

Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика

- **1. Элементы кристаллохимии**
 - Атомная структура кристаллов и типы химических связей в кристаллах
 - Классификация твердых тел по типам связи. Металлы и диэлектрики.
 - Ионные кристаллы, основные свойства.
 - Ковалентные кристаллы, основные свойства. Ковалентная связь в молекуле водорода. Модель Гайтлера и Лондона. Гибридизация атомных орбиталей. **sp -, sp^2 -, sp^3 - гибридизация.**
 - Молекулярные кристаллы. Основные свойства. Силы Ван-дер-Ваальса.
 - Кристаллы с водородными связями.
 - Кристаллы с промежуточным типом связи.
 - Энергия связи кристаллов.
 - Энергия решетки ионных кристаллов.
 - Кулоновское взаимодействие. Постоянная Маделунга.
 - **Геометрическая теория структуры кристаллов**
 - **Внешняя форма кристаллов. Законы внешней огранки. Закон постоянства углов.**
 - **Закон целых чисел в кристаллографии. Кристаллографические символы.**
 - **Формы кристаллических многогранников. Простые формы.**
 - Факторы, определяющие структуру кристаллов
 - Геометрические закономерности атомного строения кристаллов. Кристаллохимические радиусы: эффективные радиусы атомов и ионов. Координационное число и координационный многогранник – полиэдр . Структурные группировки, гомодесмические и гетеродесмические кристаллы. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров.
 - Геометрические пределы устойчивости структур. Принцип максимального заполнения пространства, связь координации с размерами атомов.
 - Факторы, определяющие структуру кристаллов (Правило Гольдшмидта).
 - Плотнейшие шаровые упаковки. Кубическая и гексагональные упаковки.
 - Слоистые структуры. Плотнейшие атомные упаковки: плотноупакованный слой одинаковых атомов (двухслойная, трехслойная, многослойная) . Точечная и пространственная симметрия, коэффициент упаковки, тип и характер сцепления.
 - Основные структурные типы

**sp-, sp²-, sp³-
гибридизация**

Поведение электронов в атоме, описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Решение уравнения Шредингера для атома водорода - собственная волновая функция :

$$\psi_{nlm} = NR_{nl}(r)\Phi_{lm}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$$

N – постоянная нормировки.

Радиальная часть.

Угловая часть.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1$$

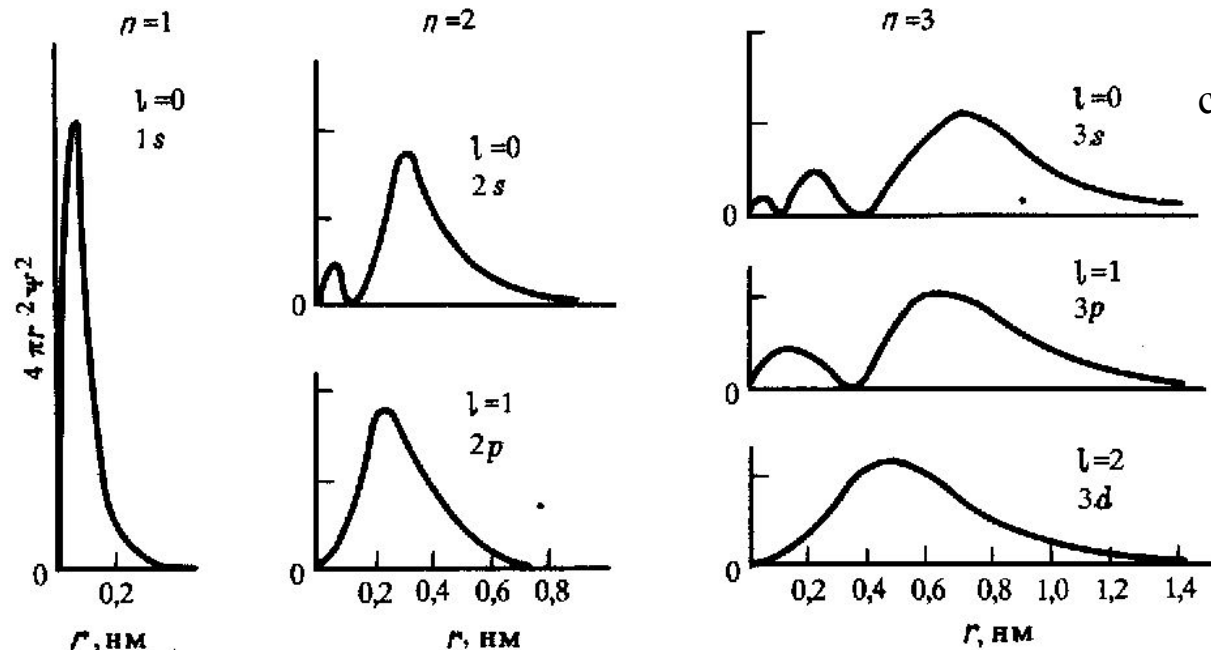
$$R_{nl}(r)$$

$$\Phi_{lm}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ - определяет среднее расстояние электрона от ядра, то есть его энергию

$l = 0, 1, \dots, (n-1)$ - определяет момент количества движения электрона в атоме

$-l \leq m \leq l$ - определяет проекцию момента количества движения на ось z в магнитном поле



Принцип Паули:

спиновое квантовое число $S: +\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$

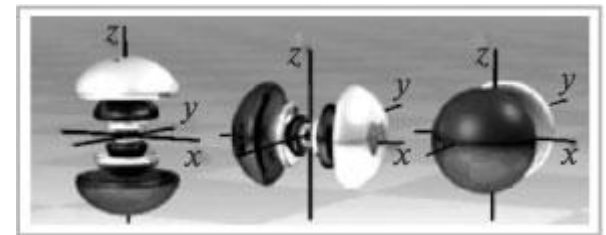
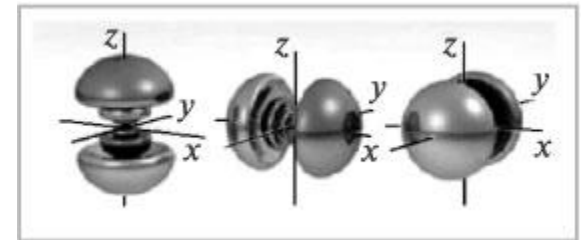
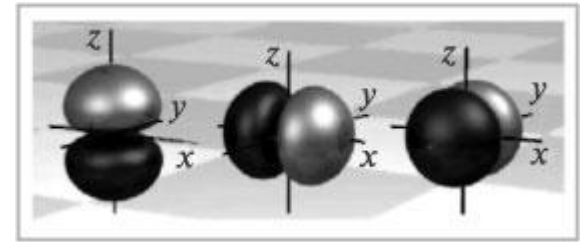
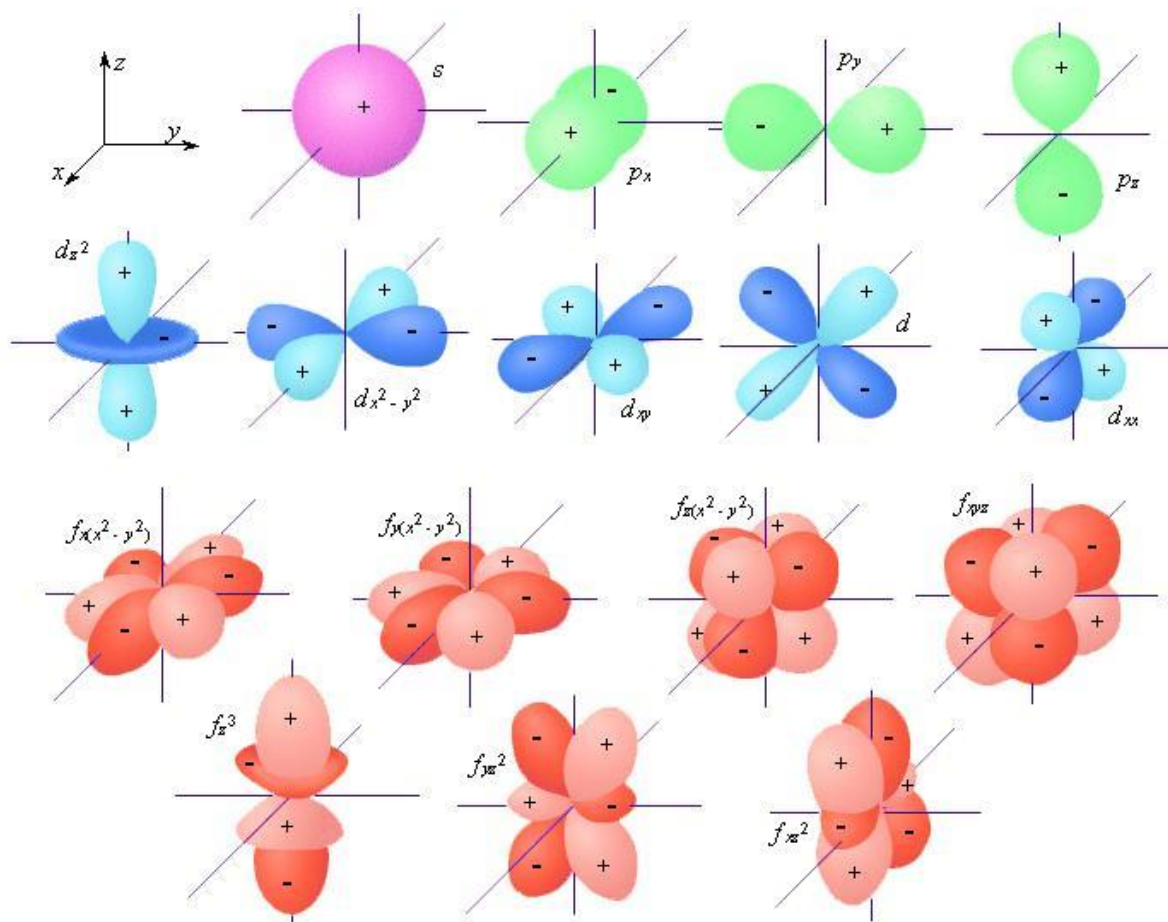
Правила Хунда

Последовательность заселения
электронами орбиталей:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d,$

