

**Южный федеральный университет
Кафедра общей и неорганической химии**

Структурная химия и кристаллохимия

**Курс лекций для студентов направления
«Химия, физика и механика материалов»**

В.Б. Налбандян

канд. хим. наук, доцент

*редактор-консультант Базы порошковых дифракционных
данных (PDF-4)*

Международного центра дифракционных данных (ICDD)

Координаты: химфак, комн. 320, 241, 241А

vbn@sfedu.ru

2014

<http://www.iycr2014.org/home>

international year of crystallography

Юнеско объявила 2014 Международным годом кристаллографии в честь 100-летия открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами (которое, правда, состоялось в 1912 г.)

Кристаллография - это:

- кристаллофизика

- геометрическая макро- и микрорентгенография, теория симметрии

- кристаллохимия

Симметрия всех физических свойств, возможность или невозможность ряда свойств: пьезо- и пирозлектрического эффектов, оптической анизотропии...

Атомная структура практически всех веществ, от металлов и цемента до белков и нуклеиновых кислот

Кристаллическое состояние – наиболее общее для всех веществ. Газы и жидкости при охлаждении обычно кристаллизуются, но далеко не все твёрдые вещества могут без разложения переходить в жидкое и газовое состояние. Некристаллические (аморфные**) твёрдые вещества – это стёкла, гели, некоторые полимеры, но и они могут кристаллизоваться.**

Металлы, сплавы, полупроводники, диэлектрики, цемент, бетон, минералы, горные породы, руды, лекарства, кости, зубы, почечные и жёлчные камни, пигменты, катализаторы, пластмассы, удобрения, шлаки, окалины, накипи, зола – всё это кристаллы (обычно поликристаллы). **Кристаллография** играет важнейшую роль и в познании живой природы: строение и функции биологически важных молекул – от лекарств до белков и нуклеиновых кислот – также устанавливаются кристаллографическими методами.

Кристаллография – это математика, физика, химия, геология, биология и материаловедение. **Что же такое кристаллическое состояние?**

Традиционное определение, которым будем пользоваться в этом курсе:

Кристаллы – вещества с трёхмерной периодичностью строения. Отсюда:

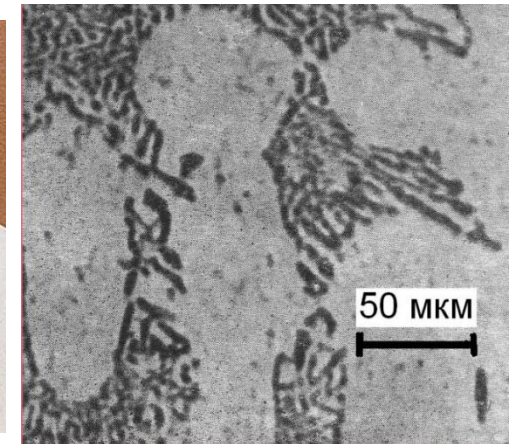
- 1) **анизотропия** – зависимость свойств от направления (но её трудно наблюдать у микрокристаллов);
- 2) **способность самоограняться**, вытекающая из анизотропии скорости роста (но она у поликристаллов обычно не видна);

(Часто в качестве признака кристаллическости указывают **постоянство температуры плавления**, но это неверно: так плавятся лишь некоторые кристаллы, это не общее свойство. Многие кристаллы плавятся **инконгруэнтно** или разлагаются без плавления)

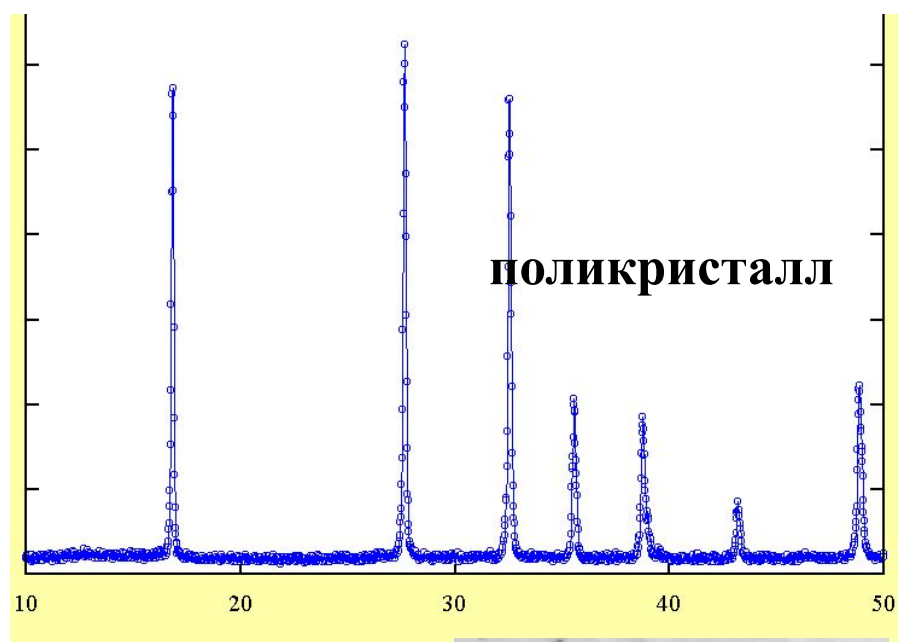
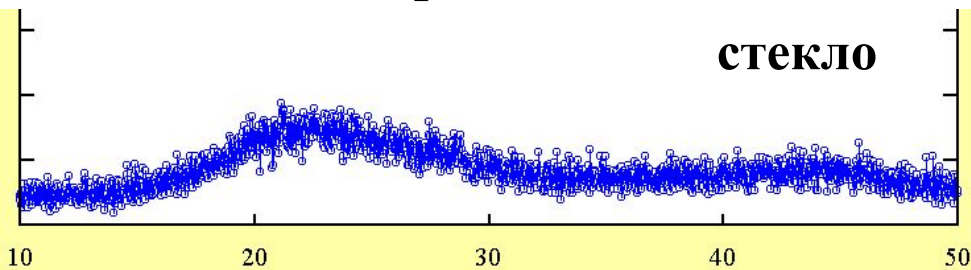
**Монокристалл
кальцита CaCO_3**



