



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

АТЫРАУСКИЙ ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА

Кафедра «Геология»



КУРС ЛЕКЦИИ

по дисциплине: «Кристаллография»

специальность: 050706 - «Геология и разведка месторождений
полезных ископаемых»

Диаров М.Д. – академик, д.г.-м. наук
Калимова Н.Т.- доцент АИНиГ

Издание первое

Атырау-2006

ПРОГРАММА

Курса «Кристаллография»

1. Содержание учебных занятий по кристаллографии

- 1.1. Введение. Содержание и задачи кристаллографии. Значение и положение кристаллографии и кристаллохимии среди других наук. Краткий исторический обзор развития кристаллографии. Понятие о кристалле и кристаллическом веществе. Аморфное и анизотропное вещество. Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Структура кристалла. Основные свойства кристаллов и их распространение. Основные задачи практической кристаллографии.
- 1.2. Основные законы геометрической кристаллографии. Закон плоскогранности. Закон симметрии. Закон постоянства углов. Закон целых чисел. Закон поясов, зон.
- 1.3. Понятие о симметрии и сингониях. Плоскость, центр, ось симметрии. Характер координатных осей в кристаллах различных сингоний. Осевые единицы. Кристаллографические категории и сингонии. Элементарные параллелепипеды для различных кристаллов (сингоний). Параметры, индексы (символы) граней и их определение. Работа Е.С Федорова, как наиболее важные исследования в области геометрической кристаллографии.
- 1.4. Характеристика кристаллов всех сингоний. Классы каждой сингонии. Названия и формулы 32 видов симметрии. Простые формы и комбинации. Обзор простых форм по сингониям.
- 1.5. Измерение кристаллов. Гониометры прикладные и отражательные - одноокружные и двухокружные. Приемы измерения кристаллов. Основные свойства проекций. Составление стереографической проекции при помощи сетки Вульфа. Общие сведения об установке кристаллов.
- 1.6. Понятие о двойниках и сростках. Плоскость срастания. Типы двойников. Морфология и типы кристаллических агрегатов.
- 1.7. Рост и растворение кристаллов. Этапы роста кристаллов. Методы выращивания кристаллов. Выращивания из паров, растворов охлаждения, испарения, вращением кристаллов, из расплавов.

1.8. Физические и тепловые свойства, кристаллов. Оптические и электрические свойства кристаллов. Пироэлектричество, пьезоэлектричество, гигроскопичность, люминесценция, радиоактивность.

1.9. Рентгеновские методы изучения внутренней структуры кристаллов.

1.10. Кристаллохимия. Структура кристаллов. Типы решетки. Прimitивная, базоцентрированная, объемноцентрированная, гранецентрированная. Понятие о плотнейшей упаковке, координационных числах, ионных и атомных радиусах. Ионные, молекулярные, металлические, ковалентные кристаллы. Жидкие кристаллы; Сметические, нематические, холестерические. Изоморфизм и полиморфизм.

Учение о минеральных скоплениях

Познание состава, свойств, области применения, области образования месторождений полезных ископаемых представляет сложную задачу. Для ее решения привлекают многие науки. Среди них:

1. Кристаллография - наука о кристаллах и кристаллическом состоянии вещества, для которого характерны решетчатое строение и симметрия кристаллического образования.

Кристаллография – наука о кристаллах. Она изучает форму, внутреннее строение, происхождение и свойства кристаллических веществ. По-гречески «кристаллос» означает «застывший на холоде». Так греки называли лед и горный хрусталь, полагая, что последний образовался так же, как и лед, при низкой температуре. Впоследствии кристаллами стали называть все твердые тела, образующиеся в природе и в лабораторных условиях и имеющие многогранную форму.

Кристаллографию делят на геометрическую, физическую, химическую (кристаллохимия) и оптическую (кристаллооптика). Геометрическая кристаллография объединяет учение о симметрии кристаллов и учение о формах и геометрии структур. Физическая кристаллография изучает физические свойства кристаллов. Кристаллохимия устанавливает зависимость между строением кристалла (физическими и геометрическими свойствами) и их химическим составом. Кристаллооптика изучает оптические свойства вещества.

В течение длительного времени кристаллография была частью минералогии, одной из ее вступительных глав. Но с конца 19 века кристаллография стала самостоятельной наукой. Это произошло по нескольким причинам:

- С развитием химии, особенно органической химии, стало ясно, что кристаллическую форму имеет огромное количество веществ, ничего общего с минералами не имеющих.
- Кристаллы, точнее кристаллические вещества, имеют чрезвычайно широкое развитие. Подавляющее большинство окружающих нас тел и предметов имеют кристаллическое строение: земля или камни, стены и крыши наших домов, даже деревья (в основной массе дерево состоит из целлюлозы, вытянутые молекулы которой образуют кристаллическую структуру).

2. Минералогия - наука о минералах – «физически или химически индивидуализированных продуктах земных химических реакций, состоящих из химических молекул» (Вернадский, 1923).

Минералогия сформировалась в конце 19 в начале 20 столетия. Это связано с двумя событиями:

а) с открытием в химии (Менделеевым) периодического закона, ставшего компасом для минералогических исследований;

б) с применением рентгеноструктурного метода в кристаллографии – связь свойств кристаллов с их структурой.

3. Петрография - («петра» – скала), наука, занимающаяся описанием горных пород в отношении их минералогического и химического состава, текстуры и структуры и условий залегания.

4. Палеонтология - [(он), род. пад., онтос - существо] – биологическая наука, изучающая по ископаемым остаткам организмов и следам их жизнедеятельности историю развития растительного и животного мира прошлых геологических эпох, восстанавливающая филогенетические взаимоотношения организмов и их формообразование в зависимости от среды обитания.

На основе изучения этих остатков устанавливается возраст содержащих их отложений и других горных пород, и выделяются стратиграфические единицы.

5. Геохимия - наука о химическом составе Земли и законах пространственного и хронологического распределения, сочетания и движения химических элементов (атомов) в различных оболочках Земли и

особенно в земной коре при различных природных процессах.

6. Геофизика - наука о физических процессах и связанных с ними явлениях, происходящих в твердой, жидкой и газообразной оболочках земли.

Сюда относится учение о гравитационном и магнитном полях, землетрясениях (сейсмология), тепловом режиме (геотермика), электрических токах в твердой, жидкой и газовой средах, движении атмосферы (метеорология), движении водных масс (гидрология). Геофизические данные в значительной мере используются в поисках минеральных скоплений и являются исходными для суждения о составе и строении земного шара на глубинах, недоступных непосредственному исследованию. Особенно широко геофизические исследования применяются при изучении строения поверхностной части земной коры в связи с поисками и разведкой различных видов минеральных скоплений.

Геофизические методы разведки основаны на различных физических свойствах горных пород: гравитационных, магнитных, электрических, упругих, радиоактивных и тепловых (плотность и интенсивность намагничивания, измерение сопротивления пород при пропускании через них электрического тока; скорость распространения упругих колебаний, вызванных взрывами или ударами; измерение различных проявлений радиоактивности - ионизации почвенного воздуха).

Изучаемые физические явления подчинены определенным закономерностям, которые выражены аналитически в виде математических уравнений, определяющих глубину, форму и положение тел минеральных скоплений в пространстве относительно точки наблюдений, а также характеризующих физические свойства этих тел. Для нахождения указанных параметров используется совокупность уравнений, составляемых для ряда точек наблюдения. Данные геофизические методы разведки имеют большое практическое значение в тех случаях, когда методы математического анализа приводят к простым уравнениям, с помощью которых можно определить все входящие в них параметры.

Геофизические измерения в воздухе получили специальное название аэрометодов, в буровых скважинах – каротажа скважины.

СНГ имеет высокоразвитую теоретическую базу, созданную многочисленными учеными и инженерами-геофизиками. Сложная аппаратура высокого класса точности для производства геофизических измерений на земле, в воздухе и в буровых скважинах выпускается специальными заводами геофизического приборостроения.

7. Историческая геология - раздел геологии, изучающий историю и

закономерности развития Земли с момента образования земной коры.

Задачи исторической геологии:

- а) установление последовательности образования различных пород во времени, т.е. расчленение по возрасту;
- б) воссоздание палеогеографической обстановки и условий формирования осадочных пород;
- в) изучение истории тектонических движений и развития тектонических структур;
- г) выяснение последовательности магматических процессов и образования магматических пород.

Очерк развития кристаллографии

Кристаллические вещества были известны с древних времен. Изучением кристаллов занимались многие ученые.

В 1690 г. голландский ученый Христиан Гюйгенс, изучая оптические свойства кристаллов кальцита (CaCO_3), высказал предположение, что наблюдаемые свойства могут быть объяснены закономерным внутренним строением.

В 1669г. Нильсом Стенсоном был открыт первый основной закон кристаллографии – закон постоянства углов между гранями кристаллов.

Примерно в то же время Эразм Бартолин открыл двойное лучепреломление в кристаллах исландского шпата и положил начало кристаллооптике.

М.В. Ломоносовым (1711-1765гг.) была создана корпускулярная теория строения материи. Он много внимания уделял процессам кристаллизации. Он дал объяснение параллельности диаметрально противоположных граней кристаллов - при последовательном наложении слоев корпускул, при росте кристалла грани последовательно перемещаются параллельно самим себе. Теория М.В. Ломоносова дала возможность совершенно правильно объяснить закон постоянства углов.

В 1774г. Р.Ж. Аюи открыл второй основной закон кристаллографии – закон целых чисел. Он предположил, что положение каждой грани кристалла можно в пространстве отразить тремя целыми числами. Например, CaCO_3 раскалывается строго определенным образом, образуя ровные блестящие поверхности. Аюи предположил, что молекулы, составляющие кристалл, имеют постоянную форму параллелепипедов. Складывая из таких молекул кристалл, можно выразить положение каждой его грани в пространстве тремя целыми числами. Миллер стал применять в кристаллографии методы аналитической геометрии и создал рациональную символику для обозначения граней при помощи индексов.

Все возможные для кристаллов виды симметрии были впервые выведены Гесселем в 1830г. В 1867г. русский ученый академик А.В. Гадолин сделал геометрически правильный вывод 32 видов симметрии кристаллов.

В 1895г. Рентгеном был открыт новый вид излучения. Рентгеновские лучи стали применяться для изучения строения кристаллов и дали ряд новых оригинальных методов исследования.

Во второй половине 19 века в России появилось два крупнейших кристаллографа – Евграф Степанович Федоров и Георгий Викторович Вульф.

Е.С. Федоров (1853-1919гг.) к концу жизни закончил свой громадный труд «Царство кристаллов», являющийся определителем кристаллов. Состав кристаллов может быть определен на основании их внешней формы. Он разработал новый метод их определения – кристаллохимический анализ, являющийся гордостью русской науки. Ему также принадлежат замечательные работы по геометрической кристаллографии и по теории структуры кристаллов. В 1889г. он изобрел двукружный гониометр для измерения углов кристаллов.

Г.В. Вульф (1863-1925гг.) является кристаллографом-физиком. Им проведены весьма ценные исследования по теории роста кристаллов, по жидким кристаллам, а также разработан наиболее простой и легкий метод вычисления констант кристалла и символов граней. Для графических вычислений им построена сетка экваториального типа. Им также выведена основная формула рентгеноструктурного анализа.

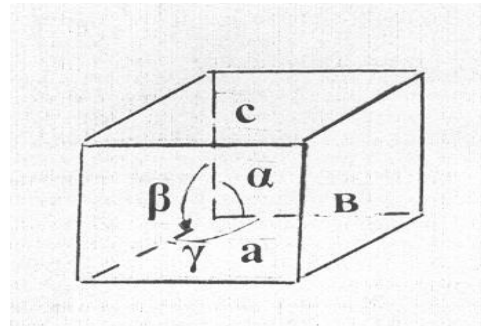
Среди казахстанских ученых в развитии кристаллографии и кристаллохимии особо следует отметить заслуги академика К.И. Сатпаева, А.Ж. Матанова, С.А. Сергеева и др.

Структура кристалла – это конкретное расположение частиц в пространстве.

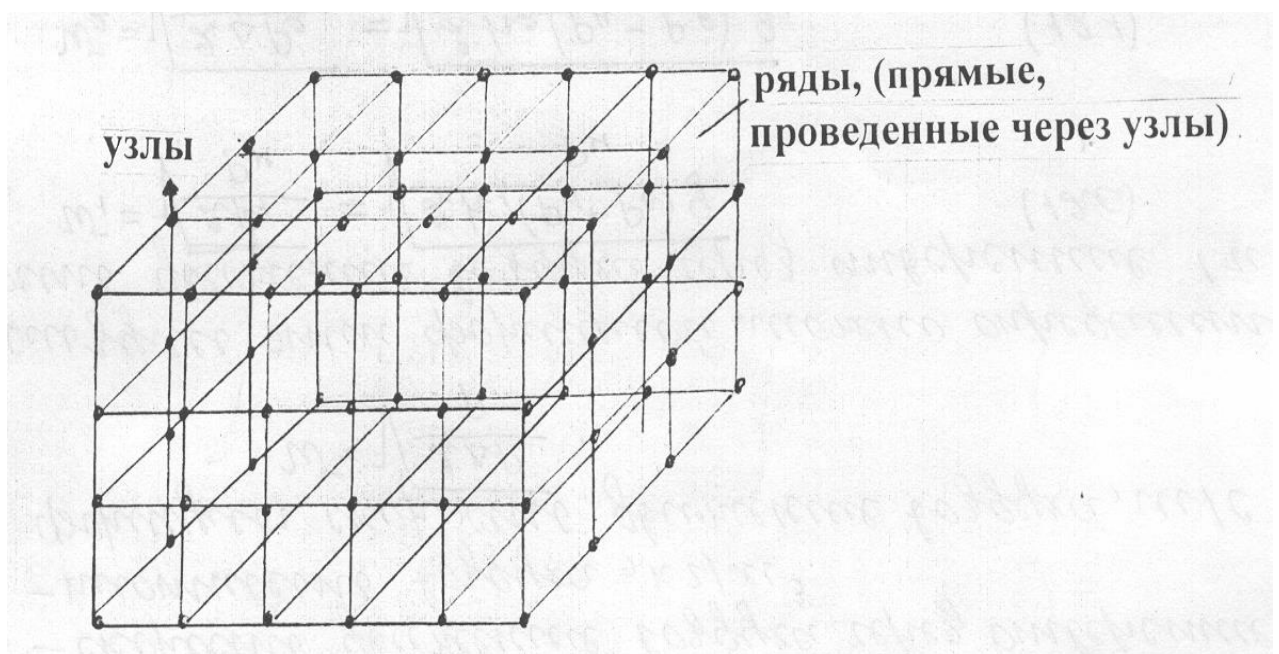
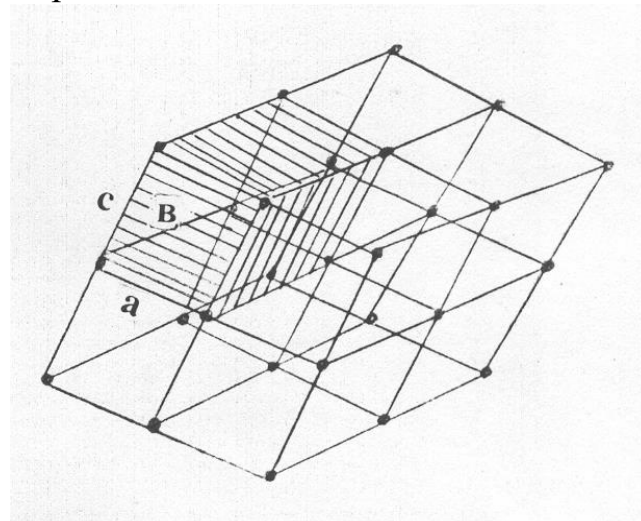
Пространственная решетка – это бесконечное трехмерное периодическое образование или геометрическое построение, с помощью которого в кристаллическом пространстве выявляются одинаковые точки; или пространственная решетка – это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц (или «пустых мест» между частицами).

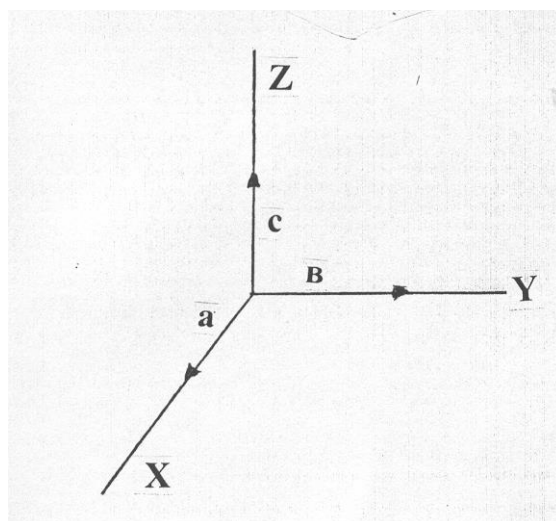
Элементарная ячейка кристаллов - параллелепипед повторяемости, обладающий сингонией данной структуры, при максимальном числе равных его углов между ребрами. При описании структур обычно ограничиваются описанием ее элементарной ячейки.

Элементарная ячейка кристалла – это элементарная часть кристаллической решетки, параллельные переносы (трансляции) которой в трех измерениях позволяют построить всю кристаллическую структуру.

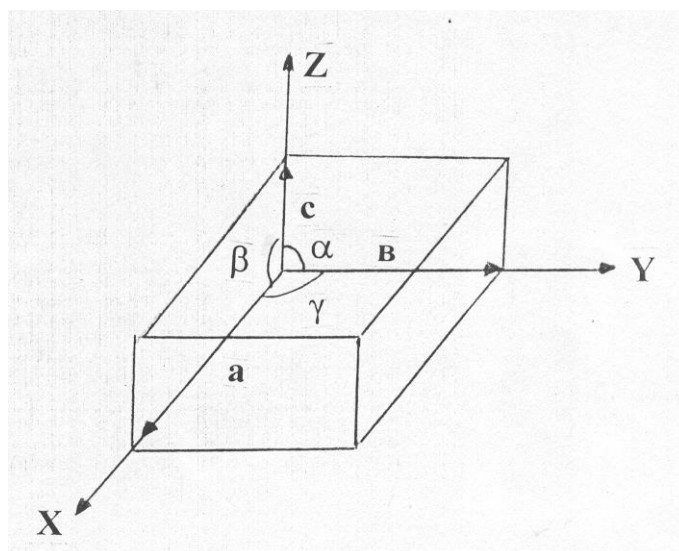


Пространственная решетка является скелетом всякого кристалла независимо от его внешней формы. Элементарные – если узлы решетки лежат только в их вершинах.



