

Chimie Anorganica Moderna: Cuanto-chimie si cristalografie

L3: REȚEAUA RECIPROCĂ

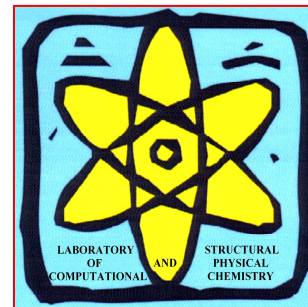
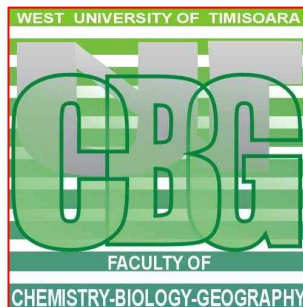
Conf. Dr. Mihai V. PUTZ

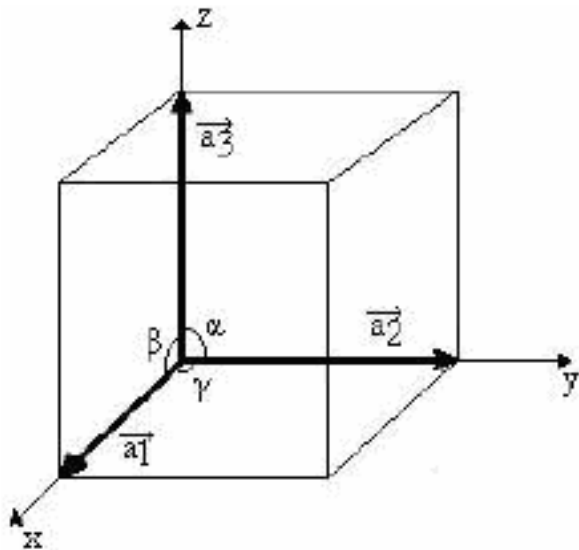
Chemistry Department, West University of Timisoara,
Pestalozzi Street No.16, Timisoara, RO-300115, Romania;
E-mails: mvputz@cbg.uvt.ro or mv_putz@yahoo.com ;

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)





$$r_{nmp} = na_1 + ma_2 + pa_3$$

unde n, m, p , sunt numere întregi pozitive sau negative, ce vor aduce prin translație rețeaua în coincidență cu ea însăși.

În cazul general $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ și $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; volumul celulei este:

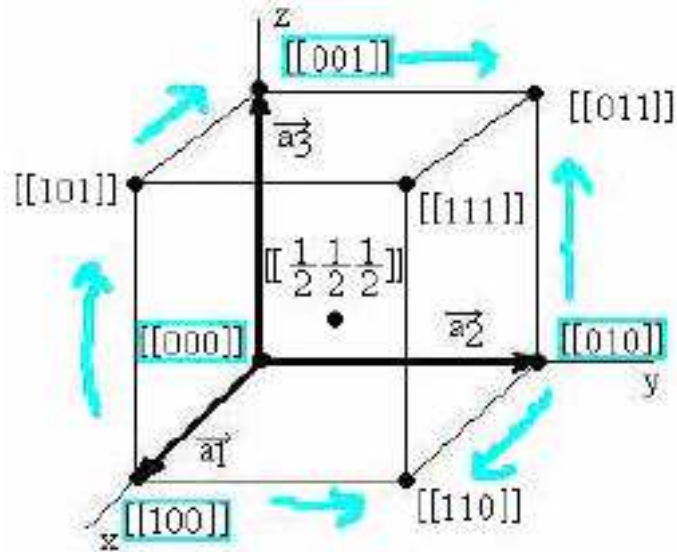
$$V = a_1(a_2 \times a_3)$$

Numărul atomilor rețelei dintr-o celulă tridimensională e dat de relația:

$$n = n_i + \frac{1}{2}n_f + \frac{1}{8}n_c$$

unde n_i – numărul punctelor interioare,
 n_f – numărul punctelor de pe fețe,
 n_c – numărul punctelor din colțuri.

Noduri Miller reprezentative în celula cubică.



