

Laboratorium z Krystalografii

2 godz.

Układy krystalograficzne

Cel ćwiczenia: kształtowanie umiejętności wyboru komórki elementarnej i przyporządkowywania komórek do poszczególnych układów krystalograficznych. Studenci ćwiczą na wybranych modelach komórek elementarnych wybór osi krystalograficznych i wyznaczenie ściany jednostkowej oraz czworościanu zasadniczego. Przeprowadzają obliczenia mające na celu wyznaczenie objętości komórek elementarnych.

Pomoce naukowe: modele komórek elementarnych.

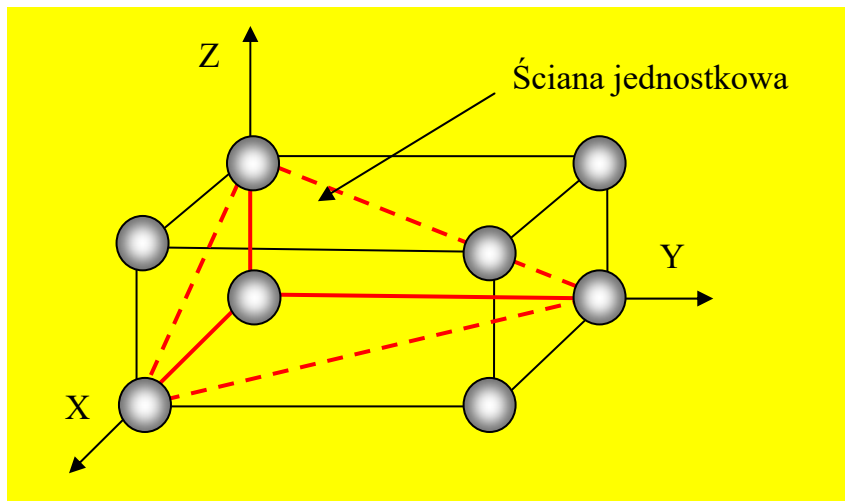
Wstęp teoretyczny

Wszystkie kryształy można zaliczyć do jednego z **7 układów krystalograficznych** (Tablica 1.). Układy te charakteryzuje kąt między osiami i stosunek osiowy wyznaczony na osiach przez **ścianę jednostkową**. Ściana jednostkowa jest wzorcem położenia dla wszystkich płaszczyzn sieciowych w kryształach. Jest nachylona względem wszystkich osi, odcina na nich równą liczbę jednostek osiowych, wyróżnia się wielkością, pochyleniem i częstością występowania. Stosunek odcinków $a:b:c$ odciętych na osiach krystalograficznych przez ścianę jednostkową nazywa się **stosunkiem osiowym** (stosunek ten wyznacza się przyjmując odcinek wyznaczony na osi Y za jednostkę). Ściana jednostkowa i trzy płaszczyzny wyznaczone przez osie XY, XZ i YZ wyznaczają **czworościan zasadniczy** (Rys. 1). Aby scharakteryzować poszczególne układy krystalograficzne wystarczy rozpatrzeć najmniejszą jednostkę, z której zbudowany jest kryształ, czyli komórkę elementarną (Rys. 2.).

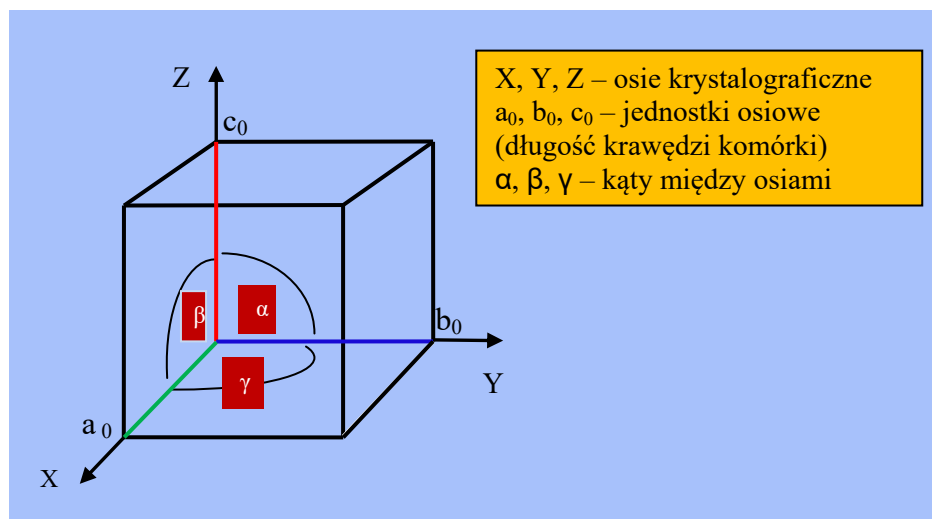
Rozmiar każdej komórki elementarnej (długość krawędzi) określamy przez **parametry sieciowe** tzw. **odcinki translacyjne**, oznaczane literami a_0 (wzdłuż osi X), b_0 (wzdłuż osi Y), c_0 (wzdłuż osi Z) oraz **kąty** między osiami krystalograficznymi α , β , γ . Kryształy zbudowane z takich samych komórek elementarnych należą do tego samego układu krystalograficznego. Długość krawędzi a_0 , b_0 , c_0 wspólnie z kątami α , β , γ stanowi sześć parametrów nazywanych **parametrami sieci przestrzennej**.

