

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.П. Ильин, Н.Е. Гордина

Химия твердого тела

Учебное пособие

Иваново 2006

УДК 54:539.21(07)

Ильин А.П., Гордина Н.Е. Химия твердого тела: Учебное пособие/ ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006.– 216 с. ISBN 5-9616-0126-9

В учебном пособии представлены материалы, необходимые для изучения курса «Химия твердого тела», в соответствии с требованиями учебной программы для специальности 240 301 «Химическая технология неорганических веществ». При разработке пособия использовались современные достижения науки и техники, применяемые в области технологии неорганических веществ. В конце работы приведен перечень вопросов для самопроверки, рекомендована литература для углубленного изучения курса и представлены варианты заданий для студентов заочного отделения.

Учебное пособие предназначено для студентов всех форм обучения по специальности 240 301 «Химическая технология неорганических веществ».

Табл. 20. Ил. 109. Библиогр.: 20 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра общей и физической химии ГОУ ВПО Ярославского государственного технического университета;

доктор химических наук С.А. Лилин (Институт химии растворов Российской академии наук).

ISBN 5-9616-0126-9

© ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	
Роль и значение дисциплины «Химия твердого тела»	5
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	8
1.1. Основные понятия и определения	8
1.2. Симметрия кристаллов	12
1.3. Сингонии и виды симметрии	17
1.4. Простые формы кристаллических многогранников	24
1.5. Комбинации простых форм	33
1.6. Стереографические проекции простых форм	37
1.7. Законы геометрической кристаллографии	39
1.8. Установка кристаллов	45
1.9. Символы классов симметрии	52
1.10. Формы реальных кристаллов	62
ГЛАВА II. КРИСТАЛЛОХИМИЯ	67
2.1. Понятие о кристаллической решетке	67
2.2. Элементарная ячейка. Решетка Бравэ	67
2.3. Элементы симметрии кристаллических структур	72
2.4. Понятия пространственной группы симметрии	73
2.5. Примеры открытых элементов симметрии	74
2.6. Основные понятия в кристаллохимии. Описание кристаллохимических ячеек	80
2.7. Основные структурные типы кристаллических решеток	86
2.8. Типы химической связи в кристаллах	97
2.9. Атомные и ионные радиусы	101
2.10. Устойчивость кристаллических структур	103
2.11. Дефекты кристаллических структур	113
2.12. Изоморфизм и полиморфизм	128

ГЛАВА III. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ	134
ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
3.1. Рентгеновский метод анализа	134
3.2. Термогравиметрический анализ	144
3.3. Инфракрасная спектроскопия	148
3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	155
ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕ-	157
ЩЕСТВ	
4.1. Понятие остова твердого тела	157
4.2. Основные пути получения активных твердых тел	159
4.3. Химия кластеров. Основы классификации и строения	160
4.4. Зонная теория твердого тела	164
4.5. Природа поверхностных центров твердых тел	168
4.6. Твердые кислоты и основания	169
ГЛАВА V. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ. ОС-	174
НОВЫ МИНЕРАЛОГИИ	
5.1. Образование минералов и горных пород в земной коре. Систе- матика минералов	174
5.2. Способы получения твердых тел	177
5.3. Краткие сведения о методах выращивания кристаллов	181
5.4. Твердофазные реакции	182
5.5. Получение твердых веществ путем химической сборки струк- турных единиц по заданной программе	184
5.6. Реакции внедрения и ионного обмена, как методы получения новых соединений на основе существующих структур	187
5.7. Свойства кристаллов	189
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	200
ПРИЛОЖЕНИЕ	203
I. Вопросы для самоконтроля	203
II. Варианты заданий для заочного отделения	208

ВВЕДЕНИЕ

Роль и значение дисциплины «Химия твердого тела»

Химия твердого тела – это наука о синтезе, строении, свойствах и применении твердых материалов.

Химия твердого тела – это область знаний, неразрывно соединенная с современной технологией.

Проблемы, связанные с твердофазным состоянием вещества, интересуют многих специалистов, работающих в таких направлениях, как физика и химия твердого тела, материаловедение, технология неорганических веществ, керамика, минералогия и металлургия.

Химия твердого тела выделилась как самостоятельное направление физической химии лишь сравнительно недавно, заняв при этом центральное место среди других смежных дисциплин, хотя имеются противники такой оценки.

Химия твердого тела имеет дело со всем, что касается получения, свойств, применения материалов, находящихся в твердом состоянии. Как правило, это необязательно неорганические соединения. Так, металлы тоже могут быть объектами изучения химии твердого тела, когда речь идет об их кристаллической структуре и таких связанных с этим вопросах, как дефектообразование в кристаллах, образование твердых растворов, фазовые переходы и диаграммы состояния.

Органические твердые тела попадают в поле зрения химии твердого тела в тех случаях, когда они проявляют интересные физические свойства, например высокую электропроводность, или когда реакции между ними относятся к технологически контролируемым, т.е. зависят от геометрических особенностей упаковки молекул в кристалле. Минералы рассматриваются постольку, поскольку они представляют собой примеры природных неорганических соединений. Далеко не все объекты химии твердого тела – кристалли-

ческие вещества, часть из них находятся в аморфном стеклообразном состоянии.

Твердые неорганические соединения в большинстве своем построены не из отдельных молекул; их структура характеризуется определенным способом упаковки атомов или ионов в пространстве. Разнообразие и сложность образуемых структурных типов является центральным вопросом химии твердого тела. Итак, объектами химии твердого тела являются преимущественно немолекулярные соединения.

При изучении твердых тел следует обратить внимание на такой дополнительный важный структурный аспект, как *дефектообразование*. Дефекты того или иного вида присущи всем без исключения твердым телам и часто оказывают огромное влияние на многие свойства материалов, как, например, механическую прочность и реакционную способность.

Выбор способа получения того или иного твердого вещества в большой степени оказывает влияние на его свойства. *Препаративные методы*, используемые в химии твердого тела, весьма разнообразны. Они включают реакции в твердом состоянии, транспортные реакции, реакции осаждения и электрохимические методы. Арсенал препаративных методов химии твердого тела содержит многие уникальные приемы, не встречающиеся в других областях химии.

Методы анализа и изучения твердых тел, а также методики физических экспериментов, применяемые для этих целей, как правило, отличаются от традиционных, используемых в «обычной» химии. При этом главенствующая роль отводится различным дифракционным методам (в первую очередь рентген) и электронной микроскопии, тогда как спектроскопические методы имеют намного более скромное значение. Эти методы могут быть чрезвычайно полезны при решении некоторых специальных задач, хотя они не обладают достаточной эффективностью при идентификации твердофазных соединений и установлении их структуры. Для органических и неорганических молекулярных соединений наблюдается прямо противоположная ситуация:

на протяжении уже многих лет именно разнообразные спектроскопические методы обеспечивают информацию о молекулярной структуре.

Выяснение взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов – в этом состоит фундаментальная задача химии твердого тела. При этом следует рассматривать как минимум три уровня структурной организации:

- а) структура отдельных кристаллов;
- б) дефектные структуры реальных кристаллов, включая структуру поверхностных слоев;
- в) микроструктура, или текстура, поликристаллических твердых тел.

Твердофазные соединения можно получать с помощью многих методов. Выбор наиболее подходящего метода в значительной степени определяется конечными целями, стоящими перед исследователями. Кристаллические твердые тела могут быть получены в виде:

- а) монокристаллов максимальной возможной чистоты и минимальной дефектности;
- в) монокристаллов с дефектной структурой, созданной путем целенаправленного введения определенных примесей;
- в) порошков, состоящих из большого числа маленьких кристалликов;
- г) поликристаллических изделий (таблеток, цилиндрических трубочек и т.д.), состоящих также из большого числа кристаллов с различной ориентацией, по плотности прочно связанных между собой;
- д) тонких пленок.

Кроме того, важный класс твердофазных материалов составляют кристаллические (аморфные или стеклообразные) материалы, из которых могут быть приготовлены как объемные, так и тонкие пленки.

ГЛАВА 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Кристаллография изучает законы образования кристаллов, их морфологию и тонкую атомную структуру.

Исторически учение о кристаллах развивалось параллельно с минералогией, поскольку единственными объектами служили лишь природные образования (минералы). Минералогия занимается изучением состава, свойств и структуры минералов, процессов их образования и превращения в земной коре. Помимо минералогии, на учении о кристаллах базируются две важнейшие геологические дисциплины: наука о горных породах – *петрография* и наука о распределении атомов в земной коре – *геохимия*.

Современная кристаллография базируется на знаниях математики, физики, химии и других наук. Развитие металлургии, приборостроения, радиотехники, оптической промышленности, производство новых высококачественных химических продуктов, создание высокопрочных и жаростойких материалов и т.д. требует от своих работников углубленных знаний кристаллографии.

Современная техника немыслима без самого широкого использования кристаллов. Достаточно напомнить хотя бы их роль в радиотехнике и электротехнике.

Всеобщую известность получили такие достижения науки, как получение алмаза.

1.1. Основные понятия и определения

Кристаллография – это наука о кристаллах, точнее – описание кристаллов.

Кристаллическими называются твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самоограняться. Способность самоограняться, т.е. при определенных условиях принимать форму многогранника отличает кристаллическое вещество от аморфного. Так, если выто-

чить два шарика – один из кристалла кварца, другой из кварцевого стекла и опустить их в раствор, содержащий кремнезем, то шарик кварца покроется гранями, а стеклянный останется без изменения. То же самое будет и с обломками обоих веществ. Этот пример иллюстрирует не только способность кристаллов к самоограничению, но и анизотропию, проявляющуюся в различии скоростей роста по различным направлениям, а также его симметрию. Если бы скорости роста были одинаковыми, то вместо многогранника получился бы увеличенный в размерах шар.

Следовательно, к числу важнейших свойств кристаллов относится их однородность и анизотропность.

Однородным называется такое тело, которое во всем объеме обнаруживает одинаковые свойства. Однако однородность кристалла устанавливается лишь при изучении его свойств по параллельным направлениям.

Анизотропность или, другими словами, неодносвойственность также присуща не только кристаллам, но и аморфным веществам.

Анизотропным называется такое однородное тело, которое при одинаковых свойствах по параллельным направлениям обладает в общем случае неодинаковыми свойствами по непараллельным направлениям.

Кристаллическая структура неизбежно связана с анизотропностью свойств. В связи с решетчатостью структуры одинаковые атомы (ионы, молекулы) должны располагаться строго одинаково, образуя между собой одинаковые промежутки. Поэтому и свойства кристаллов должны быть по таким направлениям одинаковыми. По непараллельным направлениям частицы в общем случае отстоят друг от друга на разных расстояниях, вследствие чего и свойства по таким направлениям должны быть различными.

Характерный пример резко выраженной анизотропности представляет слюда. Кристаллические пластины этого минерала легко расщепляются лишь по плоскостям, параллельным его пластинчатости. В поперечных направлениях расщепить слюдяные пластины значительно труднее.

Другим ярким примером анизотропности является минерал дистен ($\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$), отличающийся резко различной твердостью по неодинаковым направлениям. Вдоль удлинения кристаллы дистена легко царапаются лезвием ножа, в направлении, перпендикулярном удлинению, нож не оставляет никаких следов (рис. 1.1).

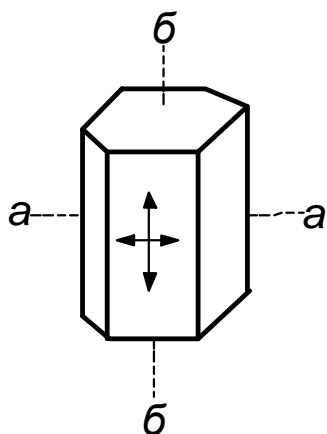


Рис. 1.1. Кристалл дистена. В направлении aa твердость больше, чем в направлении $бб$

В качестве третьего примера упомянем минерал кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$). Кристалл кордиерита по трем различным направлениям представляется различно окрашенным. Если из такого кристалла вырезать куб с гранями, перпендикулярными этим направлениям, то в направлении aa (рис. 1.2) наблюдается серовато-синяя, в направлении $бб$ желтая и в направлении $вв$ — индигово-синяя окраска.

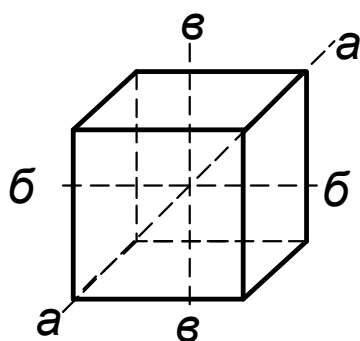


Рис. 1.2. Куб, вырезанный из кордиерита. В направлении aa — серовато-синяя окраска, в направлении $бб$ — желтая и в направлении $вв$ — индигово-синяя

В заключение обратимся к кристаллу поваренной соли, имеющему форму куба. Из такого кристалла можно вырезать стерженьки по различным направлениям. Три из них (перпендикулярно граням куба, параллельно гранным диагоналям и параллельно телесной диагонали) показаны на рисунке 1.3.

Оказывается, что для разрыва этих стерженьков необходимы разные усилия: разрывающее усилие для первого стерженька выражается 570 г/мм^2 , для второго — 1150 г/мм^2 и для третьего — 2150 г/мм^2 .

Приведенные примеры исключительны по своей характерности. Однако путем точных исследований удалось прийти к выводу, что все кристаллы в том или ином отношении обладают анизотропностью.

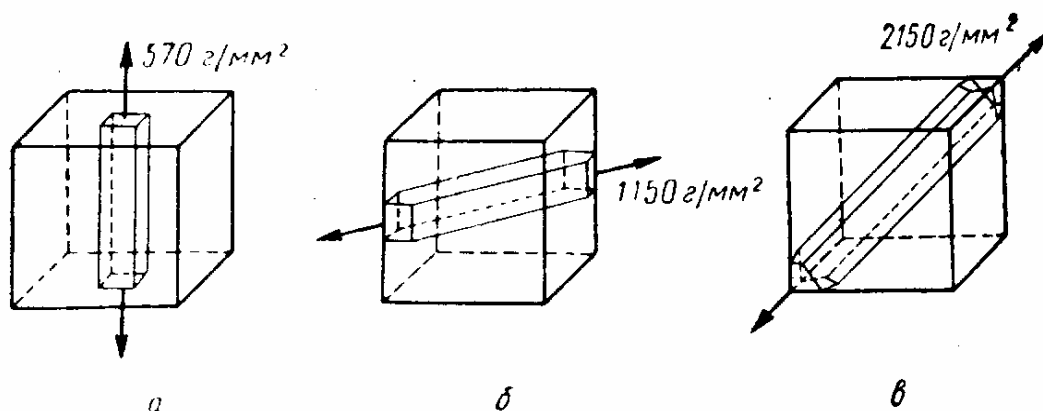


Рис. 1.3. Прочность кристалла поваренной соли в различных направлениях

В связи с изложенным становится очевидным, почему при изучении однородности кристалла следует рассматривать его свойства лишь по параллельным направлениям.

Два указанных свойства присущи не только кристаллическим телам. Твердые аморфные образования также могут быть однородными и даже анизотропными (анизотропность, например, может наблюдаться при растягивании или сдавливании стекол). Но ни при каких условиях аморфные тела не могут сами по себе принимать многогранную форму.

Таким образом, *кристаллами* называются твердые тела, образующиеся в природе или в промышленных условиях в виде многогранников.

Поверхность многогранников ограничена плоскостями – гранями. Грани пересекаются по прямым линиям – ребрам. Точки пересечения образуют вершины.

Кристаллы бывают различных размеров: от гигантских до очень маленьких. Например, в 1958 году в СССР был найден гигантский кристалл кварца SiO_2 весом около 70 тонн (длина 7,5 м, ширина 1,6 м).

Внешний вид кристаллов является следствием их правильного внутреннего строения в виде пространственной решетки.

1.2. Симметрия кристаллов

Симметрия – наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества, является одним из обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом.

Если у кристаллического многогранника имеются равные и закономерно расположенные части (границы, ребра, вершины), то многогранник называется симметричным. Иначе говоря, симметричной называется такая фигура, отдельные части которой можно совместить посредством симметрического преобразования друг с другом.

Симметрическим является такое преобразование, при котором все равные части фигуры совмещаются друг с другом и фигура совмещается сама с собой.

Представление о симметрии широко распространено в повседневной жизни. “Симметрия” в переводе с греческого – “соразмерность”.

Симметрическая фигура должна состоять из закономерно повторяющихся равных частей. Учение о симметрии основывается на геометрии. Однако своим развитием этот раздел науки обязан главным образом ученым, работающим в области кристаллографии, наиболее блестящие достижения здесь связаны с именами русских кристаллографов – А.В.Гадолина и Е.С.Федорова.

Симметрия кристаллов практически оценивается с помощью элементов симметрии, которыми являются:

1. C – центр симметрии; 2. P – плоскости симметрии; 3. L – оси симметрии.

Оси бывают: L_2 – ось второго порядка;

Оси высшего порядка:

L_3 – ось третьего порядка;

L_4 – ось четвертого порядка;

L_6 – ось шестого порядка;

Инверсионные оси: L_{i4} , L_{i6} .

Определение элементов симметрии на моделях

Элементами симметрии называются вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигур.

Центр симметрии

Простейший элемент симметрии – центр симметрии представляет точку внутри фигуры, характеризующуюся тем, что любая прямая, проведенная через нее, на равных расстояниях по обе стороны от этой точки встречает одинаковые точки фигуры (рис.1.4).