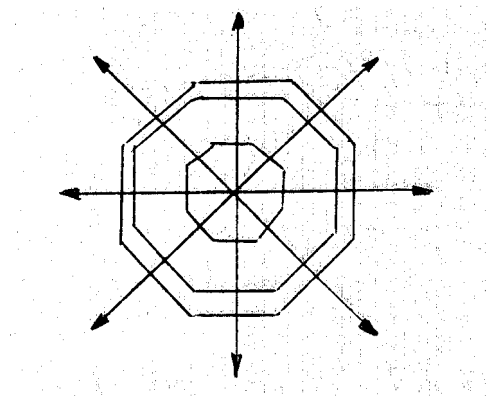


Пространственная решетка

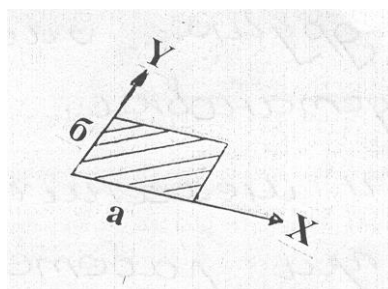


Элементарный параллелепипед

a, b, c – элементарные трансляции соответственно по осям X, Y, Z
 α - угол, лежащий против оси X ; β - угол, лежащий против оси Y ;
 γ - угол, лежащий против оси Z



Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов.



Число узлов на единицу площади называется ретикулярной (сетчатой) плотностью сетки.

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a , b , c называется элементарным параллелепипедом или элементарной ячейкой.

Кристаллами называются твердые тела в виде многогранников, в которые слагающие их частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены закономерно, или, иначе, кристаллы – это **твердые тела ретикулярного строения**.

Структура вещества, т.е. расположение атомов в данном веществе, при сходных термодинамических условиях всегда одинакова. Это означает, например, что все кристаллы кварца SiO_2 имеют одинаковое расположение атомов кремния и кислорода

Закономерное внутреннее строение кристаллов предполагалось учеными давно. Начало этим взглядам можно найти у М.В. Ломоносова и Х. Гюйгенса. В конце 18 века французский ученый Р.Ж. Аюи высказал мысль, что составляющие кристалл молекулы имеют форму параллелепипедов. Впоследствии эти идеи были развиты его соотечественником А. Бравэ.

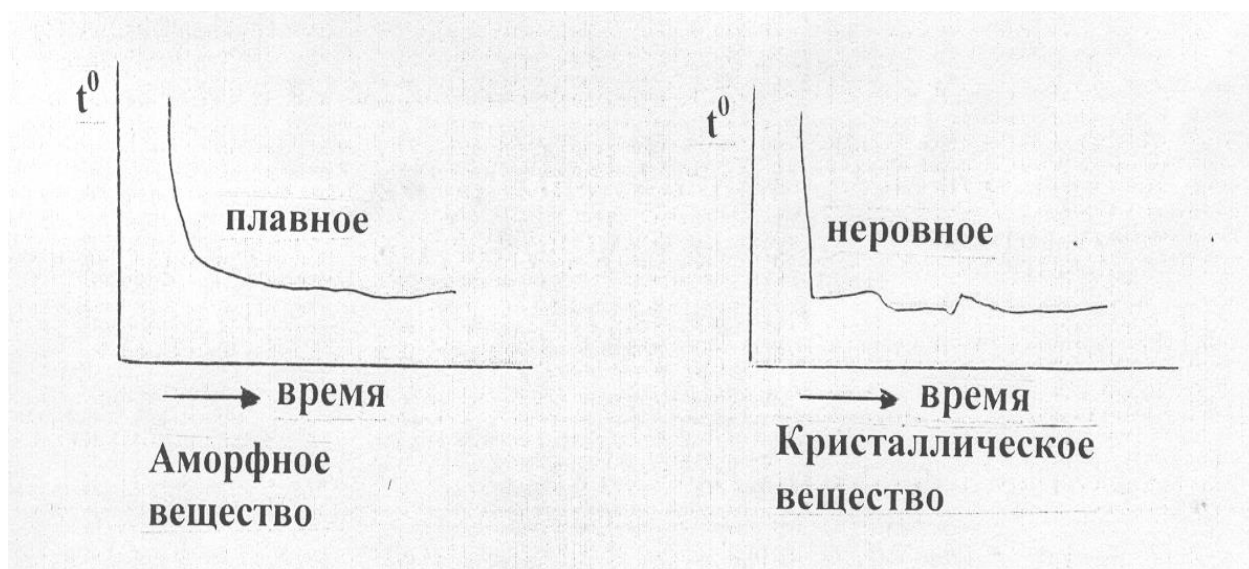
С исчерпывающей полнотой на основе математического анализа теория расположения атомов в пространстве была разработана в конце прошлого

века крупнейшим русским кристаллографом Е.С. Федоровым. Эта теория блестяще подтвердилась после 1912 г. при изучении кристаллов с помощью рентгеновских лучей.

При отсутствии ретикулярного строения тело называется **аморфным** (аморфный – по-гречески «бесформенный»). Резкой границы между аморфными и кристаллическими веществами нет. Аморфное вещество не имеет естественной геометрической формы и правильного внутреннего строения. Частицы его расположены беспорядочно, как в жидкости.

Важнейшие признаки аморфных веществ:

1. Отсутствие четко выраженной температуры плавления.
2. Изотропия, т.е. неизменяемость свойств с изменением направлений.



Кристалл называется **однородным**, если для любой точки, взятой внутри него, найдется такая, что свойства кристалла в обеих этих точках совершенно аналогичны, причем вторая точка отстоит на некотором конечном расстоянии.

Вследствие того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния или силы связи между частицами, большинство свойств кристалла анизотропны, т.е. различны в разных направлениях, но одинаковы в направлениях, симметричных друг другу. Например, слюда расщепляется в одном направлении.

Анизотропной является и скорость роста кристалла. Если бы скорость роста кристалла была бы изотропной, то кристалл был бы в форме шара.

Плоскости, определяемые тремя не лежащими в одном ряду узлами, называются плоскими сетками.

Все важнейшие свойства кристаллических веществ являются следствием их внутреннего закономерного строения. Так, например, анизотропность кристаллов можно легко уяснить, если вести измерение каких-либо свойств в различных направлениях. В отношении твердости это хорошо видно на примере кристалла дистена (по-гречески «ди» - двояко,

«стенос» - сопротивляющийся): в продольном направлении твердость его равна 4,5 (по шкале Мооса), в поперечном – 6.

Если кристалл покрыть тонким ровным слоем воска и дотронуться до него концом нагретой палки или проволоки, то воск будет таять, образуя ямки таяния в виде кругов или эллипсов. В одних кристаллах на всех гранях эти ямки будут иметь форму круга, в других кристаллах они будут кругами и эллипсами или только эллипсами.

Эллиптическая форма ямок таяния доказывает неравномерное распределение тепла по разным направлениям в кристаллах.

Особенно четко анизотропия выявляется в оптических свойствах кристаллов, на чем основан один из важнейших методов их изучения, применяемый в минералогии и петрографии.

Способность кристаллов самоограняться также является естественным следствием их внутреннего строения. Грани кристаллов соответствуют плоским сеткам, ребра – рядам и вершины углов – узлам пространственной решетки. Пространственная решетка имеет бесконечное множество плоских сеток, рядов и узлов. Но реальным граням кристаллов могут соответствовать лишь те плоские сетки решетки, которые имеют наибольшую ретикулярную плотность, т.е. на которых на единицу площади будет приходиться наибольшее число составляющих ее частиц (атомов или ионов). Таких плоских сеток сравнительно немного, отсюда и кристаллы имеют ограниченное число граней.

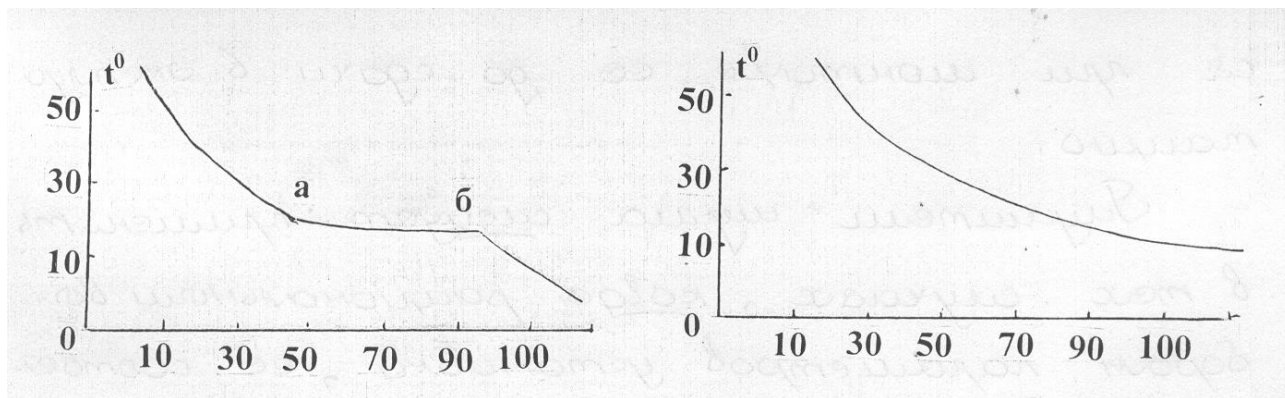


Рис. Кривые охлаждения кристаллического (1) и аморфного (2) веществ

Структура кристалла, т.е. расположение в нем отдельных частиц, является симметричной.

Можно провести плоскости, по отношению к которым все слагающие кристалл частицы располагаются симметрично, можно провести также прямые линии – оси, вокруг которых эти частицы будут закономерно повторяться. Отсюда становится ясным, что и сам кристалл будет обладать плоскостями и осями симметрии, т.е. будет симметричным.

Все отмеченные выше свойства характерны лишь для кристаллических веществ; в аморфных веществах («аморфный» по-гречески означает «бесформенный») нет общего закономерного внутреннего строения; составляющие их частицы расположены беспорядочно, поэтому они изотропны, не обладают симметрией и не могут самоограняться. Расположение частиц в них такое же, как в жидкости, поэтому их иногда сравнивают с переохлажденными жидкостями. Примерами аморфных веществ могут служить стекло, пластмасса, клей, смола, затвердевшие коллоиды (гели).

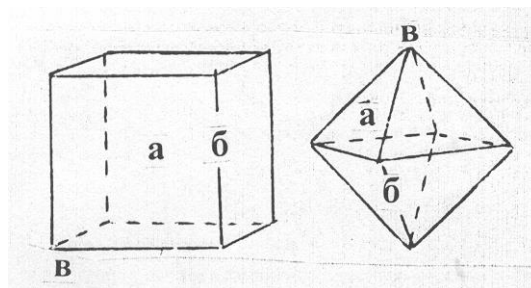
Аморфные вещества в отличие от кристаллических, не имеют четко выраженной температуры плавления. Наблюдая кривые охлаждения (или нагревания) кристаллических и аморфных веществ (рис.), можно видеть, что в первом случае имеются два резких перегиба (точки а и б), соответствующие началу и концу кристаллизации, в случае же охлаждения аморфного вещества мы имеем плавную кривую. По этому признаку можно легко отличить кристаллические вещества от аморфных.

Основные положения геометрической кристаллографии

Свойства кристаллических веществ

В природе хорошо ограненные кристаллы встречаются сравнительно редко и образуются преимущественно в полых трещинах и пустотах горных пород, где они могут свободно расти. Размеры кристаллов могут быть различны. Мелкие кристаллы, имеющие ясную огранку, видны только под микроскопом, крупные могут достигать в длину 1 м и более.

Поверхность кристаллов ограничена плоскостями, которые носят название **граней**. Места соединения граней называются **ребрами**, точки пересечения которых называются **вершинами** (рис.). Но в большинстве случаев кристаллические вещества не имеют ясно ограненной формы, хотя и обладают закономерным внутренним кристаллическим строением.



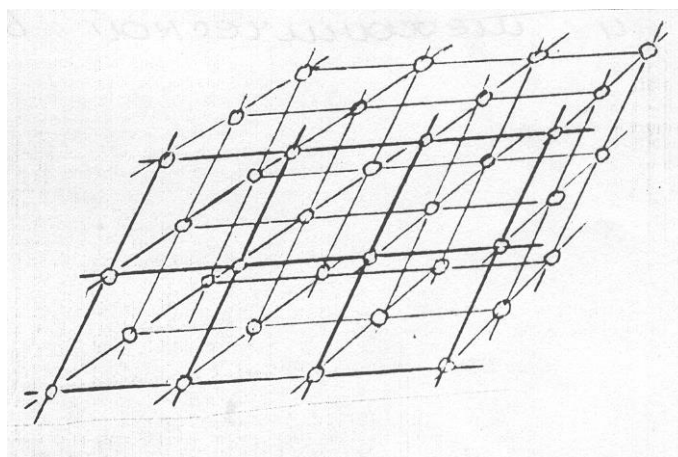
Кристаллические вещества чрезвычайно широко распространены в природе. Разнообразные горные породы, слагающие земную кору (граниты, мраморы, пески, соли и др.), представлены агрегатом кристаллических зерен.

Такое же строение имеют все металлы, их сплавы и большинство окружающих нас предметов.

Кристаллическим веществам присущи следующие важнейшие свойства.

1. **Анизотропность** (т.е. неравносвойственность). Анизотропными называются такие тела, которые имеют одинаковые свойства в параллельных направлениях, и неодинаковые – в непараллельных. Различные физические свойства кристаллов, такие как теплопроводность, твердость, упругость, распространение света и др., изменяются с изменением направления. В противоположность анизотропным **изотропные** тела имеют одинаковые свойства во всех направлениях.

2. **Способность самоограняться**. Этой специфической способностью обладают только кристаллические вещества. При свободном росте кристаллы ограничиваются плоскими гранями и прямыми ребрами, принимая многогранную форму.



3. **Симметрия**. Симметрией называется закономерная повторяемость в расположении предметов или их частей на плоскости или в пространстве. Все кристаллы являются телами симметричными.

Перечисленные свойства кристаллических веществ объясняются их внутренним закономерным строением. Материальные частицы (атомы, ионы, молекулы) в кристаллическом веществе размещаются не хаотично, а в определенном строгом порядке. Они расположены параллельными рядами, причем расстояния между материальными частицами в этих рядах одинаковы. Эта закономерность в строении кристаллов выражается геометрически в виде пространственной решетки, являющейся как бы скелетом вещества (рис.).

Представить пространственную решетку можно как бесконечно большое число одинаковых по форме и размеру параллелепипедов, передвинутых один относительно другого и сложенных так, что они выполняют пространство без промежутков. Вершины параллелепипедов, в которых находятся атомы, ионы или молекулы, называются **узлами**

пространственной решетки, а прямые линии, проведенные через них, - **рядами**.

Любая плоскость, которая проходит через три узла пространственной решетки (не лежащих на одной прямой), называется **плоской сеткой**. Элементарный параллелепипед, в вершинах которого находятся узлы решетки, носит название **ячейки** данной пространственной решетки.

Таким образом, кристаллические вещества имеют строго закономерное (решетчатое или ретикулярное) внутреннее строение (от латинского слова «ретикула» - сетка).

Из понятия пространственной решетки, лежащей в основе строения кристаллического вещества, вытекают:

- некоторые свойства кристаллического вещества изменяются с изменением направления;
- кристалл при свободном росте стремится ограничиться плоскими гранями и прямыми ребрами;
- взаимный наклон всех граней и ребер постоянен для данного вещества;
- положение элементов ограничения кристалла может быть совершенно точно определено при помощи целых чисел, если за оси координат принять линейные элементы решетки – ряды, а за масштабы – по этим осям соответствующие промежутки (расстояния между узлами решетки в ряду);
- кристаллы должны обладать симметрией, степень ее зависит от степени симметрии параллелепипеда решетки;
- кристаллическое вещество с неповрежденной решеткой должно быть однородным.

Практическая кристаллография решает задачи:

1. Определение константы пространственной решетки исследуемого вещества.
2. Выяснение вопроса о том, что какие из возможных для данной решетки плоскостей принимают участие в ограничении кристалла или серии кристаллов этого вещества.
3. Определение степени симметрии, которая свойственна кристаллам данного вещества.

При углубленном исследовании:

1. Определение действительных размеров основного параллелепипеда.
2. Выяснение расположения атомов внутри ячейки пространственной решетки.
3. Исследование физических свойств (оптических, тепловых, электрических, механических).

Основные законы геометрической кристаллографии

Первый количественный закон кристаллографии, открытый в 1669г. Ниолаем Стенсоном, - закон постоянства углов, гласит:

«Во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях (температуре и давлении) углы между соответствующими гранями кристаллов постоянны».

Закон постоянства углов дает возможность свести все многообразие форм кристаллических многогранников к совокупности углов между гранями и изобразить их с помощью проекции.

Углы кристалла или взаимный наклон его граней измеряются прибором гониометром.

Каждый кристалл имеет определенную структуру, т.е. определенное расположение составляющих его материальных частиц. Все кристаллы одного и того же минерала имеют одинаковую структуру, а так как их внешняя форма есть следствие внутреннего строения, то они должны иметь одинаковые гранные углы.