**Микрофотография
литого силумина (Al+Si)**

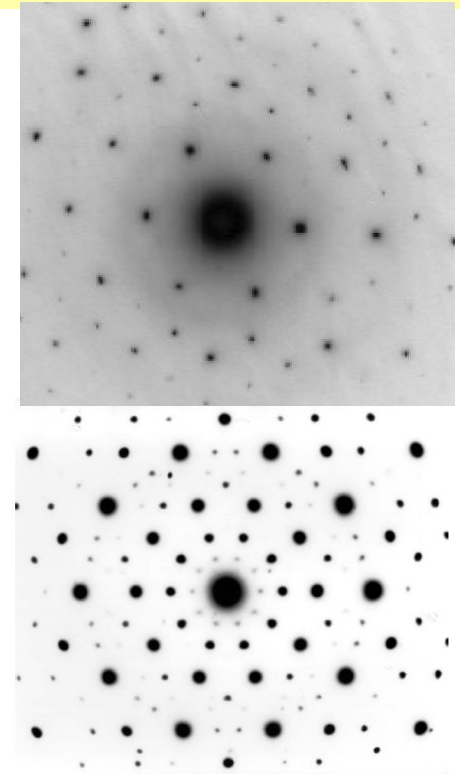


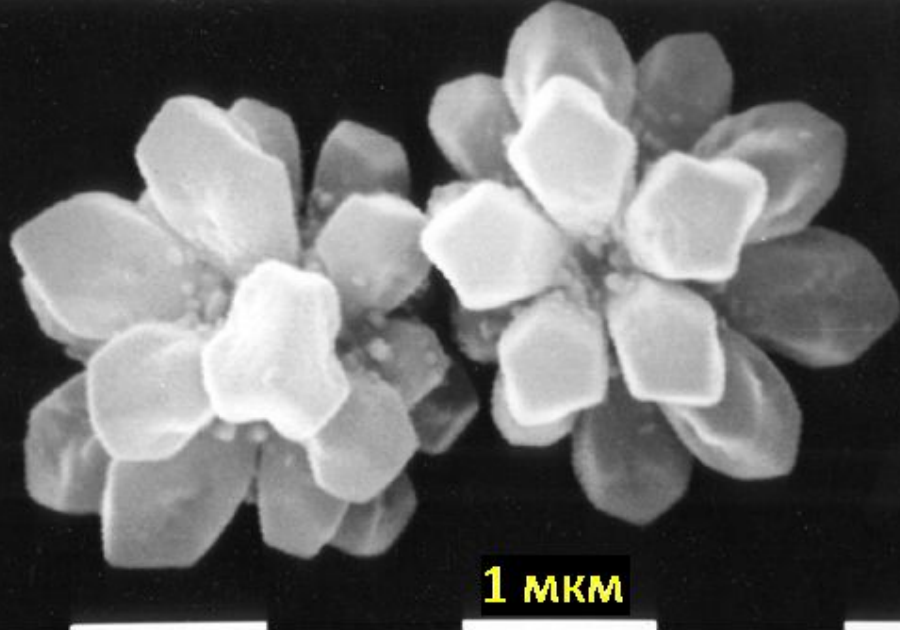
3) способность давать **дифракцию и интерференцию волн** подходящей длины: **рентгеновских лучей, электронов или нейтронов**. Малый размер и отсутствие огранки – не помеха. Из этих трёх излучений наиболее важно рентгеновское.



2Θ – угол отклонения луча

Кристаллография зародилась и развивалась задолго до открытия рентгеновских лучей и их дифракции, но современная кристаллография **немыслима без дифракционных методов**. Это теперь почти синонимы. Поэтому предложено новое определение: **кристалл – это всякое твёрдое тело, дающее дискретную дифракционную картину**. Под это определение подпадают и **квазикристаллы**, не имеющие периодичности, но мы ими заниматься не будем.





1 μm

Электронная микрофотография квазикристаллов закалённого расплава системы Al-Mn (A. Csanady) *I. Hargittai, Struct. Chem. 2016, v. 27, p. 5-7*



גבישים קוואזי-מחזוריים Quasi-Periodic Crystals
 البلورات شبه الدورية
 10 שנה
 ישראל
 ISRAEL
 התשע"ד 2013 • דויד בן-הדור
 Nobel Prize in Chemistry
 תוצרת תל אביב מאת
 2011

שנת הקריסטלוגרפיה הבין-לאומית
 International Year of Crystallography
 سنة علم البلورات الدولية
 2014
 International year of crystallography
 יום הבולאות יום الطوابعية Philately Day


Дифракционные исследования вне кристаллографии

The diagram consists of two overlapping ellipses. The upper ellipse is yellow and labeled 'Дифракционные исследования вне кристаллографии'. The lower ellipse is light blue and labeled 'Кристаллография без дифракции'. The intersection of the two ellipses is shaded green and labeled 'Дифракция для кристаллографии'.

Дифракция для кристаллографии

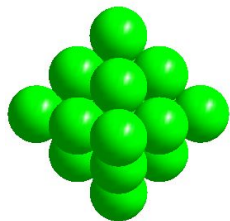
Кристаллография без дифракции

От металлических кластеров через наночастицы к объёмным кристаллам: с какого числа атомов начинается кристалл?

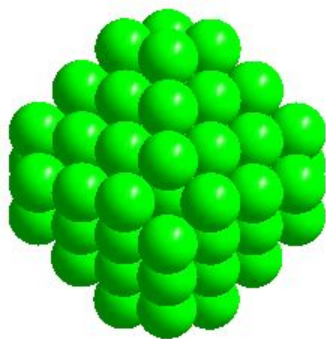
Цифры под рисунками – число атомов Pt и диаметр сферы, нм



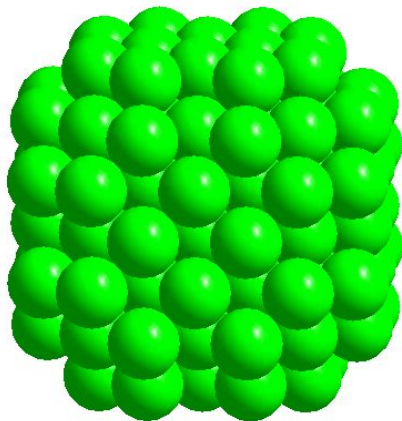
4 (0,6)