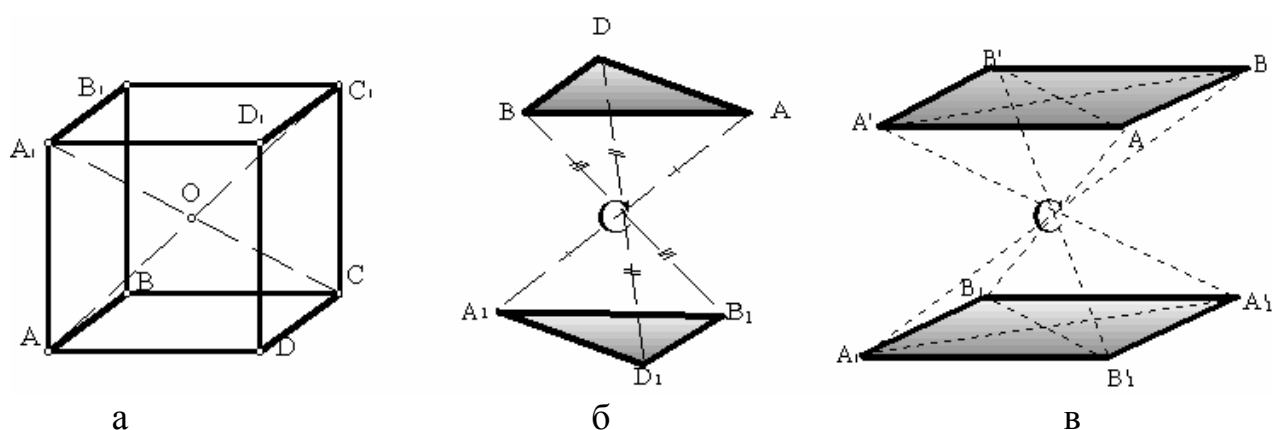


Рис. 1.4. Примеры определения центра симметрии на модели: а – точка О – центр симметрии в гексаэдре (кубе); б – обратная параллельность двух треугольников, связанных центром симметрии; в – два параллелограмма, связанные центром симметрии

При наличии центра инверсии каждой грани отвечает другая грань, равная или параллельная первой.

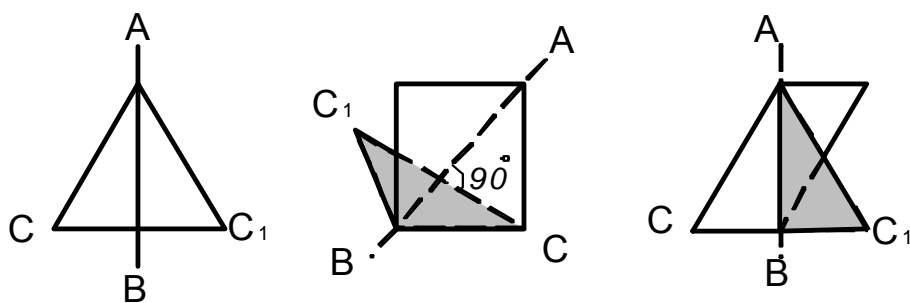
Плоскость симметрии

Плоскостью симметрии P называется такая плоскость, которая делит фигуру на две зеркально-равные части, расположенные относительно друг друга, как предмет и его зеркальное отражение.

При подсчете плоскостей симметрии надо иметь в виду, что они обязательно проходят через:

- 1) середины ребер, граней, через вершины, вдоль ребер;
- 2) центр фигуры.

Плоскость симметрии, пересекающая фигуру с гранью в виде параллелограмма по линии АВ или с гранью в виде прямоугольника по диагонали АВ (рис. 1.5), не является плоскостью симметрии фигур, т.к. слева и справа от линии АВ равные, но не зеркально равные части (если отразить в таких плоскостях точку С, то ее изображение (точки C_1) не совмещается с соответственными точками фигуры).



а Да

б Нет

в Нет

Рис. 1.5. Примеры определения плоскости симметрии: а – равнобедренный треугольник; б – прямоугольник; в – параллелограмм

Количество плоскостей симметрии в различных кристаллах может быть от 1 до 9. Так, например, гексаэдр имеет 9 плоскостей симметрии (рис. 1.6).

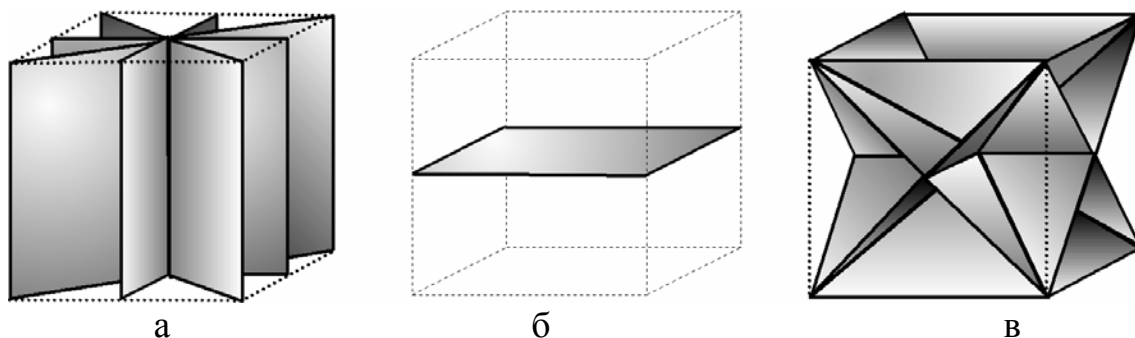


Рис. 1.6. Гексаэдр (куб) имеет 9 плоскостей симметрии: а - четыре вертикальные; б - одна горизонтальная; в - четыре наклонные

Оси симметрии

Осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой повторяются равные части фигуры.

Чтобы охарактеризовать ту или иную ось, необходимо выяснить величину наименьшего угла поворота, приводящего фигуру к самосовмещению. Такой угол носит название элементарного угла поворота.

$n = 360/a$, где n – порядок оси; a – элементарный угол поворота.

Если $a=180$, то $n=\frac{360}{180}=2$

Если $a=90$, то $n=\frac{360}{90}=4$

Если $a=120$, то $n=\frac{360}{120}=3$

Если $a=60$, то $n=\frac{360}{60}=6$

Оси проходят:

- 1) через вершины;
- 2) через середины ребер или граней, перпендикулярно к ним.

В качестве примера рассмотрим прохождение осей симметрии в гексаэдре (рис.1.7).

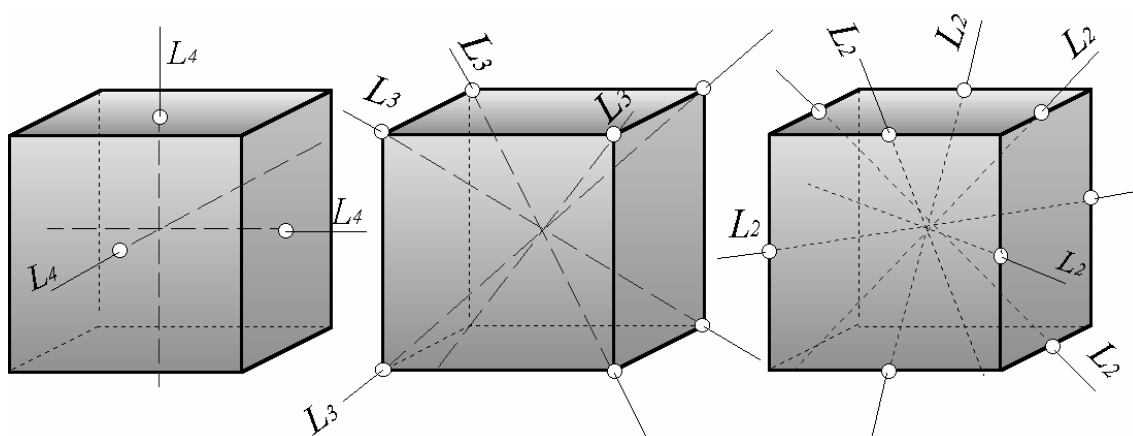


Рис. 1.7. Оси симметрии гексаэдра: а – $3L_4$; б – $4L_3$; в – $6L_2$

Кроме простых осей симметрии в кристаллах встречаются и сложные, так называемые инверсионные оси симметрии.

Инверсионной осью симметрии называется такая прямая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол a , с последующим отражением в центре инверсии, фигура совмещается сама с собой.

Подобный элемент симметрии представляет собой совокупность простой оси симметрии и центра инверсии, действующих совместно.

Могут быть следующие инверсионные оси:

$$L_{i1}=C$$

$$L_{i2}=P$$

$$L_{i3}=L_3 C$$

$$L_{i4}=L_2$$

На практике имеют дело лишь с двумя последними инверсионными осями L_{i4} и L_{i6} . Все остальные отвечают уже известным элементам симметрии. Рассмотрим инверсионную ось шестого порядка

$$L_{i6}=L_3 P$$

L_{i6} на примере тригональной призмы и инверсионную ось четвертого порядка L_{i4} на примере тетрагонального тетраэдра (рис. 1.8).

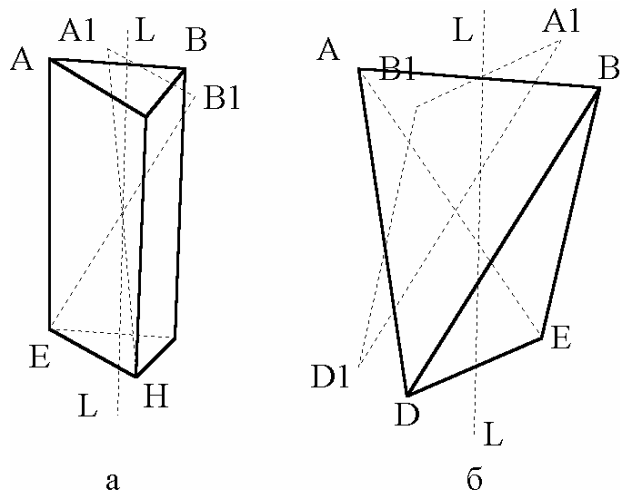


Рис. 1.8. Многогранники со сложными осями симметрии: а – инверсионная ось шестого порядка; б – инверсионная ось четвертого порядка

Написание формулы симметрии

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. Определив все элементы симметрии, записывают полную формулу симметрии.

Порядок записи:

- 1) сначала записывают оси, начиная с осей высшего порядка, затем плоскости и, наконец, центр симметрии;
- 2) цифры, стоящие перед осью или плоскостью, показывают их количество.

Например: $3L_44L_36L_29PC$; $3L_23PC$.

Хотя в этой громоздкой записи перечислены все элементы симметрии, чтобы ее полностью расшифровать, установить их взаимное расположение, необходимо знать теоремы об описании элементов симметрии.

Теоремы о сочетании элементов симметрии

Все возможные сочетания элементов симметрии четко ограничены несколькими теоремами о сочетании элементов симметрии:

Теорема 1.

Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии, причем угол поворота вокруг этой оси вдвое больше угла между плоскостями.

Теорема 2.

Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной её плоскостью есть центр симметрии.

Теорема 3.

Если есть ось симметрии порядка n и перпендикулярно этой оси проходит ось 2-го порядка, то всего имеется n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n -го порядка.

Теорема 4.

Если есть ось симметрии n -го порядка и вдоль ее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей имеется n .

Теорема 5.

Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечения.

Теорема 6.

Плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси 2-го порядка, перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе между плоскостями.

Так, например, символ $L_4 4L_2 5PC$ означает, что есть пять плоскостей симметрии. По теореме 4 вдоль оси L_4 может проходить 4 плоскости симметрии, а пятая согласно теореме 2 перпендикулярна L_4 .

1.3. Сингонии и виды симметрии

Видом симметрии (точечная группа) называется полная совокупность элементов симметрии кристаллического многогранника. В кристаллических многогранниках все элементы симметрии находятся во взаимосвязи. Благодаря зависимости одних элементов от других и отсутствию в кристаллах осей

симметрии пятого и выше шестого порядков, число возможных сочетаний элементов симметрии в кристаллических многогранниках ограничено. Установлено, что возможны только 32 комбинации различных группировок элементов симметрии или 32 кристаллографических класса или вида симметрии (табл.1.1). Данные 32 класса симметрии были сначала выведены математическим путем в 1830 г. И. Гесселем, а затем независимо от него в 1867 г. русским академиком А.В. Гадолиным.

В каждый класс симметрии объединяются кристаллы на основании совокупности элементов симметрии или наличия какого-либо одного определенного элемента и отсутствия других элементов симметрии. Характеристика видов симметрии приведена в таблице 1.1.

Для вывода класса симметрии обычно берут два или три элемента симметрии (порождающие элементы симметрии) и находят затем остальные (порожденные) элементы симметрии. Каждый класс симметрии имеет название, обусловленное наличием определенных элементов симметрии. Прimitивный класс - имеются только главные оси симметрии; при наличии также и центра симметрии класс носит название центральный. Если в кристаллическом многограннике наряду с осями имеются и плоскости симметрии, то говорят о планальном классе (планум – в переводе с греческого – плоскость). Аксиальный класс симметрии содержит несколько осей разного порядка (аксон – с греческого – ось). Максимально возможное количество осей, плоскостей вместе с центром симметрии дает наименование планаксиального класса симметрии. Если в кристаллах присутствуют инверсионные оси симметрии, то говорят об инверсионно-прimitивном (только L_n^-) или инверсионно-планальном (L_n^- и P) классах симметрии.

Таблица 1.1

32 вида симметрии кристаллов

Категории	Сингонии	Вид симметрии						
		примитивный	центральный	планальный	аксиальный	планаксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-планальный
Низшая	Триклинная	1 (1)	2 C $(\bar{1})$					
	Моноклинная			3 P (m)	4 L_2 (2)	5 $L_2 PC$ ($2/m$)		
	Ромбическая			6 $L_2 2P$ ($mm2$)	7 $3L_2$ (222)	8 $3L_2 3PC$ (mmm)		
Средняя	Тригональная	9 L_3 $(\bar{3})$	10 $L_3 C$ $(\bar{3})$	11 $L_3 3P$ ($3m$)	12 $L_3 3L_2$ (32)	13 $L_3 3L_2 3PC$ ($\bar{3}m$)		
	Тетрагональная	14 L_4 (4)	15 $L_4 PC$ ($4/m$)	16 $L_4 4P$ ($4mm$)	17 $L_4 4L_2$ (422)	18 $L_4 4L_2 5PC$ ($4/mmm$)	19 $L_{i_4} (\rightarrow L_2)$ $(\bar{4})$	20 $L_{i_4} (\rightarrow h_2) 2L_2 2P$ ($\bar{4} 2m$)
	Гексагональная	21 L_6 (6)	22 $L_6 PC$ ($6/m$)	23 $L_6 6P$ ($6mm$)	24 $L_6 6L_2$ (622)	25 $L_6 6L_2 7PC$ ($6/mmm$)	26 $L_{i_6} (= L_3 P)$ $(\bar{6})$	27 $L_{i_6} 3L_2 3P = (L_3 3L_2 4P)$ ($\bar{6} 2m$)
Высшая	Кубическая	28 $3L_2 4L_3$ (23)	29 $3L_2 4L_3 3PC$ ($m\bar{3}$)	30 $3L_{i_4} 4L_3 6P$ ($4\bar{3}m$)	31 $3L_4 4L_3 6L_2$ (432)	32 $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ ($m\bar{3}m$)		

Таблица 1.2

Представители кристаллов и характеристические формы 32 видов симметрии

Сингония	Классы симметрии						
	примитив- ный	цетральный	планальный	аксиальный	планаксиаль- ный	инверсионно- примитивный	инверсионно- планальный
1	2	3	4	5	6	7	8
Триклинная	Sr - тартарат $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H})_2$ • 5 H_2O (мо- ноэдр)	Аксинит - $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{AlAl}$ • $[\text{OH}/\text{BO}_3/\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (пинаксид)					
Моноклинная			Винная кислота $-\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ (диэдр безосный)	Молочный са- хар $-\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (диэдр осевой)	Реальгар - As_4S_4 (ромб, призма)		
Ромбическая			Струвит - $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$ (ромб. пирамида)	Эпсомит -Mg $[\text{SO}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (тетр. эдр)	Оливин -(Mg, Fe) $_2[\text{SiO}_4]$ (ромб, приз- ма)		
Тригональная	Na-периодат $\text{Na}_2\text{I}_2\text{O}_8 \cdot 6$ H_2O (триг. пирамида)	Диоптаз - $\text{Cr}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$ (ромбоэдр)	Турмалин - сложный алю- мосиликат, со- державший бор (ди-триг. пира- мида)	<i>b</i> -кварц - SiO_2 (триг. трапецо- эдр)	Кальцит - CaCO_3 (ска- леноэдр)		
Тетрагональная	Вульфенит - $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ (триг. пира- мида)	Повеллит - $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ (тетр. дипирамида)	Моногидрат фтористого се- ребра - $\text{AgF} \cdot \cdot$ H_2O (дитетр. пирамида)	Дитрихлораце- тат калия - $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{K} \cdot$ $\cdot \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ (тетр. трапецоэдр)	Циркон - $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ (ди- тетр. дипи- рамида)	Иодид- тетраэтил- аммония - $\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_4$. (тетр- раэдр)	Карбамид - $\text{Co} [\text{MH}_2]_2$ (скаленоэдр) $\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_4$

Окончание табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8
Гексагональная	Нефелин - $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ (гекс. пирамида)	Апатит - $\text{Ca}_5\text{F}[\text{PO}_4]_3$ (гекс. дипирамида)	Гринокит - CdS (дигекс. пирамида)	α - кварц - SiO_2 (трапецоэдр)	Берилл - $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_e]$ (дигекс. дипирам)	Кислый фосфат серебра - $\text{Ag}_2[\text{PO}_4] \text{H}$ (триг. дипирам.)	Ферросилиций Si_nFe_m (дитриг. дипирамида)
Кубическая	Хлорноватокислый натрий - $\text{Na}[\text{ClO}_3]$ (пентагон-тритетраэдр)	Пирит - FeS_2 (дидодекаэдр)	Тетраэдрит - $\text{Cu}_{12}\text{S}[\text{SbS}_3]_4$ (гексатетраэдр)	Хлористый аммоний - NH_4Cl (пентагон-триоктаэдр)	Свинцовый блеск - PbS (гексоктаэдр)		

Необходимо подчеркнуть, что все без исключения кристаллические вещества распределены по 32 классам, в таблице 1.2 приведены представители 32 классов среди кристаллов.

