

1. Podstawowe pojęcia. Stechiometria w komórce elementarnej. Wyznaczanie gęstości teoretycznej kryształu. Zamiana baz w układach współrzędnych

Opracowanie: *dr hab. inż. Jarosław Chojnacki i mgr inż. Antoni Konitz, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2016*

Pojęcia podstawowe

Kryształy makroskopowe (z wyjątkiem tzw. kwazikryształów) można rozważać jako ustawione obok siebie równoległościanny: *tzw.* komórki elementarne. Ze względu na symetrię grupuje się je w siedem układów krystalograficznych. W układzie regularnym komórki elementarne mają kształt sześcianu, w układzie tetragonalnym – graniastosłupa o podstawie kwadratowej, w układzie romboidalnym – prostopadłościanu (kształt taki ma *np.* cegła) w jednoskośnym – graniastosłupa o podstawie równoległoboku, w trójskośnym – równoległościannu nie wykazujący wyższej symetrii. W układzie heksagonalnym komórkę elementarną stanowi graniastosłup o podstawie rombu, będącego 1/3 sześciokąta prawidłowego, w układzie trygonalnym trzy boki komórki mają taką samą długość, kąty między nimi są jednakowe, ale różne od kąta prostego (romboedr ma kształt sześcianu „pociągniętego” za wierzchołki położone na końcach najdłuższej przekątnej).

Zadanie. Oblicz ile komórek elementarnych ustawionych jest obok siebie w monokryształe NaCl (układ regularny) o długości boku 1 mm, jeśli stała sieciowa $a=5,64\text{\AA}$.

1.1. Stechiometria w komórce elementarnej. Atom leżący wewnątrz komórki elementarnej liczymy jako jeden, położony na ścianie rozdzielającej dwie komórki jako 1/2 atomu, na krawędzi rozdzielającej 4 komórki jako 1/4, a na narożniku jako 1/8. W przypadku komórki heksagonalnej można postępować podobnie, gdyż 1/6 + 1/3 z dwóch sąsiednich krawędzi równoległych do osi *c* również daje też średnio 1/4, podobnie sprawa wygląda z wierzchołkami. Z reguł tych wynika więc wzór na liczbę atomów w komórce:

$$N = 1/8 N_n + 1/4 N_k + 1/2 N_s + N_w$$

N_n, N_k, N_s, N_w – oznaczają odpowiednio liczby atomów znajdujących się w narożach, na krawędziach, ścianach i wewnątrz komórki.

Zadania:

- Na podstawie rysunku odpowiedz na pytania
 - ile atomów zawiera komórka elementarna NaCl ($Fm\bar{3}m$),
 - ile atomów zawiera komórka CsCl ($I\bar{m}3m$)?
- Wyznacz wzór formalny związku na podstawie rysunku komórki elementarnej blendy cynkowej, fluorytu, rutylu *itp.*

1.2. Obliczanie gęstości.

W celu wyznaczenia gęstości teoretycznej badamy proporcje w jednej komórce elementarnej. Gęstość obliczymy dzieląc masę atomów zawartych wewnątrz komórki przez jej objętość.

$$d = \frac{ZM}{NV},$$

gdzie: Z – liczba cząsteczek (atomów) w komórce elementarnej, M – masa molowa, N – liczba Avogadro, V – objętość komórki elementarnej.

Objętość komórki elementarnej, oprócz układu trójskośnego i trygonalnego, można wyliczyć za pomocą jednego prostego wzoru (zamieniając kąt β na γ dla układu heksagonalnego):

$$V = abc \sin \beta$$

Ważne jest, aby zastosować spójny układ jednostek miar. Dla celów praktycznych można zastosować wersję wzoru na gęstość zawierającą odpowiedni współczynnik, zawierający liczbę Avogadro $N = 6.02 \cdot 10^{23}$ i przelicznik jednostek dla objętości komórki (najczęściej praktycznie wyrażanej w \AA^3 , $1\text{cm}^3 = (10^{-8})^3 \text{\AA}^3$).

$$d = \frac{ZM}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (10^{-8})^3 V} = \frac{ZM}{V} 1.66 \quad [\text{g} / \text{cm}^3]$$

Przykłady:

