

Кристаллография, кристаллохимия, минералогия

Светлана Геннадьевна Титова

sgtitova@mail.ru

8

лекций

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

16

практи

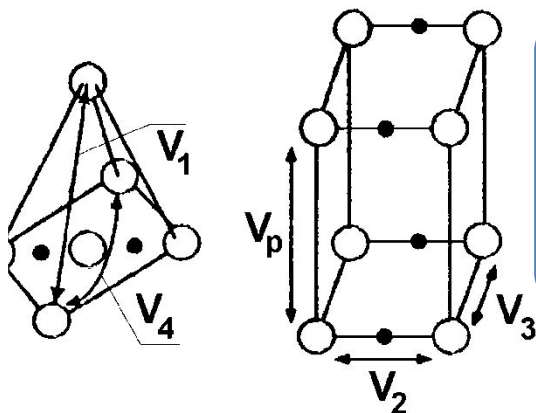
16 отчетов
(только личное
присутствие)

Конт.
работы

34

Взаимосвязь кристаллографии с другими науками и техникой

Кристаллография



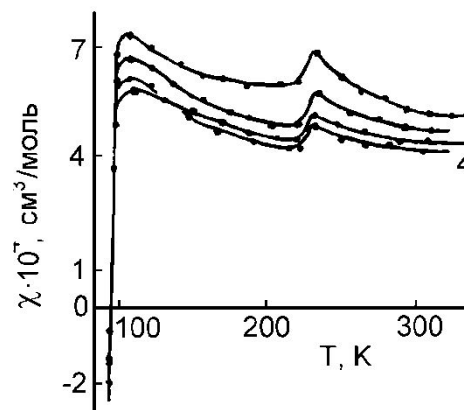
Структур
а

Кристаллохимия, термодинамика и

№	Фаза	Название
1	Al_2O_3	Корунд
2	$(\text{Mg}_{0.595}\text{Al}_{0.405})(\text{Al}_{1.77}\text{Mg}_{0.14})\text{O}_4$	Шпинель
3	SiO_2	Кварц
4	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_3$	Майенит
5	$\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot 4(\text{OH})$	Магнезиокарфолит (гидроксид)
6	MgO	
7	KO_2^{**}	Каляя оксид
8	$(\text{Mg},\text{Al})_9(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$	

Синтез
Состав

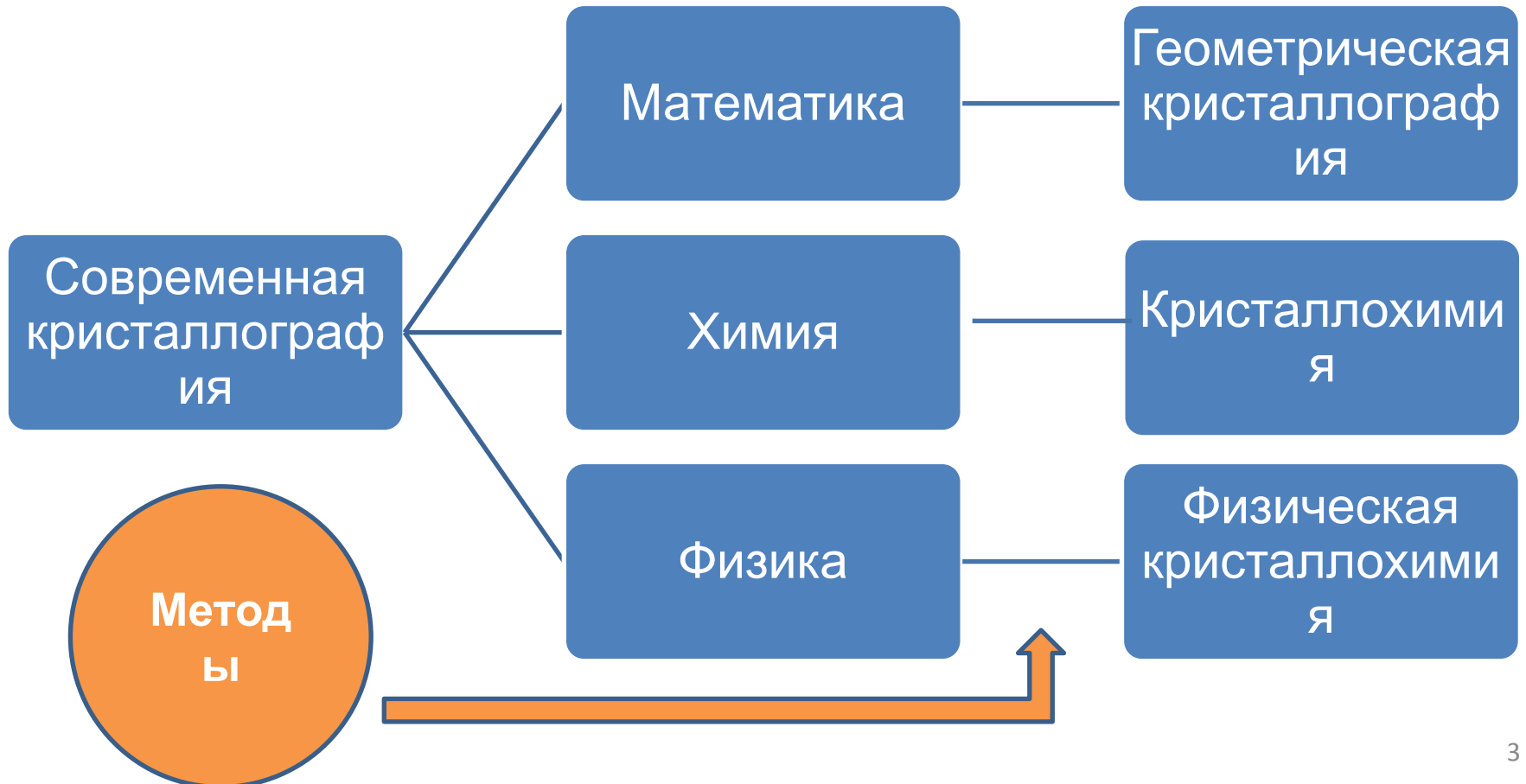
Физика и Техника



Свойств
а

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.
- **Минералогия** (от лат. *minera* — руда и *lóγos* — 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.
- **Кристаллография** — 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

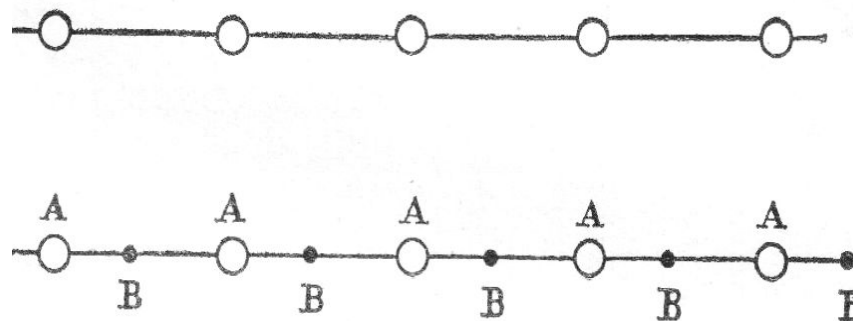
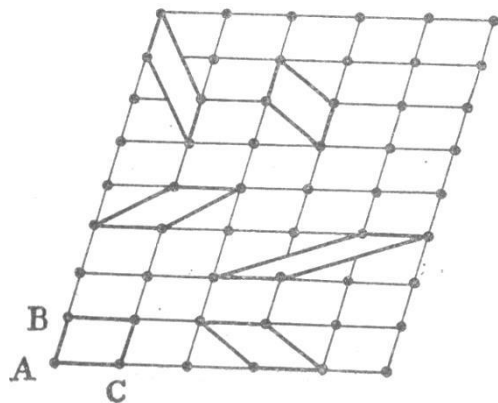
- **Кристалл** — твёрдое вещество, имеющие естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников.
- **Элементы ограничения:** грани (плоскости), ребра (отрезки пересечения граней) и вершины (точки пересечения граней и ребер).



