Uniwersytet Śląski – Instytut Chemii –Zakład Krystalografii

Laboratorium z Krystalochemii

2 godz.

Konstrukcja sieci odwrotnych do dwuwymiarowych sieci rzeczywistych o wybranych parametrach sieciowych. Konstrukcja sieci odwrotnych do trójwymiarowych sieci rzeczywistych przy zastosowaniu programu *KRYS1*

Cel ćwiczenia: poznanie zasad konstrukcji sieci odwrotnych do dwu- i trójwymiarowych sieci rzeczywistych o wybranych parametrach sieciowych przy zastosowaniu programu *KRYS1*.

Część teoretyczna:
Sieć odwrotna jest abstrakcyjnym tworem geometrycznym sprzężonym przestrzennie i wymiarowo z rzeczywistą siecią krystaliczną. Sieć odwrotna odzwierciedla obraz dyfrakcyjny kryształu i stosuje się ją do interpretacji dyfrakcyjnych zdjęć rentgenowskich.
Osie krystalograficzne sieci odwrotnej, jak również jej parametry oznacza się przez dodanie symbolu gwiazdki X*,Y*,Z*, a_0*, b_0*, c_0*, α^* β^* γ^*

Sprzężenie przestrzenne sieci rzeczywistej i odwrotnej.
Sprzężenie przestrzenne sieci rzeczywistej i odwrotnej polega na tym, że jednostkowe wektory translacji sieci odwrotnej są prostopadłe do płaszczyzny utworzonej przez pozostałe dwa wektory translacji sieci krystalicznej (Rys. 1a, 1b, 1c).
Wektor a^*_0 jest prostopadły do wektorów b_0 i c_0
Wektor b^*_0 jest prostopadły do wektorów a_0 i c_0
Wektor c^*_0 jest prostopadły do wektorów a_0 i b_0
Warunek sprzężenia zwany warunkiem prostopadłości podaje kierunek wektora translacji sieci odwrotnej w stosunku do wektora sieci rzeczywistej.
Warunek ten w zapisie wektorowym podaje zależność:

$$\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{b}_0 = \mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{c}_0 = \mathbf{b}_0 \cdot \mathbf{c}_0 = \mathbf{b}_0 \cdot \mathbf{a}_0 = \mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{a}_0 = \mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{b}_0 = 0$$

Wektory translacji sieci odwrotnej $\mathbf{a}^*_0$, $\mathbf{b}^*_0$, $\mathbf{c}^*_0$ oraz odpowiadające im osie krystalograficzne sieci odwrotnej X^*,Y^*,Z^* są prostopadłe odpowiednio do płaszczyzn sieci rzeczywistej (100), (010) i (001).
Kierunek w sieci rzeczywistej o symbolu [mnp] jest zawsze prostopadły do płaszczyzny sieci odwrotnej o tych samych wskaźnikach (mnp)*.

Sprzężenie wymiarowe sieci rzeczywistej i odwrotnej.

Sprzężenie wymiarowe sieci rzeczywistej i odwrotnej polega na przyjęciu, że długości wektorów translacji sieci odwrotnej są równe odwrotności odległości międzypłaszczyznowych odpowiednich płaszczyzn sieciowych w sieci rzeczywistej.

$$\left|a_0^*\right| = \frac{1}{d_{100}} \qquad \left|b_0^*\right| = \frac{1}{d_{010}} \qquad \left|c_0^*\right| = \frac{1}{d_{001}}$$

Warunek sprzężenia wymiarowego sieci rzeczywistej i odwrotnej można przedstawić za pomocą iloczynu skalarnego wektorów:

$$\mathbf{a}_0^* \cdot \mathbf{a}_0 = \mathbf{b}_0^* \cdot \mathbf{b}_0 = \mathbf{c}_0^* \cdot \mathbf{c}_0 = \mathbf{1}$$

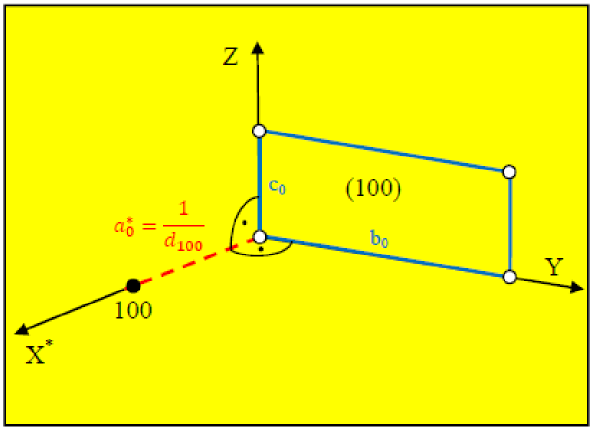
Wektory sieci odwrotnej są powiązane z wektorami komórki elementarnej kryształu za pomocą równań:

$\mathbf{a}^*_0 = (b_0 3 c_0)/V$

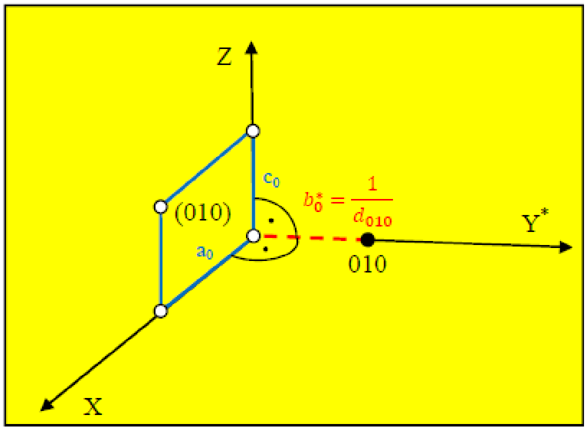
$\mathbf{b}^*_0 = (c_0 3 a_0)/V$

$\mathbf{c}\ ^*_0 = (a_0 3 b_0)/V$

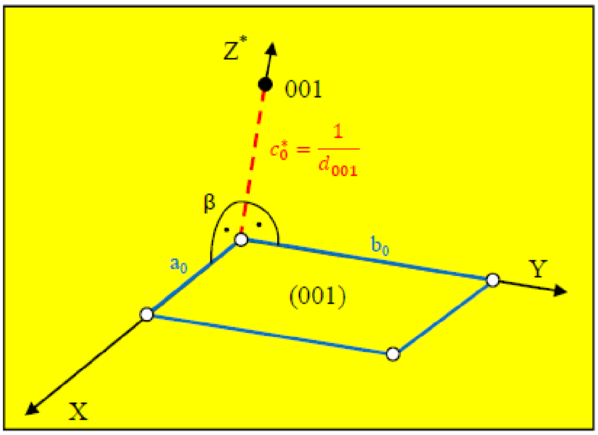
V – objętość komórki elementarnej kryształu



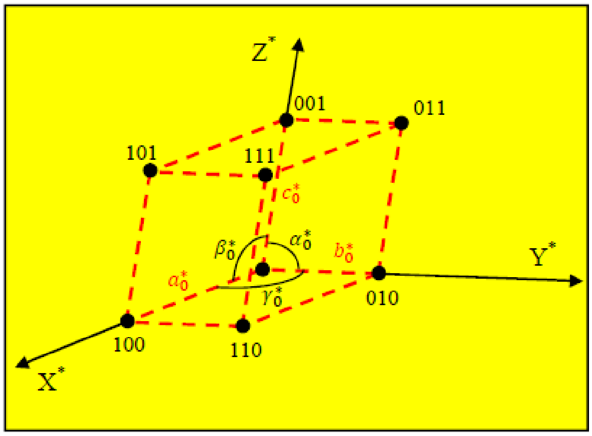
Rys. 1a. Konstrukcja osi X* i wyznaczenie a_0^*



