κρυσταλλος

KRYSTALOGRAFIA

Prof. nzw. dr hab. Jarosław Mizera & dr inż. Joanna Zdunek

Krystalografia to nauka zajmująca się opisem i badaniem periodycznej budowy wewnętrznej materiałów krystalicznych oraz ich klasyfikacją.

Plan wykładu:

1. Prawa i pojęcia podstawowe
2. Klasyfikacja kryształów. Typy struktur
3. Projekcje krystalograficzne

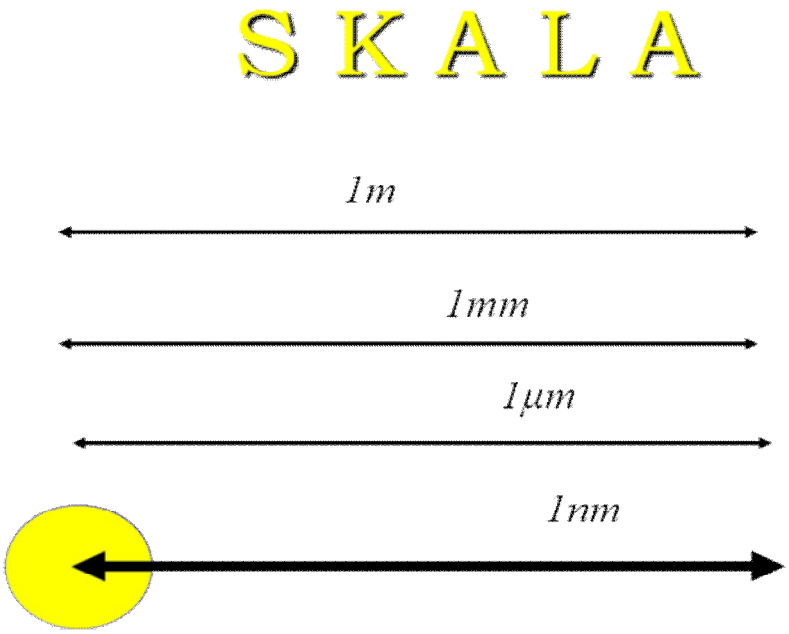
Zalecana literatura:

- Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec „Krystalografia", PWN Warszawa 1996
- Z. Bojarski, E. Łagiewka „Rentgenowska analiza strukturalna", PWN Warszawa 1988
- Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec „Materiały do nauki krystalografii", PWN Warszawa 1986

Materiały z „www":

- www.ch.pw.edu.pl/~janzac/krystalografia/
- www.komkryst.int.pan.wroc.pl/
- www.edupress.pl
- www.chem.uw.edu.pl

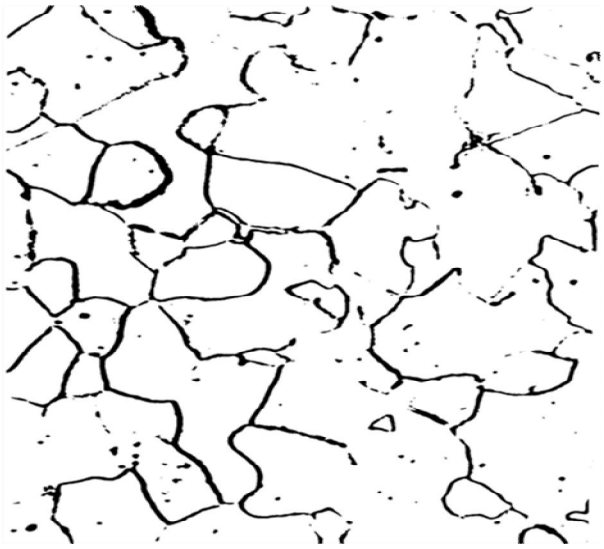
1. Prawa i pojęcia podstawowe



Mówiąc o krystalografii należy zdać sobie sprawę, że nauka ta odnosi się do elementów budowy wewnętrznej materiałów (atomy, jony) w skali nanometrycznej.

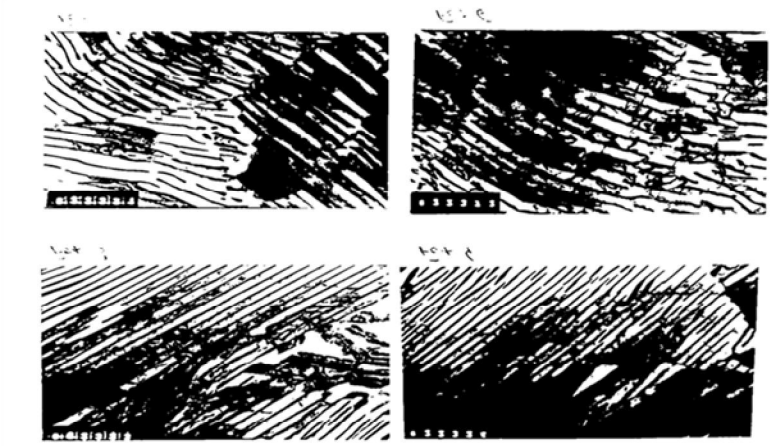
Materiały polikrystaliczne zbudowane są z ziaren (np. w większości materiałów konstrukcyjnych ich wielkość nie przekracza kilku μm). Mikrostruktura materiałów, np. przekrój szyny może być analizowana na różnych poziomach szczegółowości, np. makroskopowym (rysunek powyżej) tzn. po odpowiednim przygotowaniu powierzchni obserwowanej nieuzbrojonym okiem.

...widok przekroju szyny w mikroskopie optycznym...



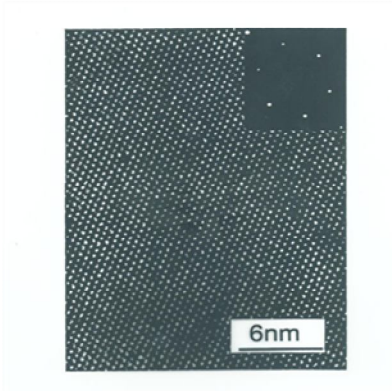
... lub na poziomie mikroskopii optycznej (powiększenia rzędu kilkuset razy) umożliwiającej obserwację kształtu i wielkości ziaren (krystalitów) tworzących polikryształ.

...fragment widziany w transmisyjnym mikroskopie elektronowym



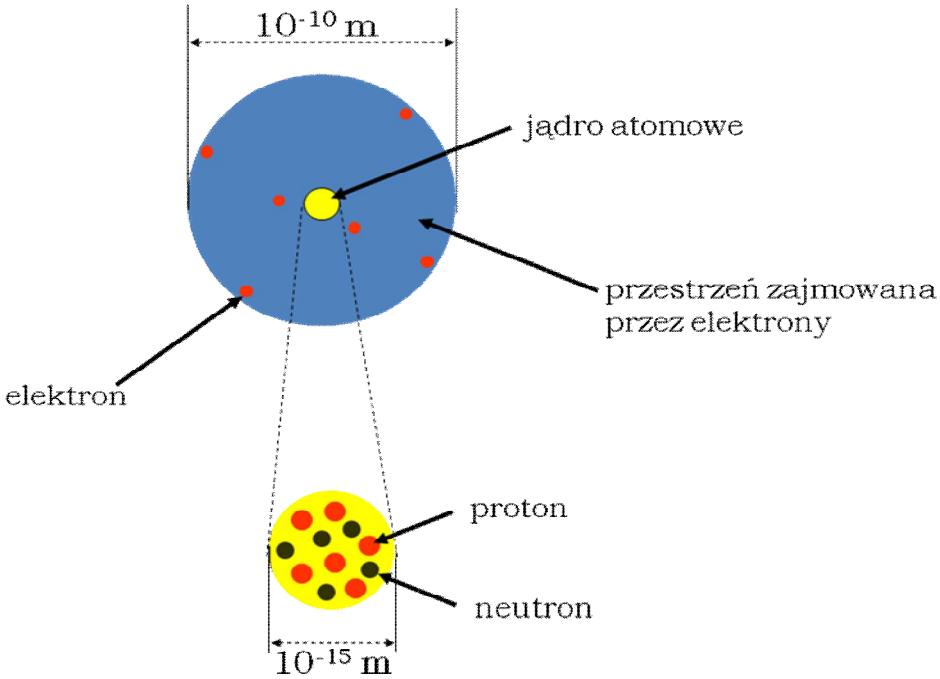
Kolejnym „uszczegółowieniem" obserwacji mikrostruktury jest analiza mikrostruktury materiału przy użyciu mikroskopii elektronowej pozwalającej na ujawnienie szczegółów budowy wewnętrznej materiałów takich jak granice ziaren, wydzielenia czy dyslokacje w skali dziesiątek lub setek części mikrometra.

...widok materiału w transmisyjnym wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym...

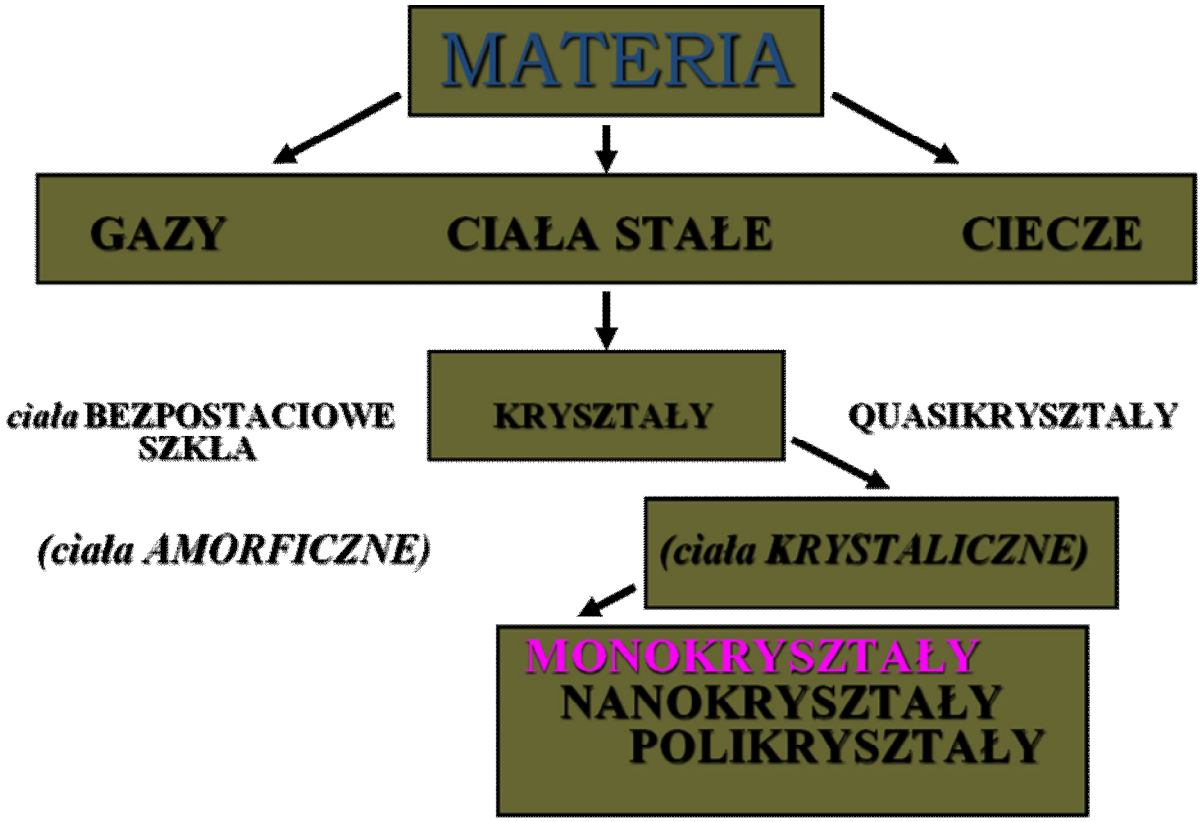


Użycie wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (High Resolution Electron Microscopy) pozwala na obserwację periodycznego ułożenia atomów (odległości nanometryczne, np. odległość między atomami w aluminium ~4Å).

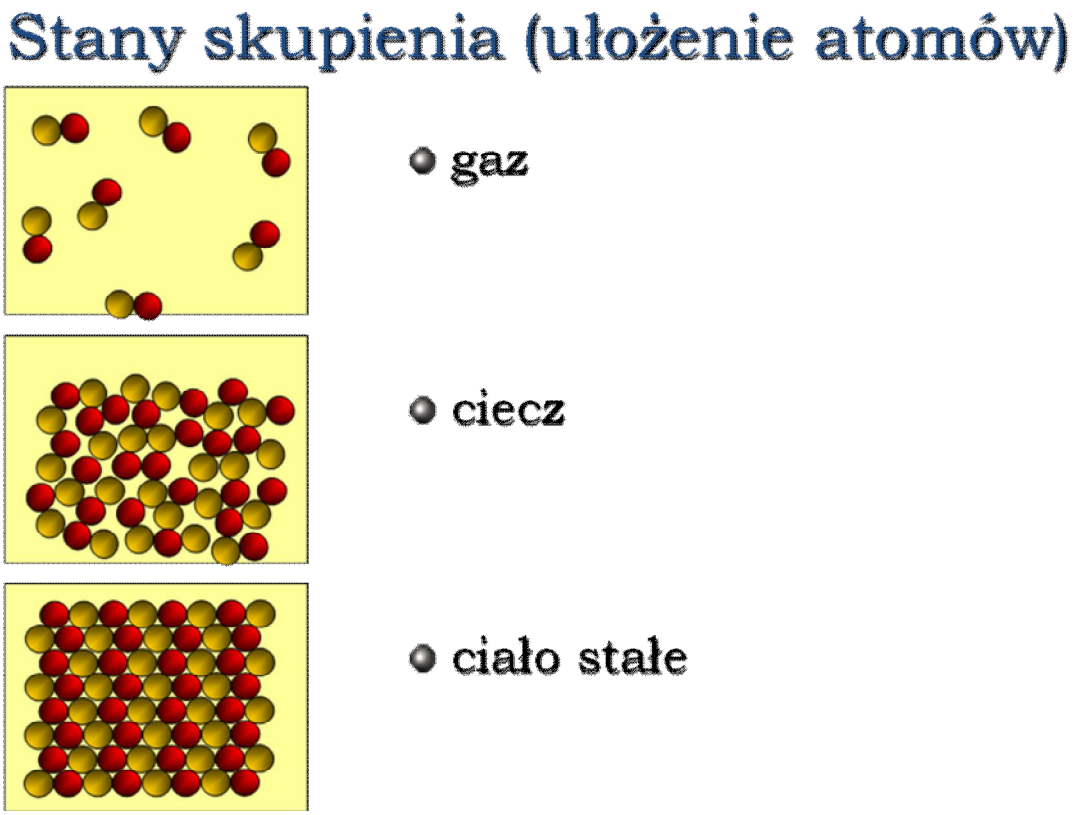
Jasne „kropki" na zdjęciu obrazują kolumny atomów prostopadle do płaszczyzny obserwacji.

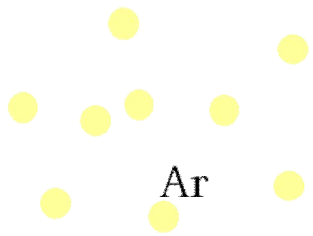


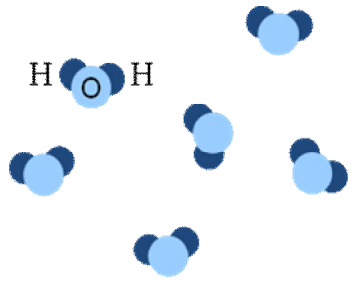
Schemat budowy wewnętrznej atomu.

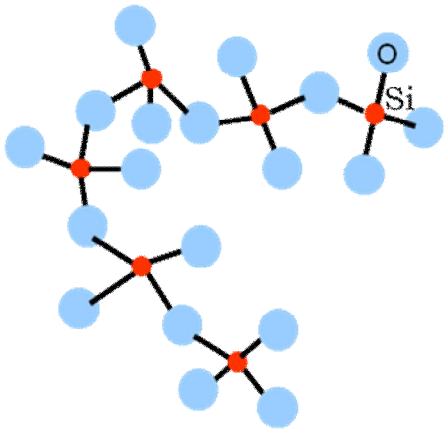


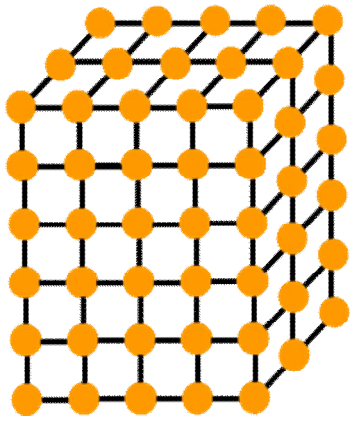
Krystalografia zajmuje się opisem ciał krystalicznych





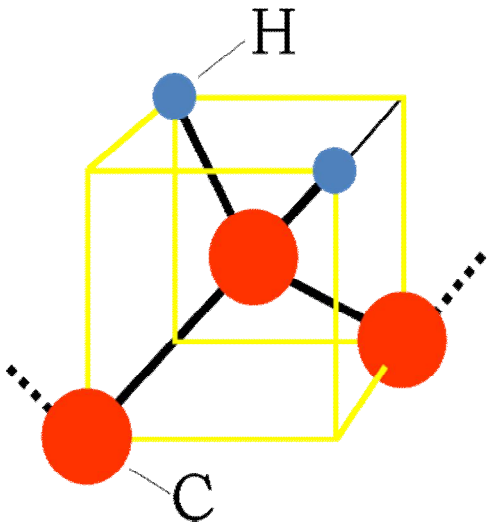






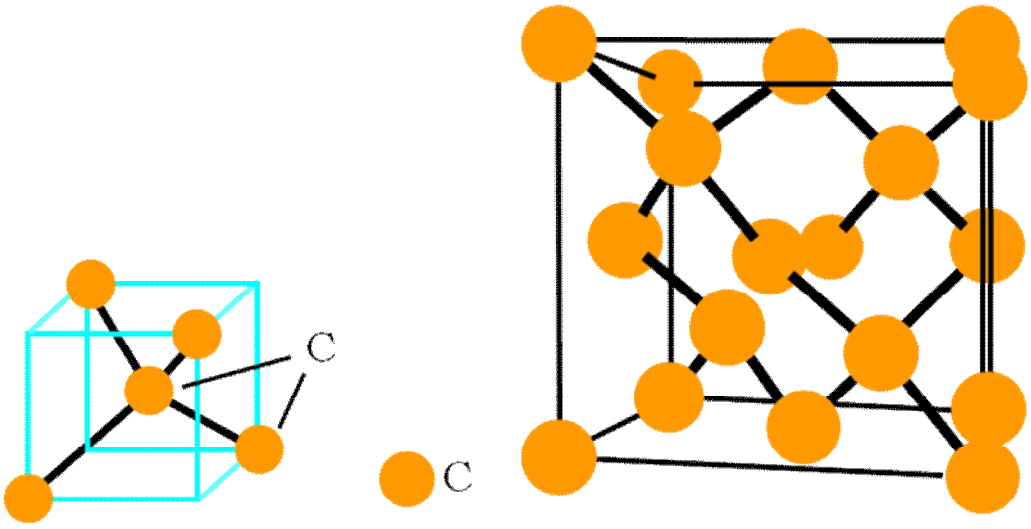
W zależności od stanu skupienia atomy (jony) tworzą w przestrzeni układy nieuporządkowane (gaz, ciecz) lub uporządkowane tzw. kryształy w ciałach stałych (w pewnych warunkach w stanie tym może występować struktura nieuporządkowana w przestrzeni tzw. amorficzna).

Bliski porządek w etylenie…



Uporządkowanie to może być bliskiego zasięgu, np. w etylenie .

i porządek daleki...



Diament

... lub dalekiego zasięgu, np. diament.

odległości

- zależność od wiązania np. C

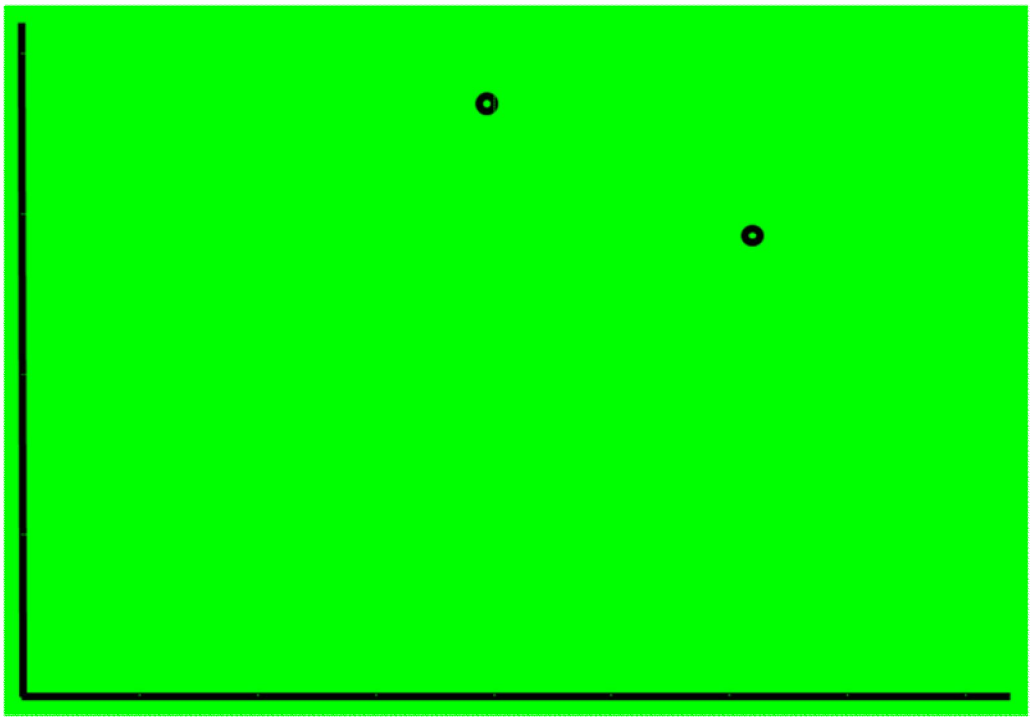
pojedyncze C – C	(diament)	0.1542 nm
podwójne C = C	(etylen)	0.1330 nm
potrójne C ≡ C	(acetylen)	0.1204 nm

Odległości między tymi samymi atomami mogą być zmienne w zależności od charakteru wiązania, np. pomiędzy atomami węgla.

Mała dygresja

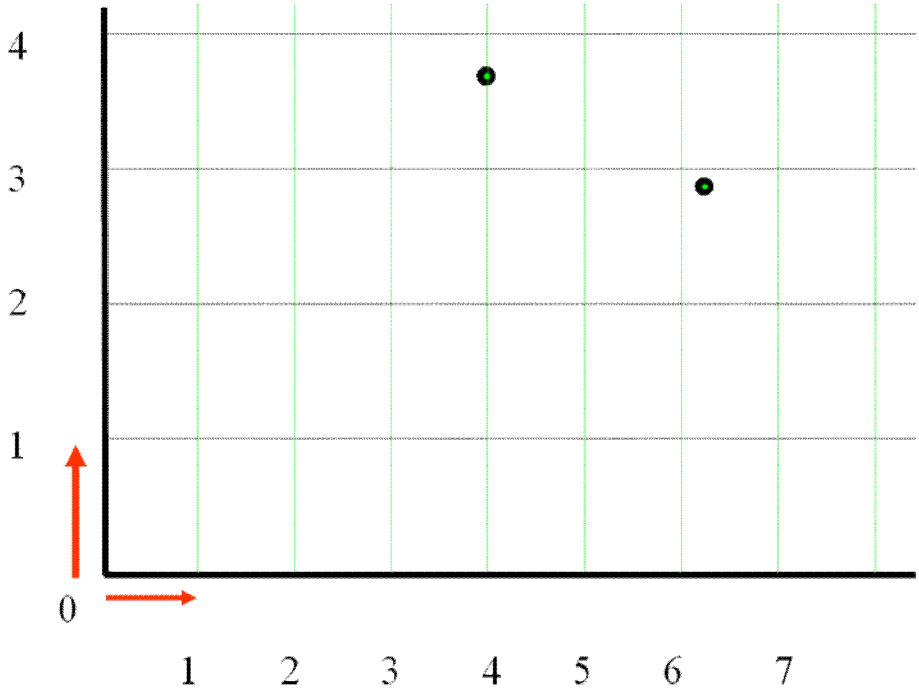
… czyli przypomnienie pewnych elementarnych prawd matematycznych.

Gdzie są te punkty ?



Aby określić ich położenie należy wprowadzic układ współrzędnych, np. prostokątny.

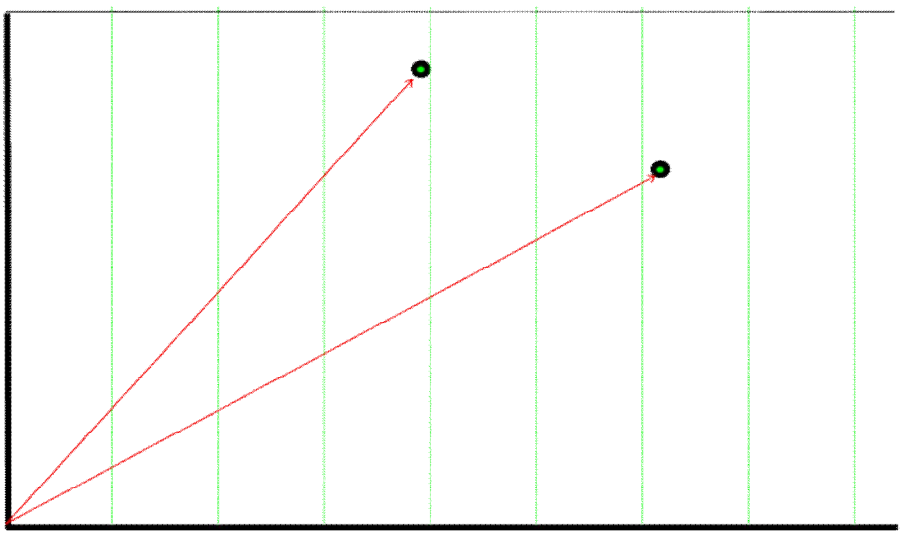
Układ współrzędnych I



Wektory wodzące

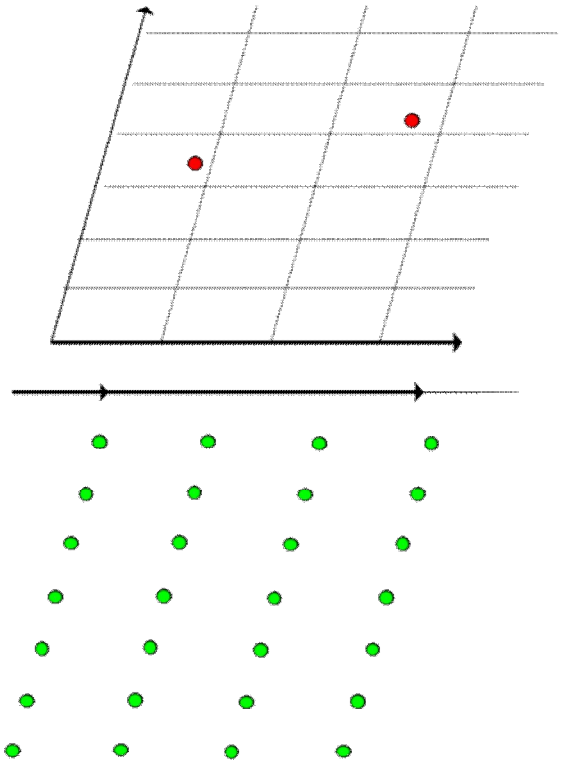
a (a_1, a_2, a_3) $|a|$ - *długość wektora* **a**

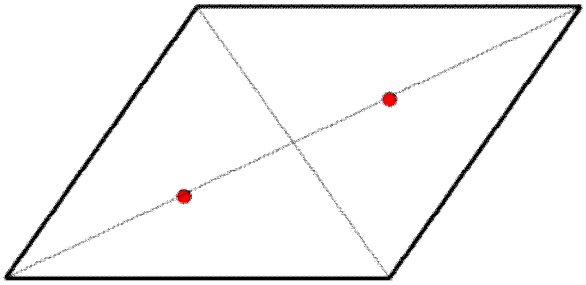
b (b_1, b_2, b_3) *lub* $|\mathbf{b}|$ - *długość wektora* **b**



Położenia tych punktów określają wektory wodzące zaczepione w początku układu współrzędnych.