Формула Эйлера-
Декарта

$$\text{Грани} + \text{Вершины} - \text{Ребра} = 2$$

Кристаллическая решетка



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

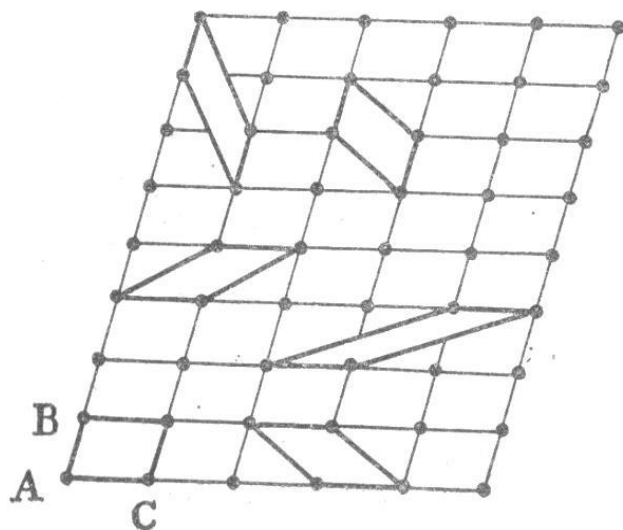
Узел КР - атом (ион), вакансия или группа атомов, составной

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,

идентичные узлы только в



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

Элементы симметрии

I конгруэнтные – прямое равенство (поворотные оси L_n);

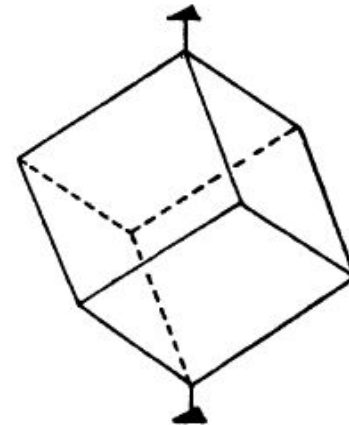
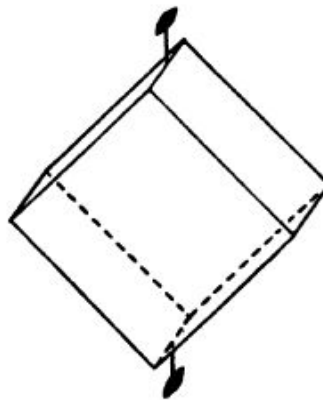
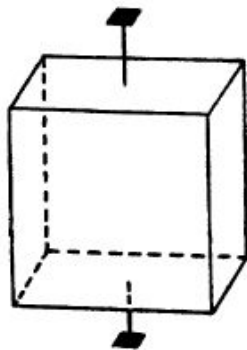


Поворотная ось - прямая, проходящая через центр тяжести фигуры, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура совмещается сама с собой.

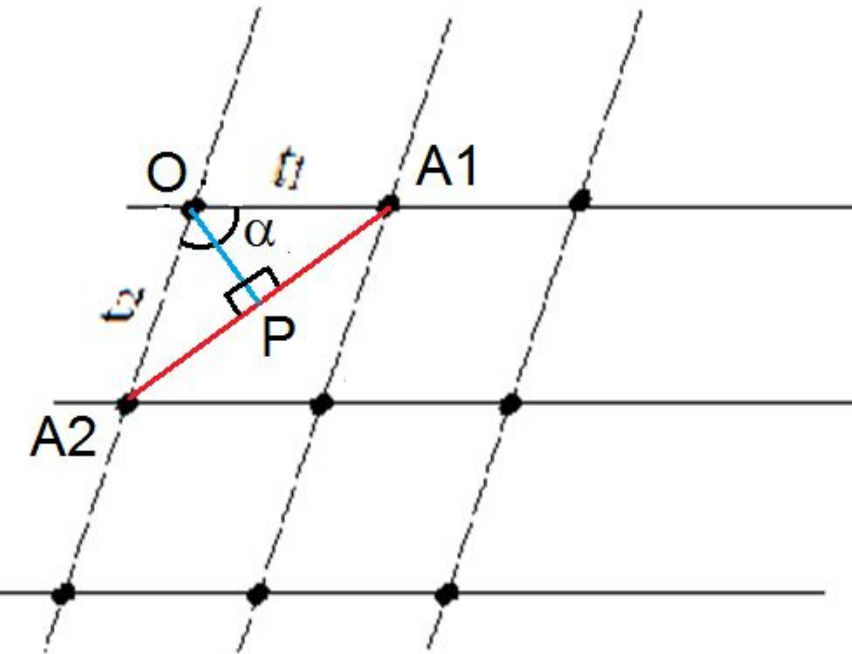
Центр грани

центр ребра

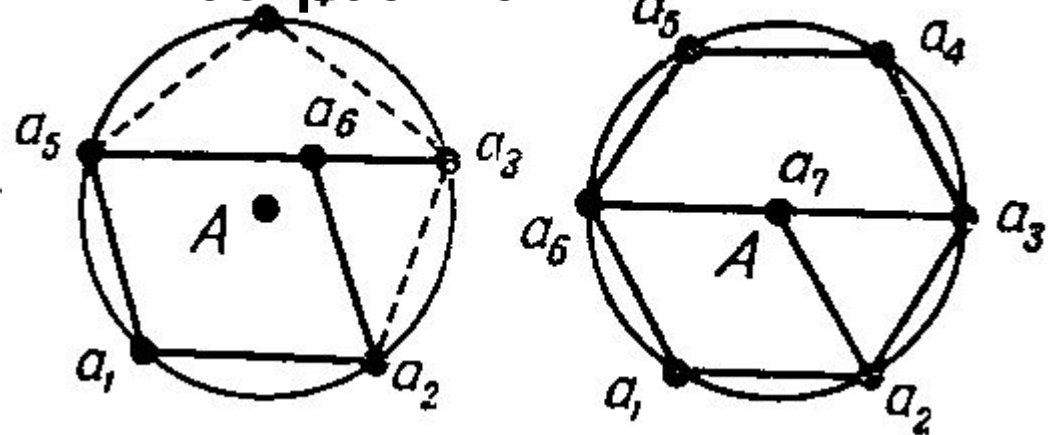
вершины



Доказать, что в кристаллах $n \neq 5$ и $n \leq 6$



Доказательство построением



Рассмотрим плоскую сетку узлов.

Пусть $t_1 = t_2 = t$ – ПЭЯ (минимальное расстояние между эквивалентными узлами),

Точка O – поворотная ось с углом поворота α ($n = 360/\alpha$).