Единичные и симметрично-эквивалентные направления

Единичным направлением называется единственное, не повторяющееся в кристалле направление. Например, единичным направлением является ось 6-го порядка в шестигранной призме или пирамиде, ось 4-го порядка в четырехгранной призме или пирамиде.

В то же время ось 4-го порядка в кубе или октаэдре уже не единичная, таких осей здесь уже 3. Указанные оси могут быть совмещены друг с другом путем отражения в любой из плоскостей симметрии куба. Повторяющиеся в кристалле направления, связанные элементами симметрии, называются симметрично-равными (или симметрично эквивалентными).

В кубе и в октаэдре вообще нет единичных направлений, а существуют лишь симметрично-эквивалентные. В то же время в многограннике, не обладающем элементами симметрии или имеющем только центр симметрии, каждое из направлений является единичным, неповторяющимся, здесь не может быть симметрично равных направлений.

Кристаллографические категории, сингонии

По симметрии и числу единичных направлений кристаллы делятся на три категории: высшую, среднюю и низшую (табл.1.3).

В кристаллах высшей категории отсутствуют единичные направления, но в то же время присутствует несколько симметрично-эквивалентных направлений, совпадающих с осями порядка выше, чем 2. Свойства кристаллов в этих направлениях одинаковы, поэтому анизотропия свойств кристаллов высшей категории выражена весьма слабо. Такие физические свойства кристаллов высшей категории, как теплопроводность, электропроводность, показатель преломления изотропны, а анизотропия таких свойств, как упру-

гость, электрооптический эффект, проявляется намного слабее, чем у кристаллов иных категорий. Внешняя форма кристаллов изометрична, например, куб, октаэдр, тетраэдр.

Таблица 1.3

Характеристика сингонии

Категория	Сингония	Число единичных направлений	Характерные элементы симметрии
<p><i>Низшая</i> Несколько единичных направлений. Отсутствуют оси высшего порядка.</p>	Триклинная	Все	C $(\bar{1})$
	Моноклинная	Множество	$P(m)$ $L_2(2)$ $L_2PC(2/m)$
	Ромбическая	Три	$L_22P(mm2)$ $3L_2(222)$ $3L_23PC(mmm)$
<p><i>Средняя</i> Одно единичное направление, совпадающее с единственной осью порядка выше 2.</p>	Тригональная	Одно	$L_3(3)$
	Тетрагональная	Одно	L_4 или $L_{i_4}(4, \bar{4})$
	Гексагональная	Одно	L_6 или $L_{i_4}(6, \bar{6})$
<p><i>Высшая</i> Нет единичных направлений. Присутствует несколько осей порядка выше 2</p>	Кубическая	Нет	$4L_3$ (3 на втором месте в формуле)

Кристаллы средней категории имеют одно единичное направление, совпадающее с осью высшего порядка (3, 4, 6, $\bar{4}$, $\bar{6}$). Анизотропия физических свойств этих кристаллов выражена значительно сильнее, чем у кристаллов высшей категории. Наиболее ярко проявляется анизотропия свойств

вдоль и поперек главной оси симметрии. Внешняя форма кристаллов средней категории представлена призмами, пирамидами и др.

У кристаллов низшей категории отсутствуют оси порядка выше, чем 2, а единичных направлений несколько. Анизотропия свойств этих кристаллов выражена весьма ярко; внешняя форма кристаллов наименее симметрична.

Три категории, в свою очередь, делятся на 7 сингоний (сингония в переводе с греческого означает сходноугольность). В одной сингонии объединяются несколько классов, имеющих один или несколько подобных элементов симметрии при одинаковом числе единичных направлений. Сингонией называется группа видов симметрии, обладающих одним или несколькими сходными элементами симметрии.

1.4. Простые формы кристаллических многогранников

Образование простых форм кристаллов

Простой формой кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной грани с помощью преобразований симметрии, свойственных виду симметрии данного кристалла.

Все грани одной простой формы одинаковы по своим очертаниям и величине, так как выводятся строго математически из одной заданной грани.

Все они получены теоретически, исходя из одной плоскости и преобразований симметрии, характерных для данного вида симметрии. В кристаллографии имеется всего 32 вида симметрии. В качестве примера можно взять октаэдр (рис.1.9). Его грани выводятся из одной заданной грани (равносторонний треугольник) посредством элементов симметрии $3L_44L_36L_29PC$.

Так, грани 2, 3, 4 можно вывести из грани 1 путем поворота вокруг L_4 . Нижние грани 5, 6, 7, 8 выводятся с помощью отражения от горизонтальной P . Таким образом, взаимодействуя с элементами симметрии, грани размножаются и образуют ту или иную простую форму.

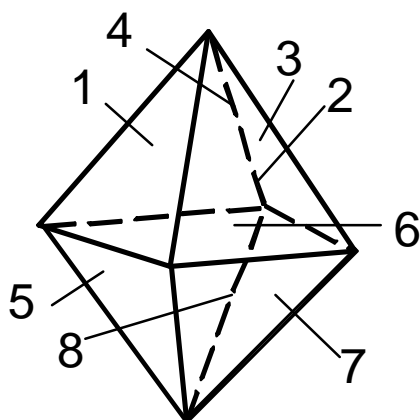


Рис.1.9. Октаэдр

Следовательно, простую форму можно также определить как совокупность симметрично эквивалентных плоскостей, которые получают из одной плоскости, если различить ее с помощью операций симметрии, свойственных данному классу симметрии.

Основные определения и понятия

Простая форма – совокупность граней кристалла одинакового размера и формы, связанных элементами симметрии.

Число граней изменяется от единицы (моноэдр) до 48 (гексаоктаэдр).

Всего установлено 47 простых форм, название которых, как правило, происходит от греческих слов.

Гония – угол

Пинакс – доска, таблица

Эдра – грань

Моно – один

Ди – два

Три – три

Тетра – четыре

Пента – пять

Гекса – шесть

Окта – восемь

Дека – десять

Додека – двенадцать

Простые формы разделяются на три категории: низшая, средняя, высшая. В низшей категории 7 простых форм, средней – 25, высшей – 15. Многие названия простых форм высшей категории легко расшифровать путем перевода составных частей слова.

Например: пентагондодекаэдр – (пента – гон – додека – эдр) означает форму кристалла – двенадцатигранник, каждая грань которого является пятиугольником.

Названия большей части простых форм низшей и средней категории содержат два признака: первый указывает на форму основания или сечения, а второй – на общее название фигуры (призма, пирамида, дипирамида и т.д.).

Основанием или сечением таких фигур может служить один из правильных многоугольников (рис.1.10).

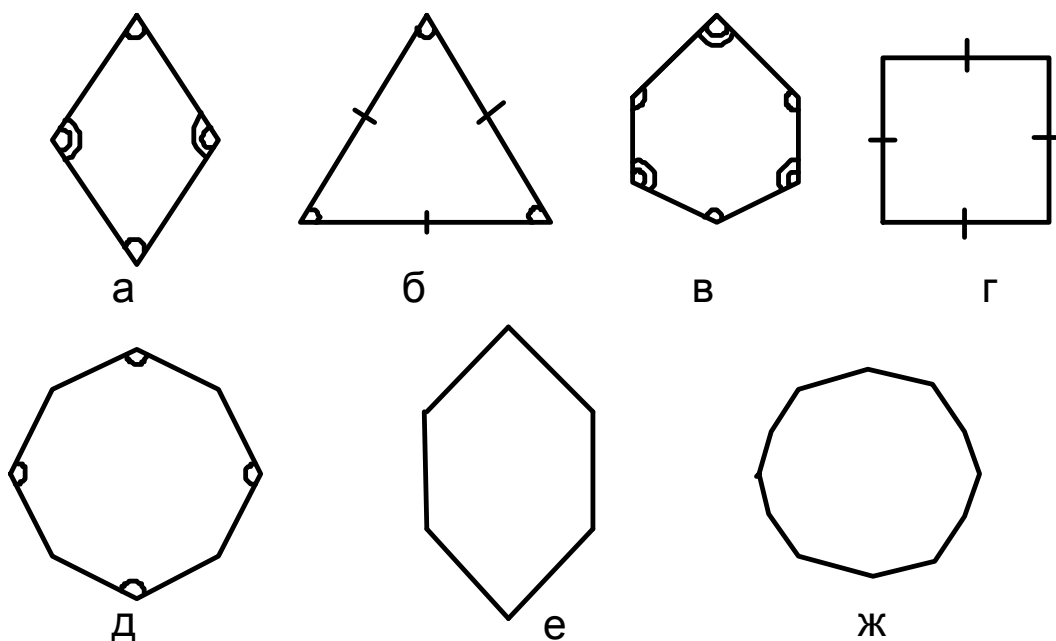


Рис. 1.10. Правильные многоугольники: а – ромб; б – тригон (равносторонний треугольник); в – дитригон (удвоенный равносторонний треугольник); г – тетрагон (квадрат); д – дитетрагон (удвоенный квадрат); е – гексагон (правильный шестиугольник); ж – дигексагон (удвоенный шестиугольник)

Простые формы могут быть открытыми и закрытыми. Закрытые (например, дипирамиды) образуют замкнутое пространство, в то время как в открытых формах грани могут простираются сколько угодно далеко (призмы, пирамиды). Поэтому открытые формы не могут существовать изолированно, а встречаются только в комбинациях с другими простыми формами (например, моноэдром, пинакоидом и другими).

В триклинной сингонии, вследствие отсутствия элементов симметрии, возможны лишь простые формы, состоящие из отдельных ничем не связанных между собой граней. Такие простые формы в виде многогранников называются *моноэдрами* (рис.1.11).

Простая форма, состоящая из двух взаимно параллельных граней, носит название *пинакоида*. В моноклинных кристаллах помимо моноэдров и пинакоидов находятся диэдры и ромбические призмы. *Диэдром* называется простая форма, состоящая из двух непараллельных пересекающихся граней. Ромбическая призма соответствует простой форме, образованной четырьмя попарно параллельными гранями (границы параллельны через одну). Поперечное сечение такой фигуры ромб. Подобно моноэдрам и пинакоидам диэдры и ромбические призмы не образуют замкнутых многогранников, а встречаются только в комбинациях.

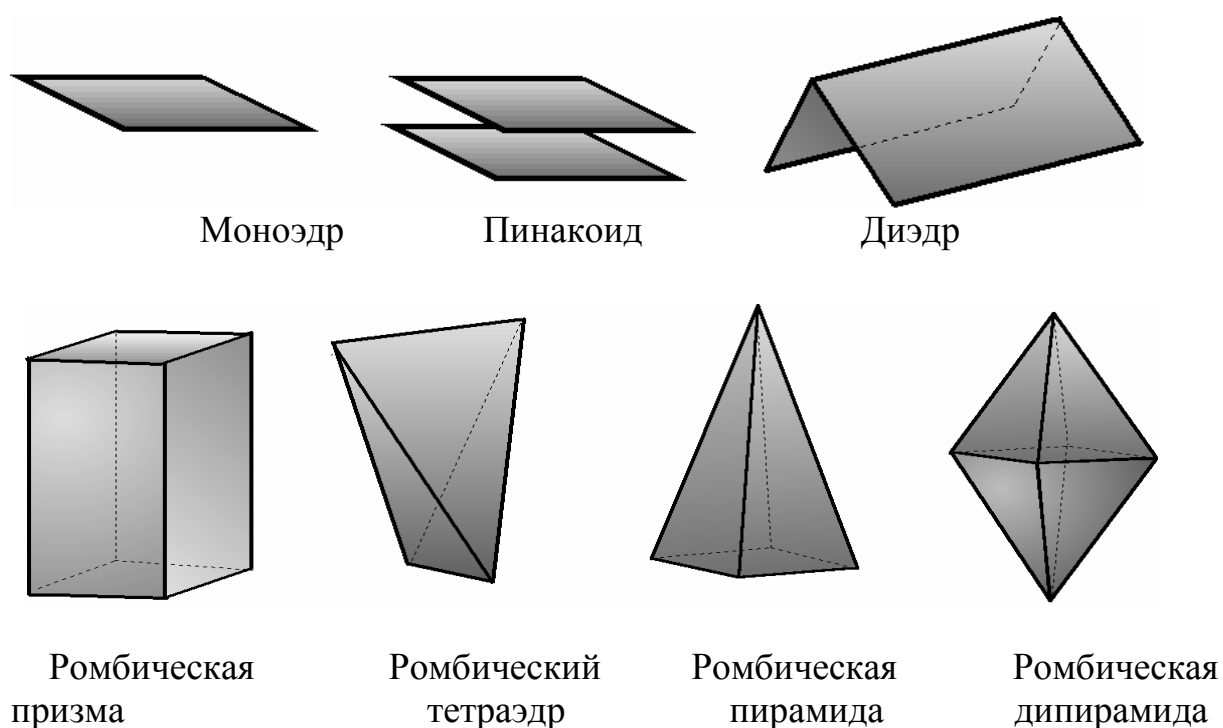


Рис.1.11. Простые формы низших сингоний

Действительно, отдельно взятые четыре простых ромбических призмы составляют фигуру, открытую с двух концов (мысленно грани ее можно продолжить до бесконечности), в замкнутых многогранниках эти концы должны быть прикрыты гранями других простых форм. *Ромбическим тетраэдром* называется простая форма, состоящая из четырех непараллельных граней, по три пересекающихся в каждой вершине. *Ромбическая пирамида* представляет собой простую форму, состоящую из четырех граней, пересекающихся в од-

ной точке. В основании ее лежит ромб. Являясь открытой фигурой, ромбическая пирамида встречается только в комбинациях.

Ромбическая дипирамида соответствует простой форме, образованной восемью гранями. Она отвечает как бы двум ромбическим пирамидам, сложенным основаниями, и представляет замкнутую фигуру.

В кристаллах тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний встречаются 25 новых типов простых форм. Начнем с серии призм рис.1.12.

Тригональная призма состоит из трех граней, параллельных L_3 или $L_{\bar{1}6}$, образуя в поперечном сечении правильный треугольник (тригон).

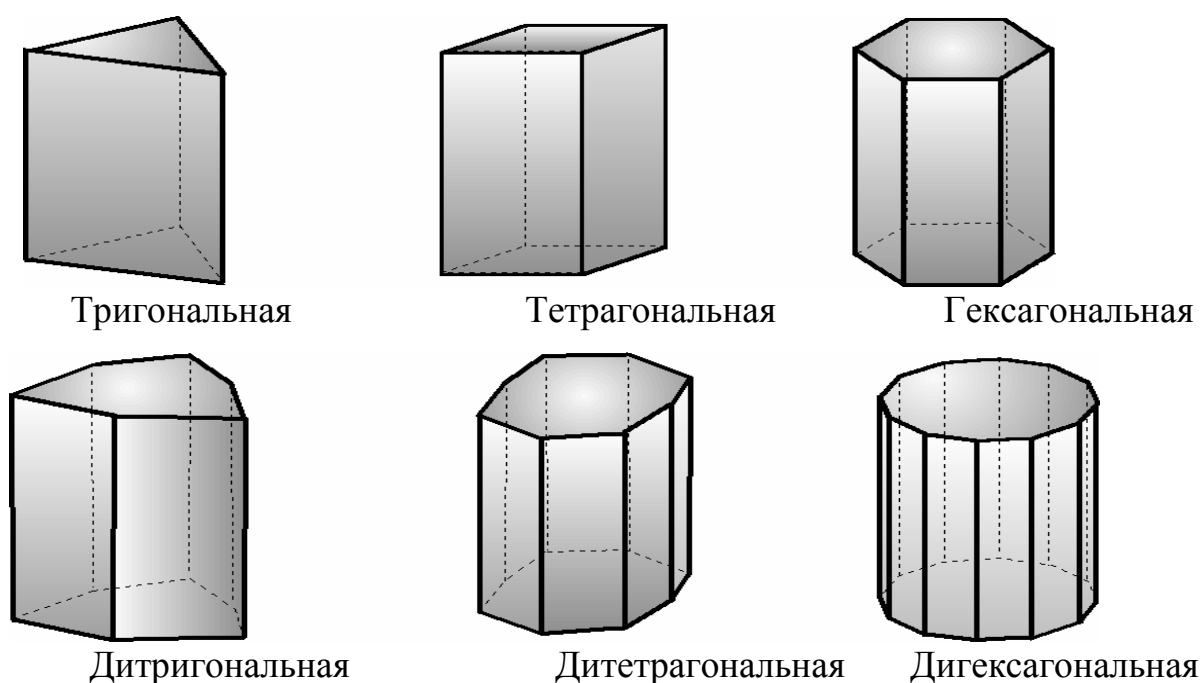


Рис.1.12. Призмы средних сингоний

Дитригональная призма может рассматриваться как удвоенная тригональная. Шесть ее граней в поперечном сечении дают равносторонний шестиугольник с углами, повторяющимися через один (дитригон).