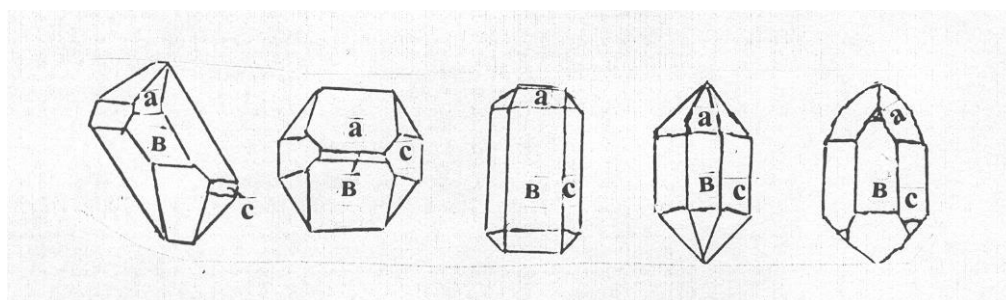


Рис. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

В самом деле, если мы имеем различные кристаллы какого-либо минерала, например, кварца, то независимо от величины кристалла, способов его образования, формы и размеры граней, углы между соответствующими гранями будут всегда постоянными (рис.).

Это положение, известное как **закон постоянства гранных углов**, формируется следующим образом: углы между соответствующими гранями во всех кристаллах одного и того же вещества при одинаковых условиях давления и температуры постоянны. Закон постоянства гранных углов был установлен Н. Стено на кристаллах гематита и горного хрусталя; впоследствии этот закон был подтвержден М.В. Ломоносовым и Роме де Лилем. Поскольку углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же минерала всегда равны, эта закономерность может служить основанием для их диагностики.

Для измерения природных многогранников были изобретены специальные приборы – **гониометры** (от греческого «гония» - угол).

Ученым Каранжо был предложен простейший из них, так называемый прикладной гониометр. Он состоит из линейки и транспортира. Кристалл прикладывается так, чтобы между его гранями, линейкой и транспортиром не было просвета; величина угла фиксируется непосредственно на транспортире. Неудобство этих гониометров состоит в том, что на них можно измерять углы лишь достаточно крупных кристаллов, в то время как часто приходится иметь дело с кристаллами размером 2-3 мм и менее. Кроме того, точность измерения на прикладном гониометре не превышает 1° .

Изобретенный впоследствии Волластоном отражательный гониометр дал возможность измерять мелкие кристаллы со значительной большей точностью. В центре лимба отражательного гониометра (рис.) находится кристаллоносец с кристаллом, на который через специальную трубу (коллиматор) направляется узкий пучок света. В другой зрительной трубе при поворотах лимба фиксируются сигналы (отсветы) от граней, кристалла. Двугранный угол определяется по разности двух отсчетов, он является дополнительным от 180° . Е.С. Федоровым был изобретен двукружный гониометр, в котором имеется два круга – горизонтальный и вертикальный, что дает возможность измерять углы между любыми гранями кристалла, не меняя его положения. На этом приборе можно быстро замерить положение граней в сферических координатах даже для самых мелких кристаллов.

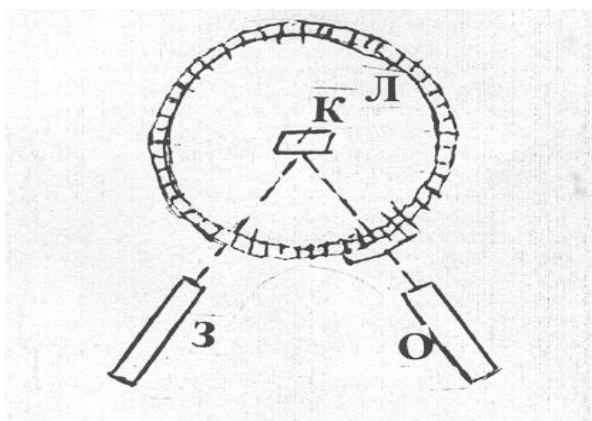
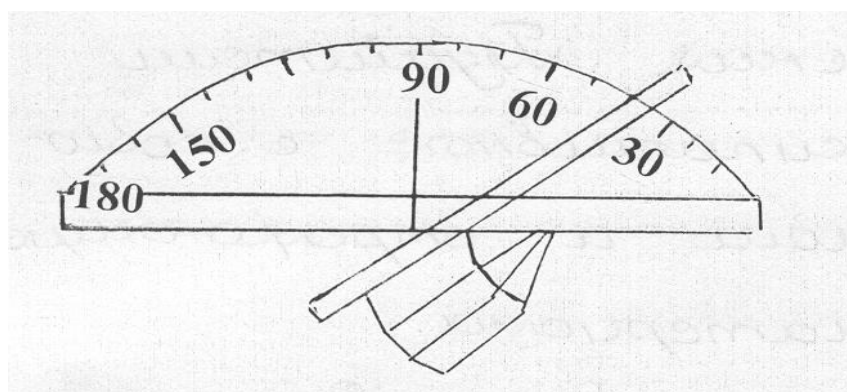


Рис. Схема отражательного гониометра
Л – лимб, К – кристалл, О – осветитель (коллиматор),
З – зрительная труба



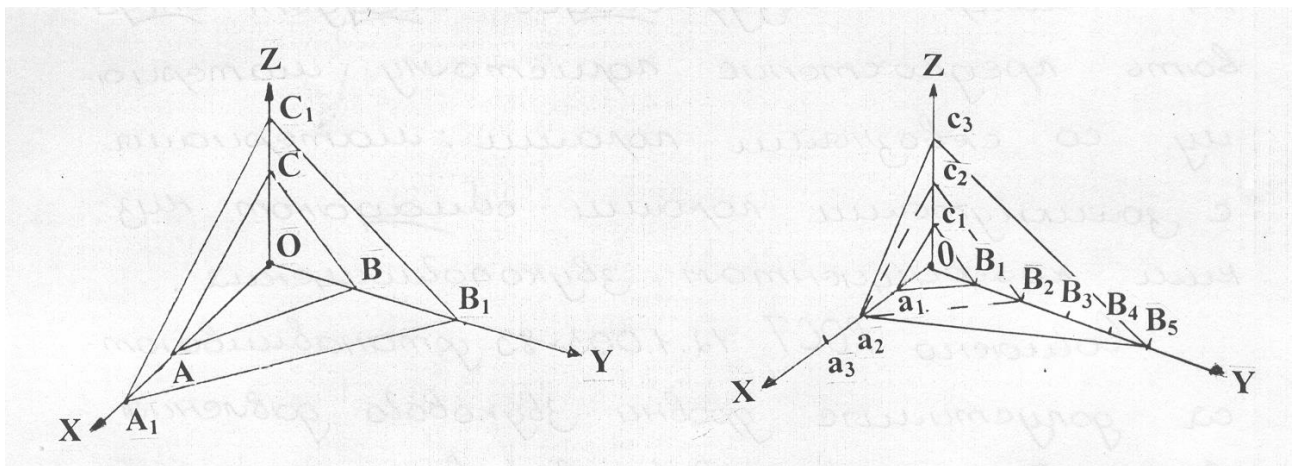
Прикладной гониометр.
Отражательный однокружный гониометр.
Двукружный гониометр Федорова.

Закон целых чисел или закон рациональных отношений параметров установлен в 1819 году Гаюном.

Для любых двух граней реального кристалла двойные отношения параметров равны отношению целых чисел:

$$\frac{OA_1}{OA} : \frac{OB_1}{OB} : \frac{OC_1}{OC} = p : q : z$$

где p, q, z - целые, взаимно простые и для реальных кристаллов малые числа.



«0» - начало координат; оси X, Y, Z – координатные оси; ось X называется осью «I», к наблюдателю имеет положительное отношение; ось Y называется осью «II», положительное значение она имеет вправо от начала координат; ось Z называется осью «III», она имеет положительное значение вверх от точки «0».

Отрезки, отсекаемые на координатных осях ($OA_1, OA_2, OA_3, \dots, OB_1, OB_2, OB_3, \dots, OC_1, OC_2, OC_3, \dots$), называются **линейными параметрами**.

Грани a, b, c называются единичными гранями, поскольку они отсекают по одному промежутку на каждой координатной оси.

Величины, отсекаемые на координатных осях единичной гранью, называются осевыми единицами. Они получили постоянные обозначения:

- «a» - по оси I (X)
- «b» - по оси II (Y)
- «c» - по оси III (Z)

Для единичной грани $a : b : c = 1 : 1 : 1$, аналогично любая грань, параллельная грани $a_1b_1c_1$, например $a_2b_2c_2$, так же называется единичной, т.к.

она отсекает на координатных осях отрезки, относящиеся как $1 : 1 : 1$. В другом случае грань будет отсекает различные отрезки на координатных осях. Так, грань $a_2b_6c_3$ отсекает отрезки, относящиеся между собой как $2a : 6b : 3c$.

Если разделить отрезки, отсекаемые на координатных осях, какой-либо гранью, а соответствующие отрезки другой грани и взять между собой отношения, то последние выразятся небольшими числами:

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_6}{OB_1} : \frac{OC_3}{OC_1} = 2 : 6 : 3 \text{ или в общем случае } p : q : z.$$

Числа 1, 2, 6, 3 называются числовыми параметрами грани. Числовые параметры всегда целые – рациональные и простые числа, в большинстве случаев – это 1, 2, 3, 4.

Таким образом, согласно закону Гаюна: наклон всякой грани кристалла можно определить тремя целыми числами, если за оси координат выбрать направления трех ребер кристалла, а за единицы измерения - отрезки, отсекаемые на этих осях одной из граней кристалла.

Закон плоскогранности. При свободном росте кристаллы ограничиваются плоскими гранями и прямыми ребрами, принимая многогранную форму, т.е. кристаллы обладают свойствами самоограничения. На кристалле удерживаются те грани, которые соответствуют плоскостям решетки, имеющим наибольшие ретикулярные плотности.

Закон симметрии. В кристаллическом многограннике и вырезанной из него пластинке одинаково закономерное, симметричное расположение частиц. Частицы, из которых сложены кристаллы, т.е. атомы, ионы, молекулы образуют правильные, симметричные ряды, сетки, решетки.

Закон зон (поясов), установленный эмпирически, гласит: всякая плоскость, параллельная двум действительным или двум возможным ребрам кристалла, есть действительная или возможная грань этого кристалла, и всякое направление, параллельно линии пересечения двух действительных или возможных граней кристалла, есть действительное или возможное ребро кристалла.

На кристалле удерживаются преимущественно те грани, которые соответствуют плоскостям решетки, имеющим наибольшие ретикулярные плотности.

Понятие о симметрии и сингониях

Симметрия кристаллов

Симметрия есть закономерная повторяемость в расположении фигур или их частей на плоскости или в пространстве. Эта закономерность выражается, например, в совмещении частей фигуры при отражении в

плоскости или вращения фигуры вокруг какой-либо оси. В природе симметрия проявляется в большом разнообразии и особенно характерна для кристаллов. Она является их важнейшим специфическим свойством, отражающим закономерность внутреннего строения.

Рассмотрим симметрические преобразования или элементы симметрии.

1. Плоскость симметрии. Это воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две равные части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой. Плоскость симметрии обозначается буквой P . Точка a_1 (рис.) отразится в плоскости P в точку a_2 , последняя будет находиться за плоскостью симметрии, на перпендикуляре к ней и на таком же расстоянии от нее, как и точка a_1 .

Прямая a_1b_1 в результате отражения займет положение a_2b_2 , фигура $a_1b_1c_1$ отразится в плоскости как $a_2b_2c_2$.

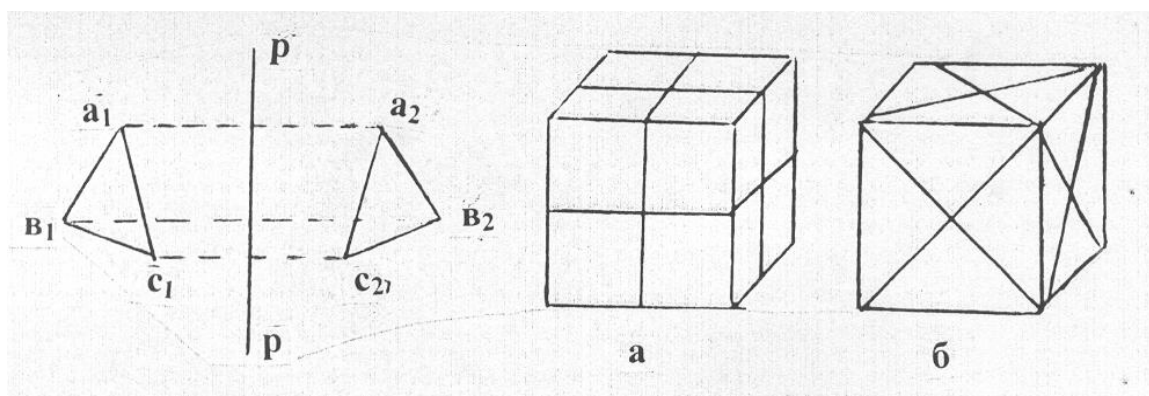


Рис. Плоскость симметрии

Рис. Девять плоскостей симметрии (9P).

Три главных плоскости (а)
и шесть диагональных (б)

Если плоскостей симметрии в данном кристалле несколько, то перед обозначением плоскости ставится их число, например, $3P$ (три плоскости симметрии имеет спичечная коробка). В кристаллах могут быть одна, три, четыре, пять, шесть, семь и девять плоскостей симметрии (рис.).

Теоретически можно доказать, что восьми и более девяти плоскостей симметрии в кристалле быть не может. Многие кристаллы вообще не имеют ни одной плоскости симметрии.

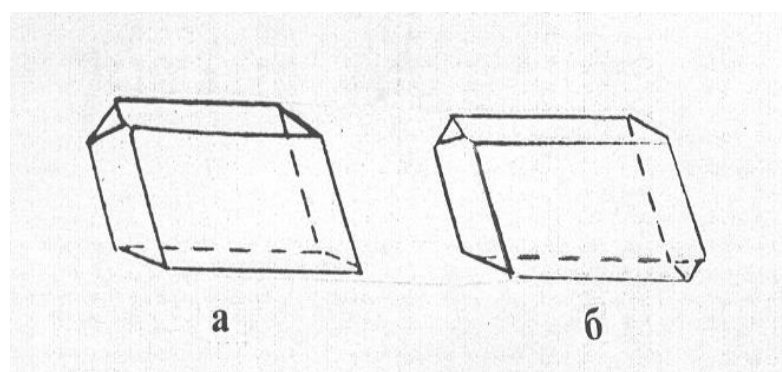
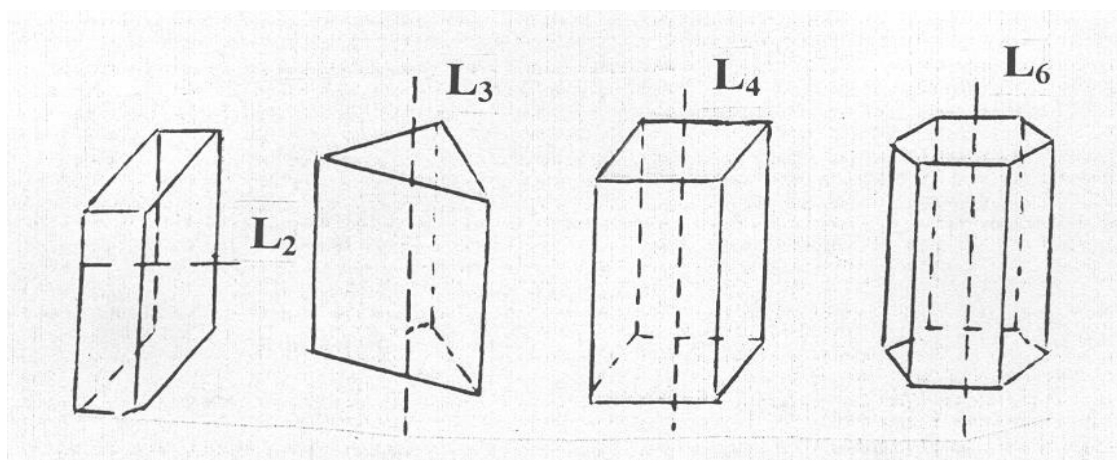


Рис. Кристаллы без центра симметрии (а) и с центром симметрии (б)

2. **Центр симметрии** (иногда заменяется термином «центр инверсии»). Центром симметрии называется такая точка внутри фигуры, при проведении через которую любая прямая встретит на равном от нее расстоянии одинаковые и обратно расположенные части фигуры. Центр симметрии обозначается буквой *C*. Если каждая грань кристалла имеет себе равную, параллельную, хотя и обратно расположенную грань, то данный кристалл обладает центром симметрии (рис.). Некоторые кристаллы могут не иметь центра симметрии.

3. **Оси симметрии**. Осью симметрии называется воображаемая прямая, при повороте которой всегда на один и тот же угол происходит совмещение равных частей фигуры.

При повороте на 360° совмещение граней в разных кристаллах возможно два, три, четыре или шесть раз (т.е. при каждом повороте на 180° , 120° , 90° и 60°). Ось симметрии обозначается буквой *L* (или *G*), порядок оси показывает, сколько раз при повороте на 360° произойдет совмещение каждой из граней. Так, в кристаллах возможны оси второго L_2 , третьего L_3 , четвертого L_4 и шестого L_6 порядков (рис.).

**Рис. Оси симметрии L_2 , L_3 , L_4 , L_6**

Оси симметрии L_3 , L_4 , L_6 называются осями симметрии высшего порядка. Оси симметрии пятого и выше шестого порядка в силу закономерностей внутреннего строения кристаллов невозможны.

Инверсионные оси симметрии. Инверсионной осью (L_i) называется воображаемая прямая, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол и отражении в центральной точке фигуры (как в центре симметрии) фигура совмещается сама с собой. То есть инверсионная ось симметрии представляет совместное действие оси симметрии и центра симметрии. При этом нужно отметить, что на кристаллах центр симметрии может не проявляться в виде самостоятельного элемента симметрии.