Расстояние $d = A_1 - A_2$ должно превышать ПЭЯ. Тогда

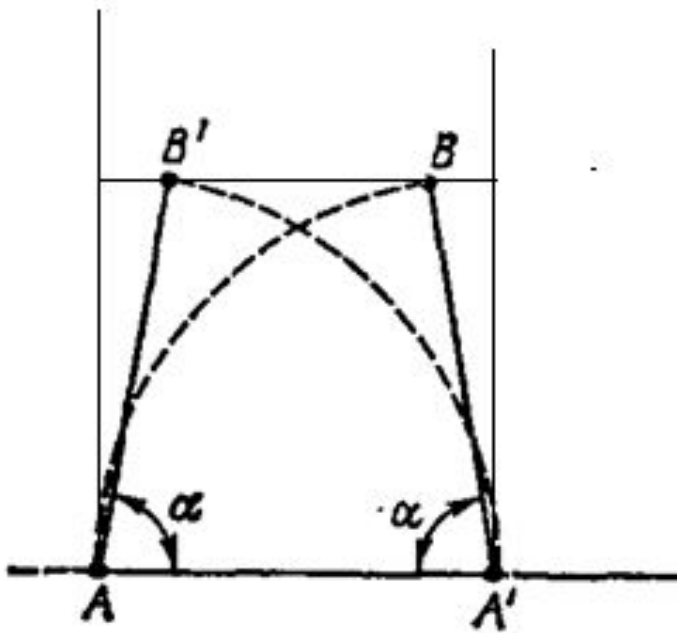
$$d \geq t.$$

$$d = 2t \times \sin(\alpha/2). \quad \text{Тогда } 2t \sin(\alpha/2) \geq t$$

Следовательно, $2 \sin(\alpha/2) \geq 1$, $\sin(\alpha/2) \geq 1/2$, $\alpha/2 \geq 30^\circ$, $\alpha \geq 60^\circ$, то есть $n \leq 6$.

Пусть ось симметрии с углом поворота $\alpha = 2\pi/n$ перпендикулярна плоскости в узле A . Тогда в ряду узлов $A, A', \dots$ в каждом узле находится такая же ось, $AA' = AB' = a$, где a - трансляция. При поворотах вокруг этих осей формируется параллельный ряд узлов $B, B', \dots$, причем $BB' = Na$.

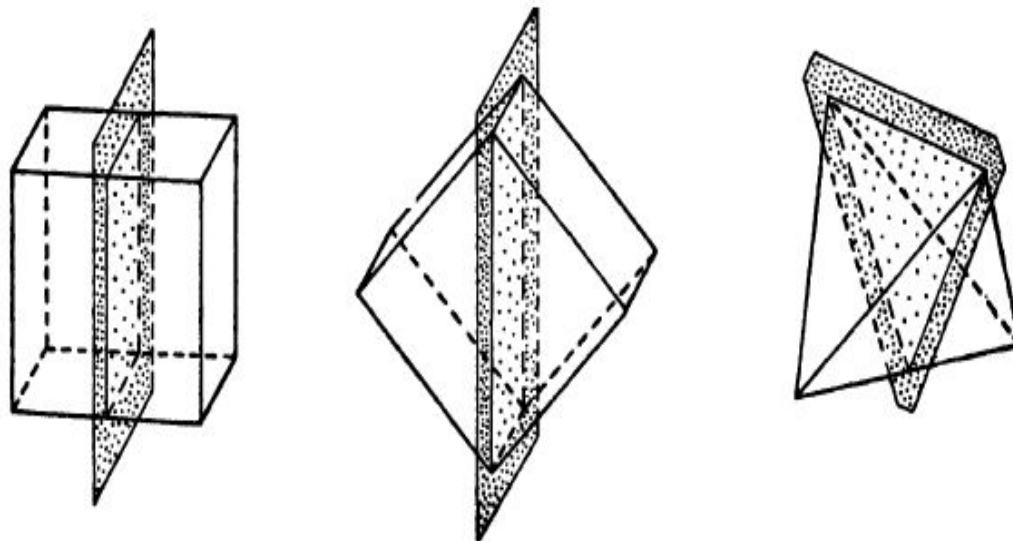
$BB' = a - 2a \cos \alpha$, откуда $a - 2a \cos \alpha = Na$ и $\cos \alpha = (1 - N)/2$. При условии $-1 < \cos \alpha < +1$ находим возможные значения n :



N	-1	0	1	2	3
$\cos \alpha$	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, $\perp$

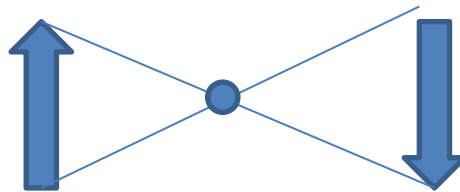
Перпендикулярно
ребрам через их
середины

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.

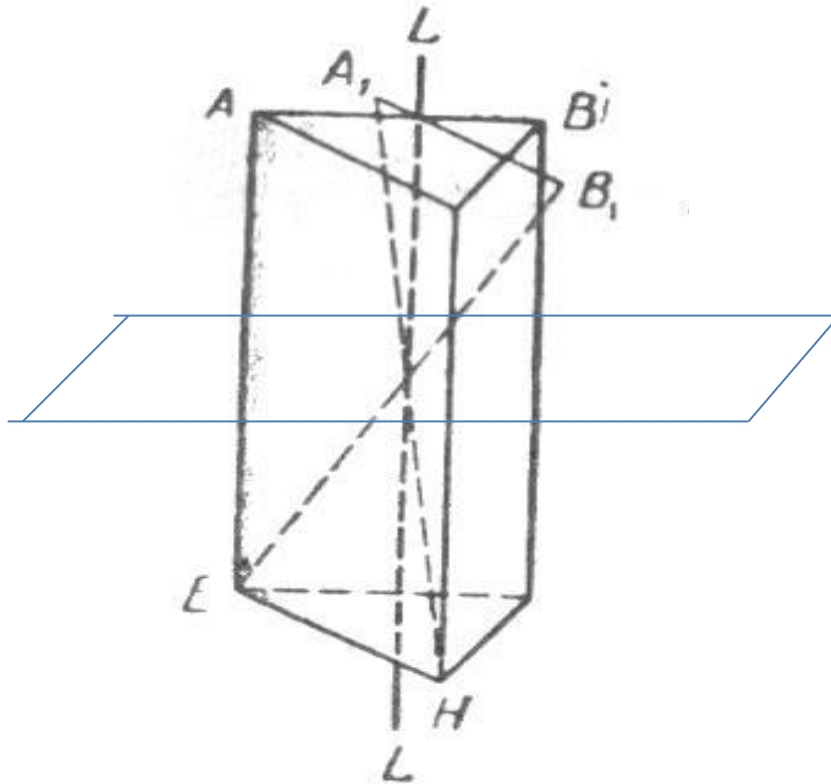
Признак: каждой грани можно найти симметричную равную грань.