Тетрагональная призма состоит из четырех граней, параллельных L_4 или $L_{\bar{4}}$, и образует квадратное поперечное сечение (тетрагон).

Дитетрагональная призма отвечает удвоенной тетрагональной. Ее восемь граней дают поперечное сечение в виде равностороннего восьмиугольника с углами, чередующимися через один (дитетрагон).

Дигексагональная призма соответствует гексагональной. Ее двенадцать граней дают поперечное сечение в виде равностороннего двенадцатиугольника с углами, равными через один (дигексагон).

Гексагональная призма образована шестью гранями, параллельными L_3 , L_6 , L_{i6} . Поперечное сечение ее – правильный шестиугольник (гексагон).

Пирамиды (рис.1.13) - это простые формы состоящие из трех или большего числа граней, пересекающихся в одной точке.

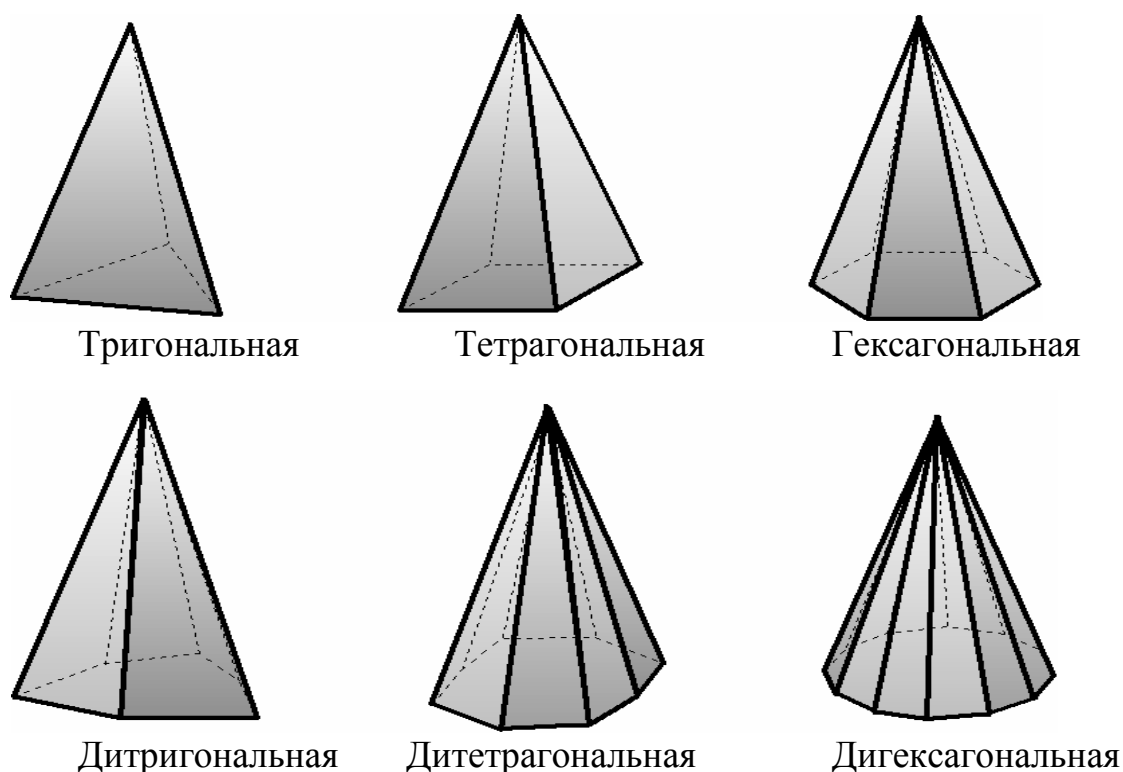
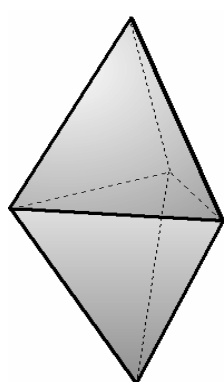


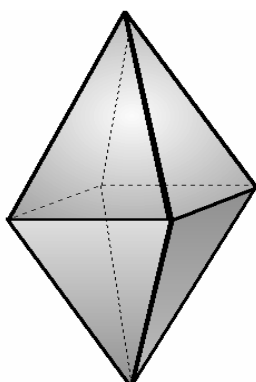
Рис.1.13. Пирамиды средних сингоний

Пирамиды пересекают всеми своими гранями главную ось симметрии (L_3 , L_4 , L_6) в одной точке – вершине.

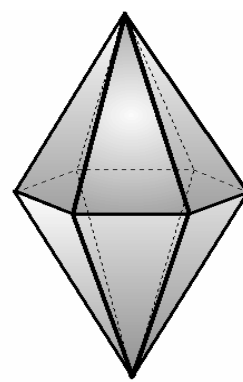
Наконец, такой же ряд имеем для дипирамид (рис.1.14). Грани их пересекают главную ось симметрии в двух точках, причем нижние грани располагаются точно под верхними.



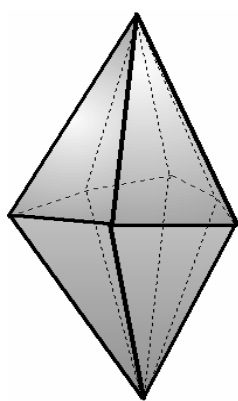
Тригональная



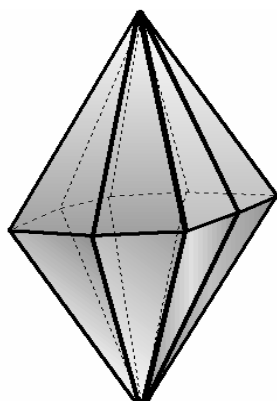
Тетрагональная



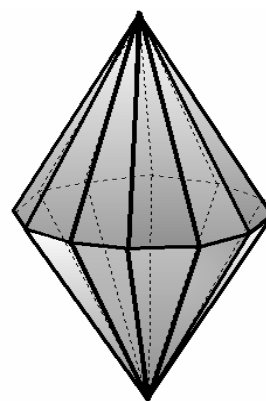
Гексагональная



Дитригональная



Дитетрагональная



Дигексагональная

Рис.1.14. Дипирамиды средних сингоний

Наибольшее затруднение при изучении простых форм вызывают тетрагональный тетраэдр, ромбоэдр и серии скаленоэдров и трапецоэдров (рис.1.15).

Тетрагональный тетраэдр (рис.1.15) сложен четырьмя гранями в виде равнобедренных треугольников, связанных инверсионной осью четвертого порядка. Нижняя грань двумя верхними.

Ромбоэдр (рис.1.15) представляет собой как бы куб (гексаэдр), вытянутый или сплюснутый вдоль одной из его $4L_3$. Шесть граней ромбоэдра являются ромбами.

К следующей серии принадлежат *тетрагональный* и *тригональный скаленоэдры*. Грани их пересекают главную ось симметрии в двух точках. Очертания граней соответствуют разносторонним треугольникам (рис. 1.15).

Тетрагональный скаленоэдр содержит L_{i4} , восемь его граней соответствуют как бы удвоенному тетрагональному тетраэдру.

Тригональный скаленоэдр (12 граней) отвечает как бы удвоенному ромбоэдру.

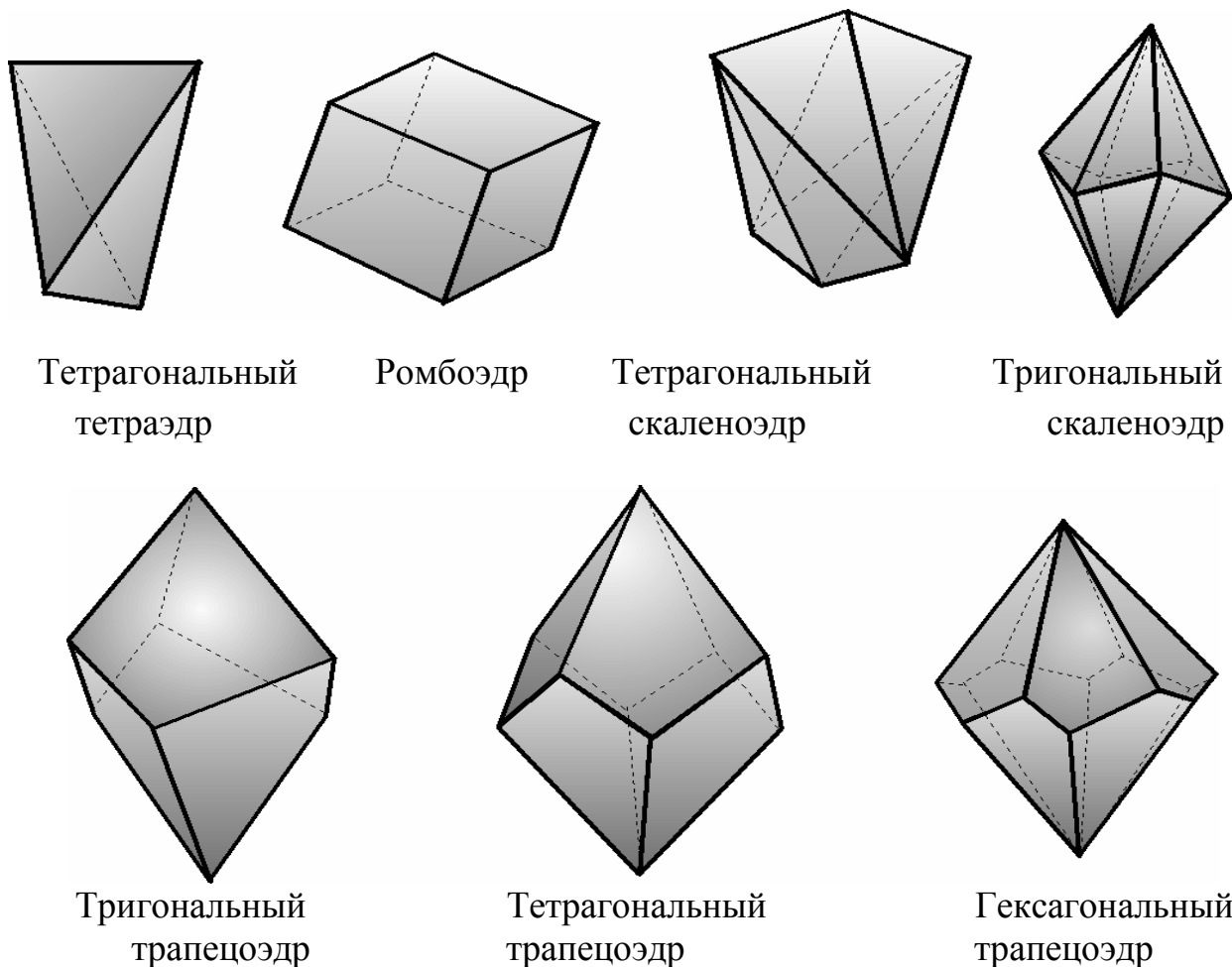


Рис.1.15. Простые формы средних сингоний

В заключение остановимся на серии трапецоэдров: тригональный (6 граней), тетрагональный (8 граней), гексагональный (12 граней). Грани этих форм пересекают главную ось L_3 , L_4 , L_6 в двух точках. Однако нижние грани располагаются несимметрично относительно верхних. Трапецоэдрические грани представляют собой четырехугольники (с одной парой равных соседних сторон).

В кристаллах кубической сингонии находится 15 новых типов простых форм. Ни одна из ранее разобранных форм сюда не переходит (рис.1.16).

В основу номенклатуры простых форм кубической сингонии положены, с одной стороны, число граней, а с другой – несколько форм, из которых путем их усложнения получаются остальные. К таким исходным (простейшим) формам относятся: *тетраэдр* (кубический) – четыре грани в виде правильных треугольников; *гексаэдр* – шесть граней в форме квадратов; *октаэдр* – восемь граней в виде правильных треугольников; *пентагон-додекаэдр* – двенадцать граней в форме пятиугольников.

Отнесем сюда же обособленно стоящий *ромбо-додекаэдр*, ограниченный двенадцатью гранями в виде ромбов. Начнем с производных тетраэдра. Утроив его грани, получим двенадцатигранник – *тритетраэдр*. Можно построить несколько, а именно – три тритетраэдра с треугольными, четырехугольными и пятиугольными гранями: *тригон-тритетраэдр*, *тетрагон-тритетраэдр*, *пентагон-тритетраэдр*.

Сюда же принадлежит ушестеренный тетраэдр – *гексатетраэдр* (двадцать четыре грани в форме треугольников).

Октаэдр дает новую серию производных, аналогичную тетраэдрической. Утраивая грани октаэдра, получаем три двадцатичетырехгранника: *тригонтриоктаэдр* (грани треугольники), *тетрагонтриоктаэдр* (грани четырехугольники), *пентагонтриоктаэдр* (грани – пятиугольники).

Ушестерив октаэдрические грани, получаем сорокавосемьгранник – *гексаоктаэдр* (простая форма с наибольшим числом граней).

С гексаэдром (кубом) связана производная форма, представляющая собой как бы учетверенный куб – *тетрагексаэдр*. На каждой грани куба здесь появляется четырехгранная пирамида.

Из пентагондодекаэдра путем удвоения его граней выводим *дидодекаэдр* (двадцать четыре грани в виде трапеций).

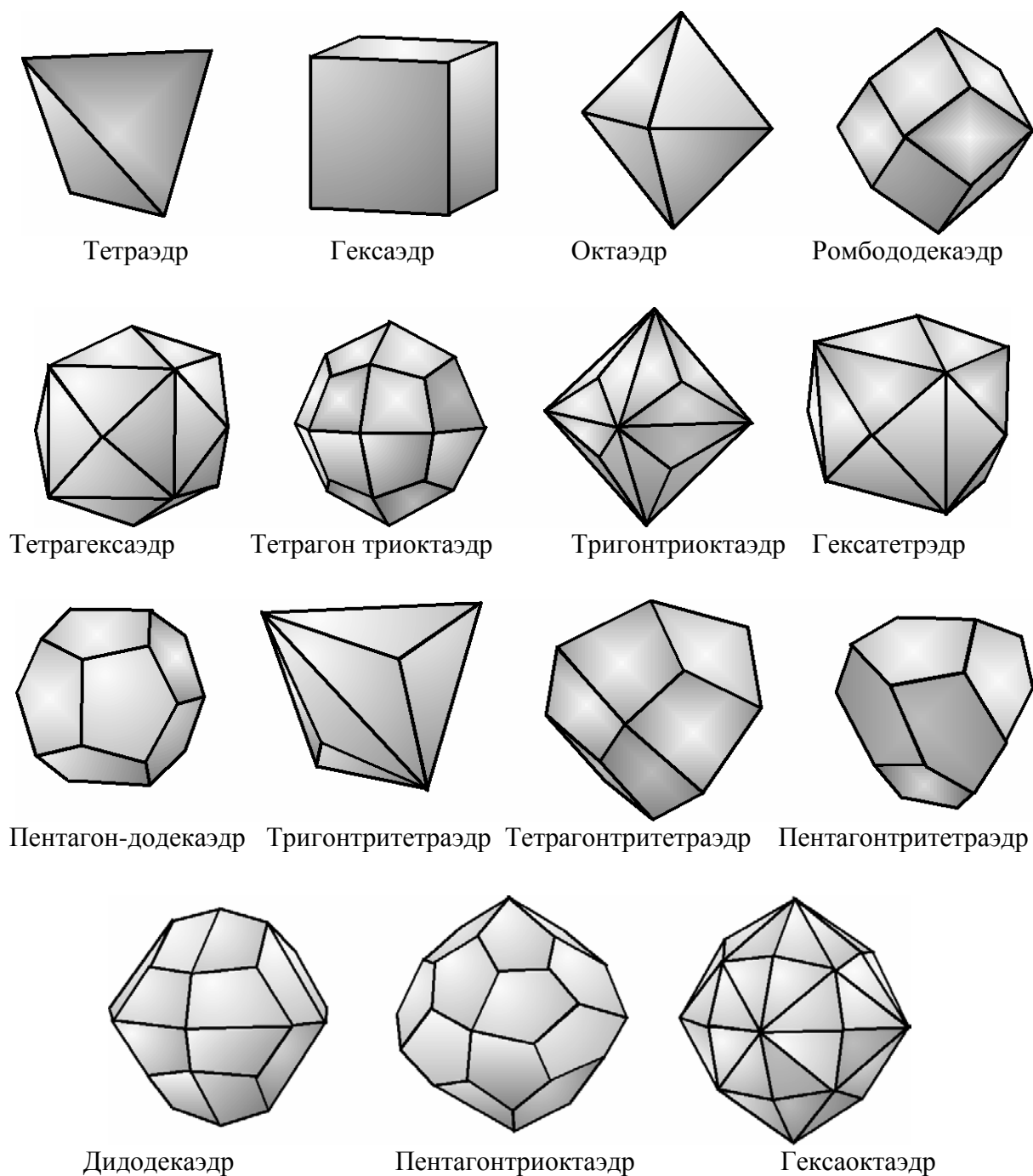


Рис.1.16. Простые формы высшей сингонии

1.5. Комбинации простых форм

Комбинации простых форм представляют собой идеальные, реальные кристаллы.

Свободно развивающиеся кристаллы обычно образуют многогранники с различным количеством граней.