Rys. 1b. Konstrukcja osi Y* i wyznaczenie b_0^*

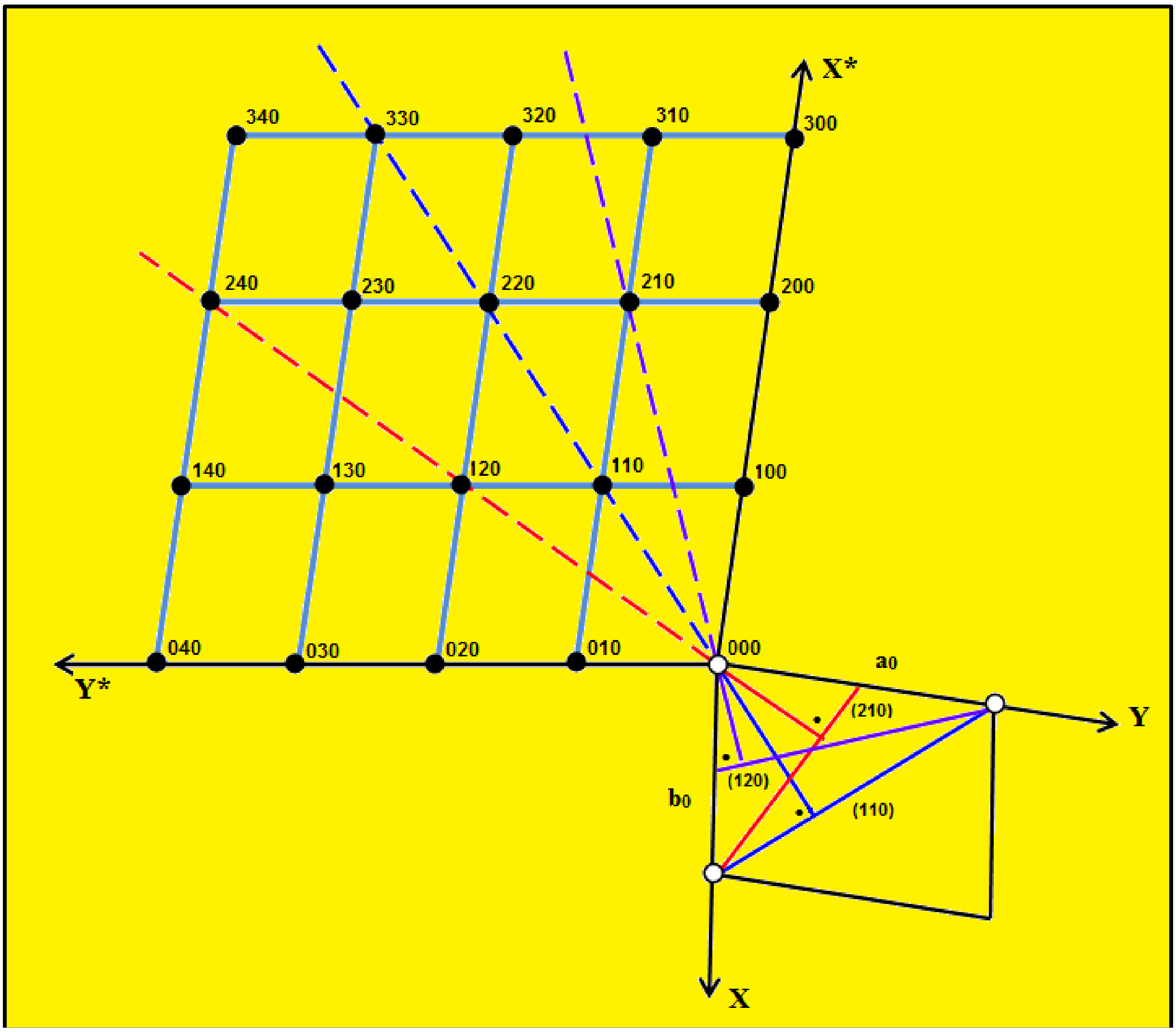


Rys. 1c. Konstrukcja osi Z* i wyznaczenie c_0^*



Rys. 1d. Komórka elementarna sieci odwrotnej

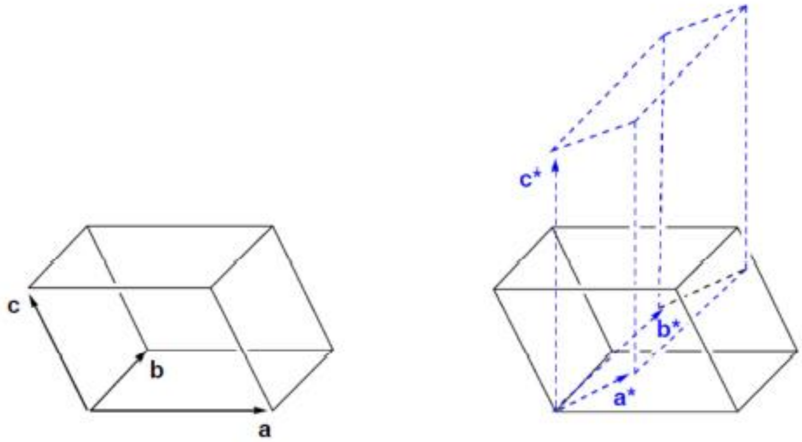
Konstrukcja geometryczna dwuwymiarowej sieci odwrotnej.
Sieć odwrotną konstruujemy w ten sposób, że wybieramy jej punkt początkowy w jednym z węzłów sieci rzeczywistej. Następnie zgodnie z warunkiem sprzężenia przestrzennego prowadzimy z początku układu normalne prostopadle do każdej rodziny płaszczyzn sieciowych (hkl) sieci rzeczywistej. Zgodnie z warunkiem sprzężenia wymiarowego wzdłuż normalnych zaznacza się punkty położone w odległościach $\mathbf{n \cdot 1/d_{hkl}}$ od węzła 000 (n – liczba całkowita). Każdy węzeł sieci odwrotnej przedstawia rodzinę płaszczyzn sieciowych sieci rzeczywistej o tych samych wskaźnikach pomnożonych przez rząd refleksu **n**. Refleksy wyższych rzędów od tej samej rodziny płaszczyzn sieciowych układają się w równych odstępach na wspólnej prostej. Zasadę geometrycznej konstrukcji płaszczyzny X* Y* sieci odwrotnej do danej dwuwymiarowej sieci rzeczywistej przedstawiono na rysunku 2.