1. Oblicz długość boku komórki elementarnej NaCl, wiedząc że tworzy ona sieć regularną, w której na jedną komórkę elementarną przypadają po 4 jony Na^+ i Cl^- , a gęstość NaCl wynosi $2,16 \text{ g/cm}^3$. (odp.: $a = 5,6402 \text{ \AA}$)

(inne o $Z=4$:

BaS $d = 4,316 \text{ g/cm}^3$; $a = 6,3875$, CuO $d = 4,74 \text{ g/cm}^3$; $a = 4,812$,
 AgCl $d = 5,549 \text{ g/cm}^3$; $a = 5,556$; PbS $d = 7,612 \text{ g/cm}^3$; $a = 5,9318$;
 LiF $d = 2,639 \text{ g/cm}^3$; $a = 4,0262$; MgO $d = 3,581 \text{ g/cm}^3$; $a = 4,2119 \text{ \AA}$
 lub przykłady z Tabeli 1)

2. Oblicz gęstość teoretyczną :

FeO: układ regularny, $Z = 4$, $a = 4,292 \text{ \AA}$;

CsCl: układ regularny, $Z = 1$, $a = 4,120$; TiCl $Z = 1$, $a = 3,838 \text{ \AA}$;

TlBr $Z = 1$ $a = 3,9846 \text{ \AA}$

Fazy Zintl: LiAg $Z = 1$ $a = 3,173$; AgZn $Z = 1$, $a = 4,511 \text{ \AA}$,

wurcyt, ZnS: układ heksagonalny, $Z = 2$

metale $Z = 4$. Cu $a = 3,615$; Au $a = 4,0786$; Pd $3,8898 \text{ \AA}$, $\gamma\text{-Fe}$ $3,6467 \text{ \AA}$ ($t = 909\text{-}1388^\circ\text{C}$)

$Z = 2$, Na $a = 4,2906$; V $3,0282 \text{ \AA}$; $\alpha\text{-Fe}$ $2,8663 \text{ \AA}$, Mo $3,1468 \text{ \AA}$

Inne przykłady można znaleźć w Tabeli 1.

3. Wyznacz masę substancji [$j.m.a.$] zawartą w komórce elementarnej i liczbę Z dla:

a) żelaza α , jeżeli jego gęstość wynosi $7,873 \text{ g/cm}^3$, należy do układu regularnego o stałej sieciowej $a = 2,8663 \text{ \AA}$,

b) chlorku cezu, jeżeli jego gęstość wynosi $7,992 \text{ g/cm}^3$, należy do układu regularnego o stałej sieciowej $a = 4,120 \text{ \AA}$.

Tabela 1. Gęstości wybranych minerałów oraz ich podstawowe dane krystalograficzne

Nazwa	układ krystalograficzny, grupa symetrii	Stałe sieciowe [\AA], [$^\circ$]	liczba cząsteczek w komórce el., Z ; ew. objętość [\AA^3]	gęstość [g/cm^3]
Wurcyt, ZnS	heksagonalny, $P6_3mc$	$a = 3,82$; $c = 6,26$	2	4,05
Sfaleryt, ZnS	regularny,	$a = 5,4406$	4	4,096

	$F\bar{4}3m$			
Matrait, ZnS	trygonalny, $R3m$	$a = 3,8; c = 9,4$	3, $V = 117,55$	4,13
Diament, C	regularny, $Fd3m$	$a = 3,5668$	8	3,52
Lonsdaleit, C	heksagonalny, $P6_3/mmc$	$a = 2,52; c = 4,12$	4	3,52
Grafit, C	heksagonalny, $P6_3/mmc$	$a = 2,464; c = 6,736$	4	2,25
Salmiak, NH_4Cl	regularny, $Pm3m$	$a = 3,8758$	1	1,54
Baryt, $BaSO_4$	rombowy, $Pbnm$	$a = 8,878; b = 5,45;$ $c = 7,152$	4	4,48
Anglezyt, $PbSO_4$	rombowy, $Pbnm$	$a = 8,48; b = 5,398;$ $c = 6,958$	4	6,32
Montroidit, HgO	rombowy, $Pcba$	$a = 6,613;$ $b = 3,513; c = 5,504$	4	11,25
Sylwit, KCl	regularny, $Fm3m$	$a = 6,2931$	4	1,99
Bizmit, Bi_2O_3	jednoskośny, $P2_1/c$	$a = 5,83; b = 8,14;$ $c = 7,48, \beta = 67,07$	4	9,47
Minia, Pb_3O_4	tetragonalny, $P4_1/mbc$	$a = 8,815; c = 6,565$	4	8,93
Glejta, PbO	tetragonalny, $P4/nmm$	$a = 3,976; c = 5,023$	2	9,33
Heksanhydryt, $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$	jednoskośny, $A2/a$	$a = 24,442; b = 7,216;$ $c = 10,119; \beta = 98,28$	8, $V = 1766,12$	1,76
Ałunogen, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	trójskośny, $P\bar{1}$	$a=7,42; b=26,97;$ $c=6,062; \alpha=89,95;$ $\beta=97,566; \gamma=91,888$	2, $V = 1201,90$	1,72
Natron, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	jednoskośny, Cc	$a = 12,83; b = 9,026;$ $c = 13,44, \beta = 123$	4, $V = 1305,3$	1,46
Halit, $NaCl$	regularny, $Fm3m$	$a=5,6402$	4	2,16