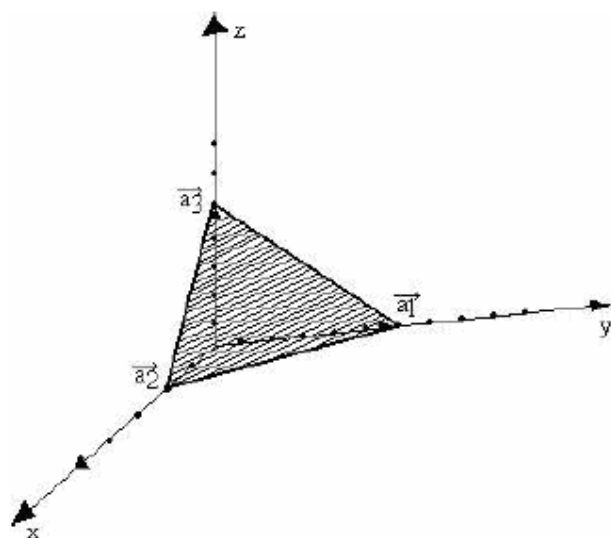
nod din rețeaua cristalină $[[n_1, n_2, n_3]]$.

Direcția cristalografică (sau șirul reticular) e direcția drepte care trece prin cel puțin 2 noduri ale rețelei. Evident că pe un asemenea șir reticular se vor afla o infinitate de noduri ale rețelei.

$$[n_1, n_2, n_3]$$

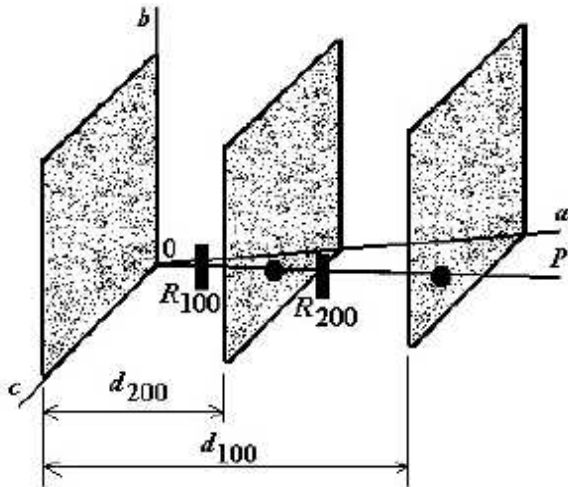
Direcțiile cristalografice se dau prin indicii direcțiilor paralelor cu ele care trec prin originea axelor, acești indici fiind coordonatele nodului celui mai apropiat de origine pe direcția respectivă, scrise în paranteze pătrate simple.

Plan cristalografic cu tăieturile pe axele fundamentale.



- i) Indicii Miller nu simbolizează un singur plan cristalografic ci familia de plane paralele cu planul cel mai apropiat de origine și echidistante între ele.
- ii) Planele paralele cu o axă cristalografică au indicii Miller corespunzător egal cu 0.
- iii) Planele ce intersectează axele de coordonate în zona negativă au indicii Miller corespunzător negativ, simbolizat cu o bară deasupra indicilor.
- iv) Planele de tipul $(nh \ nk \ \bar{n}l)$ includ planele de tipul $(h \ k \ l)$, sunt de n ori mai numeroase, distanța interplanară este mai mică de n ori, $d_{nhnk\bar{n}l} = d_{hkl} / n$.
- v) Planele cu indicii Miller mici au o densitate de noduri mai mare decât cei cu indici Miller mai mari.

Construcția unui șir reticular în rețeaua reciprocă.



(100)

d_{100}

$R_{100} = M/d_{100}$

(200)