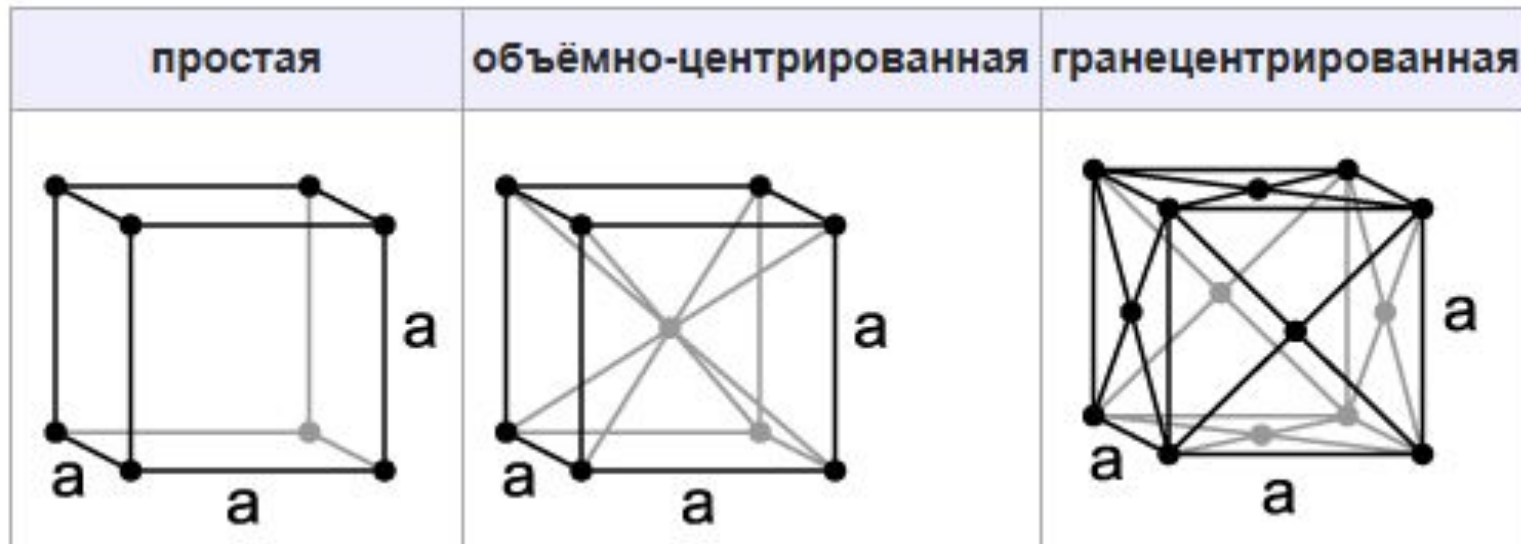
II энантиоморфные (с участием зеркального отражения)

Инверсионные оси – сочетание поворотной оси и отражения в центре тяжести: $L_{in} = L_n C$

$$L_{i1} = C, \quad L_{i2} = P, \quad L_{i6} = L_3 P (\perp)$$



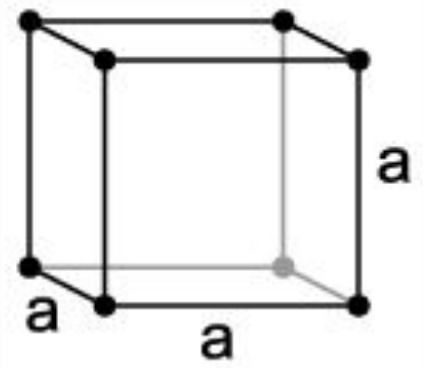
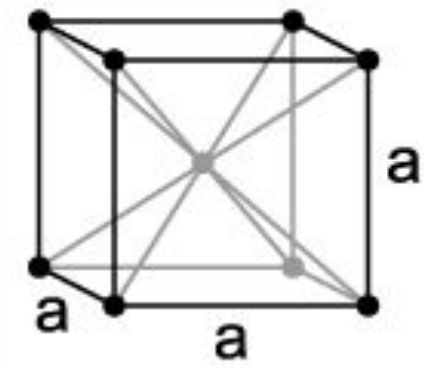
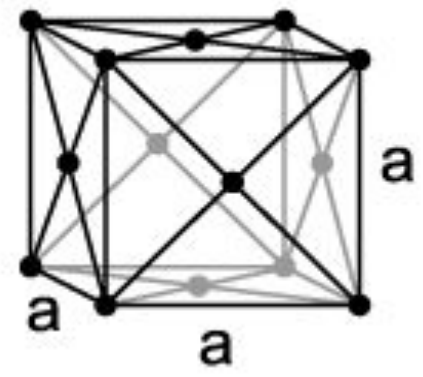
Элементарная ячейка - минимальная ячейка, обладающая всеми элементами симметрии, характерными для кристалла (без учета дефектов).



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.

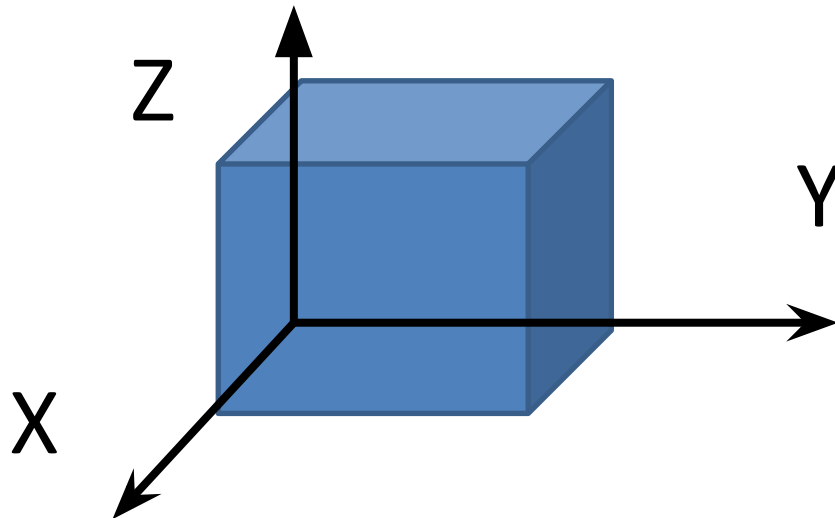
Координаты атомов / узлов

простая	объёмно-центрированная	гранецентрированная
		

1 атом: 000

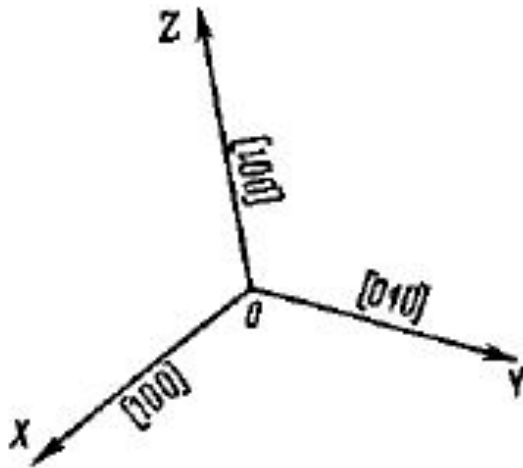
2 атома: 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

4 атома : 000,
 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$



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).