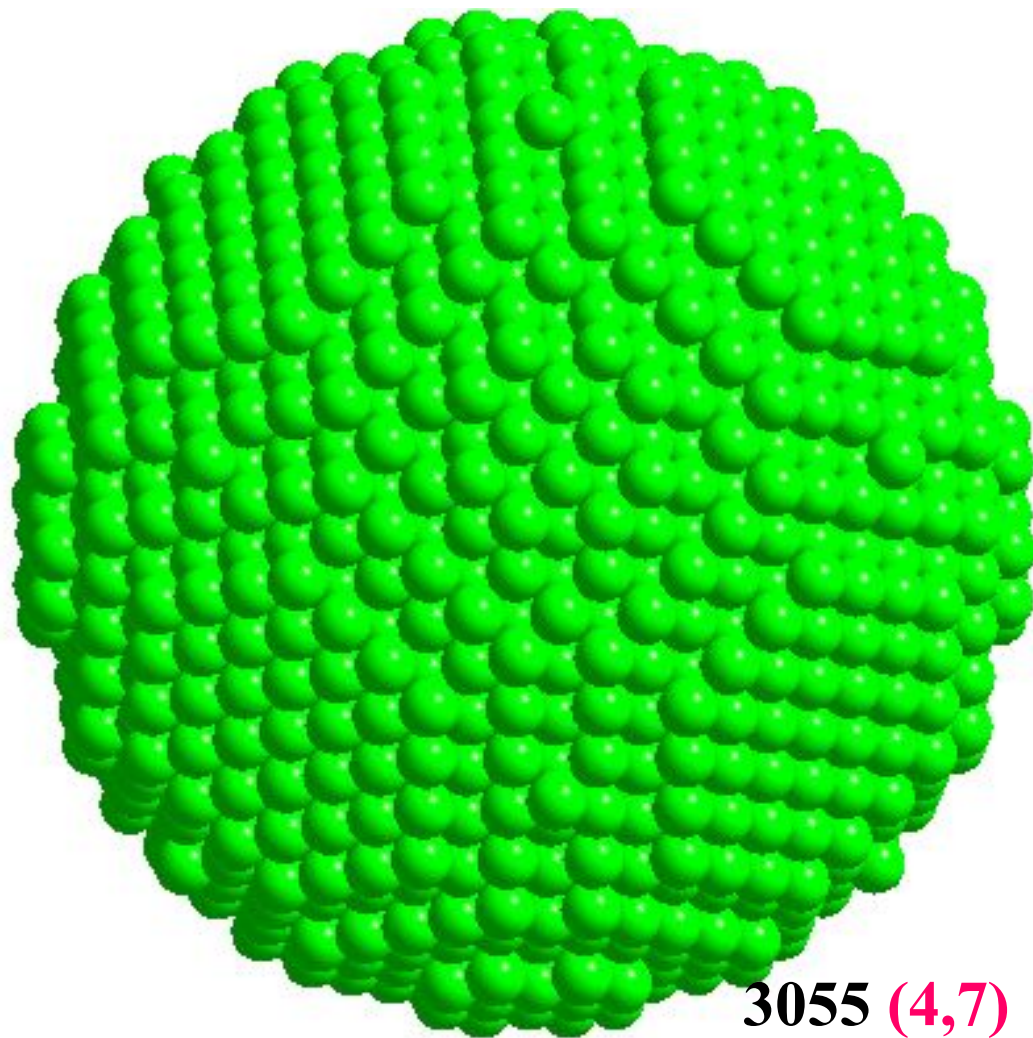
19 (1,1)



79 (1,5)



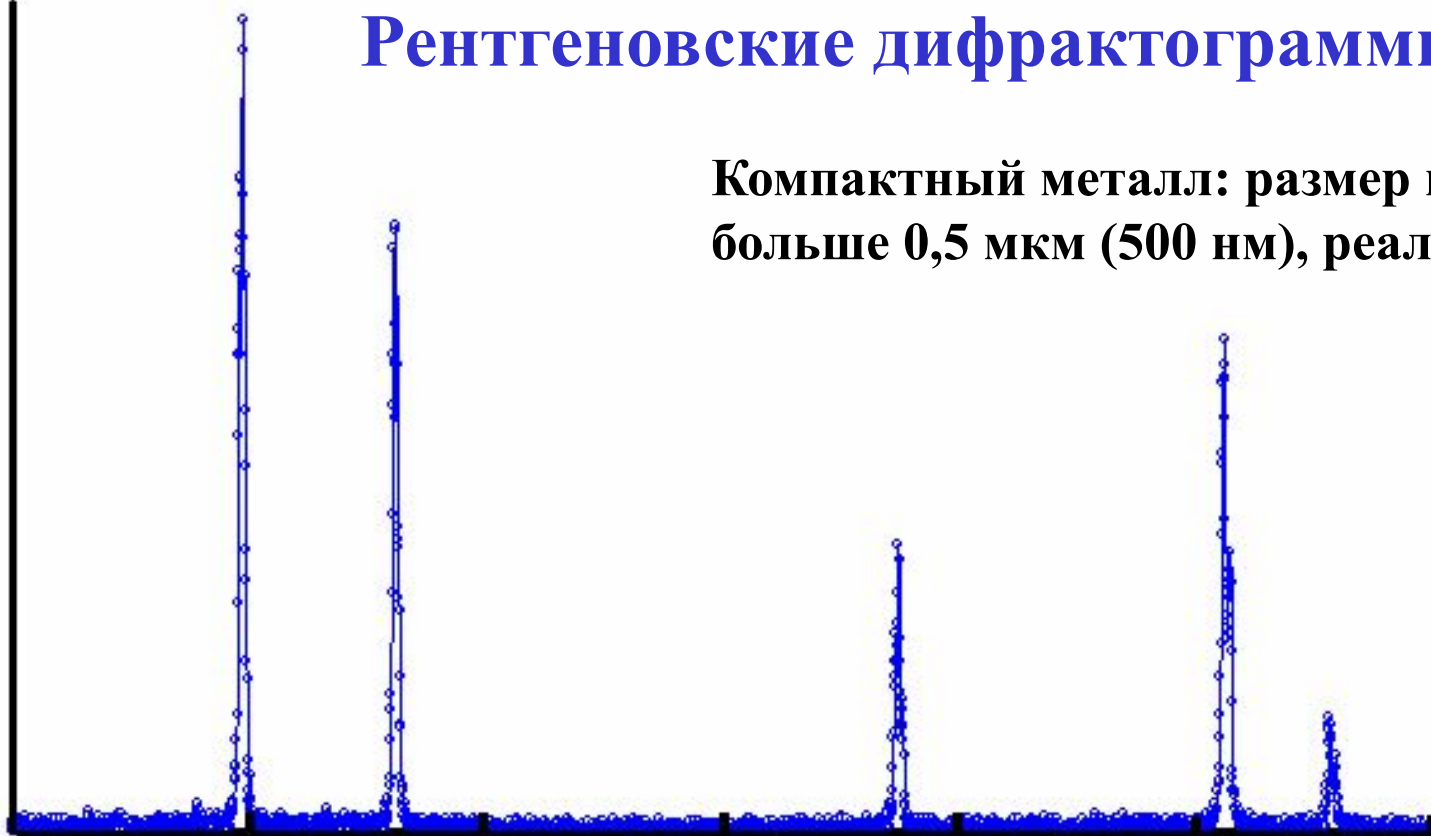
135 (1,7)



