CRISTALOGRAFIE:

C4: METODA REDUCERII CELULEI

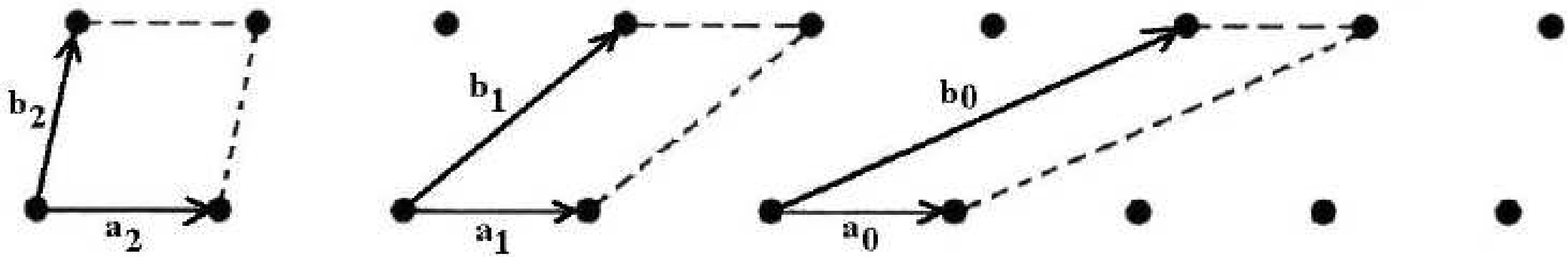
Conf. Dr. Mihai V. PUTZ

Chemistry Department, West University of Timisoara,
Pestalozzi Street No.16, Timisoara, RO-300115, Romania;
E-mails: mvputz@cbg.uvt.ro or mv_putz@yahoo.com ;
Web: http://www.mvputz.iqstorm.ro

Member of American Chemical Society
Member of European Society of Mathematical Chemistry

Editor in-Chief of Int. J. Chem. Model. (at NOVA Publishers)
Editor in-Chief of Int. J. Environ. Sci. (at SERIALS Publishers)
Guest Editor & Editor of Int. J. Mol. Sci. (at MDPI Organization)

Ilustrarea reducerii celulei unitate până la cea elementară.



Ca principiu de lucru, în plan – de exemplu, dându-se doi vectori fundamentali, a_0 şi b_0, şi unghiul dintre aceştia, se calculează toate combinaţiile de produse scalare, rezultând mărimile:

$$\begin{cases} r_{11} = \vec{a}_0 \cdot \vec{a}_0 = a_0^2 \\ r_{22} = \vec{b}_0 \cdot \vec{b}_0 = b_0^2 \\ r_{12} = \vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 = a_0 b_0 \cos(a_0 \hat{,} b_0) \end{cases}$$

b_0 este *reductibil* la a_0 dacă

$$\frac{\left|\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0\right|}{a_0} \geq \frac{1}{2} a_0 \quad \Leftrightarrow \left|\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0\right| \geq \frac{1}{2} a_0^2 \quad \Leftrightarrow \left|r_{12}\right| \geq \frac{1}{2} r_{11}$$

ceeea ce se traduce prin faptul că proiecția lui b_0 pe a_0 este mai mare decât ½ din lungimea lui a_0. Atunci, se va putea modifica lungimea lui b_0,

$$b_0 \rightarrow \vec{b}_1 = \vec{b}_0 - n\,\vec{a}_0\,, \quad n \in Z$$

astfel încât, unghiul față de a_0 se va modifica implicit prin găsirea adecvată a parametrului n din inegalitatea ”punct final”:

$$\left|\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_1\right| \leq \frac{1}{2} a_0^2$$

În cazul tridimensional, se aplică şi se repetă procedura de mai sus pentru toate combinațiile de coordonate, până la satisfacerea condiției generale:

$$\left|r_{ij}\right| \leq \frac{1}{2} r_{ii}\ , \ \forall\, i, j$$

Ca aplicație, se cere să se deducă simetria laticei din relațiile parametrilor fundamentali, pentru o rețea caracterizată de o celulă unitate arbitrară, cu setul de parametrii fundamentali luând valorile:

$$\begin{cases} a_0 = 5.000[\overset{0}{\mathrm{A}}] \\ b_0 = 8.660[\overset{0}{\mathrm{A}}] \\ c_0 = 6.403[\overset{0}{\mathrm{A}}] \end{cases} \qquad \begin{cases} \alpha = 47.4^0 \\ \beta = 67.0^0 \\ \gamma = 30.0^0 \end{cases}$$

Conform procedurii de mai sus, mai întâi se calculează mărimile:

$$\begin{cases} r_{11} = \vec{a}_0 \cdot \vec{a}_0 = a_0^2 = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r_{22} = \vec{b}_0 \cdot \vec{b}_0 = b_0^2 = 75.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r_{33} = \vec{c}_0 \cdot \vec{c}_0 = c_0^2 = 41.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases} \qquad \begin{cases} r_{12} = \vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 = a_0 b_0 \cos\gamma = 37.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r_{13} = \vec{a}_0 \cdot \vec{c}_0 = a_0 c_0 \cos\beta = 12.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r_{23} = \vec{b}_0 \cdot \vec{c}_0 = b_0 c_0 \cos\alpha = 37.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases}$$

de unde, se observă existența inegalității:

$$|r_{12}| > \frac{1}{2} r_{11} \quad (37.5 > 12.5)$$

reducerea vectorului b_0 cu vectorul a_0

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_0 - n\,\vec{a}_0\,,\ \ n \in Z$$

astfel încât să fie satisfăcută inegalitatea:

$$\left|\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_1\right| \leq \frac{1}{2} a_0^2$$

$$\left|\vec{a}_0 \cdot \left(\vec{b}_0 - n\,\vec{a}_0\right)\right| \leq \frac{1}{2} a_0^2$$

de unde rezultă valoarea căutată pentru parametrul de transformare n:

$$\left|r_{12} - n r_{11}\right| \leq \frac{1}{2} r_{11} \Leftrightarrow 25 \leq 25n \Rightarrow n = 1$$