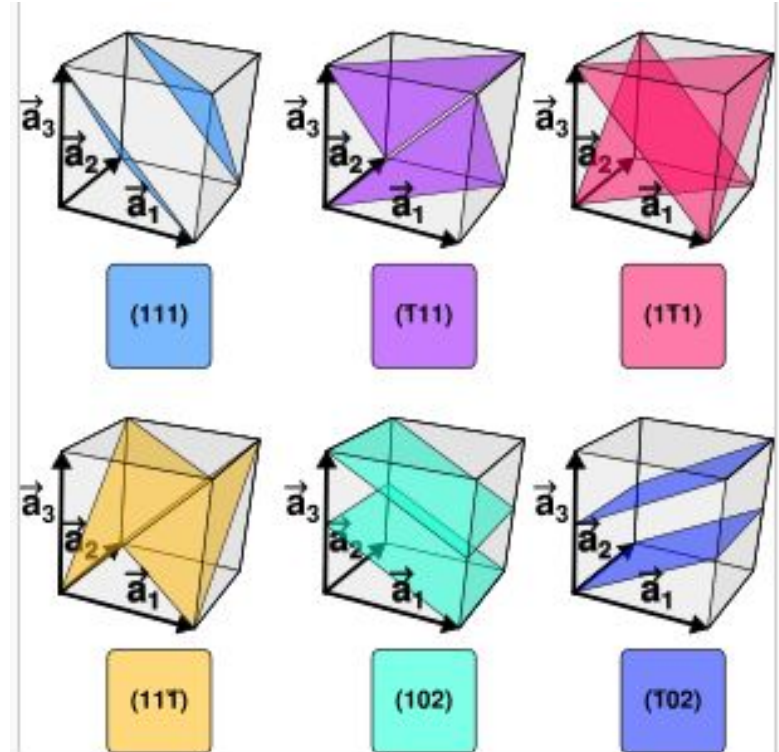
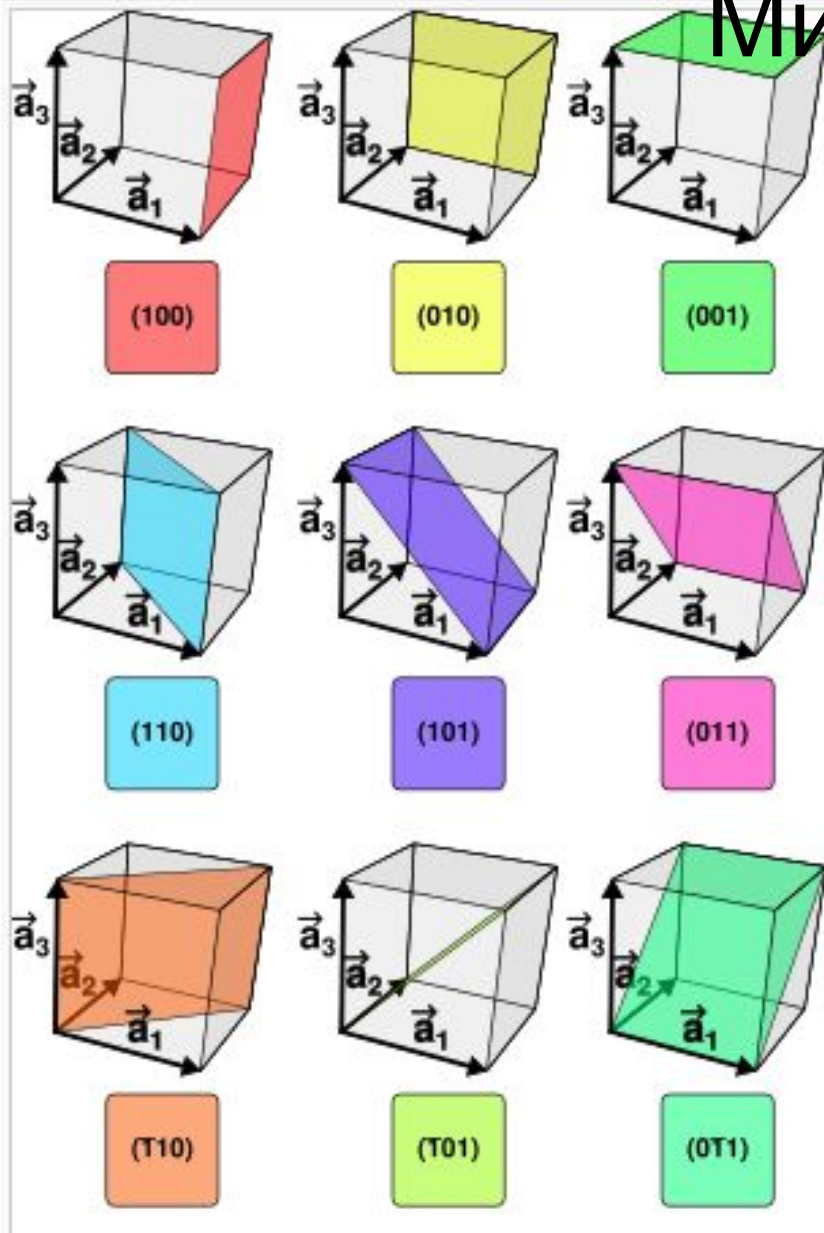
Записываем координаты пересечения плоскости осей X , Y , Z ;

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.



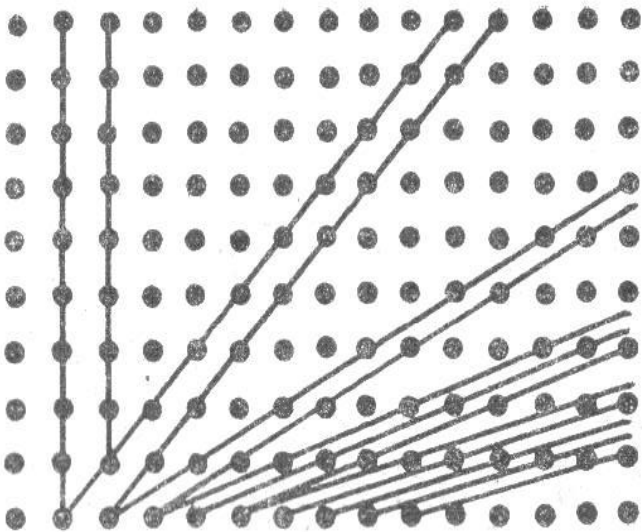
2) Запишем координаты, отсекаемые плоскостью на осях x y z координат:

3) Обратные величины отсекаемым координатам – индексы Миллера

$$\frac{1}{x} \quad \frac{1}{y} \quad \frac{1}{z} \quad \Rightarrow \quad (h \ k \ l)$$

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.**



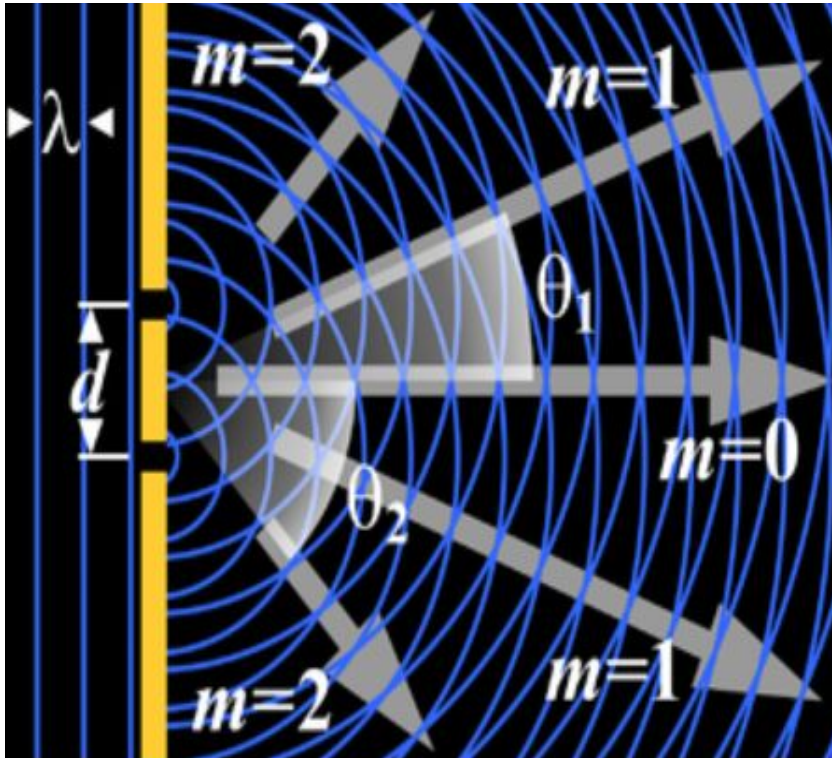
Ретикулярная плотность (греч. ретикула-= сетка) – двумерная плотность частиц в конкретной плоскости.