3055 (4,7)

Рентгеновские дифрактограммы платины

Компактный металл: размер кристаллов больше 0,5 мкм (500 нм), реально 5-50 мкм



Наночастицы катализатора: размер около 5 нм: уже кристаллы, но "плохие" (для катализа хорошие)



Кристаллическая решётка – это совокупность идентичных точек – **узлов**, повторяющихся в трёх измерениях через определённые расстояния – векторы **трансляций**. Материальную природу узлов пока не рассматриваем. Это могут быть атомы, группы атомов или ионов, молекулы, группы молекул... Не путайте понятия «решётка» и «структура», «узел» и «атом». Решётка показывает, **как** повторяется строение при переносах, но не показывает, **что** повторяется. При одинаковой решётке возможно совершенно разное химическое строение. Любой отрезок, соединяющий два узла – это трансляция. Их бесконечно много. Но из них **только три некопланарные трансляции являются линейно независимыми**. Они обозначаются **a, b, c**, а их направления – это кристаллографические оси **x, y, z**. Углы между осями:

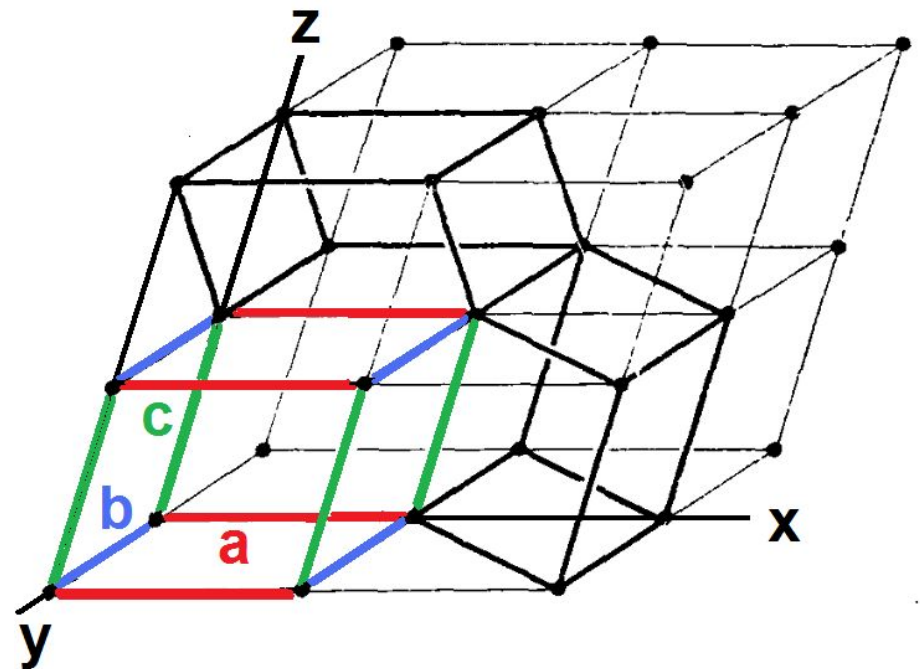
α – между **b** и **c**;

β – между **a** и **c**;

γ – между **a** и **b**.

На трёх базовых векторах строится **параллелепипед повторяемости – элементарная ячейка**.

Таким образом, решётка задаётся тройкой трансляций, или элементарной ячейкой, или четвёркой некопланарных узлов



Симметрия кристаллов

Симметрия – способность предмета или явления самосовмещаться под действием таких преобразований, как отражение, инверсия, поворот, перенос и их сочетания. Эти преобразования называются операциями симметрии, а соответствующие операторы – **элементами симметрии**.

Что нам даёт знание симметрии?

1) Симметрия указывает на **соотношения** между свойствами. Например, если остановиться лишь на том, что кристаллы анизотропны, то измерение векторного свойства в одном или двух направлениях ничего не даёт для прогноза этого свойства в остальных направлениях; каждое направление придётся изучать особо. Если же известно, что кристалл одноосный (гексагональный или тетрагональный), то достаточно двух измерений: вдоль и поперёк главной оси, а величину свойства вдоль любого другого направления можно тогда легко вычислить.

2) Есть **эффекты, напрямую связанные с точечной симметрией**. Например, **пьезоэлектрический эффект возможен лишь в кристаллах без центра инверсии**. Если доказана центросимметричная группа симметрии, пьезоэффект можно уже не искать, а если нецентросимметричная, то он весьма вероятен, причём в ряде групп можно заранее указать, при действии вдоль каких направлений он может проявляться, а вдоль каких – нет.

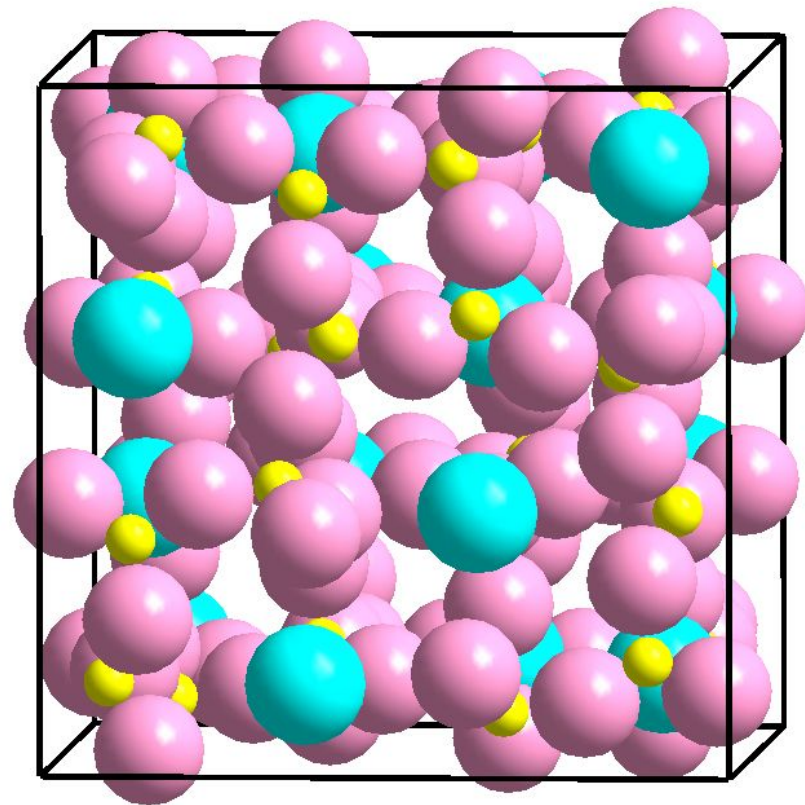
Пироэлектрический эффект возможен только в полярных кристаллах, причём в некоторых из них заранее известно направление, вдоль которого он будет максимален.

