

Dyfrakcja na kryształach SiO_2

Przemysław Rys

November 2022

1 Narysowana komórka elementarna

W projekcie analizie poddam strukturę SiO_2 , której numer grupy przestrzennej to 152, a nazwa symetrii przestrzennej to $P3_121$. Z kolei jej kod w bazie COD (Crystallography Open Database) to 1011172. Jest to dwutlenek krzemu, inaczej nazywany krzemionką. Zwykle jest krystalicznym ciałem stałym o dużej twardości. Występuje powszechnie na Ziemi jako minerał kwarc – składnik różnego rodzaju skał, piasku i wielu minerałów. W celu narysowania struktury posłużymy się programem PowderCell oraz danymi pobranymi ze strony "<http://www.crystallography.net/cod/>". Tworząc nową strukturę w programie wypełniamy pola jak na rysunku 1 posilując się pobranym ze strony plikiem o rozszerzeniu CIF. W pierwszej kolumnie wpisujemy nazwę, tu mamy dowolność w nazewnictwie, następnie uzupełniamy kolumnę ion gdzie wpisujemy symbol pierwiastka obecnego w związku wraz z wartościowością jonu (najpierw liczba, a potem znak), wtedy liczba atomowa zostanie uzupełniona przez program. Dalej wypełniamy kolumny xyz wpisując w nie położenia atomów. W miejsce a(=b) i c wpisujemy długości boków komórki elementarnej, a w miejsce grupy przestrzennej, grupę naszego związku, czyli 152. Klikając OK otrzymamy komórkę elementarną dla SiO_2 (rysunek 2).

structure data

initial data

D:\Science\Fizyka Techniczna\5 semestr\Podstawy fizyki i

lattice constants

space-group No 152 setting 1 P 3₁ 2 1 atoms in cell: 10.0 (10 pos)

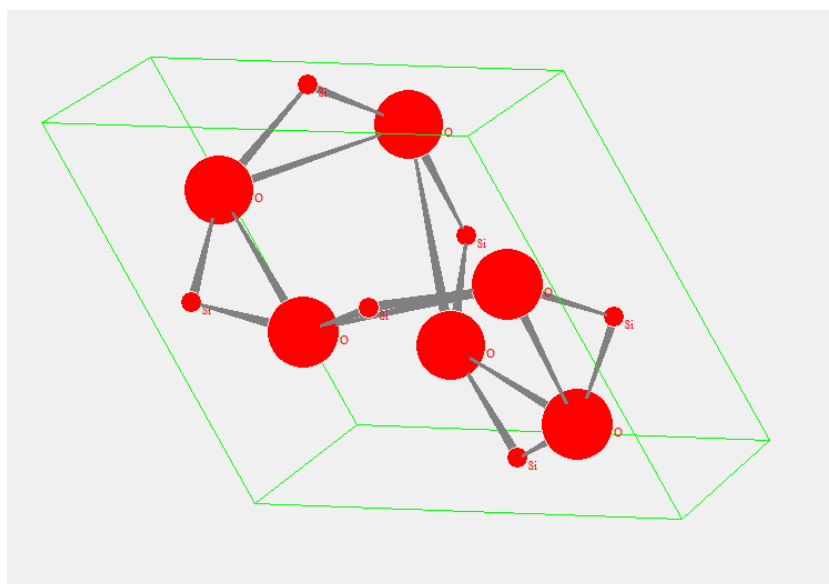
a 4.9130 b 4.9130 c 5.4050 α 90.0000 β 90.0000 γ 120.0000

cell vol: 112.985 Å³ density: 3.062 g/cm³ rel. mass: 208.340 mass abs coef: 38.011 cm²/g

	name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SDF	B (temp)
1	Si	14	Si4+	3a	0.46530	0.00000	0.33330	1.0000	0.0000
2	O	8	O2-	6c	0.41530	0.27230	0.21320	1.0000	0.0000

