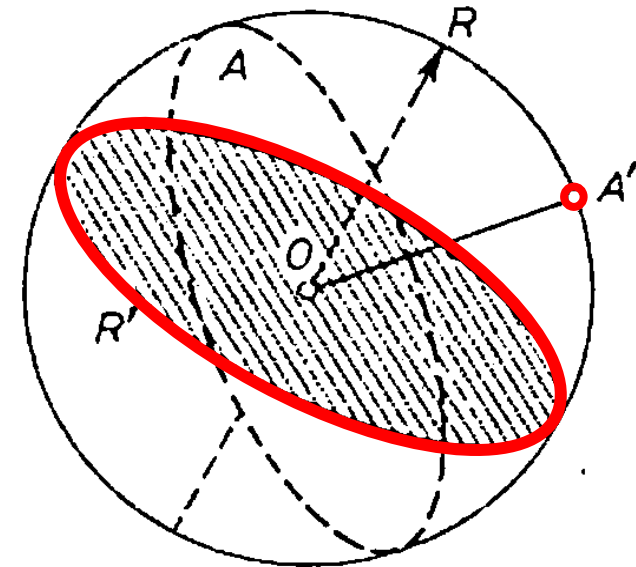
II etap – projekcja ze sfery na tzw. koło projekcji, jednakowy w obu projekcjach

### **I etap** w projekcji cyklograficznej projekcja sferyczna bezpośrednia



Rzut płaszczyzny A to okrąg (tzw. koło wielkie).  
Rzut prostej OR to punkt na górnej połowie sfery R.

### **I etap** w projekcji stereograficznej projekcja sferyczna pośrednia



Rzut płaszczyzny A to punkt A' na górnej połowie sfery.  
Rzut prostej OR to tzw. koło wielkie R'.

# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

## I etap – cd.

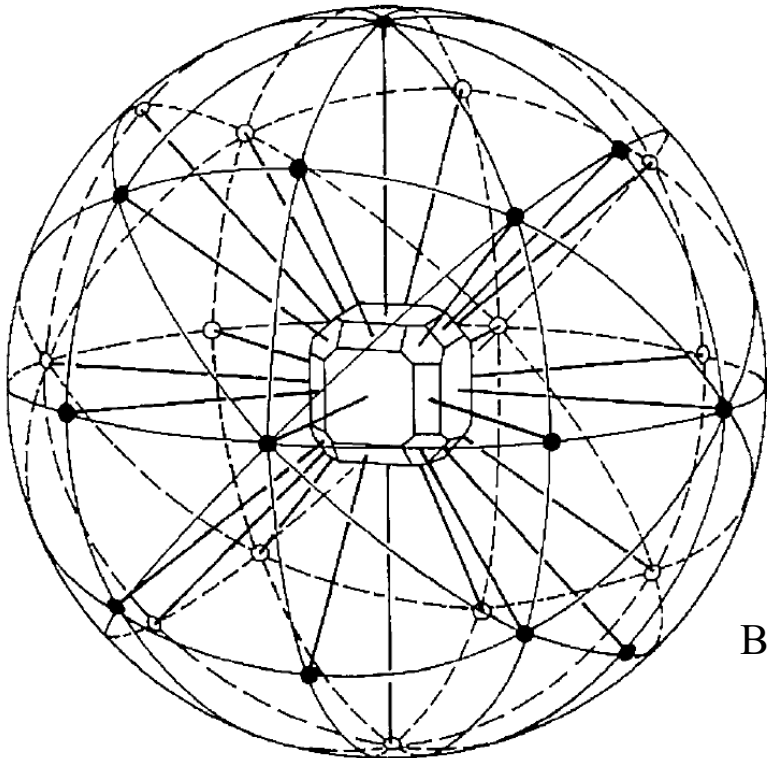
### Rzutowanie kryształów:

ściany kryształu – rzut sferyczny pośredni.

Kryształ umieszczamy w środku sfery (środek kryształu i środek sfery pokrywają się, promień sfery dowolny).

Projekcja sferyczna pośrednia: wystawiamy normalne do ścian (półproste na zewnątrz kryształu) i patrzymy gdzie przetną sferę.

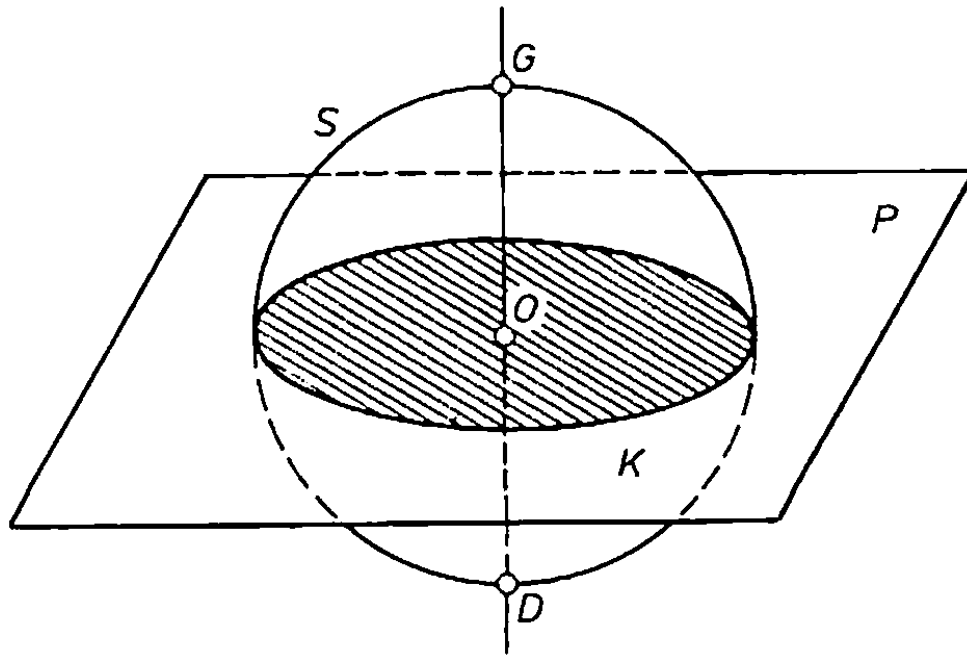
Punkt przecięcia sfery przez normalną nazywamy **biegunem ściany**.



Bieguny ścian kryształu (na rysunku: kropki i kółka).

# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

**II etap:** rzut centralny ze sfery na koło projekcji



P – płaszczyzna projekcji

S – sfera projekcji

K – koło projekcji

G – punkt oczny (wzrokowy) górny

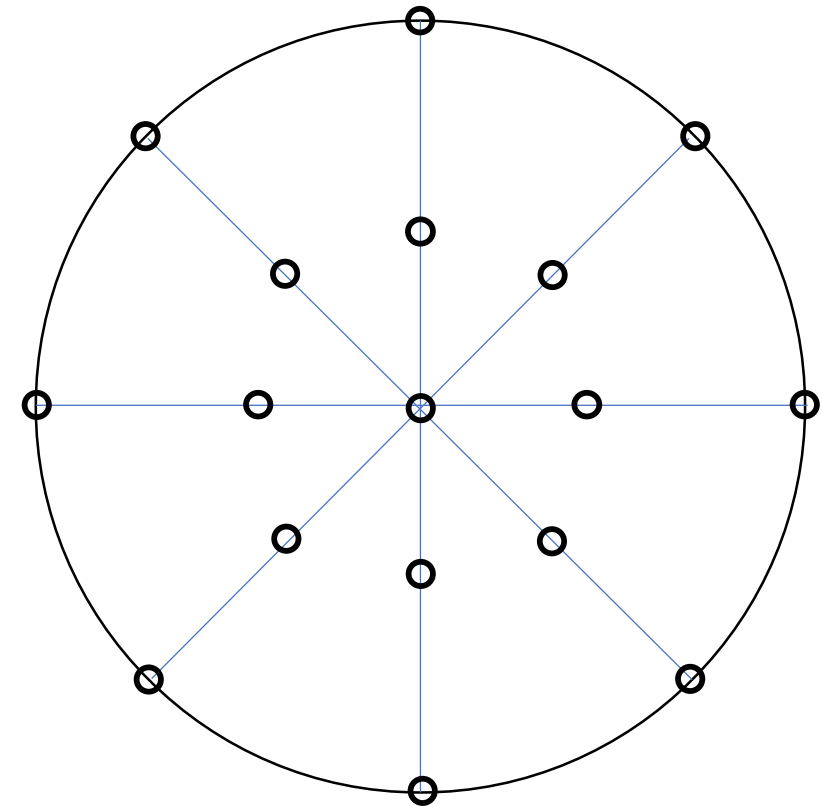
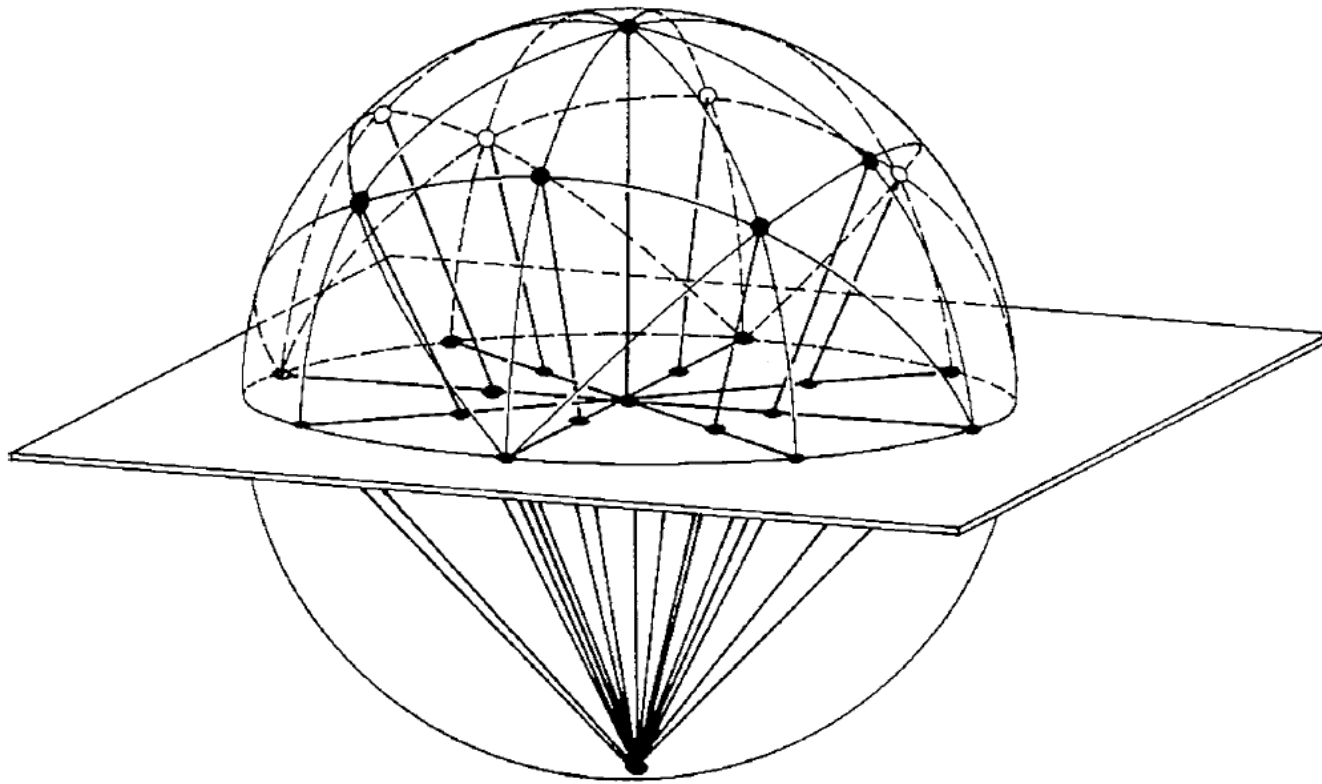
D – punkt oczny (wzrokowy) dolny

GOD – oś projekcji

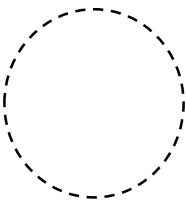
# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

## II etap – cd.

Biegun ściany kryształu łączy się odcinkiem z przeciwnym punktem wzrokowym.  
Punkt przebicia koła projekcji przez ten odcinek to rzut stereograficzny ściany kryształu.