3) При рентгеноструктурном анализе симметрия устанавливает *соотношения между интенсивностями* разных отражений и *координатами* разных атомов.

Например, элементарная ячейка поллуцита содержит **16** формульных единиц $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, то есть **160 атомов**, и у каждого три координаты, т.е. всего надо определить **480** значений координат.

Цифра выглядит пугающе, но, с учетом высокой симметрии там оказывается всего **3** сорта атомных позиций (хотя

элементов четыре!) и всего **5** независимых координат (остальные заданы симметрией). Поэтому не нужно определять, а потом перечислять, огромное количество величин. Для описания структуры достаточно указать пространственную группу симметрии, параметры ячейки (в данном случае – всего один!), коды позиций (в данном случае трёх) и значения независимых координат (здесь их пять). После этого с помощью стандартных операций и программ может быть изображена вся структура и в ней рассчитаны любые расстояния и углы.

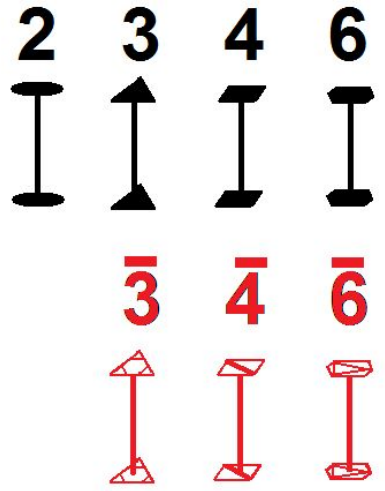


Сначала рассмотрим **точечные элементы симметрии** – такие, которые оставляют хотя бы одну точку на месте.

m – зеркальная плоскость

$$\bar{2} = m$$

поворотные оси:



Если, например, yOz – это зеркальная плоскость, то всякой точке x, y, z отвечает эквивалентная точка $-x, y, z$.

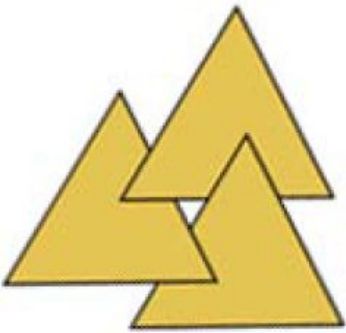
$\bar{1}$ центр инверсии (центр симметрии). Если он – в начале координат, то всякой точке с координатами x, y, z отвечает эквивалентная точка $-x, -y, -z$.

инверсионные оси:

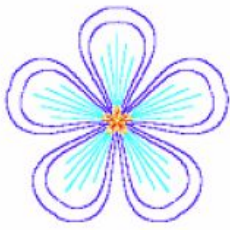
Иллюстрации из нобелевской лекции Д. Шехтмана



Two-fold



Three-fold



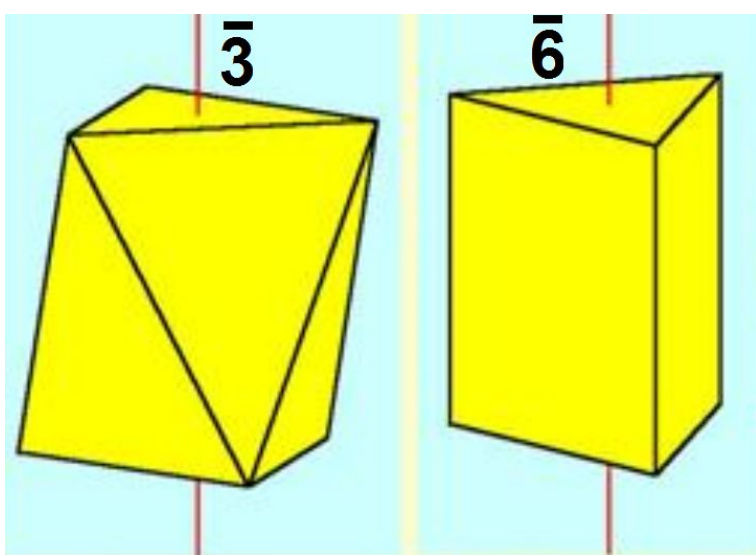
Five-fold



Six-fold

Докажите, что ось 5 несовместима с решёткой!

Если симметрия молекулы содержит ось 5, то может ли такое вещество кристаллизоваться?



Инверсионная ось **нечётного** порядка содержит в себе центр инверсии и поворотную ось того же порядка.

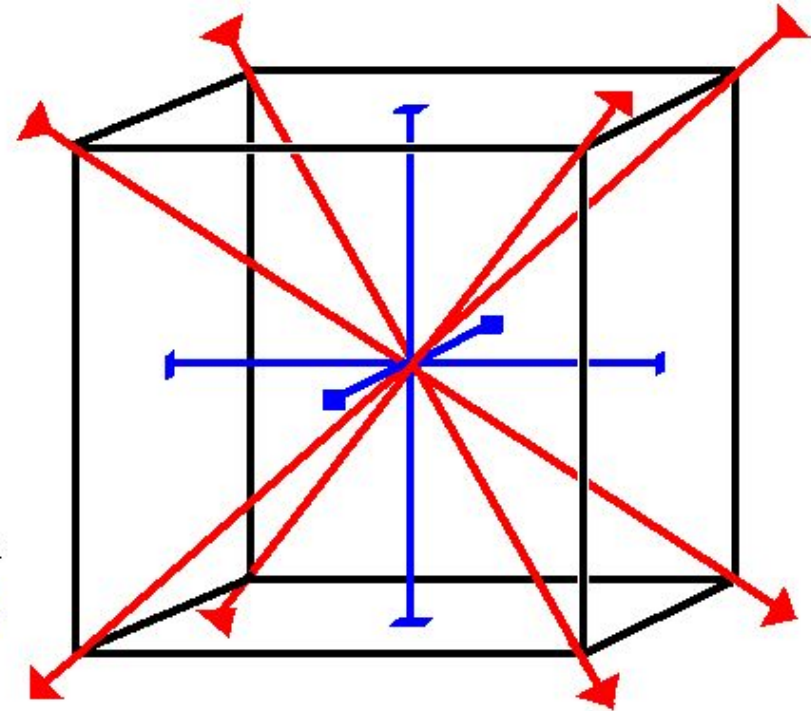
А инверсионная ось **чётного** порядка не содержит ни того, ни другого! Она является поворотной осью лишь вдвое меньшего порядка.