+ atom - atom comment ? Help X Cancel OK

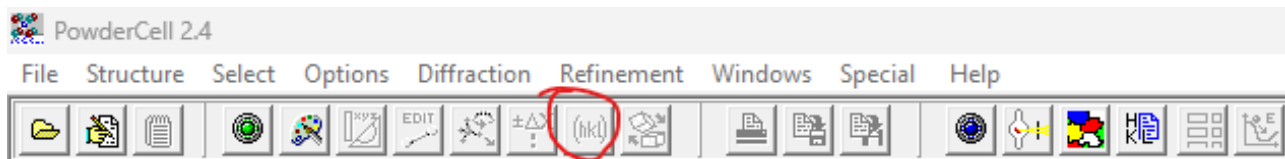
Rys. 1: Komórka elementarna kryształu SiO_2 .



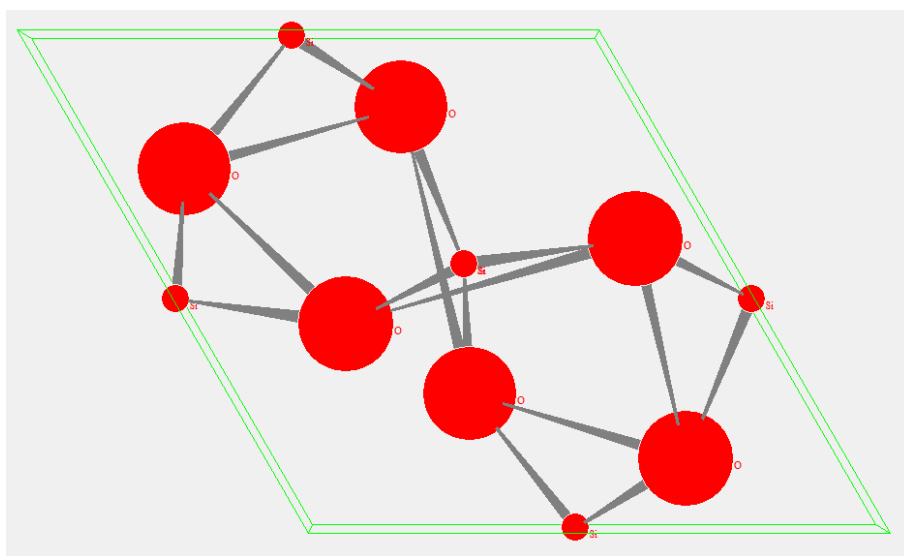
Rys. 2: Komórka elementarna kryształu SiO_2 .

2 Komórka elementarna wzdłuż jednej z głównych osi wraz z elementem symetrii.

By ustawić komórkę wzdłuż jednej z głównych osi krystalograficznych wybieramy opcję z poniższego rysunku 3 i ustawiamy przykładowe hkl jako 001. Otrzymamy w ten sposób ustawienie widoczne na rysunku 4.