Wybór komórki elementarnej w sieci przestrzennej jest jednoznacznie określony. Wybieramy komórkę:

- najprostszą (liczba kątów prostych między krawędziami komórki największa, jak najczęściej krawędzi o równych długościach),
- o najwyższej symetrii (kształt zgodny z symetrią sieci),
- najmniejszą (minimalna objętość).



Rys. 1. Komórka elementarna z zaznaczoną ścianą jednostkową i czworościanem zasadniczym.



Rys. 2. Przykładowa komórka elementarna

Tablica 1. Układy krystalograficzne

| Układ krystalograficzny | Parametry sieciowe | Kształt komórki |
|----------------------------|--|---|
| Regularny | $a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Sześcian |
| Tetragonalny | $a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Prostopadłościan o podstawie kwadratu |
| Rombowy | $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Prostopadłościan |
| Heksagonalny z Trygonalnym | $a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ | Gnaniastosłup o podstawie sześciokąta foremnego lub gnaniastosłup o podstawie rombu |
| Jednoskośny | $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | Równoległościan z jedną parą ścian ukośnych |
| Trójskośny | $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Równoległościan ukośnokątny |

Objętość komórki elementarnej

Objętość komórki elementarnej (równoległościanu) jest skalarem, dla układu trójskośnego jest określona zależnością:

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

gdzie: a_0, b_0, c_0 – długość krawędzi komórki elementarnej (parametry sieci);
 α, β, γ – kąty między osiami krystalograficznymi

Wykonanie ćwiczenia:

Ćwiczenie 1.

Korzystając z charakterystyki układów krystalograficznych przedstawionej w Tabelicy 1, przyporządkować podane modele komórek elementarnych do poszczególnych układów krystalograficznych.

Ćwiczenie 2.

Wybrać trzy modele komórek elementarnych różnych układów krystalograficznych. Określić w nich osie krystalograficzne. Pokazać ścianę jednostkową i czworościan zasadniczy.

Zadania

Zadanie 1

Tlenek miedzi (I) krystalizuje w układzie regularnym, parametr sieci krystalicznej $a_0 = 4.2696 \text{ \AA}$. Obliczyć objętość komórki elementarnej.

Zadanie 2

Bromek potasu krystalizuje w układzie regularnym, objętość komórki elementarnej wynosi $V = 287.5 \text{ \AA}^3$. Obliczyć wartość parametru sieciowego.

Zadanie 3

W układzie tetragonalnym krystalizuje związek BaTiO_3 . Parametry sieci krystalicznej wynoszą $a_0 = 3.994 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.038 \text{ \AA}$. Obliczyć objętość komórki elementarnej.

Zadanie 4

Parametry sieci krystalicznej związku Na_2SO_4 , który krystalizuje w układzie rombowym wynoszą $a_0 = 5.863 \text{ \AA}$, $b_0 = 12.304 \text{ \AA}$; $c_0 = 9.821 \text{ \AA}$. Obliczyć objętość komórki elementarnej.

Zadanie 5

Obliczyć objętość komórki elementarnej ZnS (wurcyt), który krystalizuje w układzie heksagonalnym. Parametry sieciowe wynoszą $a_0 = 3.820 \text{ \AA}$; $c_0 = 6.260 \text{ \AA}$.

Zadanie 6

Związek $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym. Korzystając z podanych parametrów sieci krystalicznej obliczyć objętość komórki elementarnej.

$a_0 = 14.077 \text{ \AA}$; $b_0 = 6.509 \text{ \AA}$; $c_0 = 11.054 \text{ \AA}$; $\beta = 105^\circ 36'$

Zadanie 7

Parametry sieci krystalicznej związku $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystalizującego w układzie trójskośnym wynoszą $a_0 = 8.924 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.711 \text{ \AA}$; $c_0 = 6.650 \text{ \AA}$; $\alpha = 78^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 5'$, $\gamma = 92^\circ 2'$. Obliczyć objętość komórki elementarnej związku.

Zadanie 8

Korzystając ze wzoru na objętość komórki elementarnej dla układu trójskośnego udowodnij, że objętość komórki układu jednoskośnego jest mniejsza niż objętość komórki układu rombowego, jeżeli obie komórki mają te same długości krawędzi a , b i c .

Zadanie 9

Na podstawie zależności geometrycznych wykaż, która z komórek, komórka układu trójskośnego czy rombowego ma większą objętość? Przyjmij, że wartości parametrów sieciowych obu komórek mają te same wartości.

Literatura:

1. Z. Kosturkiewicz, *Metody krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
2. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
3. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
4. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż i M. Surowiec, *Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
5. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż i M. Surowiec, *Krystalografia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.