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: $d \uparrow$ $hkl \downarrow$

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

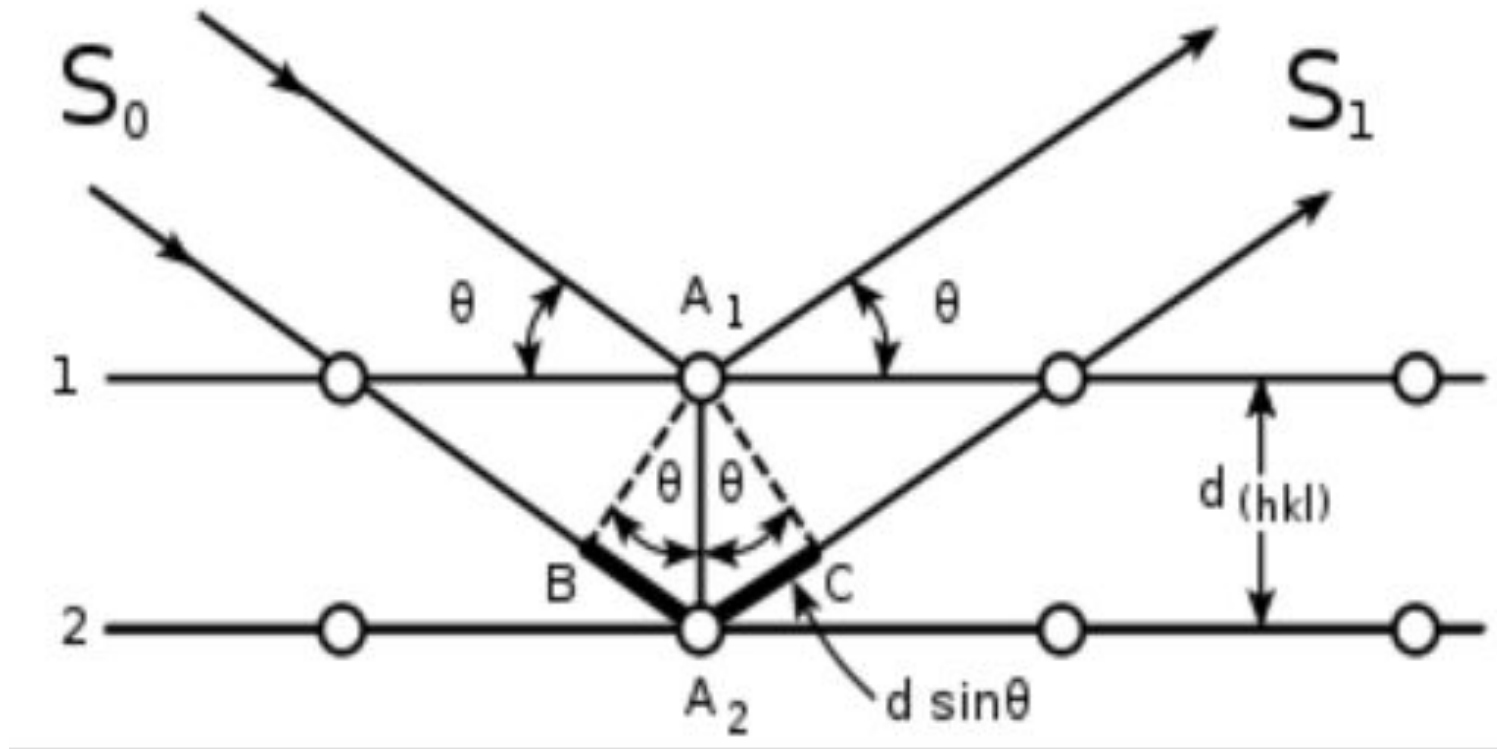


Дифракция - огибание волной препятствия, отклонение от геометрической оптики. Необходимое условие – размер препятствия по порядку величины должен быть равен длине волны излучения.

Интерференция – сложение интенсивностей волн.

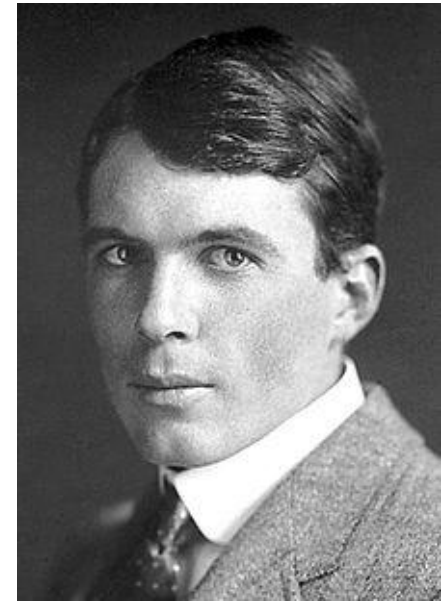
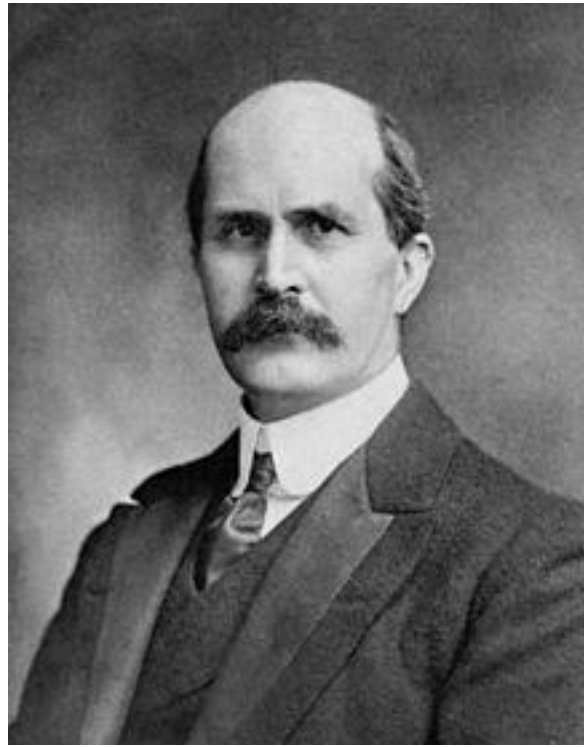
Условие – когерентность (совпадение длины волны и фазы волны).