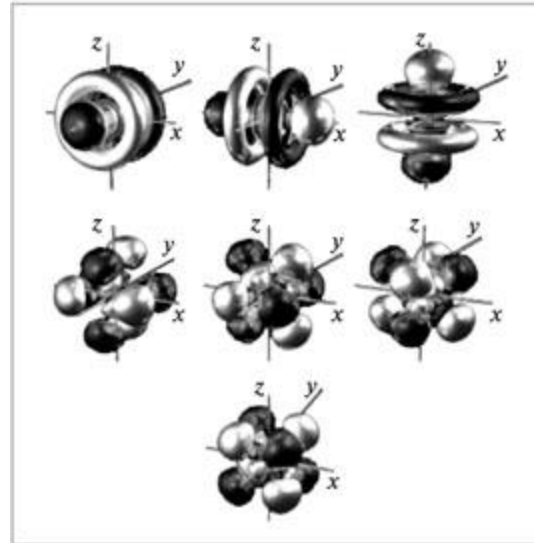
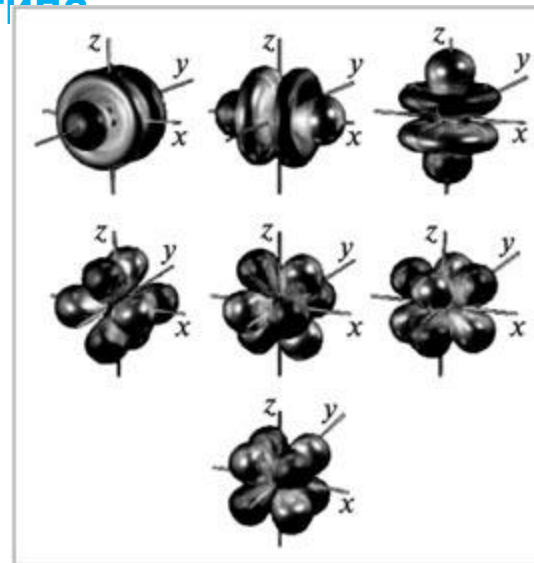
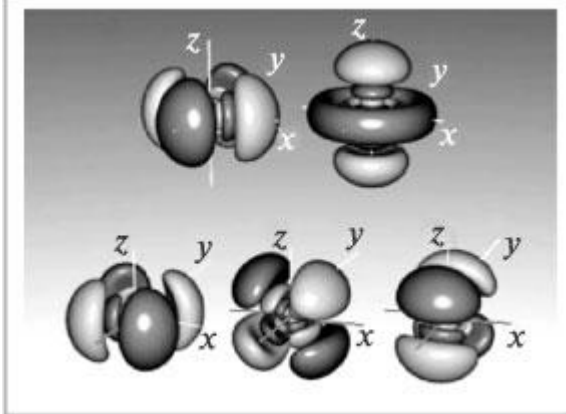
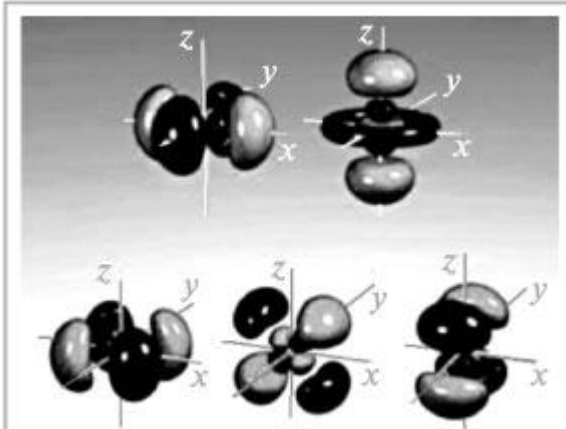
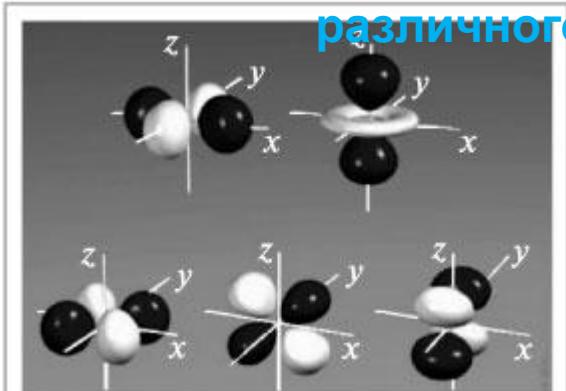
$5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f$ и т. д.

Граничные поверхности для орбиталей различного типа

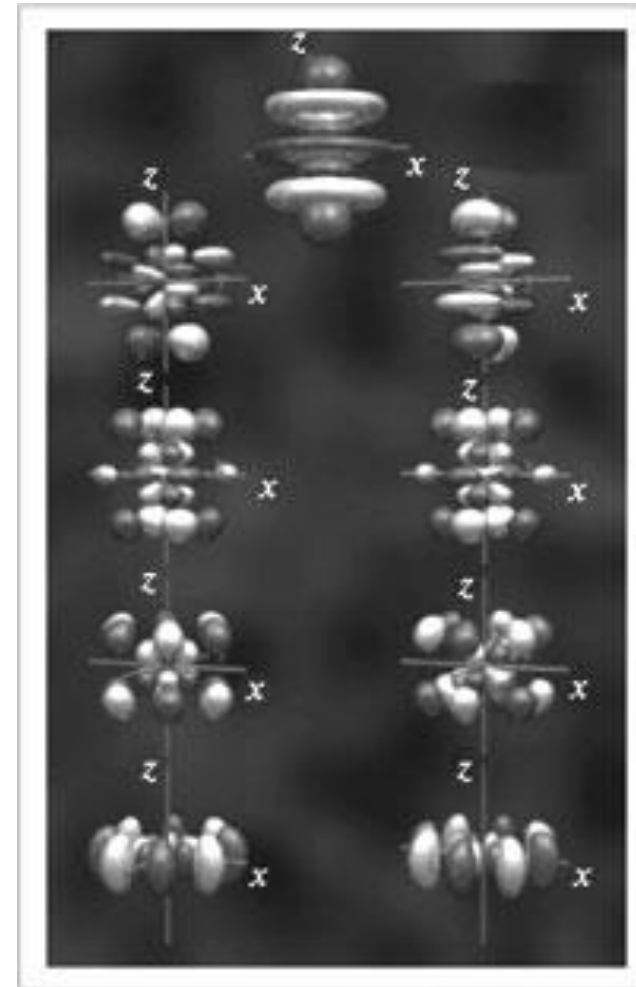


Формы p-орбиталей второго, третьего и четвертого энергетических уровней по данным квантовохимических расчетов

Граничные поверхности для орбиталей различного типа



Внешний вид *f*-орбиталей четвертого и пятого энергетических уровней





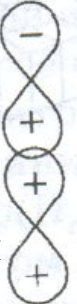

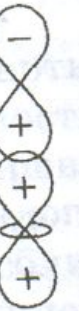
Внешний вид *g*-орбиталей

Формы *d*-орбиталей третьего, четвертого и пятого энергетических уровней

sp-, sp²-, sp³, ... - гибридизация. Перекрывание атомных орбиталей

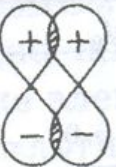
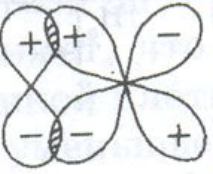
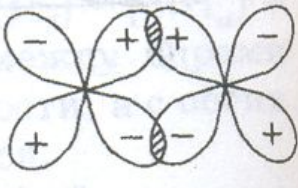
Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами.

Образование σ - связей

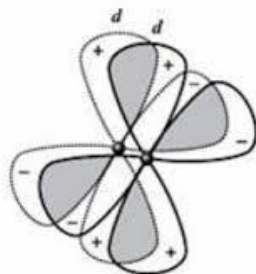
Атомные орбитали	s, s	s, p	p, p	s, d	p, d
Символ σ -связи	$\sigma_{s, s}$	$\sigma_{s, p}$	$\sigma_{p, p}$	$\sigma_{s, d}$	$\sigma_{p, d}$
Схема перекрывания					

- ❖ Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь.
- ❖ Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси.
- ❖ Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи.
- ❖ Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.

Образование π - связей

Атомные орбитали	p, p	p, d	d, d
Символ π -связи	$\pi_{p, p}$	$\pi_{p, d}$	$\pi_{d, d}$
Способ перекрывания			

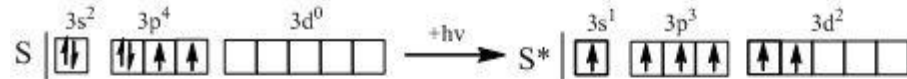
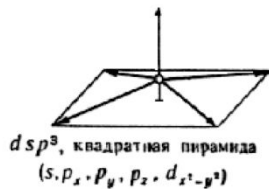
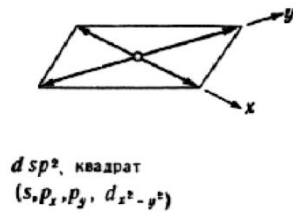
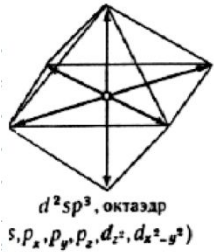
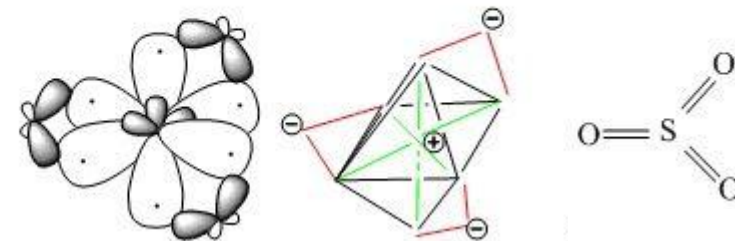
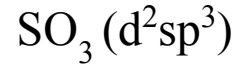
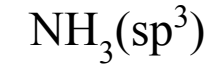
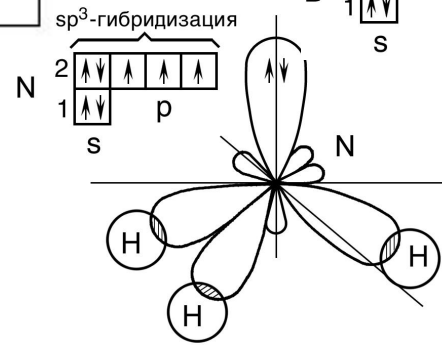
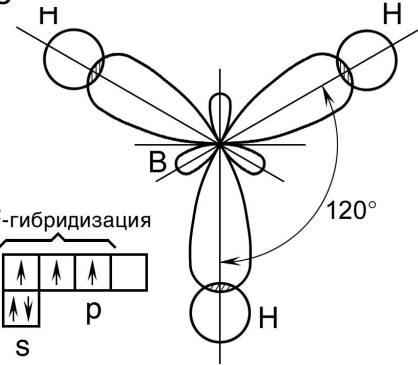
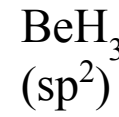
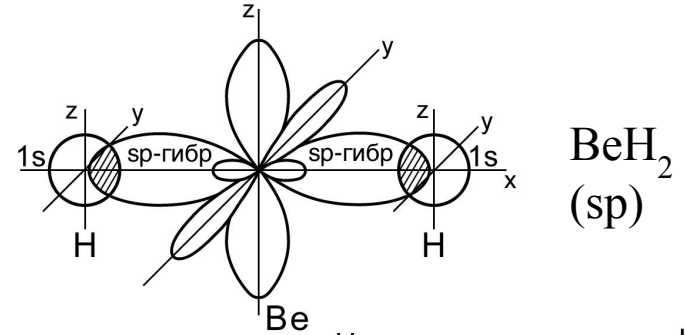
Образование δ - связей