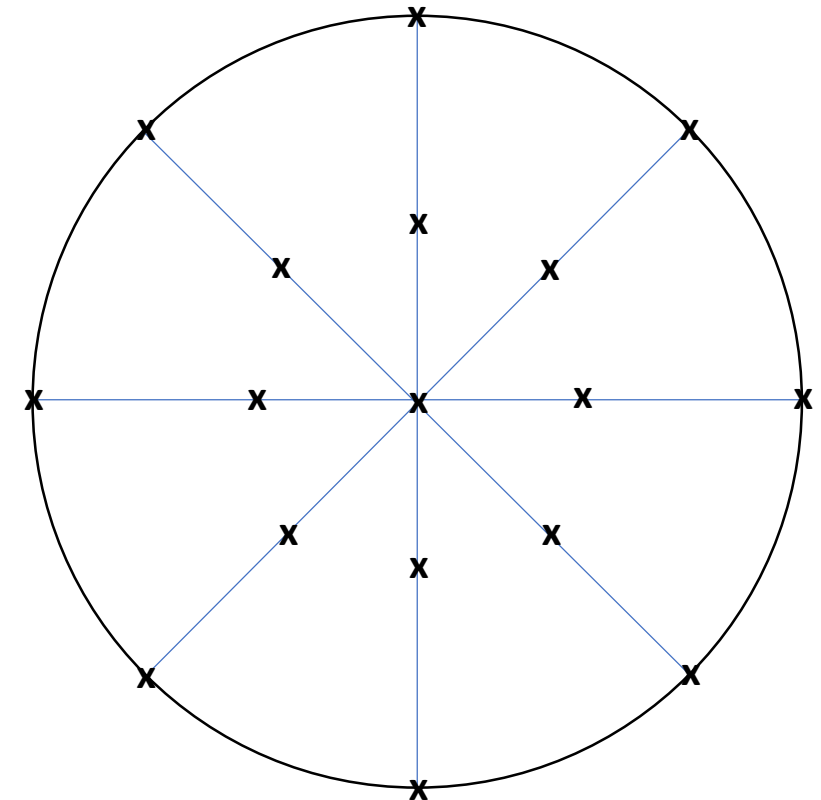
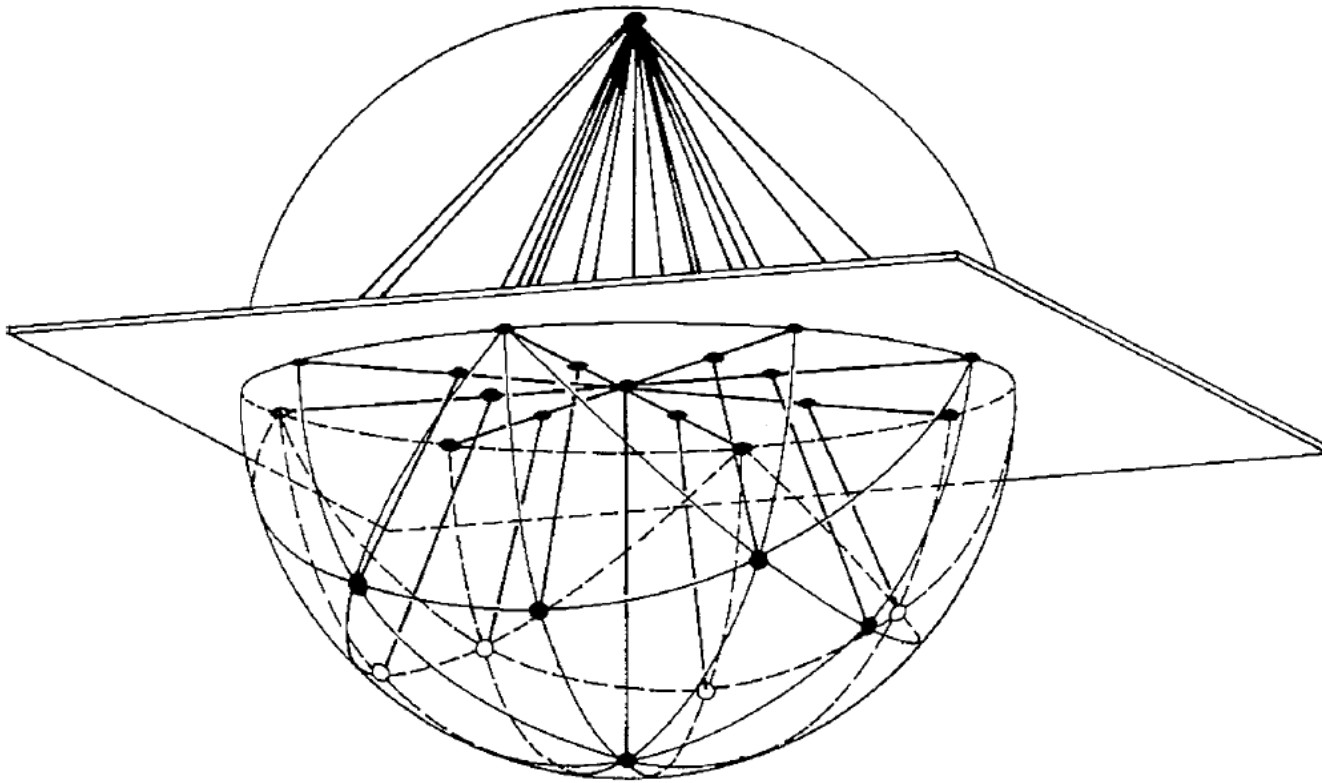
Rzut stereograficzny ścian kryształu





# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

## II etap – cd.



Rzut stereograficzny ścian kryształu

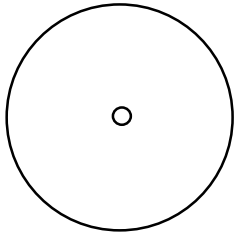
W celu rozróżnienia punktów leżących na górnej połowie sfery od leżących na dolnej połowie sfery stosujemy oznaczenia: o oraz x.

W International Tables of Crystallography: o oraz •

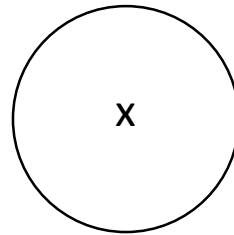
# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

Gdzie będzie rzut stereograficzny następujących ścian kryształu:

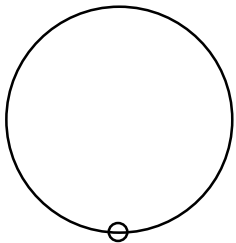
- poziomej górnej



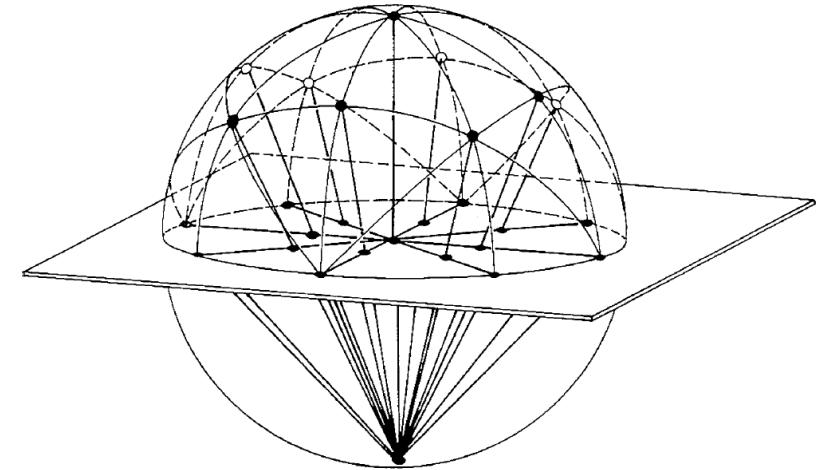
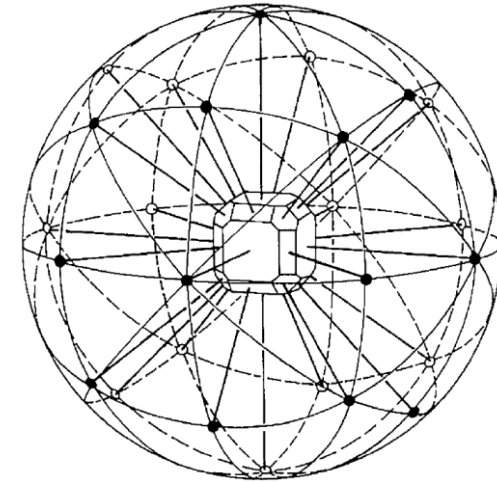
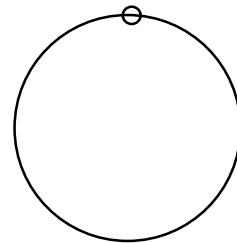
- poziomej dolnej