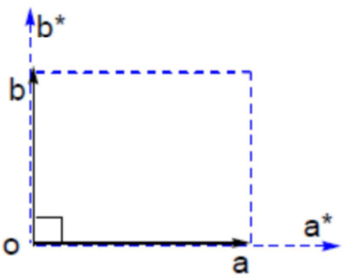
Rys. 2. Konstrukcja dwuwymiarowej sieci odwrotnej

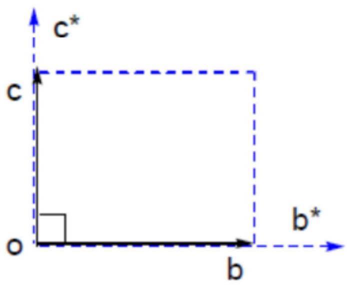
KONSTRUKCJA SIECI ODWROTNEJ DLA UKŁADU JEDNOSKOŚNEGO I TRÓJSKOŚNEGO

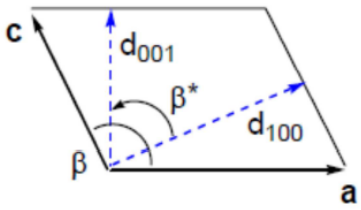
1. Układ jednoskośny



Rys. 3. Schemat komórki elementarnej układu jednoskośnego dla sieci rzeczywistej oraz sieci odwrotnej.







$\gamma = \gamma^* = 90°$
$b \perp a^*$, $a \perp b^*$

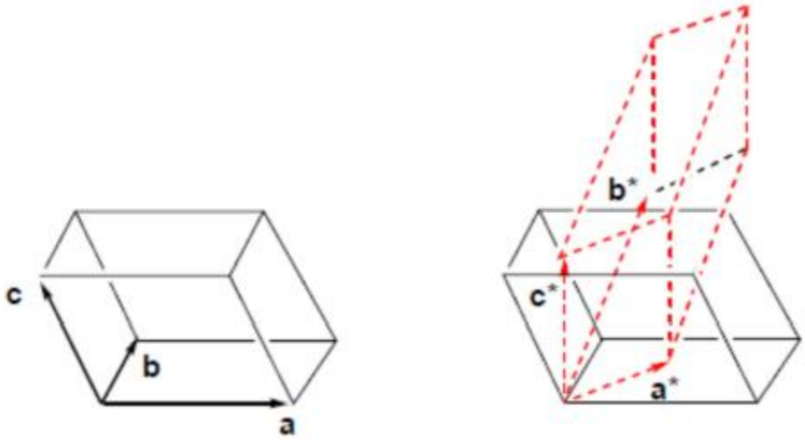
$\alpha = \alpha^* = 90°$
$b \perp c^*$, $c \perp b^*$

$d_{100} = a \sin(180–\beta) = a \sin\beta$
$a^* = 1/d_{100} = 1/(a \sin\beta)$

Tabela 1. Bezpośrednie relacje pomiędzy parametrami sieci rzeczywistej, a parametrami sieci odwrotnej w układzie jednoskośnym.

$a^* = 1/(a \sin\beta)$	$a = 1/(a^* \sin\beta^*)$	$\alpha = \gamma = \alpha^* = \gamma^* = 90°$
$b^* = 1/b$	$b = 1/b^*$	$\beta^* = 180 – \beta$
$c^* = 1/(c \sin\beta)$	$c = 1/(c^* \sin\beta^*)$	$V^* = 1/V = a^*b^*c^* \sin\beta$
		$V = 1/V^* = abc \sin\beta$

2. Układ trójskośny



Rys. 4. Schemat komórki elementarnej układu trójskośnego dla sieci rzeczywistej oraz sieci odwrotnej.