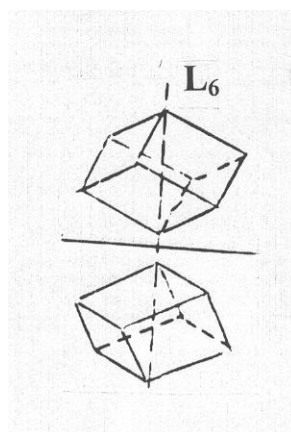


Рис. Инверсионная ось шестого порядка L_6

Инверсионные оси обозначаются: L_{i1} , L_{i2} , L_{i3} , L_{i4} , L_{i6} и читаются, к примеру, так: L_{i4} – инверсионная ось четвертого порядка. L_{i1} – есть C , ибо поворот на 360° оставляет фигуру на месте ($L_{i1} = C$). L_{i2} соответствует плоскости симметрии P ($L_{i2} = P$). L_{i3} всегда совпадает с простой тройной осью L_3 ($L_{i3} = L_3$). L_{i4} одновременно всегда является и простой двойной осью симметрии L_2 (но не всякая L_2 есть L_{i4}). L_{i6} одновременно всегда соответствует простой тройной оси и плоскости, перпендикулярной к ней, т.е. $L_{i6} = L_3P$.

В кристаллах иногда различают вместо инверсионных так называемые зеркально поворотные оси (L). Совмещение граней в случае присутствия этих осей достигается при повороте вокруг простой оси на определенный угол и одновременном отражении в перпендикулярной к оси плоскости. Зеркально поворотные оси соответствуют отмеченным выше элементам симметрии. Так, действие зеркально поворотной оси третьего порядка (L_3) соответствует инверсионной оси шестого порядка (L_{i6}) и соответствует действию простой оси третьего порядка и перпендикулярной к ней плоскости (L_3P) (рис.).

Как же сочетаются элементы симметрии в кристаллах? Оказывается, в кристаллах возможны только 32 сочетания элементов симметрии или, как говорят, 32 вида симметрии (табл.). Вывод всех возможных видов симметрии был сделан Гесселем и А.В. Гадолиным.

Виды симметрии объединяются в сингонии (от греческого «син» - сходно и «гония» - угол), или системы. **Сингония** – система кристаллов, группа видов симметрии, в которую входят кристаллы, имеющие сходные геометрические константы. Существует семь сингоний.

Все различают 7 сингоний, имеющих следующие константы элементарного параллелепипеда.

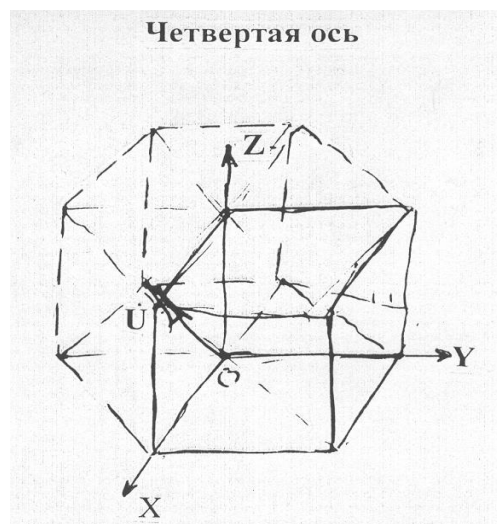
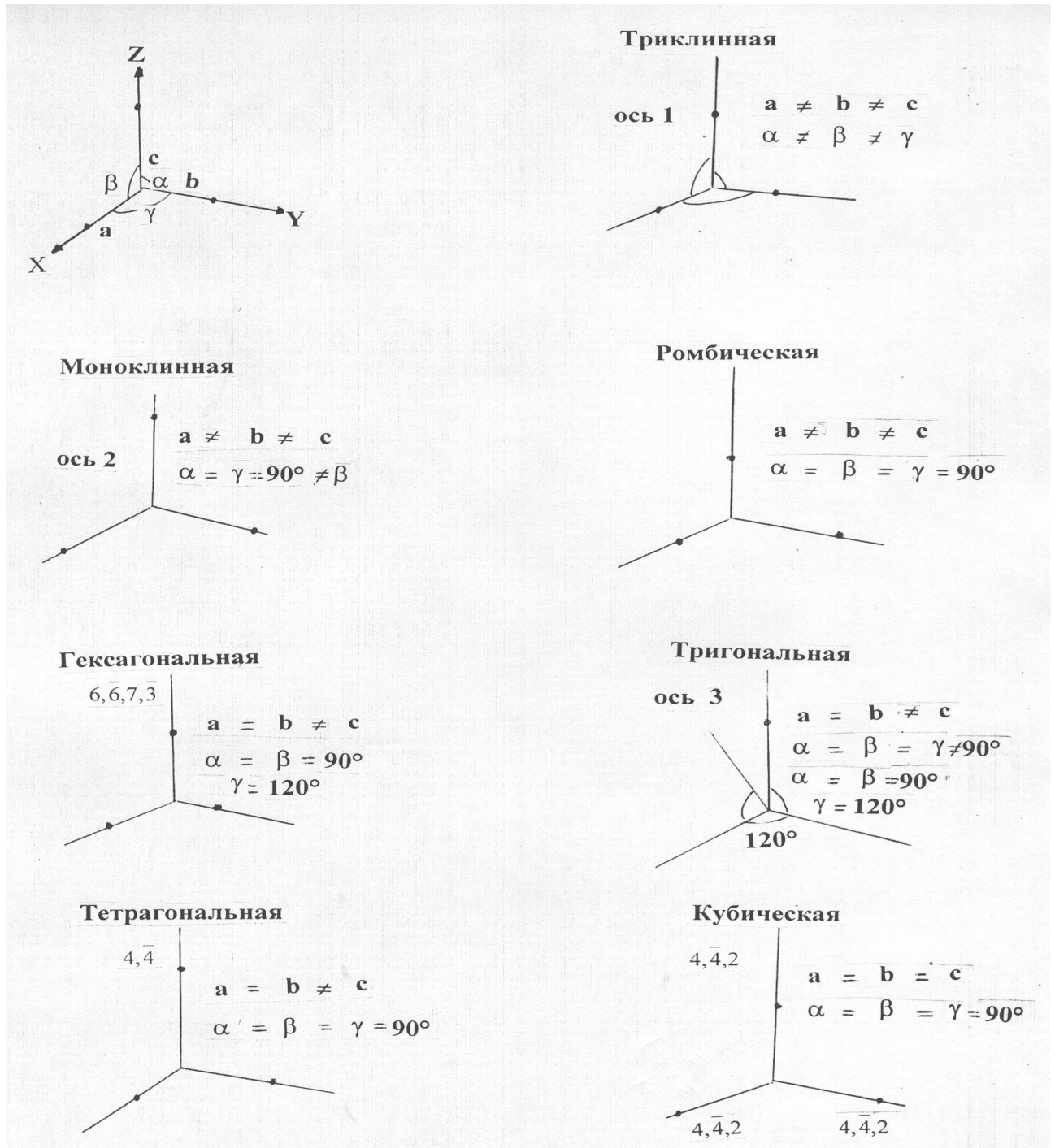
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$
Моноклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Триклинная, моноклиновая и ромбическая сингонии называются низшими, потому что они не имеют осей симметрии выше второго порядка (L_2). Тригональная, тетрагональная и гексагональная сингонии называются средними, они имеют одну ось симметрии высшего порядка, соответственно L_3 , L_4 (или L_{i4}), L_6 (или L_{i6}). Кубическая сингония имеет несколько осей симметрии высшего порядка L_3 , L_4 (или L_{i4}); она называется высшей сингонией.



Кристаллографические категории и сингонии

Категория	Характеристики						
	К-во единичных направлений	Сингония	Оси координат	Хар-ка симметрии	Принятое расположение осей	Форма элементарной ячейки	Хар-ные параметры вещества
Низшая	Несколько	Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Ось 1 и Т	По ребрам кристалла	Косоугольный параллелепипед	a, b, c α, β, γ
		Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или плоскость «Т»	Ось Y 2 или плоскость «Т»	Прямая призма (всё основание – параллелограмм)	a, b, c β
		Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или плоскость «Т»	Оси X, Y, Z оси 2 и плоскость «Т»	Прямоугольный параллелепипед	a, b, c
Средняя	Одно	Тригональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 3 или $\bar{3}$	Главная ось вдоль Z, остальные в плоскости X, Y	Призма (в ее основании ромб с углом 120°)	c/a
		Гексагональная		Ось 6 или $\bar{6}$			
		Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\bar{4}$		Призма с квадратным основанием	
Высшая	Нет	Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3	Оси X, Y, Z трем взаимно перпендикулярным осям 4 или $\bar{4}$	Куб	a

Названия и формулы 32 видов симметрии

Категории	Сингония и константы элементарного параллелепипеда	Название вида по наиболее простой общей форме	Формулы симметрии
Низшая	Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1. Моноэдрический 2. Пинакоидальный	L C
	Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3. Диэдрический безосный 4. Диэдрический осевой 5. Призматический	P L ₂ L ₂ PC
	Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6. Ромбо-пирамидальный 7. Ромбо-тетраэдрический 8. Ромбо-дипирамидальный	L ₂ 2P 3 L ₂ 3 L ₂ 3PC
Средняя	Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9. Тетрагонально-пирамидальный 10. Тетрагонально-дипирамидальный 11. Дитетрагонально-пирамидальный 12. Тетрагонально-трапецоэдрический 13. Дитетрагонально-дипирамидальный 14. Тетрагонально-тетраэдрический 15. Тетрагонально-скаленоэдрический	L ₄ L ₄ PC L ₄ 4P L ₄ 4L ₂ L ₄ 4L ₂ 5PC L ₄ L ₄ 2L ₂ 2P
	Тригональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	16. Тригонально-пирамидальный 17. Ромбоэдрический 18. Дитригонально-пирамидальный 19. Тригонально-трапецоэдрический 20. Дитригонально-скаленоэдрический	L ₃ L ₃ C L ₃ 3P L ₃ 3L ₂ L ₃ 3L ₂ 3PC
	Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	21. Гексагонально-пирамидальный 22. Гексагонально-дипирамидальный 23. Дигексагонально-пирамидальный 24. Гексагонально-трапецоэдрический 25. Дигексагонально-дипирамидальный 26. Тригонально-дипирамидальный 27. Дитригонально-дипирамидальный	L ₆ L ₆ PC L ₆ 6P L ₆ 6L ₂ L ₆ 6L ₂ 7PC L ₆ =L ₃ P L ₆ 3L ₂ 3P= L ₃ 3L ₂ 4P
Высшая	Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	28. Тритетраэдрический 29. Дидодекаэдрический 30. Гексатетраэдрический 31. Триоктаэдрический 32. Гексоктаэдрический	4L ₆ 3L ₂ 4L ₃ 3L ₂ 3PC 4L ₃ 3L ₂ (3L ₄)6P 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 9PC

Символы граней

При характеристике кристаллов важно выяснить взаимное положение их граней в пространстве. Для их обозначения применяются кристаллографические символы, которые однозначно определяют положение каждой грани кристалла относительно некоторых координатных осей. Координатные оси в большинстве случаев совпадают с осями и плоскостями симметрии или перпендикулярами к ним.

Понятие о символах граней следует из закона рациональных отношений параметров. Для пояснения этого закона разберем чертеж, представленный на рис. Точка O – начало координат, оси X , Y , Z – координатные оси. Ось X называется осью I , к наблюдателю она имеет положительное значение. Ось Y называют осью II , положительное значение она имеет орт начала координат. Ось Z называют осью III , она имеет положительное значение вверх от точки O .

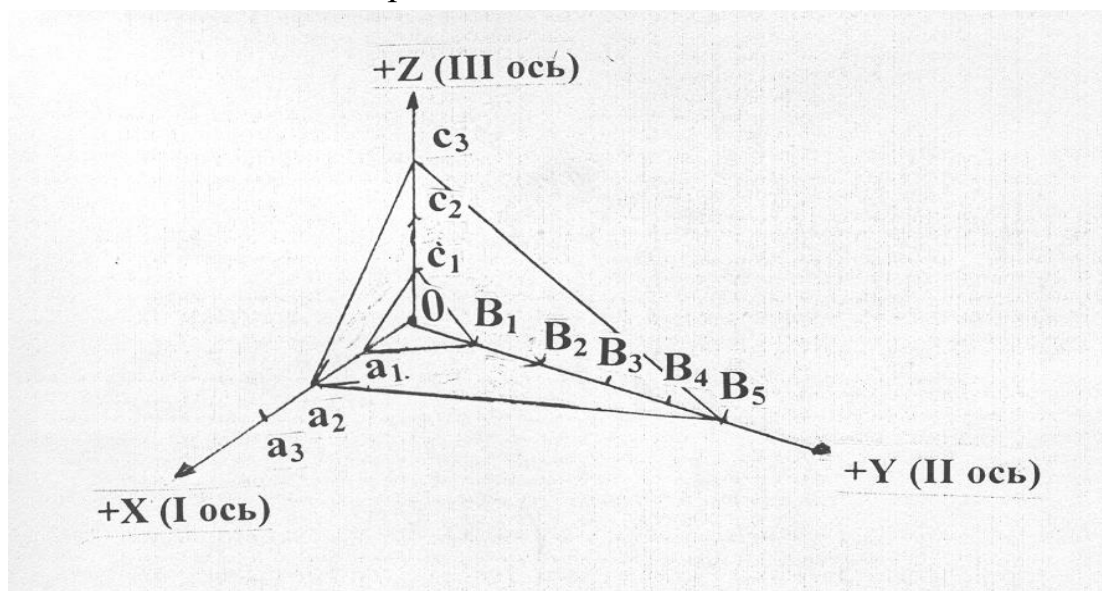


Рис. Чертеж к закону рациональных отношений параметров

При выборе координатных осей в большинстве случаев ограничиваются тремя осями, но иногда приходится проводить и четыре оси: три горизонтальных (I, II, III) и одну вертикальную (IV).

Отрезки, отсекаемые на координатных осях ($Oa_1, Oa_2, Oa_3, \dots Ob_1, Ob_2, Ob_3, \dots Oc_1, Oc_2, Oc_3, \dots$), называются линейными параметрами. Они могут

быть одинаковыми или различными в зависимости от симметрии элементарного параллелепипеда кристаллической решетки.

Грань $a_1v_1c_1$ называется **единичной гранью**, поскольку она отсекает по одному промежутку на каждой координатной оси. Величины, отсекаемые на координатных осях единичной гранью, называются **осевыми единицами**; они получили постоянные обозначения; **a** по оси I, **v** по оси II, **c** по оси III.

Для единичной грани отношения $a : v : c = 1 : 1 : 1$. Аналогично, любая грань, параллельная грани $a_1v_1c_1$, также называется единичной, так как она отсекает на координатных осях отрезки, относящиеся как $1 : 1 : 1$. Это ясно и из того, что $a_1v_1c_1$ и $a_3v_3c_3$ – по существу одна и та же грань, переместившаяся в процессе роста параллельно самой себе.

В другом случае грань будет отсекают различные отрезки, относящиеся между собой как $2a : 6v : 3c$.

Если разделить отрезки, отсекаемые на координатных осях какой-либо гранью, на соответствующие отрезки другой грани и взять между ними отношения, то последние выразятся небольшими числами:

$$\frac{Oa_2}{Oa_1} : \frac{Ov_6}{Ov_1} : \frac{Oc_3}{Oc_1} = 2 : 6 : 3 \text{ или в общем случае } p : q : z.$$

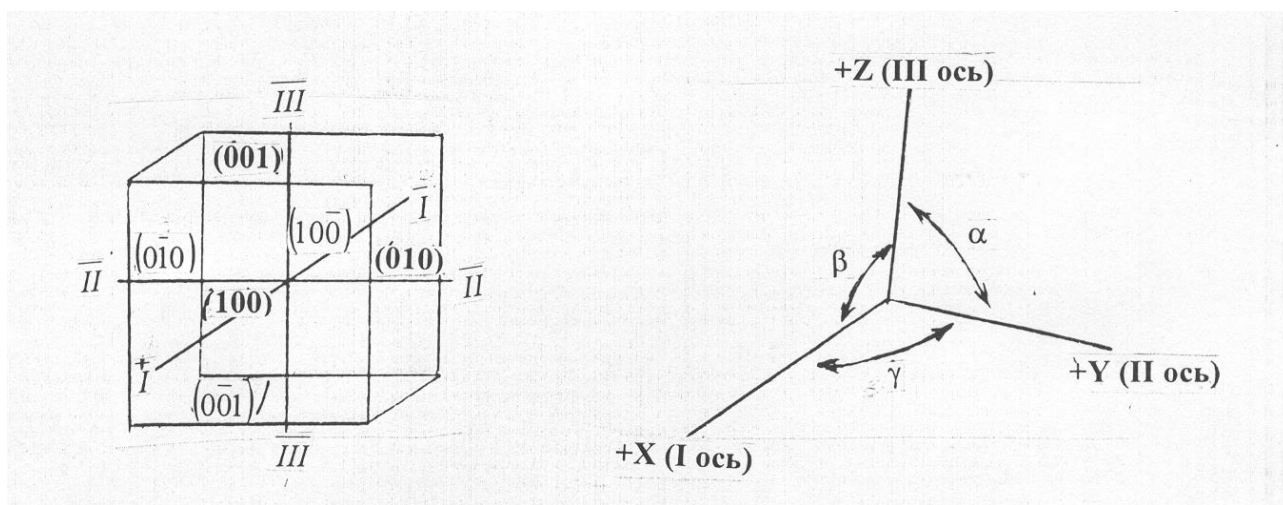


Рис. Символы граней куба

Рис. Осевые углы

Числа 1, 2, 6, 3 называются числовыми параметрами грани. Числовые параметры всегда целые – рациональные и простые числа, в большинстве случаев – это 1, 2, 3, 4.

Итак, числовые параметры в кристаллах представляют собой простые и рациональные числа. Это и есть закон целых чисел, или закон рациональных отношений параметров; он же называется законом Аюи, по имени французского кристаллографа, который его обосновал в 1784 году.

Закон рациональных отношений параметров позволяет давать удобные обозначения для каждой грани кристалла. При этом берут не числовые параметры грани (например, для грани $a_3b_3c_3 - 2 : 6 : 3$), а величины, им обратные $1/2$, $1/6$, $1/3$, и приводя их к целым числам, получают индексы граней $6/2$, $6/6$, $6/3$ или $3 : 1 : 2$.