- pionowej przedniej



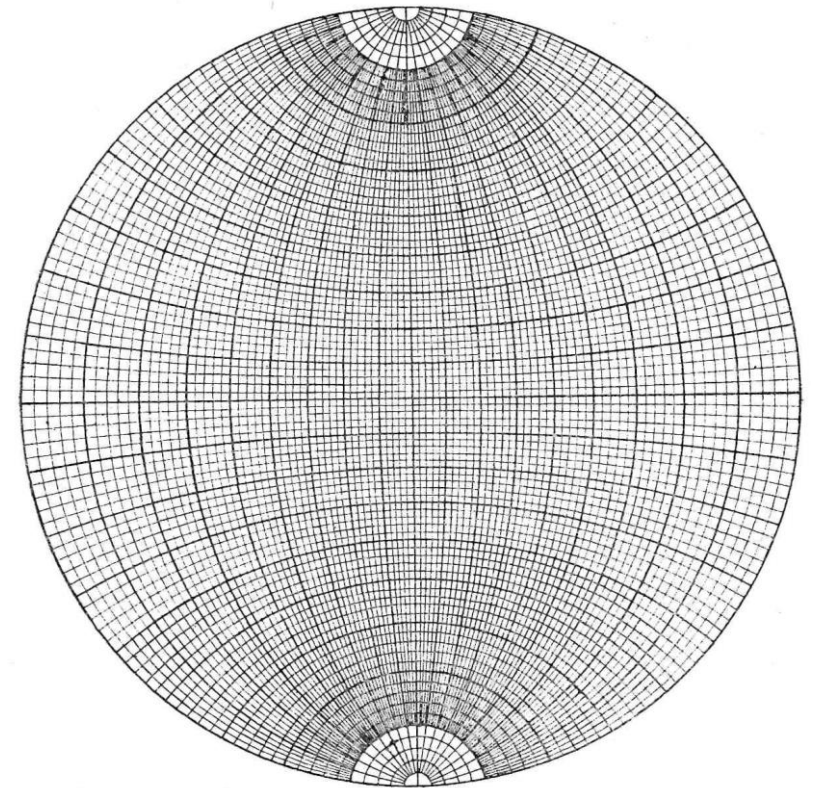
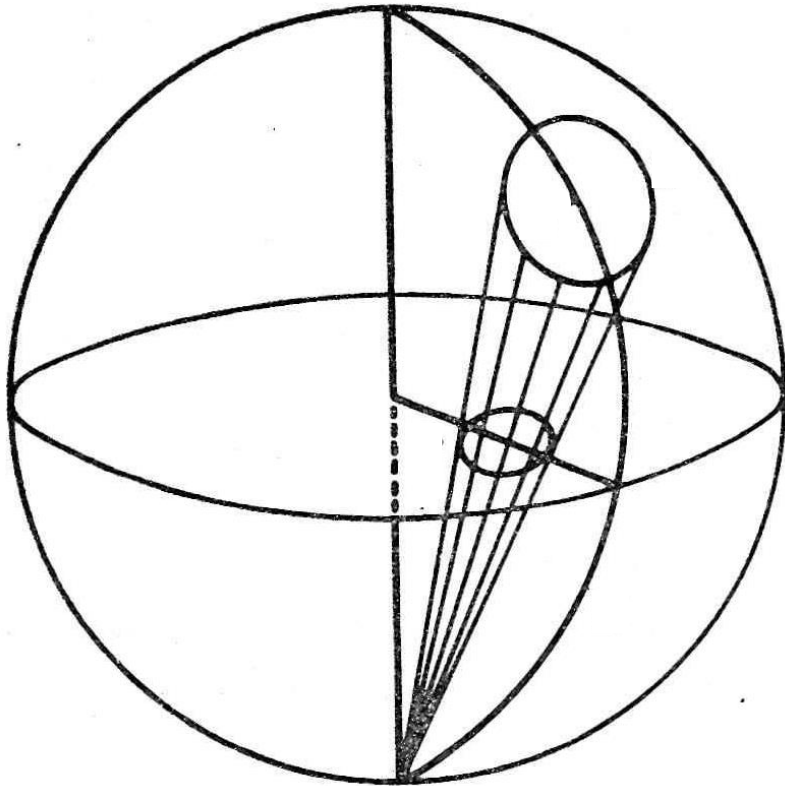
- pionowej tylnej



**Im „bardziej pionowa” ściana, tym punkty bliżej obwodu koła projekcji.**

# Projekcja cyklograficzna i projekcja stereograficzna – cd.

Cecha rzutu centralnego ze sfery na koło projekcji:  
**koła małe rzutują się na koła małe.**



Siatka Wulfa

# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów

**Operacja symetrii w kryształach** – przekształcenie, które doprowadza do kryształu identycznego z wyjściowym.

**Element symetrii** – zbiór punktów (lub punkt), względem których dokonywana jest operacja symetrii.

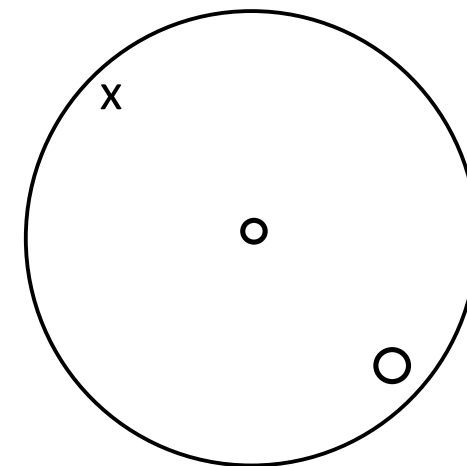
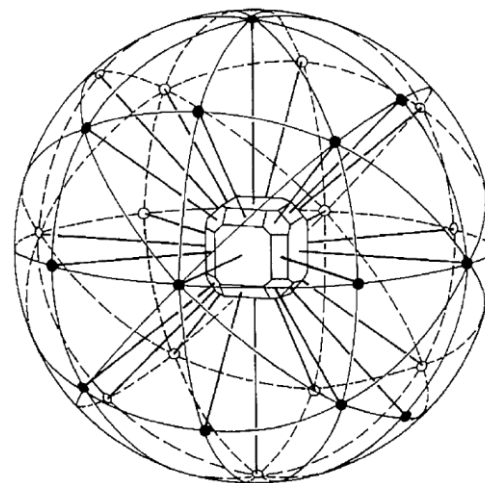
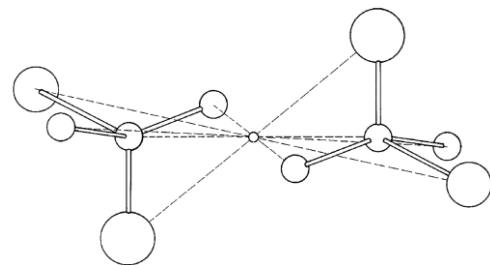
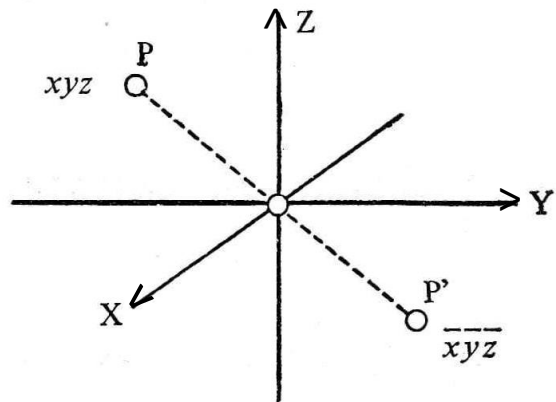
**Rodzaje elementów symetrii w budowie zewnętrznej kryształów:**

