Кристаллография, кристаллохимия, минералогия

Светлана Геннадьевна Титова

sgtitova@mail.ru

Конт. работы

8 лекций

3 **рукописных !** реферата (не менее 5 страниц каждый)

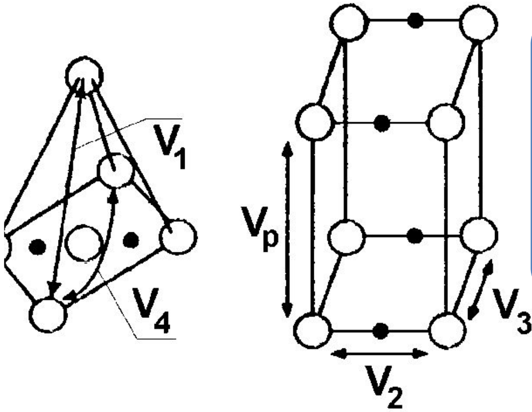
16 практик

16 отчетов (только личное присутствие)

зч

Взаимосвязь кристаллографии с другими науками и техникой

Кристаллография



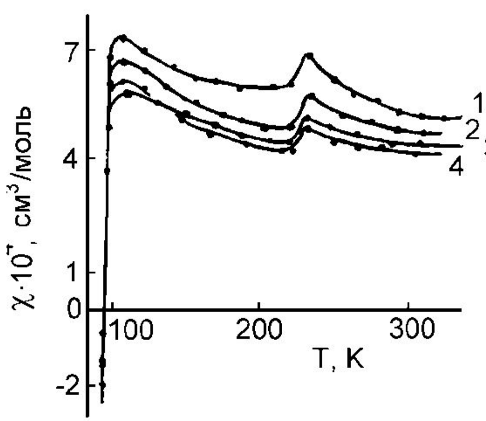
Структура

Кристаллохимия, термодинамика и

№	Фаза	Название
1	Al_2O_3	Корунд
2	$(Mg_{0.595}Al_{0.405})(Al_{1.77}Mg_{0.14})O_4$	Шпинель
3	SiO_2	Кварц
4	$Ca_{12}Al_{14}O_3$	Майенит
5	$MgAl_2Si_2O_6$* 4(OH)	Магнезиокарфолит (гидроксид)
6	MgO	
7	KO_2**	Калия оксид
8	$(Mg,Al)_9(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{10}$*$4H_2O$*	

Синтез
Состав

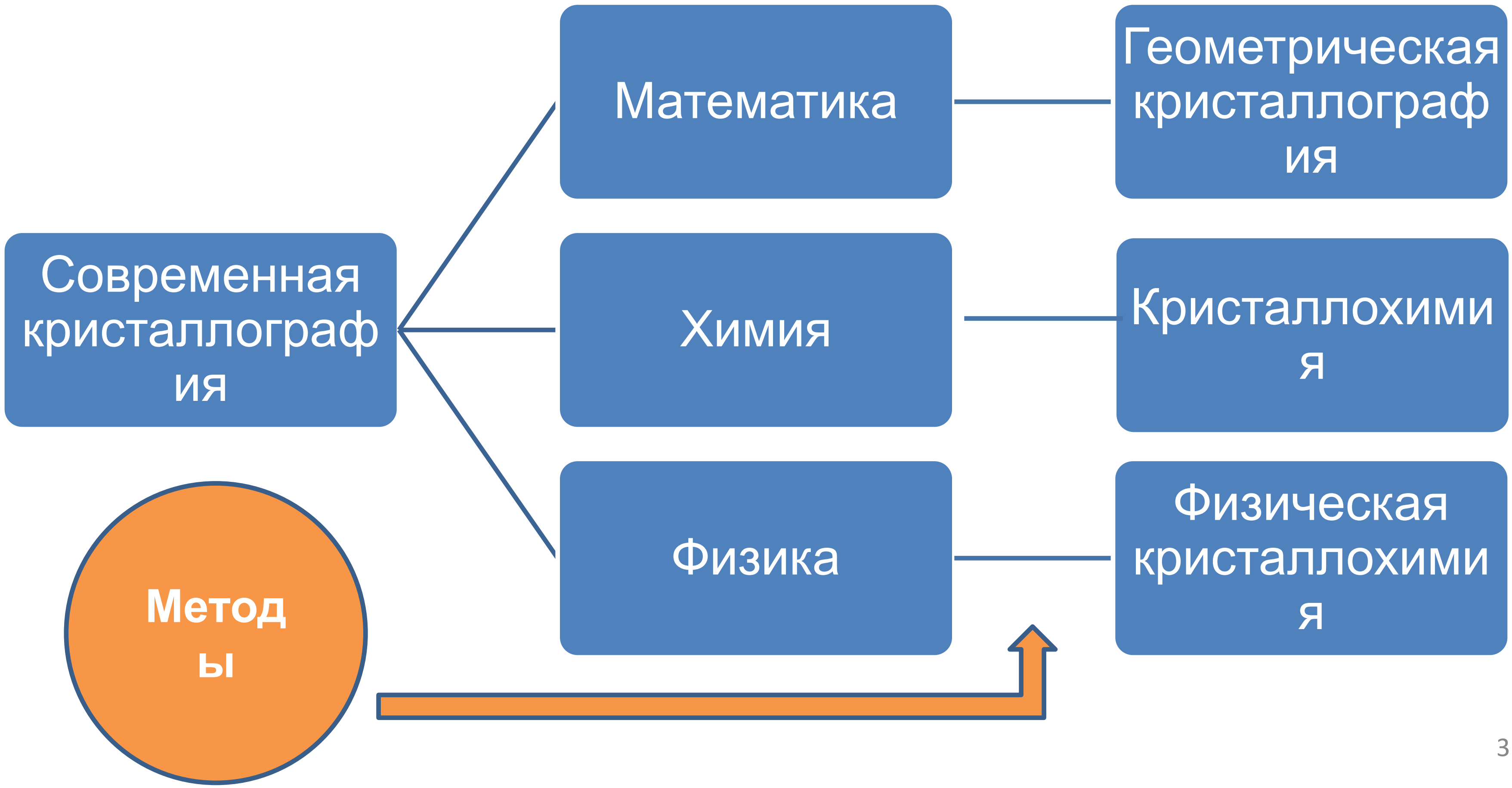
Физика и Техника



Свойства

Кристаллография — наука о кристаллах, их структуре, возникновении и свойствах.

Исторически кристаллография возникла в рамках минералогии, как наука, описывающая идеальные кристаллы.



Определения

- **Минерал** - гомогенное твердое тело, образованное природными процессами и обладающее закономерным расположением атомов, что устанавливает пределы для области изменения его химического состава и придает ему характерные физические свойства.

- **Минерало́гия** (от лат. minera— руда и λόγος — учение, наука)—наука о минералах - природных химических соединениях. Минералогия принадлежит к числу геологических наук, изучающих минералы, вопросы их генезиса, квалификации. Минералогия изучает состав, свойства, структуры и условия образования минералов.

- **Кристаллогра́фия** — наука о кристаллах, их структуре, возникновении и свойствах. Исторически кристаллография возникла в рамках минералогии, как наука, описывающая идеальные кристаллы. Кристаллография тесно связана с химией, физикой и математикой.

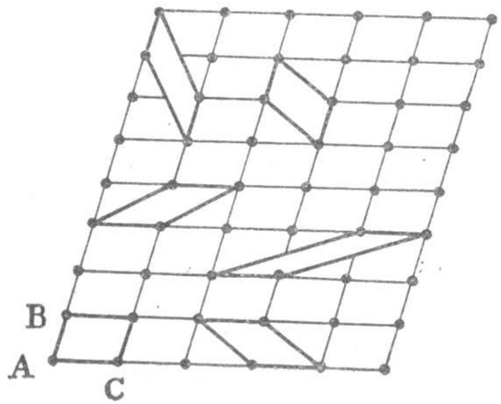
Определения

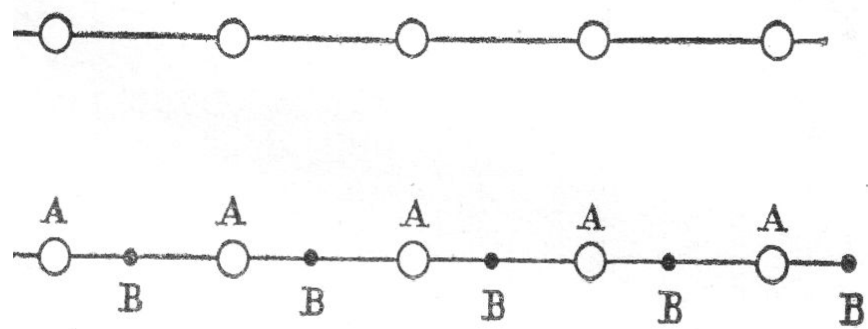
- **Кристалл**— твёрдое вещество, имеющие естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников.
- **Элементы ограничения**: грани (плоскости), ребра (отрезки пересечения граней) и вершины (точки пересечения граней и ребер).