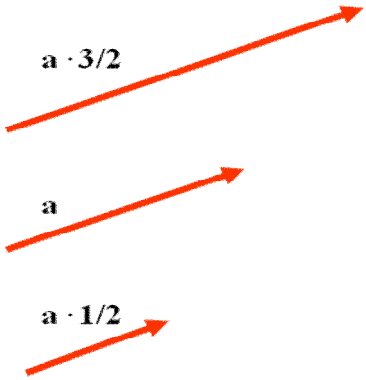
Układy ukośnokątne

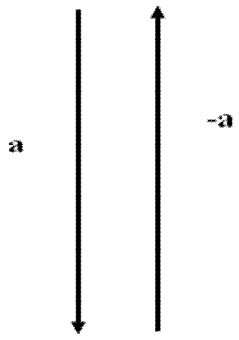




Można wprowadzic również układ współrzędnych „ukośnokątny” (nieprostokątny).

Wektory - mnożenie przez liczbę





$$\mathbf{a}\cdot\frac{1}{2}=\left(a_1\cdot\frac{1}{2},a_2\cdot\frac{1}{2},a_3\cdot\frac{1}{2}\right)$$

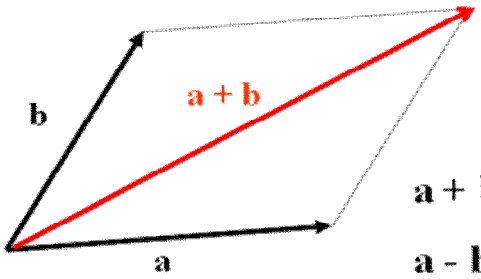
w tekście

a, b, k, ... - wektory

a, b, k, 1/2, 3/2, - liczby

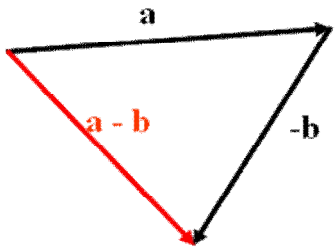
Przypomnijmy podstawowe operacje na wektorach…

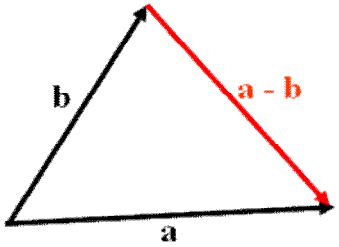
Wektory - dodawanie



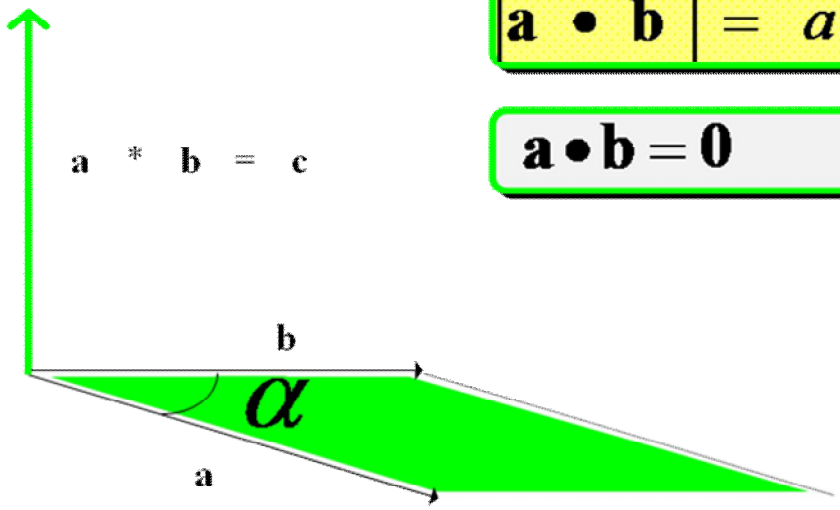
$\mathbf{a} + \mathbf{b} = (a_1 + b_1, a_2 + b_2, a_3 + b_3) = \mathbf{c}$

$\mathbf{a} - \mathbf{b} = (a_1 - b_1, a_2 - b_2, a_3 - b_3) = \mathbf{d}$





Iloczyn wektorowy

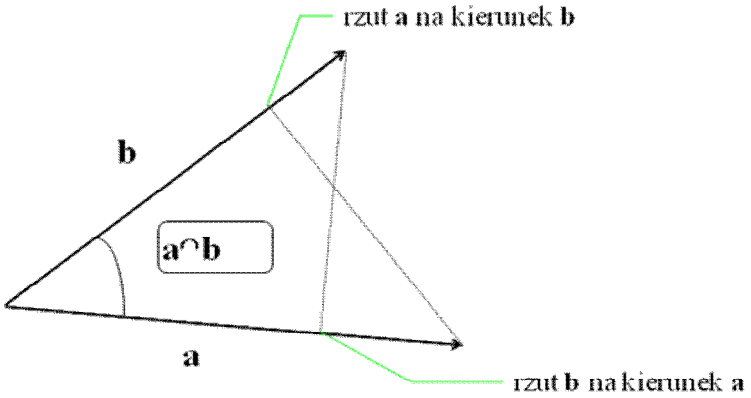


$$|\mathbf{a} \bullet \mathbf{b}| = a \cdot b \cdot \sin \alpha$$

$$\mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = 0 \quad \text{jeśli} \quad \mathbf{a} \,||\, \mathbf{b}$$

Iloczyn skalarny (wektorów)

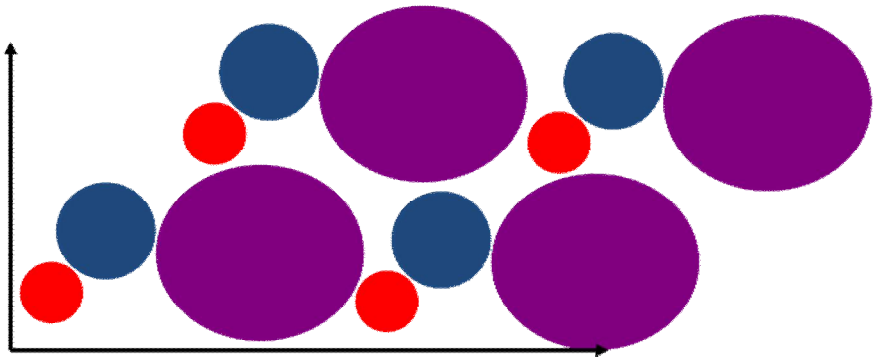
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = (a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3) = a \cdot b \cdot \cos(\mathbf{a} \frown \mathbf{b})$$



$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0 \quad \text{gdy} \quad \mathbf{a} \perp \mathbf{b}$$

STRUKTURA ATOMOWA

Rozmieszczenie atomów w przestrzeni – rodzaj i położenie każdego z atomów stanowiących ciało stałe.



SIEĆ PRZESTRZENNA

- ...jest zbiorem punktów;
- pomaga opisać *strukturę kryształów*;
- inaczej zwana jest *siecią krystalograficzną*.

Cechą charakterystyczną materiałów krystalicznych jest uporządkowane ułożenie atomów (jonów lub cząsteczek) w przestrzeni. Periodycznie powtarzające się w przestrzeni motywy tworzą tzw. sieć przestrzenną.

Definicje *sieci przestrzennej* - pierwsza

Nieskończony zbiór punktów w $\Re 3$ - dyskretny i uporządkowany

Co to znaczy „*dyskretny*" ?

Słowo „dyskretny" oznacza, że jeśli otoczymy dowolny punkt zbioru kulą o promieniu r > 0 to w jej wnętrzu nie ma innego punktu zbioru;

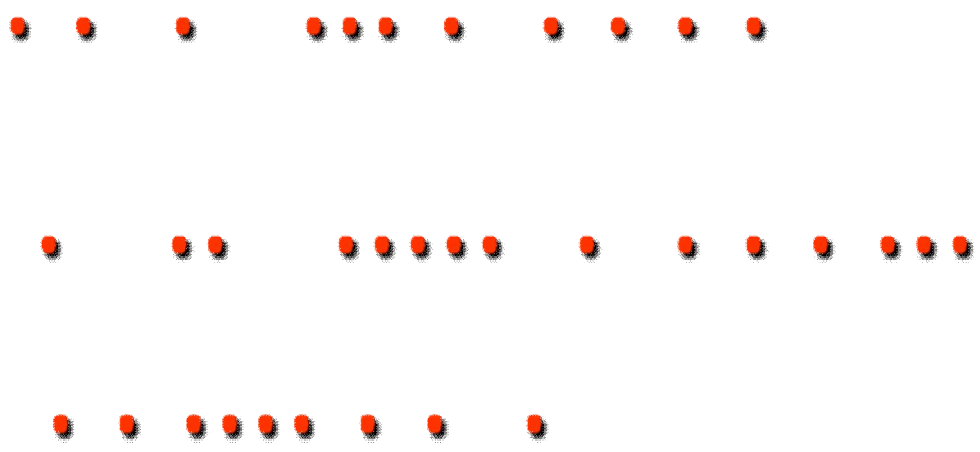
... a „*niedyskretny*” ?

... jest zbiór *ciągły*, w którym w dowolnej kuli – czyli dla *każdego* $r > 0$ - *zawsze* znajduje się nieskończenie wiele innych punktów.

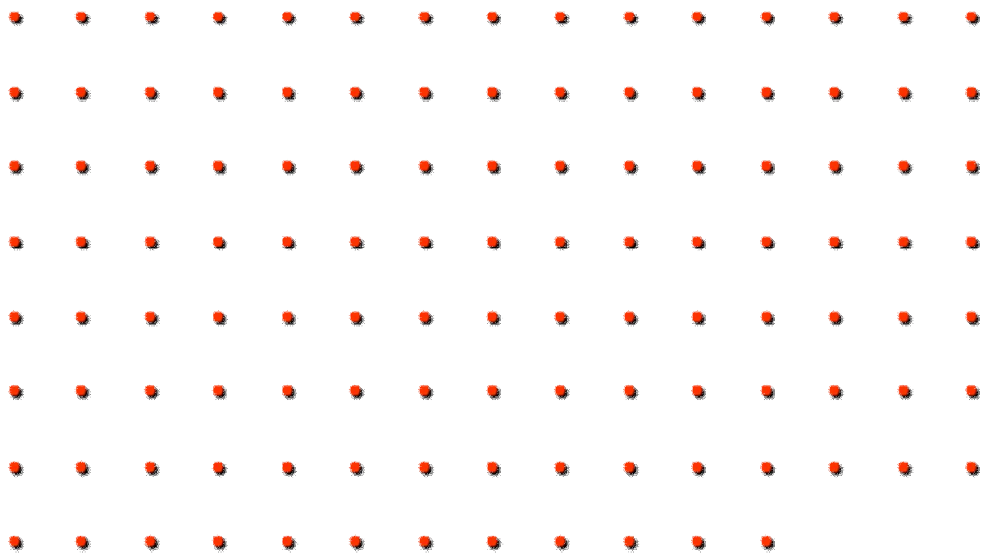
Co to znaczy „*uporządkowany*” ?

„U*porządkowany*” oznacza, że położenia punktów wyznacza pewna reguła

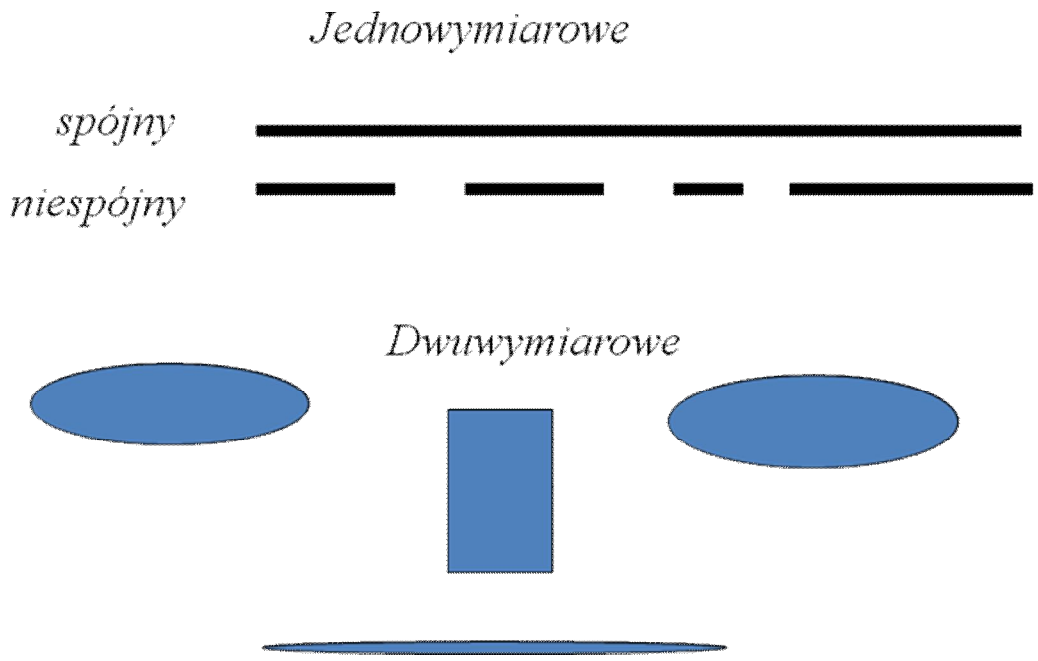
Przykład I - zbiór dyskretny, nieuporządkowany



Przykład II - zbiór dyskretny, uporządkowany



Przykład III - zbiory ciągłe



Definicje *sieci przestrzennej* - druga

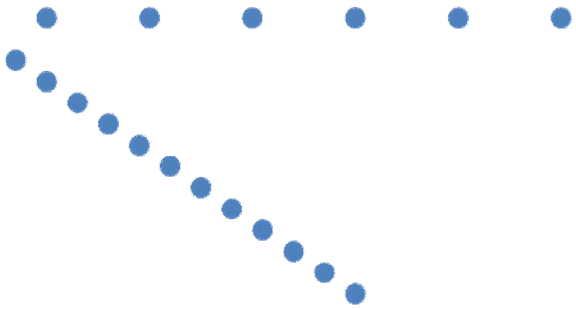
Dyskretny zbiór punktów identycznych ze względu na swoje otoczenie

Przykład I

niech będzie punkt

wybieramy inny punkt (kierunek i odległość - wektor)

wówczas – z warunku identyczności wszystkich punktów – generowany jest nieskończony zbiór



Definicje *sieci przestrzennej* - trzecia

Dyskretny zbiór punktów, niezmienniczy względem wszystkich *translacji* o wektor $\boldsymbol{t}$ (*wektor sieciowy*):

$$\boldsymbol{t} = u * \boldsymbol{a} + v * \boldsymbol{b} + w * \boldsymbol{c}$$

gdzie:

$u, v, w \in C$ (zbiór liczb całkowitych),

$\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ – *wektory podstawowe* lub *parametry sieci*.

Pojęcia podstawowe w sieci

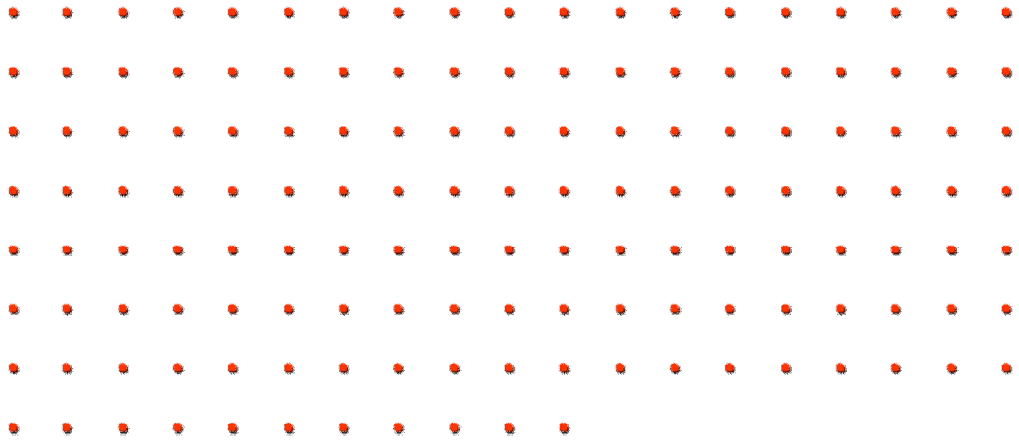
węzeł

↓

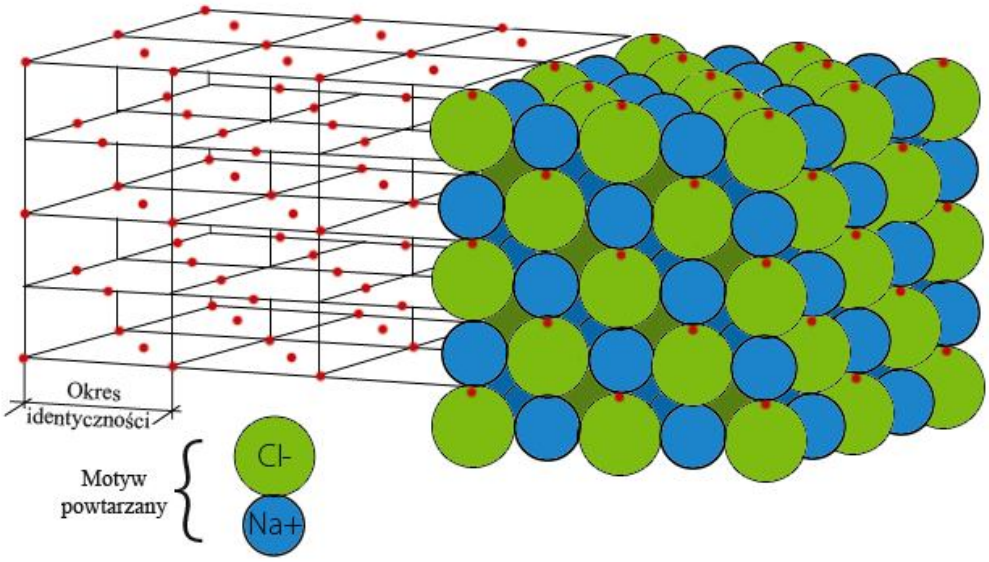
punkt sieci przestrzennej

Sieć przestrzenna złożona jest z periodycznie powtarzających się punktów tzw. węzłów.

zbiór węzłów – sieć krystalograficzna

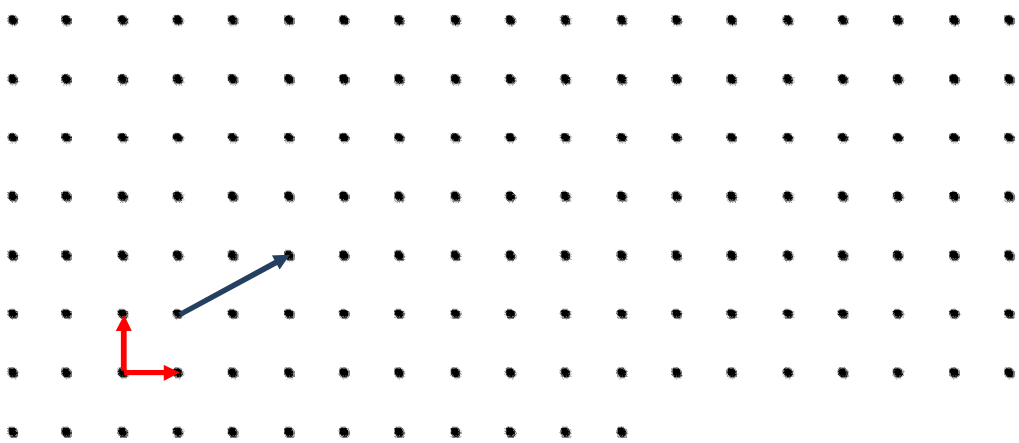


Ten zbiór węzłów tworzy sieć krystalograficzną. Odległość między węzłami w sieci przestrzennej wyznacza tzw. okres identyczności (okres translacyjny).



parametrami sieci nazywamy...

$$t = u * a + v * b + w * c$$

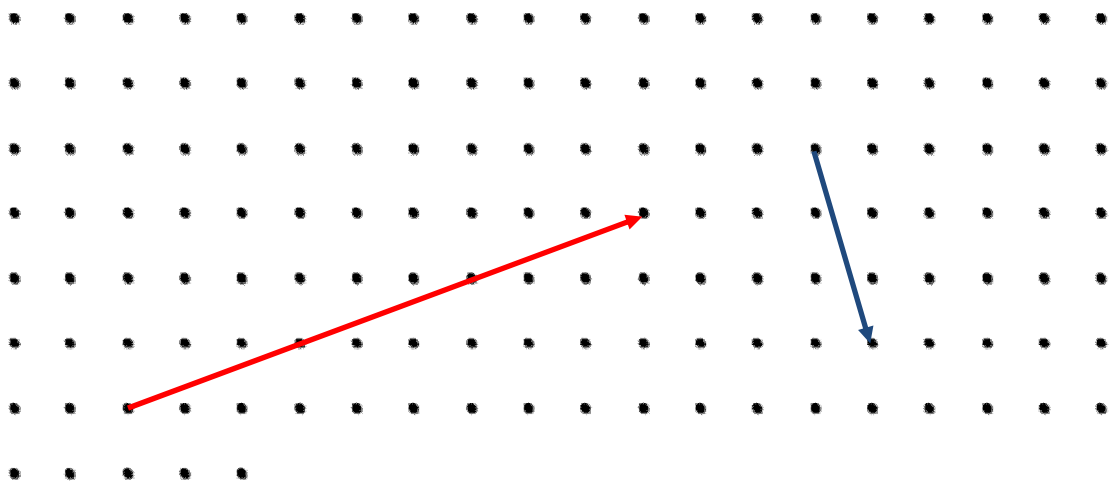


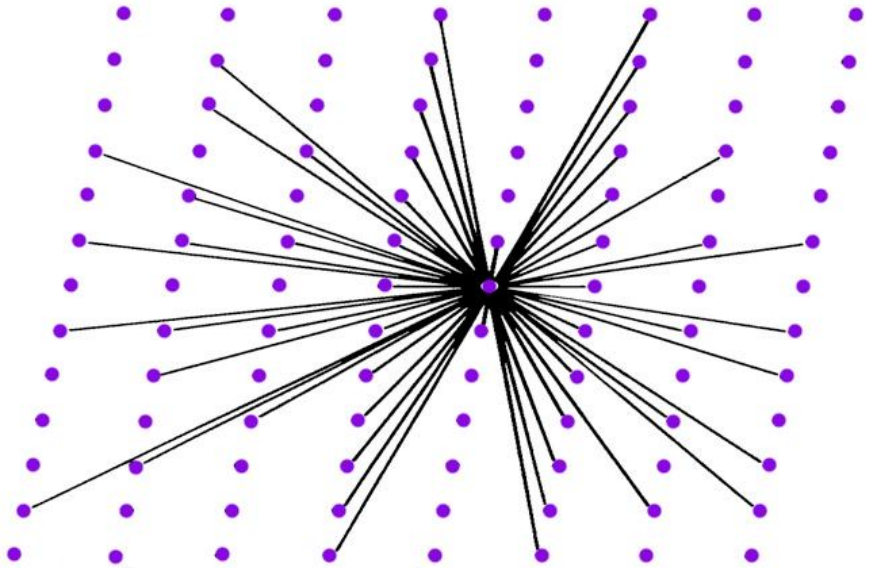
Parametrem sieci nazywamy wektor *t* zdefiniowany jak na rysunku.

Wektor sieciowy

↓

Wektor zaczynający i kończący się w węźle sieci





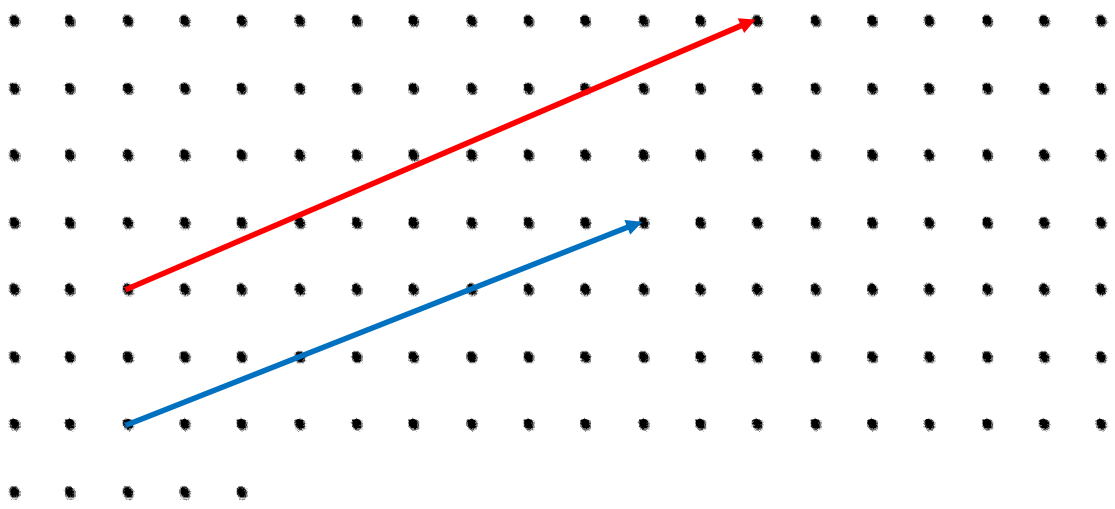
Kierunek krystalograficzny

↓

Kierunek, równoległy do dowolnego wektora sieciowego

W sieci przestrzennej będącej tworem geometrycznym oprócz węzłów wyróżnia się płaszczyzny i proste zawierające te węzły.