1. Środek symetrii (inversion centre, symmetry centre)
2. Płaszczyzna zwierciadlana (mirror plane, reflection plane)
3. Osie symetrii
  - a) osie właściwe, zwykłe (rotation axes)
  - b) osie inwersyjne (rotoinversion axes)

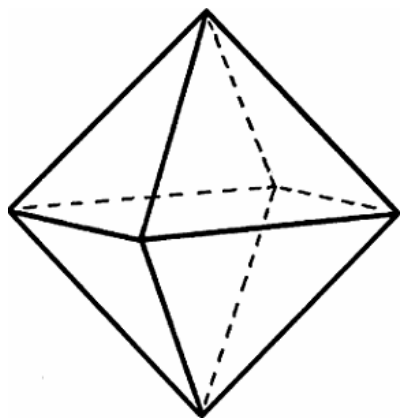
Elementy symetrii posiadają symbole graficzne i symbole cyfrowe/literowe.

# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

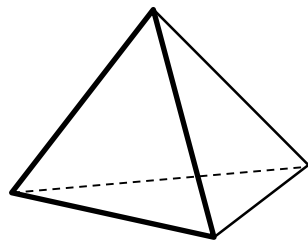
## Środek symetrii $\bar{1}$



Koło projekcji.



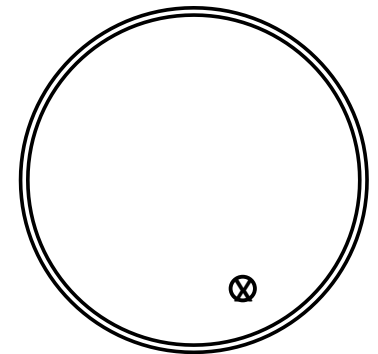
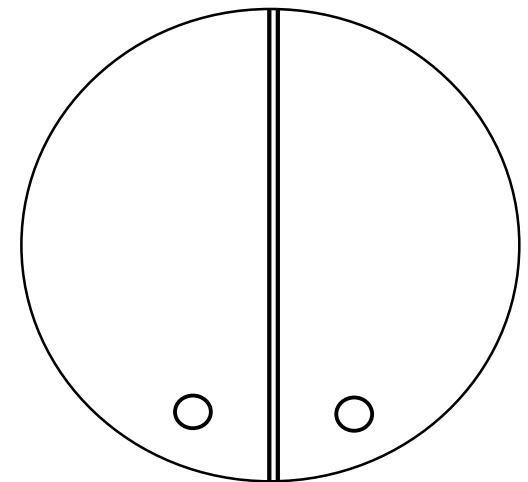
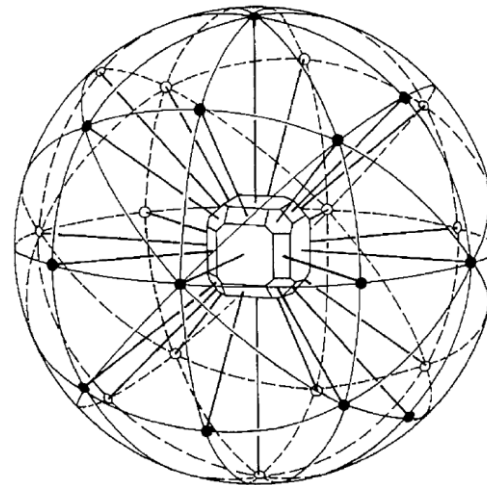
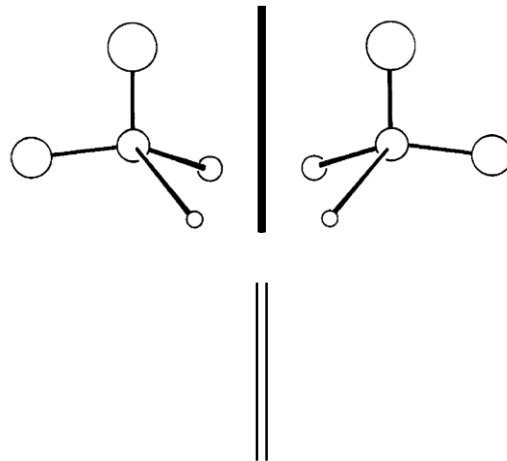
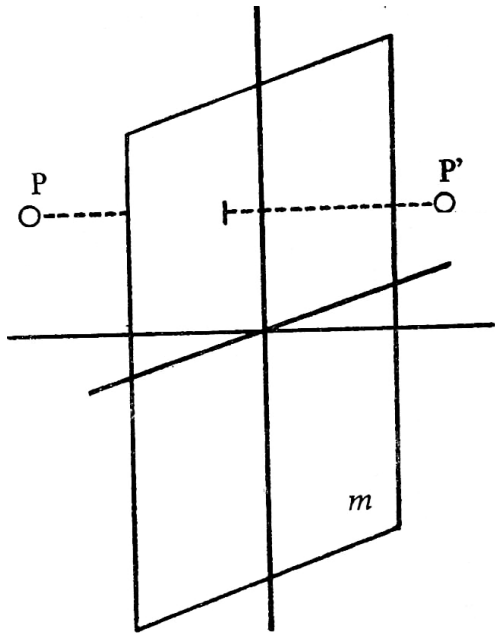
Kryształ  
centrosymetryczny



Kryształ  
niecentrosymetryczny

# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

## Płaszczyzna zwierciadlana $m$



# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

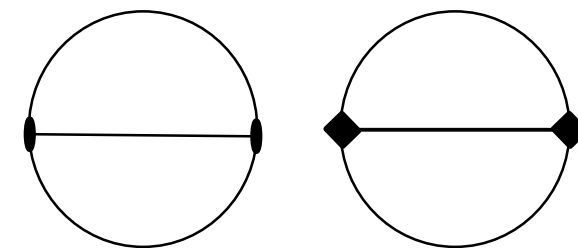
## Osie właściwe

Definicja krotności osi:

Oś nazywamy n-krotną, jeśli obrót wynosi  $360^\circ/n$  (należy pamiętać o definicji operacji symetrii w kryształach).