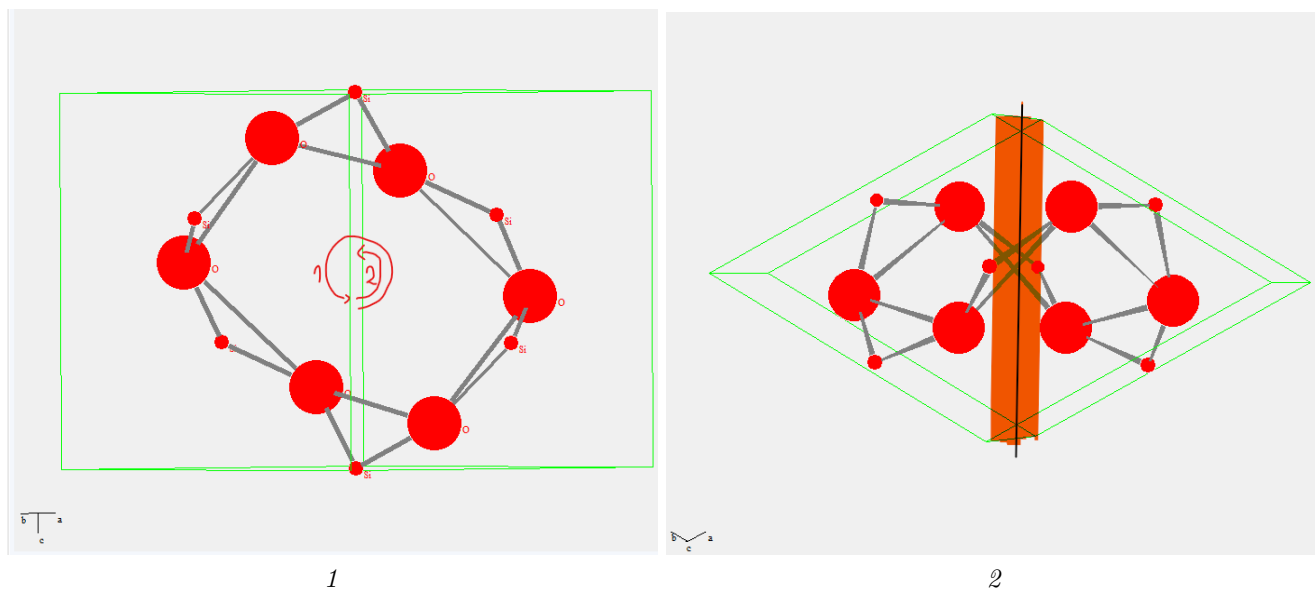


Rys. 3: Wybór ustawienia osi.



Rys. 4: Komórka elementarna kryształu SiO₂.

Przykładowym elementem symetrii dla tej struktury są obroty 1, czyli $\frac{2\pi}{1}$ oraz 2, czyli $\frac{2\pi}{2}$ wokół osi c, widoczne na rysunku 5.1. Struktura nie posiada elementu symetrii względem odbicia, mimo, iż wydawać by się tak mogło z rysunku 5.2 to jej widok z góry zamieszczony z lewej pokazuje, że możliwe są tylko wymienione wyżej obroty. Nie ma też tzw. osi inwersyjnych, gdyż jest to złożenie odbicia z obrotem.



Rys. 5: Elementy symetrii.

3 Wygaszenia systematyczne w danej grupie .

Dla grupy przestrzennej 152 warunki refleksów odnajdujemy na stronie [http : //img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm](http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm). Wyglądają one następująco:

No. 152
Reflection Conditions
(general)
 $00l : l = 3n$



Rys. 6: Warunki refleksów dla grupy przestrzennej 152.

Zatem aby nastąpiło wygaszenie systematyczne w grupie, to powyższe warunki nie mogą być spełnione.

4 Symulacja dyfraktogramu dla lampy o anodzie Cu K- α w zakresie 2θ od 10° do 80° .

Wybierając opcję *Diffraction* z paska narzędzi programu PowderCell, następnie *experiment* wypełniamy dane dla kąta 2θ jako zakres od 10° do 80° , jako źródło promieniowania rentgenowskie, a za anodę K- α miedź, tak jak to zostało pokazane na poniższym rysunku 7. Otrzymamy w ten sposób wykres dla wyniku eksperymentu (rysunek 8).

powder diffraction

experiment | phase options | HKL - list

radiation

source: X-ray

K α_1 : 1.540598 Cu

K α_2 : 1.544426 ☒ K-alpha 2

a $_2$ /a $_1$: 0.497 ☐ anom. disp.