Гибридизация атомных

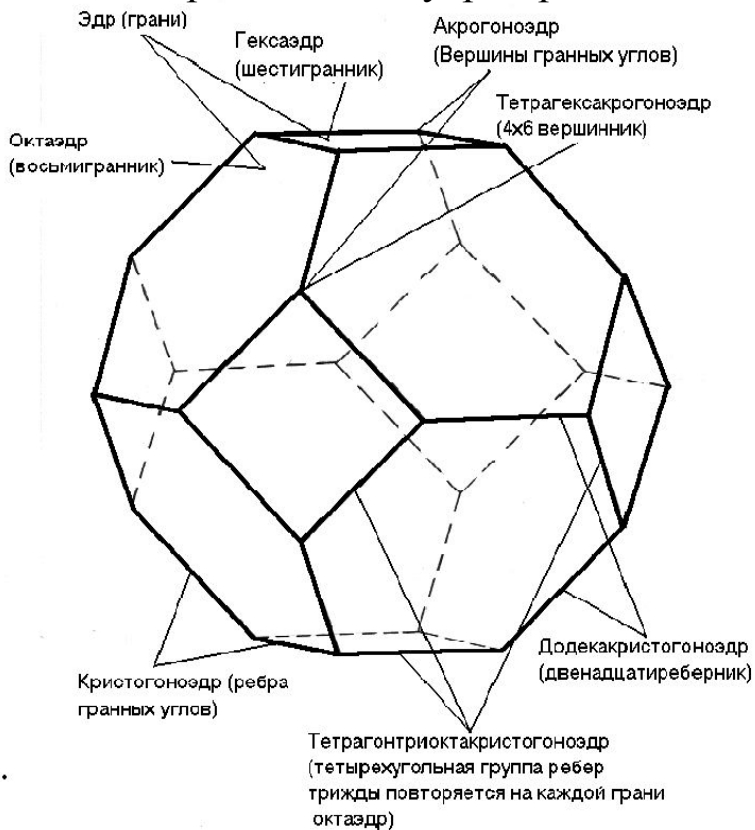
Свойства гибридных атомных орбиталей

Гибридизация	АО, участвующие в гибридизации	Количество ГАО	Геометрия расположения ГАО	Валентные углы, (в градусах)
sp	$s+p_x$ (или $s+p_y, s+p_z$)	2	Линейная	180
sp^2	$s+p_x+p_y$ (s и любые две p)	3	Треугольник	120
sp^3	$s+p_x+p_y+p_z$	4	Тетраэдр	109
dsp^2	$s+p_x+p_y+dx^2-y^2$	4	Квадрат	90
dsp^3	$s+p_x+p_y+p_z+dz^2$	5	Тригональная бипирамида	90; 120; 180
d^2sp^3	$s+p_x+p_y+p_z+dx^2-y^2+dz^2$	6	Октаэдр	90



Внешняя форма кристаллов.

Внешняя форма кристалла дает представление о его внешней и внутренней симметрии, о его внутренней атомной структуре и о закономерности распределения физических свойств на поверхности и внутри кристалла.



Гранные формы кристалла

Эдр (грань) – плоская поверхность на кристалле.

Полиэдр - многогранник.

Простой полиэдр (простая гранная форма) – комплекс всех одинаковых граней кристалла, связанных между собой элементами

симметрии кристалла (47 простых гранных форм).

Комбинационный полиэдр (комбинационная гранная форма кристалла) представляет собой комбинацию нескольких простых гранных форм, находящихся в одном кристалле.

Реберные формы кристалла

Криста - ребро, гребень.

Кристогоноэдр (ребро гранного угла) - ребро или линия пересечения двух соседних граней, ребро двухгранного угла.

Поликристогоноэдр (многореберник).

Простой поликристогоноэдр – комплекс всех одинаковых ребер, связанных между собой элементами симметрии кристалла.

Комбинационный поликристогоноэдр - представляет собой комбинацию нескольких простых реберных форм, находящихся в одном кристалле.

Акро - вершина.

Акрогоноэдр - вершина или точка пересечения нескольких соседних граней, вершина многогранного угла.

Полиакрогноэдр - многовершинник.

Простой полиакрогноэдр – комплекс всех одинаковых вершин, связанных между собой элементами

симметрии кристалла.
Комбинационный полиакрогноэдр - представляет собой комбинацию нескольких простых вершинных форм, находящихся в одном кристалле.

Вершинные формы кристалла

Акро - вершина.

Акрогоноэдр - вершина или точка пересечения нескольких соседних граней, вершина многогранного угла.

Полиакрогноэдр - многовершинник.

Простой полиакрогноэдр – комплекс всех одинаковых вершин, связанных между собой элементами

симметрии кристалла.
Комбинационный полиакрогноэдр - представляет собой комбинацию нескольких простых вершинных форм, находящихся в одном кристалле.

Внешняя форма кристаллов

Принципы названий простых форм кристалла.

Каждая простая форма имеет название. Комбинационные формы кристаллов собственных названий не имеют, поэтому при описании формы кристалла необходимо определить количество простых форм и их названия в данном кристалле

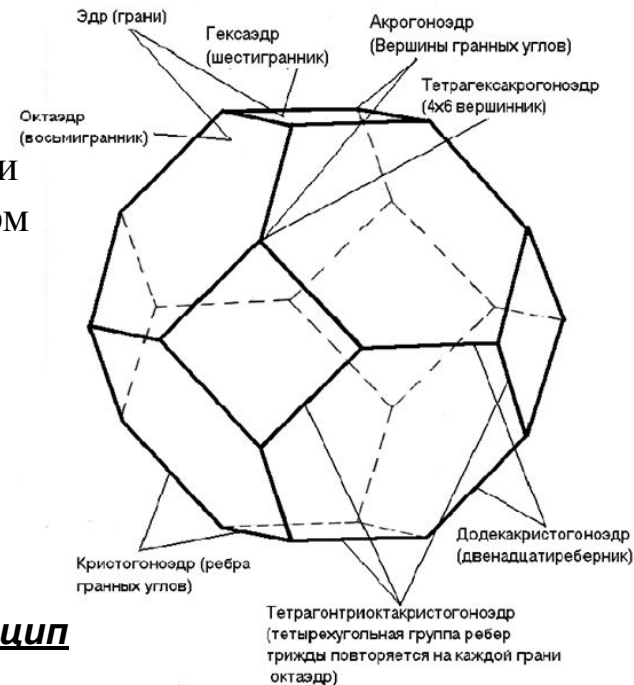
Греческие числительные

1 – моно (моно)	6 – гекса (гекса)	3 x 4 - тритетра
2 - ди (ди)	7 – гепта (гепта)	3 x 8 - триокта
3 – три (три)	8 – окта (окта)	4 x 6 - тетрагекса
4 – тетра (тетра)	10 – дека (дека)	6 x 4 - гекстетра
5 – пента (пента)	12 – додека (додека)	6 x 8 – гексокта

1-й принцип

Название дается по количеству равных элементов (граней, ребер или вершин) формы.

- *моноэдр* – одногранник
- *дикрогоноэдр* – двухреберник
- *тетракрогоноэдр* – четырехвершинник
- *пентагон* – пятиугольник
- *гексаэдр* – шестигранник
- *октаэдр* – восьмигранник
- *додекакристаноэдр* – двенадцатиреберник
- *тетрагонтриоктакристаноэдр* – группировка из 4 ребер трижды повторяется на каждой грани восьмигранника
- *тритетраэдр* – группировка из трех граней повтор. 4 раза
- *тетрагексакрогоноэдр* – комплекс из 4 вершин повт. 6



2-й принцип

Название дается по плоской форме: грани, или поперечного сечения кристалла.

- *Гония* (γωνία) – угол, обычно в равноугольной плоской форме
- *Клино* (κλίνο) – косой угол
- *Тетрагон* – правильный четырехугольник
- *Тетрагональный* – правильное четырехугольное сечение
- *Ромб* – правильный четырехугольник с диагоналями разной длины
- *Ромбический* – поперечное сечение кристалла ромбической формы
- *Трапеца* – неправильный четырехугольник
- *Тригон* – правильный треугольник
- *Скалено* – неправильный треугольник

Внешняя форма кристаллов

Принципы названий простых форм кристалла.

3-й принцип

Название дается по особой общепринятой пространственной (объёмной) форме:

Пирамида – многогранник, у которого все одинаковые грани пересекаются в одной общей вершине, образуя замкнутый пространственный угол открытый с противоположной стороны от общей вершины.

Пирамидальный кристогоноздр – многореберник, у которого все одинаковые ребра пересекаются в одной общей вершине, образуя замкнутый пространственный угол.

Пирамидальный акрогоноздр – многовершинник, у которого все одинаковые вершины образуют пирамиду, если их мысленно соединить с центром кристалла. Линии, соединяющие вершины с центром кристалла являются в действительности траекториями перемещения вершин в процессе роста кристалла.

Призма – многогранник, у которого все одинаковые грани пересекаются по параллельным ребрам, образуя замкнутый пояс граней. Основное свойство призмы: перпендикуляры (нормали) опущенные из центра кристалла на все грани призмы лежат в одной плоскости и пересекаются под равными углами.

Призматический кристогоноздр или *акрогоноздр* – соответственно призматический реберник или вершинник

Пинакоид (буквально, πῖναξ (пинакс) - доска) - две параллельные, равные грани. Однако, два равных параллельных или скрещивающихся ребра называются *параллелокристогоноздр*, а две равных диаметрально противоположных вершины кристалла следует называть *параллелоакрогоноздр*.

Все пирамидальные и призматические формы в зависимости от симметрии и формы поперечного сечения могут быть ромбическими, тригональными, дитригональными, тетрагональными, дитетрагональными, гексагональными или дигексагональными.

Наружный вид кристаллов, определяемый преобладающим развитием граней тех или иных простых форм называется **габитусом кристаллов** (лат. *habitus* — внешность) .

Названия некоторых форм комбинируется по двум или трем принципам:

- *Пентагондодокаэдр* – многогранник из 12 пятиугольных граней (комбинация первого и второго принципа).
- *Гексагональная дипирамида* – две гранных пирамиды с шестиугольным сечением (название формы использует все три принципа)

Внешняя форма кристаллов

Простые формы кристаллов низшей категории

Число элементов		1	2	2	4	4	4	8
Название форм		моно -	ди -	параллело -	ромбический			
					призма[тический]	тетра -	пирамида[льный]	дипирамида[льный]
Внешние формы	(Поли)эдр (много)гранник			 Пинакоид				
	Кристогонэдр (реберный каркас)							
	Акрогонэдр (вершинник)							

Моноэдр – грань, отличная от всех остальных по форме и размерам, *пинакоид* – две параллельные грани, *диэдр* (осевой и плоскостной) – две пересекающиеся грани, *пирамиды* и *дипирамиды* – три и более пересекающихся в одной вершине граней, *призмы* – три и более граней, пересекающихся по параллельным ребрам, *трапецоэдры* (*ромбоэдр*) – антипирамиды – верхняя часть бипирамиды повернута относительно нижней, *скаленоэдры* – пирамиды с преломленными гранями, *тетраэдры* (*ромбический* и *тетрагональный*)

Простые формы тетрагональных кристаллов средней

Число элементов		1	2	4	4	8	8	4	8	8	16	8
Название форм		моно-	параллело-	тетрагональный				дитетрагональный				
				призма- (~ тический)	пирамида- (~ льный)	дипирамида- (~ льный)	трапецо- (~ эдрический)	тетра- (~ эдрический)	призма- (~ тический)	пирамида- (~ льный)	дипирамида- (~ льный)	скалено- (~ эдрический)
Внешние формы	(Поли)эдр (много)гранник		 пинакоид									
	Кристогонэдр (реберный каркас)											
	Акрогонэдр (вершинник)											