Kierunek krystalograficzny



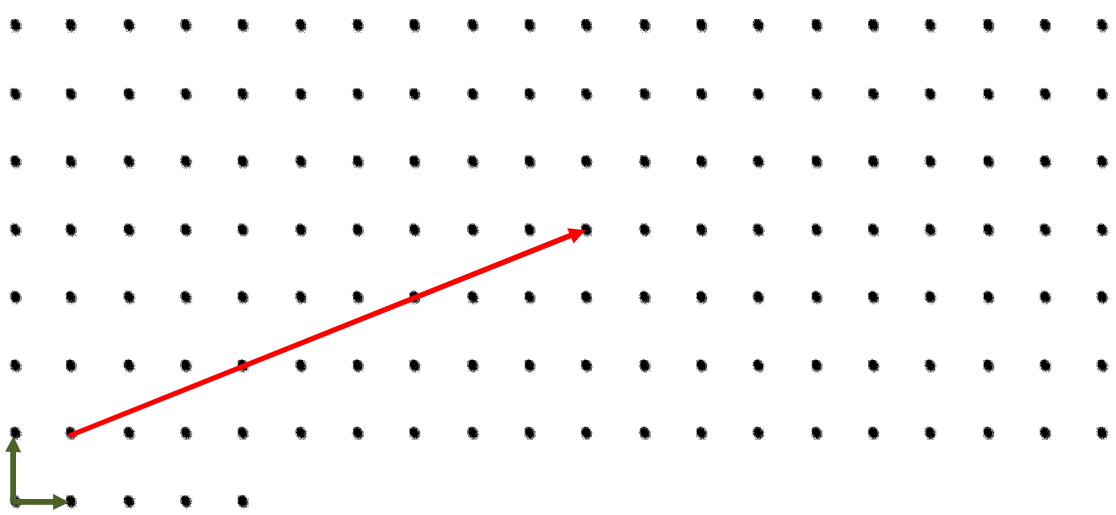
wskaźnikowanie kierunku krystalograficznego

Gdy t jest najkrótszym wektorem sieciowym, to wskaźnikami kierunku nazywamy trzy liczby całkowite u,v,w które piszemy w nawiasie kwadratowym bez przecinków

$$[uvw]$$

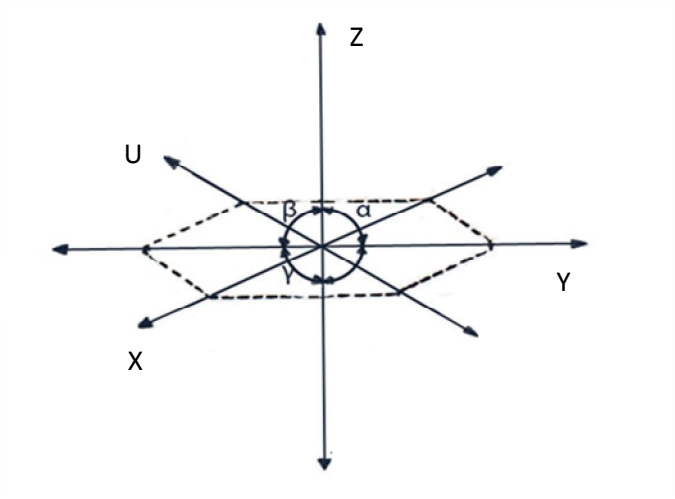
$$\boldsymbol{t} = u * \boldsymbol{a} + v * \boldsymbol{b} + w * \boldsymbol{c}$$

przykład (dwuwymiarowy)

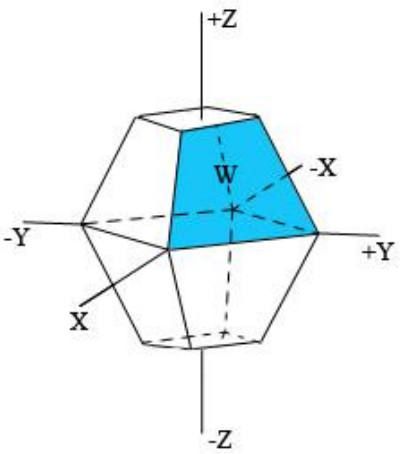


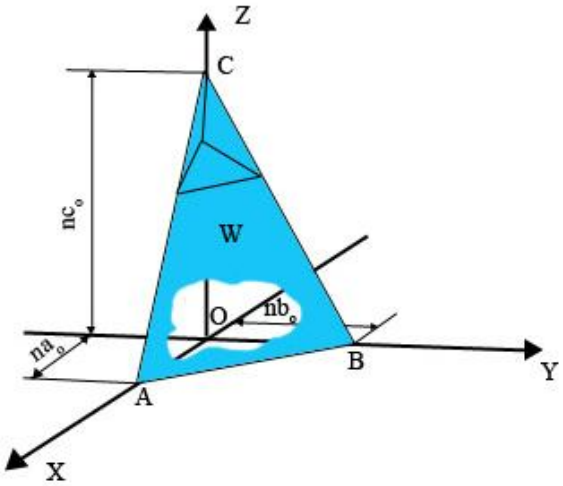
$$\boldsymbol{t} = 9\boldsymbol{a} + 3\boldsymbol{b} \quad > \quad \boldsymbol{t} = 3\boldsymbol{a} + 1\boldsymbol{b}$$

Położenie osi krystalograficznych wraz z przyjętymi oznaczeniami



Aby określić wzajemne położenie płaszczyzn i kierunków krystalograficznych należy wprowadzić układ współrzędnych zwany osiami krystalograficznymi (trzy, wyjątkowo cztery osie jeśli możliwe to wzajemnie prostopadłe i pokrywające się z osiami symetrii kryształu). W kryształach o niskiej symetrii (rysunek powyżej) układ osi nie jest prostopadły. Na osie krystalograficzne nanosi się jednostki pomiarowe zwane jednostkami osiowymi, które służą do wyznaczenia położenia ścian, krawędzi kryształu oraz węzłów (prostych i płaszczyzn sieci przestrzennej). Oznacza się je symbolami a_0, b_0, c_0 odpowiednio dla osi x, y, z. Ściana, która przecina trzy osie krystalograficzne wyznacza odcinki a, b, c zwane parametrami sieci (ściana jednostkowa).





Czworościan zasadniczy wyznaczają ściany kryształu, które przecinają osie układu współrzędnych zamknięte ścianą jednostkową.

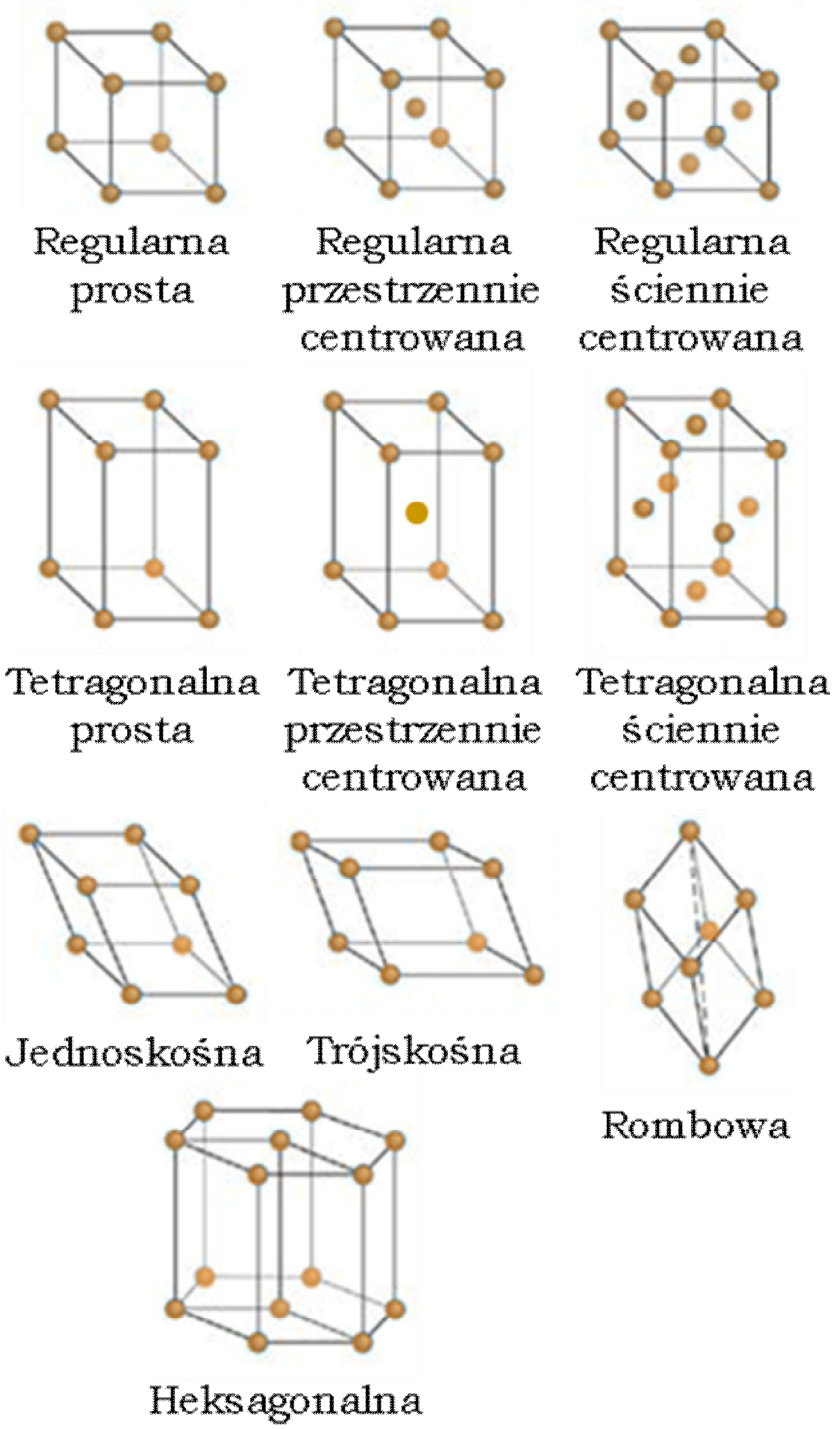
Komórka elementarna

równoległościan rozpięty na parametrach sieci *a, b, c.*

Jest to równoległościan, w którego narożach znajdują się węzły. Zamiast rysować nieskończoną sieć wystarczy narysować tylko jej komórkę. Cała sieć jest przez nią w sposób jednoznaczny określona - wystarczy przesuwać komórkę nieskończenie wiele razy o jej krawędzie czyli o parametry *a, b, c* !

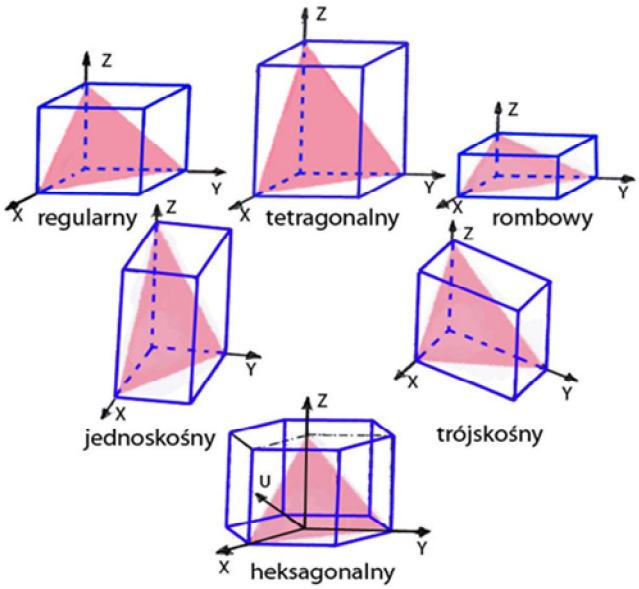
Układy krystalograficzne

1 regularny	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
2 tetragonalny	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
3 rombowy	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
4 jednoskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$
5 trójskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \quad \alpha, \beta, \gamma \neq 90$
6 heksagonalny	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \quad \gamma = 120°$
trygonalny	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \quad \gamma = 120°$
lub		
romboedryczny	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



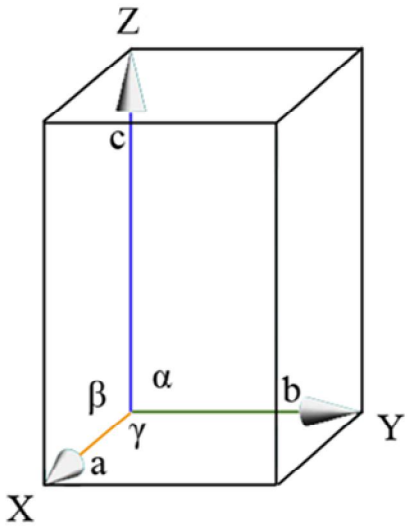
Klasyfikacja ciał krystalicznych do tzw. układu krystalograficznego odbywa się w oparciu o kształt czworościanu zasadniczego i odpowiadającej mu komórki sieci przestrzennej.

Kształt komórek sieciowych i czworościanów zasadniczych poszczególnych układów krystalograficznych

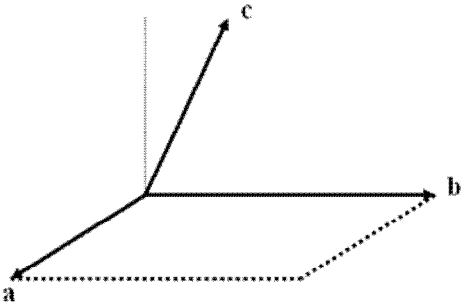


Wyróżnic można 6 układów krystalograficznych (pięć opisanych trzema osiami współrzędnych, zaś jeden czterema tzw. heksagonalny).

Objętość komórki elementarnej

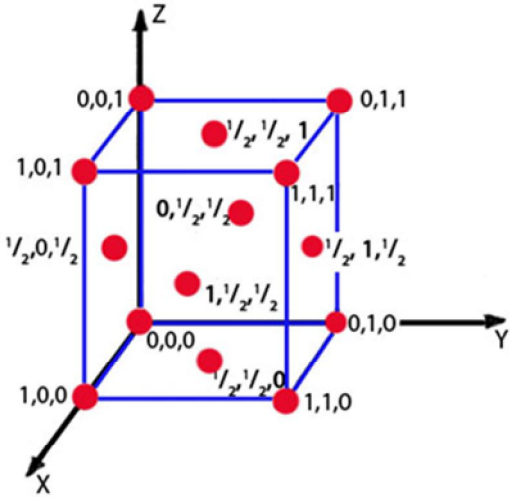


$$V = (\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}) = (\mathbf{a}\times\mathbf{b})\bullet\mathbf{c}$$



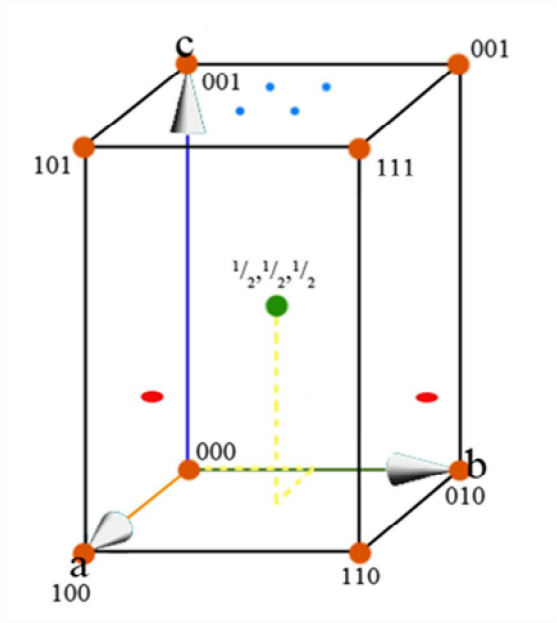
Węzły

Położenie $\vec{R} = \vec{a}_0 + y\vec{b}_0 + z\vec{c}_0$



Opisanie położenia węzłów sieci związane jest z oznaczeniem położenia atomu (jonu) w krystalicznej komórce elementarnej.

Miejsce w komórce



Położenia równoważne ze względu na translacje *t*.

Położenia równoważne ze względu na operacje symetrii punktowej

Położenia równoważne ze względu na wszystkie operacje symetrii.

Osie krystalograficzne umieszczone w węźle sieci pozwalają wyznaczyć położenie dowolnego punktu w tej sieci.

Liczba atomów w komórce (N)

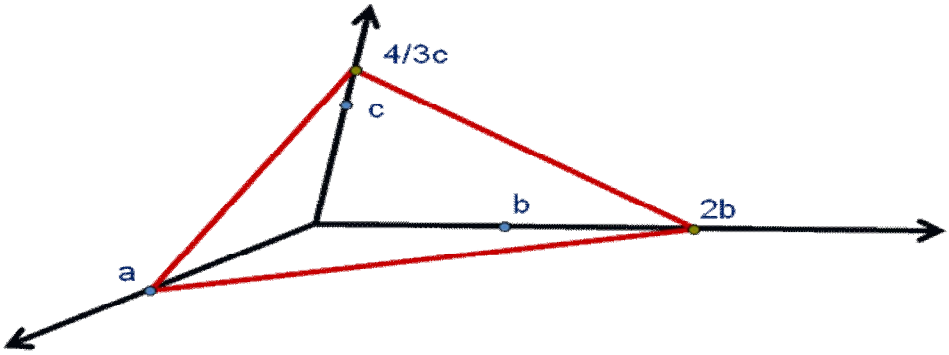
Atom leżący

- na ścianie należy do dwóch komórek
- na krawędzi należy do czterech komórek
- w środku komórki należy wyłącznie do niej
- w narożu należy do ośmiu komórek

$$N = \frac{1}{8}N_n + \frac{1}{2}N_s + \frac{1}{4}N_k + N_w$$

Płaszczyzna krystalograficzna

- **dyskretny zbiór płaszczyzn równoległych, zawierających wszystkie węzły sieci.**
- **z symetrii translacyjnej sieci wynika, iż odległości między sąsiednimi płaszczyznami są zawsze takie same dla danego zbioru**



komórka elementarna ≡ układ współrzędnych

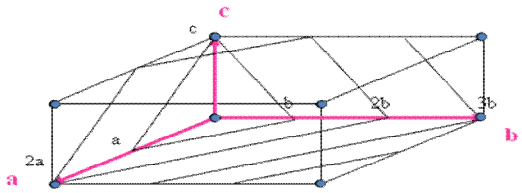
I	1	, 2	, 4/3	(r, s, t)
II	1/1	1/2	3/4	(1/r, 1/s, 1/t)
III	4	2	3	(n/r, n/s, n/t)

Wskaźniki Millera (4 2 3) (h k l)

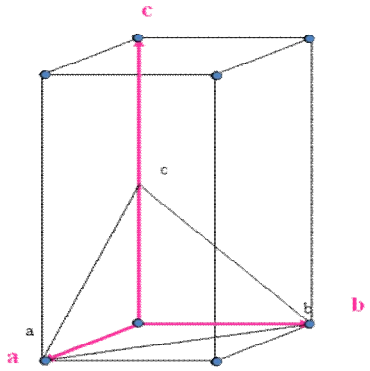
Aby wyznaczyc wskaźniki płaszczyzny (notacja wg Millera) z pomiaru odcinków odciętych na poszczególnych osiach należy:

- Utworzyć odwrotność liczb jednostek osiowych odciętych na osiach x, y, z
- Sprowadzić uzyskane odwrotności do liczb całkowitych względem siebie pierwszych
- Zapisać uzyskany wynik w nawiasie zwykłym

Np. ½ a_0, 1/3 b_0, 1c_0 → 2, 3, 1 → (231)

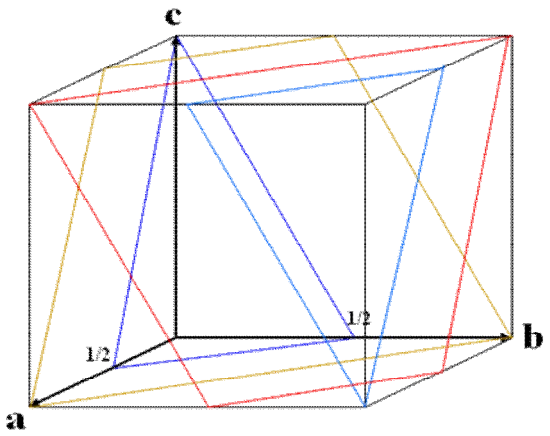


(2 3 1)



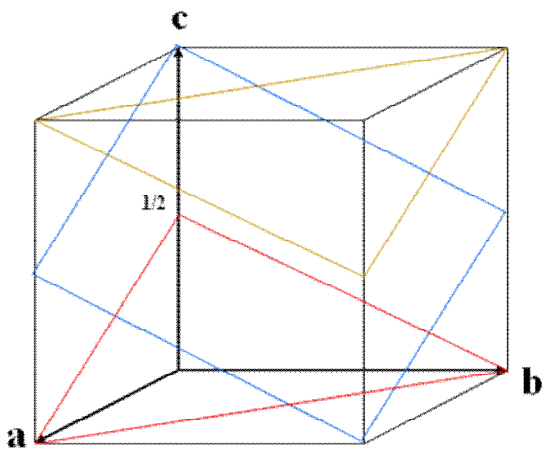
(1 1 2)

Płaszczyzna krystalograficzna I



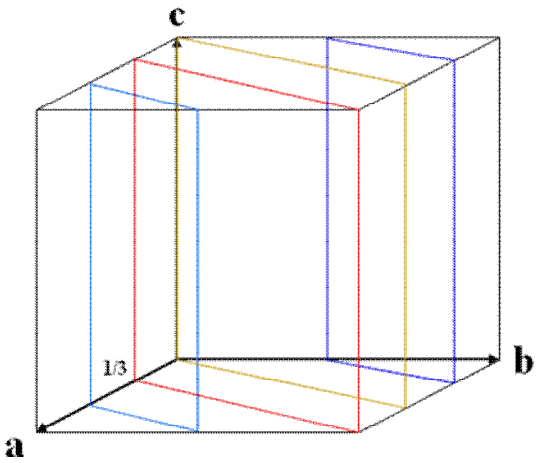
- ½, ½, 1
- 2, 2, 1
- (2 2 1)
- dopiero znając *hkl* możemy dorysować sąsiednie płaszczyzny!

Płaszczyzna krystalograficzna II



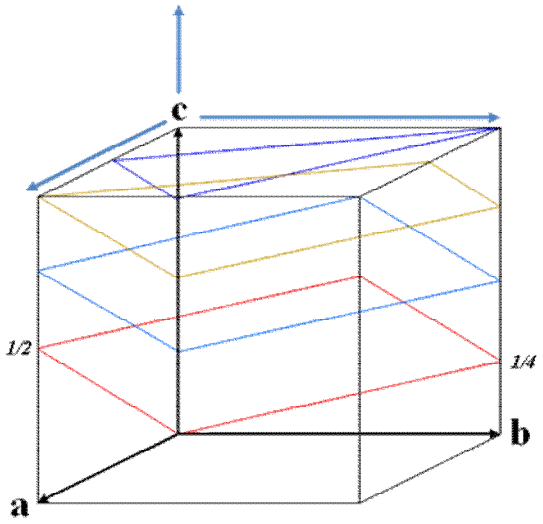
- 1, 1, ½
- 1, 1, 2
- narysowaliśmy kilka płaszczyzn lecz nie mamy pewności czy wszystkie (1 1 2)
- dopiero teraz sprawdzamy

Płaszczyzna krystalograficzna III



- 1/3, -1/2, ± ∞
- 3, -2, 0
- $3\ \bar{2}\ 0$

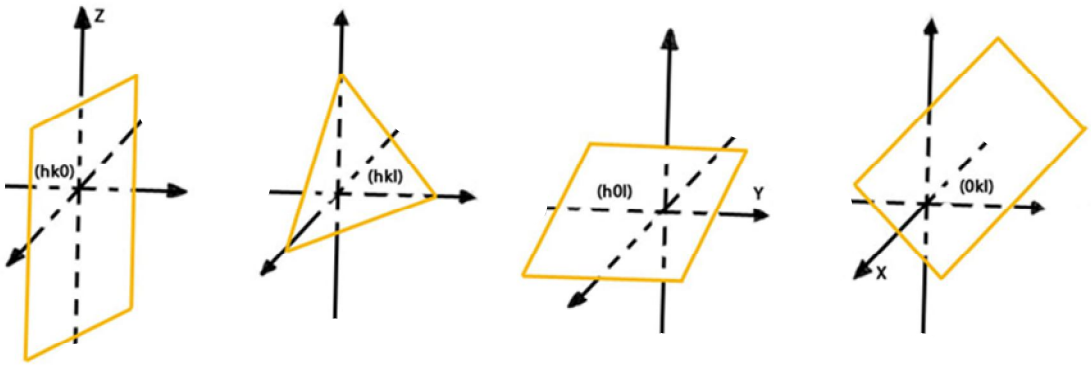
Płaszczyzna krystalograficzna IV



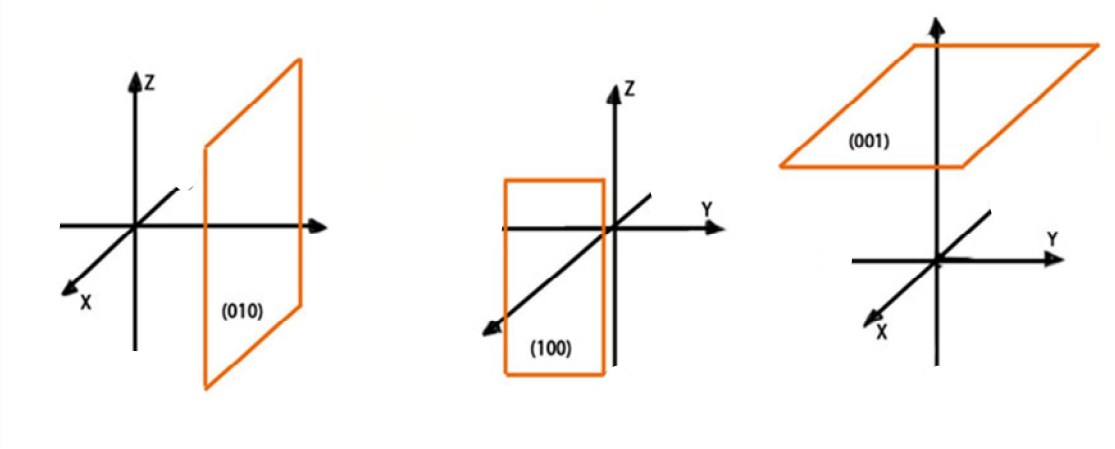
- Płaszczyzna przechodzi przez początek układu!
- Czy to dziwne?
- NIE, zawsze każda płaszczyzna przechodzi, tylko dotychczas staraliśmy się jej nie rysować
- Narysujmy kilka przecięć naszych płaszczyzn ze ścianami komórki elementarnej pamiętając, że są r-głe do danej i zawierają wszystkie węzły (muszą!)
- Przesuńmy układ współrzędnych do węzła 001
- ½, 1, -1/4
- 2, 1, -4

$(2\ 1\ \bar{4})$

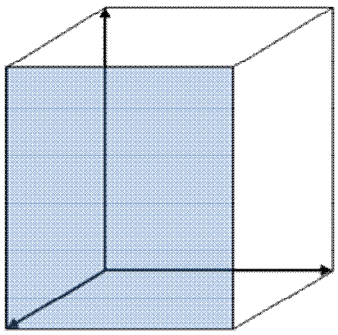
Położenie ściany (hkl) oraz ścian (0kl), (0kl), (h0l), (hk0), czyli równoległych do jednej osi krystalograficznej