По внешнему ограничению кристаллы разделяются на две группы. К первой относятся реальные кристаллы, которые при своем идеальном развитии состоят из одинаковых и симметрично расположенных граней. Например: куб, октаэдр.

Ко второй группе относятся идеальные кристаллы, обладающие различными по величине и очертанию гранями, например: шестью равными треугольниками и одним шестиугольником в основании.

Таким образом, *реальные кристаллы* – это, в основном, комбинации простых форм (рис.1.17-1.19).

Комбинаций простых форм может быть неограниченное количество. Комбинацией называется совокупность двух или нескольких простых форм. Грани комбинации могут быть различны по очертаниям, величине и по другим свойствам. При подсчете простых форм в комбинации следует найти число сортов граней, составляющих данный многогранник. Для выявления истинных очертаний граней той или иной формы в комбинации необходимо мысленно продолжить грани одной простой формы до взаимного пересечения, не обращая внимания на грани остальных форм. Если это не удастся, то посчитать количество граней каждой формы и проанализировать все аналогичные простые формы данной сингонии. Анализ комбинаций облегчается тем, что не все простые формы могут сочетаться друг с другом.

Идеальная простая форма должна состоять из одинаковых повторяющихся граней. В реальном кристалле грани (даже и у простой формы), как правило, различны по величине и форме из-за того, что кристалл растет не в идеальных условиях.

От относительного развития граней простой формы зависит габитус (облик) кристалла. Так, кристалл класса $m\bar{3}m$ может вырасти в виде кубика, столбика, пластинки, иголки с гранями $\{100\}$, которые на проекции изображаются все одинаково, а в реальном кристалле совсем различны. Именно поэтому столь бесконечно многообразны габитусы природных кристаллов.

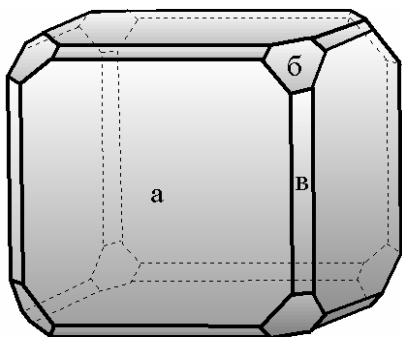


Рис.1.17. Комбинация граней гексаэдра (куба) (а), октаэдра (б) и ромбододекаэдра (в)

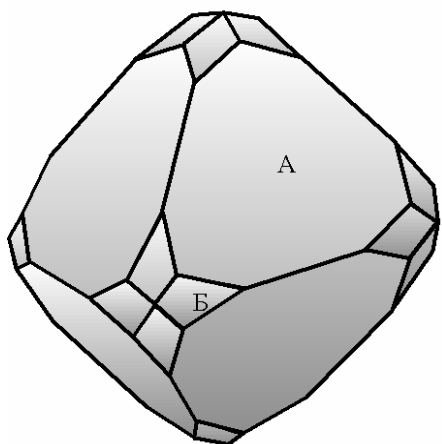


Рис. 1.18. Комбинация граней октаэдра (А) и тетрагексаэдра (Б). Грань октаэдра имеет преимущественное развитие

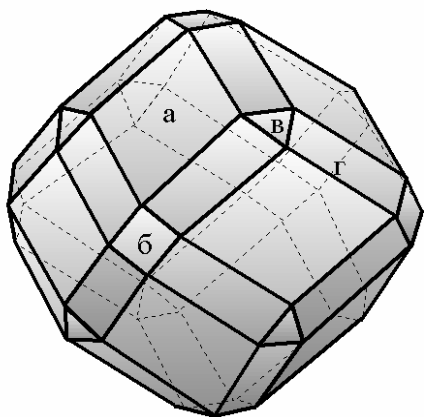


Рис.1.19. Комбинация ромбододекаэдра (а) с гексаэдром (б), октаэдром (в) и тетрагон-триоктаэдром (г). Грань ромбододекаэдра (а) развита преимущественно

Еще сильнее сказывается различие габитусов у кристаллов, представляющих собой комбинации простых форм. Рассмотрим комбинацию двух простых форм – куба и октаэдра. В идеальной модели грани октаэдра притупляют все 8 вершин куба одинаковыми треугольниками. В действительности, треугольники могут притуплять не все вершины, могут развиваться неодинаково – одни больше, другие меньше; да и сами куб и октаэдр тоже могут играть неодинаковую роль, так что в комбинации может быть преобладание куба с малыми гранями октаэдра или октаэдра с малыми гранями куба, или обе формы будут равноправны (рис. 1.20).

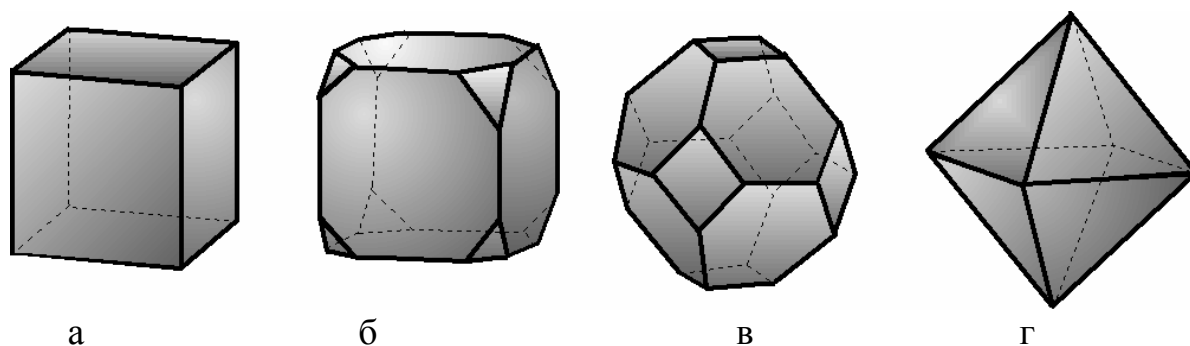


Рис.1.20. Куб (а); октаэдр (г) и кубookтаэдры разного габитуса: с преобладанием куба (б) и с преобладанием октаэдра (в)

Кристаллы природного кварца (класс 32) на рис. 1.21 представляют комбинацию пяти простых форм: призмы $\{10\bar{1}0\}$, основного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$, второго ромбоэдра $\{01\bar{1}1\}$, тригональной дипирамиды $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ и трапецоэдра $\{6\bar{1}\bar{5}1\}$.

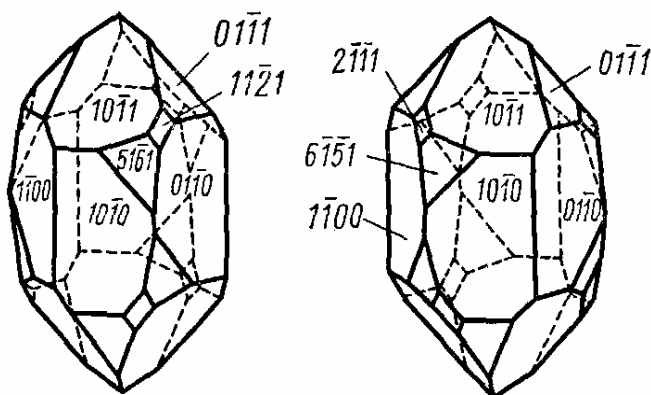


Рис.1.21. Кристаллы кварца: правый и левый с гранями трапецоэдра и дипирамиды

Как уже указывалось выше, на растущем кристалле образуются преимущественно грани с малой скоростью роста. Анизотропия скоростей роста граней кварца такова, что грани трапецоэдра и дипирамиды зарастают всего быстрее, а грани призмы развиваются лучше всех остальных граней. Все грани обычно неодинаково развиты. Отличить правый кристалл от левого можно по маленьким граням трапецоэдра и дипирамиды, которые у правого кристалла повернуты вправо, у левого – влево. В большинстве природных кристаллов этих граней нет, чаще всего кварц бывает огранен лишь призмой и двумя ромбоэдрами, и тогда только по огранке отличить правый кристалл от левого уже не удастся.

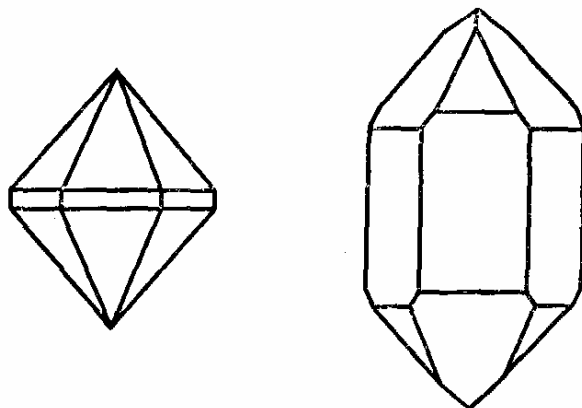


Рис.1.22. Кристаллы кварца без видимых признаков энантиоморфизма

Более того, иногда ромбоэдр L_2 и L_3 развиваются так равномерно, что вместе они образуют как бы гексагональную дипирамиду, которая в комбинации с гексагональной призмой придает кристаллу видимый «призматический» габитус с кажущейся симметрией $6mm$ (рис. 1.22). Существуют правила о распределении простых форм по категориям сингониям:

- 1) простые формы низшей и средней категории никогда не комбинируются с простыми формами высшей категории;
- 2) простые формы низшей категории за исключением моноэдра и пинакоида не сочетаются с простыми формами средней категории.

1.6. Стереографические проекции простых форм

Описание кристаллографических моделей дополняется упрощенными стереографическими моделями, на которые наносятся проекции элементов симметрии (рис.1.23).

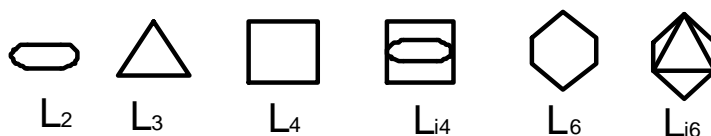


Рис. 1.23. Обозначение осей симметрии на проекции

Вертикальные оси изображаются в центре круга проекции, горизонтальные оси, совпадая с плоскостью чертежа, дают два выхода на круге проекции. Косые оси проектируются внутри круга (рис. 1.24).

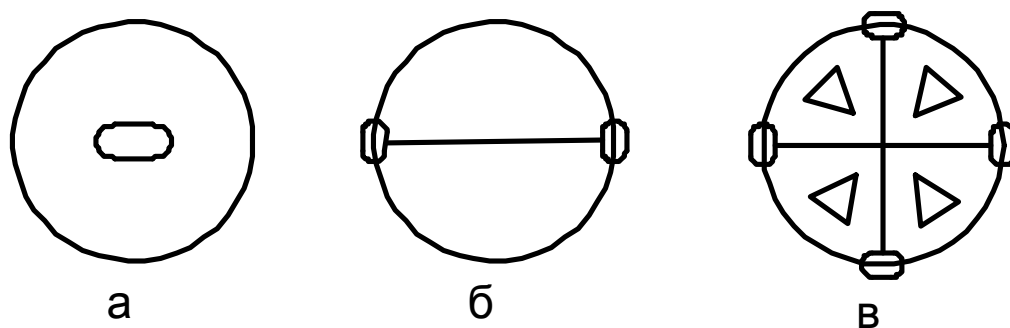


Рис.1.24. Стереографические проекции осей симметрии: а – L_2 – перпендикулярная плоскости проекции; б – L_2 – лежит горизонтально; в – три оси второго порядка и четыре третьего; L_3 – ориентированы косо относительно плоскости проекции

Плоскости симметрии показываются на стереографических проекциях двойными линиями (рис.1.25).

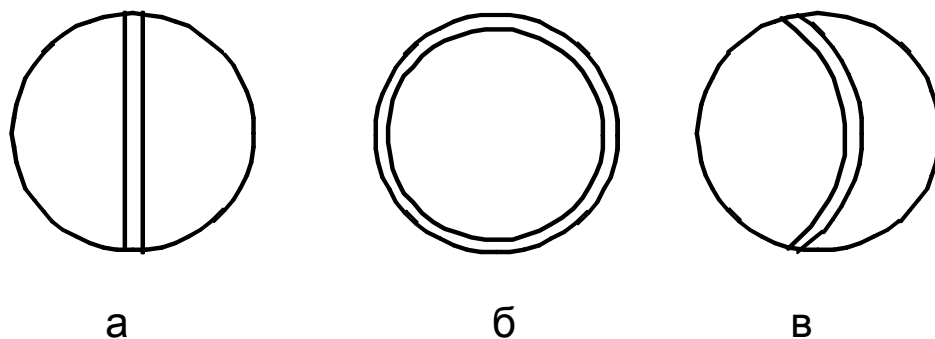


































Рис.1.25. Стереографические проекции плоскостей симметрии: а – P перпендикулярная плоскости симметрии; б – P лежит горизонтально; в – P ориентирована под угол к плоскости проекции

Стереографические проекции плоскостей симметрии всех видов симметрии приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Стереографические проекции элементов симметрии 32 видов

Класс						
прими- тивный	инверсионно- примитивный	центральный	акси- альный	планаль- ный	Инверсион- но- планальный	аксиально- центральный
						
						
						
						
						
						
						

1.7. Законы геометрической кристаллографии

Закон постоянства углов

В реальных условиях одинаковые по строению грани кристаллов нередко развиваются весьма различно. Как мы знаем, это зависит от неравномерного питания раствором растущего кристалла с различных его сторон. Последнее связано с положением кристалла, наличием концентрационных потоков и целым рядом других причин. Неравномерное развитие одинаковых по строению граней крайне затрудняет изучение закономерностей, проявляющихся во внешней форме кристаллических многогранников. Поэтому симметрия последних долгое время учеными не улавливалась.

В старинных трудах, трактующих о кристаллах, вплоть до XVII в. дальше описаний «удивительных угловатых тел» дело не шло. Недоумения, вызываемые такими образованиями, нередко устранялись с помощью совершенно фантастических толкований. Лишь в 1669 г. датским ученым Н. Стено (Nicolaus Steno, 1638 – 1686) на образцах горного хрусталя (SiO_2) и железного блеска (Fe_2O_3) была подмечена закономерность, лежащая в основе всей геометрической кристаллографии.

В 1749 г. М. В. Ломоносов (1711 – 1765) на основании измерения кристаллов селитры впервые связывает закон постоянства углов с внутренним строением кристаллов, во многом предвосхитив наши современные воззрения.

Позже, в 1783 г., французский кристаллограф Ж. Ромэ-Делиль (Rome de L'Isle, 1736 – 1790), базируясь на огромном количестве измерений, подтвердил наблюдения Стено и впервые дал общую формулировку закона. Закон Стено – Ломоносова – Ромэ-Делиля заключается в следующем: *углы между соответственными гранями (и ребрами) во всех кристаллах одного и того же вещества постоянны.*

Как указывалось, в зависимости от условий роста число, форма и размеры граней изменяются. Неизменными остаются лишь углы между соответственными гранями растущего кристалла. Сформулированный закон значительно расширяет последнее положение, трактуя о постоянстве углов между соответственными гранями во всех без исключения кристаллах данного вещества.

На рис. 1.26 изображено несколько различных по облику кристаллов кварца. Одинаковыми буквами (a , b , c) обозначены соответственные грани. Во всех кристаллах кварца находим следующие постоянные значения углов между этими гранями: $\angle ab = 141^\circ 47'$; $\angle ac = 113^\circ 08'$; $\angle bc = 120^\circ 00'$ и т. д.

Закон постоянства углов объясняется тем, что *все кристаллы одного вещества тождественны по внутреннему строению, т. е. имеют одну и ту же структуру.*

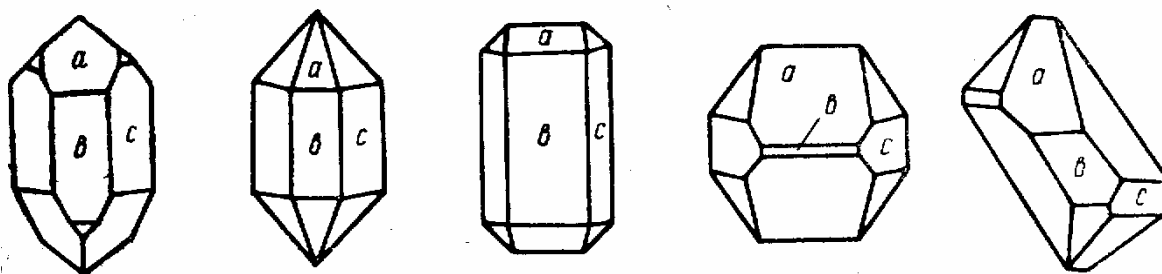


Рис. 1.26. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов (из «Кристаллографии» Ромэ-Делиля, 1783)

Соответственные грани различных кристаллов данного вещества, отвечающая одинаковым атомным сеткам в структуре, должны образовывать между собой одинаковые углы. То же относится и к углам между ребрами, совпадающими, как известно, с атомными рядами в структуре.

Когда кристалл растет, частицы выстраиваются в закономерные и симметричные фигуры: ряды, сетки, решетки. Грани кристаллических многогранников соответствуют плоскостям, составленным из материальных частиц, ребра кристалла – линиям пересечения этих плоскостей, т.е. рядам материальных частиц. Центры тяжести частиц могут образовывать плоские сетки и ряды решетки.

Кристалл растет так, что частицы веществ из окружающей среды отлагаются на его гранях. Грани нарастают параллельно самим себе. Меняются площади граней, их форма. Какие-то грани могут вытесняться соседними и зарастать, но взаимный наклон граней остается неизменным. Поэтому углы между гранями тоже остаются постоянными.