2-theta range

2 θ 1: 10.000 2 θ 2: 80.000

d $_1$: 8.838 d $_2$: 1.198

$\Delta 2\theta$: 0.0330000

width of calc. profile (n*FWHM)

7

background

0.000

geometry

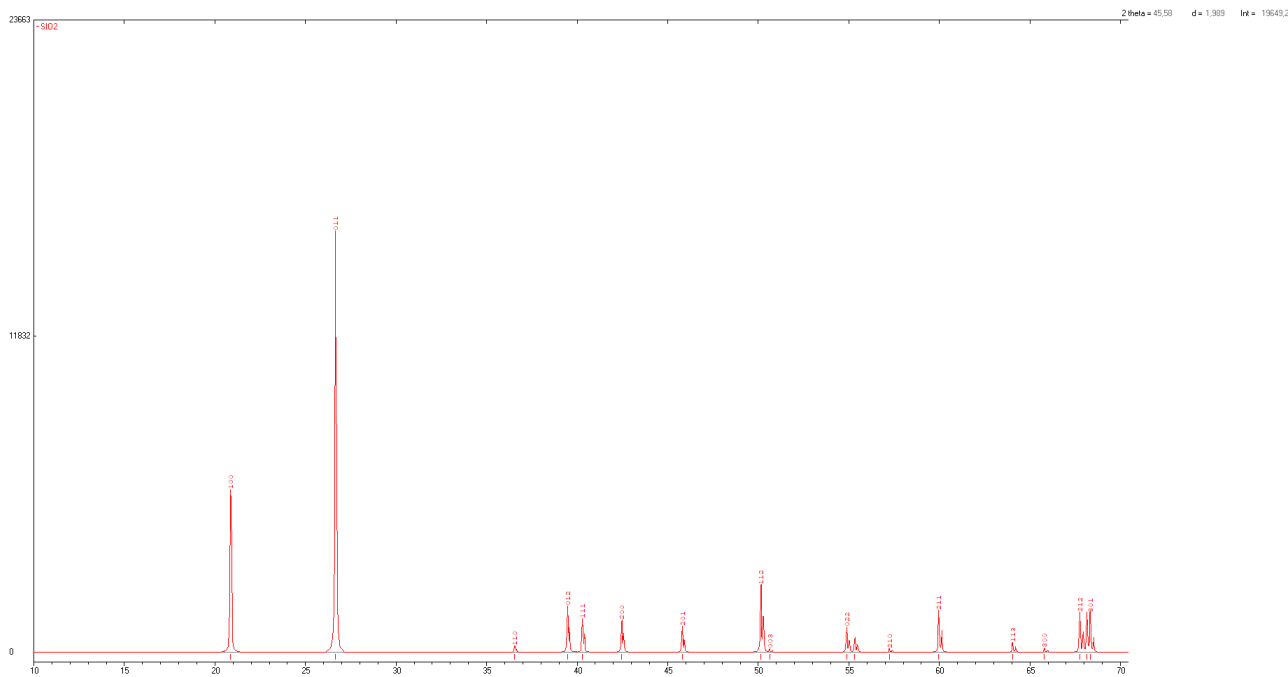
Bragg-Brentano

d-monochr.: 3.3430

☐ variable slit

? Help X Cancel OK

Rys. 7: Parametry dla eksperymentu dyfrakcyjnego.



Rys. 8: Eksperyment dyfrakcyjny dla zadanych parametrów.

By móc wypisać wszystkie hkl z eksperymentu dyfrakcyjnego wchodzimy w opcje *Diffraction* \rightarrow *HKL - List*. Wypisując je według rosnącego kąta wynoszą one: 100, 011, 101, 110, 012, 102, 111, 200, 201, 021, 112, 003, 022, 202, 103, 210, 211, 121, 113, 300, 212, 122, 203, 023, 301, 031, 014, 104, 032, 302, 220, 213, 123.

5 Najmniejsza odległość między metalem a tlenem.

By móc odczytać najmniejszą odległość między metalem a tlenem dla zadanej komórki elementarnej wybieramy kolejno opcje *Structure* → *Info* → *Bond length*. Następnie wybieramy najmniejszą wartość z rubryki distance, która jest trzecią z kolei i wynosi 1,6054Å. Kolorem niebieskich zostały one zaznaczone na rysunku 10.

structure and space group information

generated pos. | **bond length** | bond angles | spacegroup | site symmetry | subgroups