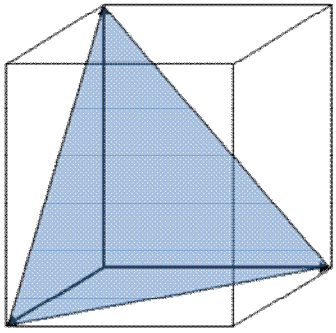
Położenie ścian (100), (010) i (100) -czyli równoległych do dwóch osi krystalograficznych



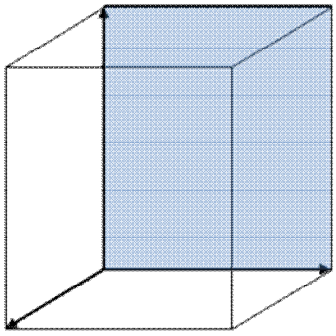
Ważne płaszczyzny



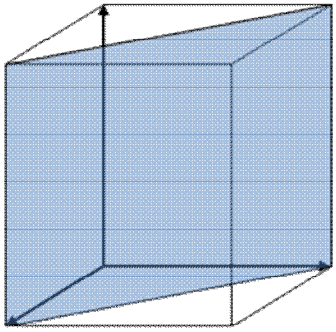
(1 0 0)



(1 1 1)

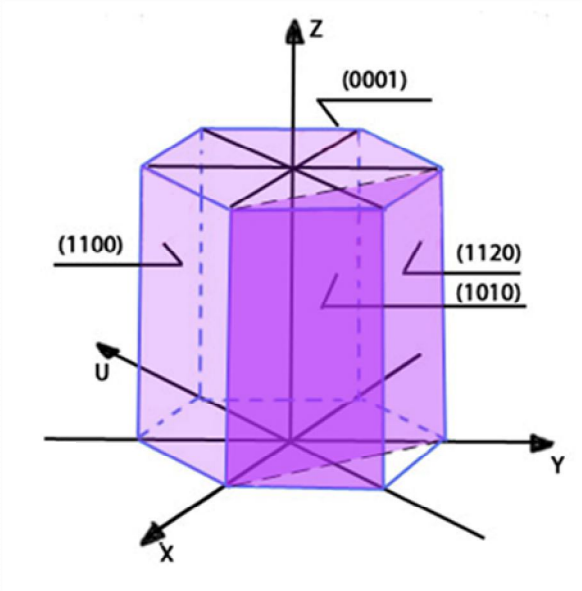


($\bar{1}$ 0 0)



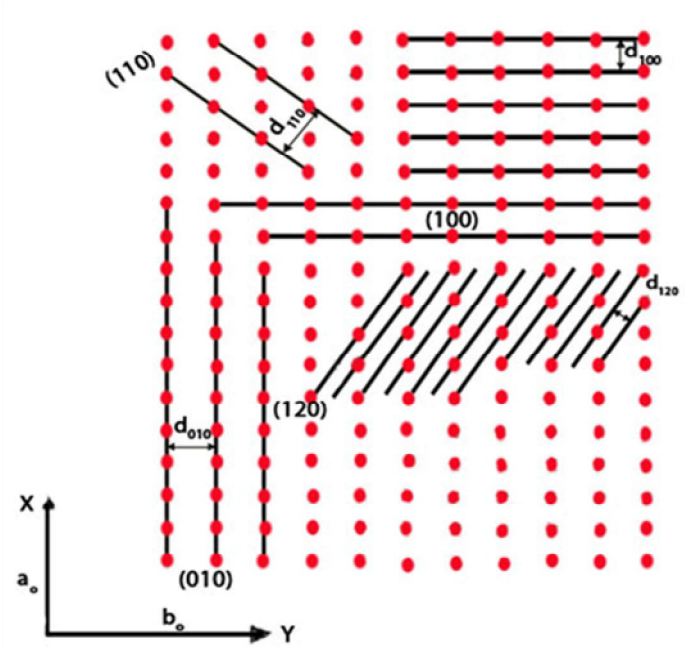
(1 1 0)

Symbole niektórych ścian kryształu układu heksagonalnego



W przypadku układu heksagonalnego (układ czterech osi) wskaźniki płaszczyzny mają symbol (hkil). Wskaźniki hki odnoszą się odpowiednio do osi X, Y, U, natomiast l do osi Z. wskaźniki płaszczyzn w układzie heksagonalnych wykazuja zależność $h + k + i = 0$ stąd $i = -(h + k)$.

Odległości międzypłaszczyznowe



Odległości międzypłaszczyznowe

dla układu rombowego:

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

dla układu tetragonalnego:

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

dla układu regularnego:

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

dla układu heksagonalnego:

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

Przykład:

Obliczyć odległości międzypłaszczyznowe zbioru równoległych płaszczyzn (211), znajdujących się w rombowej sieci przestrzennej, jeśli: a=1A, b=2A, c=4A

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{69}{16}$$

$$d_{211} = \frac{4}{\sqrt{69}} = 0{,}48\ \text{Å}$$

Kąty między płaszczyznami dla układu regularnego

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2\right)}}$$

Kierunek krystalograficzny

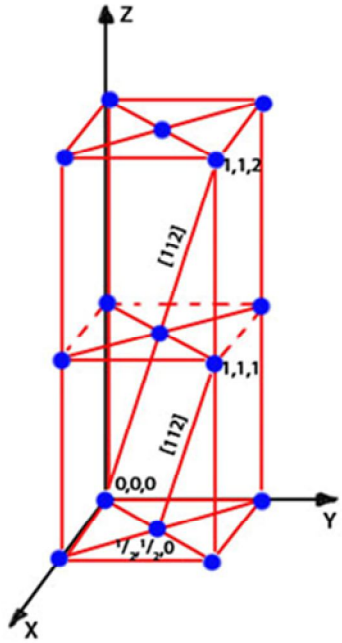
- zbiór prostych skierowanych, równoległych do któregoś z wektorów sieciowych;
- *proste sieciowe*, jeśli przechodzą przez jakiś węzeł, przechodzą również przez kolejne węzły w stałej odległości.

[u v w]

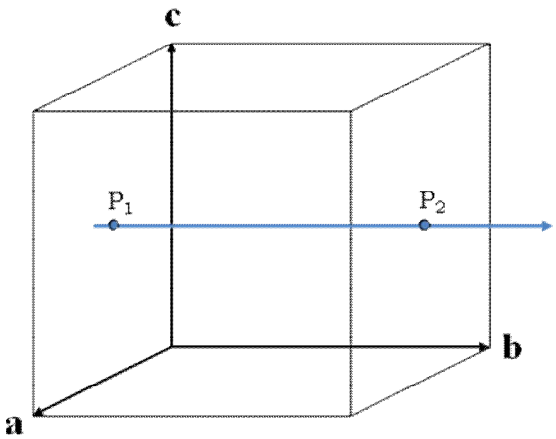
Proste

Prosta sieciowa- charakteryzuje się okresem identyczności znajdujących się w niej węzłów oraz orientacją w stosunku do osi krystalograficznych

[u v w]



Kierunki krystalograficzne



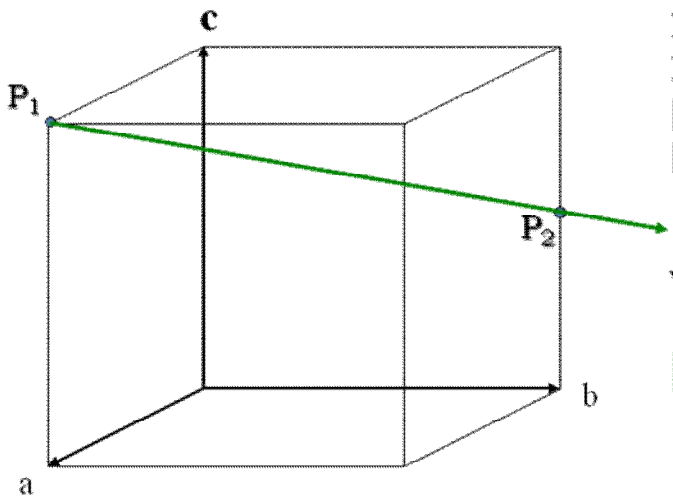
P_1 (½, 0, ½)
P_2 (½, 1, ½)

$P_2 - P_1$ = (½ - ½, 1-0, ½ - ½)

= (0,1,0)

[0 1 0]

W celu wyznaczenia orientacji prostej sieciowej wystarczy znać współrzędne dwóch węzłów leżących na niej. Jeśli jeden z węzłów leży w początku układu, to współrzędne drugiego jednoznacznie oznaczają orientacje prostej w przestrzeni. Przyjmuje się, że współrzędne punktu (mające wartości całkowite) położonego najbliżej początku układu i leżącego na prostej tworzą jej symbol, który zapisuje się w nawiasach kwadratowych [uvw].

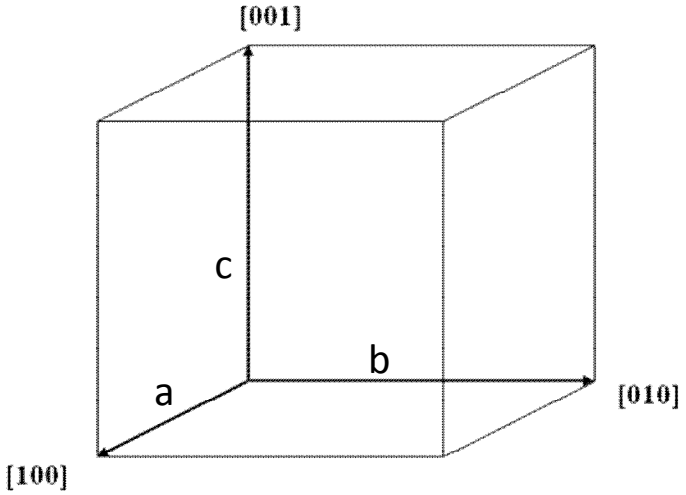


P_1=(1, 0, 1)
P_2=(0, 1, ½)
$P_2 - P_1$ = (-1, 1, -½)
[-2 2 -1] !
[2 -2 1] !

W sieci krystalograficznej zawsze zachodzi:

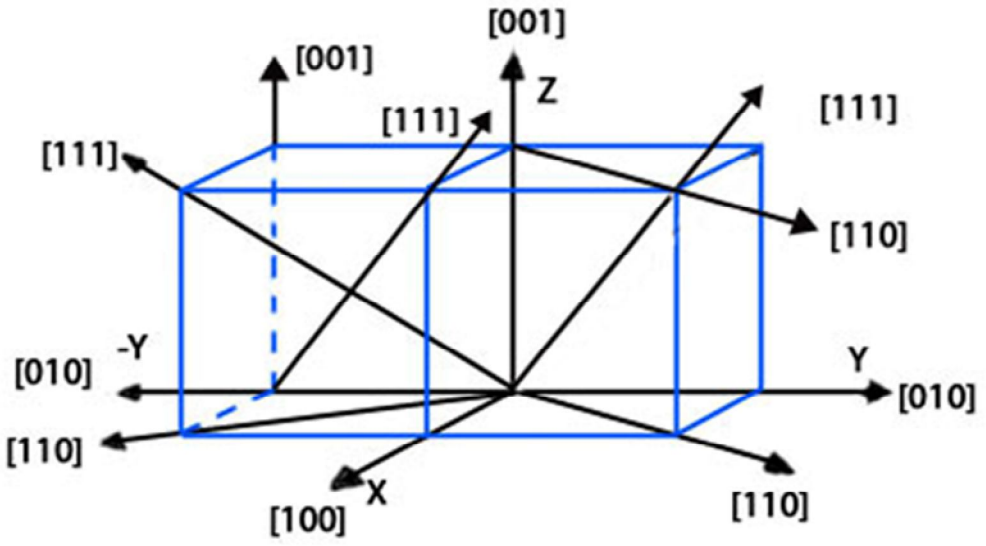
[uvw] ≡ [-u –v –w]

Kierunki główne

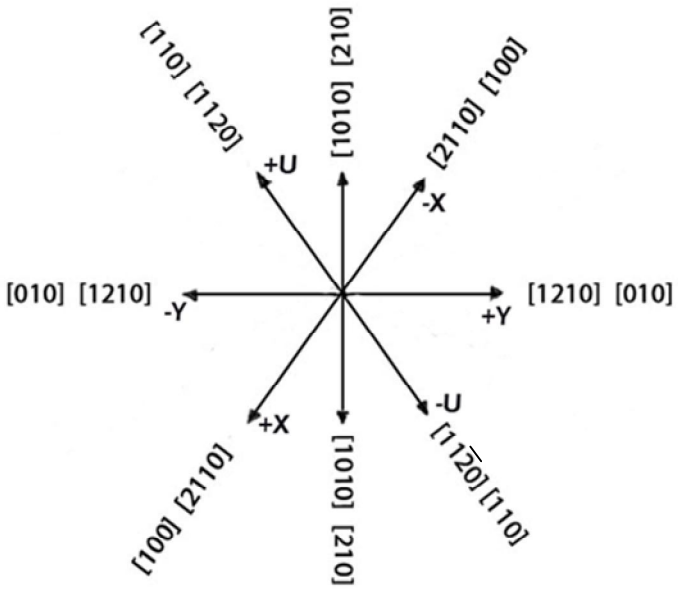


- a [100]
- b [010]
- c [001]

Kierunki w sieci przestrzennej i ich symbole



Symbole kierunków leżących w płaszczyźnie osi X,Y,U, układu heksagonalnego



Zamiana symboli

- Czterocyfrowych na trzycyfrowe:

$$u = U - T$$

$$v = V - T$$

$$w = W$$

- A także trzycyfrowe na czterocyfrowe:

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

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

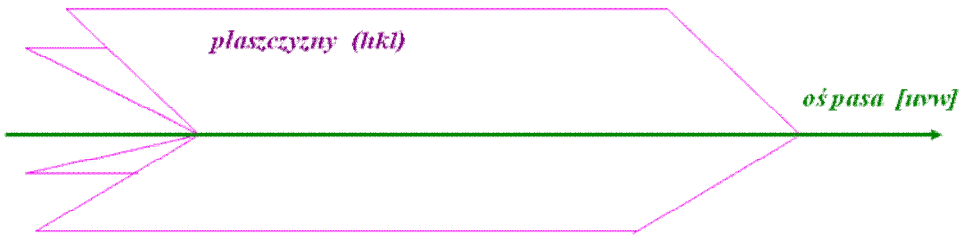
$$T = -(U + V)$$

$$W = w$$

Pas krystalograficzny

jest to

zbiór płaszczyzn równoległych do jednego kierunku krystalograficznego.

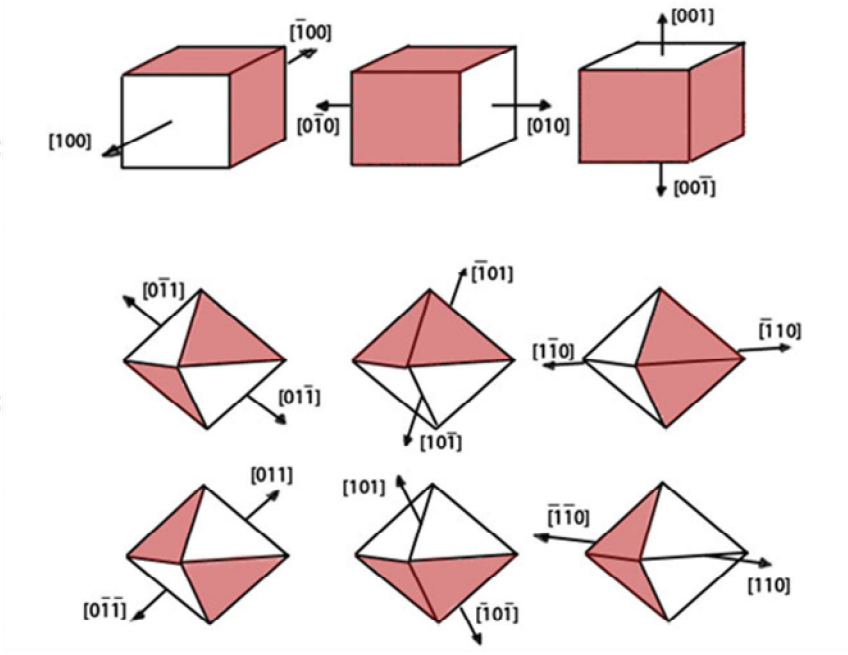


$$h * u + k * v + l * w = 0$$

Ogólnym symbolem osi pasa jest symbol kierunku [uvw]

sześcianu:

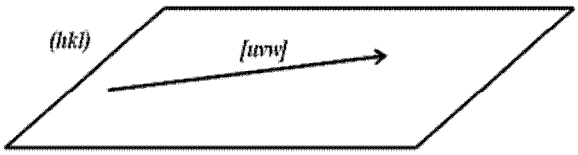
ośmiościanu:



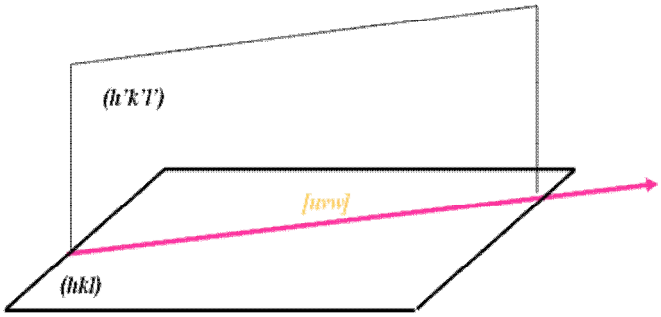
Prawo pasowe Weissa

Każda ściana kryształu należy przynajmniej do dwóch pasów, stąd położenie każdej z nich jest określone przez dwie osie pasów do których one należą. Oś pasa jest wyznaczona przez dwie ściany i podobnie położenie ściany kryształu jest zdefiniowane dwiema niezależnymi krawędziami, to jest dwiema osiami pasów.

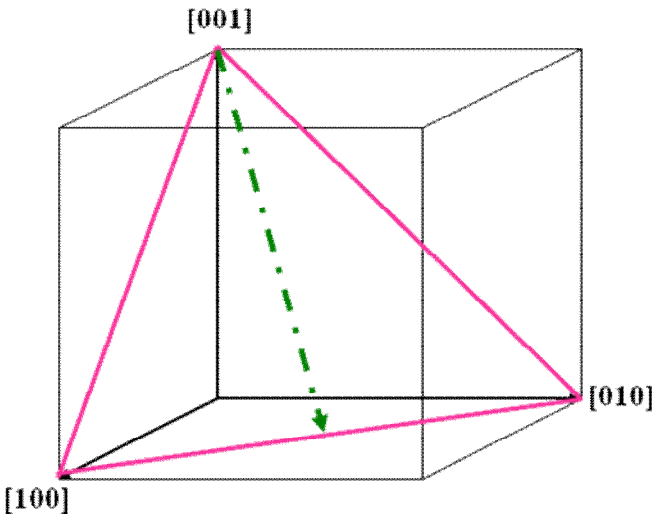
Równanie pasowe: $h * u + k * v + l * w = 0$



$$h' * u + k' * v + l' * w = 0$$
$$h * u + k * v + l * w = 0$$



Przykład I



Wskaźniki Millera tej płaszczyzny to:

(1 1 1)

A wskaźniki kierunku :

Współrzędne wektora na kierunku (½, ½, -1) czyli

[1 1 -2]

A więc równanie pasowe

$$1 * 1 + 1 * 1 - 1 * 2 = 0$$

Problem szukania symbolu płaszczyzny (hkl), która należy do dwóch pasów o osiach [u1 v1 w1] i [u2 v2 w2]

$$h \cdot u_1 + k \cdot v_1 + l \cdot w_1 = 0 \qquad h_1 \cdot u + k_1 \cdot v + l_1 \cdot w = 0$$

$$h \cdot u_2 + k \cdot v_2 + l \cdot w_2 = 0 \qquad h_2 \cdot u + k_2 \cdot v + l_2 \cdot w = 0$$

$$h = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} \qquad k = -\begin{vmatrix} u_1 & w_1 \\ u_2 & w_2 \end{vmatrix} \qquad l = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}$$

A w naszym przykładzie :

- 2 h + 1k + 1l = 0

1 h + 1k - 2l = 0

$$h = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -2 \end{vmatrix} = -3 \qquad k = -\begin{vmatrix} -2 & 1 \\ 1 & -2 \end{vmatrix} = 3 \qquad l = \begin{vmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = -3$$

Czyli –3:-3:-3 = 1:1:1 a więc płaszczyzna (1 1 1)

Zastosowanie równania pasowego

Dwie płaszczyzny – obliczyć kierunek krystalograficzny ich krawędzi przecięcia.

Jest to problem identyczny jak zadanie znalezienia osi pasa dwóch płaszczyzn, czyli:

$$h*u + k*v + l*w = 0$$

$$h'*u + k'*v + l'*w = 0$$

Układ dwóch równań liniowych z trzema niewiadomymi *uvw* nie ma jednoznacznego rozwiązania w algebrze.

Można jedynie wyznaczyć wzajemne stosunki tych niewiadomych czyli

$$u : v : w$$

Ujmując problem geometrycznie: dwa równania liniowe wyznaczające dwie płaszczyzny w przestrzeni 3 – wymiarowej – trzy zmienne, spełnione są jednocześnie dla wszystkich punktów leżących wzdłuż ich krawędzi przecięcia.

Rozwiązaniem jest:

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k & l \\ k' & l' \end{vmatrix} : (-1) \begin{vmatrix} h & l \\ h' & l' \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h & l \\ h' & l' \end{vmatrix}$$

Trzy płaszczyzny

$$h_1 \cdot u + k_1 \cdot v + l_1 \cdot w = 0$$
$$h_2 \cdot u + k_2 \cdot v + l_2 \cdot w = 0$$
$$h_3 \cdot u + k_3 \cdot v + l_3 \cdot w = 0$$

Trzy równania liniowe muszą być zależne, by istniało rozwiązanie niezerowe czyli musi zachodzić:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

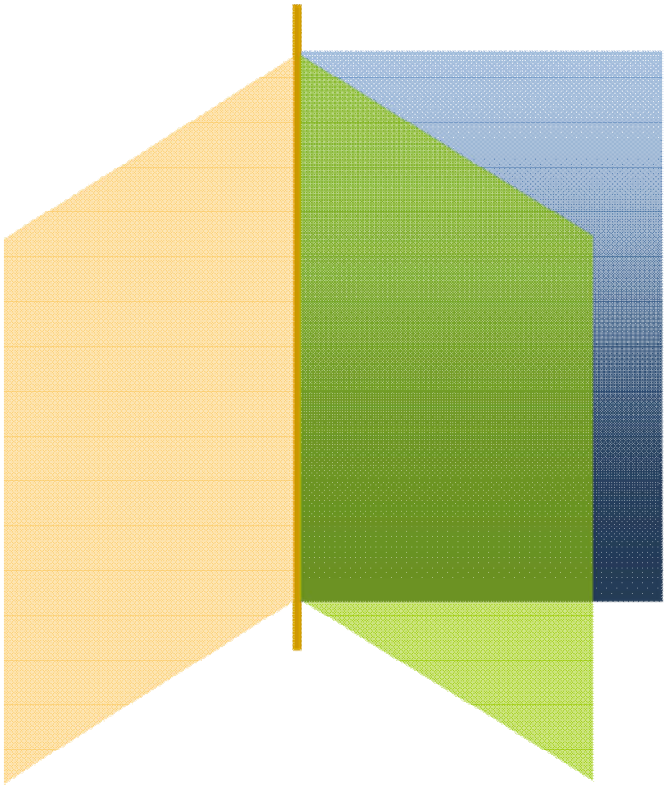
Jest to zatem warunek na przynależność trzech płaszczyzn do określonego pasa [uvw]

… i graficznie …

$$h*u + k*v + l*w = 0$$

$$h'*u + k'*v + l'*w = 0$$

$$h''*u + k''*v + l''*w = 0$$



Przykład 1:

Jaki kierunek krystalograficzny wyznacza przecięcie płaszczyzny (112) z płaszczyzną (113)?

Odpowiedź:

$$u:v:w = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 3 \end{vmatrix} : (-1) \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 1 : (-1) : 0$$

Przykład 2:

Jaki jest kierunek pasa określonego przez dwie płaszczyzny (1 1 1) oraz (2 2 5)?

Odpowiedź:

$$u:v:w = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 5 \end{vmatrix} : (-1) \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 5 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{vmatrix} = 3 : (-3) : 0$$

Oczywiście nie możemy napisać wskaźników kierunku w postaci: 3, -3, 0, ponieważ nie jest zgodne z umową wskaźnikowania kierunków krystalograficznych mówiącą, że wskaźnikami są współrzędne krystalograficzne najkrótszego wektora. Otrzymane liczby dzielimy tak, by uzyskać najmniejszą całkowitą trójkę, czyli przez 3. Odpowiedź brzmi więc:

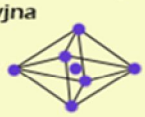
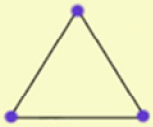
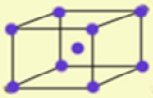
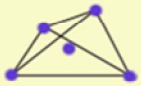
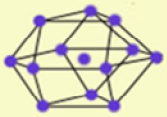
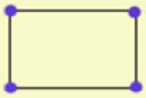
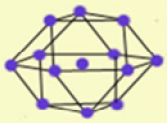
[1 -1 0]

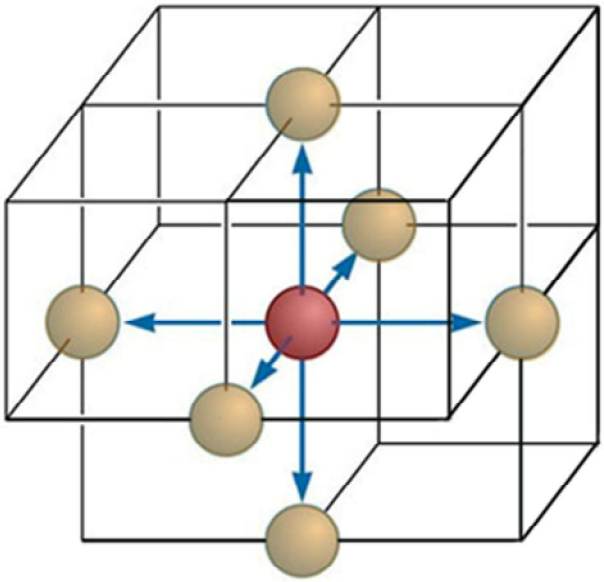
2. Klasyfikacja kryształów. Typy Struktur

Liczba koordynacyjna

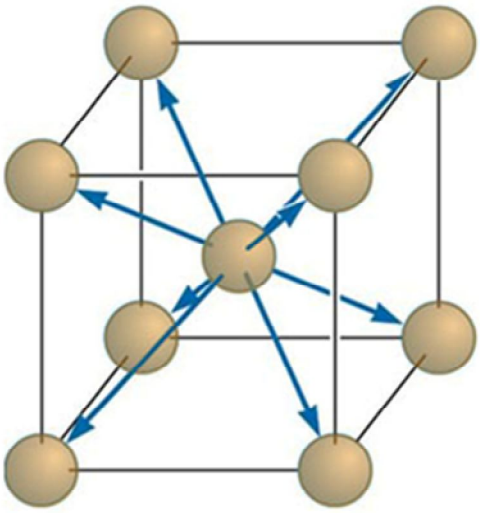
- Liczba jednakowych atomów lub jonów od atomu lub jonu przyjętego za centralny
- Oznaczana jako LK

Liczba koordynacji i figury koordynacyjne

Liczba koordynacji	Figura koordynacyjna	Liczba koordynacji	Figura koordyna-cyjna
2		6	
3		8	
4		12	
4		12	

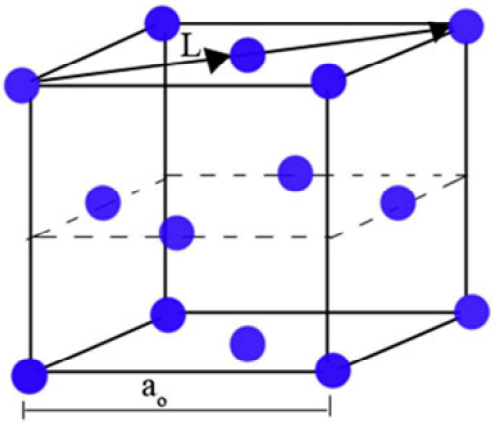


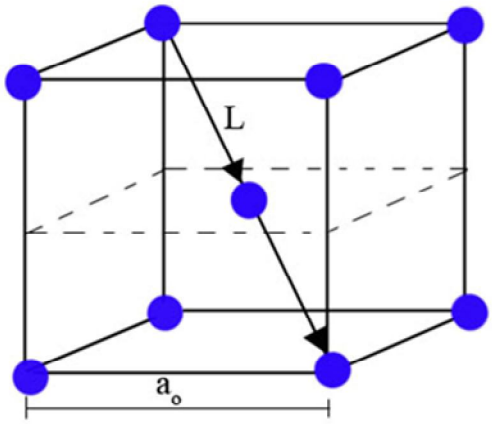
LK = 6



LK = 8

Promienie atomowe i jonowe





$$L = \frac{a_o}{2}\sqrt{2}$$

$$L = \frac{a_o}{2}\sqrt{3}$$

Zwarte przestrzenne ułożenie kul o jednakowym promieniu

- Współczynnik wypełnienia- to stosunek objętości zajmowanej przez atomy lub jony przynależne do komórki elementarnej do jej objętości. Wyrażany jest w procentach.
- Zwarte ułożenie atomów w przestrzeni nazywa się takie ich usytuowanie, które cechuje największy możliwy współczynnik wypełnienia.