1.3. Eksperymentalne wyznaczenie gęstości kryształów

- a. *Metoda Archimedesza* polega na wyznaczeniu straty na wadze przy zanurzeniu ciała do cieczy o znanej gęstości ρ_c . Jeżeli przez M_p oznaczymy ciężar kryształu w powietrzu, przez M_c ciężar pozorny po zanurzeniu w cieczy to gęstość ciała będziemy mogli obliczyć ze wzoru:

$$\rho = \frac{\rho_c M_p}{M_p - M_c}$$

- b. *Metoda suspensji*. Ciało będzie utrzymywać się na powierzchni, jeżeli jego gęstość będzie mniejsza niż gęstość cieczy. W przeciwnym przypadku ciało będzie tonąć. Pomiar polega na umieszczeniu substancji na powierzchni cieczy o odpowiednio dużej gęstości a następnie, przez stopniowe rozcieńczenie jej za pomocą lżejszej cieczy doprowadzić do zawieszenia ziarna wewnątrz cieczy (suspensji). Gęstość tego roztworu oznacza się piknometrycznie lub mniej dokładnie ważąc np. 1 ml cieczy w naczynku wagowym na wadze o odpowiedniej czułości. Metodą tą można dokonać oznaczenia gęstości nawet pojedynczego kryształu. Wadą jest trudny dobór cieczy, które oprócz odpowiedniej gęstości nie będą powodowały rozpuszczania badanej substancji ani nie będą z nią reagowały. Przykładowe ciecze stosowane do tych oznaczeń podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Ciecze ciężkie stosowane do oznaczania gęstości

Nazwa cieczy i jej skład	temp. , °C	ρ_{\max} , g/cm ³	Rozpuszczalnik
Roztwór Thouleta: K ₂ HgI ₄ + H ₂ O	18	3,196	woda
Roztwór Thouleta: Na ₂ HgI ₄ + H ₂ O	26	3,46	woda
Roztwór Rohrbacha: BaHgI ₄ + H ₂ O	18	3,576	woda
Roztwór Browna: CH ₂ I ₂	20	3,325	benzen lub eter
Bromoform: CHBr ₃	20	2,89	benzen lub eter
Czterochlorek węgla: CCl ₄	20	1,59	aceton
Chloroform: CHCl ₃	20	1,49	aceton

1.4. Zamiana baz w układach współrzędnych

W krystalografii często, aby zachować macierze symetrii w postaci zawierającej tylko liczby całkowite (-1, 0 i 1) oraz aby węzły sieci miały współrzędne całkowite, zamiast współrzędnych prostokątnych o jednostkowych wektorach bazowych stosuje się inne układy współrzędnych o wektorach dostosowanych do okresowości sieci (odpowiadających bokom komórki elementarnej). Wskazane więc jest znać sposób przeliczania współrzędnych krystalograficznych na ortogonalne i odwrotnie. Dla celów praktycznych zwykle używa się odpowiednich programów komputerowych (Mercury, Platon) rozpracowanych przez Międzynarodową Unię Krystalograficzną. Tym niemniej samodzielne przeliczenie paru przykładów pozwala na zrozumienie podstaw takich obliczeń. Zasadę prowadzenia rachunków podano poniżej.