Tabela 2. Bezpośrednie relacje pomiędzy parametrami sieci rzeczywistej, a parametrami sieci odwrotnej w układzie trójskośnym

$a^* = (bc \sin\alpha)/V$	$b^* = (ac \sin\beta)/V$	$c^* = (ab \sin\gamma)/V$
$\sin \alpha^* = V/(abc \sin\beta \sin\gamma)$	$\cos \alpha^* = (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha)/(\sin\beta \sin\gamma)$	
$\sin \beta^* = V/(abc \sin\alpha \sin\gamma)$	$\cos \beta^* = (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta)/(\sin\alpha \sin\gamma)$	
$\sin \gamma^* = V/(abc \sin\alpha \sin\beta)$	$\cos \gamma^* = (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)/(\sin\alpha \sin\beta)$	
$V = 1/V^* = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2} =$ $= abc \sin\alpha \sin\beta \sin\gamma^* = abc \sin\alpha \sin\beta^* \sin\gamma = abc \sin\alpha^* \sin\beta \sin\gamma$		

Ćwiczenie1.

Wyznaczanie parametrów dwuwymiarowej sieci odwrotnej za pomocą programu *KRYS1.*

- Wejść do programu **KRYS1.**
  - Wybrać opcję **Sieć odwrotna**
    - Następnie podopcję **Konstrukcja 2D**

1. Wpisać parametry dwuwymiarowej sieci rzeczywistej α, β i γ.
   Sprawdzić uzyskane w ćwiczeniu 1 obliczenia wartości parametrów dwuwymiarowej sieci odwrotnej.

2. Wpisać parametry dwuwymiarowej sieci rzeczywistej α, β i γ:
   - wartości parametrów α, β z przedziału <0.5; 2>
   - wartości kąta γ z zakresu <50° ; 130°>

Naciskając klawisz ENTER przeanalizować kolejne etapy konstrukcji sieci odwrotnej.

Ćwiczenie 2.

Geometryczne sprzężenie sieci rzeczywistej i związanej z nią sieci odwrotnej.

- Wejść do programu **KRYS1.**
  - Wybrać opcję **Sieć odwrotna**
    - Następnie podopcję **Sprzężenie**

2. Znaleźć parametry sieci dwuwymiarowej, przy których sieć rzeczywista i odwrotna są identyczne.
3. Zdefiniuj wpływ zmiany parametrów sieci rzeczywistej na wartości parametrów sieci odwrotnej.

Ćwiczenie 3.

Konstrukcja sieci odwrotnych do trójwymiarowych sieci rzeczywistych przy zastosowaniu programu *KRYS1.*

- Wejść do programu **KRYS1**
  - Wybrać opcję **Sieć odwrotna**
    - Następnie podopcję **Konstrukcja 3D**

Wybrać układ krystalograficzny i przeanalizować kolejne etapy konstrukcji trójwymiarowej sieci odwrotnej. Ćwiczenie powtórzyć dla wszystkich układów krystalograficznych przedstawionych w programie.

Korzystając z programu *KRYS1* rozwiązać ***zadania o numerach 16, 18, 20, 22*** znajdujące się na stronie internetowej Olimpiady Krystalograficznej 2016

http://www.komkryst.pan.pl/index.php/en/olimpiada-2016

Zadania dodatkowe

Zadanie1.

Konstrukcja dwuwymiarowej sieci odwrotnej. Obliczanie parametrów sieci odwrotnej.

Korzystając z warunków sprzężenia przestrzennego i sprzężenia wymiarowego wykonać konstrukcję dwuwymiarowej sieci odwrotnej. Przeprowadzić obliczenia parametrów dwuwymiarowej sieci odwrotnej. Parametry dwuwymiarowej sieci rzeczywistej wynoszą:

$$a = 2\ \text{Å};\ b = 4\ \text{Å};\ \gamma = 60°;$$

Przedstawić konstrukcję dwuwymiarowej sieci odwrotnej na papierze milimetrowym. Dołączyć przeprowadzone obliczenia parametrów sieci.