Gęstość upakowania (struktur) γ

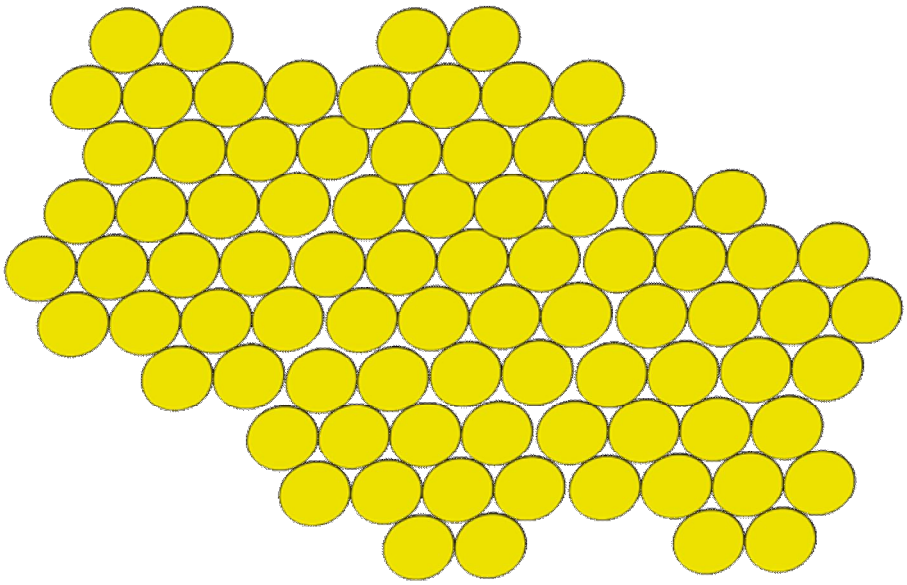
...to stosunek:

objętości zajętej przez atomy

objętości całkowitej

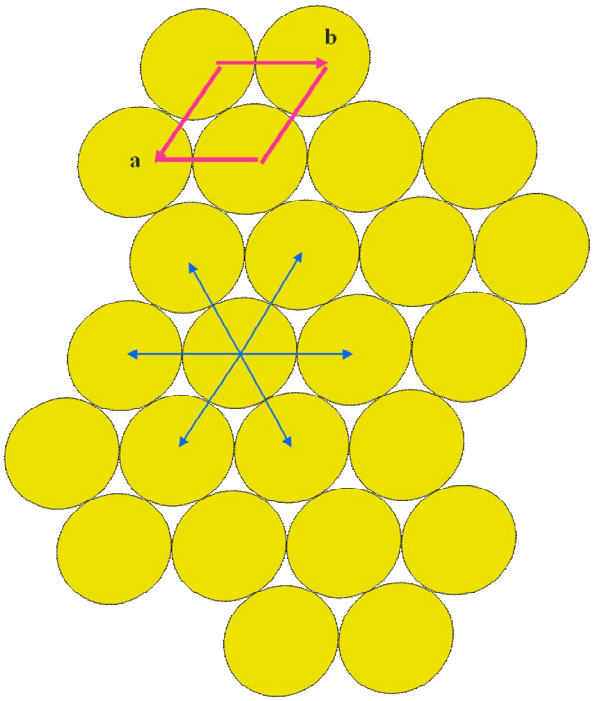
$$\gamma = (\Sigma V_{at}) / V_{kom.el.}$$

Najgęstsze ułożenie kul na płaszczyźnie



Najgęstsze ułożenie kul na płąszczyźnie uzyskuje się, gdy każda z nich styka się z sześcioma innymi.

Przypatrzmy się bliżej temu ułożeniu



Ile kul otacza każdą kulę?

Czy wszystkie kule są w tym samym miejscu struktury?

Jaka jest symetria translacyjna tego ułożenia czyli jakie są parametry jej sieci?

Zaproponuj komórkę el. ?

Czy zagłębienia są takie same?

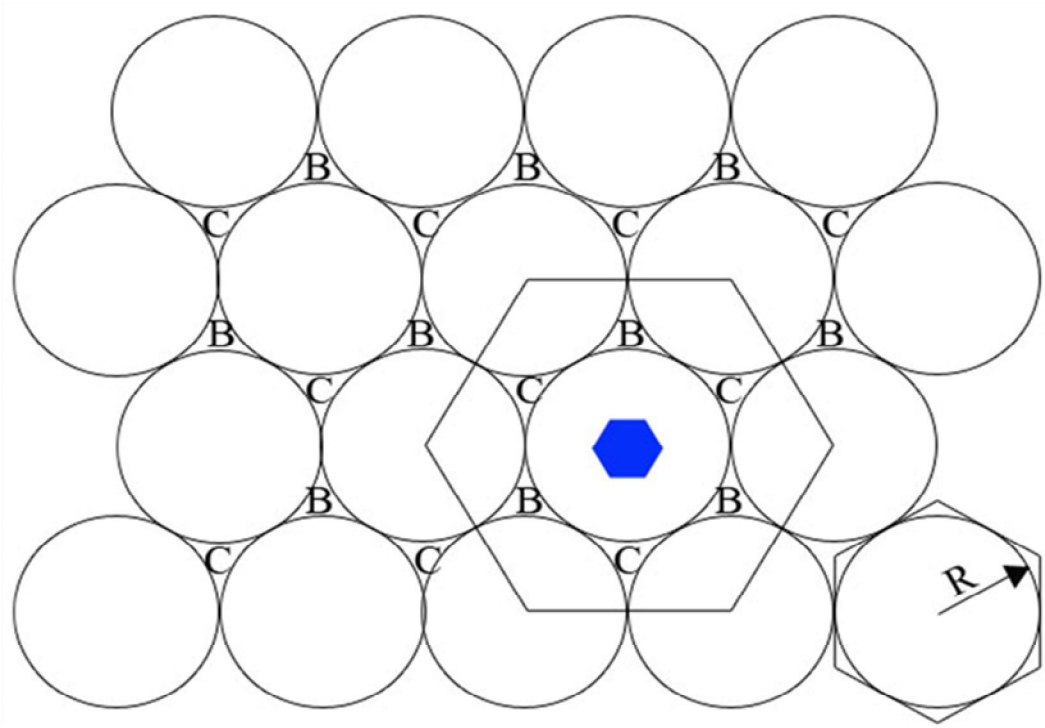
Ile zagłębień przypada na każdą kulę?

Ile kul i zagłębień przypada na komórkę?

Gdzie są kulki a gdzie zagłębienia (w układzie krystalograficznym) ?

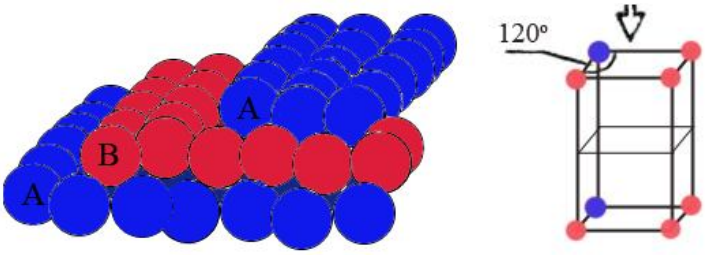
Liczba koordynacyjna – liczba najbliższych ***sąsiadów***

Zwarta warstwa heksagonalna

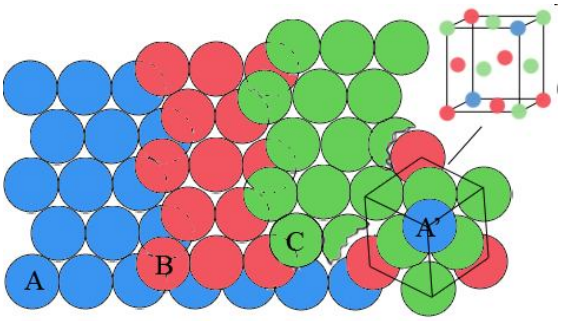


- Każde zagłębienie jest otoczone 3 kulami , czyli do kuli należy jego trzecia część.
- Każda kula otoczona jest 6 zagłębieniami, więc na jedną kulę w warstwie przypadają 2 zagłębienia

Zwarte przestrzenne ułożenie kul



Nałożenie zwartych warstw heksagonalnych w sekwencji ABAB



Nałożenie zwartych warstw heksagonalnych w sekwencji ABCABC

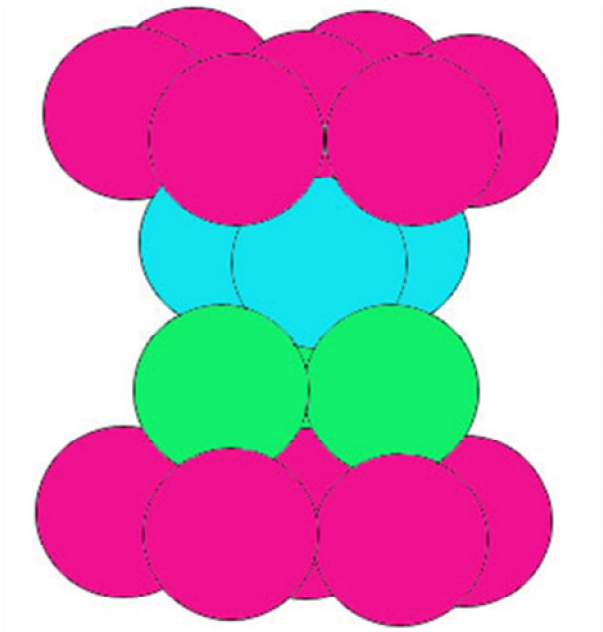
- Liczba n warstw heksagonalnych tworzących pakiet powtarzający się w zwartym przestrzennym ułożeniu kul może być różna i teoretycznie nieskończona.
- W przypadku sekwencji

ABAB	n=2
ABCABC	n=3
ABACABAC	n=4
ABCABABCAB	n=5

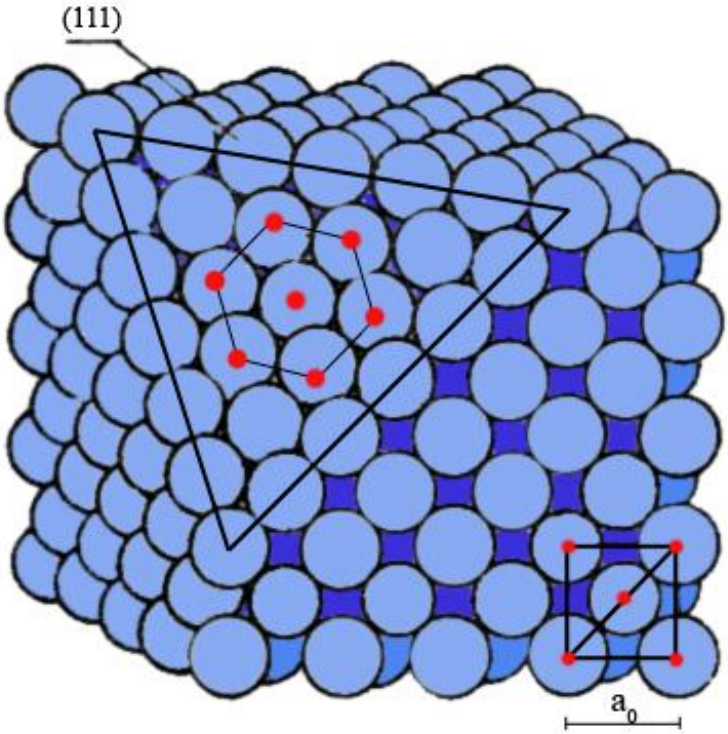
- Odmiany politypowe - struktury krystaliczne zbudowane z identycznych warstw, różniące się jedynie ich sekwencją

- Przestrzenny zwarty układ kul uzyskuje się przez nakładanie na siebie zwartych warstw heksagonalnych, przy czym kule warstwy nakładanej muszą leżeć w zagłębieniach warstwy poprzedniej.

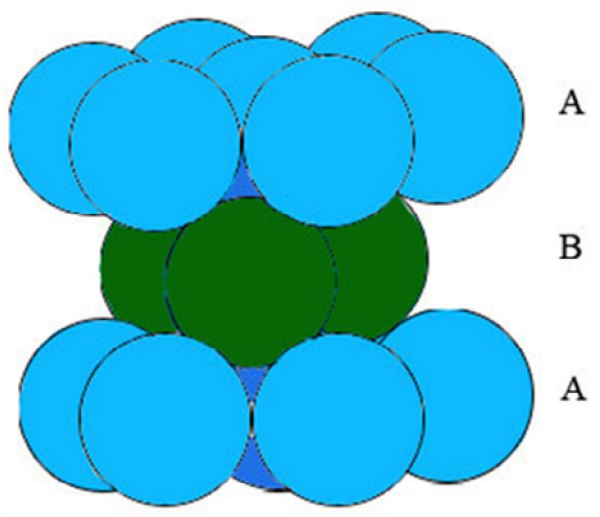
Zwarte warstwy heksagonalne ABCABC



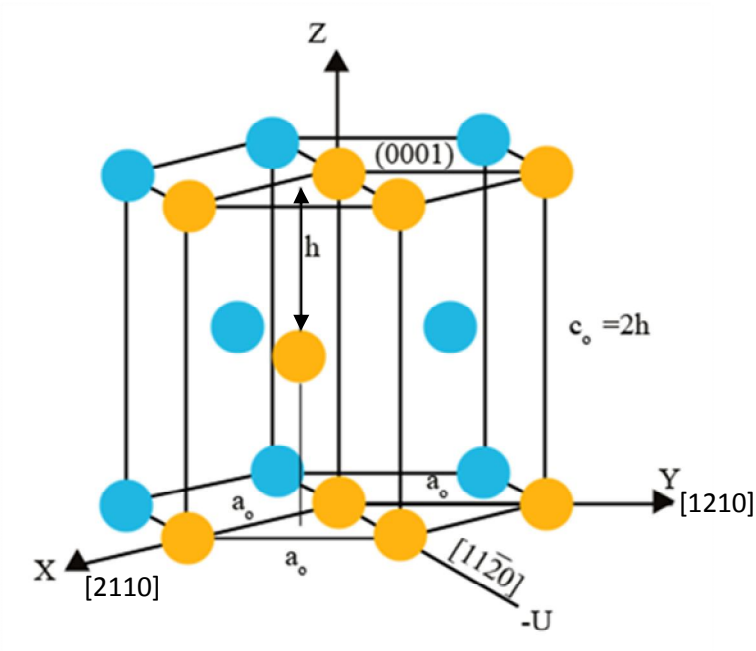
Zwarte regularne ułożenie kul z pokazaną komórką elementarną o parametrze a_0 oraz warstwą heksagonalną (111)



Zwarte warstwy heksagonalne ABAB



Heksagonalna komórka elementarna charakterystyczna dla zwartego ułożenia ABAB

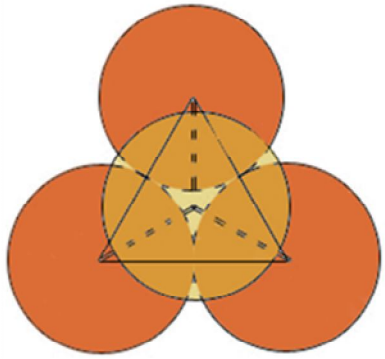


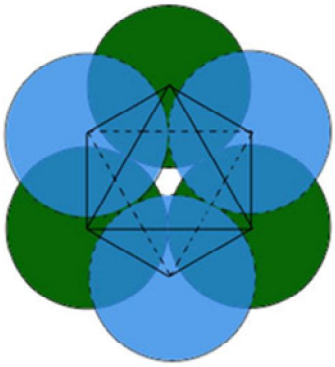
Komórka elementarna stanowi 1/3 objętości heksagonu (żółtym kolorem wyodrebniono tę część na rysunku). Kierunki styku kul mają symbol [1120], natomiast warstwy heksagonalne ułożone w sekwencji ABAB… mają symbol (0001).

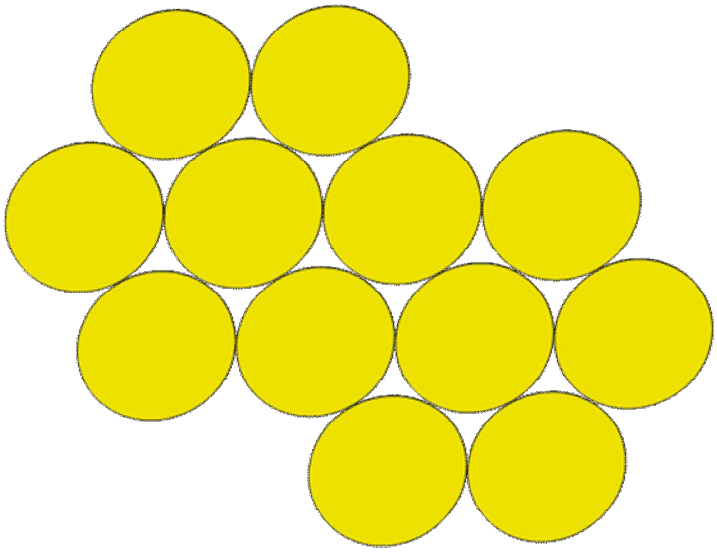
Luki
- przestrzenie między atomami

W zwartych przestrzennych ułożeniach występują dwa rodzaje luk:

- Tetraedryczne (czworościenne)
- Oktaedryczne (ośmiościenne)

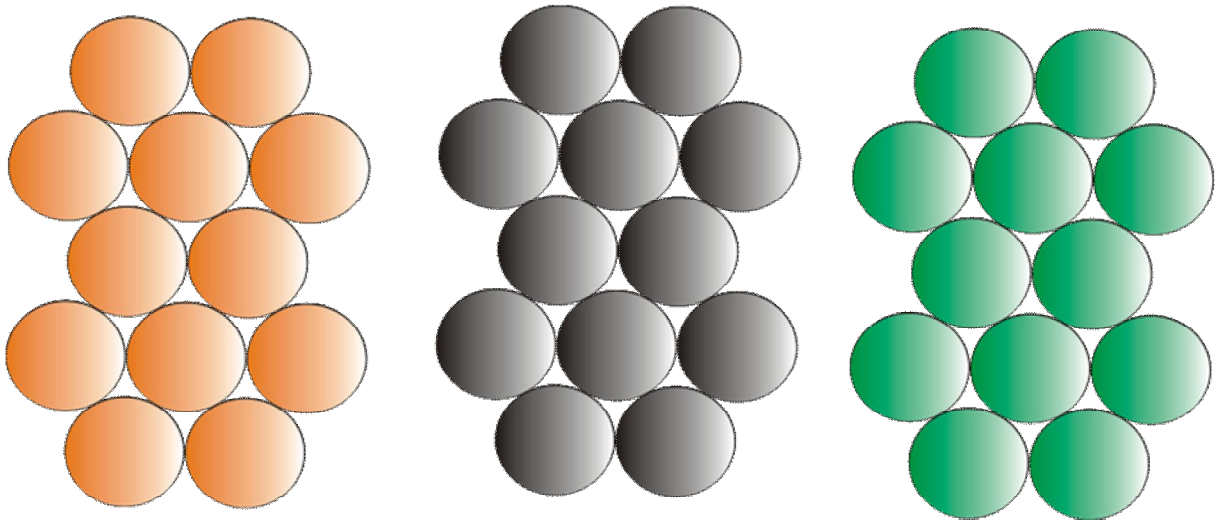




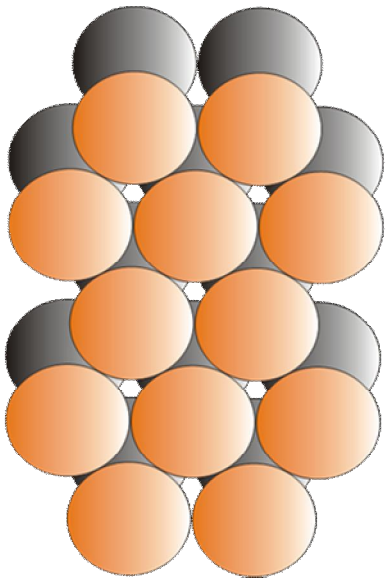


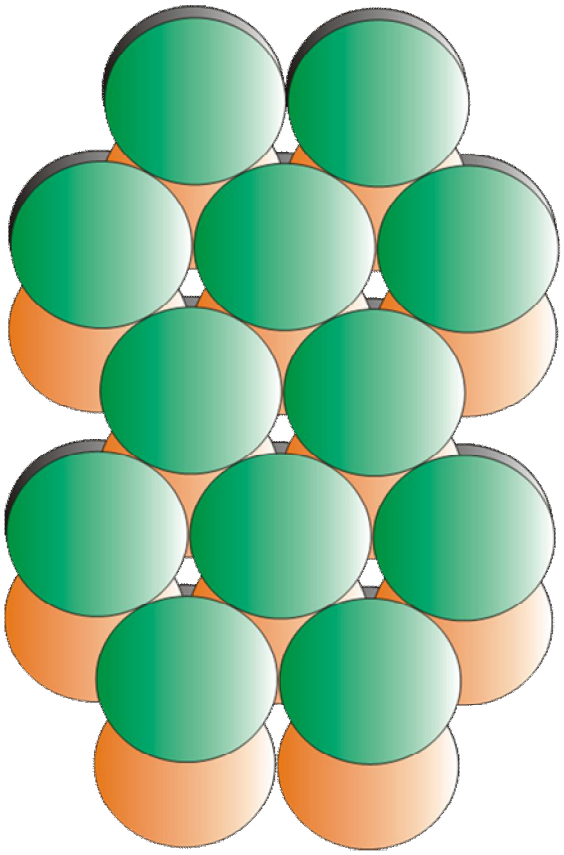
- I co się stanie gdy na tę warstwę nałożymy taką samą tak aby w zagłębienia wpadły atomy?

3 płaszczyzny najgęstsze



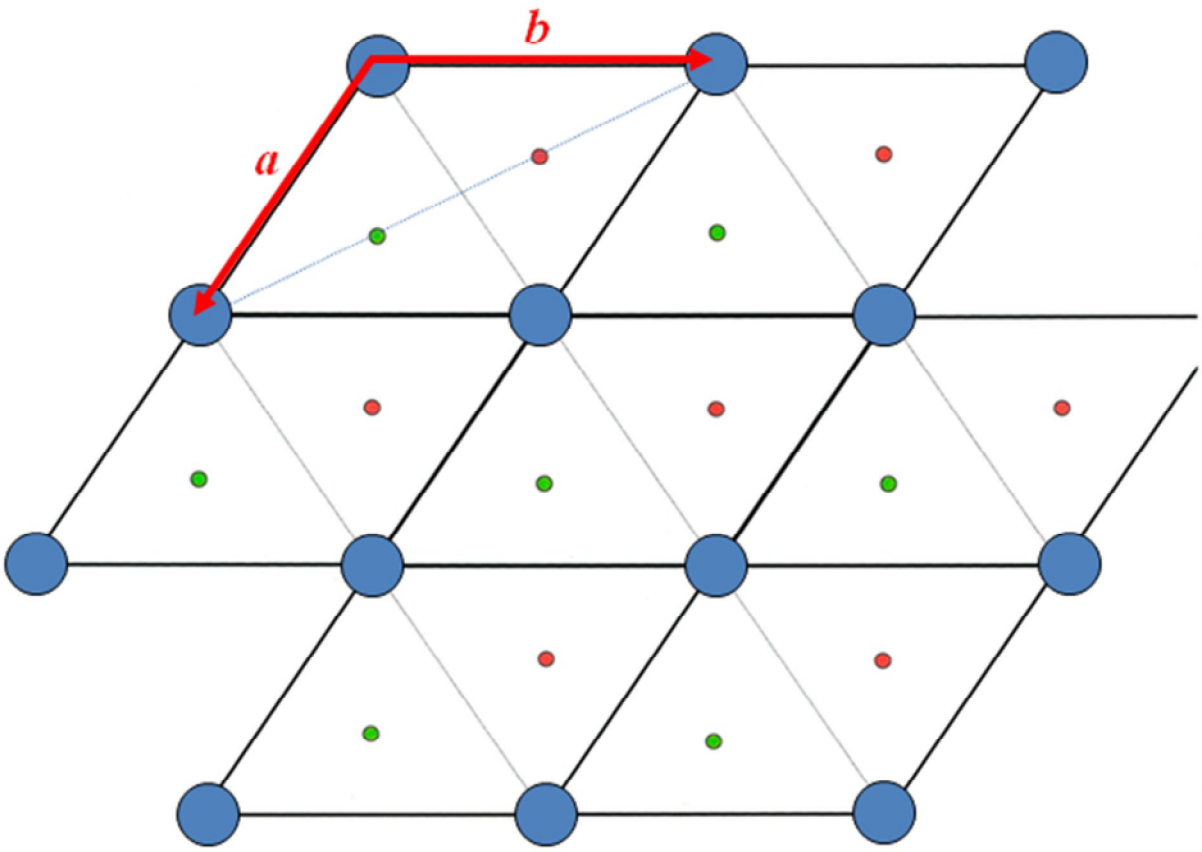
2 płaszczyzny
jedna na drugiej
jak najgęściej



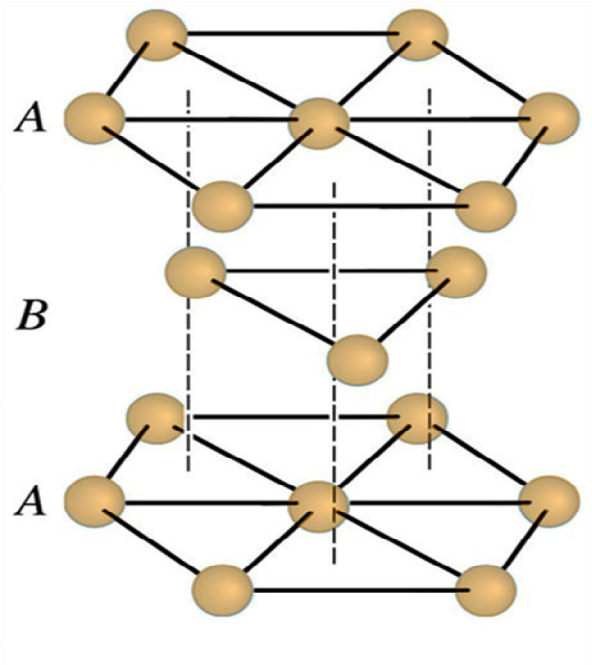


Sekwencja ABA...