Punkt $R(x,y,z)$, opisany wektorem pozycji \mathbf{r} o współrzędnych $[x,y,z]$ w bazie jednostkowej (\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}), można zdefiniować jako iloczyn skalarny. Baza: wektor wierszowy, współrzędne: wektor kolumnowy (mnożymy, jak zwykle w rachunku macierzowym, wiersz razy kolumnę).

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} = [\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

Zastosujemy transformację bazy z $\mathbf{ijk} \rightarrow \mathbf{abc}$ macierzą $\mathbf{T}_{(3 \times 3)}$ zdefiniowaną poniżej. Zakładamy, że oba układy współrzędnych mają ten sam początek (punkt zerowy).

$$[\vec{\mathbf{a}} \ \vec{\mathbf{b}} \ \vec{\mathbf{c}}] = [\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}] \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{bmatrix} = [\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}] \mathbf{T}$$

Po przemnożeniu tej równości z prawej strony przez macierz odwrotną do \mathbf{T} otrzymamy:

$$[\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}] = [\vec{\mathbf{a}} \ \vec{\mathbf{b}} \ \vec{\mathbf{c}}] \mathbf{T}^{-1} \quad (1.2)$$

Ten sam wektor \mathbf{r} w bazie \mathbf{abc} , będzie miał współrzędne (x',y',z') .

$$\mathbf{r} = x'\vec{\mathbf{a}} + y'\vec{\mathbf{b}} + z'\vec{\mathbf{c}} = [\vec{\mathbf{a}} \ \vec{\mathbf{b}} \ \vec{\mathbf{c}}] \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

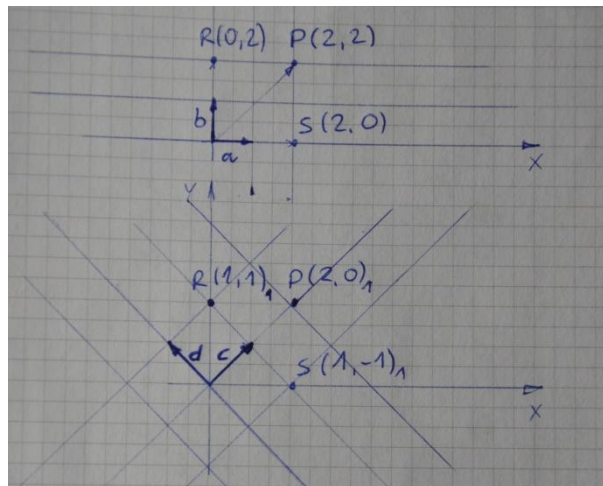
Podstawiając (1.2) do (1.1) otrzymujemy wzór na współrzędne wektora pozycyjnego \mathbf{r} (punktu R) w nowej bazie \mathbf{abc} :

$$\mathbf{r} = [\vec{\mathbf{a}} \ \vec{\mathbf{b}} \ \vec{\mathbf{c}}] \mathbf{T}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \mathbf{T}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Tak więc aby otrzymać współrzędne w nowej bazie należy stare współrzędne przemnożyć przez **odwrotność** macierzy transformacji baz. Należy zwrócić uwagę, że powyższy wzór (1.3) dotyczy sytuacji, w której nie ma przesunięcia środka układu współrzędnych.

W przypadku jednowymiarowym jest oczywiste, że np. dwukrotne powiększenie wektora bazowego **a** musi powodować dwukrotny spadek współrzędnej, określanej jako krotność długości **a**, $x = r/a$.



Rys. 1. Przykład transformacji współrzędnych kartezjańskich (baza **ab**) do bazy **cd**, gdzie:
 $\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ i $\mathbf{d} = -\mathbf{a} + \mathbf{b}$

Do odwracania macierzy wygodnie jest stosować metodę eliminacji Gaussa, która jest stosunkowo szybka w przypadku macierzy zawierającej liczby całkowite lub wiele zer. Aby obliczyć macierz odwrotną do macierzy nieosobliwej należy, za pomocą operacji elementarnych wyłącznie na wierszach, sprowadzić macierz blokową $[\mathbf{A}|\mathbf{I}]$ do postaci $[\mathbf{I}|\mathbf{B}]$. Powstała macierz **B** jest szukaną macierzą odwrotną do macierzy **A**.