Теоремы о сочетании элементов симметрии

- 1) Если поворотная ось чётного порядка перпендикулярна зеркальной плоскости, то их пересечение есть центр инверсии.
- 2) Если на оси чётного порядка есть центр инверсии, то через него проходит зеркальная плоскость, перпендикулярная оси.
- 3) Если на зеркальной плоскости есть центр инверсии, то через него проходит ось второго порядка, перпендикулярная плоскости.
- 4) Если через ось n -ого порядка проходит зеркальная плоскость, то всего таких плоскостей n , и углы между ними равны $180^\circ/n$.
- 5) Если две плоскости пересекаются под углом α , то их пересечение есть поворотная ось с углом поворота 2α , то есть порядка $180^\circ/\alpha$.
- 6) Если перпендикулярно оси n -ого порядка проходит ось 2, то всего таких осей n , и углы между ними равны $180^\circ/n$.

7) Теорема Эйлера о пересечении осей симметрии высокого порядка в общем виде сложна и тут не рассматривается; для кристаллографии важен частный случай: **Если в кристалле больше одной оси 3, то их ровно 4, и они пересекаются под углами, равными $109,471^\circ$, как диагонали куба.**

Ориентация четырёх осей 3 и трёх осей 4 (или $\bar{4}$ или 2) в кубе



Классификация кристаллов по симметрии.

Категории и сингонии

Единичное направление – такое направление, которое не размножается элементами симметрии. Следовательно, физические свойства вдоль него тоже особые, не повторяющиеся в других направлениях. В зависимости от их числа кристаллы делят на три **категории** – **высшую, среднюю и низшую**. Более детальное деление – на **сингонии**. В одну сингонию объединяют кристаллы, сходные по симметрии. Их число 6 или 7, в зависимости от того, объединять ли тригональную сингонию с гексагональной. **В данном курсе 6.**

Категории	Единичные направления	Сингонии	Определяющие элементы симметрии	Форма элем. ячейки
Высшая	Нет	Кубическая	Четыре оси 3 или -3	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Средняя	Одно вдоль главной оси	Гексагональная	Одна ось 6, -6, 3 или -3	$a=b \neq c$; $\gamma=120^\circ$; $\alpha=\beta=90^\circ$
		Тетрагональная	Одна ось 4 или -4	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Низшая	Три взаимно перпендикулярных	Ромбическая	Единичные направления – нормали к зеркальным плоскостям и (или) оси 2	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	Все направления в одной плоскости и нормаль к ней	Моноклинная	Одна ось 2, или одна m, или i то, и другое	$a \neq b \neq c$; $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha=\gamma=90^\circ$
	Все направления	Триклинная	Ничего выше	$a \neq b \neq c$;

Кристаллографические координаты

Система координат выбирается в соответствии с симметрией кристалла и является прямоугольной только в трёх сингониях из шести. Выбор осей координат фактически задан уже в предыдущей таблице:

В **кубической сингонии** – три взаимно перпендикулярные оси вдоль биссектрис углов, образованных осями 3. Эти оси x , y , z эквивалентны и являются осями симметрии 2, -4 или 4.

В **средней категории** ось высокого порядка обозначается z , оси x и y ей перпендикулярны, а между собой эквивалентны и составляют угол γ , равный 90 или 120° соответственно в тетрагональной и гексагональной сингонии.

В **ромбической сингонии** три взаимно перпендикулярных единичных направления *равноправны*, поэтому их можно обозначить шестью разными вариантами: xuz , zxy , yxz , xzy , yxz , zxy .

В **моноклинной сингонии** принято единственный не прямой угол обозначать β (но иногда γ). Соответственно, особенной осью (осью 2 и/или нормалью к зеркальной плоскости) является ось y (но иногда z), а две другие ей перпендикулярны. В косоугольном параллелограмме xOz нужно указать любой из углов – тупой или острый, т.к. их сумма всегда 180°; по традиции указывают тупой.

В **триклинной сингонии** выбор системы координат неоднозначен. Стараются выбирать ячейку минимального объёма и с углами поближе к 90°.

Координаты точек выражают не в метрах или ангстремах, а в долях соответствующей трансляции. Внутри ячейки $0 \leq x, y, z < 1$.

Точечные группы симметрии (классы симметрии)

В математике группой называется совокупность объектов (например, операций симметрии), удовлетворяющая следующим трём условиям:

- 1) Определена операция группового умножения $AB=C$: если A и B – элементы группы, то и C – тоже элемент этой группы. В нашем случае групповое умножение – просто последовательное применение операций симметрии
- 2) В группу входит единичный элемент E такой, что $AE=A$. В нашем случае это ось первого порядка.
- 3) Каждому элементу A соответствует обратный элемент A^{-1} , так что $AA^{-1}=E$.

Кристаллические решётки – это группы трансляций.

Классы симметрии – это группы, состоящие только из точечных операций симметрии. Они описывают:

- огранку кристаллов и их макроскопические физико-химические свойства: механические, электрические, тепловые, оптические, коррозионные и т.д. ;
- форму и свойства молекул и ионов;
- Симметрию окружения атома в молекуле или кристалле.

Точечных групп симметрии бесконечно много, но с кристаллическими решётками совместимы только 32 из них, а молекулы могут иметь и некристаллографическую симметрию (оси 5, 7 и т.д.).

Рассмотрим все кристаллографические точечные группы в порядке повышения симметрии. **Обязательно знать международную символику**, а другие символы (Шёнфлиса, Флинта) в кристаллохимии менее удобны.