Внешняя форма кристаллов

Простые формы тригональных кристаллов средней категории

Число элементов		1	2	3				6		6		12		12
Название форм		моно -	параллело -	тригональный						дигригональный				
				призма - [~ тический]	пирамида - [~ льный]	дипирамида - [~ льный]	трапецо - [~ эдрический]	ромбо - [~ эдрический]	призма - [~ тический]	пирамида - [~ льный]	дипирамида - [~ льный]	скелено [~ эдрический]		
Внешние формы	Эдр (гранник)		 пинакоид											
	Кристогоноздр (реберный каркас)													
	Акрогоноздр (вершинник)													

Простые формы гексагональных кристаллов средней категории

категории

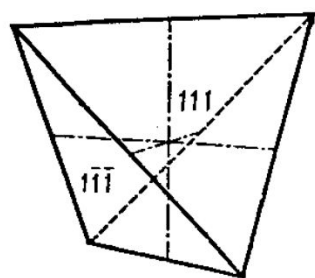
Число элементов		1	2	6			12		12		12		24	
Название форм		моно -	параллело -	ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ						ДИГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ				
				призма [тический]	пирамида [льный]	дипирамида [льный]	трапецо [эдрический]	призма [тический]	пирамида [льный]	дипирамида [льный]				
Внешние формы	(Поли)эдр (много)гранник		 пинакоид											
	Кристогоноздр (реберный каркас)													
	Акрогоноздр (вершинник)													

Внешняя форма кристаллов

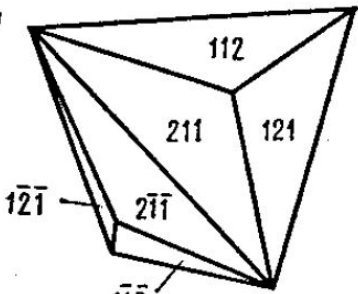
Простые формы кубических кристаллов высшей категории

Число элементов		4	12	12	12	24	8	24	24	24	48	6	24	12	12	24
Название форм		тетра-	тригон- тритетра-	тетрагон- тритетра-	пентагон- тритетра-	гексетра-	окта-	тригон- триокта-	тетрагон- триокта-	пентагон- триокта-	гексокта-	гекса-	тетра- гекса-	ромбо- додека-	пентагон- додека-	дидодека-
Внешние формы	Эдр (гранник)															
	Кристогоноздр (реберник)															
	Акрогоноздр (вершинник)															

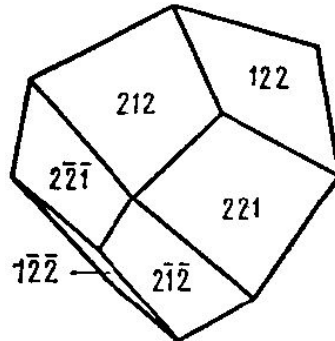
Простые формы кубической сингонии выводятся как производные из основных форм путем «наращивания» на их гранях пирамид (двух-, трех, четырехскатных крыш), допускаемых плоскостной симметрией граней.



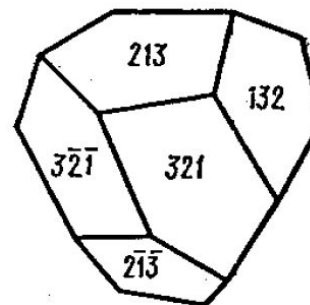
Тетраэд
р
4 грани



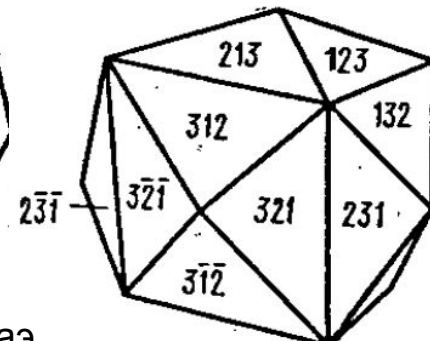
Тригон-
тритетраэ
др
12 граней



Тетрагон-
тритетраэ
др
12 граней



Пентагон-
тритетраэ
др
12 граней

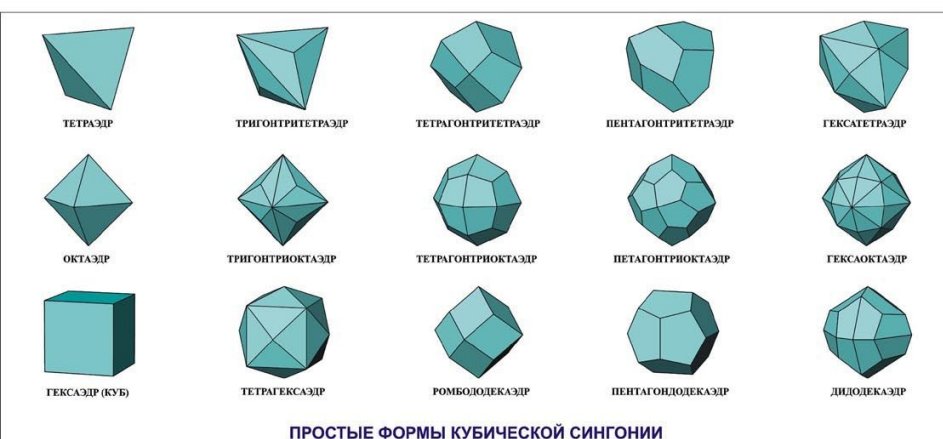
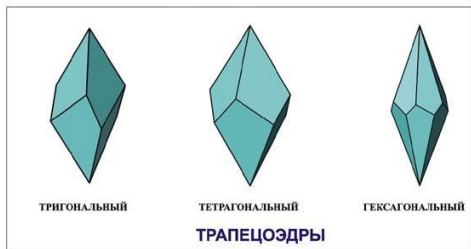
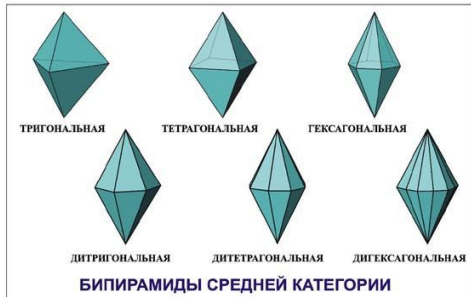
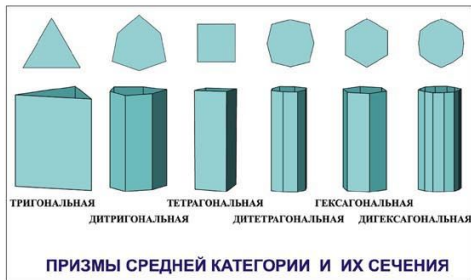


Гексатетраэ
др
24 грани

Внешняя форма

кристаллов

47 ПРСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ



Простой формой кристалла называют семейство граней, взаимосвязанных симметрическими операциями.

Грань частного положения перпендикулярна, либо параллельна, либо образует равные углы с эквивалентными особыми единичными направлениями.

Грань общего положения подвергается действию всех операций симметрии данной формы, поэтому число граней общей формы равно числу операций симметрии.

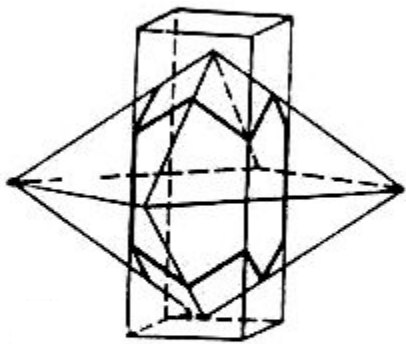
Грани закрытой простой формы полностью замыкают заключенное между ними пространство.

Грани открытой простой формы не замыкают заключенное между ними пространство.

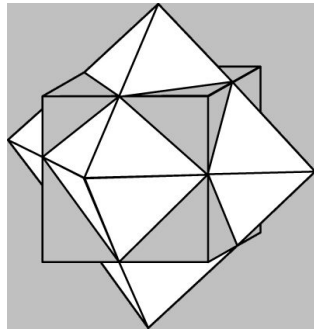
В высшей категории все простые формы закрыты

Внешняя форма

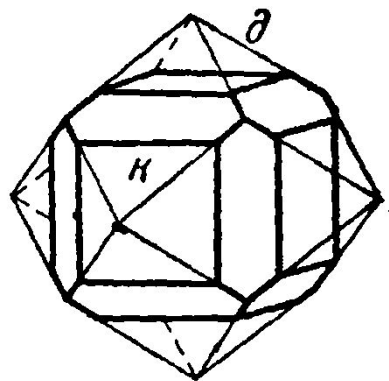
кристаллов Комбинированные формы кристаллов



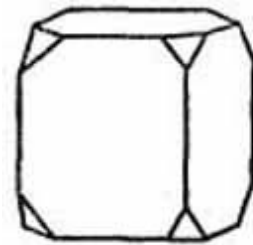
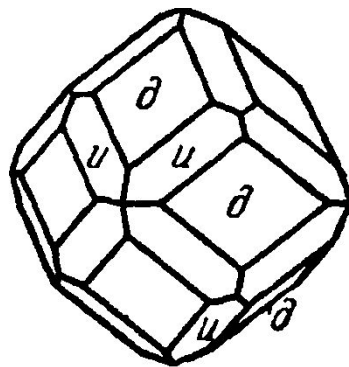
Комбинация тетрагональной призмы и тетрагональной пирамиды (куб и октаэдр)



Комбинация ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра (силикат)



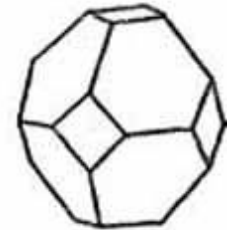
Комбинация куба и ромбического додекаэдра



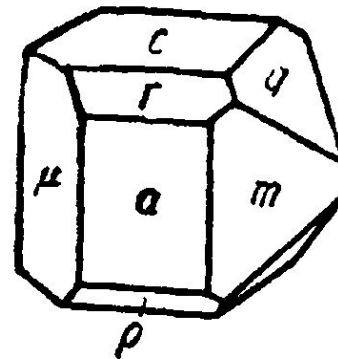
а — куб с вершинами, притуплёнными октаэдрическими гранями;



б — кубооктаэдр с одинаковым развитием кубических и октаэдрических граней;

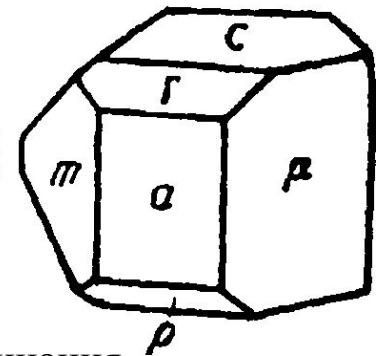


в — октаэдр с вершинами, притуплёнными кубическими гранями



Комбинация

4 пинакоидов: a, c, r, p и трех диэдров: t, u, q (винная кислота)



Внешняя форма кристаллов.

Комбинированные формы кристаллов



октаэдрический



*Гексагонально
призматически
ромбоэдрический*



*Тригонально
скеленоэдрически
ромбоэдрически
призматический*



*Гексаэдрически
ромбододекаэдрический*



*Пинакодально
гексагонально
призматический*

Законы внешней

огранки

В огранке кристалла выделяются **грани**, которые пересекаются по **ребрам**, сходящимся в **вершинах**.