Zadanie 2

Sprawdzić graficznie i analitycznie, jakie węzły sieci odwrotnej o parametrach $a_0^*=0.4\ \text{Å}^{-1}$, $b_0^* = 0.2\text{Å}^{-1}$, $\gamma^* = 90°$ będą mogły brać udział w dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 1.54\text{Å}$. Przyjąć, że monokryształ obraca się wokół osi prostopadłej do płaszczyzny rysunku.

Zadanie 3.

Na płaszczyznę sieci odwrotnej $a_0^*=0{,}6\ \text{Å}^{-1}$, $b_0^*=0{,}4\text{Å}^{-1}$, $\gamma^*=90°$ pada wiązka promieniowania o długości fali $\lambda = 0{,}67$ Å, zgodnie z kierunkiem osi X*. Monokryształ jest nieruchomy. Węzeł 130 znajduje się na sferze Ewalda. Znaleźć graficznie i analitycznie kąt ugięcia promienia dyfrakcyjnego na tym węźle.

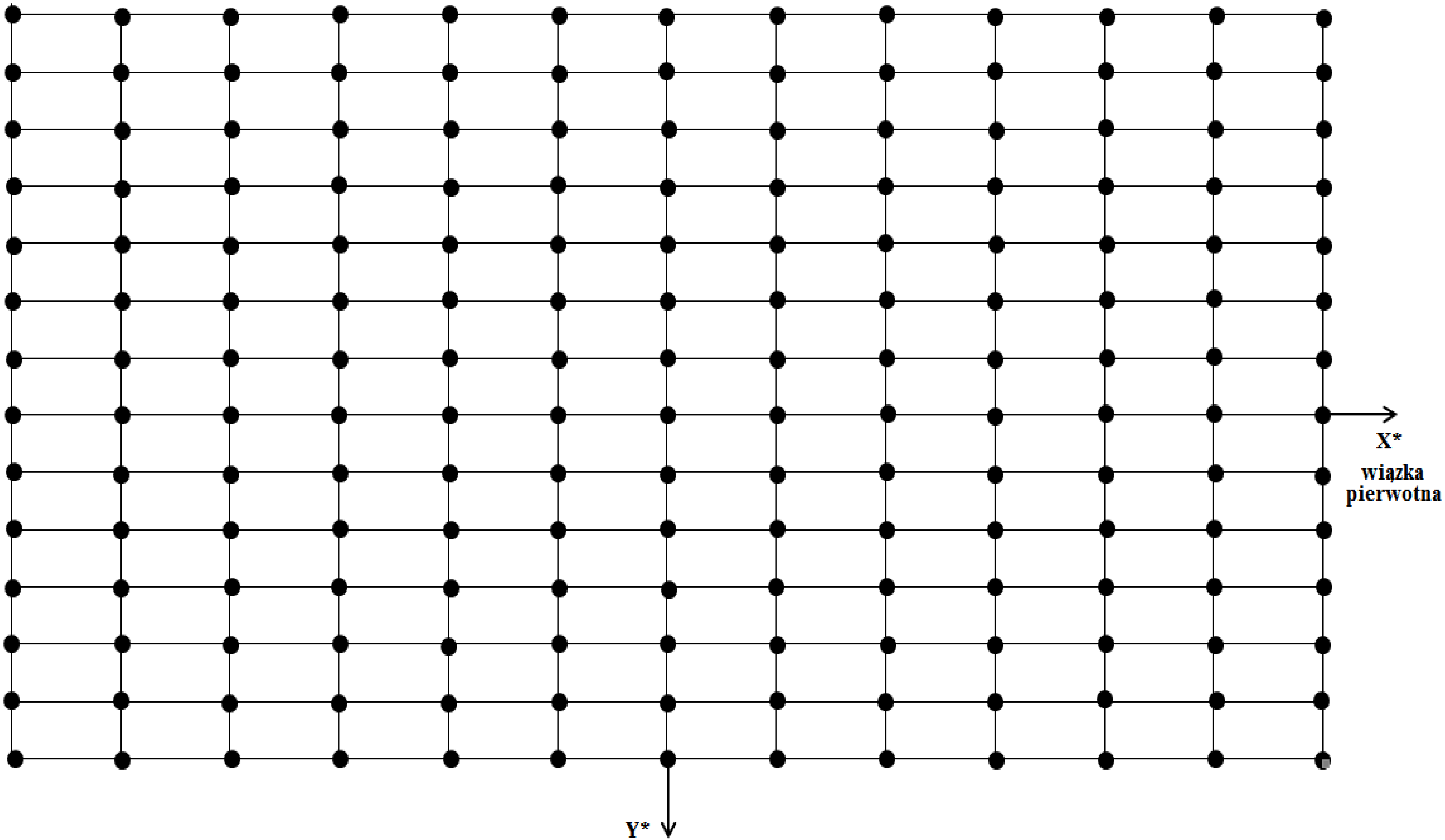
Zadanie 4.