Формула Эйлера-Декарта

Грани+Вершины-Ребра=2

Кристаллическая решетка





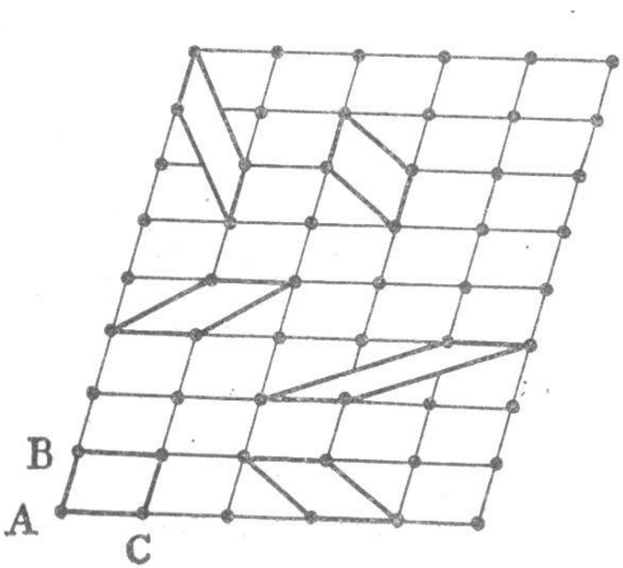
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА - пространственное периодическое расположение атомов или ионов в кристалле. Точки **КР**, в которых расположены атомы или ионы, называются **узлами КР**.

Узел КР - атом (ион), вакансия или группа атомов, составной элемент кристаллической решетки.

Одномерный ряд - прямая, проходящая в кристаллической решетке через два произвольно выбранных одинаковых узла.

Плоская сетка – совокупность узлов, расположенных в вершинах параллелограммов, ориентированных параллельно, смежных по целым сторонам, нацело покрывающих плоскость.

- Расстояние между двумя ближайшими узлами называется **периодом идентичности**. При смещении на период идентичности узел совмещается с аналогичным узлом. Вектор, равный или кратный периоду идентичности, называется **трансляцией**.
- **Примитивная ячейка** – фигура, ентичные узлы только в



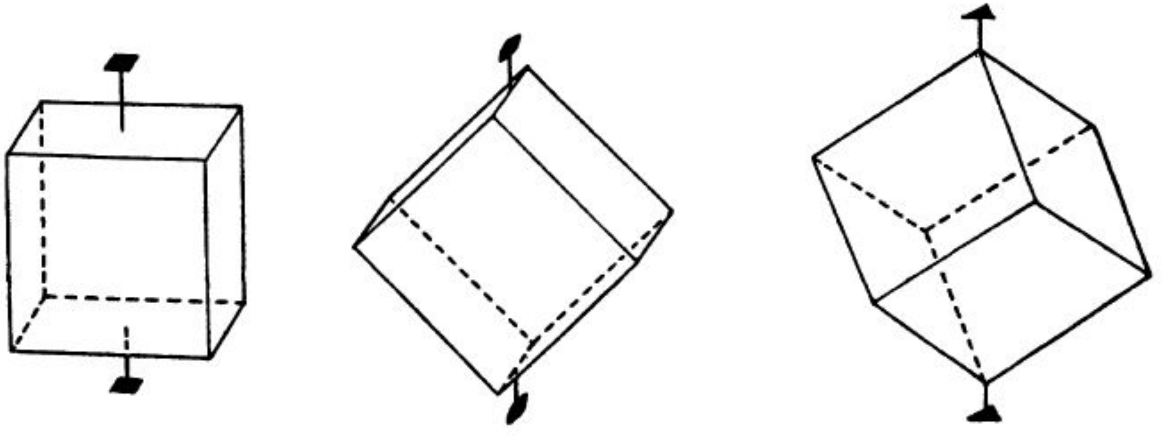
Доказать, что площади ПЯ плоской сетки равны; объемы ПЯ трехмерной решетки равны.

<u>Элементы симметрии</u>

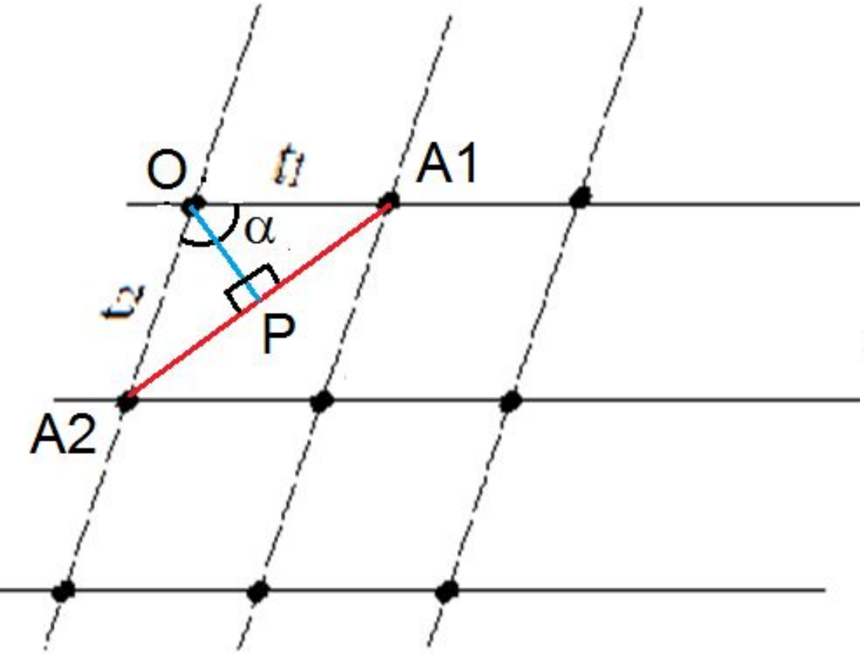
<u>I конгруэнтные – прямое равенство</u> (поворотные оси L_n);

Поворотная ось - прямая, проходящая через центр тяжести фигуры, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура совмещается сама с собой.