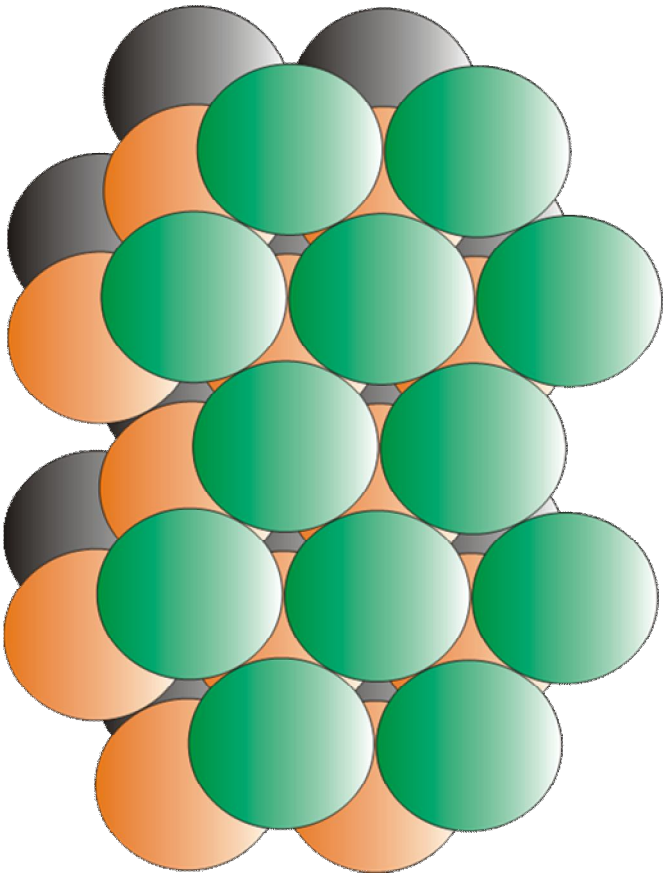
Sekwencja płaszczyzn najgęstszego upakowania ABABA.... (001).



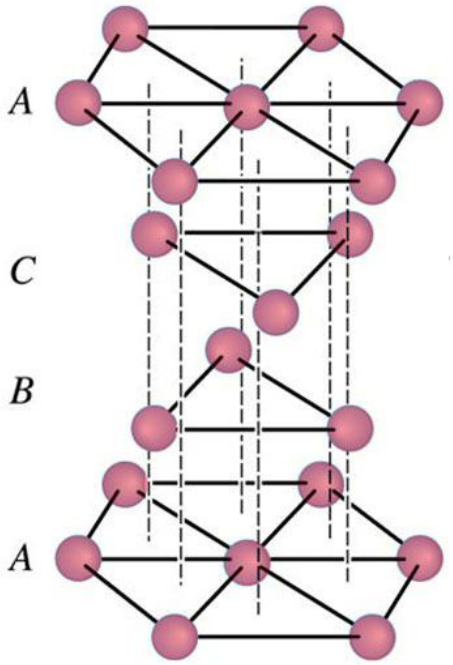
Położenia atomów (000) **i** (2/3, 1/3, ½)
Luki oktaedryczne 0.414 w poł. (1/3, 2/3, ¼) **i** (1/3, 2/3, ¾)
Luki tetraedryczne 0.225 w poł. (0, 0, 3/8) **i** (0, 0, -3/8) oraz (2/3, 1/3, 1/8) i (2/3, 1/3, -1/8)

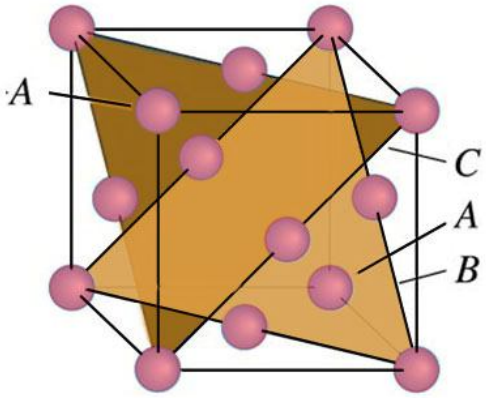


sekwencja *ABABAB* tworzy strukturę najgęstszego upakowania HZ (HCP structure)



Sekwencja ABC



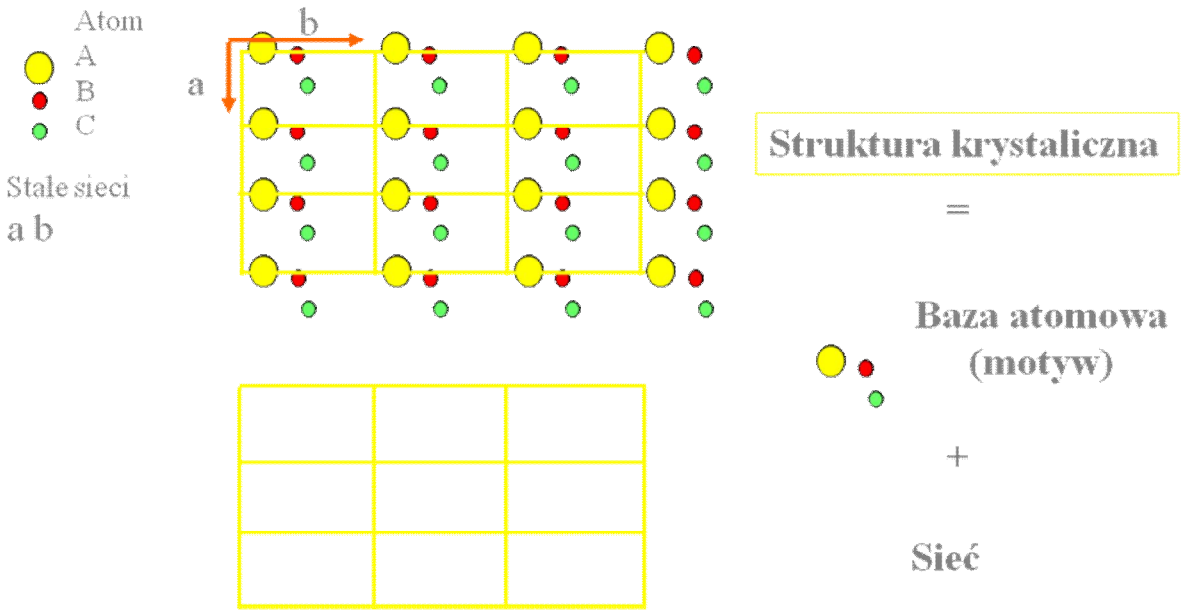


Struktura krystaliczna

Schemat budowy struktury atomowej w oparciu o sieć przestrzenną

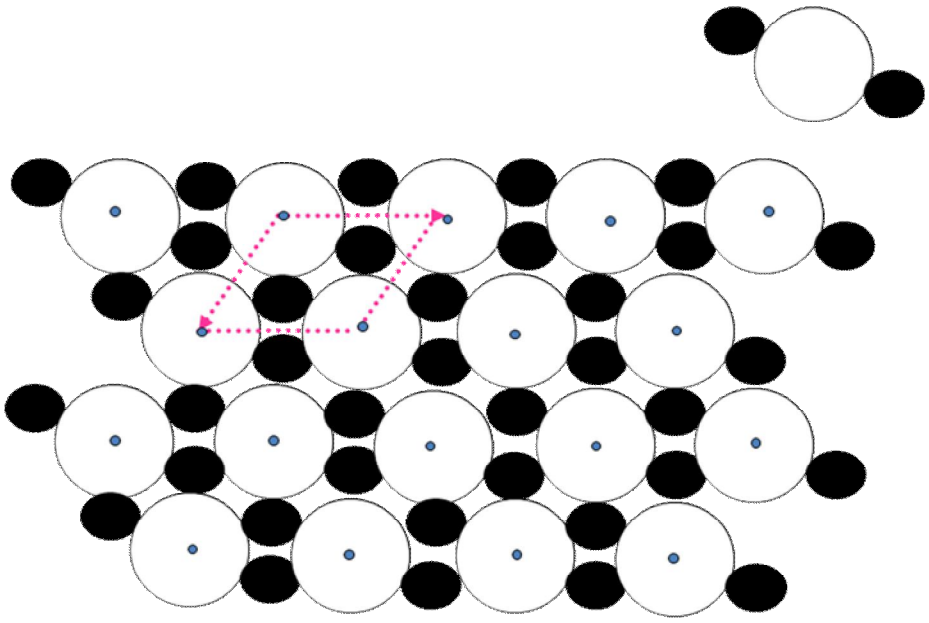
- Każdy punkt sieci reprezentuje identyczną grupę atomów zwaną **bazą atomową**;
- Wynika z tego, że **komórka prosta** zawiera **jedną** bazę atomową;
- A **komórki złożone** tyle, ile węzłów na nie przypada.

Schemat opisu struktury



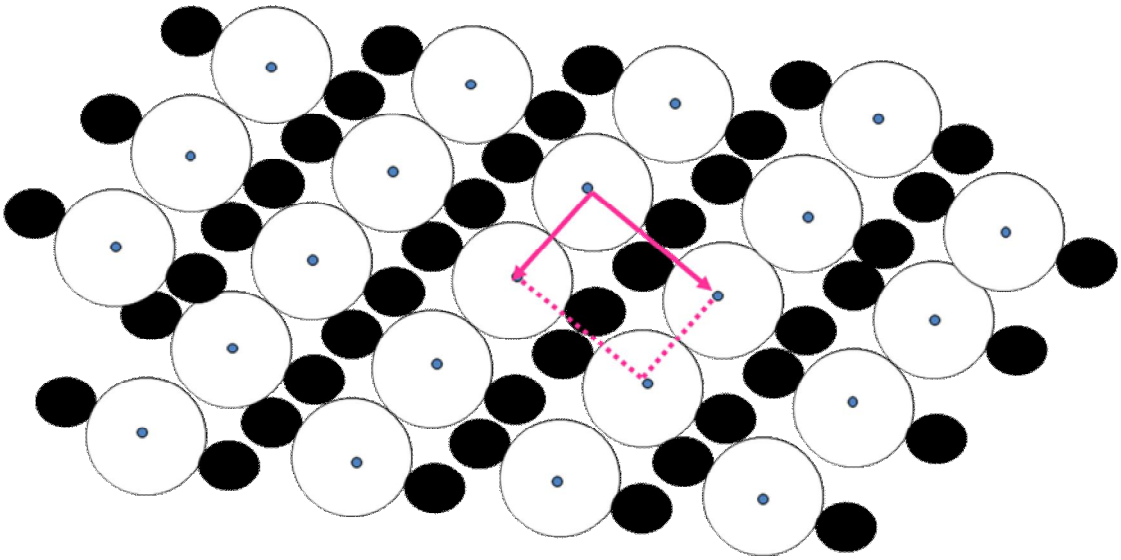
Tworzenie struktury

- Motyw + wszystkie translacje



Tworzenie struktury

Ten sam motyw, inne translacje.



Typy struktur- charakterystyka

zawiera m. in.:

- Symbol klasyfikacyjny oraz związek charakterystyczny dla danego typu;
- Układ krystalograficzny;
- Liczbę atomów w komórce i ich współrzędne;
- Liczby i wielościany koordynacyjne dla poszczególnych rodzajów atomów.

Charakteryzując typy struktur należy podać powyższe dane. W oparciu o kryterium dotyczące składu chemicznego i stosunków stechiometrycznych ciała krystaliczne podzielono na grupy. Podział ten przedstawiono w Tabeli poniżej.

Grupy	Symbol grupy
Pierwiastki	A
Związki AB	B
Związki AB_2	C
Związki A_mB_n	D
Związki z więcej niż dwoma rodzajami atomów, ale bez rodników	E
Związki z rodnikami BX i BX_2	F
Związki z rodnikami BX_3	G
Związki z rodnikami BX_4	H
Związki z rodnikami BX_6	I
Związki z rodnikami skomplikowanymi	K
Stopy	L
Związki organiczne	O
Krzemiany	S

Typy struktur

- Struktury pierwiastków
  - A1- typ miedzi
  - A2- typ wolframu α
  - A3- typ magnezu
  - A4- typ diamentu
  - A9- typ grafitu
- Struktury związków AB
  - B1- typ chlorku sodu
  - B2- typ chlorku cezu
  - B3- typ sfalerytu
  - B4- typ wurcytu
- Struktury związków AB_2
  - C1
  - C2
  - C4
- Struktury związków $A_mB_nX_z$
  - $E2_1$ – typ perowskitu $CaTiO_3$
  - $H1_1$ – typ spinelu AB_2O_4

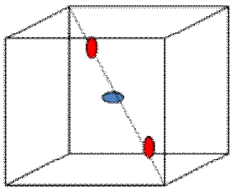
Typy struktur

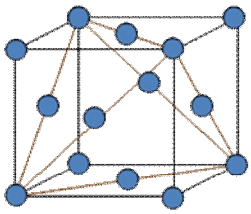
- Struktury pierwiastków

A1- typ miedzi
A2- typ wolframu α
A3- typ magnezu
A4- typ diamentu
A9- typ grafitu

A1– typ miedzi

A1

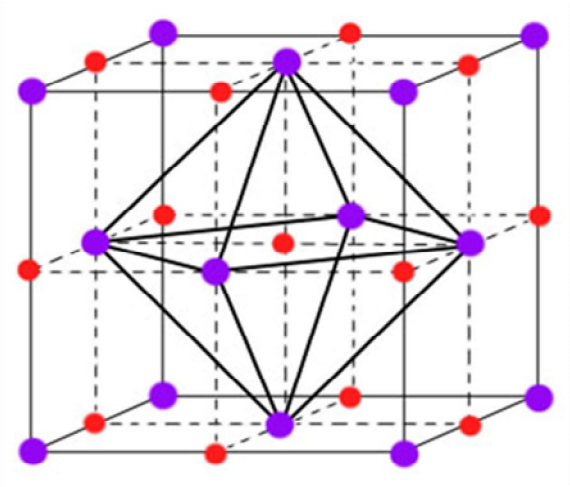




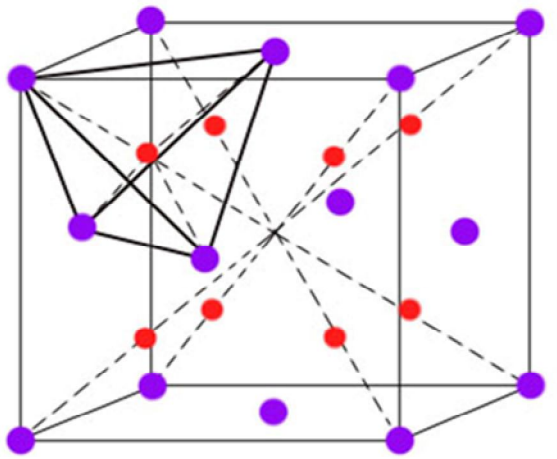
- Położenia atomów (0, 0, 0)
- Luki oktaedryczne 0.414 w poł. (½, ½, ½).
- Luki tetraedryczne 0.225 w poł. (¾, ¾, ¼) i (¼, ¼, ¾).
- Sekwencja pł. najgęstszego upakowania ABCABC....
- (111), (-111), (1-11), (11-1)

Struktura A1 – Regularna Ściennie Centrowana (RSC) typu miedzi.

Położenia luk w komórce regularnej ściennie centrowanej



Luki oktaedryczne

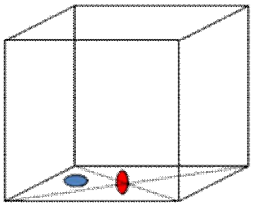


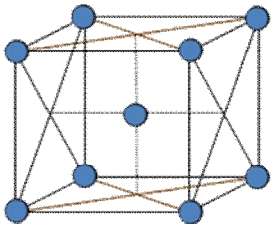
Luki tetraedryczne

Wśród pierwiastków o strukturze A1 – typ miedzi można wymienić: aluminium, nikiel, miedź, srebro, złoto, platynę.

A2- typ α wolframu

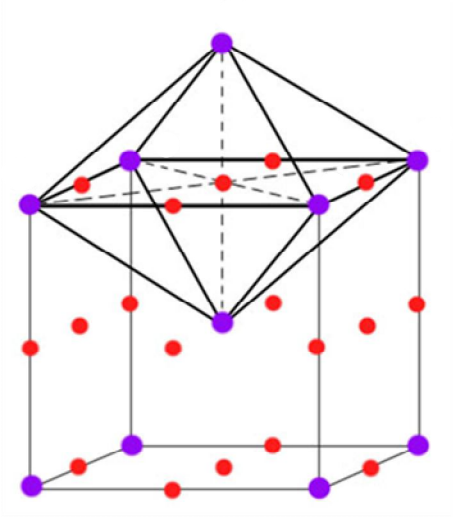
- Luki 0.288 w poł. (½, ¼, 0).
- Luki 0.150 w poł. (½, ½, 0).
- pł. najgęstsze (110), (-110)



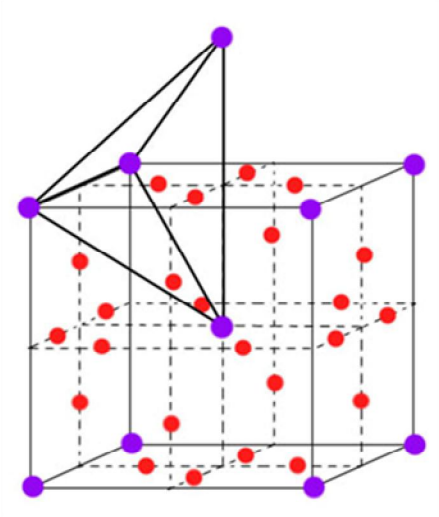


Struktura A2 – Regularna Przestrzennie Centrowana (RPC) typu wolframu.

Położenie luk w komórce regularnej przestrzennie centrowanej



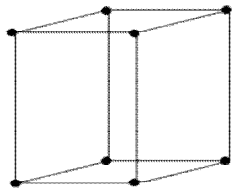
Luki oktaedryczne



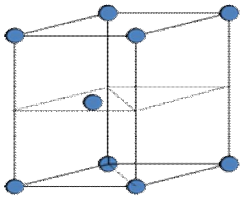
Luki tetraedryczne

A3- typ magnezu

Sieć heksagonalna prosta



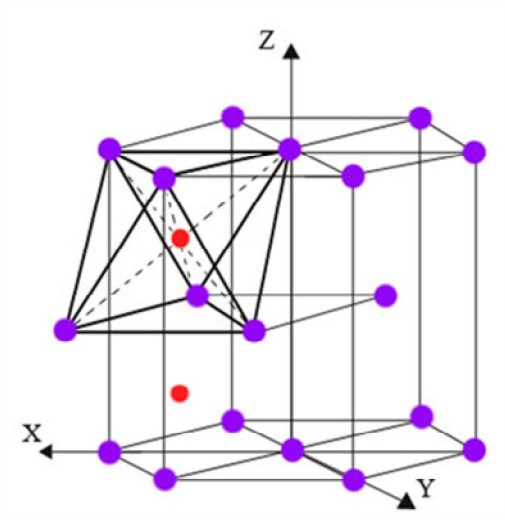
Struktura atomowa heksagonalna zwarta



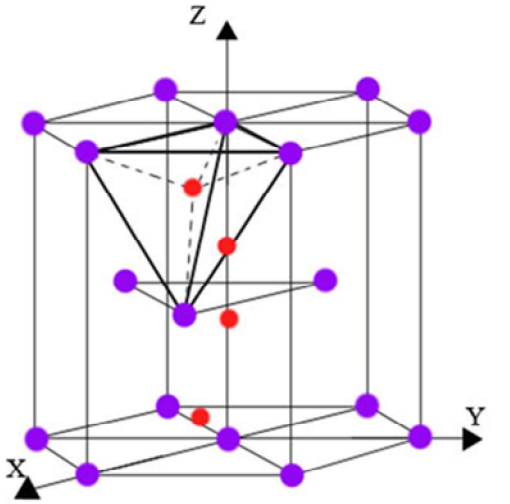
- **Położenia atomów** (000) **i** (2/3, 1/3, ½)
- **Luki oktaedryczne 0.414 w poł.** (1/3, 2/3, ¼) **i** (1/3, 2/3, ¾)
- **Luki tetraedryczne 0.225 w poł.** (0, 0, 3/8) **i** (0, 0, -3/8) oraz (2/3, 1/3, 1/8) i (2/3, 1/3, -1/8)
- **Sekwencja pł. najgęstszego upakowania ABABA....**
- **(001).**

Struktura A3 – (Heksagonalna Prosta – HP) typu magnezu.

Położenie luk w zwartej komórce heksagonalnej

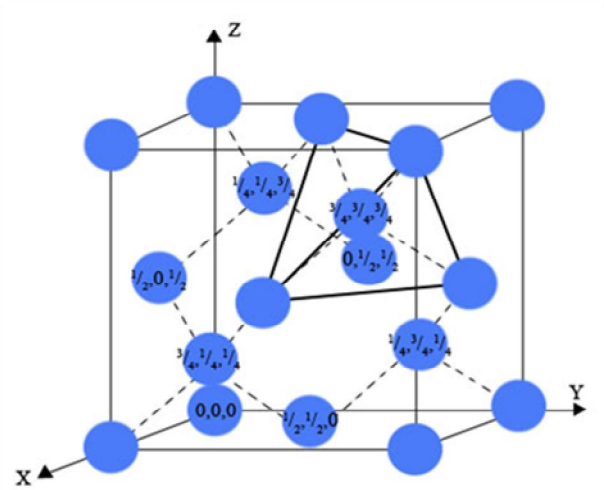


Luki oktaedryczne



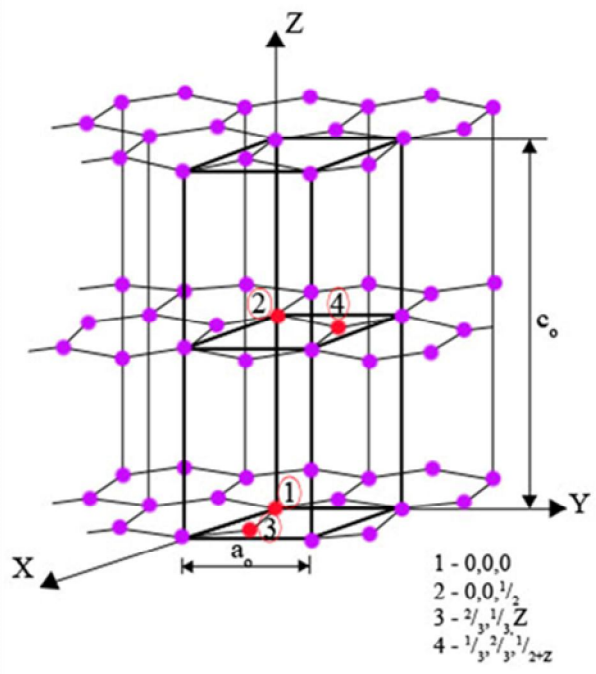
Luki oktaedryczne

A4-Komórka elementarna diamentu



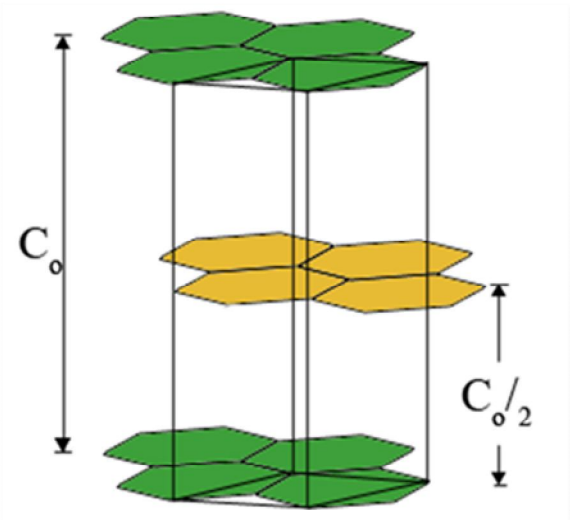
- Układ regularny
- Komórka zawiera 8 atomów w położeniu: 000; ½ ½ 0;
- ¾ ¾ ¾; ¼ ¼ ¾;
- LK=4

A9- typ grafitu

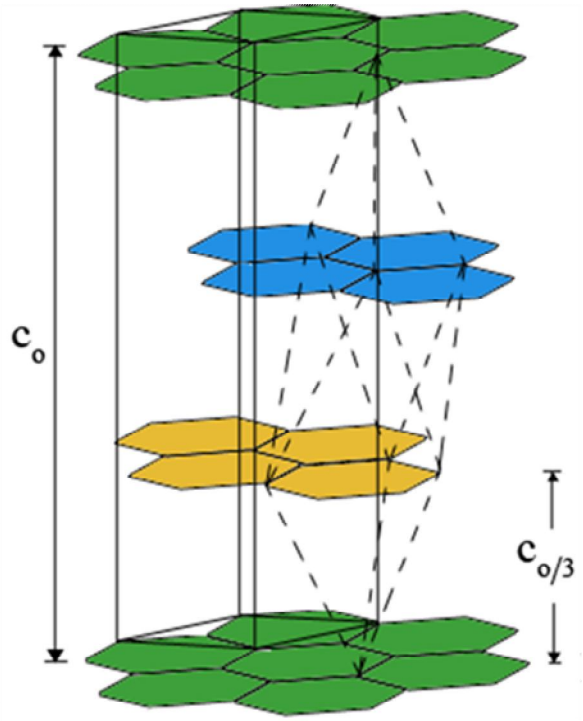


- Układ heksagonalny
- Grafit- alotropowa odmiana diamentu
- Komôrka zawiera 4 atomy
  0,0,0 ; 0,0, ½;
  2/3, 1/3, z; 1/3, 2/3,½+z

Politypowe odmiany grafitu



Struktura heksagonalna



Struktura romboedryczna

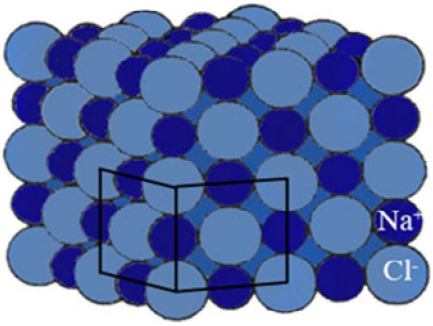
Typy struktur

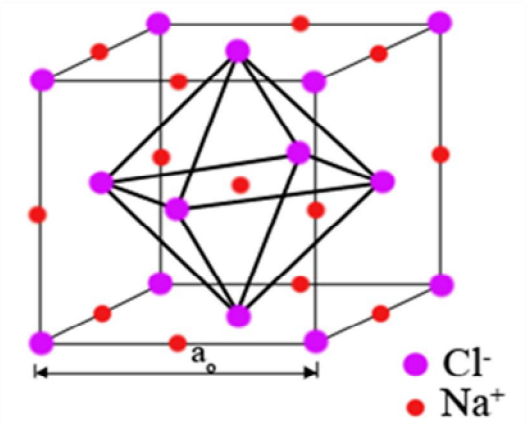
- Struktury związków AB

B1- typ chlorku sodu
B2- typ chlorku cezu
B3- typ sfalerytu
B4- typ wurcytu

W ciałach krystalicznych zbudowanych z dwóch pierwiastków, przy stosunkach stechiometrycznych odpowiadających wzorowi AB elementami strukturalnymi są atomy i jony.