Krotność osi w kryształach o budowie translacyjnej:

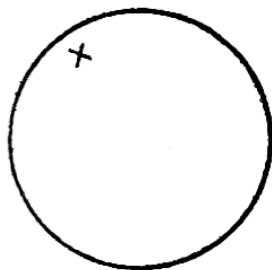
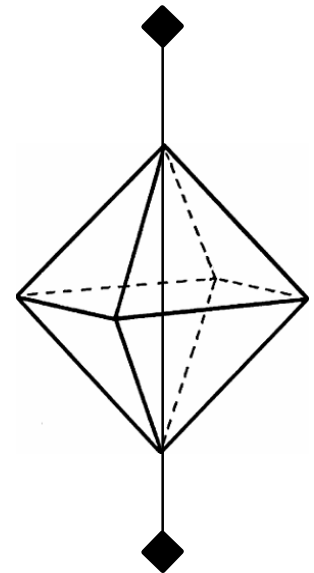
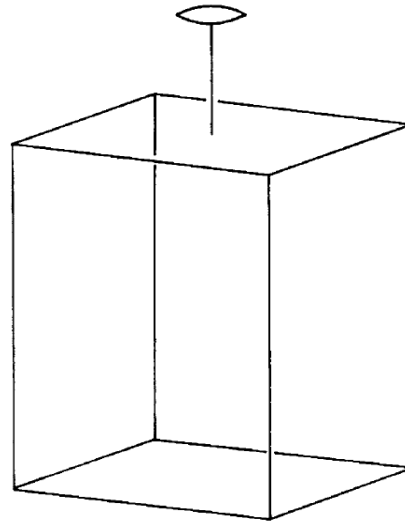
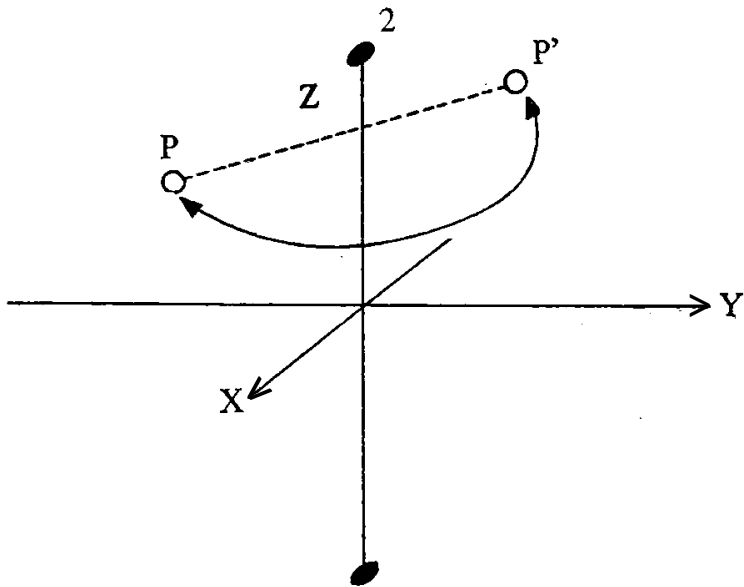
Oś właściwa	Symbol cyfrowy	Symbol graficzny	Kąt obrotu
jednokrotna	1		$360^\circ$
dwukrotna	2	●	$180^\circ$
trójkrotna	3	▲	$120^\circ$
czterokrotna	4	◆	$90^\circ$
sześciokrotna	6	⬢	$60^\circ$



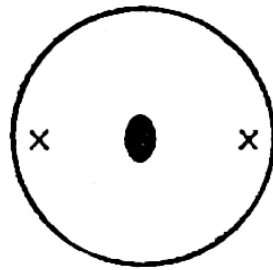
Symbole osi 2 i 4  
leżących na kole projekcji.

# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

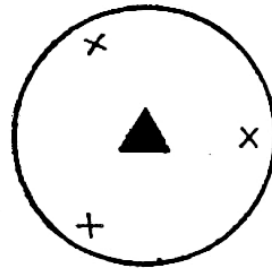
## Osie właściwe – cd.



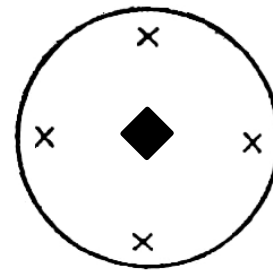
1



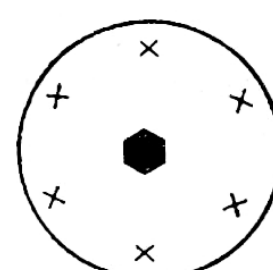
2



3



4



6



# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

**Punkty symetrycznie równoważne (równoznaczne)** to punkty będące swoimi wzajemnymi obrazami w operacji symetrii.

**Punkty w położeniu ogólnym** – nie leżą na elemencie/elementach symetrii.

**Punkty w położeniu szczególnym** – leżą na elemencie/elementach symetrii.

# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

## Osie inwersyjne

Obrót wokół osi inwersyjnej składa się z dwóch następujących operacji:

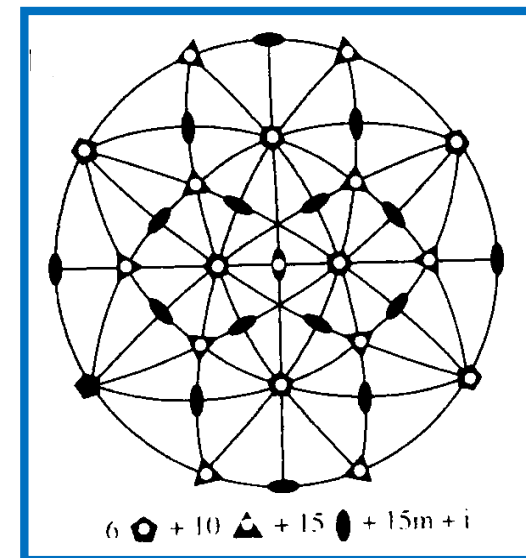
- obrót wokół osi właściwej
- odbicie w środku symetrii.

Kolejność obu operacji jest dowolna.

Obrazem motywu wyjściowego jest motyw dopiero po obu operacjach.