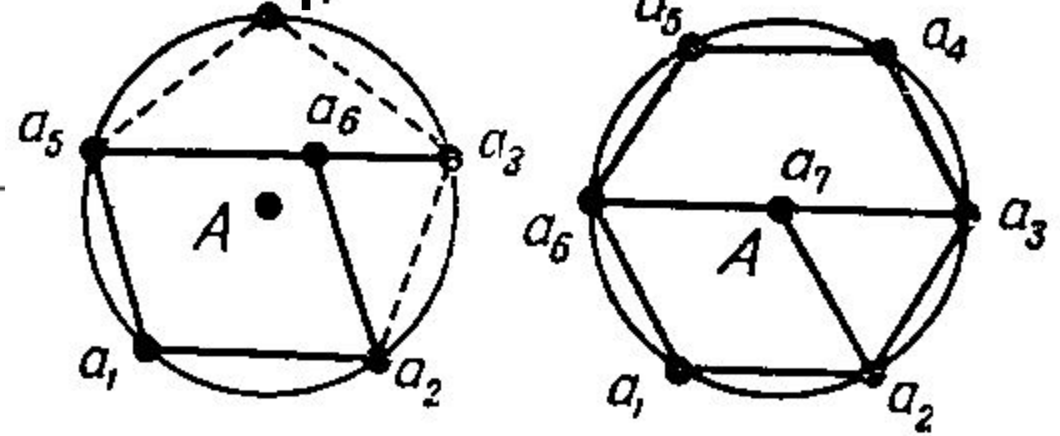
Центр грани **центр ребра** **вершины**



Доказать, что в кристаллах n≠ 5 и n≤ 6



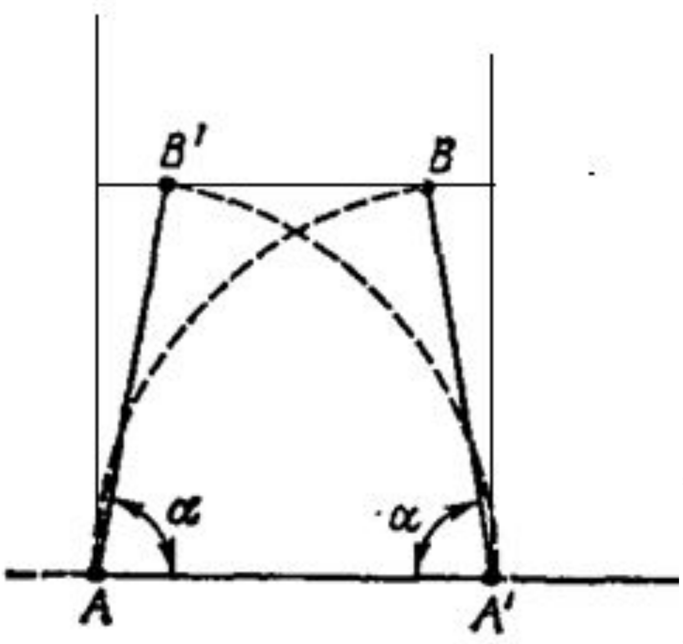
Доказательство построением



Расмотрим плоскую сетку узлов.
<u>Пусть</u> t1 = t2 = t – ПЭЯ (минимальное расстояние между эквивалентными узлами),
Точка O – поворотная ось с углом поворота α (n = 360/α).
Расстояние d=A1-A2 должно превышать ПЭЯ. Тогда
$d \geq t$.
$d = 2t \times \sin(\alpha/2)$. Тогда $2t \sin(\alpha/2) \geq t$
Следовательно, $2 \sin(\alpha/2) \geq 1$, $\sin(\alpha/2) \geq 1/2$, $\alpha/2 \geq 30°$, $\alpha \geq 60°$, то есть $n \leq 6$.

Пусть ось симметрии с углом поворота α=2π/*n* перпендикулярна плоскости в узле *A.* Тогда в ряду узлов *A*, *A*’… в каждом узле находится такая же ось, *AA’* = *AB’*= *a,* где a - трансляция. При поворотах вокруг этих осей формируется параллельный ряд узлов *B*, *B*’, …, причем *BB*’=*Na*.

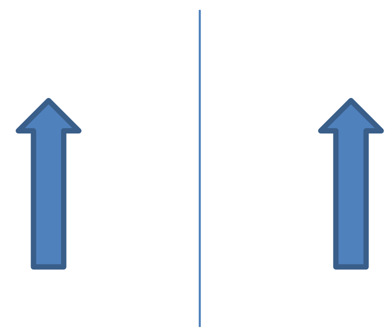
BB’=*a*-2*a*cosα, откуда *a*-2*a*cosα=*Na* и cosα=(1-*N*)/2. При условии -1<cosα<+1 находим возможные значения *n*:



N	— 1	0	1	2	3
cos*α*	1	1/2	0	— 1/2	— 1
α	0°	60°	90°	120°	180°
Порядок оси симметрии	1	6	4	3	2

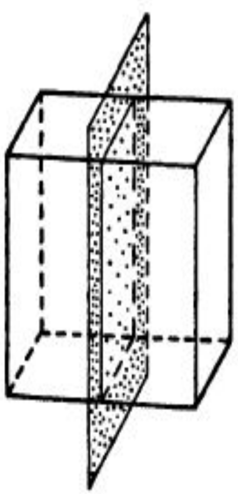
II энантиоморфные (с участием зеркального отражения) – меняют хиральность

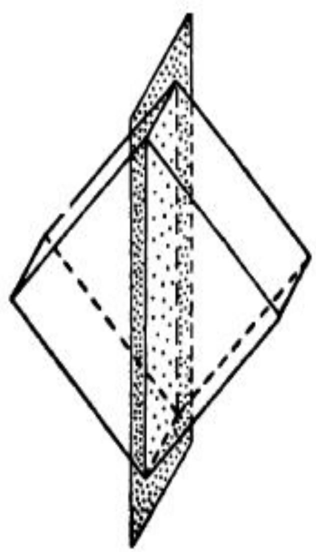
Плоскость симметрии (P) – делит фигуру на две зеркально равные части.

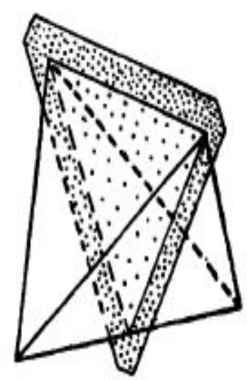


Где проходят:

Через центры граней, ⊥







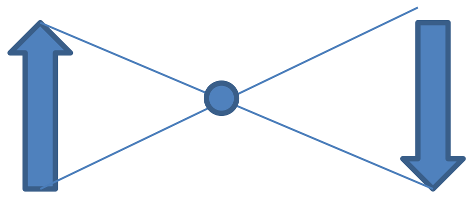
Перпендикулярно ребрам через их середины

Через вершины

II энантиоморфные (с участием зеркального отражения) – меняют хиральность

Центр инверсии (С) – точка, совпадающая с центром тяжести фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой.

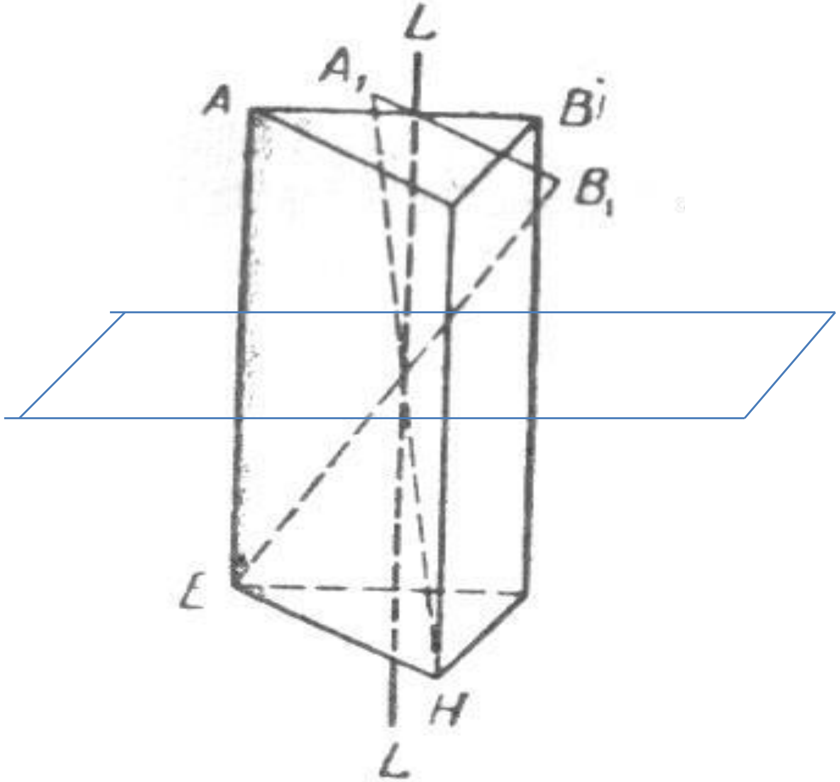
Признак: каждой грани можно найти симметричную равную грань.



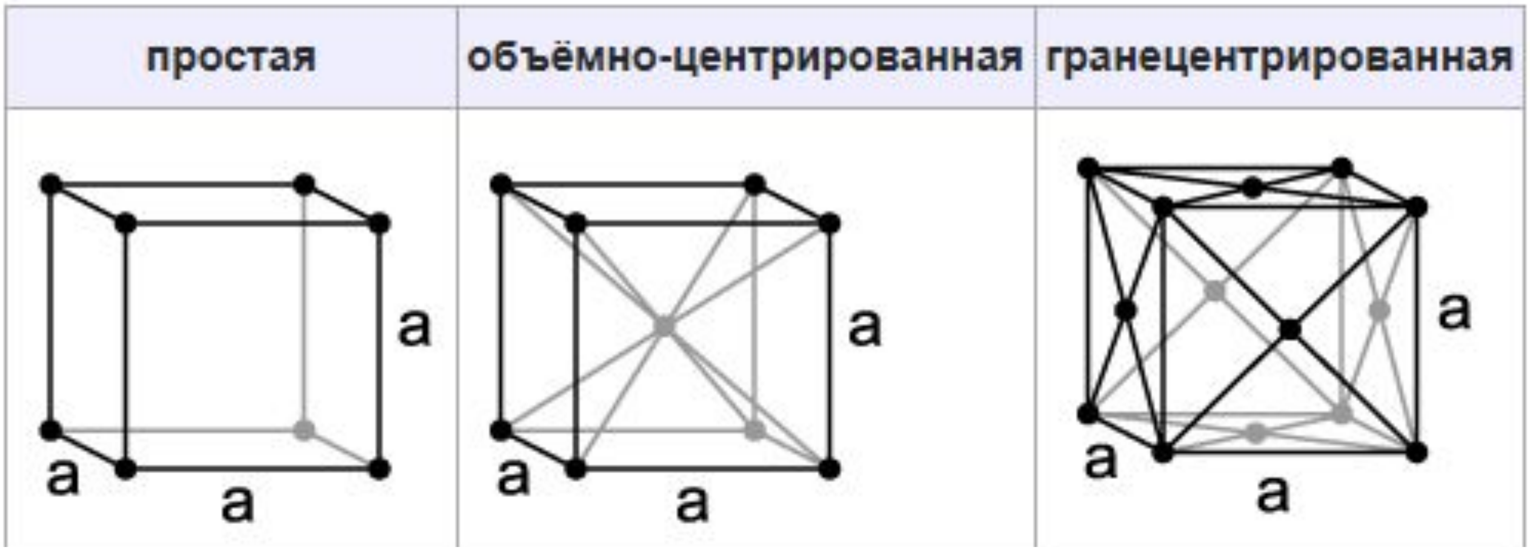
II энантиоморфные (с участием зеркального отражения)