În aceste condiții, noii vectori fundamentali sunt de forma:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \vec{a}_0 \\ \vec{b}_1 = \vec{b}_0 - \vec{a}_0 \\ \vec{c}_1 = \vec{c}_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r'_{11} = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = a_1^2 = r_{11} = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r'_{22} = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_1 = b_1^2 = b_0^2 - 2a_0 b_0 \cos\gamma + a_0^2 = r_{22} - 2r_{12} + r_{11} = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r'_{33} = \vec{c}_1 \cdot \vec{c}_1 = c_1^2 = r_{33} = 41.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r'_{12} = \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_0 \cdot \left(\vec{b}_0 - \vec{a}_0 \right) = r_{12} - r_{11} = 12.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r'_{13} = \vec{a}_1 \cdot \vec{c}_1 = \vec{a}_0 \cdot \vec{c}_0 = r_{13} = 12.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r'_{23} = \vec{b}_1 \cdot \vec{c}_1 = \left(\vec{b}_0 - \vec{a}_0 \right) \cdot \vec{c}_0 = r_{23} - r_{13} = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases}$$

$$\left| r'_{23} \right| > \frac{1}{2} r'_{22} \quad (25 > 12.5)$$

$$\vec{c}_2 = \vec{c}_1 - n'\vec{b}_1, \; n' \in Z$$

$$\left| \vec{b}_1 \cdot \vec{c}_2 \right| \le \frac{1}{2} b_1^2$$

$$\left| \vec{b}_1 \cdot \left(\vec{c}_1 - n'\vec{b}_1 \right) \right| \le \frac{r_{22} - 2r_{12} + r_{11}}{2}$$

$$\left| r'_{23} - n' r'_{22} \right| \le \frac{1}{2} r'_{22} \Leftrightarrow 12.5 \le 25n' \Rightarrow n' = 1$$

De acum, noii vectori fundamentali se vor scrie, respectiv:

$$\begin{cases} \vec{a}_2 = \vec{a}_0 \\ \vec{b}_2 = \vec{b}_1 = \vec{b}_0 - \vec{a}_0 \\ \vec{c}_2 = \vec{c}_1 - \vec{b}_1 = \vec{c}_0 - \vec{b}_0 + \vec{a}_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r''_{11} = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a_2^2 = r_{11} = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r''_{22} = \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_2 = b_2^2 = b_1^2 = r'_{22} = 25.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r''_{33} = \vec{c}_2 \cdot \vec{c}_2 = c_2^2 = c_1^2 + b_1^2 - 2\vec{c}_1 \cdot \vec{b}_1 = r'_{33} + r'_{22} - 2r'_{23} = 16.0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r''_{12} = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = r'_{12} = 12.5[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r''_{13} = \vec{a}_2 \cdot \vec{c}_2 = \vec{a}_1 \cdot \left(\vec{c}_1 - \vec{b}_1\right) = r'_{13} - r'_{12} = 0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \\ r''_{23} = \vec{b}_2 \cdot \vec{c}_2 = \vec{b}_1 \cdot \left(\vec{c}_1 - \vec{b}_1\right) = r'_{23} - r'_{22} = 0[\overset{0}{\mathrm{A}}]^2 \end{cases}$$

Prin urmare, procedeul iterativ al reducerii celulei se opreşte aici, urmând ca de acum să se extragă informațiile geometrice ale celulei primitive rezultate.

valorile parametrilor metrici ai celulei elementare:

$$a_2 = \sqrt{r''_{11}} = 5[\overset{0}{\text{A}}]$$

$$b_2 = \sqrt{r''_{22}} = 5[\overset{0}{\text{A}}]$$

$$c_2 = \sqrt{r''_{33}} = 4[\overset{0}{\text{A}}]$$

$$a_2 = b_2 \neq c_2$$

valorile parametrilor unghiulari asociați:

$$r''_{12} = a_2 b_2 \cos\gamma_2 \Rightarrow \cos\gamma_2 = \frac{r''_{12}}{a_2 b_2} = \frac{12.5}{25} = \frac{1}{2} \Rightarrow \gamma_2 = 60^0$$

$$r''_{13} = a_2 c_2 \cos\beta_2 \Rightarrow \cos\beta_2 = \frac{r''_{13}}{a_2 c_2} = 0 \Rightarrow \beta_2 = 90^0$$

$$r''_{22} = b_2 c_2 \cos\alpha_2 \Rightarrow \cos\alpha_2 = \frac{r''_{23}}{b_2 c_2} = 0 \Rightarrow \alpha_2 = 90^0$$

$$\alpha_2 = \beta_2 = 90^0, \gamma_2 = 60^0$$

Se identifică celula elementară în discuţie ca aparţinând sistemului hexagonal.

În aceeaşi manieră se tratează orice problemă similară, până la reducerea corespunzătoare la unul dintre sistemele cristalografice existente.