Ранее бегло упоминалось о явлении полиморфизма. Само собой разумеется, что на полиморфные разновидности, имеющие одинаковый состав при различных структурах, закон постоянства углов не распространяется. Поэтому, во избежание недоразумений, приводим более строгую формулировку закона Стено – Ломоносова – Ромэ-Делиля.

Во всех кристаллах, принадлежащих одной полиморфной модификации данного вещества, при одинаковых условиях углы между соответственными гранями (и ребрами) постоянны. Оговорка относительно одинаковых

условий необходима, так как различные давления и температуры, неодинаково изменяя межатомные расстояния в различных направлениях (анизотропность), вызывают тем самым и колебания угловых величин. Однако указанные изменения настолько малы, что практически ими обычно пренебрегают.

Кристаллографические символы

Каждая грань кристалла имеет свой символ в виде трех или четырехзначного числа.

Помимо определенных элементов симметрии кристалла необходимо знать положение любой грани относительно координатных осей и некоторой грани, принятой за исходную.

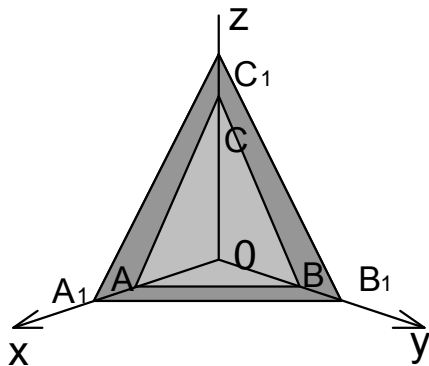


Рис. 1.27. Двойные отношения отрезков, отсекаемых гранями ABC и $A_1B_1C_1$ на ребрах OX, OY, OZ, отвечают целым и сравнительно малым числам

Выберем в кристалле три ребра (непараллельные) OX, OY, OZ (рис.1.27). В этом же кристалле возьмем две непараллельные грани: ABC и $A_1B_1C_1$, пересекающие все три ребра. Отрезки, отсекаемые гранями на трех выбранных ребрах, называются параметрами.

OA, OB, OC – параметры грани ABC.

OA_1 , OB_1 , OC_1 – параметры грани $A_1B_1C_1$.

Оказывается, что, разделив параметры какой-либо грани на соответствующие параметры другой грани и, взяв отношение между ними, получим отношение целых и сравнительно малых чисел:

$$\frac{OA_1}{OA} : \frac{OB_1}{OB} : \frac{OC_1}{OC} = p : q : r, \text{ где}$$

p , q , r – целые небольшие числа.

На основании этого формулируется *закон целых чисел*: двойные отношения параметров, отсекаемых двумя любыми гранями кристалла на трех пересекающихся ребрах его, равны отношениям целых и сравнительно малых чисел.

Автором разработанного закона является французский кристаллограф Рене Жюст Гаюи (1743-1822 гг.).

Закон целых чисел дает возможность охарактеризовать взаимное расположение граней кристалла.

Выберем грань ABC в качестве масштабной. Однако для числовой характеристики грани $A_1B_1C_1$ во многих отношениях удобнее брать обратные величины:

$$\frac{1}{OA_1/OA} : \frac{1}{OB_1/OB} : \frac{1}{OC_1/OC} = \frac{OA}{OA_1} : \frac{OB}{OB_1} : \frac{OC}{OC_1} = h : k : l$$

приведя дроби к общему знаменателю и взяв отношение между ними (отбросив знаменатель и сократив, если можно, на общий множитель), получим здесь три целых числа.

Числа h, k, l – называются индексами, а их отношение отвечает символу грани $A_1B_1C_1$. Числа h, k, l иногда называют индексами Миллера.

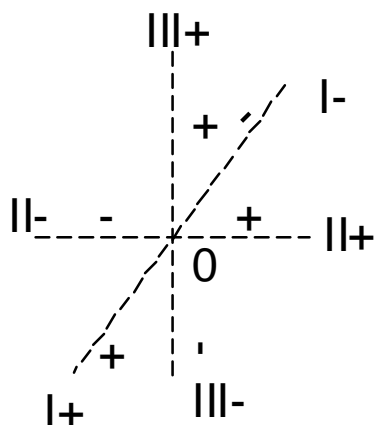
Таким образом, для получения символов граней необходимо за координатные оси принять три направления, проходящие через одну точку и параллельные трем ребрам кристалла, а также выбрать единичную грань.

Направления в кристалле, параллельные его ребрам и принятые за координатные оси, называются *кристаллографическими осями* (рис.1.28).

Выбор кристаллографических осей и единичной грани называется *установкой кристаллов*.

В общем случае первая кристаллографическая ось направляется к наблюдателю, вторая лежит более или менее горизонтально и параллельно ему, третья ориентируется вертикально (рис.1.28).

Рис. 1.28. Кристаллографические оси



В частном случае, когда кристаллографические оси перпендикулярны, первая ось, находясь в горизонтальной плоскости, идет точно на наблюдателя, вторая ось горизонтально и параллельно ему, третья вертикально.

Для первой оси отрезки, отсекаемые гранями на передней ее части (до точки), считаются положительными, на задней отрицательными.

Для второй оси отрезки справа – положительные, слева – отрицательные. Для третьей оси – выше начала координат – имеем положительные, а ниже – отрицательные.

Отметим несколько частных случаев:

- 1) символ (111) всегда отвечает единичной грани;
- 2) в символе грани, параллельной какой-либо кристаллографической оси, индекс, соответствующий этой оси, равен нулю (0).

Пример 1:

001 – грань параллельная 1 и 2-й кристаллографическим осям;

100 – грань параллельная 2 и 3-й кристаллографическим осям;

011 – грань параллельна 1-й оси.

Пример 2:

Грань $A_1B_1C_1$ отсекает отрезки на осях:

I кристаллографическая ось – 1 см;

II кристаллографическая ось – 2 см;

III кристаллографическая ось – 3 см.

Грань ABC отсекает на всех осях отрезки по 1 см.

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = \frac{6}{6} : \frac{3}{6} : \frac{2}{6} = 632.$$

Пример 3:

При отсутствии специального оборудования отрезки, отсекаемые на оси, можно приблизительно измерить с помощью линейки. При этом одну из граней, наклонных ко всем трем осям, следует принять за единицу, а координаты других вычисляются.

Например, для единичной грани $A_1B_1C_1$ измерено $OA_1 = 2; OB_1 = 3; OC_1 = 4\text{ см}$ для грани с неизвестным символом $A_xB_xC_x$, измерено $OA_x = 0; OB_x = 6; OC_x = 8\text{ см}$.

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{2}{0} : \frac{3}{6} : \frac{4}{8} = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2} = \frac{2}{6} : \frac{3}{6} : \frac{3}{6} = 233.$$

Теоремы к выбору кристаллографических осей

Теорема 1. Оси симметрии $L_2, L_3, L_4, L_{i4}, L_6, L_{i6}$ либо совпадают с рядами решеток, либо параллельны им и, следовательно, являются действительными или возможными ребрами кристалла.

Теорема 2. Нормали к плоскостям симметрии либо совпадают с рядами пространственных решеток, либо параллельны им и, следовательно, являются действительными или возможными ребрами кристаллов.

На основании этих теорем кристаллографические оси проводятся:

- а) по осям симметрии;
- б) по нормальям к плоскостям симметрии;
- в) параллельно действительным или возможным ребрам.

1.8. Установка кристаллов

Выбор кристаллографических осей и единичной (масштабной) грани называется установкой кристалла.

Установка триклинных кристаллов. Вследствие отсутствия в кристаллах триклинной сингонии осей и плоскостей симметрии, кристаллографические оси выбираются здесь по трем ребрам кристалла, углы между которыми приближаются к прямым.

В результате получаем косоугольную систему координат $a \neq b \neq g \neq 90^\circ$. Отрезки, отсекаемые единичной гранью на трех кристаллографических осях ($a_0 \neq b_0 \neq c_0$), также не равны друг другу. Несмотря на это символ единичной грани (III).

Рисунок 1.29 иллюстрирует выбор единичной грани ($A_1B_1C_1$). Оси координат – три непараллельных ребра OI , OII , $OIII$. Обратите внимание на на-

правление отсчета углов между осями.

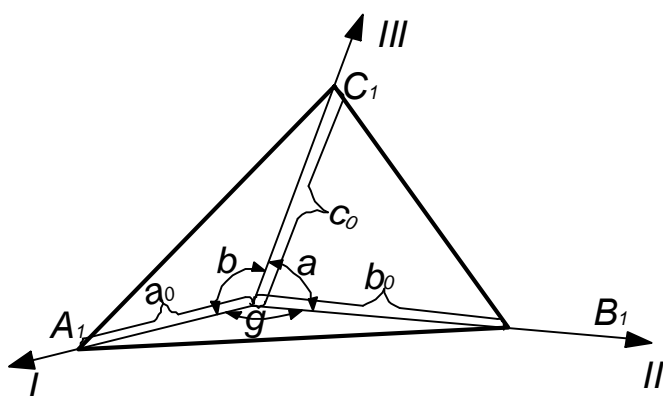


Рис. 1.29. Геометрические константы кристалла триклинной сингонии

Установка моноклинных кристаллов. В кристаллах моноклинной сингонии всегда присутствуют либо одна L_2 , либо одна P , либо при наличии центра инверсии и L_2 и P одновременно ($L_2 \perp P$).

В этом случае вторая кристаллографическая ось выбирается нормальной к плоскости P или за нее принимается L_2 . Первая и третья ось выбирается в плоскости перпендикулярной ко второй оси.

Следовательно, углы между кристаллографическими осями: первый и второй, второй и третий – прямые ($a = g = 90^\circ$), а угол между первой и третьей – косой ($b \neq 90^\circ$).

Кристалл ориентируется так, чтобы к зрителю был обращен тупой угол между первой и третьей осью ($b > 90^\circ$). Аналогично триклинной сингонии единичная грань в кристаллах моноклинной сингонии отсекает на трех осях разные отрезки $a_0 \neq b_0 \neq c_0$.

Как видим на рисунке 1.30, оси имеют положительное и отрицательное направление.

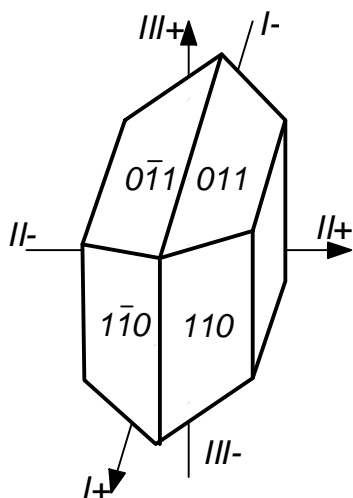


Рис.1.30. Ориентировка кристалла моноклинной сингонии и символы его граней

Соответственно и в символе грани появляются отрицательные индексы. Например, символ грани $(0\bar{1}1)$ указывает на то, что грань пересекает ось $0\bar{1}$ в ее отрицательном направлении.

Установка ромбических кристаллов. Кристаллы ромбической сингонии всегда обладают тремя взаимно перпендикулярными единичными направле-

ниями, совпадающими с двойными осями или нормальными к плоскостям симметрии. С этими единичными направлениями совмещаются кристаллографические оси.

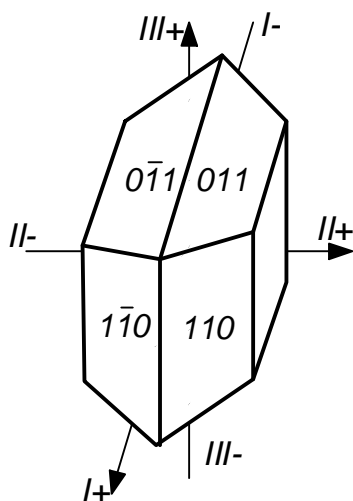


Рис. 1.31. Ориентировка кристаллографических осей и символы граней ромбического кристалла ($3L_2 3PC$). Символ грани $A_1 B_1 C_1$ – (III)

В планальном виде симметрии $L_2 2P$, ось L_2 ставится вертикально и принимается за III кристаллографическую ось. (В отличие от установки моноклинных кристаллов, где L_2 выбирается за вторую ось).

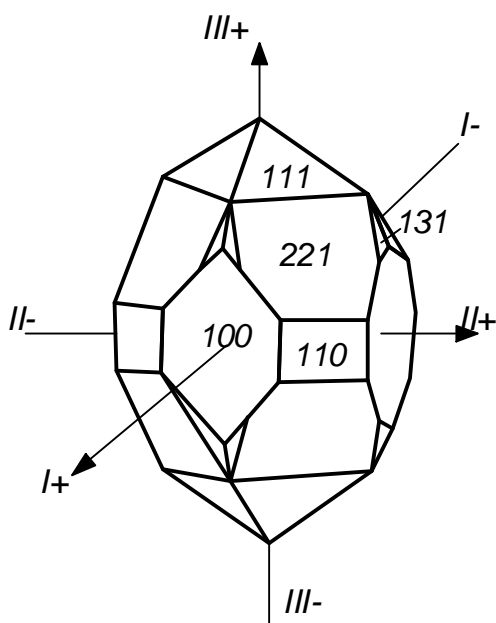


Рис.1.32. В ромбической сингонии единичная грань отсекает на трех кристаллографических осях неравные отрезки

В кристаллах ромбической сингонии кристаллографические оси образуют прямоугольную систему координат: $a = b = g = 90^\circ$, но единичная грань отсекает на осях разные отрезки $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ (см. рис.1.31 и 1.32).

Установка тетрагональных кристаллов. В тетрагональных кристаллах всегда присутствует одна ось L_4 или L_{i4} . Указанная ось ставится вертикально и принимается за третью кристаллографическую ось. Остальные две оси $0I$ и $0II$ лежат в плоскости, перпендикулярной к оси $0III$, образуя между собой прямые углы. Эти горизонтальные оси совмещаются либо с двойными осями, либо с нормальными и вертикальными плоскостями симметрии. Углы между осями прямые ($a = b = g = 90^\circ$), а отрезки на осях – два равные $A_l = B_l$, третий не равен двум – $a_0 = b_0 \neq c_0$.

На рисунке 1.33 видно, что в качестве единичной грани в прямоугольной призме удобно принять плоскость $A_l B_l C_l$, отсекающую равные отрезки на осях $0I$ и $0II$ и неравный им отрезок на оси $0III$ ($OA_l = OB_l \neq OC_l$).

При определении символа грани следует учесть, что $OA_l = OB_l$ ($a_0 = b_0$), тогда $h:k:l = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{a_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x}$ или $I:I:C$, где величина C представляет собой единственную геометрическую константу тетрагонального кристалла. На рис. 1.33 также показаны ориентировки кристаллографических осей и символы граней кристалла тетрагональной сингонии.

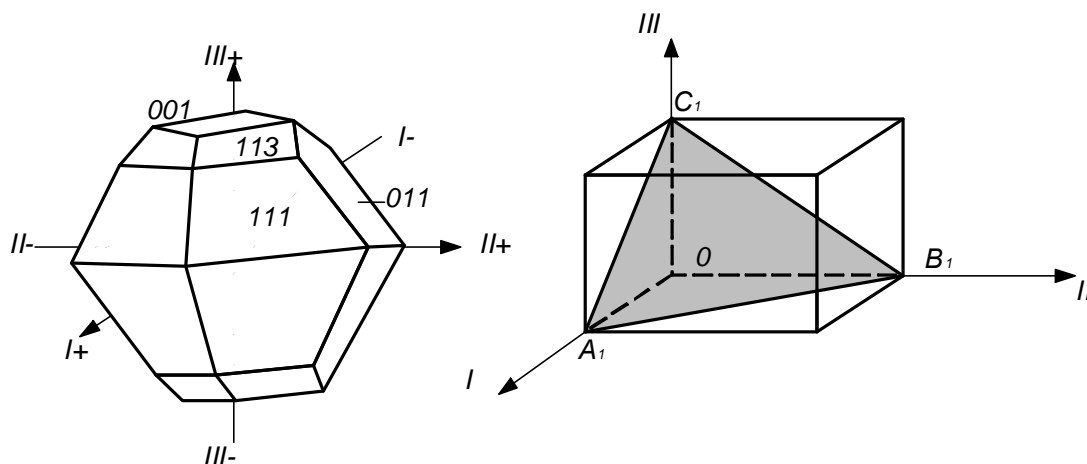


Рис. 1.33. Ориентировка осей и символы граней кристалла тетрагональной сингонии

Установка кубических кристаллов. В кристаллах кубической сингонии (кроме $4L_3$) всегда присутствуют три взаимно перпендикулярные оси симметрии либо четвертого, либо второго порядка. Эти оси принимаются за кристаллографические при установке кристаллов. За единичную грань в кристаллах кубической сингонии следует принимать такую, которая по всем трем кристаллографическим осям отсекает равные отрезки.

Такому условию удовлетворяют грани тетраэдра и октаэдра. Поэтому их символом будет $\{III\}$. Углы между осями прямые ($a = b = g = 90^\circ$), а отрезки, отсекаемые единичной гранью, равны $a_0 = b_0 = c_0$.

Для определения символа грани кристалла кубической сингонии достаточно измерить ее параметры по трем кристаллографическим осям (выразив их в см или мм) и взять обратные величины.

При описании кристаллов полную совокупность всех граней одной простой формы принято условно характеризовать символом одной грани, обладающей наибольшим количеством положительных индексов. Например, для куба символы его граней (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ – можно заменить одним выражением $\{100\}$. Символы граней октаэдра (восемь граней) – $\{III\}$, $\{I\bar{I}I\}$, $\{I\bar{I}\bar{I}\}$ и т.д. также можно заменить одним $\{III\}$.