Инверсионные оси – сочетание поворотной оси и отражения в центре тяжести: $\mathbf{L_{in} = L_nC}$

$\mathbf{L_{i1}=C}$, $\mathbf{L_{i2}=P}$, $\mathbf{L_{i6}=L_3P}$ (⊥)



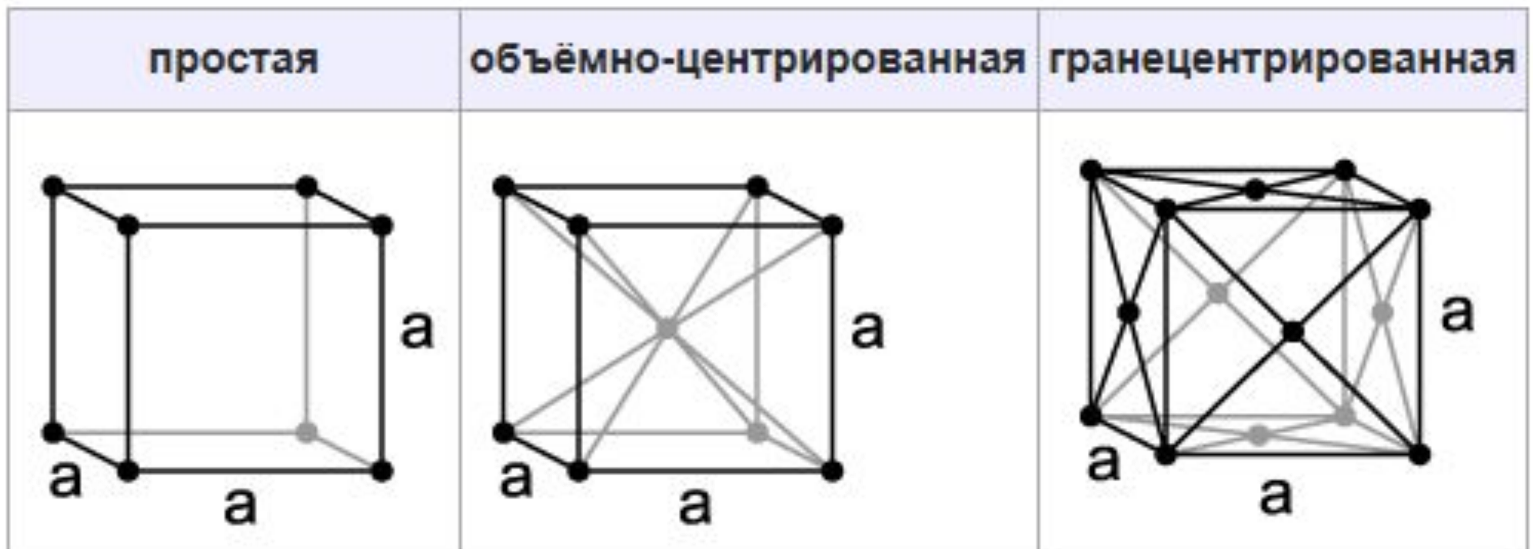
Элементарная ячейка - минимальная ячейка, обладающая всеми элементами симметрии, характерными для кристалла (без учета дефектов).



Правила Браве выбора ЭЯ

- Симметрия ЭЯ должна соответствовать симметрии кристалла.
- ЭЯ должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.
- При выполнении двух первых правил, ЭЯ должна иметь минимальный объем.

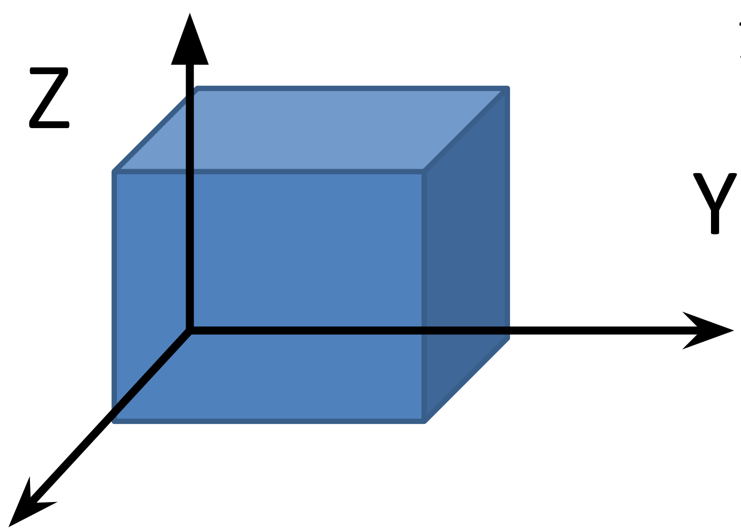
Координаты атомов / узлов



1 атом: 000

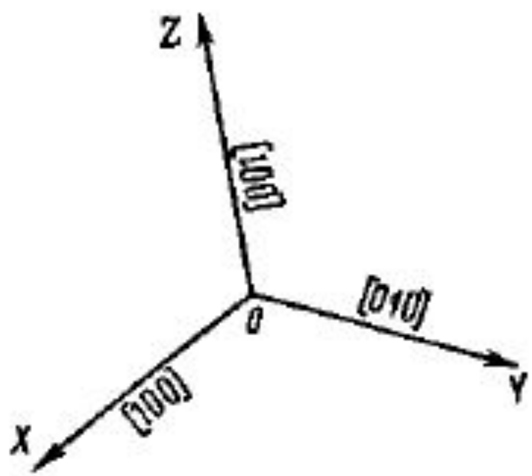
2 атома: 000, ½ ½ ½

4 атома : 000,
½ ½ 0, ½ 0 ½ , 0 ½ ½



Индексы и символы

Символ рядов (ребер)



Выбирают узел:

1) принадлежащий ряду
2) ближайший к началу координат.

Координаты этого узла - символ ряда.

Указывается в одинарных квадратных скобках [xyz].

Для связанных элементами симметрии рядов символы записывают в угловых скобках <xyz>.

Индексы и символы

Символы плоскостей (граней)

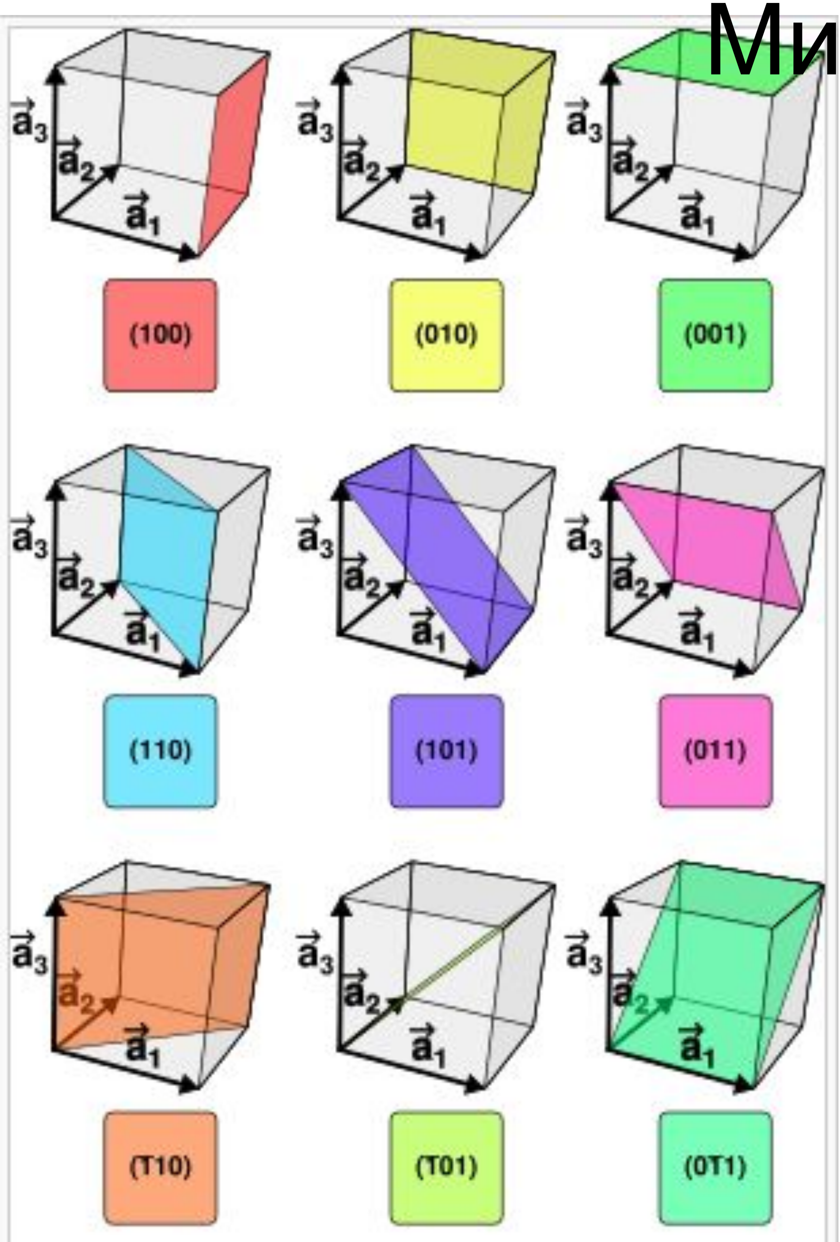
Плоскость задается тремя точками.
Находим точки, в которых плоскость пересекает оси координат:

1) Они должны принадлежать плоскости
2) Быть ближайшими к началу координат (но не совпадать с началом координат).

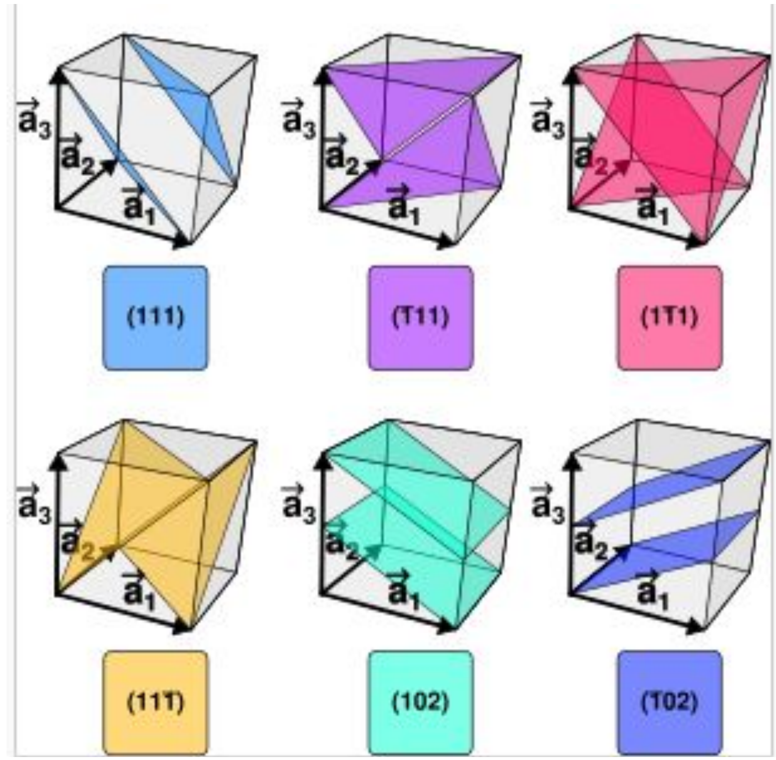
Записываем координаты пересечения плоскости осей X, Y, Z;

Записываем величины, обратные найденным (в круглых скобках). Это **индексы Миллера для плоскости (hkl)**.

Координаты плоскости, индексы Миллера



1) Берем плоскость, ближайшую к началу координат, но не проходящую через него.



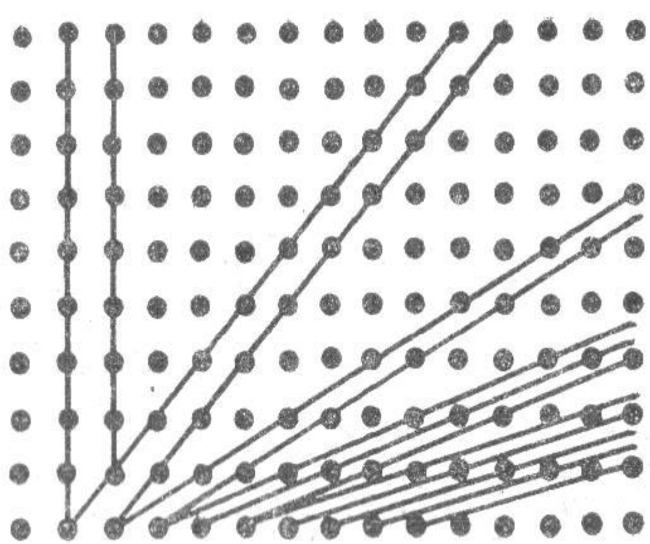
2) Запишем координаты, отсекаемые плоскостью на осях x y z координат:

3) Обратные величины отсекаемым координатам – индексы Миллера

1/x 1/y 1/z $\Rightarrow$ (h k l)

Трансляционный сдвиг в направлении, не совпадающем с направлением одномерного ряда, формирует **семейство рядов**.

Аналогично, в 3-мерном кристалле формируются **семейства плоскостей.** **Индексы Миллера для рядов или плоскостей одного семейства одинаковы.**



Ретикулярная плотность (греч. ретикула-= сетка) – двумерная плотность частиц в конкретной плоскости.

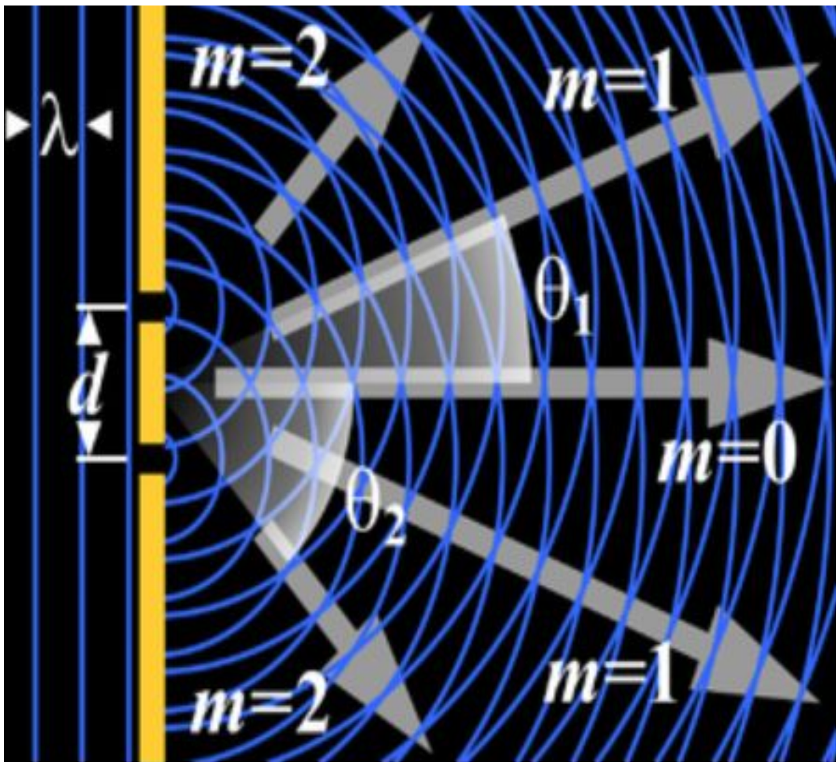
Чем меньше расстояние между узлами (чем выше ретикулярная плотность узлов) в ряду/плоскости, тем больше расстояние между рядами/плоскостями, тем меньше индексы Миллера для ряда/плоскости: d↑ hkl↓

Закон Браве

- Морфологическая значимость грани, то есть ее относительное развитие на кристалле, пропорциональна ее ретикулярной плотности. То есть, кристалл при росте покрывается гранями с наибольшей ретикулярной плотностью.

- Спайность кристалла (способность скалываться по определенным плоскостям под действием удара или давления), как правило, происходит по плоскостям с наибольшей ретикулярной плоскостью.