Совокупность этих индексов, заключенных в круглые скобки, есть символ грани; в нашем случае символ грани $a_2b_6c_3 - (312)$. Знак отношения при этом не пишется. Читается символ граней так: три, один, два. Если грань пересекает ось II в ее отрицательном направлении, символ будет $(\bar{3}12)$ и читается так: три, минус один, два.

Обратные величины для различных вычислений более удобны. Так, грань параллельная какой-либо оси, пересекает ее в бесконечности, $a \frac{1}{\infty} = 0$.

Поэтому индекс 0 означает параллельность грани данной оси, например, грань, символ которой (110) , будет параллельна оси III.

Для примера на рис. Приведены символы граней куба. За координатные оси мы берем направления трех ребер кристалла. Обращенные к ним грани будут иметь символы: передняя (100) , правая (010) , верхняя (001) . Невидимые для нас грани будут иметь те же символы, но поскольку они пересекают оси в их отрицательном значении, знак будет отрицательный; задняя $(\bar{1}00)$, левая $(\bar{0}10)$, нижняя $(\bar{0}01)$.

Для определения формы элементарного параллелепипеда решетки недостаточно знать только осевые единицы или их отношения $a : b : c$. Многие кристаллы не имеют трех взаимно перпендикулярных ребер, а отсюда и координатные оси их косоугольные. Для определения формы параллелепипеда решетки необходимо также знать углы между кристаллографическими осями; они получили постоянные обозначения: α - угол между осями II и III, β - угол между осями I и III, γ - угол между осями I и II (рис.). Отношения $a : b : c$ и осевые углы α , β , γ называются **константами данной кристаллической решетки**.

Простые формы и комбинации. Обзор простых форм по сингониям

Совокупность граней, которая может быть получена из исходной грани при действии всех элементов симметрии данного кристалла, называется **простой формой**. Следовательно, это такая фигура в кристалле, все грани которой при равномерном развитии по размеру и форме одинаковы. В кристалле могут присутствовать одна, две или несколько простых форм. Сочетание двух или нескольких простых форм называется **комбинацией**.

Простые формы могут замыкать и не замыкать пространства, они соответственно называются открытыми и закрытыми.

Так, например, кристалл циркона, изображенный на рис., представляет собой комбинацию двух простых форм: тетрагональной призмы (грань а) и тетрагональной дипирамиды (грань в).

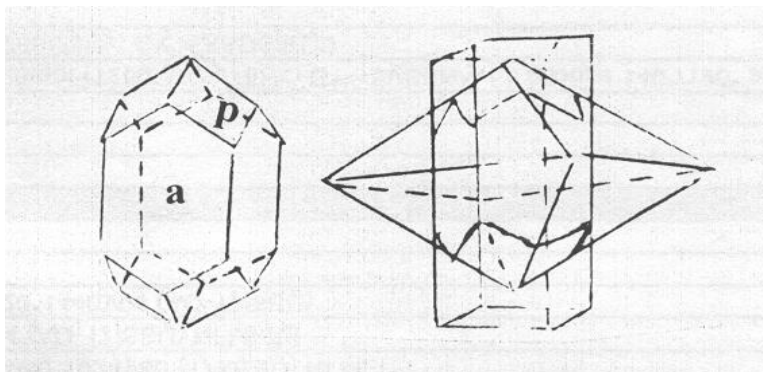


Рис. Образование комбинации простых форм у кристалла циркона а (120) – тетрагональная призма; р (111) – тетрагональная дипирамида

Призма является открытой формой, поскольку она не замыкает пространства, дипирамида же закрытая форма, так как она полностью замыкает пространство, пусть даже на продолжении своих граней. Чтобы различить на кристаллах простые формы, нужно, прежде всего, знать правило: сколько на равномерно развитом кристалле разных граней, столько будет и простых форм. На описанном кристалле циркона различаются грани двух видов и, следовательно, имеются две простые формы.

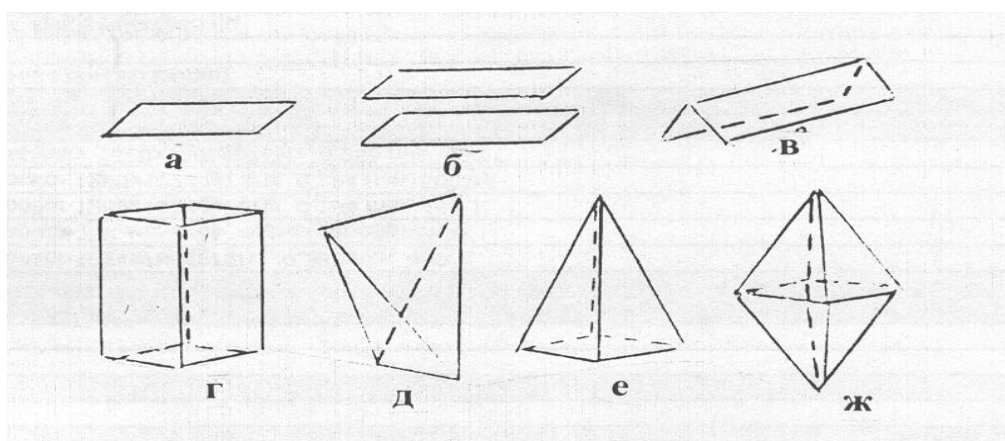


Рис. Простые формы низших сингоний а – моноэдр; б – пинакоид; в – диэдр; г – ромбическая призма; д – ромбический тетраэдр; е – ромбическая пирамида; ж - дипирамида

Рассмотрим простые формы, встречающиеся в различных сингониях. В низших сингониях возможны следующие простые формы (рис.).

Моноэдр – простая форма, представленная одной гранью.

Пинакоид – две равные параллельные грани, которые иногда могут быть обратно расположенными.

Диэдр – две равные пересекающиеся грани (могут пересекаться на своем продолжении).

Ромбическая призма – четыре равных попарно параллельных грани, в сечении образуют ромб.

Ромбическая пирамида – четыре равные пересекающиеся (могут пересекаться на своем продолжении) грани, в сечении также образуют ромб.

Перечисленные простые формы относятся к открытым, так как они не замыкают пространства.

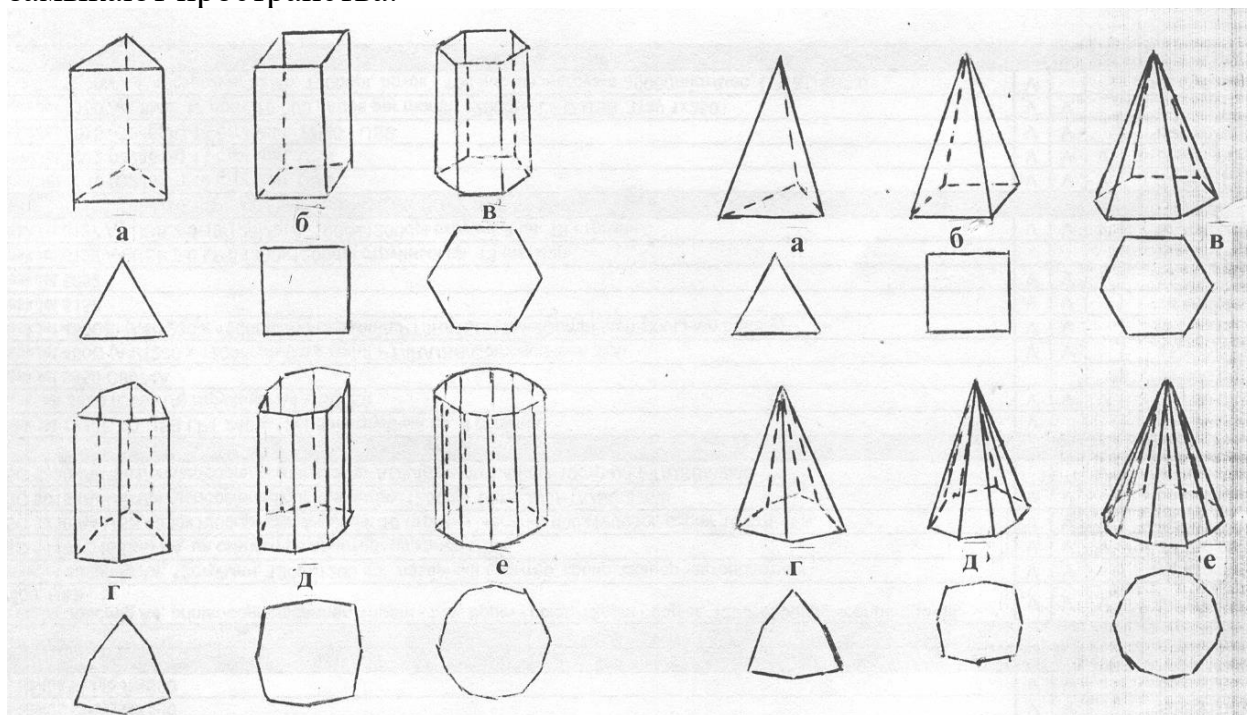


Рис. Призмы средних сингоний
 а – тригональная; б – тетрагональная;
 в – гексагональная; г – дитригональная;
 д – дитетрагональная; е – дигексагональная

Рис. Пирамиды средних сингоний
 а – тригональная; б – тетрагональная;
 в – гексагональная; г – дитригональная;
 д – дитетрагональная; е – дигексагональная

Присутствие ромбической призмы обязательно вызывает присутствие других простых форм, например, пинакоида, моноэдра или других, необходимых для того, чтобы получилась замкнутая фигура.

Из закрытых простых форм низших сингоний отметим следующие.

Ромбическая дипирамида – две ромбические пирамиды, сложенные основаниями, форма имеет восемь равных граней, дающих в поперечном сечении ромб.

Ромбический тетраэдр – четыре грани, замыкающие пространство и имеющие форму косоугольных треугольников.

В средних сингониях из перечисленных выше простых форм могут присутствовать только моноэдр и пинакоид. Открытыми простыми формами средних сингоний будут призмы и пирамиды.

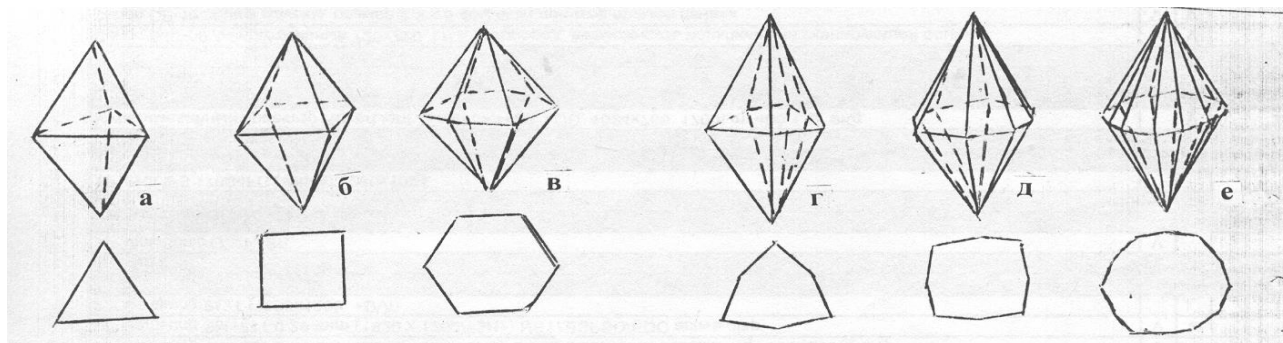


Рис. Дипирамиды средних сингоний

а – тригональная; б – тетрагональная; в – гексагональная; г – дитригональная; д – дитетрагональная; е – дигексагональная

В соответствующих сингониях могут быть тригональные, тетрагональные и гексагональные призмы (рис.). Сечения, перпендикулярные осям высшего порядка L_3 , L_4 или L_6 , будут иметь форму треугольника, квадрата или шестиугольника. Могут быть призмы с удвоенным числом граней: дитригональная, дитетрагональная и дигексагональная. В последнем случае все грани равны, но одинаковые углы между гранями чередуются через один. Пирамиды (рис.) также могут быть тригональными (и дитригональными), тетрагональными (и дитетрагональными), гексагональными (и дигексагональными). В поперечном сечении также они дают треугольник, квадрат и шестиугольник или удвоенные указанные фигуры.

К закрытым формам относятся дипирамиды, скаленоэдры, трапецоэдры, ромбоэдр и тетрагональный тетраэдр.

Дипирамиды могут быть тригональные, тетрагональные и гексагональные или при удвоении числа граней - дитригональные, дитетрагональные и дигексагональные (рис.). Дипирамиды представляют собой как бы две пирамиды сложенные основаниями.

Скаленоэдр (рис.) – простая форма, состоящая из равных разносторонних треугольников. Скаленоэдры встречаются только в тригональной и тетрагональной сингониях.

Трапецоэдр (рис.) напоминает дипирамиду. Грани этой простой формы имеют вид четырехугольников, а боковые ребра не лежат в одной плоскости. Трапецоэдры возможны лишь в тех видах симметрии, где отсутствуют плоскости симметрии.

Ромбоэдр (рис.) состоит из шести граней в виде ромбов, напоминает вытянутый или сплюснутый по диагонали куб. Он возможен только в тригональной и гексагональной сингониях.

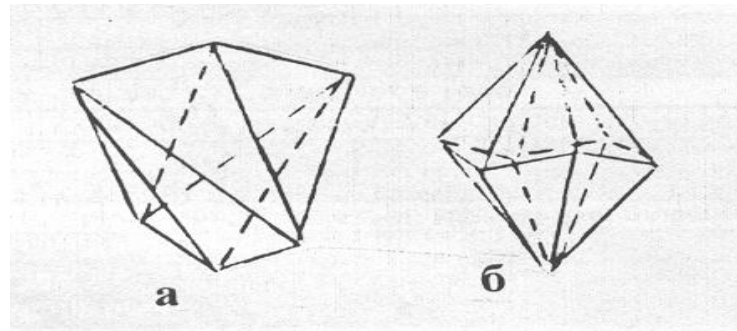


Рис. Скаленоэдры
а – тетрагональный; б – тригональный

Тетрагональный тетраэдр (рис.) представляет собой четыре грани в виде равнобедренных треугольников.

В кубической сингонии имеется 15 простых форм, все они закрытые. Простые формы низших и средних сингоний в кубической сингонии не встречаются.

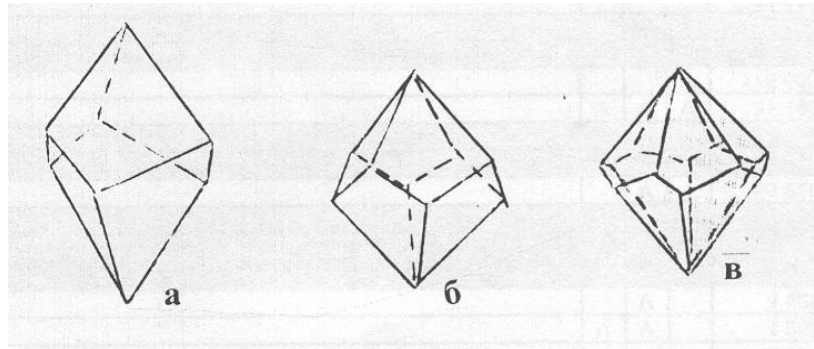


Рис. Трапецоэдры
а – тригональный; б – тетрагональный; в - гексагональный

Куб (гексаэдр) представляет собой шесть попарно параллельных квадратных граней (рис.). Если каждую грань куба заменить четырьмя треугольными гранями, то получится простая форма, которая называется **тетрагексаэдр**.

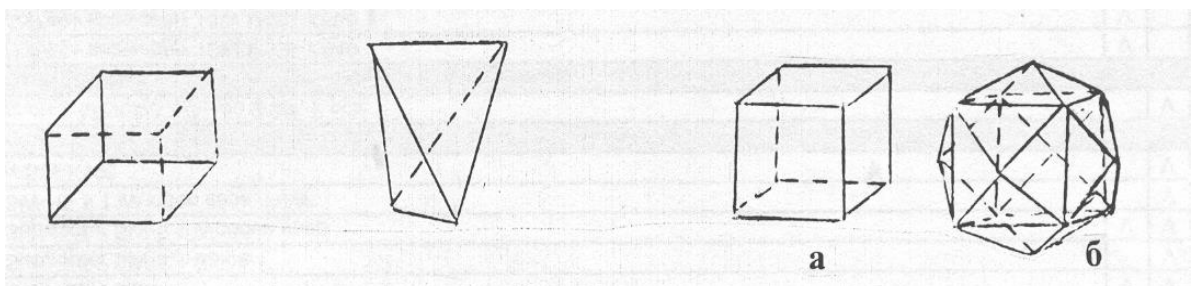


Рис. Ромбоэдр

Рис. Тетрагональный тетраэдр

Рис. Куб (а) и тетрагексаэдр (б)

Октаэдр (рис.) представляет собой совокупность восьми попарно параллельных граней. Если каждая грань октаэдра замещена тремя гранями (триоктаэдр), то по количеству сторон этих граней различают тригонтриоктаэдр, тетрагонтриоктаэдр и пентагонтриоктаэдр. При замещении грани октаэдра шестью гранями получим гексаоктаэдр, состоящий из 48 граней.