Общие принципы:

- В символе обычно записывается минимально необходимый набор элементов симметрии, а порождаемые ими часто не указываются.
- **Оси порождаются плоскостями, но плоскости не порождаются осями, поэтому важнее указывать плоскости, чем оси**
- Перпендикулярность оси и плоскости обозначается знаком деления: $4/m$.
- **Координатным элементом симметрии называется ось, совпадающая с осью координат или плоскость, перпендикулярная оси координат**
- **Диагональный элемент:** в тетрагональной и кубической сингонии это ось 2, направленная по биссектрисе координатного угла, или плоскость, перпендикулярная ей; в гексагональной – это ось 2, перпендикулярная координатной оси, или плоскость, параллельная координатной оси.
- **В ромбической сингонии указываются последовательно три координатных элемента симметрии: плоскости, а если их нет, то оси.**
- В средней категории сперва стоит символ главной оси, потом, если есть, перпендикулярная ей плоскость, потом один координатный элемент симметрии и один диагональный (указывать оба координатных элемента симметрии нет смысла, т.к. оси x и y эквивалентны).
- **В кубической сингонии сперва координатный элемент симметрии, на второй позиции 3, потом диагональный (если есть). Приступим:**

Внимание! Никаких минусов: черта должна быть **над цифрой**

-3 произносится «три с чертой», «three bar»; 2/m: «2 дробь эм», «two over em»

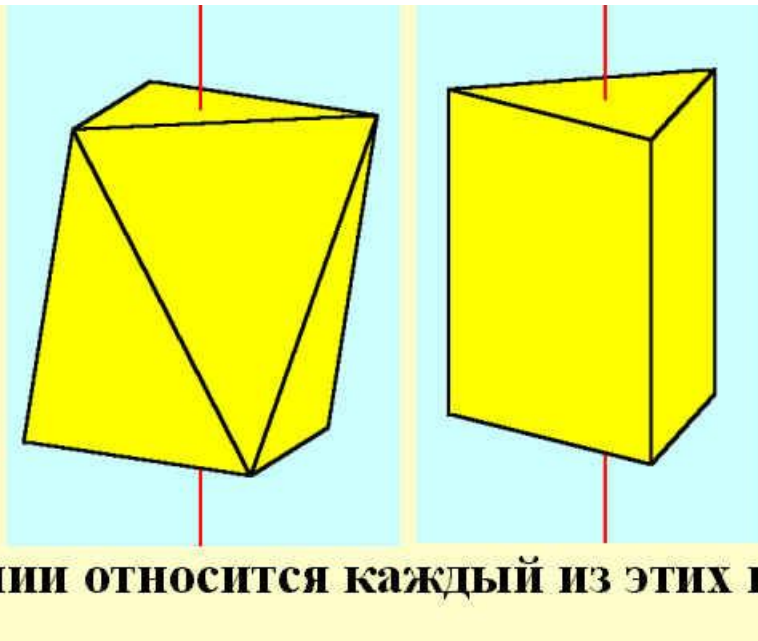
Триклинная (2)	1	-1					
Моноклинная (3)	2	m	2/m				
	(1 2 1	1 m 1	1 2/m 1)				
Ромбическая (3)	222	mm2	mmm				
	(m2m	2mm)					
Тетрагональная (7)	4	-4	4/m	422	4mm	-42m	4/mmm
						(-4m2)	
Гексагональная (7+5)	6	-6	6/m	622	6mm	-62m	6/mmm
						(-6m2)	
(3/m = -6)	3	-3	32	3m	-3m		
Кубическая (5)	23	432	-43m	m3	m3m		

Итого 32

№	СИМВОЛ		
	<i>Шёнф- лиса</i>	<i>Междуна- родный</i>	<i>Флинта</i>
1	C_1	1	L_1
2	C_i	-1	C
3	C_2	2	L_2
4	C_s	m	P
5	C_{2h}	2/m	L_2PC
6	D_2	222	$3L_2$
7	C_{2v}	mm2	L_22P
8	D_{2h}	mmm	$3L_23PC$
9	C_4	4	L_4
10	S_4	-4	L_{i4}
11	C_{4h}	4/m	L_4PC
12	D_4	422	L_44L_2
13	C_{4v}	4mm	L_44P
14	D_{2d}	-42m	$L_{i4}2L_22P$
15	D_{4h}	4/mmm	L_44L_25PC

16	C_3	3	L_3
17	S_6	-3	L_{i3}
18	D_3	32	L_33L_2
19	C_{3v}	3m	L_33P
20	D_{3d}	-3m	$L_{i3}3L_23PC$
21	C_6	6	L_6
22	C_{3h}	-6	L_{i6}
23	C_{6h}	6/m	L_6P
24	D_6	622	L_66L_2
25	C_{6v}	6mm	L_66P
26	D_{3h}	-6m2	$L_{i6}3L_23P$
27	D_{6h}	6/mmm	L_66L_27PC
28	T	23	$4L_33L_2$
29	T_h	m3	$4L_33L_23PC$
30	O	432	$3L_44L_36L_2$
31	T_d	-43m	$3L_{i4}4L_36P$
32	O_h	m3m	$3L_44L_36L_2^209PC$

Почему объединяют тригональную и гексагональную сингонии?

<p>Эта ось – тройная инверсионная или шестерная зеркально- поворотная</p>		<p>А эта ось – тройная зеркально- поворотная или шестерная инверсионная</p>
<p>К какой сингонии относится каждый из этих предметов?</p>		

Ось 3 и перпендикулярная ей зеркальная плоскость равносильны инверсионной оси 6-го порядка и обозначаются не $3/m$, а -6 .

Элементарная ячейка тригональной сингонии – ромбоэдр: $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$. В косоугольной системе координат очень неудобны вычисления. Когда ту же решётку описываем в гексагональной системе координат, всё же два угла прямые. Ромбоэдрическая система координат становится удобна только в псевдокубическом случае, т.е. когда угол α очень близок к прямому.