Формула Эйлера (1752) - Декарта (1630) для многогранников топологически эквивалентных сфере:

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

Декарт показал, что сумма углов всех граней многогранника равна одновременно $360^\circ(\text{Ребра} - \text{Грани})$ и $360^\circ(\text{Вершины} - 2)$.

Основные свойства:

1. Прямоугольность и плоскогранность,
2. Анизотропия – неодинаковые свойства в разных направлениях
3. Однородность – равные свойства в параллельных направлениях

Условия роста кристаллов в

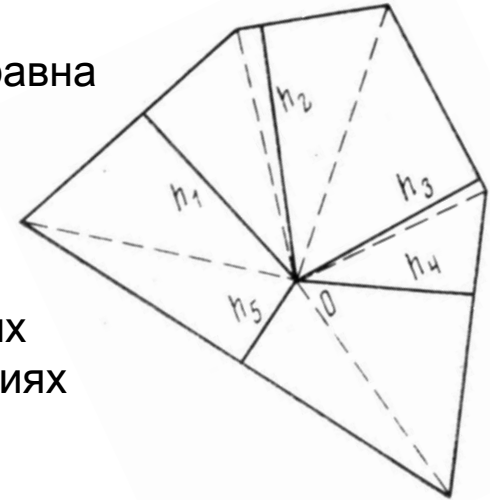
природе:

1. неоднородное давление лежащих выше горных пород,
2. неравномерная диффузия вещества к его разным частям,
3. однонаправленная миграция вещества к растущему кристаллу,
4. рост в твердой среде за счет химического замещения зерен и кристаллов других минералов, ...

Это приводит к росту кристаллов в форме **многогранников**.

Ретикулярной плотностью грани называется число ее узлов, приходящееся на единицу ее поверхности. “Идеальный габитус” кристалла может быть определен в простейшем случае в соответствии с ретикулярными плотностями R_{hkl} отдельных граней (либо ретикулярной площадью S_{hkl}).

Габитус - характеристика степени развития простых форм, участвующих в огранке данного кристалла.



Законы внешней

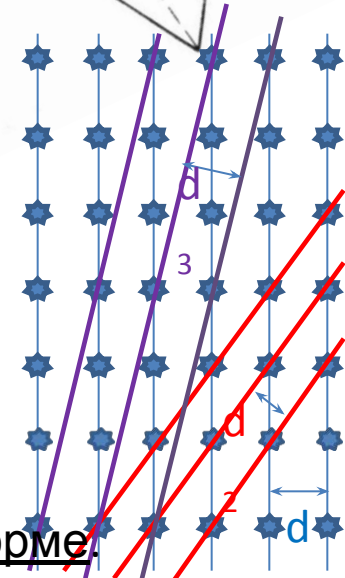
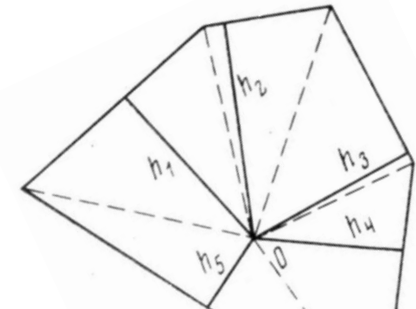
огранки

Правило Браве: грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток – ретикулярным плотностям граней. Ретикулярная площадь:

$$S_{hkl}^2 = h^2 S_{(100)}^2 + k^2 S_{(010)}^2 + l^2 S_{(001)}^2 \quad \text{для ромбического кристалла}$$

- Идеальная огранка кристалла определяется пересечением наиболее близко расположенных к центру кристалла плоскостей.
- Расстояния от центра до грани будут обратно пропорциональны ретикулярным плотностям R_{hkl} (пропорциональны S_{hkl})
- Огранка кристалла определяется наиболее медленно растущими гранями. (**Правило Кюри-Вульфа:** наиболее развитыми на поверхности кристалла будут грани с наименьшими скоростями роста)
- Минимальной скоростью обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние между которыми наибольшее, а следовательно, сила связи между которыми наименьшая.

Правило Браве нельзя применять только в его примитивной форме.



1



SiO_2 – кварц. Максимальная плотность – у грани пинакоида (0001), который практически никогда не проявляется в огранке

Законы внешней

огранки.

Поправки (симметрия, природа атомов и особенности химической связи в кристаллах, поверхностная энергия):

Ниггли (1918): морфология кристалла определяется не только трансляциями, но и нетрансляционными элементами симметрии пространственной группы.

Донней (J.D.H. Donnay) и Харкер (David Harker) (1937): морфологическая важность грани зависит от типа элементов симметрии, перпендикулярных ей. То есть грани, перпендикулярные простым осям и плоскостям симметрии, морфологически важнее, чем грани, перпендикулярные винтовым осям тех же порядков и плоскостям скользящего отражения.

$$S_{hkl}^2 = h^2 S_{100}^2 + k^2 S_{010}^2 + l^2 S_{001}^2 + 2(hk S_{100} S_{010} \cos \nu + kl S_{010} S_{001} \cos \lambda + lh S_{001} S_{100} \cos \mu)$$

Для кварца

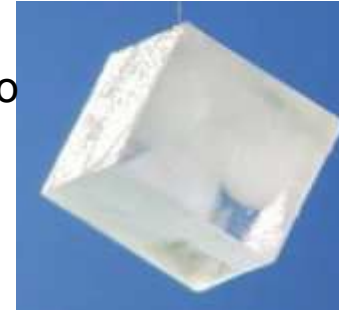
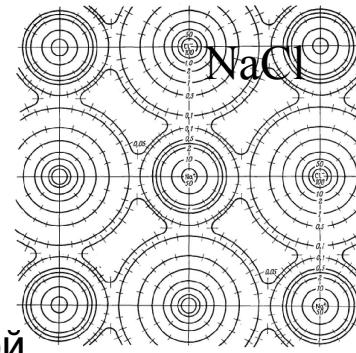
(SiO₂):
Отсутствие пинакоида (0001) на кристаллах кварца объясняется наличием тройных винтовых, а не простых осей симметрии, перпендикулярных граням данной формы. Т.о. пинакоид с высокой ретикулярной плотностью по Браве переходит с первого на последнее место по морфологической важности.



Законы внешней

огранки

Поправки (симметрия, природа атомов и особенности химической связи в кристаллах, поверхностная энергия):



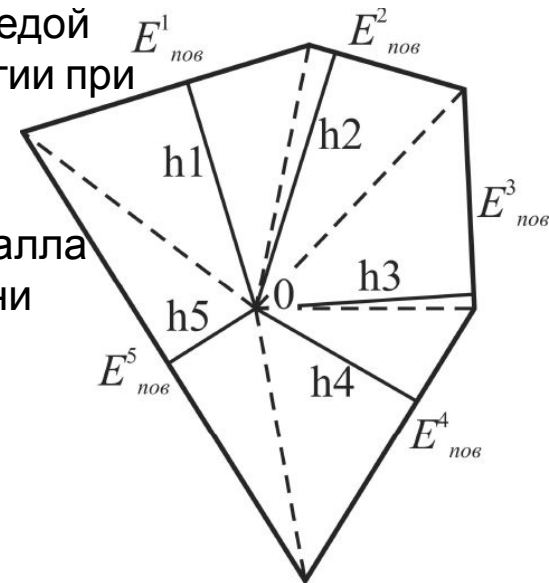
Хартман и Пердок : важнейшие морфологические законы кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил химической связи в структуре (РВС цепочки от английских слов “Periodic Bond Chain”). Важнейшие грани кристалла по теории РВС – это плоскости, параллельные по меньшей мере двум векторам РВС.

Правило П. Кюри, Гиббса и Вульфа (термодинамический подход)

- Скорость роста граней зависит от поверхностной энергии (П. Кюри)
- Кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии со средой имеет форму, соответствующую минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме (Гиббс).

- Минимум поверхностной энергии $E_{пов}$ при данном объеме кристалла достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их поверхностным энергиям (теорема Вульфа):

$$h_1 : h_2 : h_3 = E_{пов1} : E_{пов2} : E_{пов3}$$



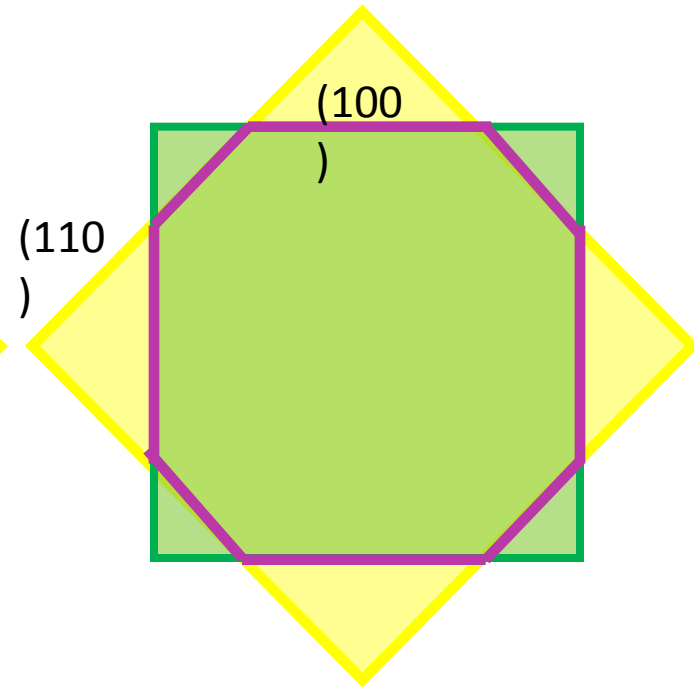
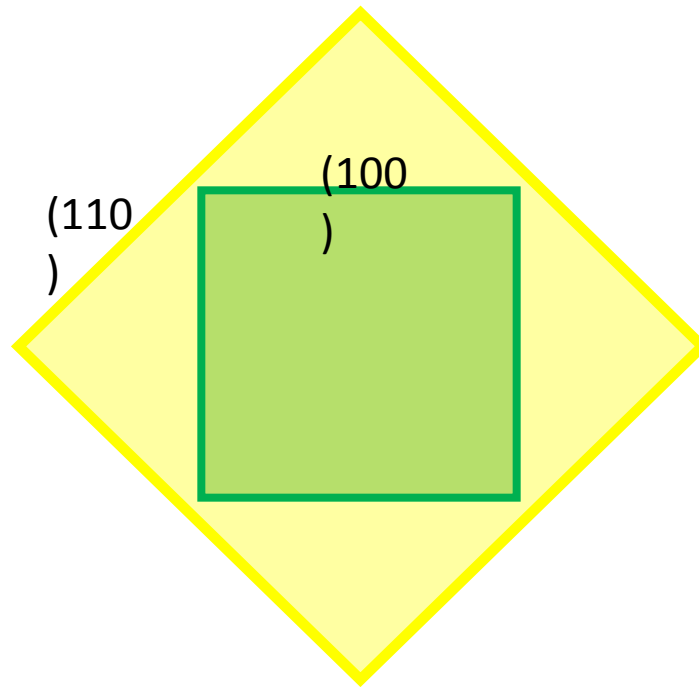
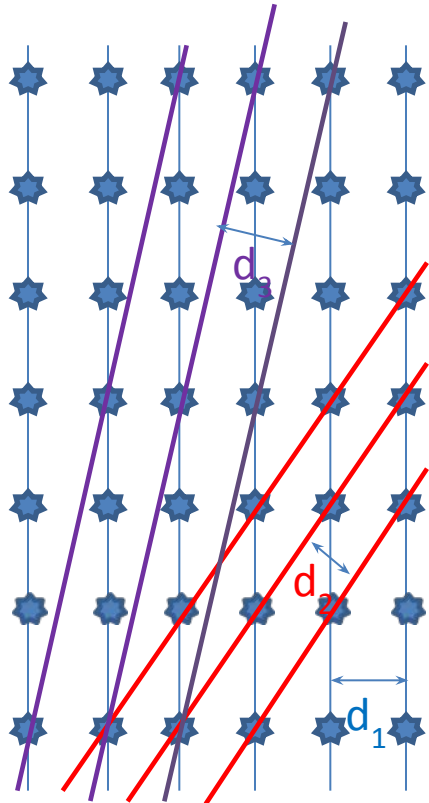
Законы внешней

Правило Кюри, Гиббса и Вульфа

огранки.