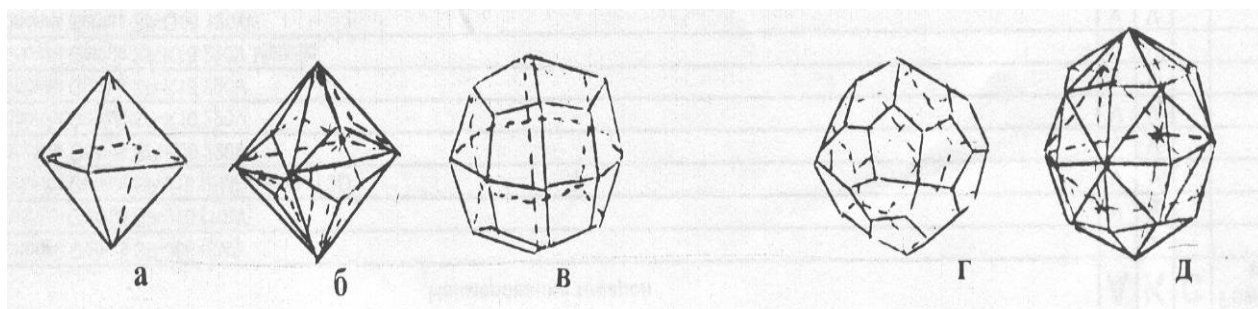


Рис. Простые формы, выводющиеся из октаэдра
 а – октаэдр; б – тригонтриоктаэдр; в - тетрагонтриоктаэдр;
 г - пентагонтриоктаэдр; д - гексаоктаэдр

Тетраэдр кубической сингонии состоит из четырех равносторонних треугольников, замыкающих пространство (рис.). Если каждую грань тетраэдра заметить тремя гранями, по аналогии с октаэдром получим тригонритетраэдр, тетрагонритетраэдр, пентагонритетраэдр. При замещении каждой грани тетраэдра шестью гранями получается гексатетраэдр.

Ромбододекаэдр представляет собой простую форму, состоящую из 12 граней в виде ромбов (рис.). Пентагондододекаэдр также состоит из 12 граней, но имеющих форму неправильных пятиугольников (рис.).

Дидододекаэдр – «удвоенный» додекаэдр, каждая грань которого заменена двумя гранями (рис.); состоит из 24 граней.

После обзора простых форм по сингониям посмотрим некоторые комбинации их. Комбинация нескольких простых форм для кристаллов моноклинной сингонии показана на примере ортоклаза (рис.).

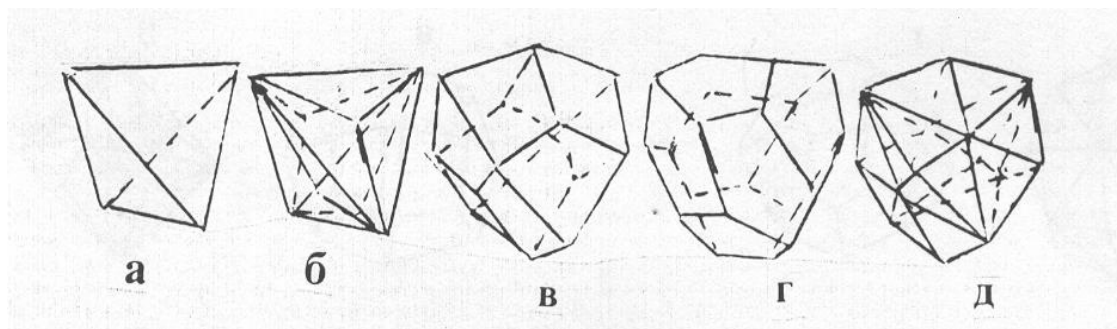


Рис. Простые формы, выводющиеся из тетраэдра
 а – тетраэдр; б – тригонритетраэдр; в - тетрагонритетраэдр; г -
 пентагонритетраэдр; д - гекса тетраэдр

Разбор комбинаций форм для кристаллов средних сингоний приведен на рисунках кристаллов циркона и кальцита.

Примеры комбинаций простых форм для кристаллов кубической сингонии даны на рисунках кристаллов граната (рис.), сфалерита (рис.) и галенита (рис.).

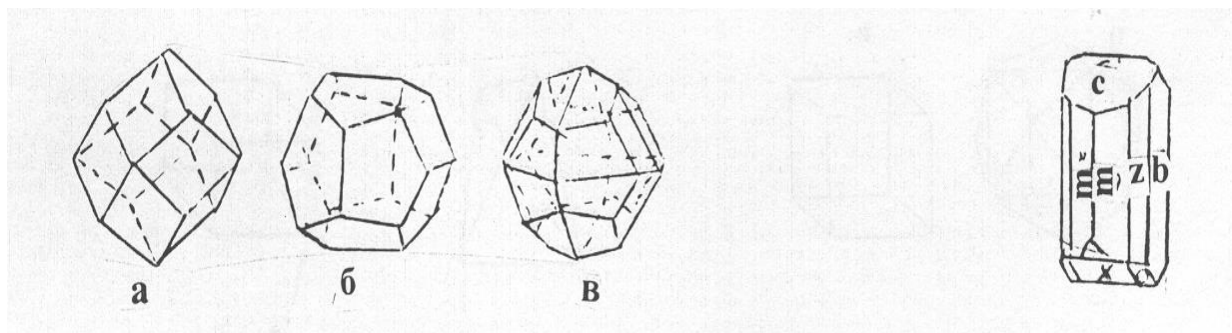


Рис. Ромбододекаэдр (а), пентагондодэкаэдр (б) и дидодекаэдр (в)

Рис. Ортоклаз
 Формула симметрии L_2PC
 Простые формы:
 4 пинакоида – $v(010)$,
 $c(001)$, $x(101)$, $y(201)$, 3
 ромбических призмы – $m(110)$,
 $z(130)$, $o(111)$

При определении простых форм в комбинациях нельзя основываться на форме граней, так как грани куба не всегда будут квадратами, грани ромбоэдра – ромбами и т.д. Сочетание нескольких простых форм иногда совершенно искажает какую-либо из них в ее полном развитии.

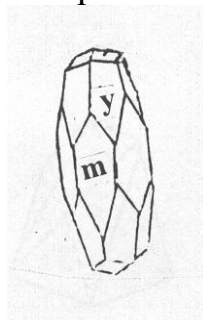
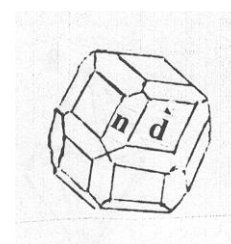


Рис. Кальцит. Формула симметрии L_3L_23PC .
 Простые формы: призма $m(1010)$, ромбоэдр $c(0112)$,
 дитригональный скаленоэдр $y(3251)$

Все выше сказанное касается, как уже отмечалось, кристаллов в их идеальном развитии. Знакомясь на практике с реальными кристаллами и минералами, мы увидим, что такое развитие кристаллов является редкостью (гранаты, пирит, кварц, топаз и др.). Кристаллы нередко кажутся несимметричными. Это зависит от условий их роста. Для того, чтобы обнаружить симметрию кристалла, необходимо измерить его углы.

Рис. Гранат. Формула симметрии $3L_4L_36L_29PC$.
 Простые формы: ромбододекаэдр $d(110)$ и
 тетрагонтриоктаэдр $n(211)$



Стереографическая проекция кристалла

Ее применение является одним из важнейших рационализаторских приемов в практической кристаллографии. Направление, совпадающее с нормалью к грани, в кристаллографии понимается как направление роста грани.

Возьмем какой-нибудь кристалл и из произвольно взятой внутри него точки опустим перпендикуляр на грани или их продолжения. Проведем эти перпендикуляры до пересечения со сферой, описанной произвольным радиусом около взятой точки. Каждый перпендикуляр, следовательно, каждая грань даст на сфере свою точку, называемую **полюсом данной грани**.

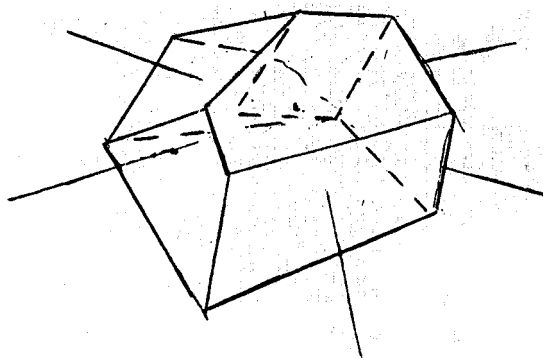
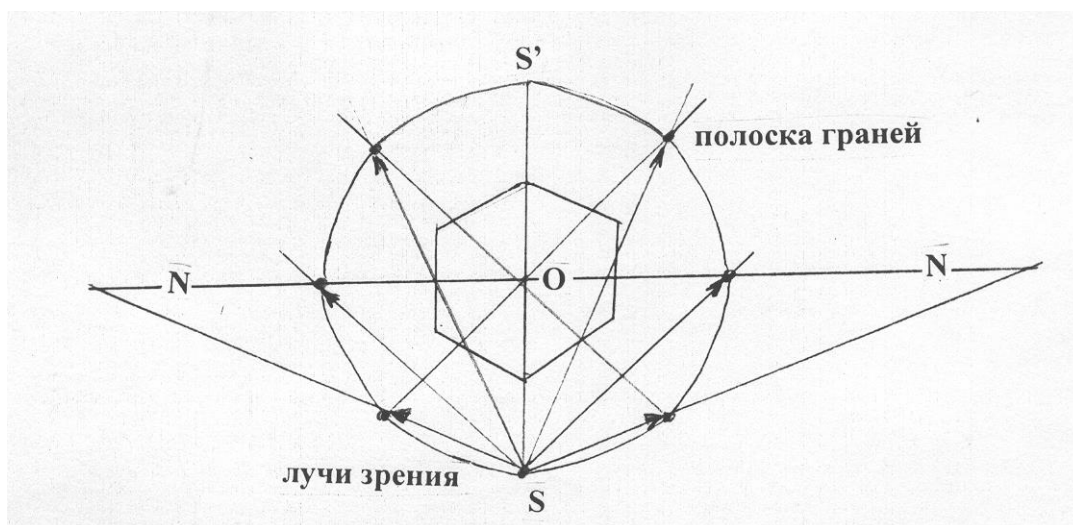
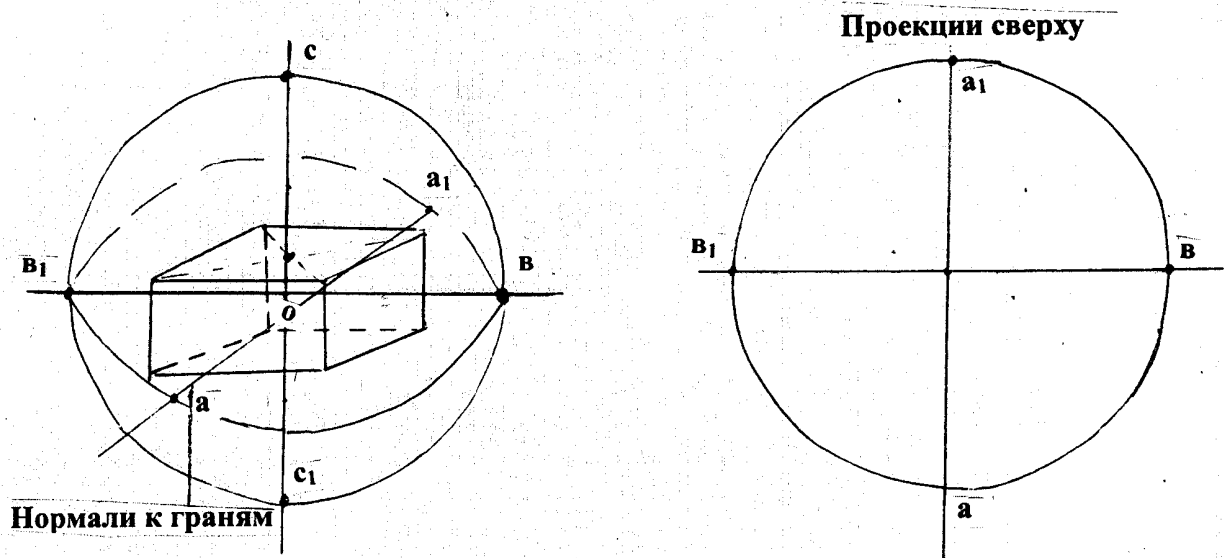


Рис. Нормали, проведенные к граням кристалла из одной точки (центра в данном случае)



Теперь наша задача найти координаты полюсов граней в градусах. Углы измеряем гониометром. Для этого прежде всего надо иметь круг или шар со значением координат каждой точки. Плоскость MN перпендикулярна плоскости чертежа. Из центра восстановим к ней перпендикуляр OS. Он пересечет шар в точке S, которую примем за точку зрения. Поместив наш глаз мысленно в точке S, соединим с ней все полюсы граней, полученные нами на сфере, прямыми линиями – лучами зрения. Эти лучи пересекут взятую плоскость проекции отчасти внутри, отчасти вне основного круга проекции.

Совокупность этих точек называется **стереографической проекцией** взятого кристалла.



Взяв точку в одном из полюсов, получим так называемую полярную сетку (как на географическом глобусе). Делим на 3 части через 30° , потом еще на 3, получим стереографическую сетку экваториального типа. Потом еще делим на 5 через 2 градуса диаметром 20 см.

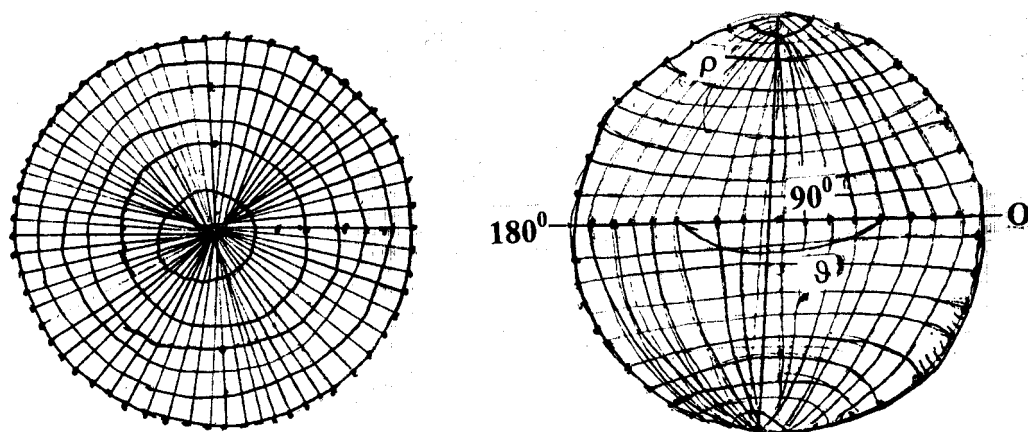
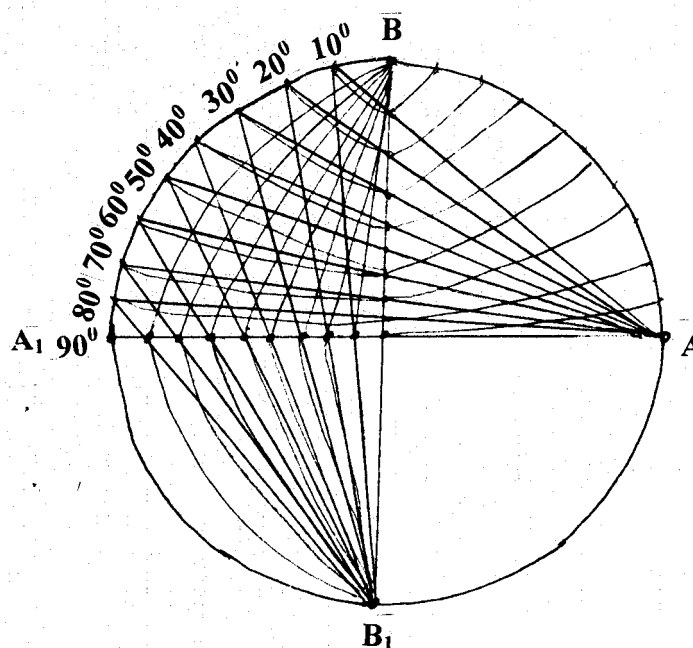


Рис. Стереографическая сетка

Сетка Вульфа представляет собой стереографическую проекцию шара, разделенного на градусы (через 2^0) меридианами и параллельными кругами. Для полюса каждой грани имеем две **сферические координаты** – **полярное расстояние и долготу**. Полярным расстоянием называется дуга окружности большого круга, считаемая по меридиану от верхнего (северного) полюса шара, до той точки, на которой лежит полюс данной грани. Оно обозначается греческой буквой ρ . Полярное расстояние точки, совпадающей с северным полюсом, равно 0 . Все точки экватора шара имеют $\rho = 90^0$. Точка южного полюса имеет $\rho = 180^0$.

Долгота, обозначаемая греческой буквой φ , считается так же как и в геодезии, по любому параллельному кругу, удобнее всего по экватору, от точки пересечения с ним некоторого меридиана, условно принятого за нулевой, до того меридиана, на котором лежит полюс грани. Таким образом, полярное расстояние может изменяться в пределах от 0 до 180^0 , а долгота – от 0 до 360^0 . При этом точки $\varphi = 0^0$ и $\varphi = 360^0$ совпадают.



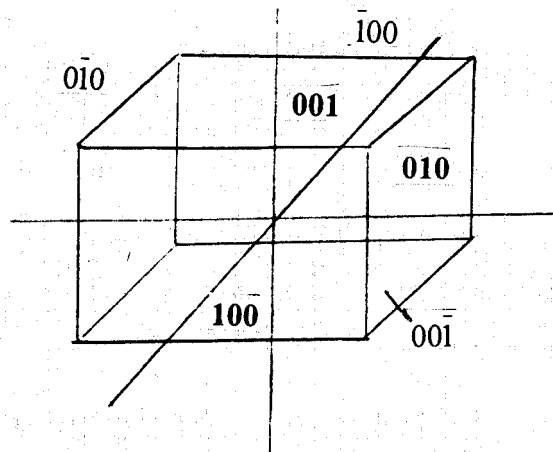
Принцип построения сетки

Направление отсчета

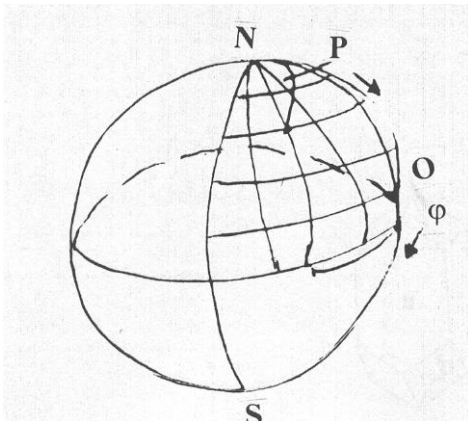
Крайний правый меридиан, т.е. полуокружность, считается за нулевой и от него отсчет ведется влево.