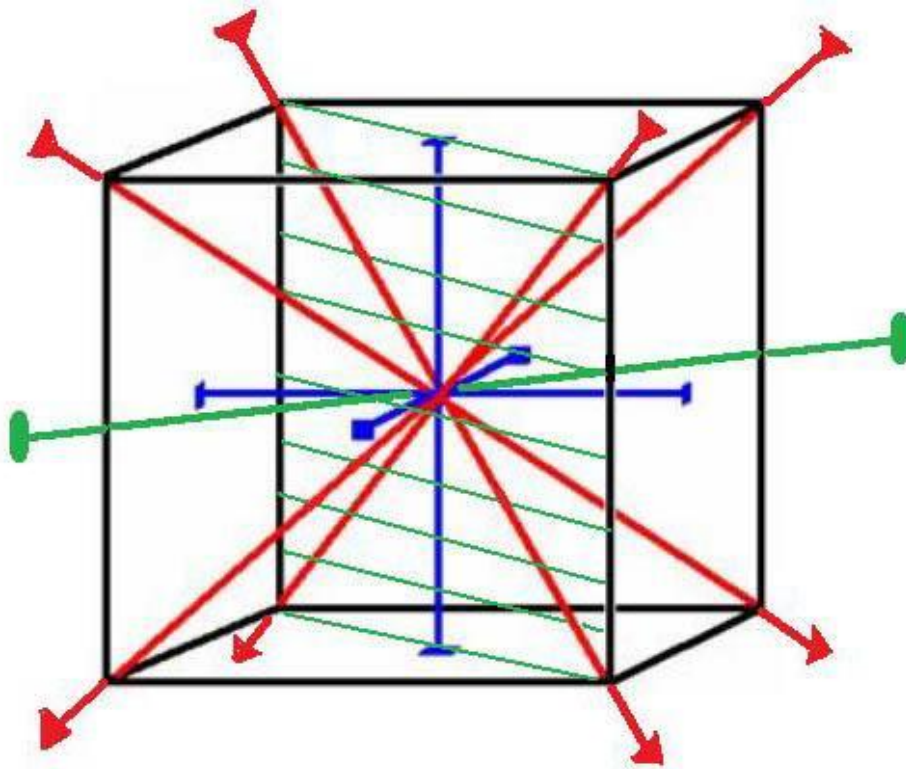
Если в кубических кристаллах нет единичных направлений, значит ли это, что все направления там эквивалентны?

Докажите, что единичных направлений не может быть два или четыре²¹

Симметрия куба

Чтобы не загромождать рисунок, не показаны три координатные плоскости симметрии, а из шести диагональных показана **зелёной** штриховкой лишь одна, и, соответственно, одна из шести осей 2.

O_h $m\bar{3}m$ $3L_4 4L_{i3} 6L_2 9PC$



Если некая точка лежит на поворотной оси, на зеркальной плоскости или в центре инверсии, то она этим элементом симметрии не размножается. Но если она не лежит на элементах симметрии, то всеми ими размножается. Порядок точечной группы – это максимальное число эквивалентных точек, связанных её операциями симметрии.

Группа -1 2 m 2/m mm2 mmm -3 -4 4mm 4/mmm m3 m3m
Порядок

Полярные кристаллы

Это кристаллы, имеющие особое полярное направление, вдоль которого в диэлектриках существует спонтанная электрическая поляризация и проявляется **пироэлектрический эффект**. Важный частный случай – сегнетоэлектрики, т.е. полярные кристаллы, способные к переполаризации.

Полярное направление – единичное, следовательно:

- в кубической сингонии его не может быть;
- в средней категории оно может быть только вдоль главной оси (3, 4 или 6);
- в ромбической сингонии оно может быть вдоль одного из трёх единичных направлений (вдоль оси 2);
- в моноклинной сингонии оно либо вдоль оси 2, либо в зеркальной плоскости;
- в триклинной сингонии оно может быть любым.

Полярность невозможна, если:

- есть центр инверсии;
- главная ось – инверсионная;
- перпендикулярно единичному направлению есть ось 2 или зеркальная плоскость.

Если таких запретов нет, точечная группа полярна (но величина спонтанной поляризации отсюда, конечно, не следует). Из 32 точечных групп только 10 полярны.

Определите точечную группу данного тела, укажите сингонию, наличие или отсутствие центра инверсии и полярного направления, укажите порядок точечной группы (2 балла).

Молекула $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$. Есть две взаимно перпендикулярные зеркальные плоскости, атомы Н в пределах одной метиленовой группы эквивалентны. Две метиленовые группы тоже, очевидно, эквивалентны, но где тот элемент симметрии, который их уравнивает? Ведь они – во взаимно перпендикулярных плоскостях!

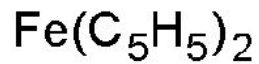
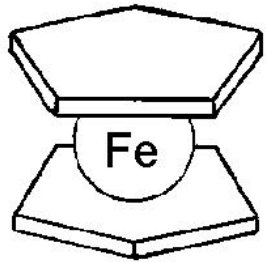
Брусек стекла в форме спичечной коробки

Брусек стекла в форме спичечной коробки, но одна грань покрашена

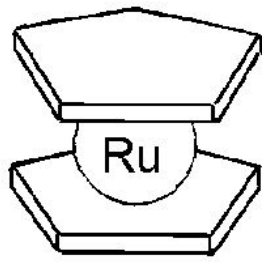
Шестигранный карандаш, незаточенный

Шестигранный карандаш, заточенный с одного конца на конус

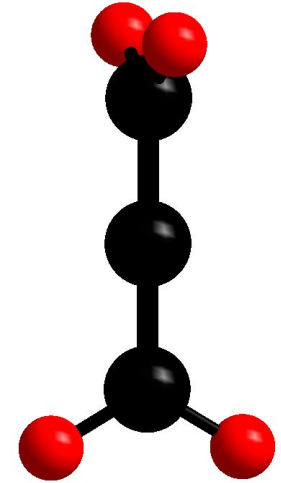
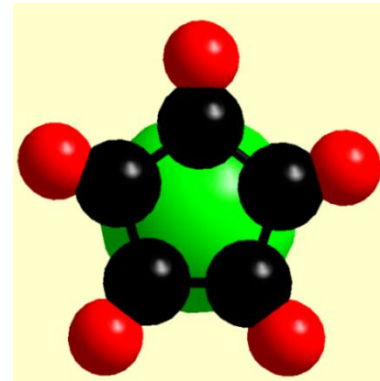
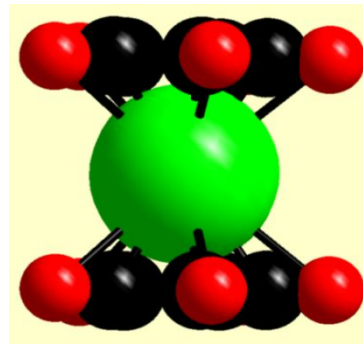
Шестигранный карандаш, заточенный с обоих концов на конус



Ферроцен

$$\bar{5}m2$$


Рутеноцен

$$\bar{1}0m2$$


У этих молекул некристаллографическая симметрия. Могут ли они кристаллизоваться?