Уравнение Вульфа-Бреггов

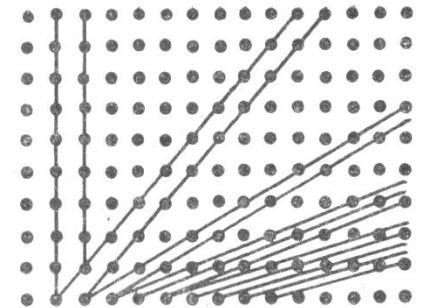


$$2d \sin \theta = n\lambda$$

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:
кубической

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

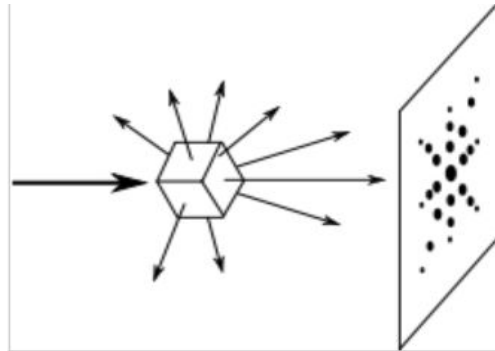
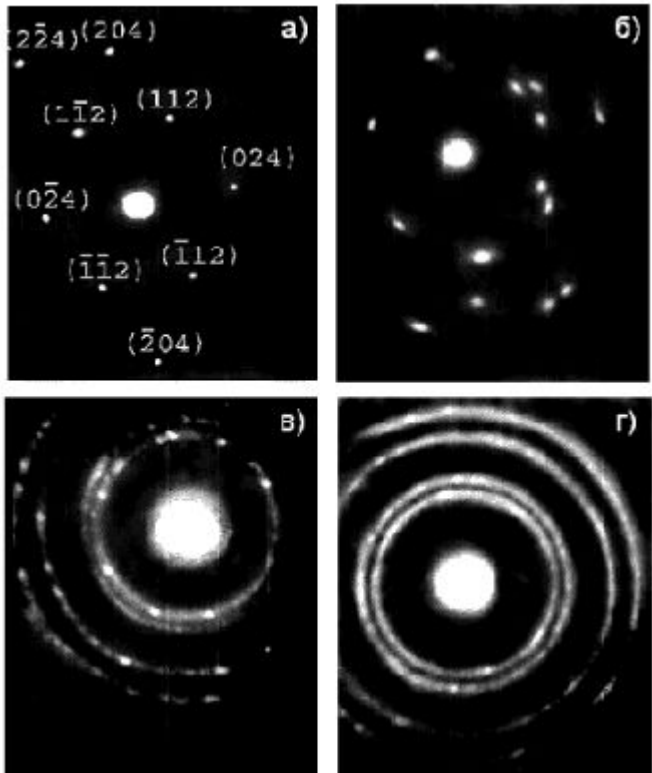
- для

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

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

Метод Лауэ (на просвет)

Метод Дебая-Штерна



Поликристалл

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



Макс фон Лауэ



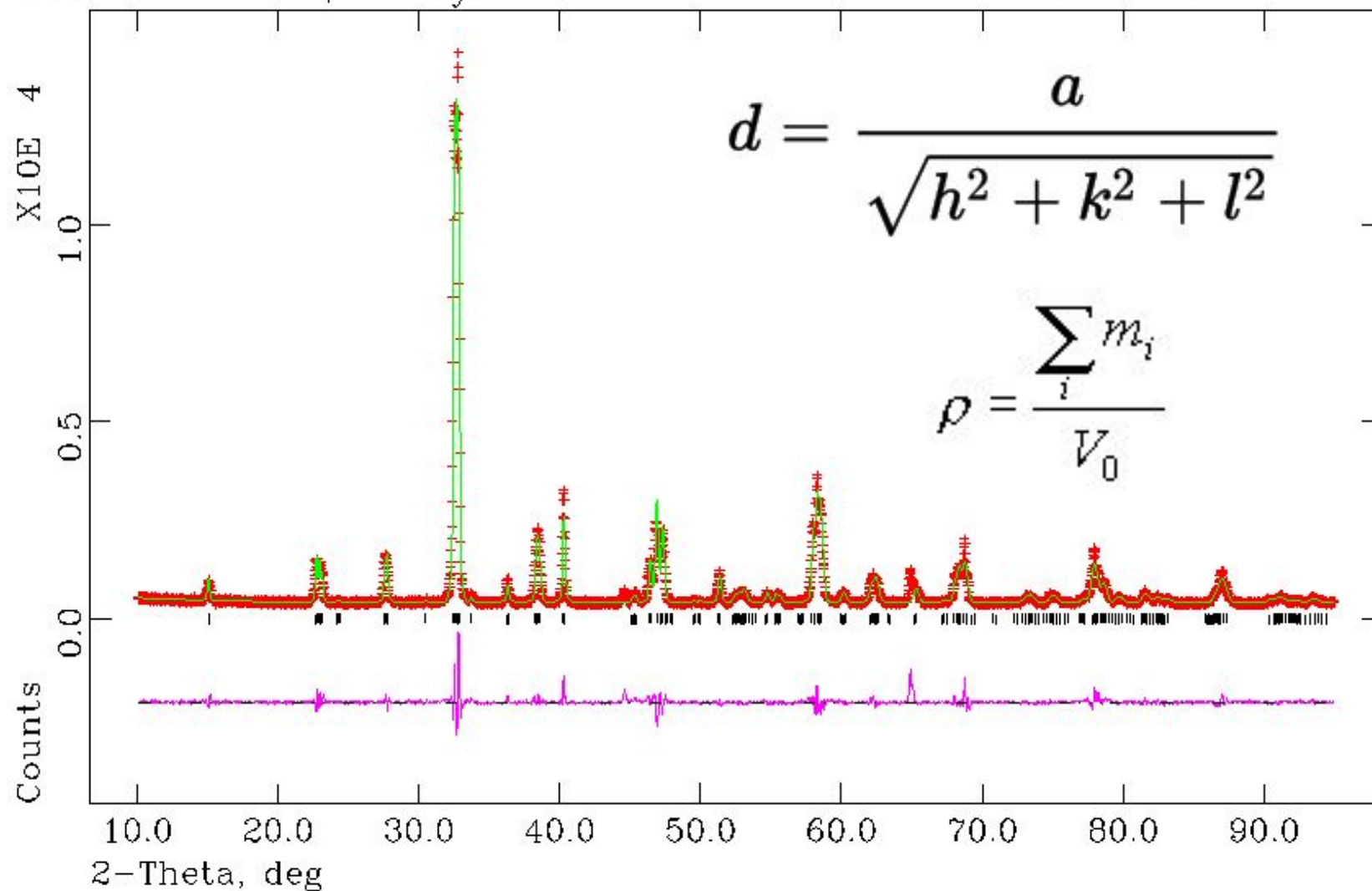
Петер Йозеф Вильгельм Дебай

YBa2Cu3Ox

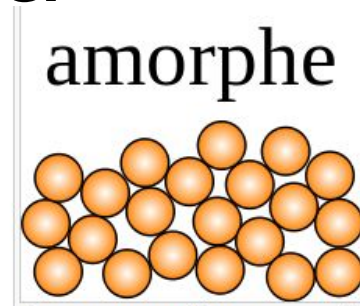
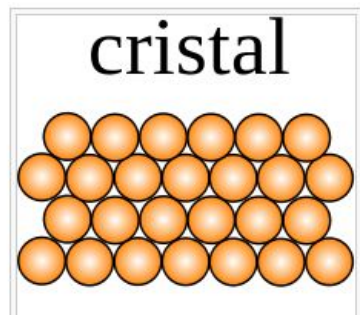
Hist 1

Lambda 1.5405 A, L-S cycle 429

Obsd. and Diff. Profiles



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).