Для определения огранки необходимо рассчитать энергии всех граней, которые могут принимать участие в огранке.

$$h_1 : h_2 : h_3 = E_{\text{пов1}} : E_{\text{пов2}} : E_{\text{пов3}}$$



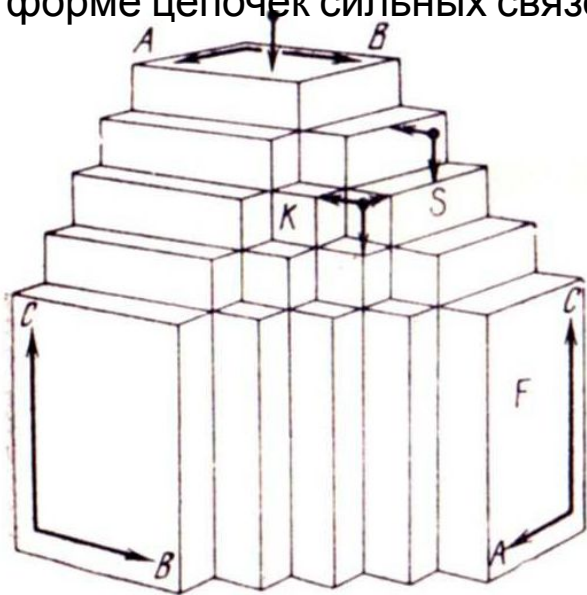
1. Максимальное межплоскостное расстояние
2. Плоскости, которые расположены близко к «центру», потому что плоскости, удаленные дальше не пересекаются с ближайшими и в огранке не участвуют.

Законы внешней

огранки

Хартман и Пердок постулируют, что важнейшие морфологические зоны кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил химической связи в структуре (по теории РВС).

Внесли в теорию эмпирические коэффициенты, учитывающие наличие в той или иной простой форме цепочек сильных связей. Важнейшие грани кристалла – это плоскости, параллельные по меньшей мере двум векторам РВС.



«F – грани» - гладкие, развитые, часто встречаемые;

На втором месте – грани или ретикулярные плоскости, содержащие хотя бы одну цепь химических связей

«S- грани» - менее гладкие, менее хорошо развитые и менее часто встречаемые, нередко это «ступенчатые грани»;

На третьем месте плоскости, в которых не расположена ни одна прямая цепь связей между строительными элементами кристалла

Заключение: рассмотрели поправки, учитывающие симметрию, природу атомов и особенности химической связи в кристаллах, поверхностную энергию.

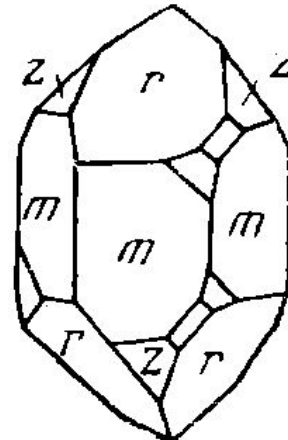
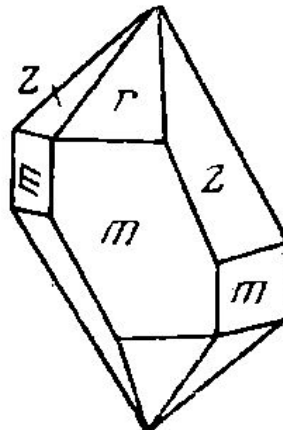
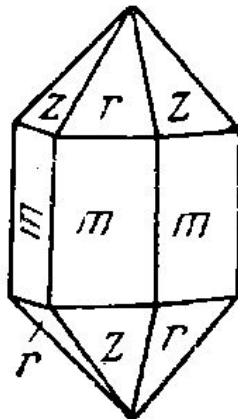
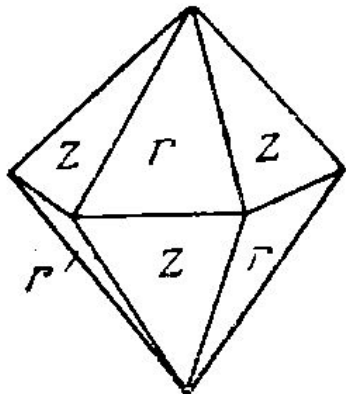
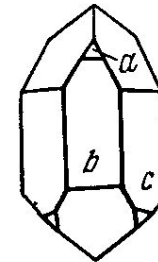
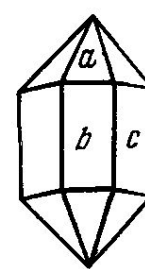
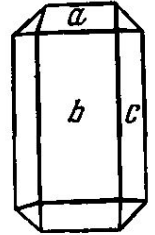
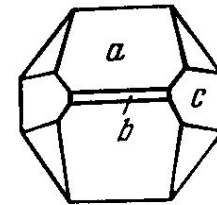
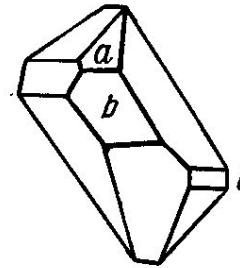
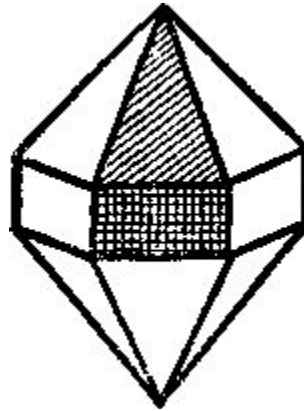
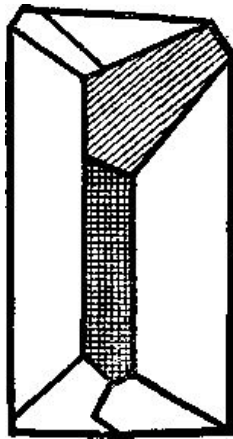
Не учли, что поверхностное и приповерхностное расположение атомов отличается от расположения атомов в кристалле. Также есть границы кристаллических зерен, двойники, блоки мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, ...

Такие морфологические оценки проводятся, используя энергетические представления метода атомистического моделирования либо квантовохимические подходы.

Закон постоянства

Рост кристаллов из растворов (**углов** постоянных физико-химических условиях – давлении и температуре) практически всегда происходит за счет параллельного наложения новых плоских сеток их кристаллической структуры, поэтому **углы между одинаковыми гранями всегда остаются неизменными**. Этот закон называется законом постоянства граничных углов - Н. Стенон в 1669 г.

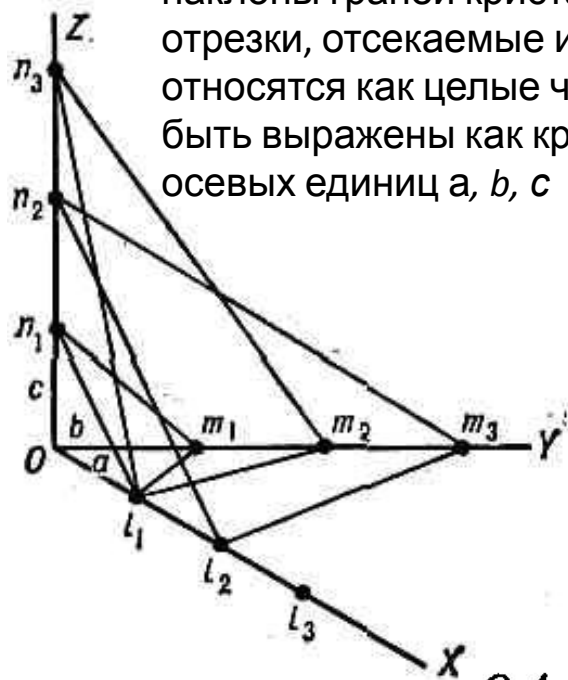
Раздел кристаллографии, занимающийся измерением углов между гранями, называется **гонометрией**.



углы между одинаковыми гранями в кристаллах, принадлежащих к **одной полиморфной модификации данного вещества**

Закон целых чисел в кристаллографии

Если за координатные оси Ox, Oy, Oz выбрать некоторые рёбра кристалла, то взаимные наклоны граней кристалла таковы, что отрезки, отсекаемые ими на осях координат, относятся как целые числа l, m, n , т. е. могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц a, b, c