$d_{200} = d_{100}/2$

$R_{200} = M/d_{200} = 2M/d_{100} = 2R_{100}$

$OP = a^*$ direcția cristalografică reciprocă

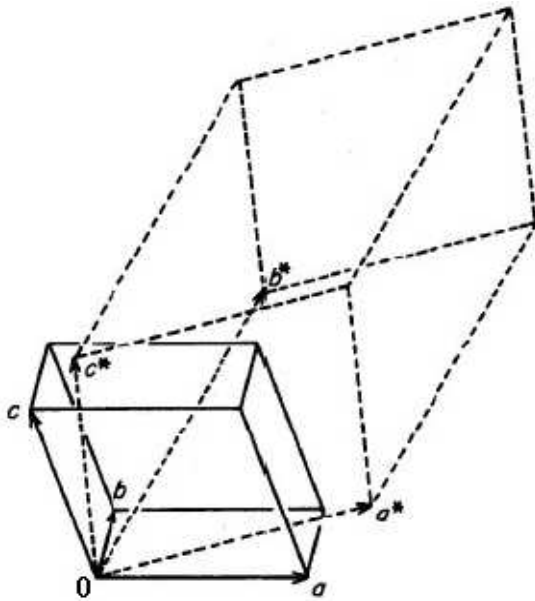
($h00$) $\underline{d_{h00}^* = ha^*}$ ($h=1,2,3,\dots$)

($0k0$) $\underline{d_{0k0}^* = kb^*}$ ($k=1,2,3,\dots$)

($00l$) $\underline{d_{00l}^* = lc^*}$ ($l=1,2,3,\dots$)

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0$$

Construcția celulei unitate în spațiul reciproc (linia punctată).



În spațiul direct

$$\underline{V} = a \cdot (b \times c)$$

$$d_{100}: \underline{V} = d_{100} A_{bc} = \underline{d_{100}} n \cdot (b \times c)$$

$$n / [(n \cdot n) d_{100}] = (b \times c) / [a \cdot (b \times c)]$$

$$n \cdot n = 1$$

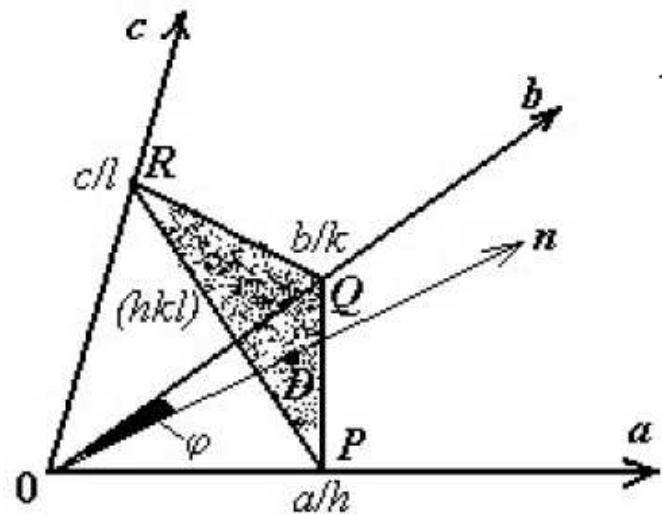
$$a^* = b \times c / [a \cdot (b \times c)]$$

$$b^* = c \times a / [a \cdot (b \times c)], \quad c^* = a \times b / [a \cdot (b \times c)]$$

$$a \cdot (b \times c) = b \cdot (c \times a) = c \cdot (a \times b) \quad a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1$$

$$d_{hkl}^* = h a^* + k b^* + l c^*$$

Care este însă relația dintre vectorul d_{hkl}^* din rețeaua reciprocă și vectorul d_{hkl} din rețeaua directă?



Planul cristalografic (hkl) și tăieturile sale pe axele spațiului reciproc.