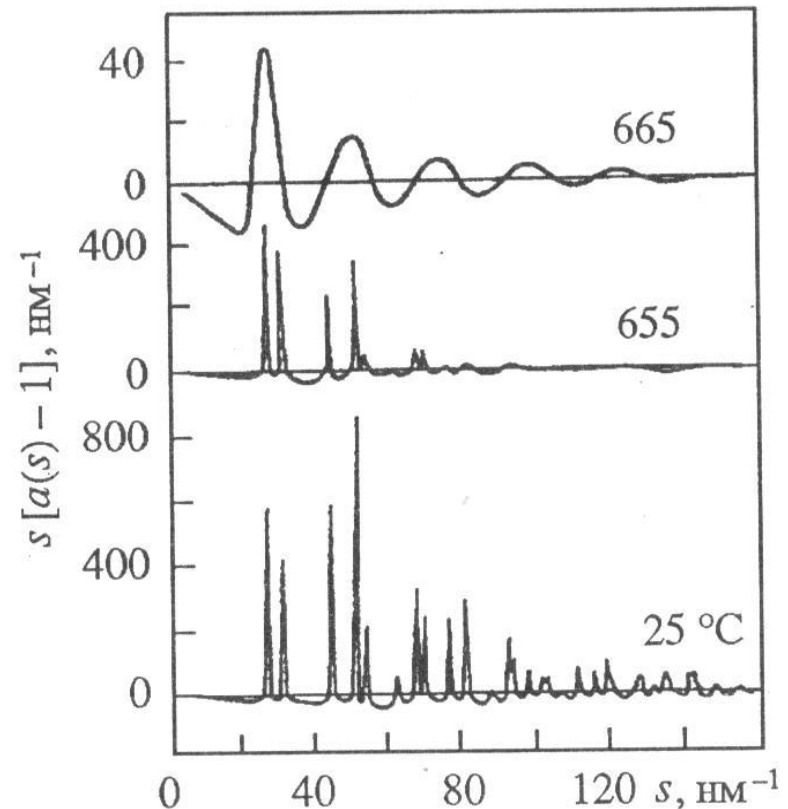
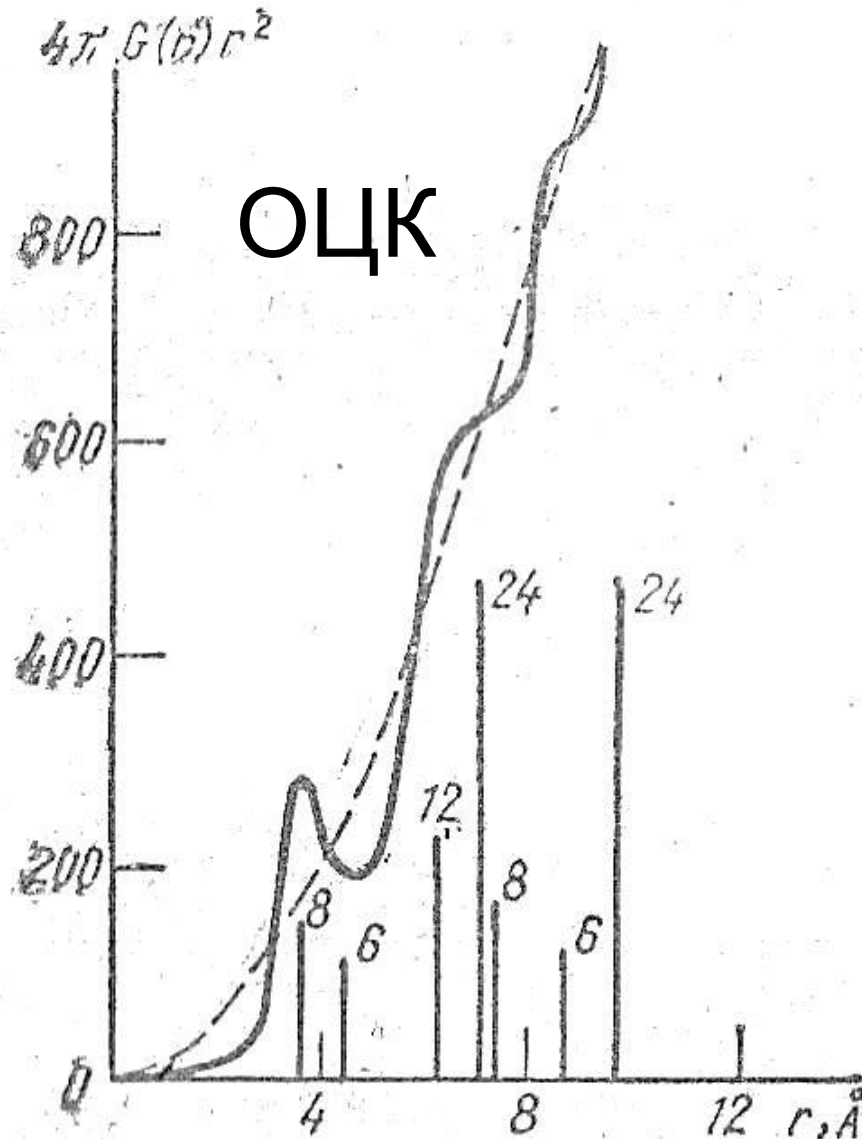
Ближний порядок – то же, но $\frac{1}{2} < p < 1$.

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

Дифракция аморфных тел

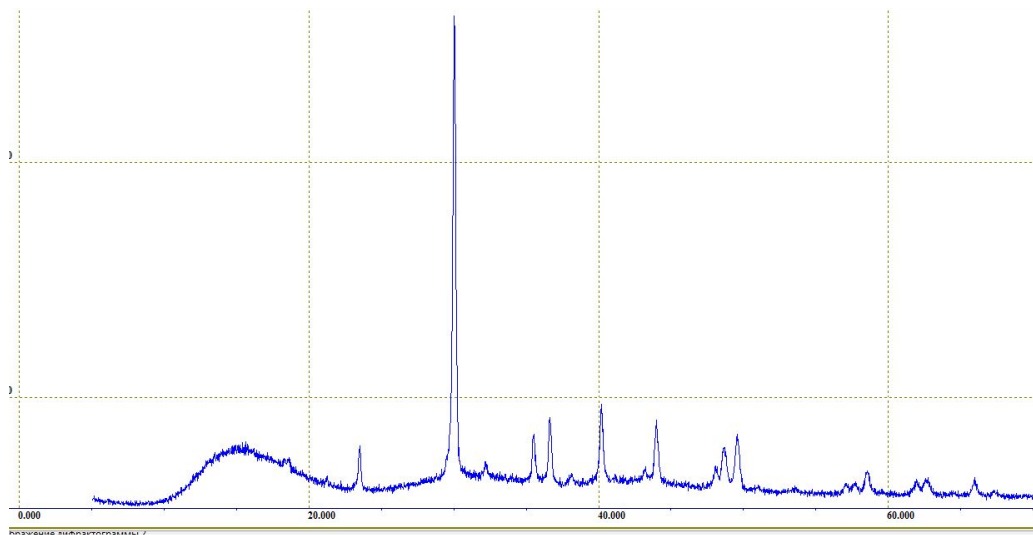
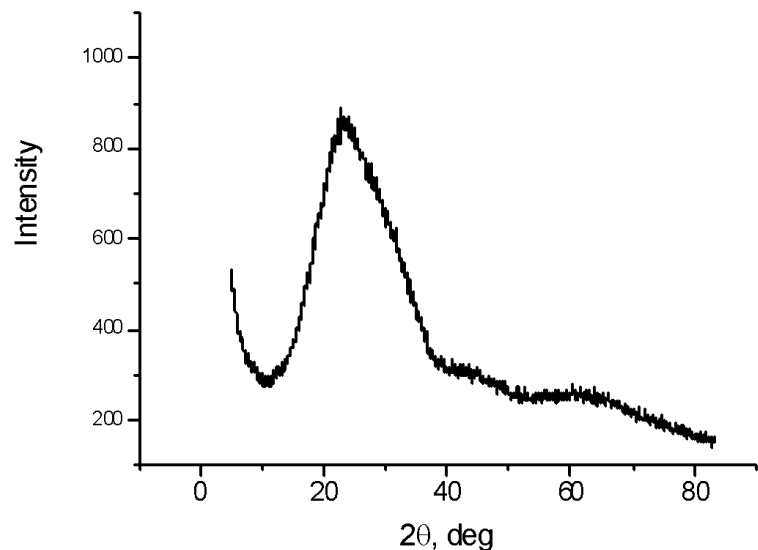
$$dN = 4\pi\rho_0 G(r) \times r^2 dr$$

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



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 **самоограняться**.

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 самоограняться - 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 самоограняться.

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	$L_n + \perp L_2 + C$

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