Krotność osi w kryształach o budowie translacyjnej:

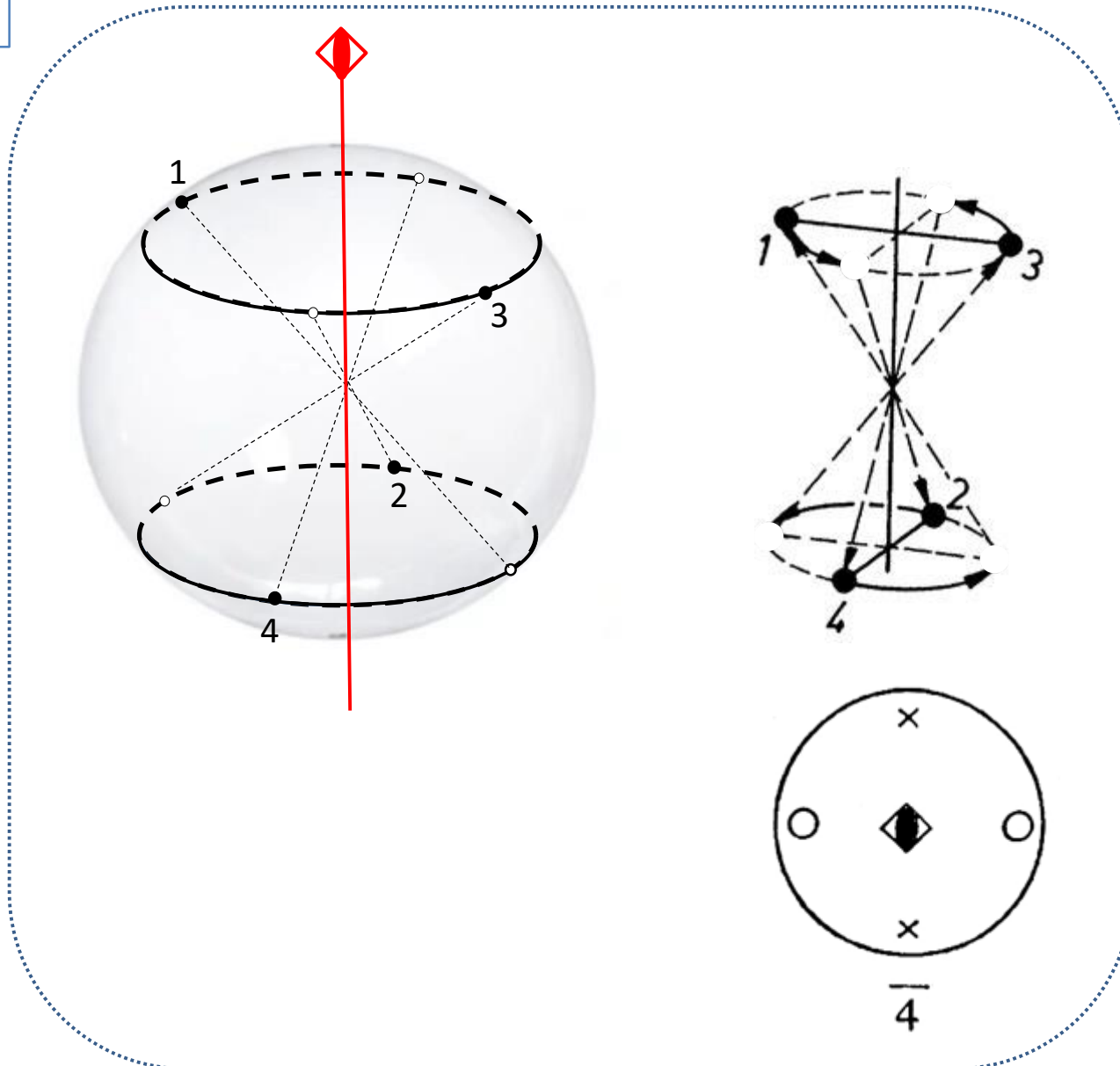
Oś inwersyjna	Symbol cyfrowy	Symbol graficzny	Kąt obrotu
jednokrotna	$\bar{1}$	○	360°
dwukrotna	m		180°
trójkrotna	$\bar{3}$	▲	120°
czterokrotna	$\bar{4}$	◊	90°
sześciokrotna	$\bar{6}$	⬠	60°



Rzut cyklograficzny elementów symetrii w kwazikryształach odkrytym przez Shechtmana (Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 1951-1953).

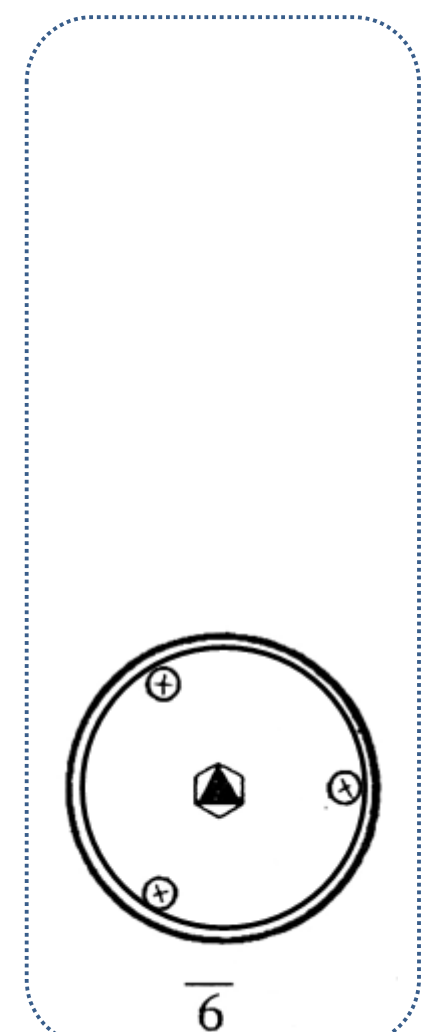
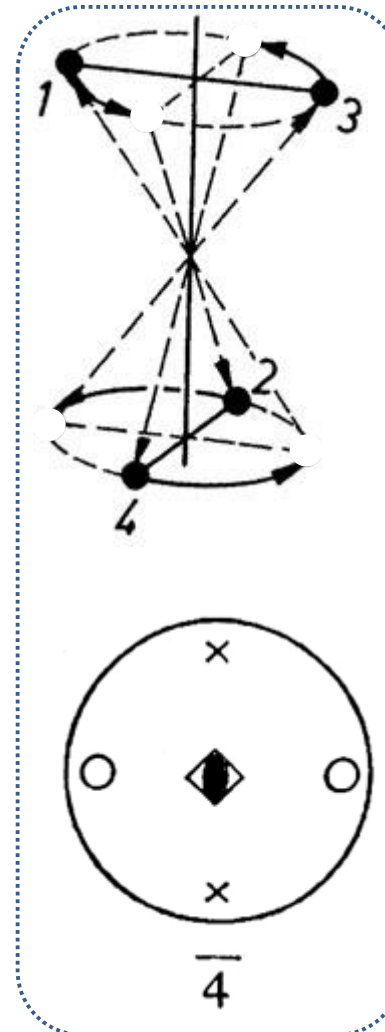
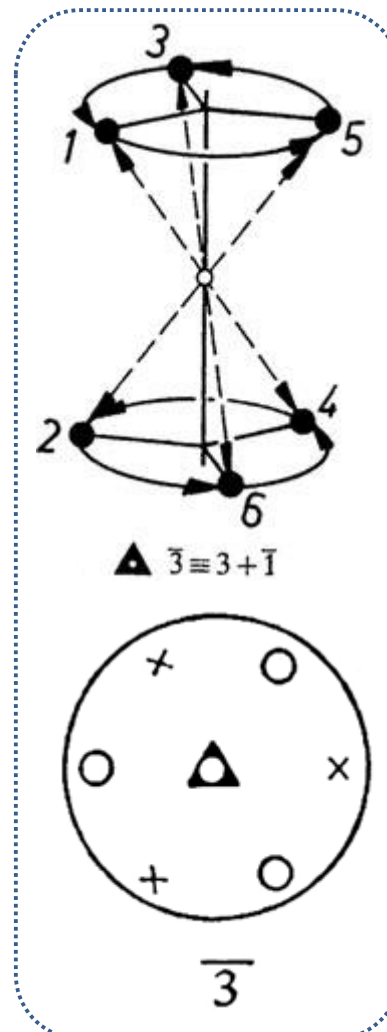
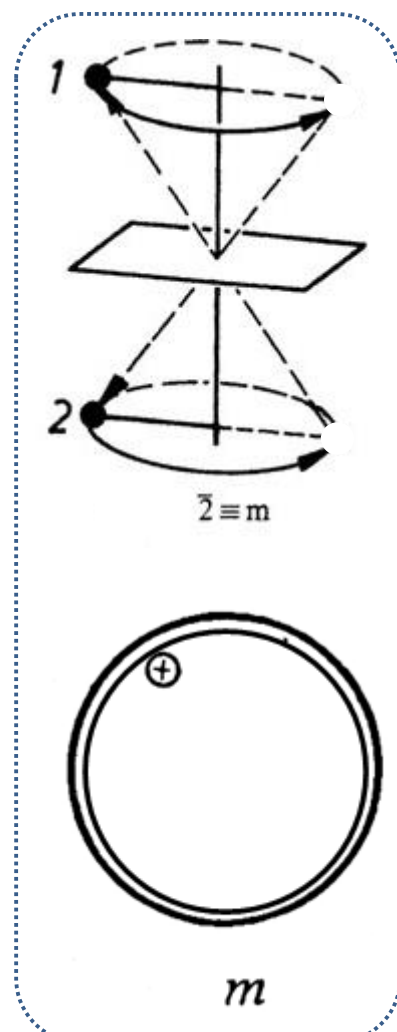
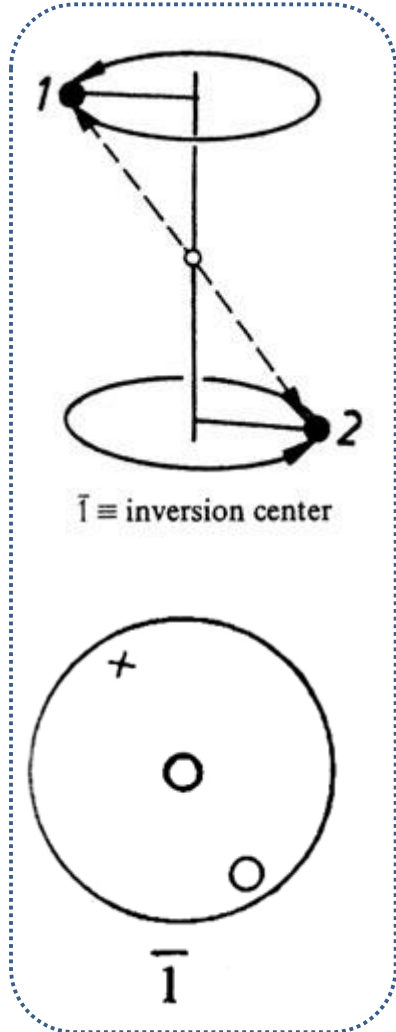
# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