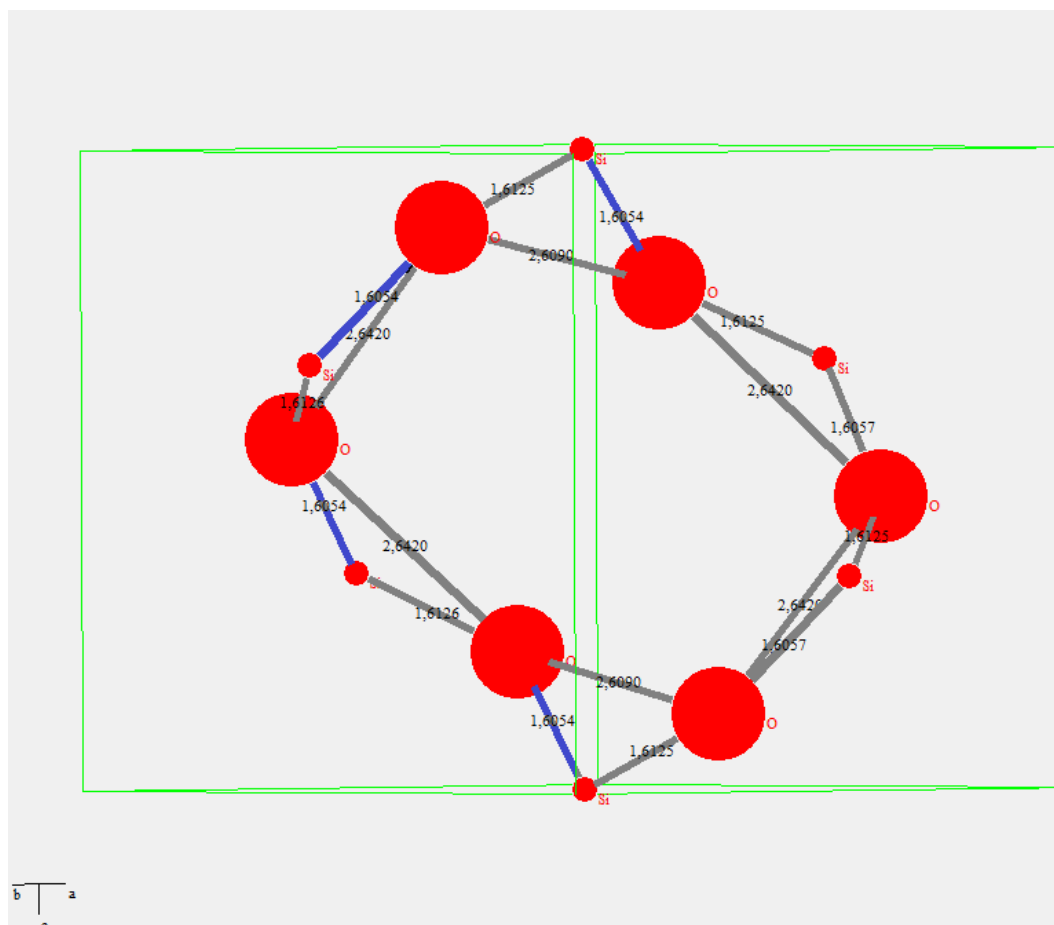
D:\Science\Fizyka Techniczna\5 semestr\Podstawy fizyki ciała stałego

No	atom1	atom2	distance	quant
1	Si	O	1,6125	3
2	Si	O	1,6057	2
3	O	Si	1,6054	4
4	O	O	2,6420	4
5	O	O	2,6090	2
6	Si	O	1,6126	3

☒ all ☐ selected

? Help X Close

Rys. 9: Odległości między atomami metalu (krzemu) i niemetalu (tlenu).



Rys. 10: Najmniejsza odległość między atomami.