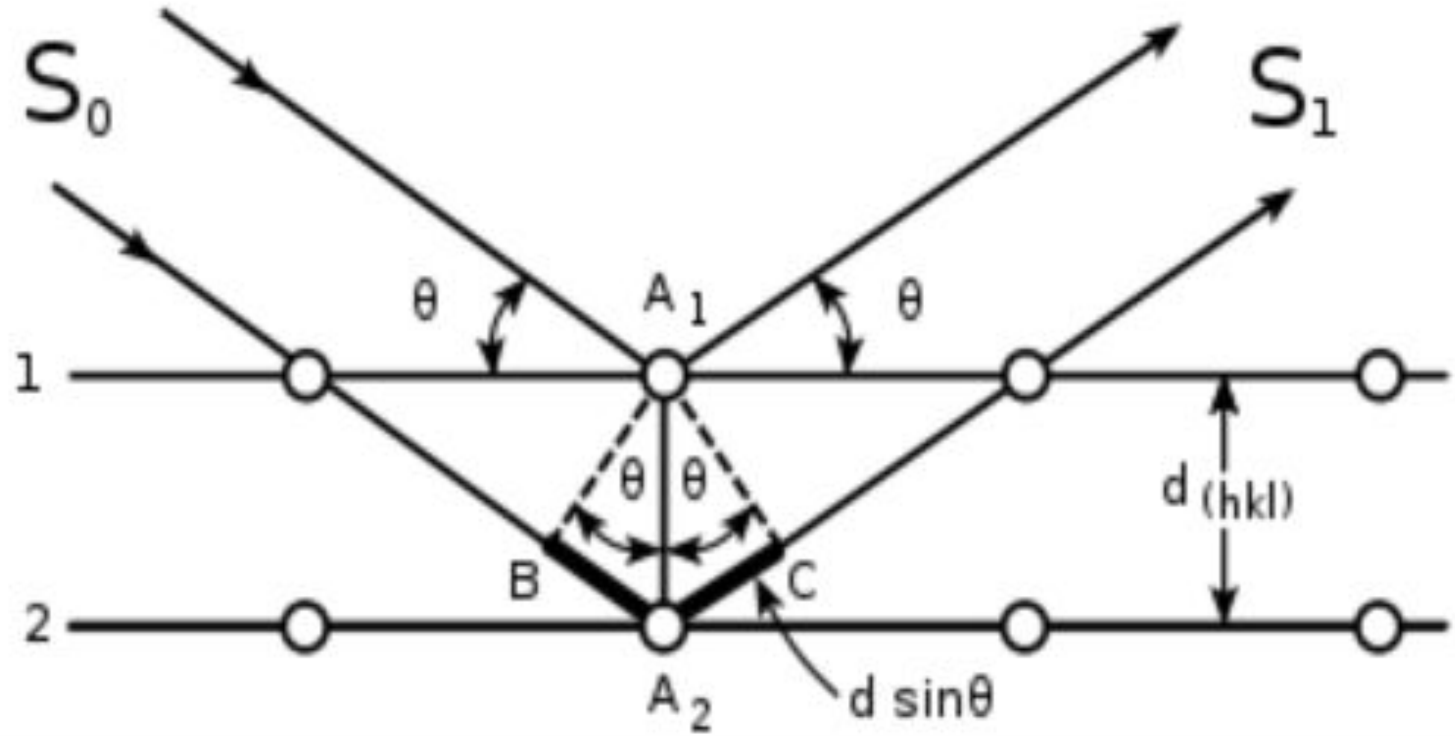
Дифракция



Дифракция - огибание волной препятствия, отклонение от геометрической оптики. Необходимое условие – размер препятствия по порядку величины должен быть равен длине волны излучения.

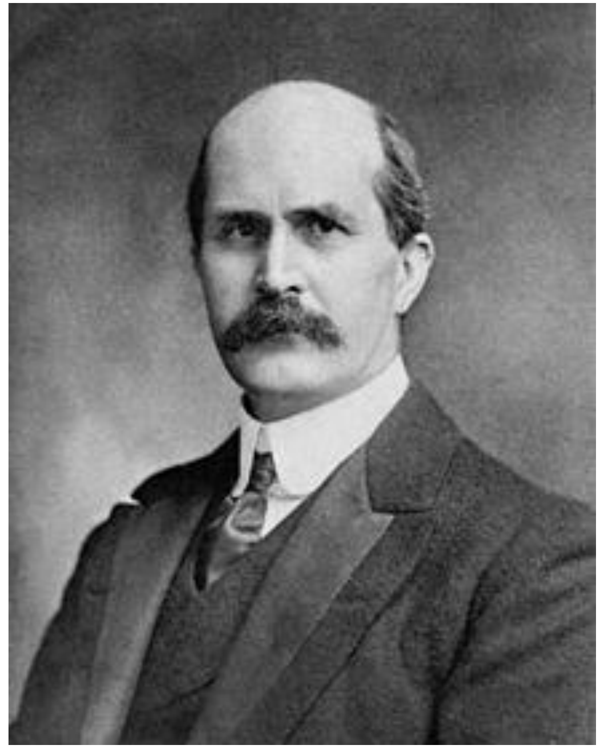
Интерференция – сложение интенсивностей волн. Условие – когерентность (совпадение длины волны и фазы волны).

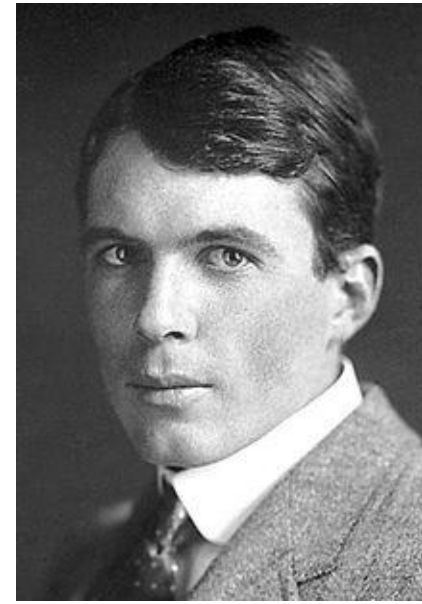
Уравнение Вульфа-Бреггов



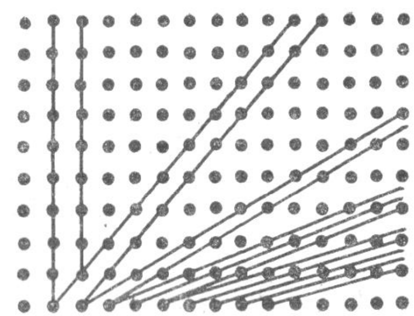
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Уравнение получило своё название в честь отца и сына Бреггов (Уильям Генри и Уильям Лоренс), которые открыли дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах в 1913 году. В 1915 году они получили Нобелевскую премию по физике за это открытие.





$$2d\sin\theta = n\lambda$$



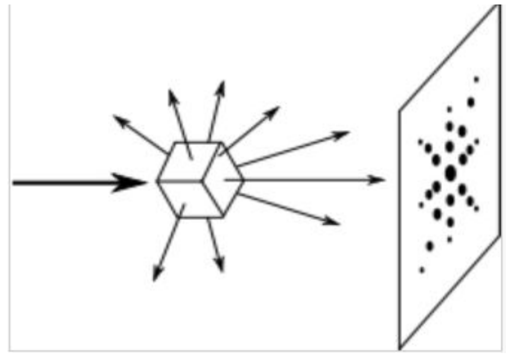
Квадратичные формы: $d = \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ - для кубической

Монокристалл – кристалл, удовлетворяющий условиям однородности и непрерывности по всем направлениям в своем объеме.

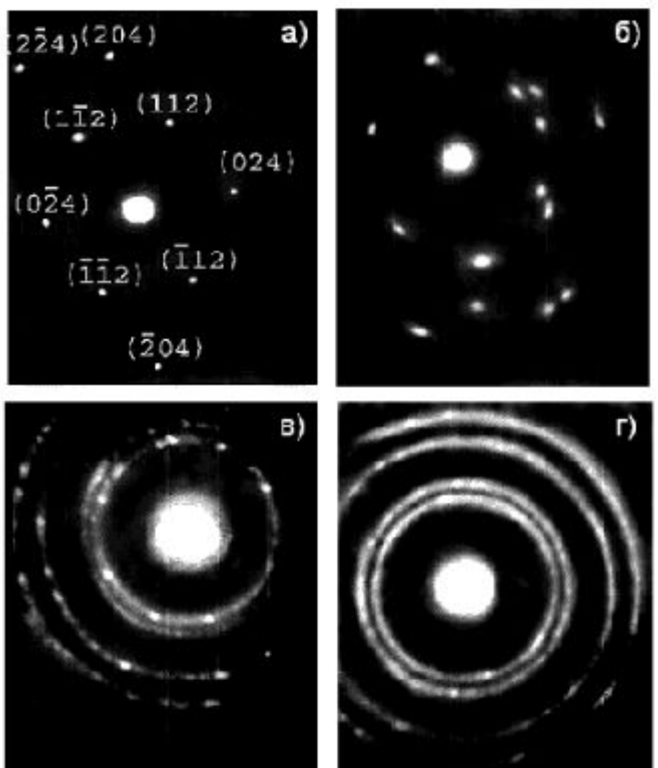
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Метод Лауэ (на просвет)