Przykład

Znaleźć macierz odwrotną do $\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$. Jest to macierz transformacji baz dla Rys 1.

$$\left\{ \begin{array}{cc|cc} 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}$$

Po dodaniu wierszy otrzymamy wiersz $[2 \ 0 \ | \ 1 \ 1]$, który należy podzielić przez dwa, aby otrzymać pierwszy wiersz macierzy **I**. Mamy więc:

$$\left\{ \begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}$$

Drugi wiersz macierzy **I** powstanie gdy od drugiego odjąć pierwszy wiersz.

$$\left\{ \begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1 & -1/2 & 1/2 \end{array} \right\}$$

Macierz $\mathbf{T}^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{bmatrix}$. Proszę obliczyć nowe współrzędne i skonfrontować z danymi na Rys. 1.

Zadania

Zadanie 1. Oblicz współrzędne punktów $P(2,2)$, $R(0,2)$, $S(2,0)$ (współrzędne w bazie kartezyjskiej \mathbf{i}, \mathbf{j}) w nowym układzie współrzędnych, zdefiniowanym przez wersor $\mathbf{a} = \mathbf{i}$ oraz $\mathbf{b} = -\mathbf{i} + \mathbf{j}$. Sporządź odpowiedni rysunek.

Odp. $P(4,2)_{ab}$, $R(2,2)_{ab}$, $S(2,0)_{ab}$

Zadanie 2. Punkt P opisany jest w bazie $\mathbf{a} = 2\mathbf{i}$, $\mathbf{b} = \mathbf{i} + \mathbf{j}$ współrzędnymi $(1, -2)_{ab}$. Oblicz współrzędne kartezyjskie tego punktu. Wynik sprawdź, wykonując rysunek.

Zadanie 3: Pokaż, że wierzchołki sześciokąta $(2,0)$, $(1, \sqrt{3})$, $(-1, \sqrt{3})$ itd. przy zamianie bazy na $\mathbf{a} = 2\mathbf{i}$ i $\mathbf{b} = -\mathbf{i} + \sqrt{3}\mathbf{j}$ mają współrzędne całkowite. Oblicz nowe współrzędne punktu $Q(3, -\sqrt{3})$. Sporządź rysunek.

Odp. Podane wierzchołki w nowej bazie mają współrzędne $(1,0)$, $(1,1)$ i $(0,1)$. Punkt $Q(1, -1)$.

Zadanie 4. Zamień współrzędne czterech atomów siarki jednoskośnej na współrzędne ortogonalne. Wykorzystaj dane zawarte w pliku siarka.cif. Dane komórki elementarnej (w nawiasach podano odchylenia standardowe): $a = 8.1885(14)$, $b = 13.124(2)$, $c = 8.4105(13)$, $\alpha = 90$, $\beta = 112.919(12)$, $\gamma = 90$. Wskazówka: $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$, $\mathbf{b} = b\mathbf{j}$, $\mathbf{c} = c\cos\beta\mathbf{i} + c\sin\beta\mathbf{k}$. Napisz macierz transformacji baz \mathbf{T} .

Współrzędne ułamkowe atomów:

S1 0.61397(7) 0.82251(5) 0.19867(6)

S2 0.52676(8) 0.92072(5) 0.34022(6)

S3 0.46422(7) 1.05716(5) 0.20959(6)

S4 0.67439(8) 1.15488(6) 0.32395(7).

Wynik porównaj z danymi obliczonymi przez program Mercury <File><Save as><XMol files (*.xyz)>.

Odp. Współrzędne ortogonalne

S1 4.376790 10.794621 1.539006

S2 3.199053 12.083529 2.635529

S3 3.114796 13.874168 1.623598

S4 4.461210 15.156645 2.509493

Literatura

Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, „Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996, str. 23-24 oraz 304-310.

J. Chojnacki „Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej”, PWN Warszawa 1971, str. 312

R. E. Newnham, „Properties of materials”, Oxford University Press, Oxford 2005, pages 5-8

H. Arnold, in “International Tables for Crystallography” (2006). Vol. A, Chapter 5.1, pp. 78–85.

**Przykładowe struktury związków nieorganicznych.
Policz atomy i wyznacz wzór empiryczny związku**