6 Odległość pomiędzy płaszczyznami w rodzinie.

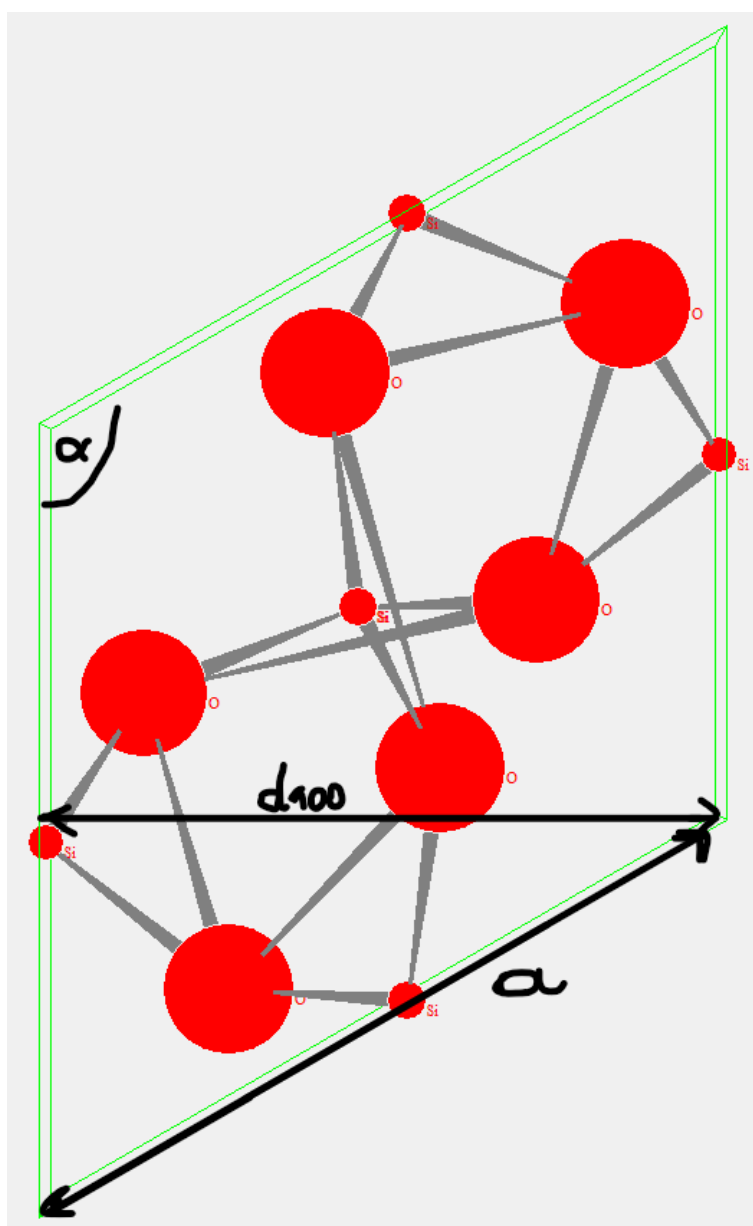
By móc wyznaczyć Odległość pomiędzy płaszczyznami w rodzinie dla której suma $h + k + l$ obliczona dla refleksów widocznych na zasymulowanym dyfraktogramie przyjmuje najmniejszą wartość, ponownie wchodzimy w opcje *Diffraction* \rightarrow *HKL - List* i wybieramy tylko te hkl których suma jest najmniejsza (rysunek 11). Jest nim tylko hkl=100. Ustawiam widok struktury dla zadanego hkl i następnie obracam go o 90° , uzyskując w ten sposób widok taki jak na rysunku 12. W przekroju komórki otrzymuje zwykły romb. Z porównania wzorów na pole rombu $P = 0,5 \cdot a \cdot a \cdot \sin(\alpha)$, z drugiej strony $P = 0,5 \cdot a \cdot d_{100}$, otrzymuje odległość między płaszczyznami:

$$d_{100} = a \cdot \sin\alpha = 4,913 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 4,25478,$$

czyli dokładnie to, co pokazuje program w piątej kolumnie opcji *Diffraction* \rightarrow *HKL - list*.

H	K	L	2 θ / deg	d / Å	I / rel	IF(HKL)	MU	FWHM
1	0	0	20,861	4,25478	50,20	25,07	6	0,071

Rys. 11



Rys. 12