Na dwuwymiarową sieć odwrotną $a_0^* = b_0^* = 0{,}2\ \text{Å}^{-1}$ i $\gamma^* = 90°$ pada wiązka promieni równolegle do osi X*. Powstały promień dyfrakcyjny dla węzła o symbolu 220 tworzy kąt $\theta = 45°$. Wykreślić sferę Ewalda dla tego przypadku dyfrakcji oraz obliczyć długość fali padającego promieniowania.

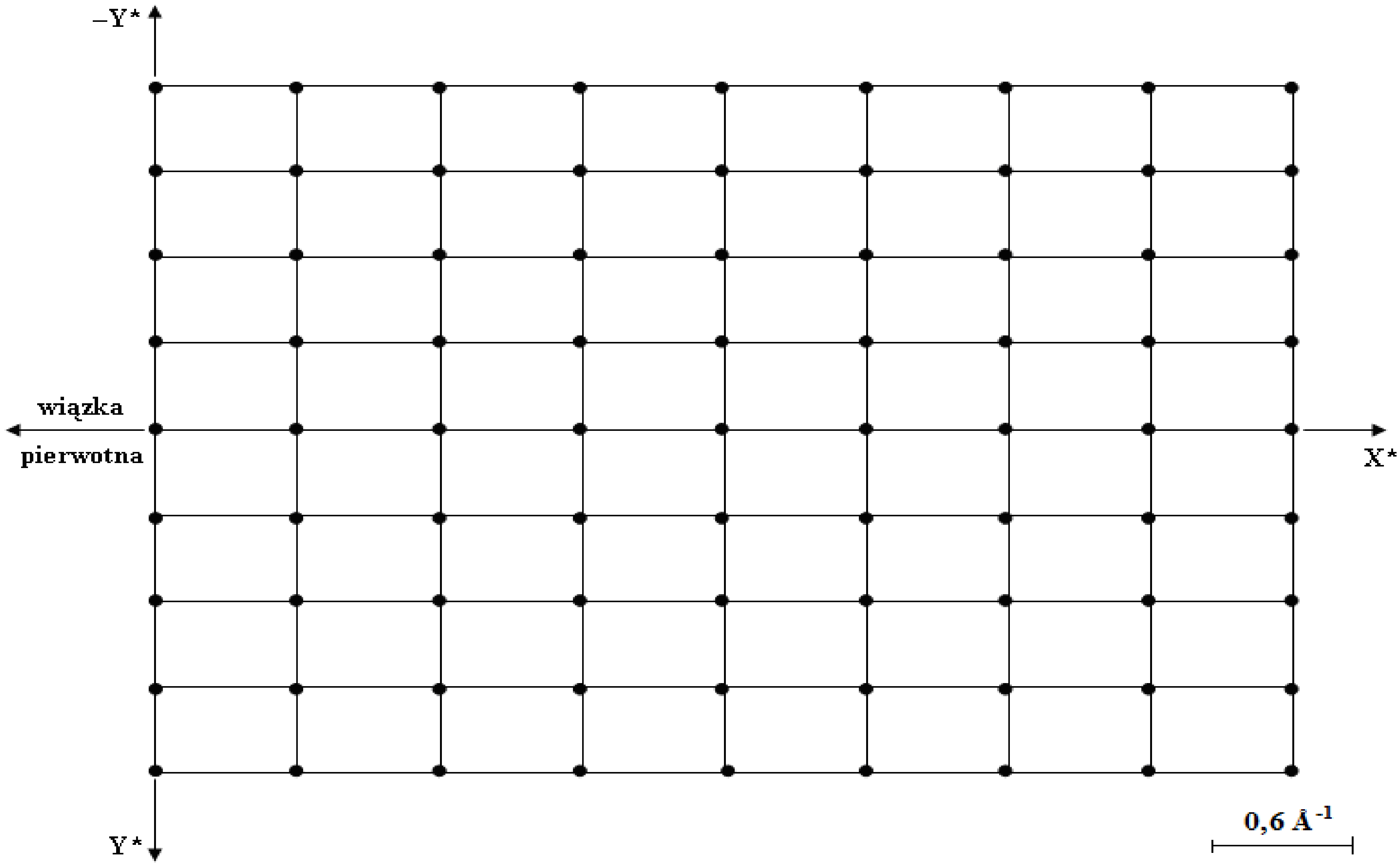
Literatura:

1. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż i M. Surowiec, *Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
2. Z. Kosturkiewicz, *Metody krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
3. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.