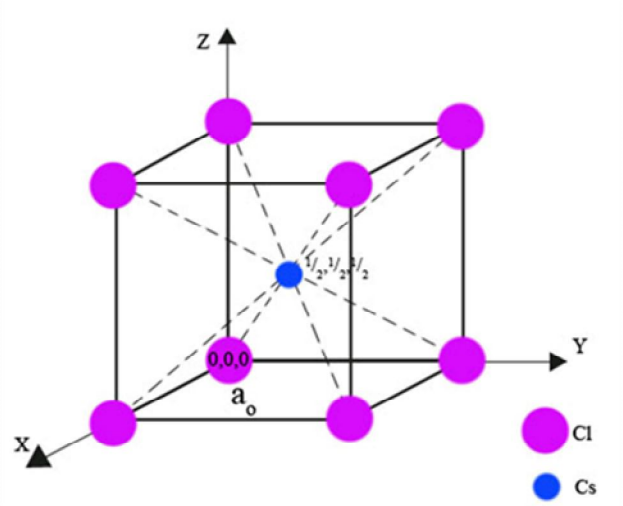
B1- typ NaCl





- Komórka elementarna zawiera 4 kationy i 4 aniony:
- Cl^- : (0,0,0); (½,½,0)
- Na^+: (½,½,½); (0,0,½)

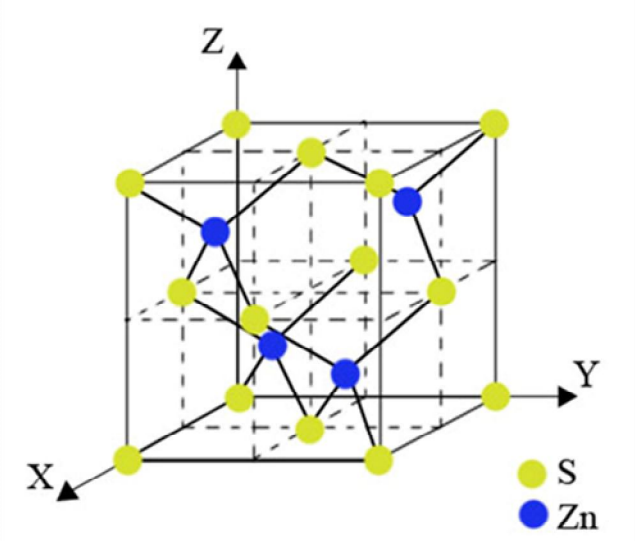
B2-Komórka elementarna chlorku cezu



- Cl^- : (0,0,0);
- Cs^+: (½,½,½);

Wśród związków o strukturze B2 – typ chlorku cezu można wymienić: CaCl, CaBr, LiAg, CuZn, AgZn.

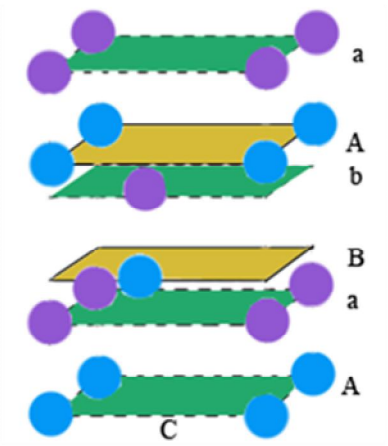
B3-Komórka elementarna sfalerytu-ZnS

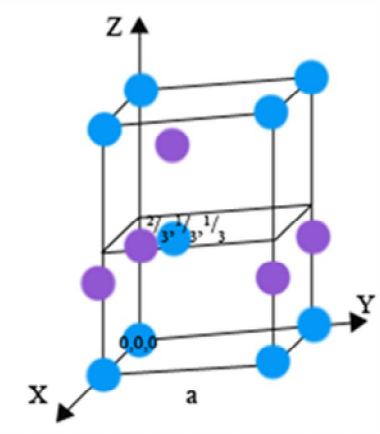


- Układ regularny
- 4 atomy siarki i 4 atomy cynku
- S: (0,0,0); (½, ½, 0)
- Zn: (¼, ¼, ¼); (¼, ¾, ¾)

B4- typ wurcytu- ZnS

- Układ heksagonalny





Komórka elementarna

Warstwy heksagonalne złożone z atomów siarki i cynku

Wśród związków o strukturze B4 można wymienić: ZnS, ZnFe, AlN, GaN, SiC, BeO oraz ZnO.

Typy struktur

Struktury związków AB_2

Mają wiązanie o przewadze wiązania jonowego.

Ładunek jonu A jest dwukrotnie wiekszy niż przeciwnie naładowanego jonu B.

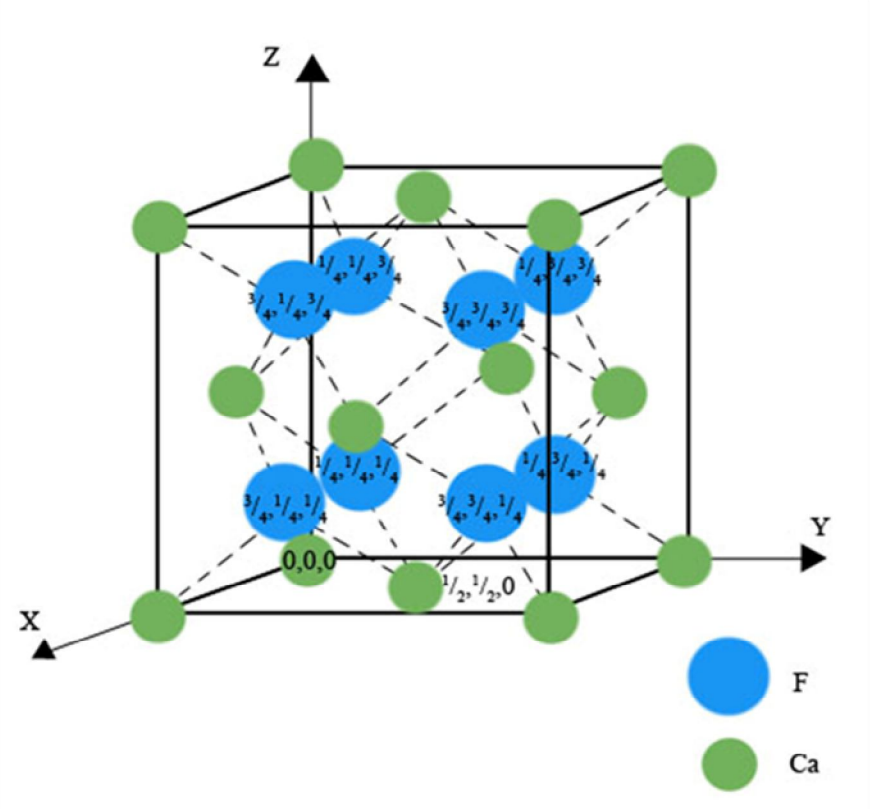
Podział:

C1 – typ fluorytu, CaF_2

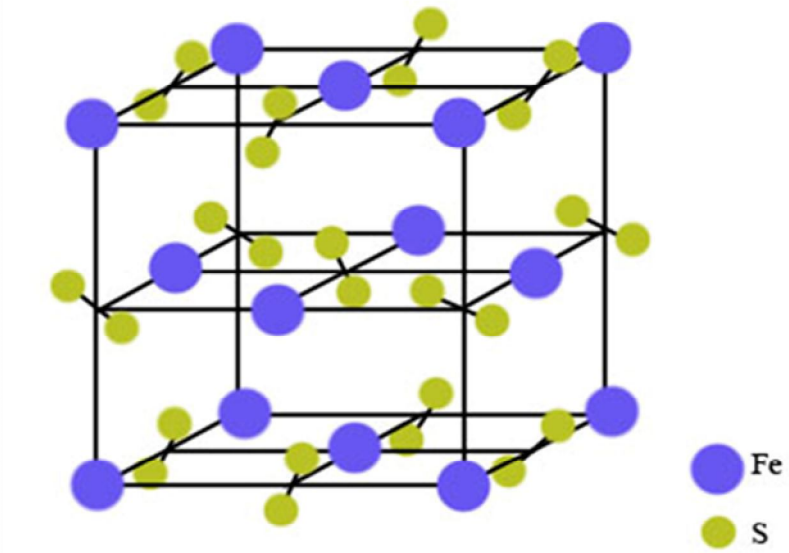
C2 – typ pirytu, FeS_2

C4 - typ rutylu, TiO_2

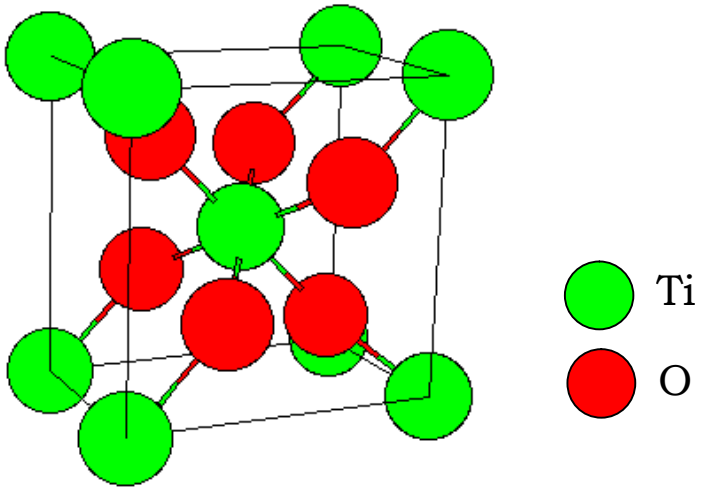
C1- typ fluorytu CaF_2



C2-typ pirytu FeS_2



C4 typ rutylu TiO_2



Typy struktur

Struktury o bardziej złożonym składzie chemicznym $A_mB_nX_z$

W związkach tych nie można wyodrębnić kompleksów anionowych czy kationowych. Są to struktury o jednorodnych wiązaniach, a więc homodesmiczne.

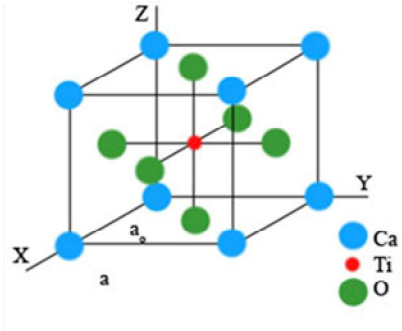
Podział:

$E2_1$ – typ perowskitu $CaTiO_3$

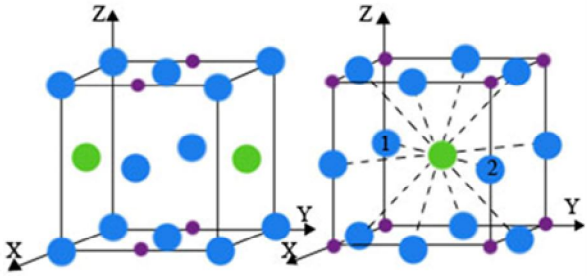
$H1_1$ – typ spinelu AB_2O_4

Struktury $E2_1$ typ perowskitu $CaTiO_3$

- Układ regularny

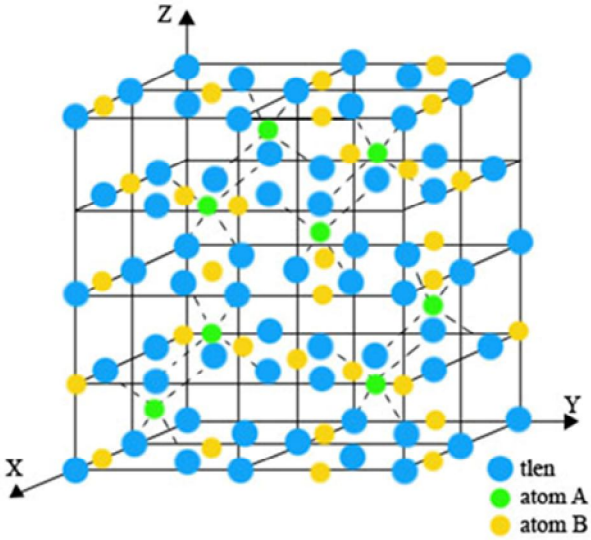


Początek układu współrzędnych w środku atomu Ca



Początek układu współrzędnych w środku atomu O (po lewej), w Ti (po prawej)

Struktury $H1_1$– typ spinelu AB_2O_4



- **Układ regularny;**
- **32 atomy tlenu**
- **16 atomów B,**
- **8 atomów A**

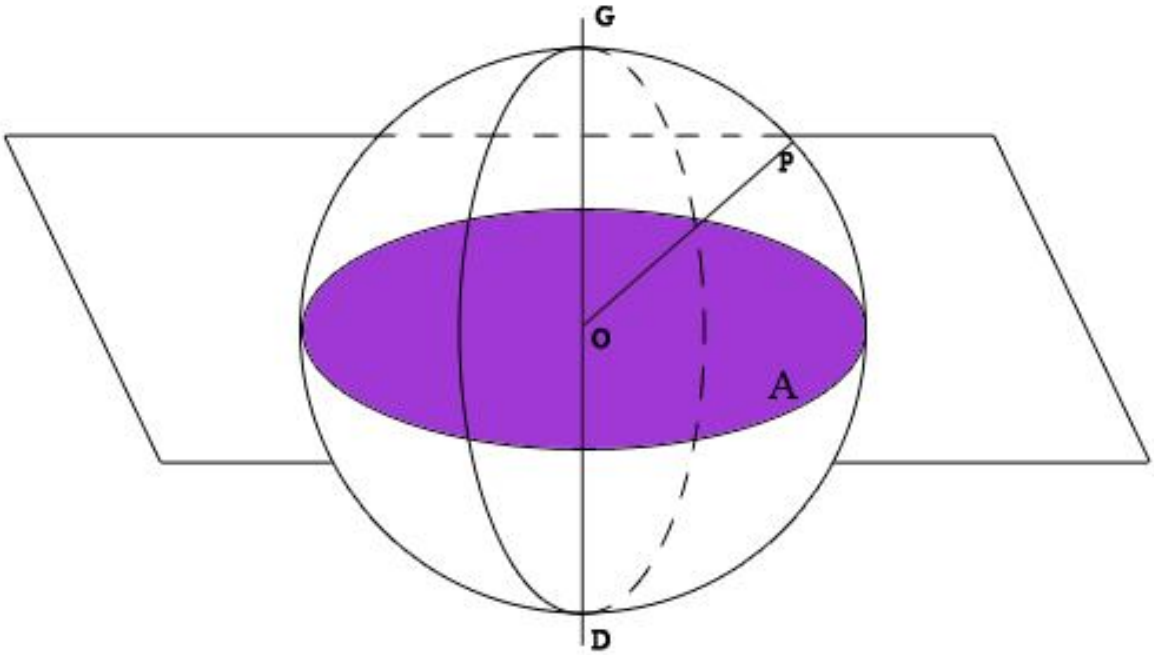
Komórka elementarna spinelu normalnego AB_2O_4

Luki tetraedryczne 8x8 = 64
Luki oktaedryczne 8x4 = 32

3. Projekcje krystalograficzne

Projekcja sferyczna

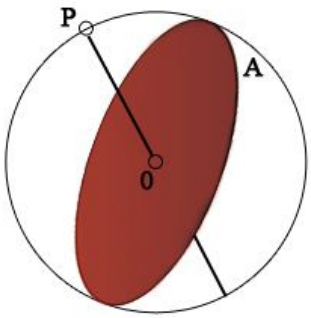
- Zespół krystaliczny to zbiór płaszczyzn i prostych równoległych do odpowiednich płaszczyzn i kierunków krystalicznych w monokrysztale, przechodzących przez jeden punkt;
- Środek zespołu to punkt przecięcia zespołu;
- W zespole krystalicznym są zachowane związki kątowe między płaszczyznami i kierunkami, istniejące między tymi elementami w monokrysztale;
- Aby dokonać projekcji kierunku lub płaszczyzny na powierzchnię strefy, środek zespołu krystalicznego umieszcza się w środku kuli;
- Śladem przecięcia kierunku ze sferą jest punkt (P);
- Śladem płaszczyzny jest koło o średnicy sfery, zwane kołem wielkim (A).



Projekcja sferyczna bezpośrednia i pośrednia

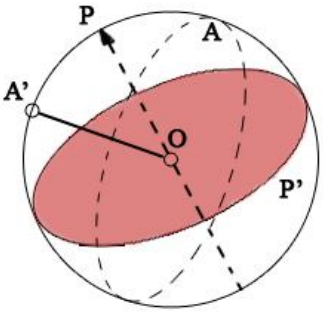
- W projekcji sferycznej bezpośredniej punkt jest projekcją prostej, a koło wielkie projekcją płaszczyzny
- W projekcji sferycznej pośredniej jest odwrotnie. Jeżeli w zespole krystalicznym zastąpimy płaszczyzny przez normalne do nich, zaś proste przez prostopadłe do nich płaszczyzny, to w projekcji sferycznej otrzymamy punkt jako projekcję płaszczyzny, a koło wielkie jako projekcję pośrednią prostej.

Konstrukcja projekcji sferycznej



Projekcja bezpośrednia:

Projekcją płaszczyzny A na sferze jest koło wielkie; projekcją prostej OP jest punkt P.

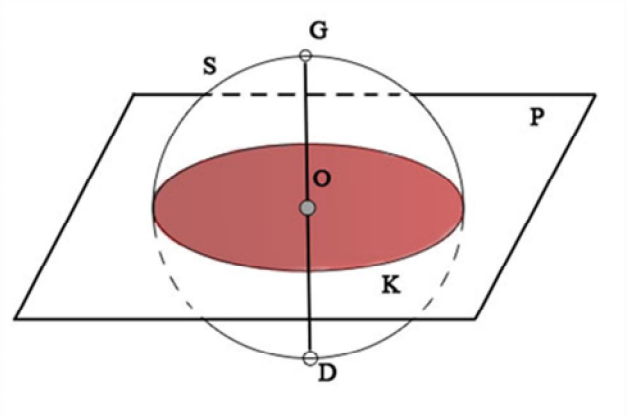


Projekcja pośrednia:

Projekcją płaszczyzny A na sferze jest punkt A'; projekcją prostej OP jest koło wielkie.

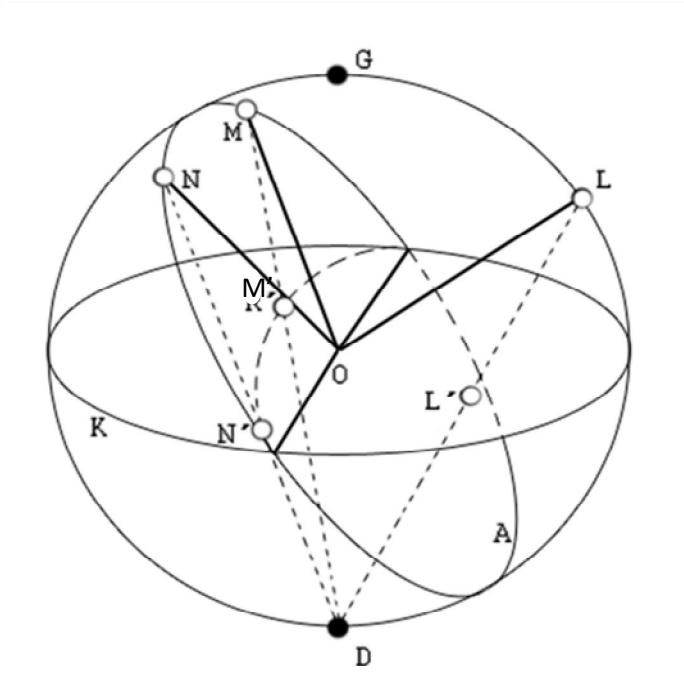
Projekcja cyklograficzna i stereograficzna

- Koło wielkie jest to przekrój powstały z przecięcia płaszczyzną poziomą sfery projekcji.
- Oś projekcji to średnica sfery projekcji prostopadła do płaszczyzny projekcji. Przebija ona sferę w dwóch punktach : G i D (punkty oczne projekcji).



Przejście z projekcji sferycznej do projekcji na płaszczyźnie:
S- sfera projekcji
P- płaszczyzna projekcji
K- koło projekcji
GOD- oś projekcji
G,D- punkty oczne (Górny i Dolny)

Projekcja cyklograficzna i stereograficzna płaszczyzny A i prostych ON, OM, OL



Projekcja cyklograficzna

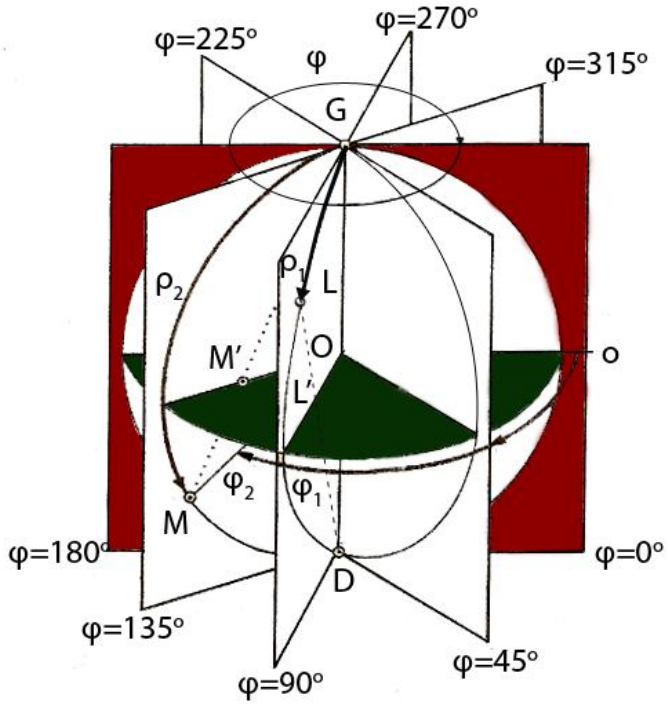
Jest to projekcja na płaszczyznę wywodzącą się z rzutu sferycznego bezpośredniego.

Przy projektowaniu płaszczyzn często wykorzystuje się pośredni rzut sferyczny. Wtedy sferycznym obszarem płaszczyzny jest punkt L, którego projekcją na płaszczyznę projekcji (K) jest również punkt (L').

Projekcja stereograficzna

Jest to projekcja na płaszczyznę mająca za podstawę projekcję sferyczną pośrednią.