Символы граней октаэдра и его сферическая проекция показаны на рис.1.34.

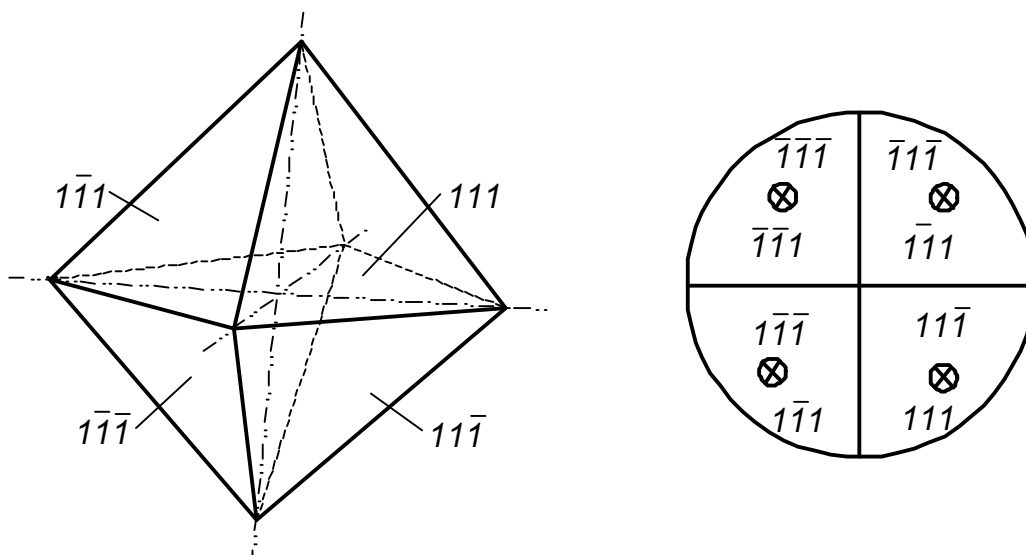


Рис. 1.34. Кристаллографические символы октаэдра

На рис.1.35 изображен пентагон-додекаэдр, элементами симметрии которого является $4L_3 3L_2 3PC$. Кристаллографические оси совмещены с $3L_2$. Грань a отсекает на первой оси отрезок, равный 1см, на второй – отрезок,

равный 2см, третья ось параллельна взятой грани. Символ грани a находится следующим образом:

$$\frac{I}{1} : \frac{I}{2} : \frac{I}{\infty} = 2 : I : 0 \text{ или } (210).$$

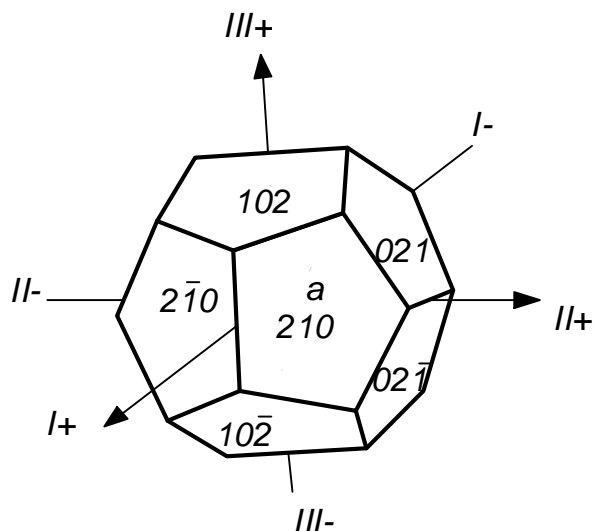


Рис. 1.35. Ориентировка кристаллографических осей и символы граней пентагон-додекаэдра

Установка тригональных и гексагональных кристаллов. В этом случае для установки выбирается четыре кристаллографические оси. При этом четвертая ось (IV) совмещается с вертикально направленной главной осью симметрии (L_3, L_6, L_{i6}). В плоскости, перпендикулярной к L_3, L_6, L_{i6} , всегда присутствуют три симметрично-равные направления, принимаемые за первые три кристаллографические оси.

Эти оси проводятся либо по двойным осям, либо по нормали к плоскостям симметрии. Оси расположены под углом 120° . Последовательность осей идет против часовой стрелки. Все они имеют положительные и отрицательные направления (рис.1.36).

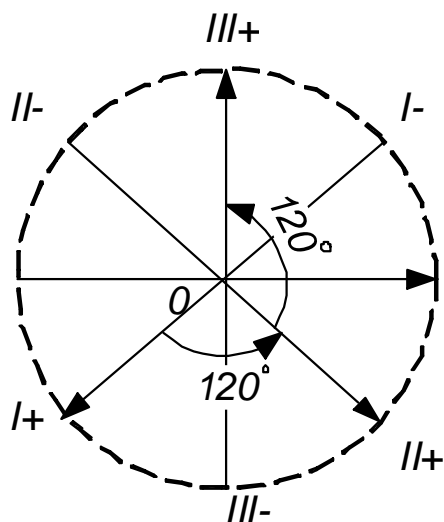


Рис. 1.36. Расположение кристаллографических осей в тригональной и гексагональной установке

За единичную грань в тригональных и гексагональных кристаллах принимают такую грань, которая отсекает равные отрезки на двух горизонтальных осях и неравный отрезок по четвертой оси.

Здесь возможны два случая, которые иллюстрирует рисунок 1.37.

1. Грань MM проходит параллельно оси $+II$ и ее символ $(10\bar{1}1)$.

2. Грань NN , отсекающая равные отрезки на двух горизонтальных осях (I и II), пересекает третью горизонтальную ось (III). Символ грани в этом случае $(11\bar{2}1)$.

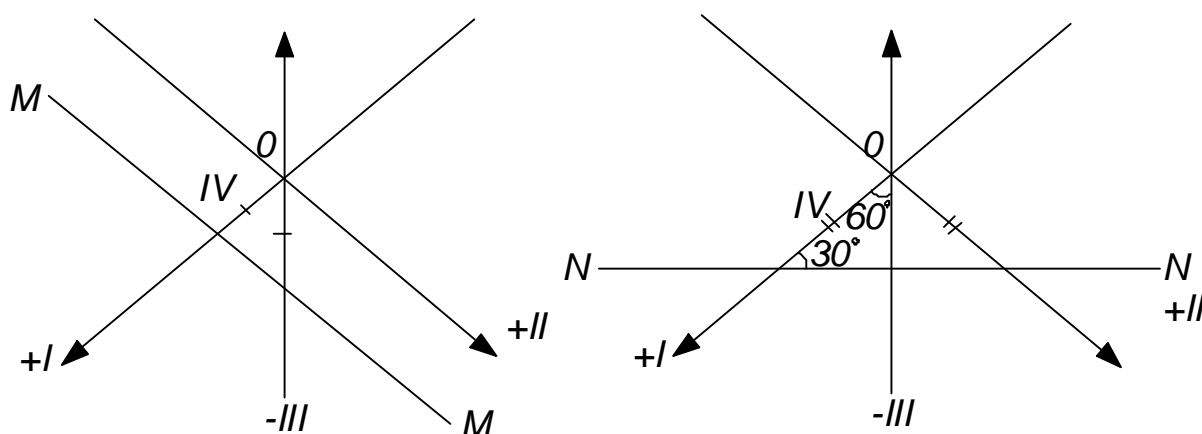


Рис. 1.37. Выбор направления единичной грани при установке кристаллов тригональной и гексагональной сингонии

Выражение для символа грани тригонального и гексагонального кристалла:

$$h:k:i:l = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{a_0}{OB_x} : \frac{a_0}{OD_x} : \frac{c_0}{OC_x}.$$

Правила кристаллографической установки приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Правила кристаллографической установки и выбора единичной грани

Сингония	Выбор координатных осей	Выбор единичной грани
Триклинная	Три действительных или возможных ребра кристалла	Грани пинакоида или моноэдра
Моноклинная	Ось Y – L_2 или нормаль к плоскости симметрии. Оси X и Z – два действительных или возможных ребра, лежащих в плоскости симметрии, или в плоскости, нормальной к оси симметрии	Грани ромбической призмы или диэдра
Ромбическая	Три оси L_2 или одна ось L_2 за Z и две нормали к плоскостям симметрии за X и Y	Грани ромбической пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Тригональная и гексагональная	Ось Z – оси L_3, L_{i3}, L_6, L_{i6} , перпендикулярная плоскости XY . Оси X, Y и Z – три оси L_2 или нормали к плоскостям симметрии, или три ребра под углами 60°	Грани пирамиды, дипирамиды или ромбоэдра
Тетрагональная	Ось Z – оси L_4, L_{i4} , перпендикулярная плоскости XY . Оси X и Y , перпендикулярные L_2 или нормали к плоскостям симметрии, или перпендикулярные ребра	Грани пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Кубическая	Три взаимно-перпендикулярные оси L_2 или L_4	Грани октаэдра или тетраэдра

1.9. Символы классов симметрии

Классом или видом симметрии какого-либо объекта называют полную совокупность элементов симметрии (иначе говоря, возможных симметричных преобразований) этого объекта.

Все многообразие симметрии кристаллических многогранников и их физических свойств описывается 32 классами симметрии (см. табл. 1.6).

Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным символом.

Все символы основаны на теоремах о сочетании элементов симметрии.

Таблица 1.6

32 класса симметрии

Сингония	Международные символы и названия классов						
	прими- тивный	цен- траль- ный	пла- наль- ный	акси- аль- ный	планак- сиальный	инверси- онно- прими- тивный	инверси- онно- планаль- ный
Триклинная	1	$\bar{1}$					
Моноклинная			m	2	$2/m$		
Ромбическая			$mm2$	222	mmm		
Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$		
Кубическая	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. На первом месте принято писать оси симметрии от высших к низшим, на втором – плоскости симметрии, затем центр. Так, формула симметрии куба $3L_44L_36L_29PC$. Хотя в этой громоздкой записи перечислены все элементы симметрии, однако, чтобы ее полностью расшифровать, установив их взаимное расположение, необходимо знать теоремы о сочетании элементов симметрии (см. раздел 1.2.). Так, например, символ L_44L_25PC означает, что есть пять плоскостей симметрии. По теореме №4 вдоль оси $4(L_4)$ может проходить лишь четыре плоскости симметрии, следовательно, пятая из наличных пяти плоскостей должна отличаться по расположению от остальных четырех; наличие центра симметрии показывает (см. теорему №2), что эта плоскость перпендикулярна оси 4, а значит, и остальным четырем плоскостям.

*Международные символы**Германа-Могена*

Международные (интернациональные) символы классов симметрии гораздо компактнее, и по написанию символа можно установить взаимное расположение элементов симметрии, если знать теоремы о сочетании элементов симметрии и правила установки каждой системы. В международном символе

данного класса пишутся не все, а только основные или, так называемые, порождающие элементы симметрии, а «порожденные» элементы симметрии, которые можно вывести из сочетаний порождающих элементов, не пишутся. В качестве порождающих элементов симметрии предпочтение отдается плоскостям.

В международной символике приняты следующие обозначения:

n – ось симметрии n -го порядка;

\overline{n} – инверсионная ось симметрии n -го порядка;

m – плоскость симметрии;

nm – ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;

$\frac{n}{m}; n/m$ – ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии;

$n2$ – ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, ей перпендикулярных;

$\frac{n}{m}m; n/mm$ – ось симметрии n -го порядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей;

(n и \overline{n} могут иметь значения 1, 2, 3, 4, 6).

При пользовании международной символикой совершенно необходимо всегда иметь в виду теоремы о сочетании элементов симметрии. Так, в символе nm , где буква m , не отделенная чертой от n , означает, что плоскость m проходит вдоль оси n -го порядка, согласно теореме № 4 подразумевается, что общее число продольных плоскостей должно быть n . В символе n/m , где m под чертой означает, что единственная плоскость m перпендикулярна оси n , по теореме № 2 подразумевается, что если n четное, то кроме оси и плоскости имеется еще и центр симметрии. Символ $n2$ означает, что имеется ось 2, перпендикулярная оси n , а из теоремы № 3 следует, что число этих осей равно n , где n — порядок оси.

При записи или чтении международного символа чрезвычайно важно соблюдать правила кристаллографической установки и порядок записи: смысл цифры или буквы, означающей элемент симметрии, зависит от того, на какой позиции в символе она поставлена. Правила записи международных символов точечных групп и правила кристаллографической установки сведены в табл. 1.7.

В международной символике различают «координатные» элементы симметрии, которые проходят вдоль координатных плоскостей, и «диагональные» – по биссектрисам углов между ними.

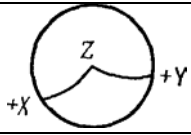
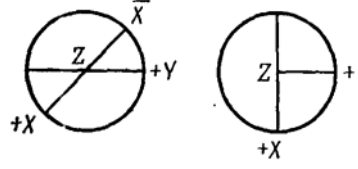
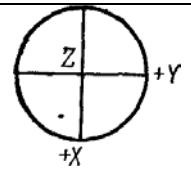
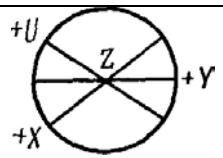
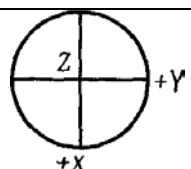
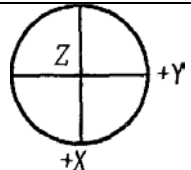
В символах всех классов средней категории на первой позиции стоит главная ось симметрии, на второй — координатные элементы симметрии, на третьей — диагональные. Например, символ $4mm$ означает: имеется ось 4-го порядка (ось Z), две координатные плоскости симметрии (XOZ и YOZ) и две плоскости симметрии, проходящие тоже через ось Z и через биссектрисы углов между осями X и Y . Этот символ можно записать и сокращенно: $4mm \equiv 4m$, потому что из теоремы № 4 ясно, что если есть плоскость вдоль оси 4, то таких плоскостей четыре.

Разделение на координатные и диагональные элементы симметрии оказывается очень полезным при записи символов пространственных групп. В международном символе точечной группы для кристаллов высшей категории (кубической сингонии) (см. табл. 1.7) цифра 3 на второй позиции условно символизирует четыре оси 3-го порядка, проходящие по биссектрисам координатных углов, в отличие от цифры 3 на первом месте, символизирующей одну, единичную ось 3-го порядка в кристаллах тригональной сингонии. Оси симметрии 4 в кубической сингонии всегда совпадают с осями координат. Оси симметрии 2 и плоскости m могут быть координатными или диагональными. Если число осей 2 или плоскостей m равно трем, то это элементы координатные, если их шесть, то они диагональные. Наконец, если их девять, то из них три являются координатными элементами, а шесть – диагональными. В качестве координатных и диагональных элементов симметрии пишутся

преимущественно плоскости, а оси симметрии включаются в символ только в случаях, если нет плоскостей. Например, символ $m\bar{3}$ расшифровывается так: четыре оси 3 по биссектрисам координатных углов и три координатные плоскости симметрии; по теореме № 1, на пересечениях плоскостей появляются три оси 2, а по теореме № 2 – на их пересечении добавляется центр. Таким образом, $m\bar{3} \equiv 3L_24L_33PC$.

Таблица 1.7

Правила записи международного символа точечной группы

Сингония	Позиция в символе			Правила установки
	1-я	2-я	3-я	
Триклинная	Только один символ, соответствующий любому направлению в кристалле			
Моноклинная	Единственная ось 2 или плоскость m по оси Y (1-я установка) или по оси Z (2-я установка)			
Ромбическая	Ось 2 или плоскость m вдоль X	Ось 2 или плоскость m вдоль Y	Ось 2 или плоскость m вдоль Z	
Тригональная* и гексагональная	Главная ось симметрии	Оси 2 или m вдоль X , Y , U	Диагональные оси 2 или плоскости m	
Тетрагональная	То же	Оси 2 или m вдоль X , Y		
Кубическая	Координатные элементы симметрии	Оси 3	Диагональные элементы симметрии	

* В ромбоэдрической установке основная ось расположена вдоль (111) , оси 2 или плоскости m — вдоль трех направлений $(1\bar{1}0)$ и трех $(11\bar{2})$.

Сравним с символом $m\bar{3}$ символ $3m$: цифра 3, стоящая на первой позиции, означает единственную главную ось симметрии 3-го порядка, т. е. принадлежность к тригональной сингонии. Буква m , стоящая вслед за этой цифрой, означает три плоскости симметрии, проходящие вдоль оси: $3m \equiv L_3\bar{3}P$.

На этом примере видно, что перестановка буквы или цифры в символе с одной позиции на другую полностью меняет смысл символа.

Символы Шенфлиса

В кристаллографической и физической литературе, в частности в оптике и физике полупроводников, продолжают часто пользоваться символами Шенфлиса (1891 г.), которые сейчас уже не являются общепринятыми. Символика Шенфлиса для обозначения 32 классов очень проста и логична (однако неудобна для обозначения пространственных групп).

Применяются следующие обозначения:

C – одна ось симметрии;

D – ось симметрии и оси 2, перпендикулярные ей. Единственная ось всегда считается вертикальной. Если осей несколько, то вертикальной считается ось высшего порядка. Индексы v , h и d обозначают добавленные к вертикальной оси плоскости симметрии соответственно: v — вертикальные, h — горизонтальные, d — диагональные;

T – набор осей симметрии кубического тетраэдра;

O – набор осей симметрии кубического октаэдра.