$$PQ = b/k - a/h$$

$$d_{hkl}^* \cdot PQ = (h a^* + k b^* + l c^*) \cdot (b/k - a/h) = 0$$

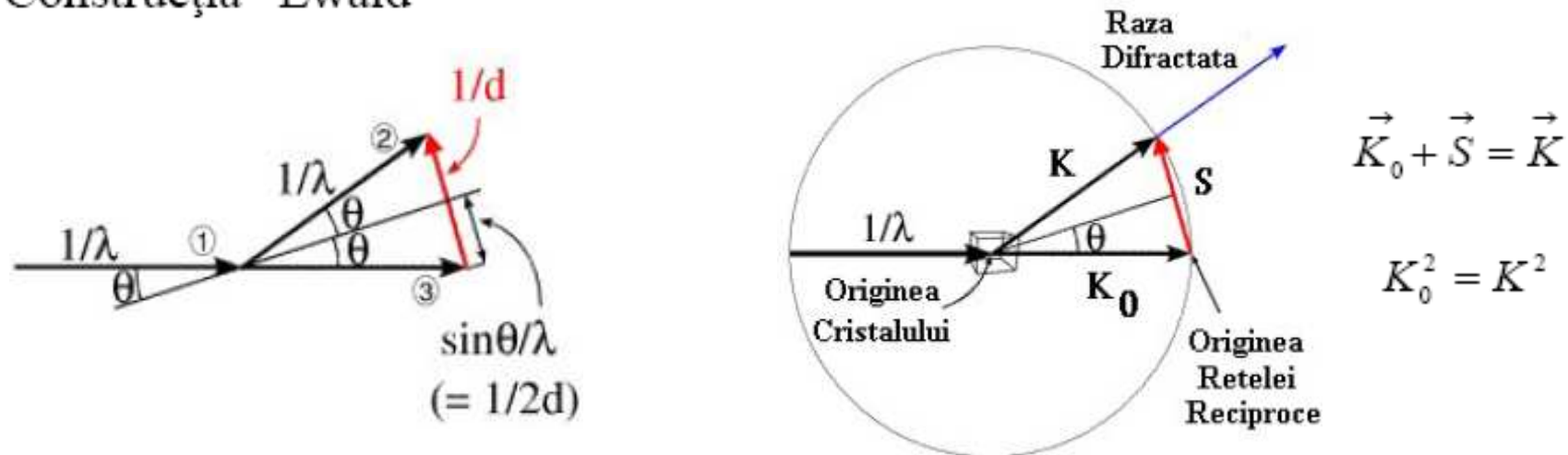
$$n = \frac{h a^* + k b^* + l c^*}{d_{hkl}^*}$$

$$\begin{aligned} \underline{d_{hkl}} &= OD \\ &= OQ \cos(\varphi) \\ &= (b/k) \cdot n \\ &= (b/k) \cdot (h a^* + k b^* + l c^*) / d_{hkl}^* \\ &= \underline{1/d_{hkl}^*} \end{aligned}$$

Relațiile între modurile și cosinuzii directori în rețelelor reciproce față de cele directe pentru cele 7 sisteme cristaline.

	a^*	b^*	c^*	$\cos\alpha^*$ sau α^*	$\cos\beta^*$ sau β^*	$\cos\gamma^*$ sau γ^*
<i>Tri- clinic</i>	$bc\sin\alpha/V$	$ca\sin\beta/V$	$ab\sin\gamma/V$	$(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)/(\sin\beta\sin\gamma)$	$(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)/(\sin\gamma\sin\alpha)$	$(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)/(\sin\alpha\sin\beta)$
<i>Mon- oclinic</i>	$1/(a\sin\beta)$	$1/b$	$1/(c\sin\beta)$	$\alpha^* = \alpha = 90^0$	$\beta^* = 180^0 - \beta$	$\gamma^* = \gamma = 90^0$
<i>Orto- rombic</i>	$1/a$	$1/b$	$1/c$	$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^0$		
<i>Tetra- gonal</i>	$1/a$	$1/a$	$1/c$	$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^0$		
<i>Rombo- edral</i>	$a^* = b^* = c^* = 1/[a\sin\alpha\sin\alpha^*]$			$\alpha^* = \beta^* = \gamma^*, \cos(\alpha^*/2) = 1/[2\cos(\alpha/2)]$		
<i>Hexa- gonal</i>	$a^* = b^* = 2/[a\sqrt{3}]$		$1/c$	$\alpha^* = \beta^* = 90^0$		$\gamma^* = 60^0$
<i>Cubic</i>	$a^* = b^* = c^* = 1/a$			$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^0$		

Construcția Ewald



$$\left(\vec{K}_0 + \vec{S}\right)^2 = K^2 \Leftrightarrow 2\vec{K}_0 \cdot \vec{S} + S^2 = 0$$

$$2 \frac{1}{\lambda} \frac{1}{d} \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) + \frac{1}{d^2} = 0 \Leftrightarrow 2d \sin \theta = \lambda$$

De notat așadar cum sfera Ewald raționalizează difracția cu raze X, reflexia pe planele cristalografice (hkl), și legea Bragg în termenii lungimii de undă a radiației X incidente pe cristal, prin raza $1/\lambda$ a sferei de reflexie.