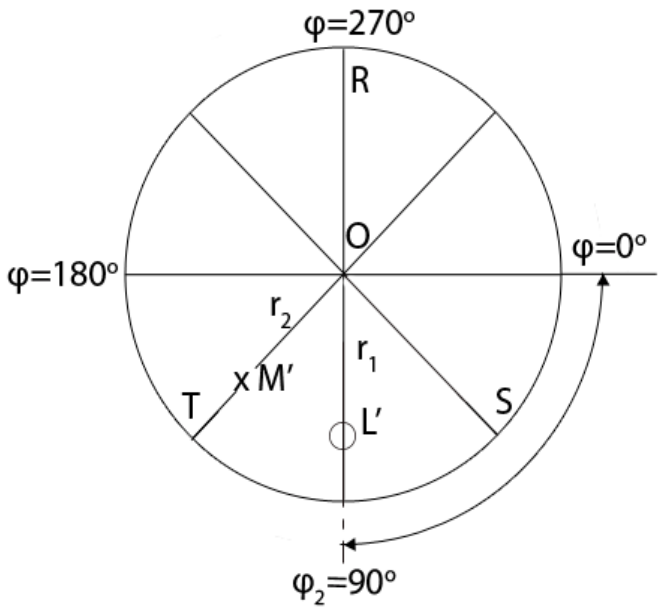
Określenie położenia punktu na projekcji sferycznej, cyklograficznej i stereograficznej



Określenie położenia prostej OL i OM w projekcji sferycznej

oraz przeniesienie rzutu sferycznego na płaszczyznę projekcji prostopadłą do osi GD

Określenie położenia punktu na projekcji sferycznej, cyklograficznej i stereograficznej

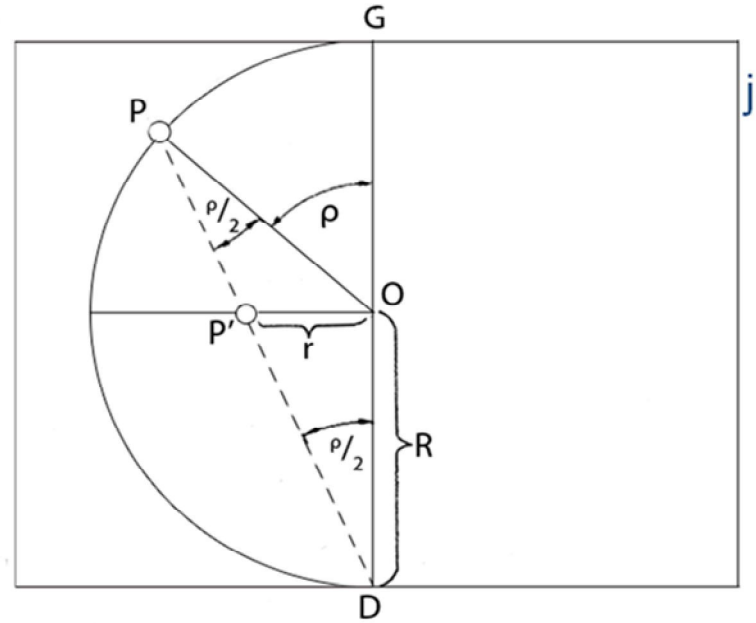


Rzut sfery projekcji na płaszczyznę projekcji, gdzie

odległość OL'=r_1 =□$_1$,

a odległość OM'= r_2 =180-□$_2$

Określenie położenia punktu na projekcji sferycznej, cyklograficznej i stereograficznej



Odległość „r" na jaką jest pochylony p-kt P':

r= R tg(ϱ/2)

gdzie R to promień sfery

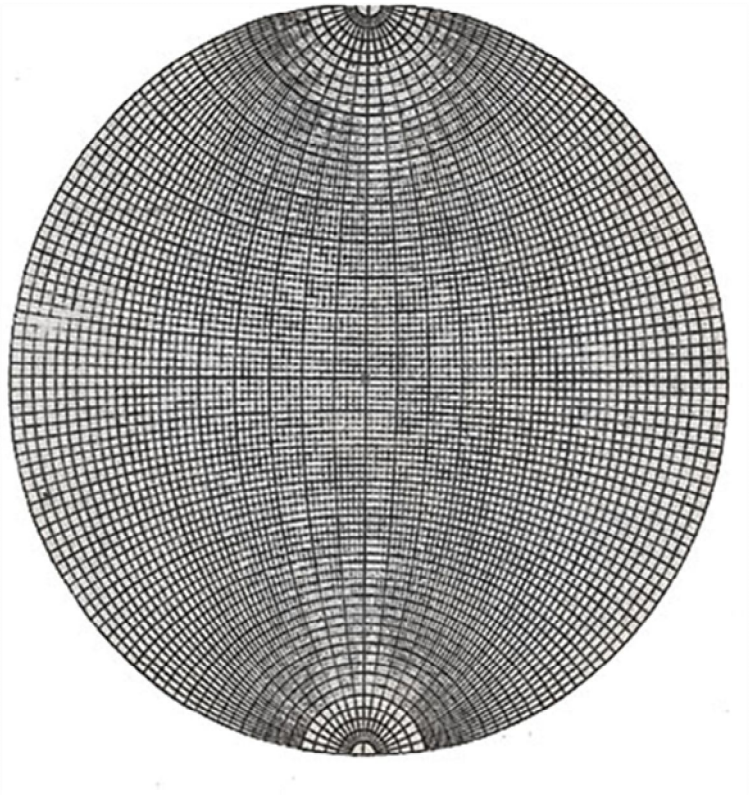
Siatka Wulffa

Pokrycie powierzchni sfery siatką południków (kół wielkich, których średnicą jest oś sfery) pozwalającą określić kąt φ oraz siatką równoleżników (kół małych prostopadłych do osi sfery) pozwalających określić kąt ρ, **umożliwia** jednoznaczne wyznaczenie położenia dowolnego punktu (a więc kierunku, płaszczyzny) na sferze – **siatka Wulfa.**

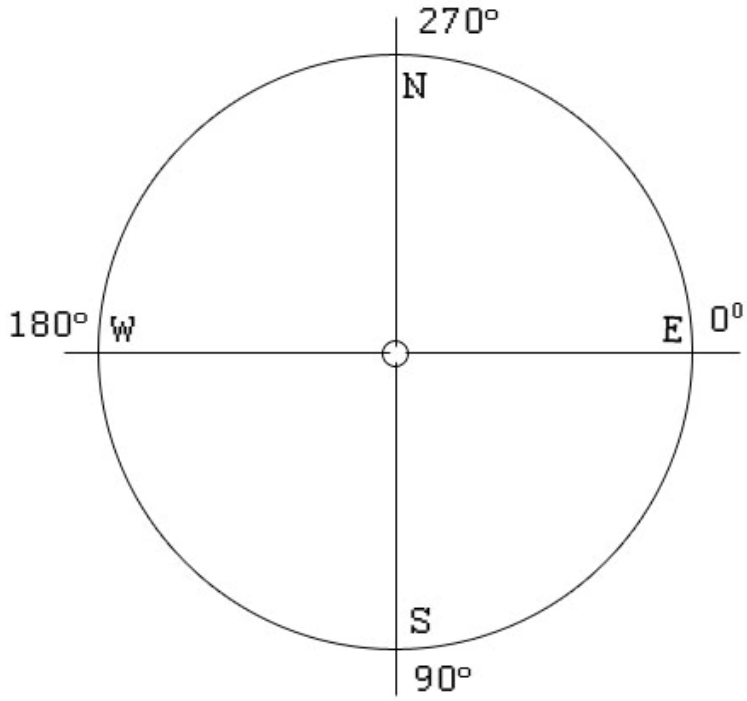
(w projekcji cyklograficznej dwuwymiarowa siatka z płaszczyzną projekcji przechodzącą przez bieguny G i D)

Analogia do określenia położenia dowolnego położenia na kuli ziemskiej za pomocą długości i szerokości geograficznej !!!

Siatka Wulffa

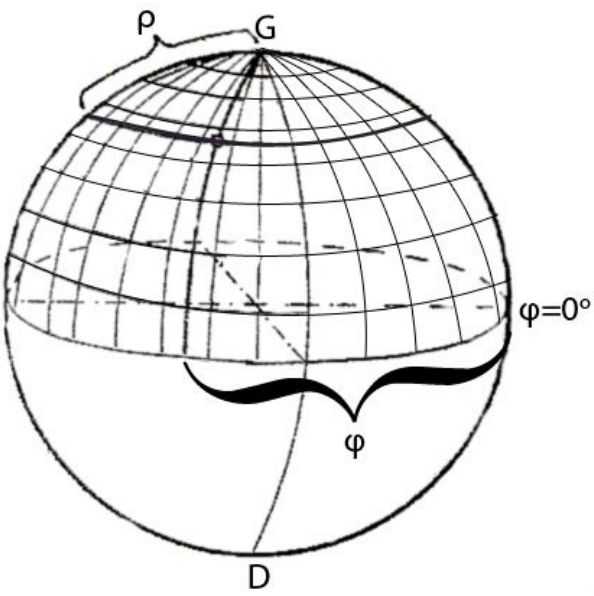


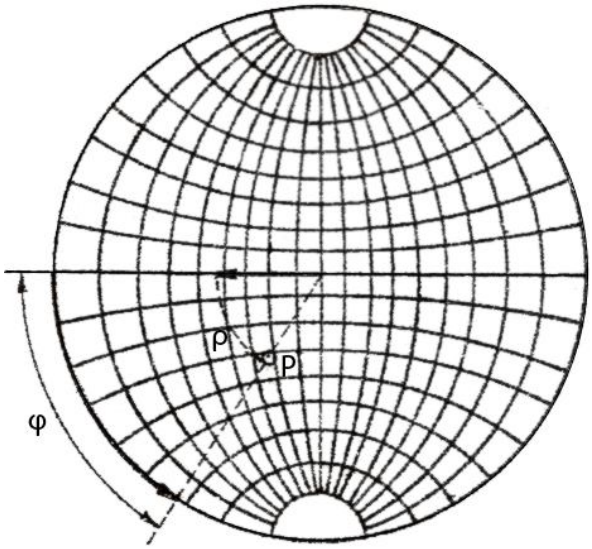
Płaszczyzna projekcji dla siatki Wulfa jest płaszczyzna przechodząca przez bieguny G i D sfery.



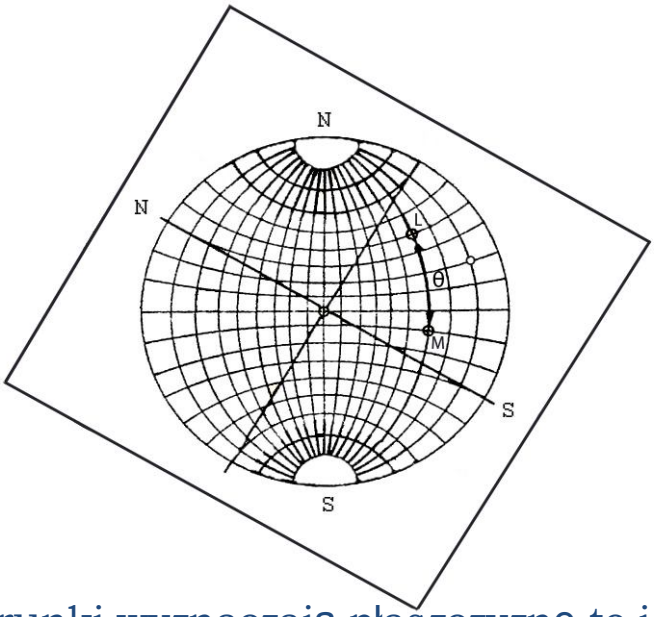
Współrzędne kątowe i punktowe

- Położenie dowolnego punktu P w kole projekcji jest wyznaczone przez kątowe współrzędne φ i ρ, które mają swoje odpowiedniki φ i ρ w projekcji sferycznej.
- Kąt ρ odczytuje się od środka koła projekcji wzdłuż średnicy siatki Wulffa.
- Kąt φ odczytuje się wzdłuż okręgu koła projekcji.



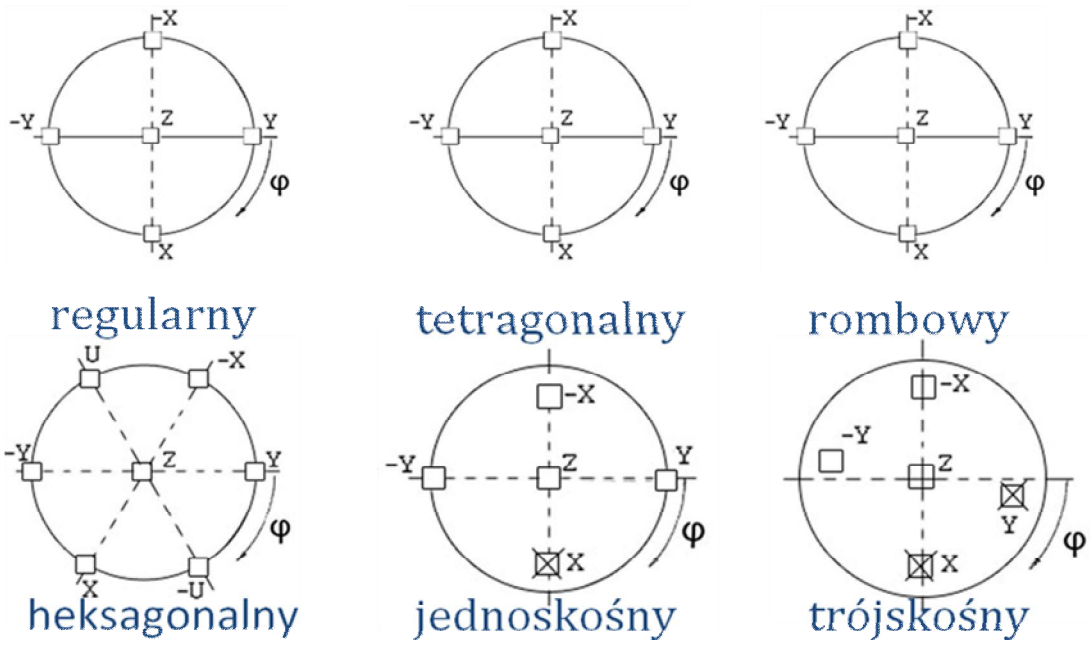


Pomiar kątów na projekcji



Jeżeli dwa kierunki wyznaczają płaszczyznę to ich projekcje znajdują się na kole wielkim, które przedstawia projekcję tej płaszczyzny.

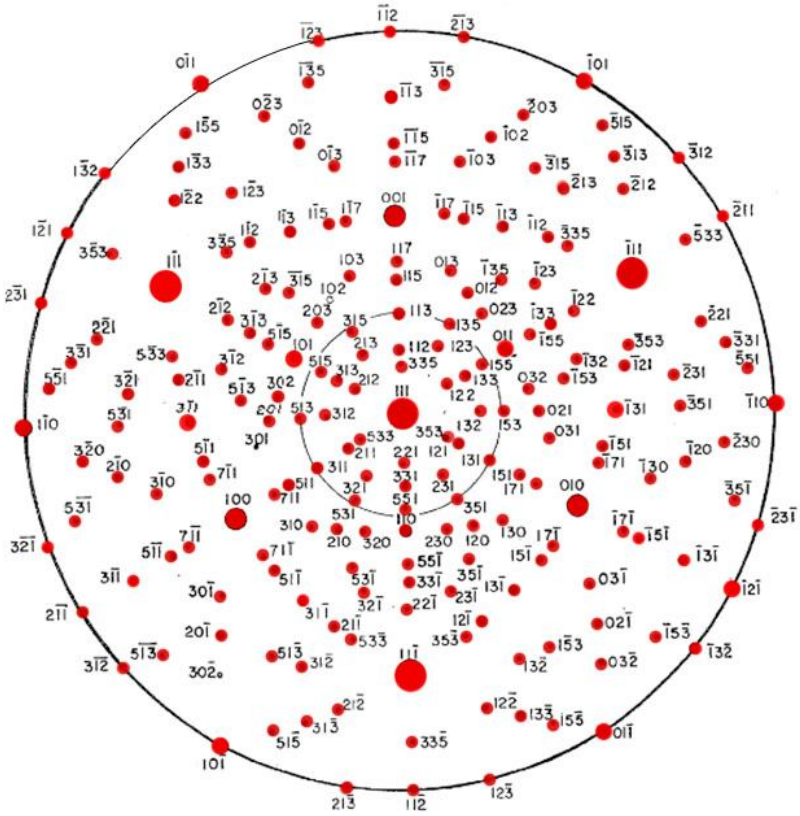
Projekcja cyklograficzna osi krystalograficznych w poszczególnych układach

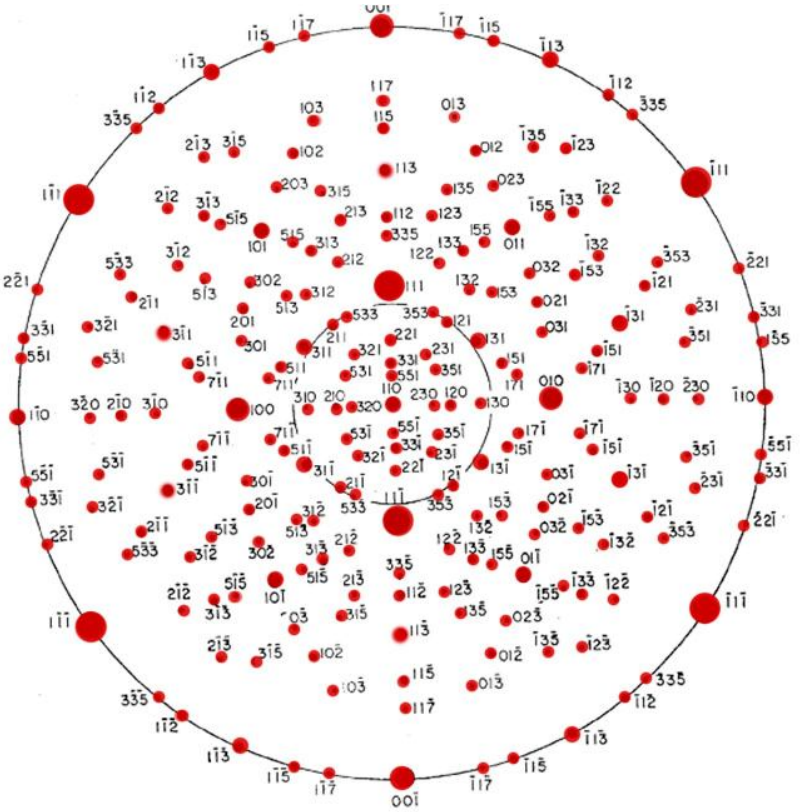


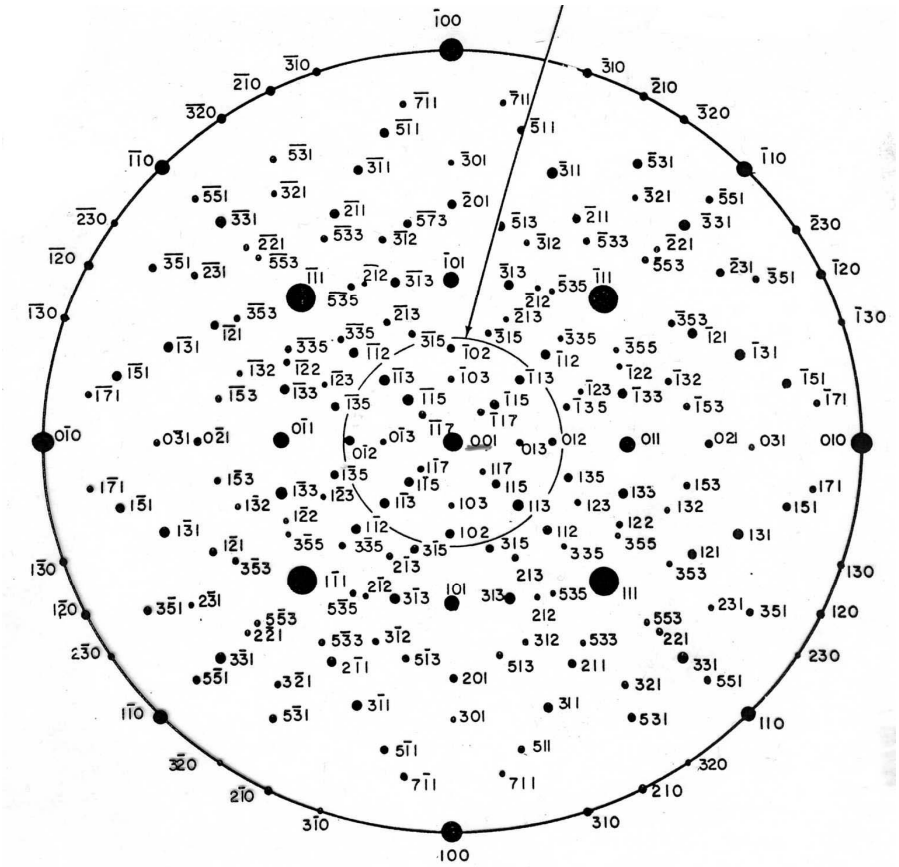
Stereograficzne standardowe projekcje monokryształów

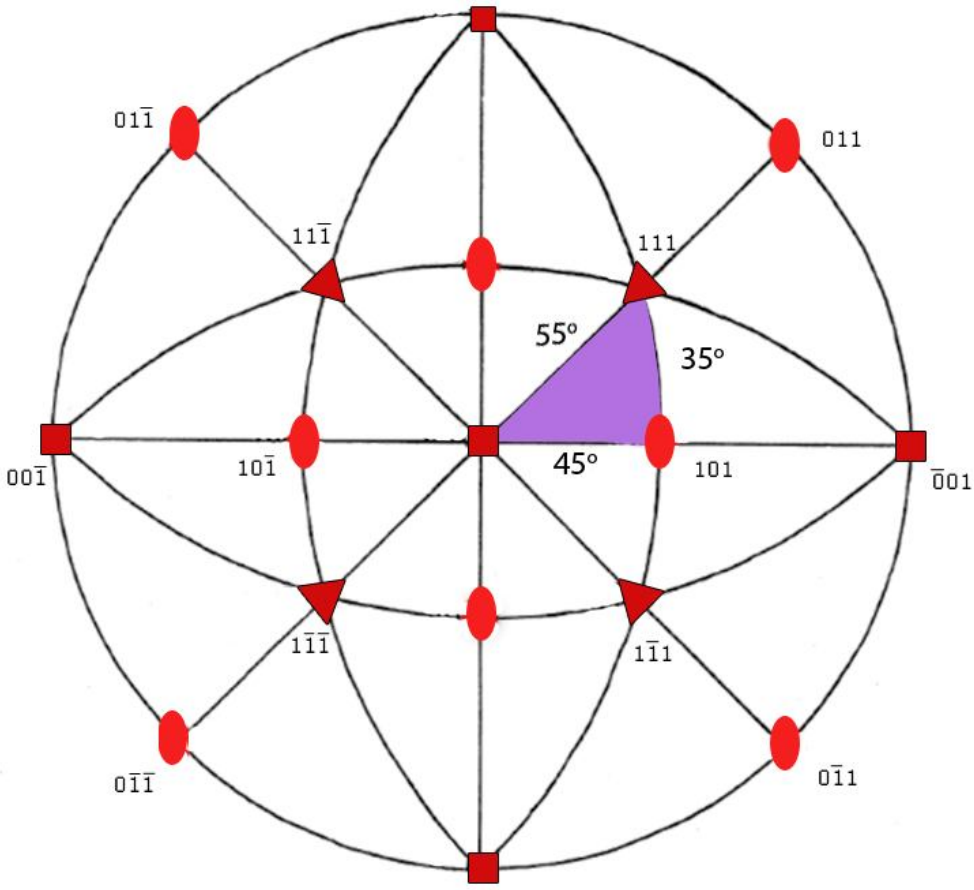
Pokazują one położenie ważniejszych ścian kryształu zarówno w stosunku do siebie, jak i do zewnętrznych osi współrzędnych, przy danej orientacji monokryształu.

Pełnią one istotną rolę przy rozwiązywaniu zagadnień związanych z usytuowaniem monokryształu w przestrzeni (teksturą, orientacją monokryształu).

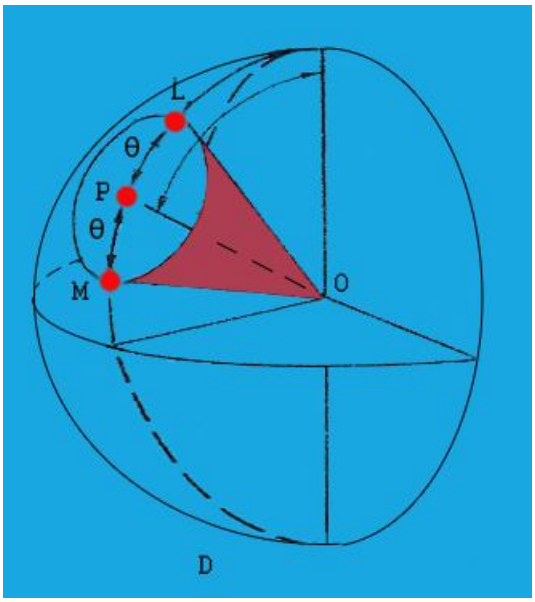






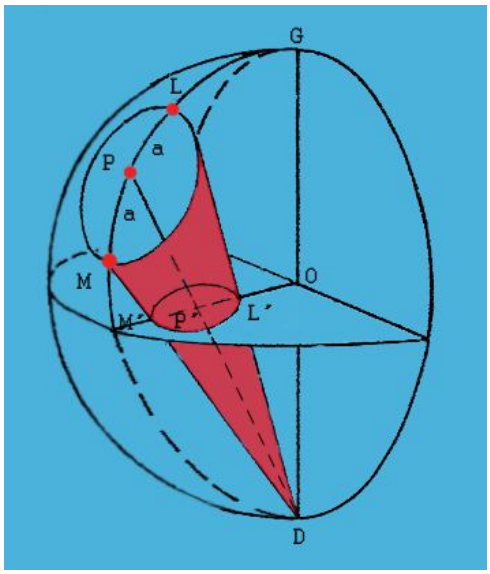

01$\bar{1}$
011
1 1$\bar{1}$
111
55°
35°
00$\bar{1}$
10$\bar{1}$
45°
101
$\bar{0}$01
1$\bar{1}$$\bar{1}$
1$\bar{1}$1
0$\bar{1}$$\bar{1}$
0$\bar{1}$1

Konstrukcja małych kół na projekcji reprezentujących miejsca geometryczne punktów równoodległych kątowo od danego punktu



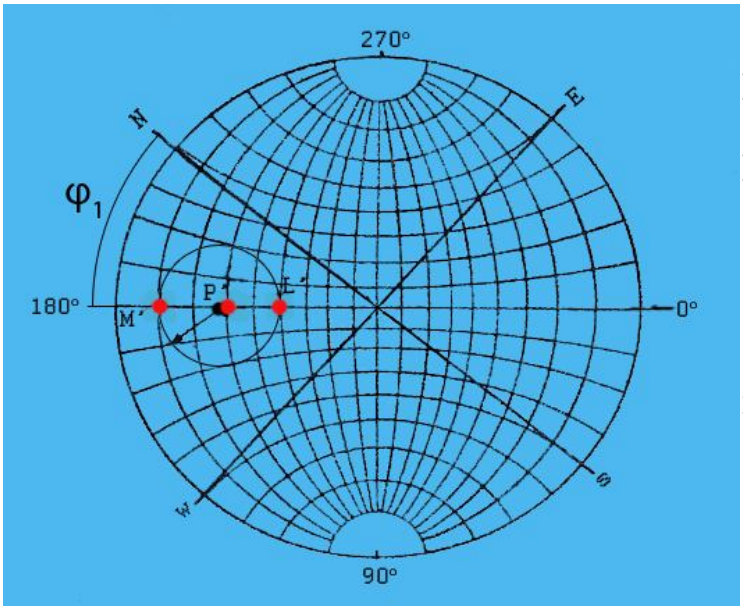
Koło małe o promieniu r= Θ na sferze

Konstrukcja małych kół na projekcji reprezentujących miejsca geometryczne punktów równoodległych kątowo od danego punktu



Przejście z projekcji sferycznej koła małego do jego projekcji na płaszczyznę

Konstrukcja małych kół na projekcji reprezentujących miejsca geometryczne



Koło małe o promieniu r= □ na płaszczyźnie projekcji

Koła na sferze są również kołami w projekcji na płaszczyznę

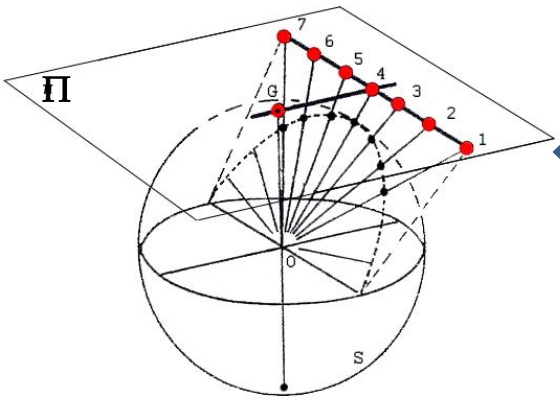
Projekcja gnomoniczna

- W projekcji gnomonicznej płaszczyzna projekcji Π nie przechodzi przez środek strefy projekcji, ale jest styczna do sfery w górnym jej biegunie G.
- Punkt oczny jest przesunięty z bieguna sfery do jej środka O.

KONSEKWENCJA:

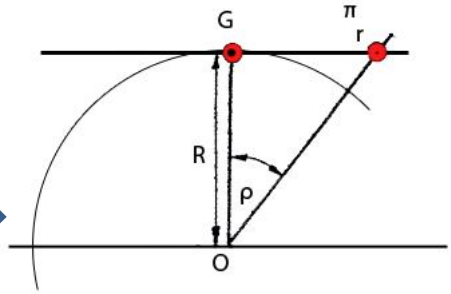
Kierunki równoległe do płaszczyzny projekcji nie odwzorowują się na niej!!!

Projekcja gnomoniczna



Zależności geometryczne między sferą projekcji S, płaszczyzną projekcji Π, punktem ocznym G

i biegunami płaszczyzny należącymi do jednego pasa

Zależności geometryczne między odległością r biegunów od środka projekcji, kątem ρ

i promieniem sfery R