Для того, чтобы отложить полюс грани с данными координатами ρ и φ на кальке, пользуясь сеткой экваториального типа, необходимо сначала отложить долготу (φ по экватору справа налево), повернуть кальку около центра так. Чтобы отмеченная долгота попала на один из диаметров сетки. А потом уже по этому диаметру отложить от центра (у которого $\rho = 0$) соответствующее полярное расстояние.

Чтобы найти индекс Миллера любой кристаллографической плоскости, надо прежде всего задать начало координат (не в данной плоскости), затем выразить отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат, через осевые отрезки a , b , c . Далее найти обратные значения этих величин, привести их к виду наименьших возможных рациональных дробей, имеющих общий знаменатель, и наконец, отбросить общий знаменатель и заключить полученные три числа в круглые скобки.



Если известны углы, составляемые плоскостью с осями координат, то символы Миллера определяются по сетке Вульфа.



Сферические координаты на поверхности сферы проекции

ρ - полярное расстояние от O – северный полюс до 180° – южный полюс

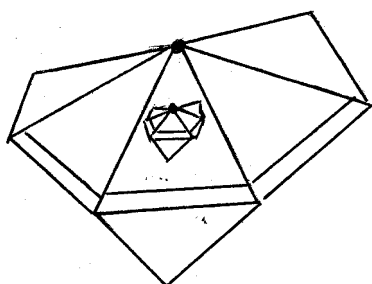
φ - долгота, отсчитываемая по экватору от меридиана, принятого за нулевой меридиан

Закономерные сростки и двойники

В природных и лабораторных условиях встречаются не только монокристаллы, но и кристаллические агрегаты, образованные несколькими сросшимися кристаллами.

Параллельные сростки образуются в процессе роста, когда один или несколько многогранников, находясь еще в кристаллизационной среде, соприкоснулись друг с другом и дальше стали расти вместе.

Двойником называется закономерный сросток двух однородных кристаллов, в котором один кристалл отличается от другого зеркальным отражением в плоскости симметрии (плоскость двойникования) или поворотом вокруг оси симметрии (ось двойникования), или изредка отражением в центре инверсии.



В двойниковом положении могут срастаться не только два, но и три, четыре и больше кристаллов, образуя тройники, четверники и т.д.

Рис. Двойники кварца

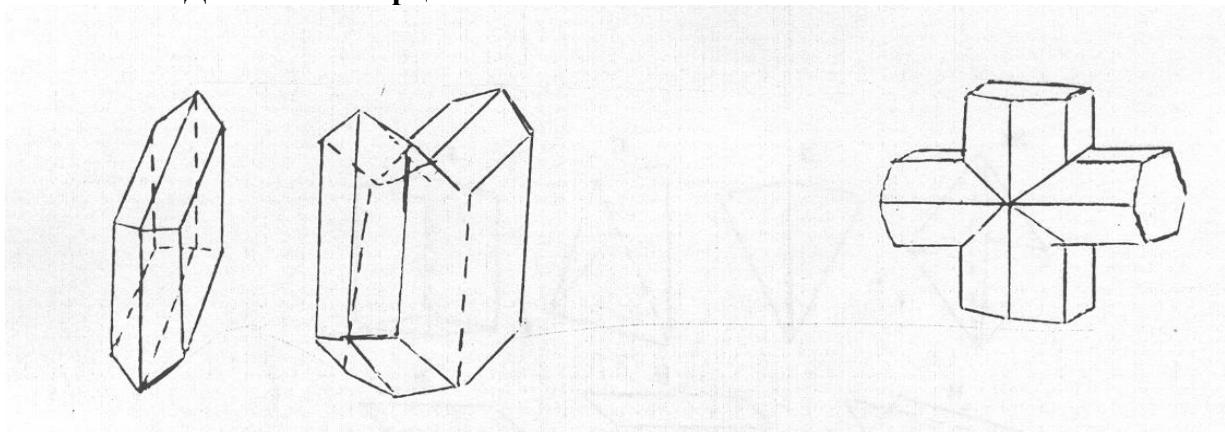


Рис. Гипс. «Единичный» кристалл (1) и двойник срастания «ласточкин хвост» (2)

Рис. Двойник прорастания у ставролита

Закономерное ориентированное нарастание на кристалле другого называется **эпитаксией** (от греческого «эпи» - на, над; «таксис» - расположенный в порядке). Нарастание селитры NaNO_3 на грани ромбоэдра кальцита CaCO_3 . Вещества эти изоморфны, они принадлежат к классу $\bar{3}m$ и имеют очень сходную структуру. Кристаллы, образующиеся из водных капель KI , KBr , KCl на поверхности слюды.

Эпитаксиальный рост чрезвычайно широко используется в технике для получения тонких монокристалльных пленок.

Образование и рост кристаллов

Кристаллы возникают при переходе вещества из любого агрегатного состояния в твердое. При этом частицы могут оказаться относительно друг друга в беспорядочном положении или может возникнуть закономерность в их расположении. В первом случае мы будем иметь аморфное вещество, во втором – кристаллическое.

Кристаллы могут образоваться при переходах вещества из газообразного состояния в твердое, из жидкого в твердое и из твердого в твердое. Каждое из этих агрегатных превращений имеет много примеров в природе и технике.

Образование кристаллов серы, нашатыря, борной кислоты и др. происходит при охлаждении газов в кратерах вулканов и фумаролах. Наиболее обычным примером является образование снега: снежинки представляют собой скелетные кристаллики льда. В технике примером образования кристаллов из газовой фазы могут служить различные налеты на стеклах, угле, в пробирках), получение некоторых из них в минералогии

служит для диагностики отдельных элементов (сурьмы, мышьяка и ртути). Для получения и очистки кристаллов нафталина, иода и некоторых других продуктов в химической промышленности применяется их возгонка.

Особенно широко распространено в природе и технике образование кристаллов при переходе вещества из жидкого состояния в твердое. Здесь надо различать два случая: образование кристаллов из расплава и из раствора. Примером первого случая является кристаллизация магмы. Магма - огненно-жидкий силикатный расплав, содержащий различные химические соединения, в том числе и газы. При медленном остывании магмы образуется множество центров кристаллизации, кристаллы растут, мешая друг другу, и в результате образуется кристаллическая зернистая порода.

Примерами образования кристаллов из растворов могут служить образование льда и выпадение различных солей. Образование поваренной соли из водных растворов можно наблюдать на примерах озер Эльтон и Баскунчак. В заливе Кара-Богаз-Гол ежегодно в холодное время образуются миллионы тонн мирабилита ($\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). В технике примером кристаллизации из расплава служит получение металлов при различных металлургических процессах. Одним из методов получения искусственных кристаллов также является получение их из раствора.

При переходе из твердого состояния в твердое, следует отметить два случая. При одних процессах кристаллическое вещество может образоваться из аморфного.

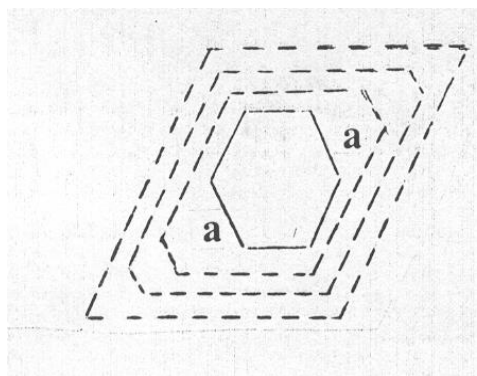


Рис. Грани с большой скоростью нарастания (а) исчезают в процессе роста кристалла

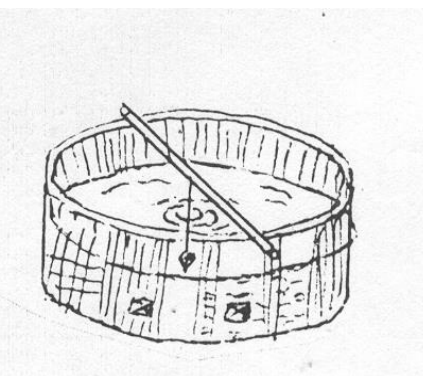


Рис. Кристаллизатор с растущими в нем кристаллами

Так, с течением времени раскристаллизовываются стекла, вулканические породы. Другой процесс – перекристаллизация – структура одних веществ разрушается и образуются новые кристаллы с иной структурой. Все метаморфические горные породы в той или иной степени являются перекристаллизованными.

Под влиянием температуры, давления и других факторов известняк переходит в мрамор, глинистые породы – в филлиты и кристаллические сланцы. Явление перекристаллизации широко распространено в природе и

имеет важное значение для понимания процессов образования минералов и руд.

Как же растут кристаллы? Выше уже говорилось, что грани кристаллов соответствуют наиболее плотным сеткам пространственной решетки. Мелкие кристаллики обычно имеют большое число граней, но в процессе роста некоторые грани зарастают. Нормали к граням есть направления их роста, т.е. в процессе роста грани перемещаются параллельно самим себе. Не все грани растут с одинаковой скоростью. Те из них, которые растут быстрее, уменьшаются в размерах и могут исчезнуть (рис.), поэтому форма кристалла в процессе его роста изменяется.

Иногда встречаются так называемые зональные кристаллы. Зональность их может быть обусловлена перерывами в кристаллизации или какими-либо примесями и окрашивающими веществами, которые присутствовали в определенные моменты кристаллизации. Положение этих зон показывает перемещение граней кристалла при росте параллельно самим себе. Изучение зональных кристаллов помогает выяснить условия их роста.

Как простейший способ выращивания кристаллов можно рекомендовать следующий. Возьмем несколько граммов квасцов или медного купороса, измельчим в порошок и растворим в воде так, чтобы получился пересыщенный раствор (табл.). Чтобы сделать раствор пересыщенным, растворение соли ведут при нагревании.

Таблица

Растворимость солей (в граммах на 100 см³ воды)

Температура, °С	Алюмокалиевые квасцы $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$	Медный купорос $Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$
0	3,9	31,61
10	9,52	36,95
20	15,13	42,31
30	22,01	48,81
40	30,92	56,90

Отфильтрованный раствор помещают в простейший кристаллизатор (стакан с широким дном) и дают остыть. При охлаждении получаем насыщенный и затем пересыщенный раствор. В кристаллизатор опускают на нитке небольшой кристаллик той же соли – затравку (рис.). Через некоторое время мы увидим на стенках и дне сосуда множество мелких кристалликов, а затравка увеличится в размерах и примет ясную огранку.

Нужно всегда иметь в виду, что кристаллизацию ведут из пересыщенных растворов. Сам процесс заключается в том, что в пересыщенных растворах частицы вещества, закономерно соединяясь друг с другом, образуют зародыш, из которого затем развивается кристалл. Чтобы избежать возникновения многих центров кристаллизации, в раствор опускают кристаллик-затравку.

В растворе при интенсивном росте кристалла иногда бывают хорошо заметны характерные струи. Пересыщенный раствор отдает опущенному в него кристаллику часть растворенного вещества, за счет чего кристаллик и растет.

Становясь более легкими, эти порции раствора поднимаются вверх, а на их место с боков и снизу поступает более насыщенный раствор. Эти перемещения раствора (струи) называются **концентрационными потоками**, они сильно влияют на форму растущего кристалла. В нашем случае (рис.) кристалл будет расти книзу, так как снизу поступает более насыщенный раствор. Всю операцию по выращиванию кристаллов надо проводить стерильно, чтобы не загрязнять раствор, так как в этом случае вокруг пылинок образуется множество центров кристаллизации, которые будут мешать росту кристалла.

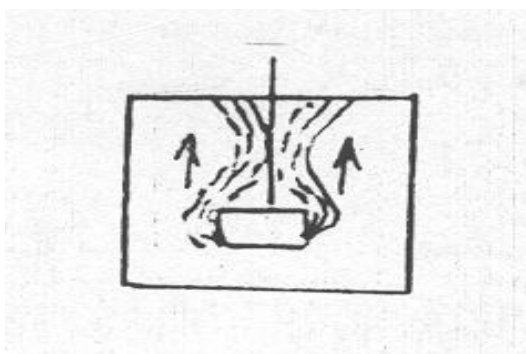


Рис. Концентрационные потоки вокруг растущего кристалла

В настоящее время известно много способов получения искусственных кристаллов из раствора и расплава. Так, искусственно выращиваются кристаллы сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хлористого аммония NH_4Cl и др. Практическое значение искусственных кристаллов можно оценить на примере сахарного песка, получаемого в больших количествах на заводах. Большое значение имеет получение искусственных технических и драгоценных камней и твердых сплавов: пьезокварца, карборунда, рубина, сапфира и др.

Зарождение кристаллов. Кристаллическое вещество может образоваться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов, из стеклообразного (аморфного) состояния или же путем перекристаллизации из другой кристаллической фазы.

Переход в кристаллическое состояние – это качественный скачок, который происходит при строго определенной температуре.

Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе:

1. Возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту.
2. Дальнейший рост зародыша.

Вероятность образования зародыша зависит от степени переохлаждения или пересыщения.

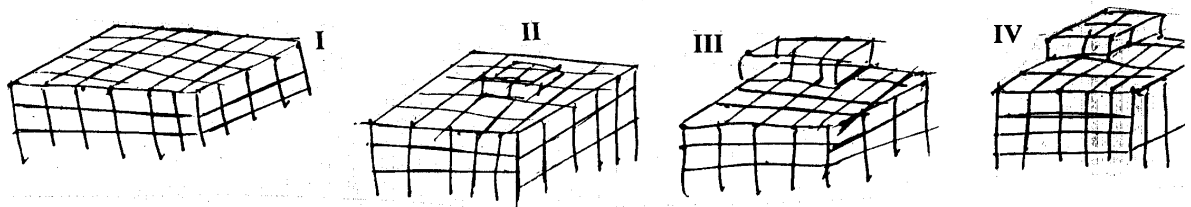


Рис. Рост совершенной грани кристалла путем разрастания двумерного зародыша

Методы выращивания кристаллов. Методы выращивания кристаллов чрезвычайно многочисленны и разнообразны.

В промышленности и исследовательских лабораториях кристаллы выращивают из паров, из растворов, из расплавов, из твердой фазы и многими специальными способами, как например, синтез путем химических реакций, синтез при высоких давлениях, электролитическая кристаллизация, кристаллизация из гелей и др.

1. Выращивание кристаллов из паров

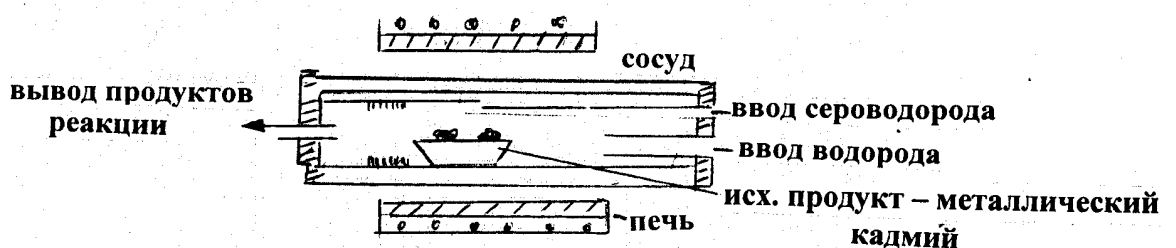
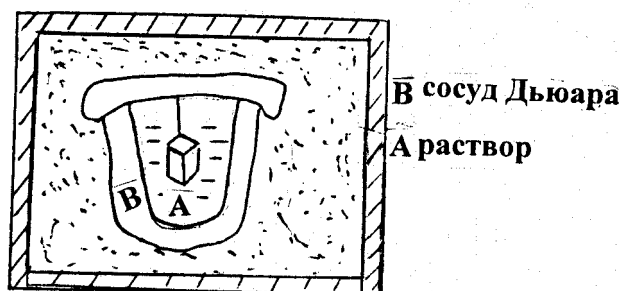


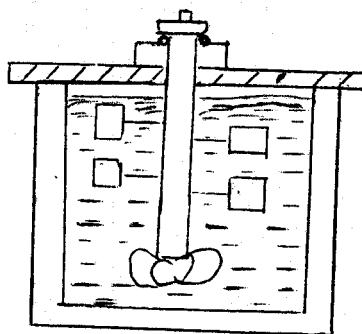
рис. Схема выращивания сульфида кадмия по методу газотранспортной реакции

2. Выращивание кристаллов из растворов методом охлаждения



Уменьшение концентрации при понижении температуры ведет к выделению кристалла (до 10 кг).

3. **Выращивание кристалла путем испарения.** Индерское озеро. Нитка над раствором.
4. **Выращивание кристаллов из раствора путем испарения с вращением растущих кристаллов**



5. Выращивание из расплавов

В зависимости от способа отвода тепла в расплаве:

- изменение температуры при неподвижном тигле;
- перемещение кристалла в поле температурного градиента;
- перемещение тигля или печи в поле температурного градиента;
- бестигельные методы.

Физические и тепловые свойства кристаллов

Пироэлектричество – электричество, возникающее в кристаллах в связи с изменением температуры. Пироэлектрические свойства проявляются только у тех кристаллов, которые не имеют центра симметрии – кристаллы турмалина.

Пьезоэлектричество – возникает в кристаллах при растяжении или сжатии. В кристаллах, которые имеют полярные оси, т.е. такие оси, противоположные концы которых нельзя совместить друг с другом, имеющими в данном кристалле элементы симметрии.

Гигроскопичность – впитывать влагу, липнуть к языку. Примеры: каолин, трепел, карналлит.

Люминесценция – способность минералов светиться без теплового излучения под влиянием извне приложенной энергии.

Например, под влиянием ультрафиолетовых и катодных лучей. Свечение наблюдается в одних случаях непосредственно в момент облучения (флюоресценция), в других – после облучения (фосфоресценция). Различают термолюминесценцию – свечение при нагревании и триболоминесценцию – свечение при ударе, разламывании, царапании и т.д.

В ультрафиолетовых и катодных лучах светятся шеелит (CaWO_4), алмаз, рубин (Al_2O_3 красный), флюорит, кальцит. Триболоминесценцию обнаруживают светлая роговая обманка и слюда при расслаивании по спайности.