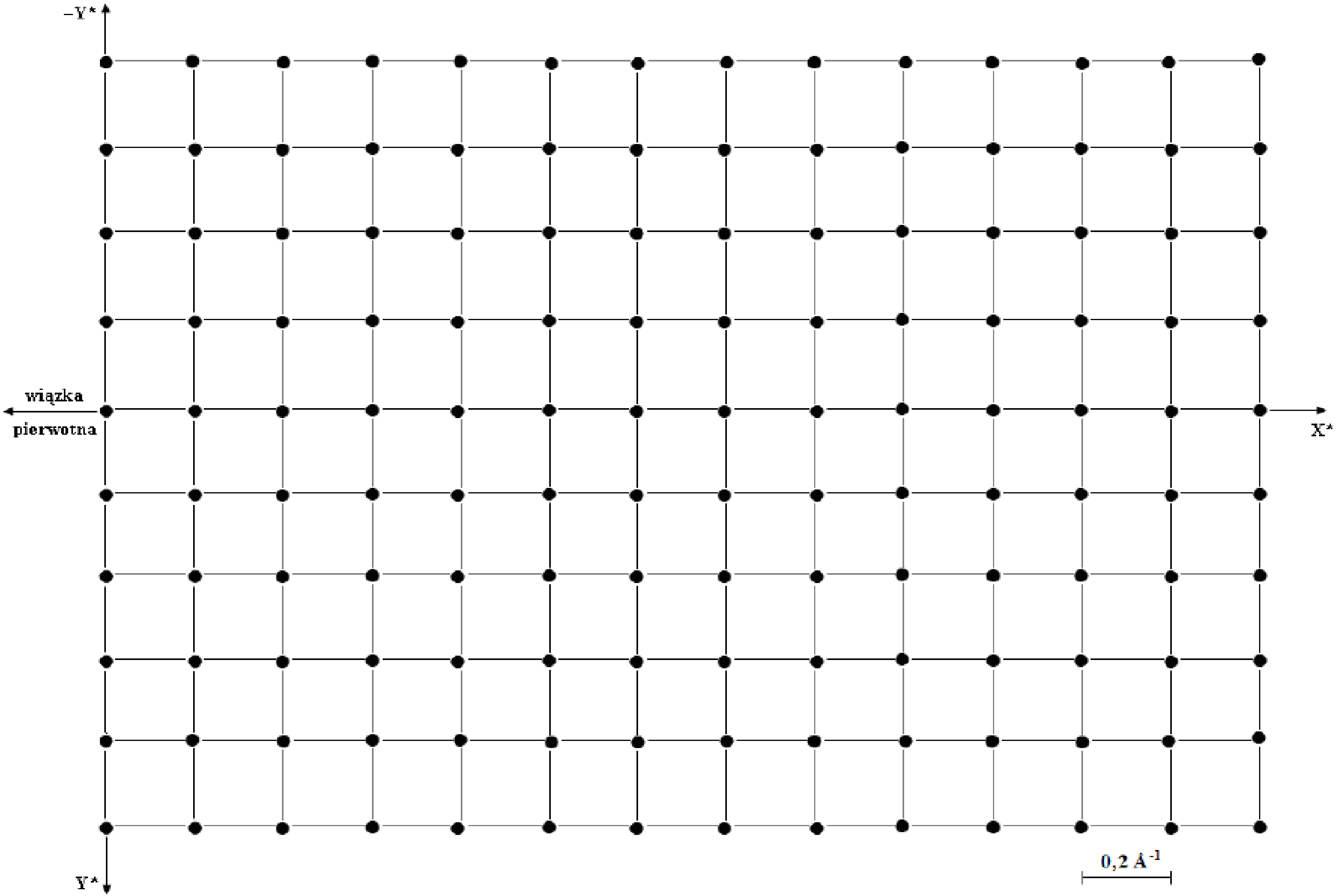
Zadanie 2



Zadanie 3



Zadanie 4.


-Y*
wiązka
pierwotna
X*
Y*
0,2 Å⁻¹