$$OA_1 \neq OA_2 \neq OA_3,$$

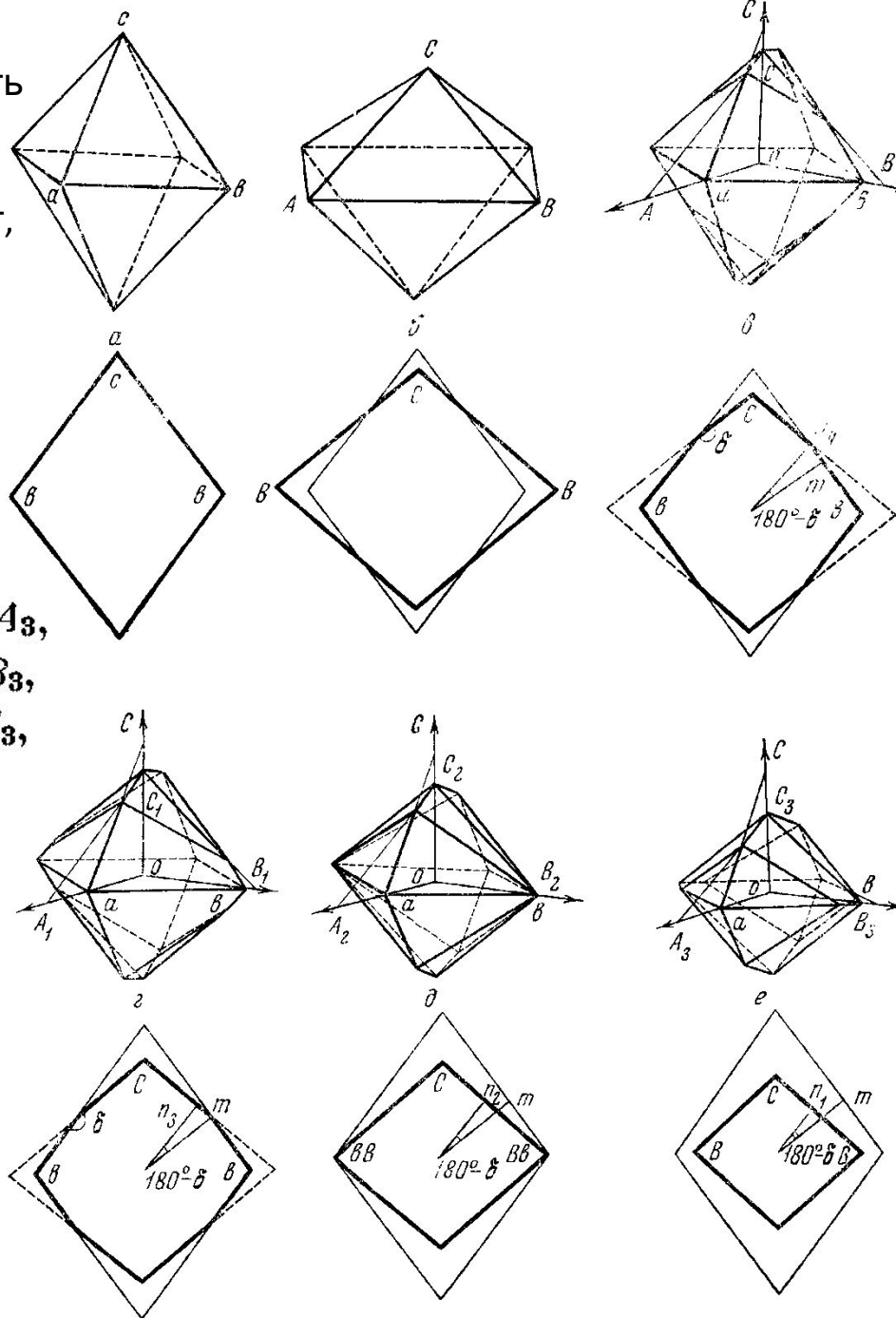
$$OB_1 \neq OB_2 \neq OB_3,$$

$$OC_1 \neq OC_2 \neq OC_3,$$

$$OA_1 : OB_1 : OC_1 =$$

$$= OA_2 : OB_2 : OC_2 =$$

$$= OA_3 : OB_3 : OC_3.$$



Наличие осевых единиц и привело к выводу о трёхмерной периодичности строения кристаллов, т. е. о существовании кристаллической решётки. Грани кристалла соответствуют атомарным плоскостям решётки, а рёбра — её рядам,

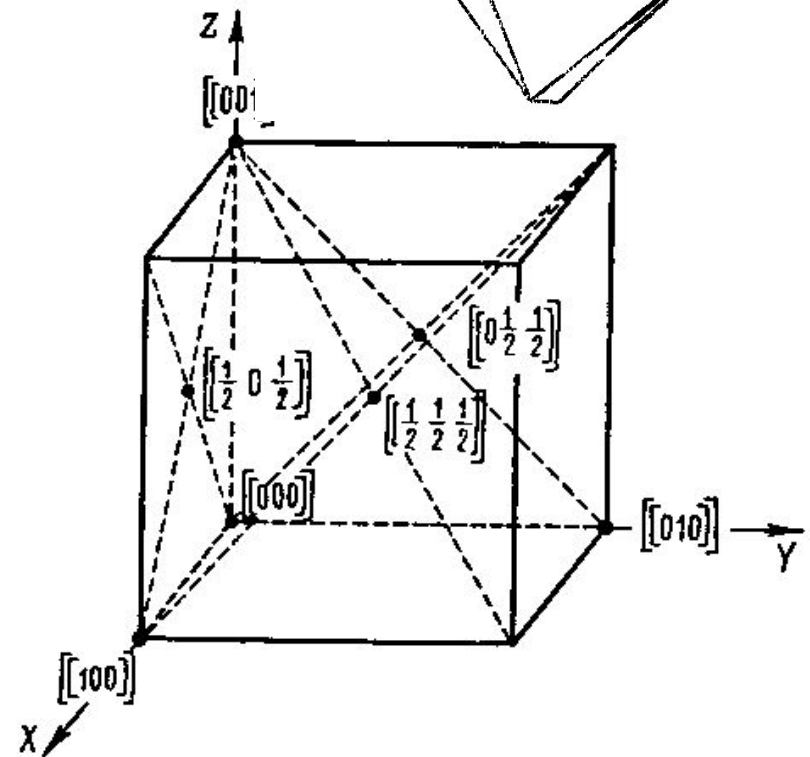
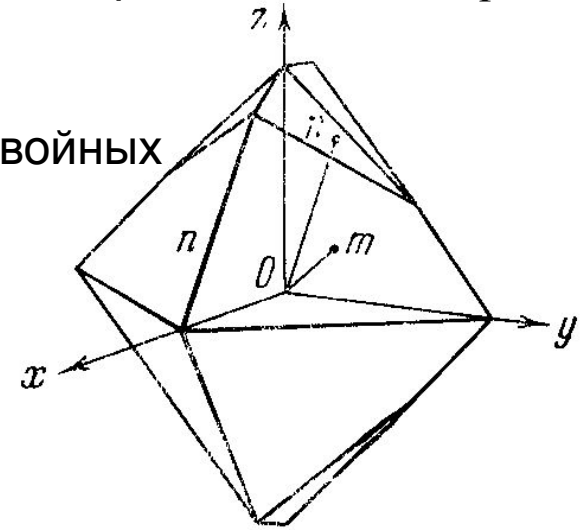
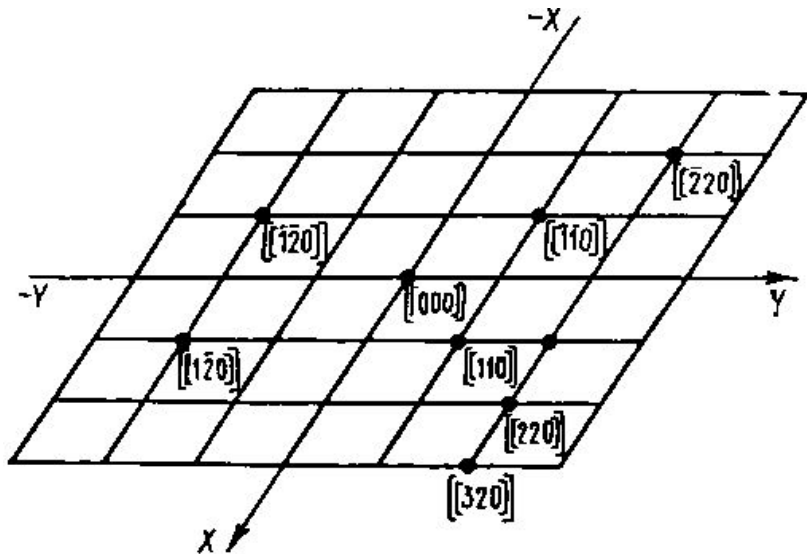
Кристаллографические СИМВОЛ СИМВОЛ

узла

Положение любого узла решетки определяется радиус вектором $t = ma + nb + pc$.
 m, n, p - три числа, которые называют индексами.

Символ узла – совокупность чисел m, n, p , записанная в двойных квадратных скобках $[[mnp]]$.

Индекс в символе могут быть положительными, отрицательными, целыми и дробными.



Кристаллографические символы рядов

Ряд или узловая прямая в решетке (ребро) кристаллического многогранника характеризуются наклоном в выбранной системе координат.

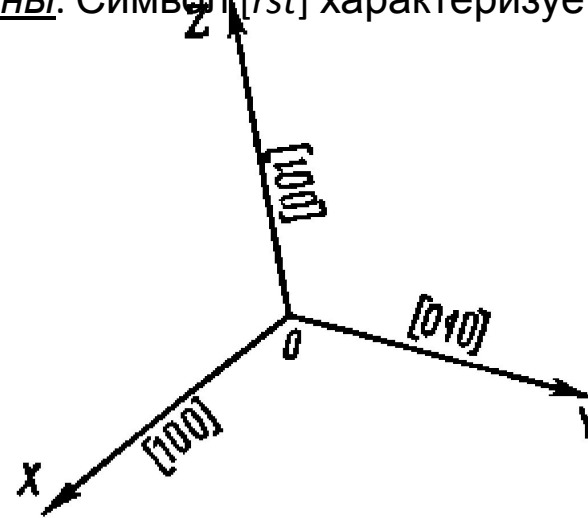
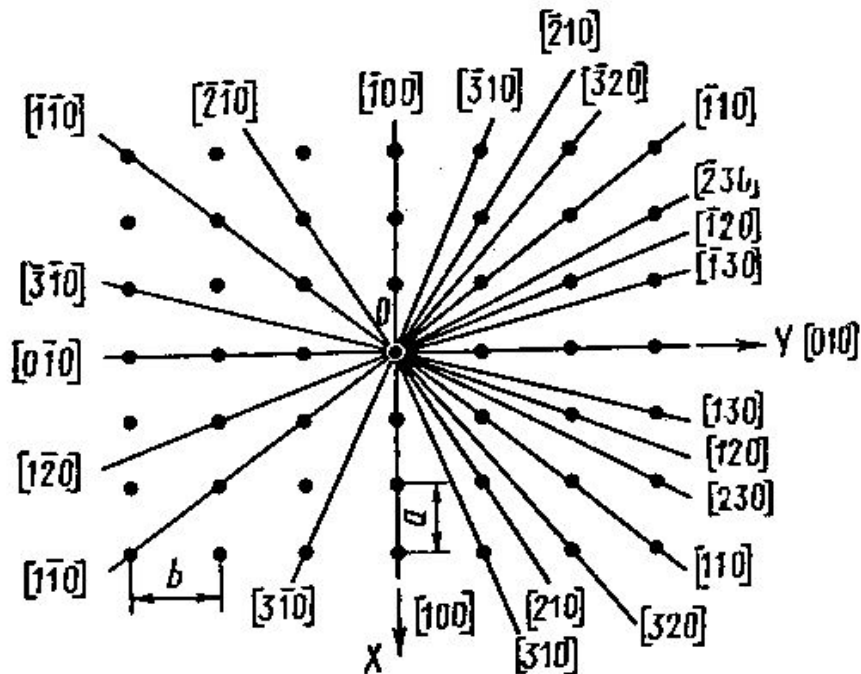
Направление ряда определяется двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за символ ряда и пишут в квадратных скобках $[rst]$.

За определение символа ряда принято выбирать узел, ближайший к началу координат. Если индексы в символе ряда кратные, их можно сократить на целое положительное число.

Индексы в символе могут быть положительные или отрицательные и только целые.

Совокупность симметрично эквивалентных направлений записывается в угловых скобках $\langle rst \rangle$.

Грани кристалла, пересекающиеся по параллельным ребрам, образуют пояс, или зону, а общее направление этих ребер называется осью зоны. Символ $[rst]$ характеризует ось зоны.



Символы осей координат $[100]$, $[010]$, $[001]$ не зависят от углов между осями координат и от осевых отрезков. Это основное отличие кристаллографической системы координат от других систем координат.