Радиоактивность – превращение неустойчивых изотопов одного химического элемента в изотопы другого с излучением элементарных частиц – уран, радий, др. Уран распадается на свинец и гелий.

Проводник электричества. Золото, серебро, медь, графит, халькозин (Ca_2S), никелин (NiAs), миллерит (NiS), петландит ($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$), халькопирит (CuFeS_2), станин ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), вода.

Высокая теплопроводность. Галит, сильвин.

Пьезоэлектричество. Кварц.

Очень слабые электро- и теплопроводность. Сера, алмаз, галенит (PbS), молибденит (MoS), пирит (FeS_2), марказит, галит, сильвин.

Нефть электричество не проводит. Сфалерит (ZnS), киноварь (HgS), аурупигмент (As_2S_3), реальгар (AsS), антимонит (Sb_2S_3).

Магнитность. Железо, поликсен (Pt, Fe), пирротин (Fe, S), магнетит (FeFe_2O_4), вольфрамит ($\text{Mn,Fe} \text{WO}_4$).

Люминесценция. Алмаз, флюорит (термолюминесценция), шеелит (CaWO_4).

Иногда радиоактивны фтор- и хлорапатит $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_3\text{F}$, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$, пироморфит $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_2\text{Cl}$.

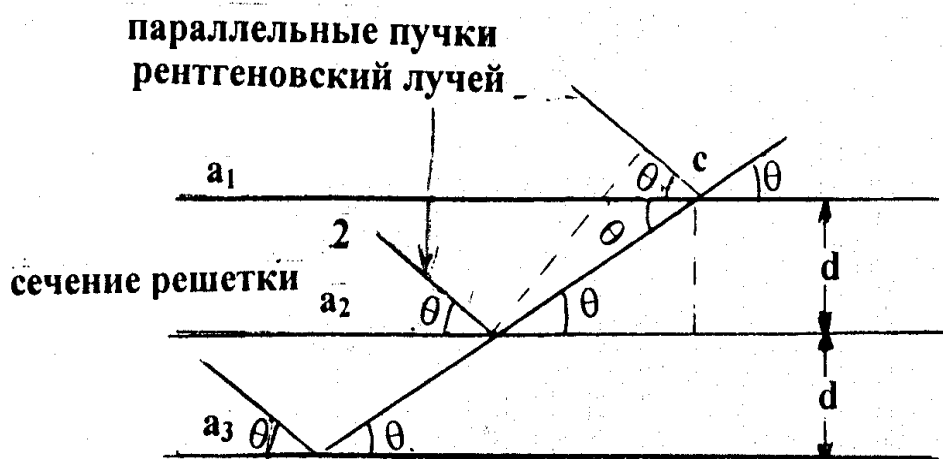
Сильнордиоактивны орунит $\text{CaO}_2[\text{PO}_4]_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, туямунит $\text{CaO}_2[\text{VO}_4]_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, карнорит $\text{K}_2\text{O}_2[\text{VO}_4]_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, циркон ZrSiO_4 .

**Исследование строения кристаллов
при помощи рентгеновских лучей**

В 1895г. В.К. Рентгеном были открыты лучи, обладающие необычными свойствами. Они были названы им X-лучами, позднее – рентгеновскими.

Лучи, идущие от диода трубки или первичные, попадают на кристалл. Материальные частицы кристалла под действием этих первичных лучей приходят в состояние колебания и сами начинают испускать лучи с той же длиной волны, но несравненно менее интенсивные, называемые вторичными. Обнаружить эти лучи, ввиду их чрезвычайно малой интенсивности, можно лишь в том случае, если они суммируются путем интерференции с повышением интенсивности.

Г.В. Вульф и В.Л. Брэгг в Англии дали схему этого явления и вывели соответствующую формулу.



Представим себе сечение, проходящее через кристаллическую решетку. Нормалью к плоскости чертежа расположены плоские сетки a_1 , a_2 , a_3 . В их узлах находятся материальные частицы кристалла. На эту серию плоскостей падает пучок параллельных рентгеновских лучей (первичных) под некоторым углом θ . Этот угол называется **углом скольжения**. Вторичные лучи, испускаемые атомами, лежащими в плоскостях a_1 , a_2 , a_3 , интерферируют, поскольку они имеют некоторую разность хода Δ . Разность хода зависит от угла θ и от расстояния g между плоскими сетками a_1 , a_2 , a_3 ... и т.д. Они связаны:

$$\Delta = 2g \sin \theta \quad \text{- формула Вульфа-Брэгга}$$

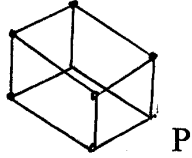
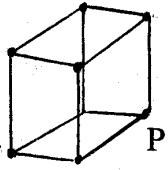
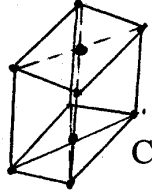
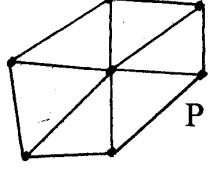
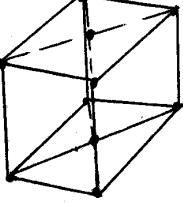
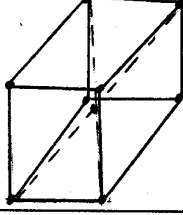
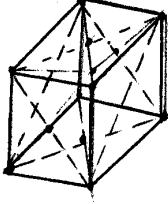
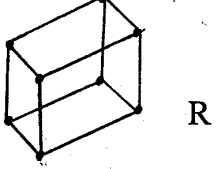
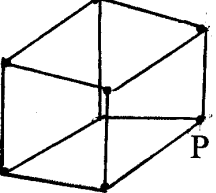
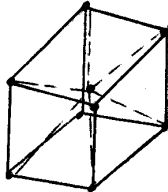
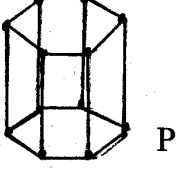
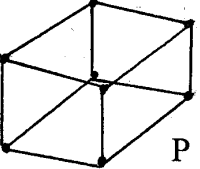
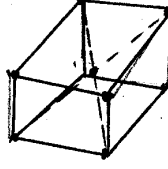
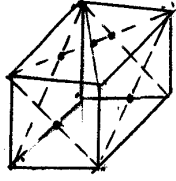
Угол скольжения θ может быть найден экспериментально.

Зная его величину и длину волны λ , мы можем определить межплоскостное расстояние g . Существуют различные методы их определения.

Кристаллохимия

Кристаллохимия – изучает связь химического состава со структурой, симметрией и свойствами кристаллов.

Кристаллические вещества имеют внутреннее закономерное строение, что геометрически выражается в виде пространственной решетки, в узлах которой располагаются материальные частицы (атомы, ионы, молекулы). О. Бравя в 1895г. теоретически определил все типы пространственных решеток, которые различают по форме и симметрии, их оказалось 14 – они носят название решеток Бравя.

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Триклинная	 P			
Моноклинные	 P	 C		
Ромбическая	 P			
Тригональная (ромбоэдрическая)	 R			
Тетрагональные	 P			
Гексагональные	 P			
Кубические	 P			

Плотнейшие упаковки частиц в структурах. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее всего она выражена в металлических и ионных структурах, где атомы или ионы можно считать сферическими.

Коэффициент компактности в структуре:

$$K = \frac{\text{объем шаров}}{\text{общий объем (шары + пустоты)}}$$

Стремление к осуществлению плотных упаковок – один из основных принципов структурной кристаллографии.

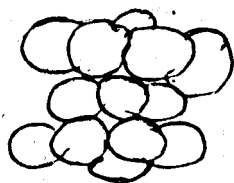


Рис. Двухслойная гексагональная

В гексагональной и тригональной сингониях возможна лишь гексагональная упаковка, в кубической сингонии – кубическая (металлы Cu, Au, Ag, Al, Pt и др.).

Принцип плотнейшей упаковки: анионы образуют плотнейшую упаковку, а катионы размещаются в пустотах в ионных кристаллах.

Двухслойная и трехслойная упаковки – плотнейшие. У всех остальных структур коэффициент компактности меньше 74,05%.

Атомные и ионные радиусы. Определяющей единицей во всех кристаллических структурах является атом, состоящий из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронными оболочками. Положительно или отрицательно заряженные частицы носят название ионов, соответственно, катионов и анионов. Предполагается, что атомы и ионы имеют сферическую форму, определенный объем, непроницаемый для других атомов и ионов.

Радиус сферы атома, внутри которой не может приблизиться поверхность сферы соседнего атома, называется атомным радиусом. И, соответственно, радиус сферы иона – ионным радиусом, в ангстремах $1 \text{ \AA} - 10^{-8} \text{ см}$.

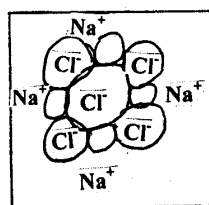
Под эффективным радиусом атома или иона понимается радиус сферы его действия, причем атом (ион) считается несжимаемым шаром. Считать ионы несжимаемыми шарами можно только в грубом приближении. На самом деле в электрическом поле решетки электронные оболочки атомов деформируются - ионы поляризуются.

По характеру межатомной связи кристаллы делятся на:

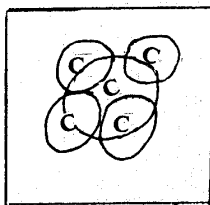
Ионные кристаллы – кристаллы с ионным (электростатическим) характером связи между атомами. Ионные кристаллы могут состоять как из одноатомных, так и многоатомных ионов. Например, NaCl – положительно заряженные ионы металла натрия Na^+ и отрицательно заряженные галогена хлора Cl^- .

Молекулярные кристаллы – кристаллы, образованные из молекул, связанных друг с другом слабыми вандер-ваальсовыми силами и водородной связью. Внутри молекул между атомами действует более прочная, обычно ковалентная связь. Фазовые превращения молекулярных кристаллов: плавление, возгонка, полиморфные переходы – происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. Большинство молекулярных кристаллов кристаллы органических соединений (нафталин), а также некоторые простые вещества: H_2 , N_2 , S_8 , O_2 и т.д. Для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, большая сжимаемость, малая твердость.

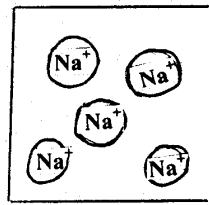
Металлические кристаллы – характерны для чистых металлов и их соединений между собой, что связано с наличием электронов проводимости, свободно движущихся в решетке металла. В металлических кристаллах валентные электроны образуют общий электронный «газ», осуществляющий коллективное взаимодействие кристалла.



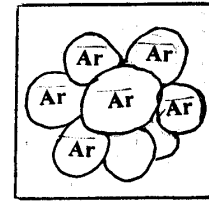
ионная связь



ковалентная связь



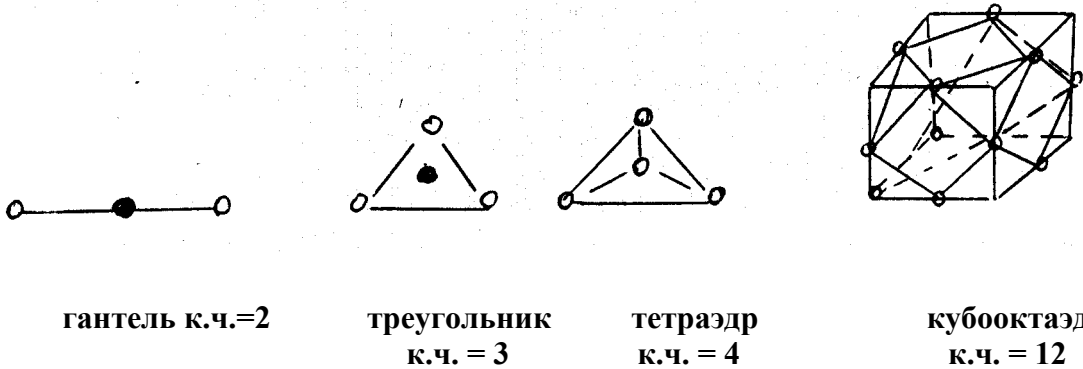
металлическая связь



связь за счет
вандер-
ваальсовых сил

Ковалентные кристаллы (алмаз, кремний) – валентные электроны соседних атомов обобществляются, образуя «мостики» электронной плотности между связанными атомами.

Координационное число – число ближайших к данному атому соседних атомов в кристаллической решетке (атомной структуре кристалла) или молекул в молекулярных кристаллах. Если центры этих ближайших атомов или ионов мысленно соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получается координационный многогранник. Атом, для которого строится координационный многогранник, находится в его центре.

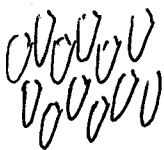


Жидкие кристаллы – особое состояние некоторых органических веществ, в котором они обладают реологическими свойствами жидкости – текучестью, но сохраняют определенную упорядоченность в расположении молекул и анизотропного ряда физических свойств. Открыты в 1889г. австралийским ботаником Д. Рейницером и немецким физиком О. Лемином. Жидкие кристаллы называются также мезофазами. Число химических соединений, для которых найдены жидкие кристаллы, составляет несколько тысяч. Жидкие кристаллы образуются при нагревании некоторых твердых кристаллов (мезогенная). Различают три основных типа жидких кристаллов.

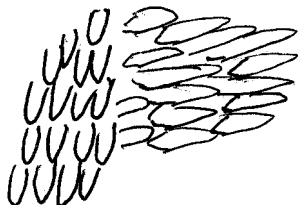
1. Сметические молекулы параллельны друг другу и расположены слоями.



2. Нематические. Они имеют наименьшую упорядоченность. Молекулы параллельны, но сдвинуты вдоль своих осей одна относительно другой на произвольные расстояния.

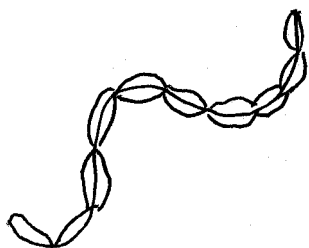


3. Холестерические – похожи на структуру нематических, но отличаются от них дополнительным закручиванием молекул в направлении, перпендикулярном их длинным осям.



Теория жидких кристаллов основывается на сочетании принципов симметрии кристаллов (в отношении ближайших соседей) с законами статической физики. Параметры распределений позволяет находить рентгеноструктурный анализ. Жидким кристаллам характерны нитеобразные,

а для смектических – палочкообразные, ионфокальные и ступенчатые структуры.



Нити в нематических жидких кристаллах являются линиями разрыва оптической непрерывности. Они называются дисклинациями.

Химический состав и формулы минералов

Для выяснения химического состава минералов производят его химический анализ. В результате пересчета данных анализа определяют химическую формулу минерала. Эмпирические формулы минералов не отражают структурные особенности их. Например, мусковит $H_2KAl_3Si_3O_{12}$ – эмпирическая формула, а структурная – $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Вода в виде гидроксила $(OH)^-$, он может быть замещен фтором.

Явления изоморфизма и полиморфизма. Изоморфизм – свойство атомов (или ионов) одних веществ замещать в структуре атомы (или ионы) других. Явления изморфизма очень широко распространены в природе, в минералах. Вольфрамит $(Fe,Mn)[WO_4]$ представляет изоморфную смесь, где атомы марганца замещают в структуре атомы железа или наоборот и формально можно выразить $Fe[WO_4] \cdot (100-n)Mn[WO_4]$. Фарберит $Fe(WO_4)$; гюбнерит $Mn(WO_4)$; оливин $(Mg,Fe)_2 \cdot \{SiO_4\} = nMg_2(SiO_4) (100-n)Fe_2(SiO_4)$; форстерит - $Mg_2(SiO_4)$; фаялит - $Fe_2(SiO_4)$.

Замещение происходит в том случае, если радиусы ионов (или атомов) являются близкими и разница их не превышает 15%.

Изоморфизм замещения характерен в рядах: K-Na, K-Rb, Ca-Sr, Au-Ag, Mg-Fe, Ta-Nb, Zr-Hf и др.

Полиморфизм – «многоформенность». Одинаковые по химическому составу вещества образуют различные структуры. Каждая из модификаций имеет свою структуру и свои специфические свойства.

	Алмаз	Графит
Формула	C	C
Твердость	10	1
Удельный вес	3,5	2,2
Сингония	кубическая	гексагональная

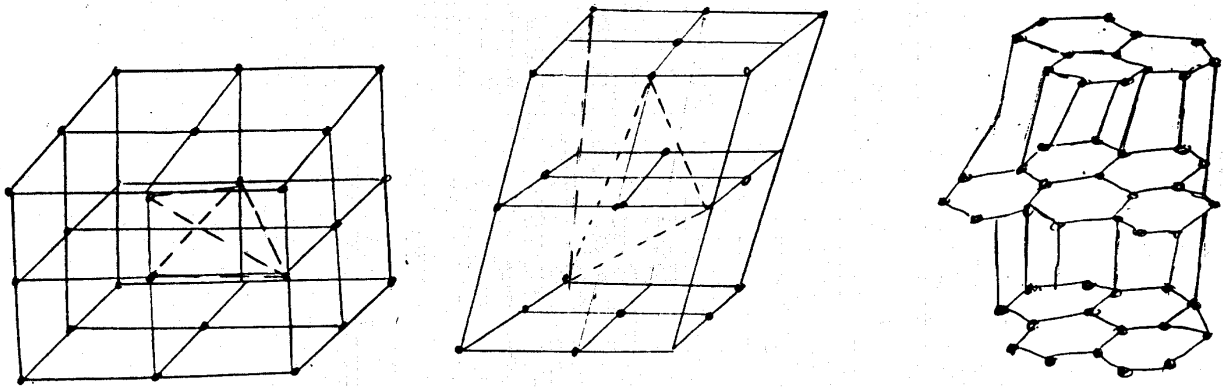


Рис. Листовая структура из гексагональных плоских, легко расщепляем и меньший удельный вес

Арагонит

Формула
Сингония

Кальцит

CaCO_3
тригональная

CaCO_3
ромбическая

Формула
Сингония

Пирит

FeS_2
кубическая

Марказит

FeS_2
ромбическая