Метод Дебая для п/к

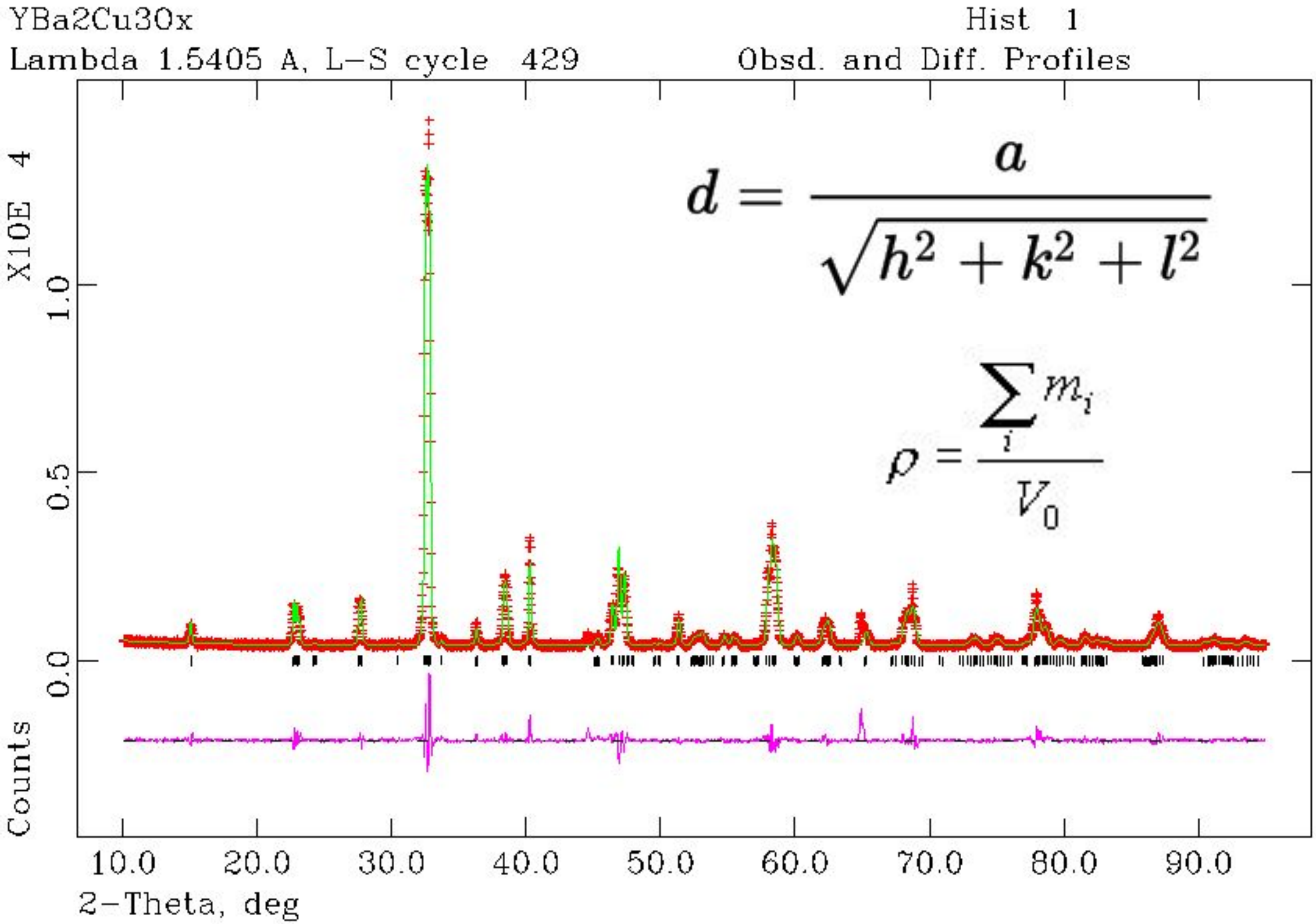


Макс фон Лауэ



Поликристалл - совокупность монокристаллов микронного размера, незакономерно разориентированных друг относительно друга.

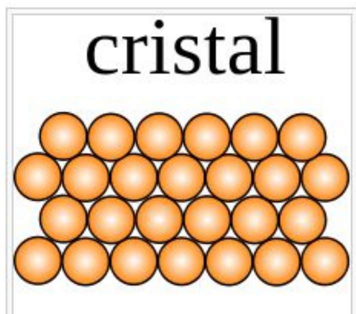
Петер Йозеф Вильгельм Дебай

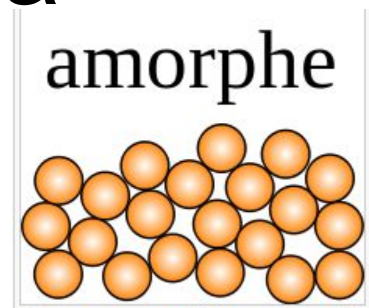


$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\rho = \frac{\sum_i m_i}{V_0}$$

Кристаллические и аморфные тела



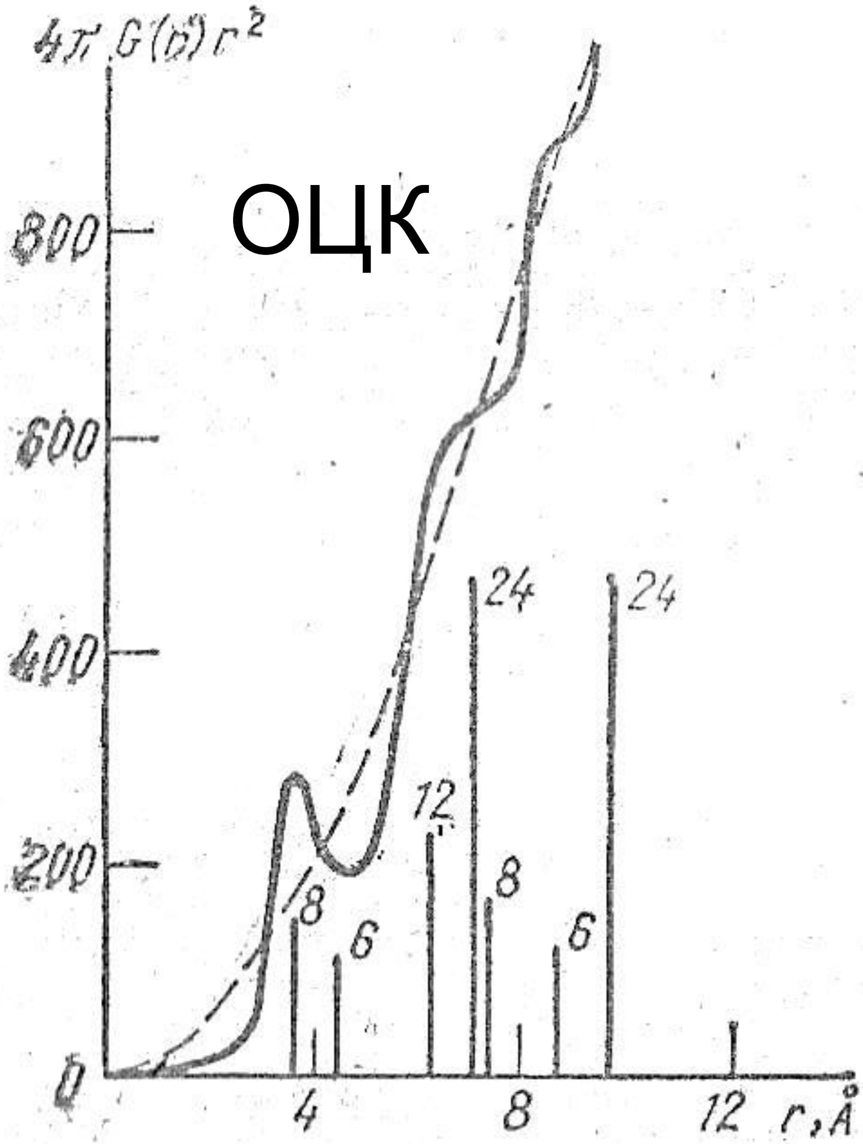


Дальний порядок: выбрав произвольную частицу, на заданном расстоянии от нее в заданном направлении) с вероятностью $p = 1$ (т .е . достоверно) либо находим другую частицу (если попадаем в узел), либо не находим частицы (если попадаем в междоузлие).