## Osie inwersyjne – cd.



# Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów – cd.

## Osie inwersyjne – cd.



Z powyższych rysunków widać, że kryształy posiadające oś trójkrotną inwersyjną lub jednokrotną inwersyjną są centrosymetryczne (naprzeciwko krzyżyków znajdują się kółeczka, tak jak wymaga tego środek symetrii na slajdzie 13).

# Układy krystalograficzne

## Układy krystalograficzne i elementy symetrii je charakteryzujące:

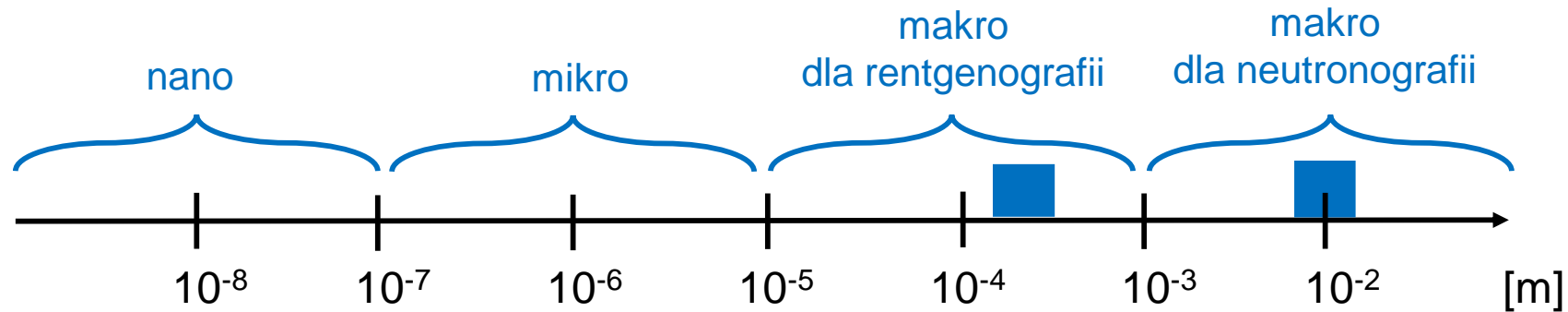
- trójskośny (triclinic) – oś jednokrotna; środek symetrii
- jednoskośny (monoclinic) – jedna oś dwukrotna; jedna płaszczyzna symetrii
- rombowy (orthorhombic) – trzy osie dwukrotne wzajemnie prostopadłe; jedna oś dwukrotna równoległa do linii przecięcia dwóch prostopadłych płaszczyzn symetrii
- tetragonalny (tetragonal) – jedna oś czterokrotna
- trygonalny (trigonal) – jedna oś trójkrotna
- heksagonalny (hexagonal) – oś sześciokrotna
- regularny (cubic) – cztery osie trójkrotne

Struktury krystaliczne związków organicznych:

układ	[%]
trójskośny	26
jednoskośny	52
rombowy	17
tetragonalny	5
trygonalny	
heksagonalny	
regularny	

# Wielkość badanych kryształów

## Wielkość obiektów badanych w krystalografii



Nowe, silne źródła promieniowania synchrotronowego umożliwiają badanie nanokryształów i mikrokryształów za pomocą metod stosowanych dla obiektów skali makro.

## Omówione zagadnienia:

- Tradycyjna definicja kryształu i krystalografii
- Aktualna definicja kryształu i krystalografii
- Projekcje kryształów: cyklograficzna (dla elementów symetrii) i stereograficzna (dla ścian kryształu)
- Elementy symetrii w budowie zewnętrznej kryształów:
  - środek symetrii, płaszczyzna zwierciadlana, osie właściwe, osie inwersyjne
  - punkty symetrycznie równoważne
- Układy krystalograficzne i ich charakterystyka
- Wielkość obiektów badanych za pomocą metod krystalograficznych