Кристаллографические

Символ плоскостей (граней). Параметры Вейса. Символы Миллера

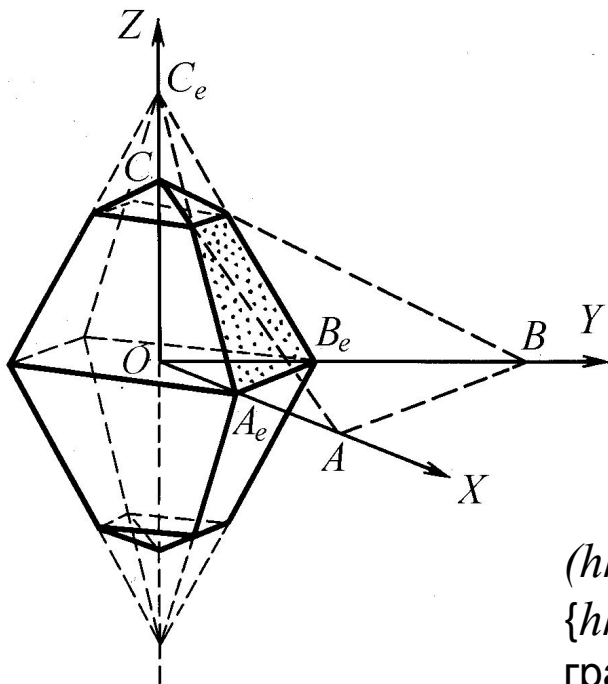
Закон Гаюи, или закон рациональности отношений параметров граней кристалла: Двойные отношения размерных параметров двух любых граней кристалла равны отношению *целых небольших* взаимно простых чисел.

За единицы масштабов по каждой оси принимают отрезки (параметры), которые некоторая грань кристалла отсекает на координатных осях

$OA_e = a_e$ – масштаб по оси X,
 $OB_e = b_e$ – масштаб по оси Y,
 $OC_e = c_e$ – масштаб по оси Z.

Параметры искомой грани ABC:

$OA = a,$
 $OB = b,$
 $OC = c$



$$p:q:r = a/a_e : b/b_e : c/a_e$$

Целые числа прямо пропорциональные отношениям параметров граней называются параметрами Вейса:

$$p:q:r$$

Целые числа обратные параметрам Вейса – *индексы Миллера*:

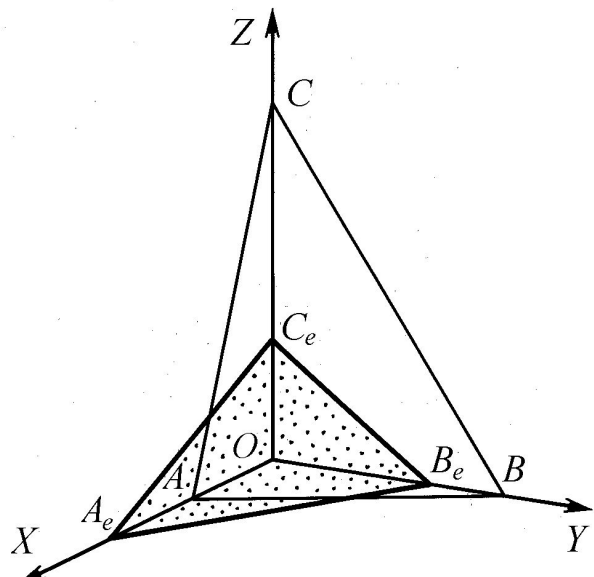
$$h:k:l = 1/p : 1/q : 1/r$$

(hkl) – символ грани

$\{hkl\}$ – совокупность симметрично-эквивалентных граней

Кристаллографические

Символ плоскостей (граней). Параметры Вейса. Символы



$$OA : OB : OC = a : b : c$$

$$OA_e : OB_e : OC_e \equiv a_e : b_e : c_e$$

Пример:

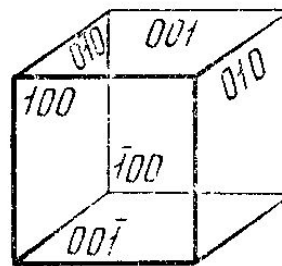
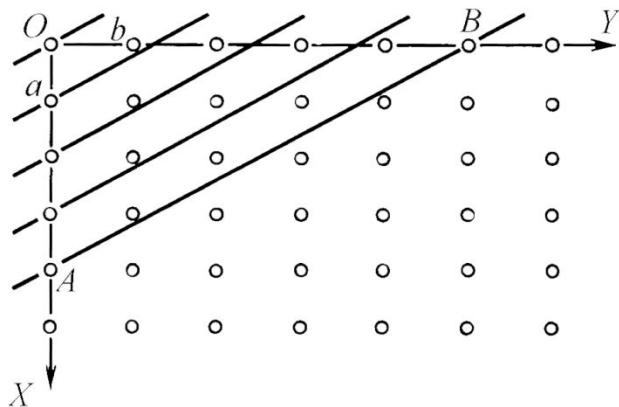
$$p : q : r = 1/2 : 3/2 : 3 = 1 : 3 : 6$$

$$h : k : l = 2/1 : 2/3 : 1/3 = 6 : 2 : 1,$$

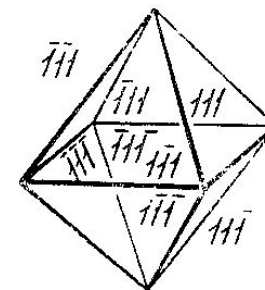
т.е. $(hkl) = (621)$

Двойные отношения размерных параметров двух любых граней кристалла равны отношению **целых меньших взаимно простых чисел**.

Рассмотрим семейство плоскостей 1, 2, 3, ... параллельные



{100}

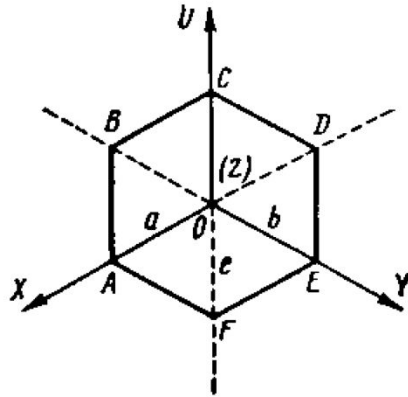
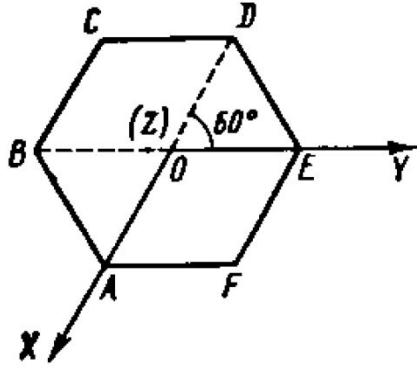


{111}

Кристаллографические

СИМВОЛЫ

Оси гексагональной (тригональной) сингонии. Символы Бравэ.



В трехосной системе координат:

EF: (010) , AF: (100) , AB: $(1\bar{1}0)$,
BC: $(0\bar{1}0)$, CD: $(\bar{1}00)$, DE: $(\bar{1}10)$

Одинаковые грани, связанные друг с другом преобразованиями симметрии, имеют разные символы. Это неверно.

Вводят третью ось U (координатные оси пересекаются под углом 120°), ось Z совпадает с осью 3-го или 6-го порядков.

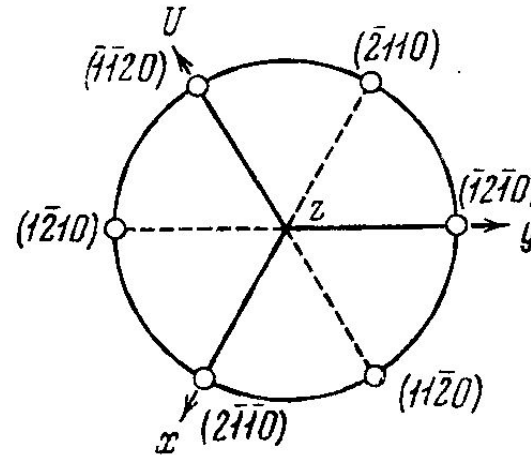
Тогда индексы Бравэ: $(hkil)$.

$$k+i=-h,$$

$$h+k+i=0$$

В четырехосной системе координат симметрично-эквивалентные грани описываются однотипными символами:

EF: $(01\bar{1}0)$, AF: $(10\bar{1}0)$, AB: $(1\bar{1}00)$,
BC: $(0\bar{1}10)$, CD: $(\bar{1}010)$, DE: $(\bar{1}100)$.



$(11\bar{2}0), (2\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}\bar{2}10), (\bar{1}120), (\bar{2}110), (\bar{2}\bar{1}10)$ $\{11\bar{2}0\}$

$(110), (2\bar{1}0), (\bar{1}\bar{2}0), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{2}10), (\bar{1}20)$?

Основные формулы структурной кристаллографии

Межплоскостные расстояния для семейства плоскостей (hkl) определяют по формуле

$$d_{hkl} = \frac{1}{hb_1 + kb_2 + lb_3} = \frac{1}{K_{hkl}}$$

Длина вектора K_{hkl} вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} K_{hkl}^2 &= |hb_1 + kb_2 + lb_3|^2 = (hb_1 + kb_2 + lb_3)(hb_1 + kb_2 + lb_3) = \\ &= h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 + 2k[b_2b_3] + 2lh[b_3b_1] + 2hk[b_1b_2] = \\ &= h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 + 2klb_2b_3 \cos \alpha + 2lhb_3b_1 \cos \beta + 2hkb_1b_2 \cos \gamma \end{aligned}$$

Столь громоздкой формулой нужно пользоваться только лишь для триклинных и моноклиных кристаллов. Для остальных (в которых можно ввести ортогональную систему координат) формулы существенно упрощаются.

- Написанные формулы наглядно показывают, что межплоскостные расстояния, а значит, и ретикулярная плотность плоскостей уменьшается по мере увеличения индексов плоскостей.
- Значения d_{hkl} , получаемые из указанных выражений - это расстояния вдоль нормали к плоскости hkl , которая отсекает на осях координат отрезки a_1/h , a_2/k , a_3/l . Эти плоскости на обязательно являются атомными сетками.

Для моноклиной сингонии

$$\begin{aligned} d_{hkl}^2 &= |hb_1 + kb_2 + lb_3|^2 = (h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 + 2lhb_3b_1 \cos \beta^*)^{-1} \\ \beta^* &= 180^\circ - \beta; \dots \alpha = (a_1 \sin \beta)^{-1}; \dots b_2 = a_2^{-1}; \dots b_3 = a_3^{-1} \end{aligned}$$

Для ромбической сингонии

$$d_{hkl}^2 = (h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2)^{-1}; \dots b_1 = a_1^{-1}; \dots b_2 = a_2^{-1}; \dots b_3 = a_3^{-1}$$

Для гексагональной сингонии

$$d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + hk)b_1^2 + l^2b_3^2)^{-1}; \dots b_1 = 2/(a_1 3^{-1/2}); \dots b_3 = a_3^{-1}$$

Для тригональной сингонии

$$\begin{aligned} d_{hkl}^2 &= \{[h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \cos \alpha]b_1^2\}^{-1}; \\ \cos(\alpha^* / 2) &= \cos(\alpha / 2) / 2; \dots b_1 = 1/(a_1 \sin \alpha^*) \end{aligned}$$

Для тетрагональной сингонии

$$d_{hkl}^2 = [(h^2 + k^2)b_1^2 + l^2b_3^2]^{-1} \dots b_1 = a_1^{-1} \dots b_3 = a_3^{-1}$$

Для кубической сингонии

$$d_{hkl}^2 = [(h^2 + k^2 + l^2)b_1^2]^{-1} \dots b_1 = a_1^{-1} = a_2^{-1} = a_3^{-1}$$