Ближний порядок – то же, но $½ < p < 1$.

Аморфные тела – не формируют граней, изотропны, плавятся в интервале температур (а не в точке $T_{пл}$), их вязкость – непрерывная функция температуры.

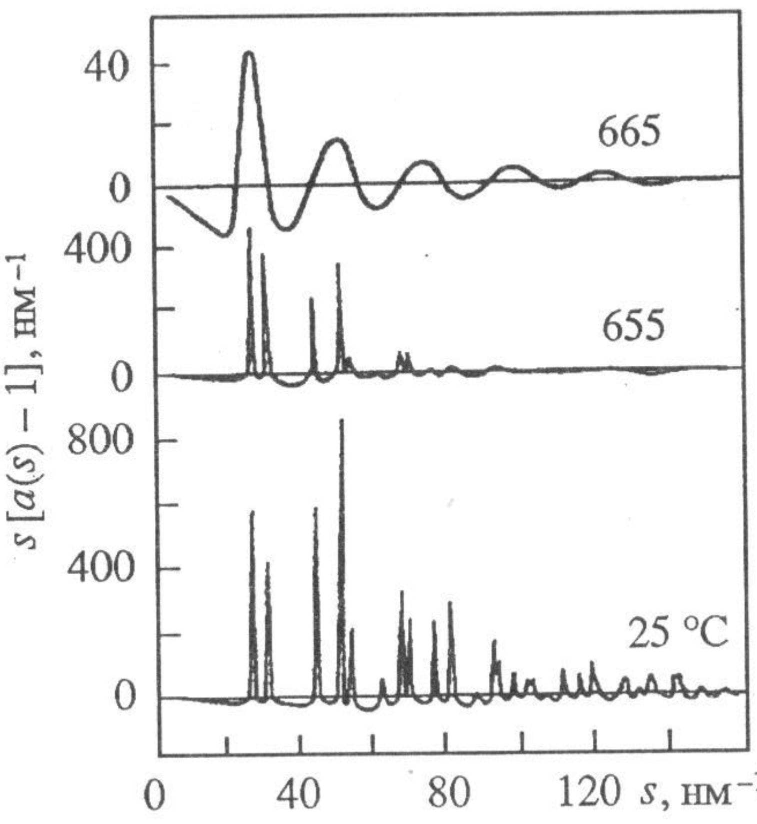
Дифракция аморфных тел



ОЦК

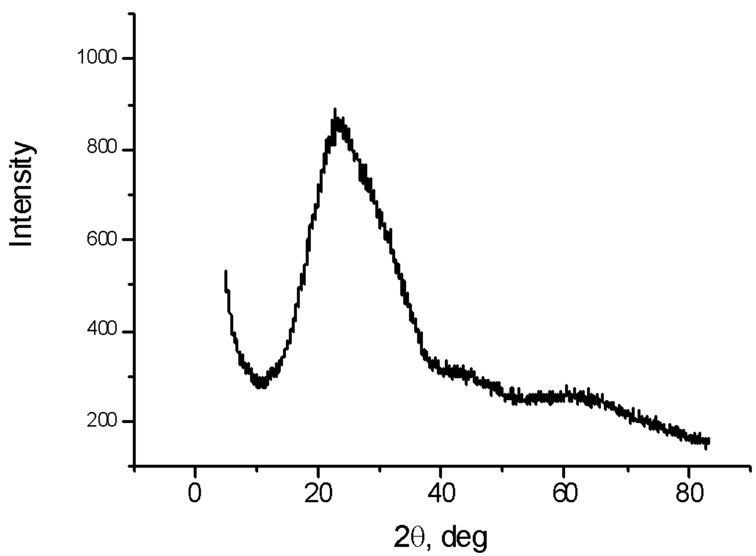
$$dN = 4\pi\rho_0 G(r) \times r^2 dr$$

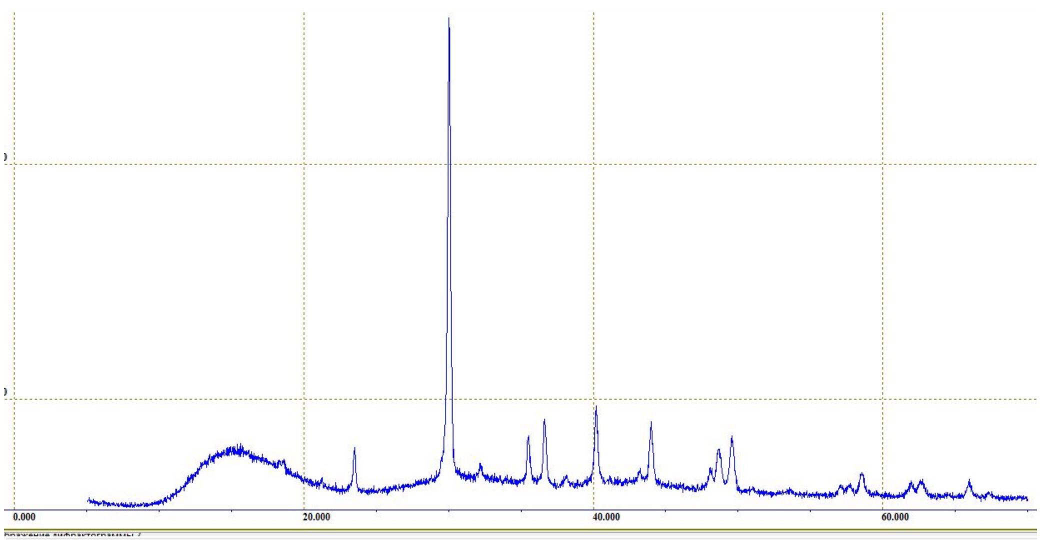
$$G(r) = \rho(r) / \rho_0$$



Параметры ближнего порядка

Параметрами ближнего порядка являются среднее координационное число, наиболее вероятный радиус координационной сферы и полуширина максимума.





Из трехмерно-периодического строения кристаллов следуют их основные макроскопические свойства: **однородность , анизотропность** и способность **самограняться**я.

Однородность - в любой точке кристалла его свойства, как скалярные (плотность, теплоемкость, состав и т.п.), так и векторные или тензорные в соответствующих направлениях (электропроводность, светопропускание и т.п.) одинаковы. Причина – одинаковое расположение атомов в элементарных ячейках.

Анизотропность (от греч. анизос неравный, тропос свойство) векторные и тензорные свойства в различных направлениях в общем случае, различны - из-за различной симметрии элементарной ячейки вдоль различных направлений.

Способность самограняться - принимать в процессе роста форму многогранника, или полиэдра (греч . поли - много, эдра - грань). Причина - анизотропность скоростей роста кристалла.

На этих трех макроскопических свойствах основано классическое определение кристалла: **кристалл** - это твердое однородное анизотропное тело, способное в определенных условиях самограняться.

Кристалл - это твердое тело, имеющее трехмерно-периодическое строение.

Семейства видов симметрии

№	Название	Суть	Обозначение
1	Примитивные	одна поворотная ось симметрии порядка n	L_n
2	Инверсионно-примитивные	одна инверсионная ось симметрии порядка n	L_{in}
3	Центральные	поворотная ось симметрии порядка n и центр инверсии	$L_n + C$
4	Планальные	поворотная ось симметрии порядка n и проходящая через нее плоскость симметрии	$L_n + //m$
5	Инверсионно-планальные	инверсионная ось симметрии порядка n и проходящая через нее плоскость симметрии	$L_{in} + //m$
6	Аксиальные	поворотная ось симметрии порядка n и перпендикулярная ей поворотная ось симметрии второго порядка	$L_n + \perp L_2$
7	Аксиально-центральные (План-аксиальные)	набор элементов симметрии аксиального семейства и центр инверсии	$L_n + \perp L_2 + C$

Синогния	Параметры ЭЯ	Особенности симметрии	Габитус	Примеры
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	нет симметрии или только C	Разнообразный	Плагиоклаз, аксинит
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$	L_2 и/или m	Разнообразная, часто длинные призмы	Пироксены, амфиболы, ортоклазы
Ромбическая **(Орторомбическая)**	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$3L_2$ (взаимно перпенд.) и/или 3m (тоже взаимно перп.)	Призмы, вискеры	Оливин, андалузит, барит
Тригональная **(Ромбоэдрическая)**	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$	L_3 или L_{i3}	Ромбоэдры, тригональные призмы	Кальцит, доломит, β-кварц, турмалин
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	L_4 или L_{i4}	Короткие призмы	Циркон, касситерит
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°,$ $\gamma = 120°$	L_6 или L_{i6}	Гексагональные призмы и пирамиды	Апатит, берилл, α-кварц
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4L_3$	Изометрические кристаллы	Галит, магнетит, гранат