Пользуясь этими обозначениями и теоремами о сочетании элементов симметрии, записываем:

C_n – одна вертикальная полярная ось порядка n ;

C_{nv} – одна вертикальная полярная ось порядка n и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;

C_{nh} – одна ось порядка n (неполярная) и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;

D_n – одна вертикальная ось порядка n и n осей 2-го порядка, перпендикулярных ей;

D_{nh} – одна вертикальная ось n -го порядка, n плоскостей вдоль нее и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;

S_n – одна вертикальная зеркально-поворотная ось порядка n (иногда применяют знак C_{ni} , где i – знак инверсионной оси):

$$S_1 = (\overline{2}); S_2 = C_i = (\overline{1}); S_3 = C_{6i} = (\overline{6}); S_4 = (\overline{4}); S_6 = C_{3i} = (\overline{3});$$

$V = D_2$ – сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка;

$V_h = D_{2h}$ – три взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка и плоскости, перпендикулярные каждой из этих осей;

$V_d = D_{2d}$ – три взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка и диагональные плоскости;

T_d – оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости;

T_h – оси симметрии тетраэдра и координатные плоскости;

O_h – оси симметрии октаэдра и координатные плоскости.

При изучении молекул используется номенклатура Шенфлиса.

Молекулы принято классифицировать по строению их равновесной конфигурации, относя их к тем или иным точечным группам симметрии. При этом молекулу рассматривают как систему точечных атомов. Перемещения точек в системе, сохраняющие неизменными ее конфигурацию и свойства, называют *операциями симметрии* (табл.1.8). Операции, оставляющие нетронутыми, по крайней мере, одну точку (центр тяжести), называются *точечными*. Для молекулярной системы точечными операциями являются операции отражения и вращения.

Таблица 1.8

Группы симметрии молекул

Обозначение группы	Элементы симметрии*	Примеры
1	2	3
C_1	Ось первого порядка (полное отсутствие симметрии)	CHFCIBr
C_2	Ось симметрии второго порядка C_2	H ₂ O ₂
C_s	Плоскость симметрии s	HOCl, CHFC1 ₂
C_{2h}	Ось C_2 , горизонтальная плоскость s_h , перпендикулярная оси, центр симметрии i	транс-N ₂ F ₂
C_{2v}	Ось C_2 и две вертикальные плоскости s_v , проходящие через ось	H ₂ O
$O_{2h} = V_h$	Три взаимно перпендикулярные плоскости s , пересекающиеся по трем осям второго порядка C_2 , центр симметрии i	Ромбическая молекула Li ₂ Cl ₂ , неплоская молекула Al ₂ Cl ₆
$O_{2d} = V_d$	Зеркально-поворотная ось S_4 две перпендикулярные к ней оси C_2 и две плоскости s_d (диэдрические), пересекающиеся по оси S_4	BeB ₂ H ₈ , B ₂ F ₄ , B ₂ Cl ₄
C_{3v}	Ось C_3 , три эквивалентные плоскости симметрии s_v	Пирамидальные молекулы NH ₃ , CHCl ₃
D_{3h}	Ось C_3 , три эквивалентные перпендикулярные к ней оси C_2 , три эквивалентные плоскости s_v , одна плоскость s_h	Плоские молекулы BCl ₃ , BBr ₃ , бипирамидальная молекула PF ₅
D_{3d}	Ось S_6 , три оси C_2 , три эквивалентные плоскости s_d , проходящие между осями C_2 через ось S_6 , центр симметрии i	Si ₂ H ₆
D_{4h}	Ось C_4 , две эквивалентные перпендикулярные к C_4 оси C_2 , еще две такие оси, четыре попарно эквивалентные вертикальные плоскости (s_v, s_d), горизонтальная плоскость s_h , центр i	Плоская молекула XeF ₄
D_{5h}	Ось C_5 , пять эквивалентных перпендикулярных к ней осей C_2 , пять эквивалентных плоскостей s_v , плоскость s_h	Бипирамидальные молекулы IF ₇ , ReF ₇

1	2	3
D_{6h}	Ось C_6 , три эквивалентные оси C_2 , еще три эквивалентные оси C_2 , три эквивалентные плоскости s_n , еще три эквивалентные плоскости s_d , плоскость s_h , центр i	Плоская молекула, правильный шестиугольник C_6H_6
T_d	Четыре эквивалентные оси третьего порядка, три эквивалентные оси S_4 , шесть эквивалентных плоскостей s_d	Тетраэдрические молекулы CH_4 , $SiCl_4$
O_h	Четыре эквивалентные оси S_6 , три эквивалентные оси C_4 , шесть эквивалентных плоскостей s_d , еще три эквивалентные плоскости s_h , центр i	Октаэдрическая молекула SF_6
$C_{\infty n}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей s_n	Несимметричные линейные молекулы HCl , HCN
$D_{\infty h}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей s_n , плоскость s_h , бесконечное число осей C_2 , центр i	Симметричные линейные молекулы H_2 , Cl_2 , CO_2 , C_3O_2

* Элемент тождества всюду опущен. Следует помнить, что число операций симметрии может быть больше числа элементов симметрии, например, для молекулы NH_3 возможны два различных вращения вокруг оси C_2 - по часовой и против.

Важной характеристикой симметрии молекулы служит число симметрии σ – общее число независимых перестановок идентичных атомов (или групп) в молекуле, которое можно осуществить вращением жесткой молекулы как целого. Числа симметрии для отдельных групп приведены в таблице 1.9. Чем выше σ , тем больше элементов симметрии в молекуле, тем больше выполняется с ней операций симметрии. От симметрии молекулы зависят многие ее свойства и термодинамические свойства вещества. Само число симметрии σ определяет связанный с симметрией молекулы вклад в энтропию газа ($-R \ln \sigma$). Этот вклад может быть весьма значительным для молекулы с внутренним вращением фрагментов.

Таблица 1.9

Числа симметрии s для различных точечных групп симметрии

Точечная группа	s	Точечная группа	s	Точечная группа	s
$C_1 C_i C_s$	1	$D_2 D_{2d} D_{2h}$	4	$C_{\infty h}$	1
$C_2 C_{2v} C_{2h}$	2	$D_3 D_{3d} D_{3h}$	6	$D_{\infty h}$	2
$C_3 C_{3v} C_{3h}$	3	$D_4 D_{4d} D_{4h}$	8	T, T_d	12
$C_4 C_{4v} C_{4h}$	4	$D_5 D_{5d} D_{5h}$	10	O, O_h	24
$C_5 C_{5v} C_{5h}$	5	$D_6 D_{6d} D_{6h}$	12		
$C_6 C_{6v} C_{6h}$	6				

Символы А. В. Шубникова

Система кристаллографических обозначений, предложенная академиком А.В.Шубниковым (1887—1970) и применявшаяся во многих советских книгах и журналах, имеет внутреннюю логику, подобную международной системе, но немного отличается от нее по обозначениям.

По А. В. Шубникову оси n и плоскости m обозначаются, так же как в международной символике. Перпендикулярность обозначается не чертой, а двоеточием, параллельность – точкой. Косая черта, разделяющая два наименования осей, обозначает, что эти оси образуют между собой косой угол. Кроме того, черта над символом оси означает, что эта ось является зеркально-поворотной осью (в отличие от международного символа, где такая же черта означает инверсионную ось). Поэтому символ $\bar{3}$ по Шубникову имеет то же значение, что и международный символ $\bar{6}$, и, наоборот, символу $\bar{6}$ по Шубникову соответствует международный символ $\bar{3}$. Иногда, чтобы избежать недоразумений, зеркально-поворотные оси в символике Шубникова отмечают волнистой чертой.

1.10. Формы реальных кристаллов

Переходя непосредственно к формам реальных кристаллов, отметим некоторые термины, широко используемые в минералогии и петрографии для описания кристаллов.

Кристалл называется *идиоморфным*, если он ограничен свойственными ему и достаточно хорошо развитыми гранями.

Кристалл, не имеющий четких граней, называется *ксеноморфным*. Далее остановимся на некоторых усложнениях и отклонениях от идеализированных многогранников, с которыми мы до сих пор имели дело.

Реальные грани кристаллов далеки от математических плоскостей. На них при внимательном просмотре почти всегда обнаруживаются следы имевших место процессов роста или растворения в виде бугорков, ямок, вихрицальных образований, штрихов и т.д. Эти и другие подобные им усложнения на поверхности граней принято называть *скульптурой граней*.

Грани каждой простой формы характеризуются собственной скульптурой, что позволяет отличать грани разных простых форм друг от друга. Кроме того, подобные наблюдения существенно облегчают определение симметрии минерала.

Следует иметь в виду, что идеальные кристаллические многогранники, на которых грани одной и той же простой формы характеризуются одинаковым развитием, возникают лишь при условиях всестороннего и равномерного подтока питания к кристаллу. В природе такие условия осуществляются чрезвычайно редко. Чаще всего грани одной простой формы, в связи с несовершенными условиями роста кристаллов, развиваются неодинаково. Например, грани кристалла, обращенные вверх и вниз, развиваются неодинаково. Причина неравномерного развития верхних и нижних граней связана с различием условий питания граней.

Сростки кристаллов

Все сказанное относилось к отдельным кристаллам. Однако в природных условиях гораздо чаще образуются не отдельные кристаллы, а кристаллические сростки.

С точки зрения ориентировки кристаллов, различают сростки *незакономерные, приближенно закономерные и закономерные*.

К наиболее часто встречающимся незакономерным сросткам принадлежат агрегаты различно ориентированных кристаллических зерен. Примером таких образований могут служить скопления кристаллов кальцита в мраморе. Сюда же относятся кристаллические тела, состоящие из различно ориентированных зерен металлов.

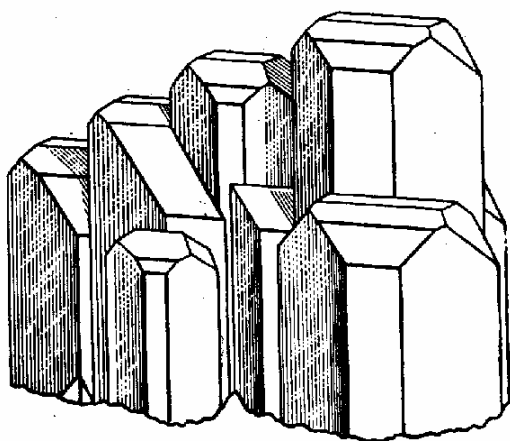
К приближенно закономерным сросткам принадлежат агрегаты с известной упорядоченностью в расположении слагающих их мельчайших кристалликов. Такая упорядоченность называется в технике текстурной. Подобное сложение характерно для металлов и сплавов, многих горных пород, образовавшихся под давлением и получивших в результате этого сланцевый, слоистый характер. Пример: асбест. Способность образовывать вытянутые волокнистые кристаллы объясняется наличием в его структуре бесконечно протяженных лент из кремнекислородных тетраэдров. Примером приближенно закономерных кристаллических сростков могут служить также *друзы* – скопления кристаллов, соответственные концы которых обращены более или менее в одну сторону. Происхождение друз обычно объясняется тем, что из множества различно ориентированных кристаллических зародышей, находящихся на общей исходной поверхности, разрастаются лишь те, в которых направление наибольших скоростей роста образуют максимальный угол отклонения от этой поверхности. В результате возникают друзы с преобладанием кристаллов, вытянутых более или менее в одном направлении. Рост иначе ориентированных кристаллических зародышей с малыми углами отклонения от исходной поверхности был задержан быстро разраставшимися кристаллами.

В виде друз встречаются такие важные для промышленности минералы как кварц, топаз, барит и т.д.

Большой интерес представляют *закономерные срастания* кристаллов.

К ним принадлежат *параллельные сростки и двойники*. Первые соответствуют однородным кристаллам, сросшимся в параллельной друг другу ориентировке (рис.1.37).

Двойником называется закономерный сросток двух однородных кристал-



лов, в котором один кристалл является зеркальным отражением другого или же один кристалл выводится из другого путем поворота на 180° .

Рис. 1.37. Параллельный сросток кристаллов барита

Плоскость, при отражении в которой из одного кристалла двойника выводится другой, называется двойниковой плоскостью. На рисунке 1.38, а показан двойник, образованный двумя кристаллами, связанными друг с другом, как предмет и его зеркальное отражение.

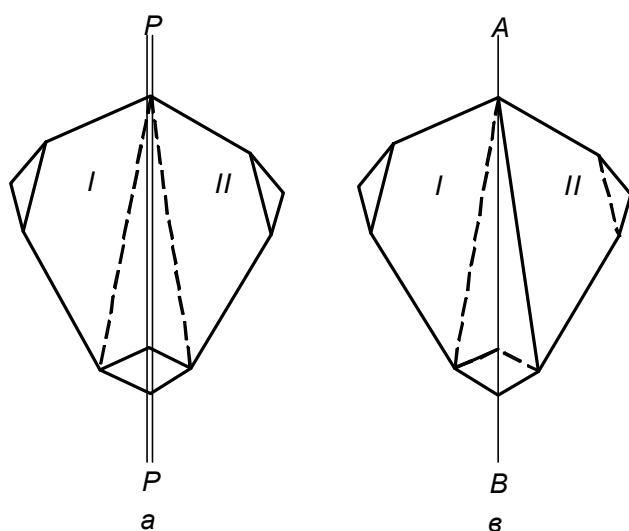
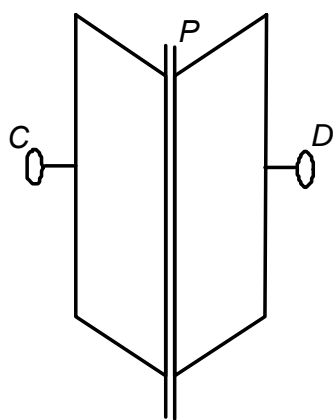


Рис. 1.38. Двойниковые образования: а – кристаллы I и II, образующие двойник, связаны двойниковой плоскостью PP; б – кристаллы I и II, образующие двойник, связаны двойниковой осью АВ

Прямая PP соответствует здесь двойниковой плоскости. На рисунке 1.38, б изображен двойник, образованный двумя кристаллами, повернутыми относительно друг друга на 180° . Направление, при повороте вокруг которого на 180° из одного кристалла выводится другой (на рисунке прямая AB), называется двойниковой осью.

Граница между сросшимися кристаллами в двойнике называется поверхностью срастания (при описании микроскопических препаратов видимый след этой поверхности называется двойниковым швом). Следует, иметь в виду, что эта граница не обязательно совпадает с двойниковой плоскостью. Плоскость срастания и двойниковая плоскость должна отвечать некоторым плоским сеткам (т.е. возможным граням). Двойниковая ось соответствует возможному ребру или перпендикуляру к возможной грани. Изображенный на рисунке 1.39 двойник гипса $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой пример срастка, обладающего двойниковой плоскостью P . Одновременно здесь присутствует и двойниковая ось. Как увидим далее, за таковую с точки зрения симметрии двойника следовало бы принять прямую, совпадающую с линией P на чертеже (при повороте вокруг такой оси на 180° один из индивидов двойника переходит на место другого). Однако обычно за двойниковую ось гипсового двойника условно принимают нормаль к P — CD , так как при повороте вокруг такой оси на 180° один из кристаллов двойника занимает положение, параллельное второму. Последнее относится к двойникам всех кристаллов, обладающих центром инверсии.



Иногда один из составляющих кристаллов двойника насквозь прорастает другим (рис. 1.40, а). Такие образования носят название двойников прорастания в отличие от двойников срастания (рис. 1.38, 1.39).

Рис. 1.39. Двойник гипса

До сих пор говорилось лишь о сростках двух кристаллов, образующих двойники. В случае срастания по двойниковым законам трех, четырех, пяти и т.д. кристаллов различаем соответственно тройники, четверники, пятерники и т. д. или так называемые сложные кристаллы. На рисунке 1.40, в изображен тройник рутила TiO_2 . Двойниковыми плоскостями для сросшихся кристаллов здесь являются грани тетрагональной дипирамиды $\{101\}$.

В некоторых случаях имеем целую серию кристаллов, сросшихся так, что каждые два соседних ориентируются относительно друг друга в двойниковом положении, а кристаллы, следующие через один, являются взаимно параллельными. Это так называемые полисинтетические двойники (рис. 1.40, с), они особенно характерны для полевых шпатов и кальцита.

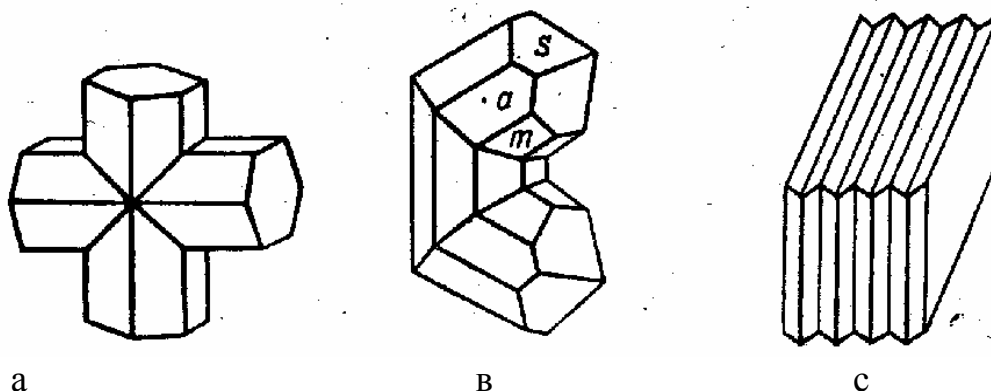


Рис. 1.40. Примеры образования сростков кристаллов: а – двойник прорастания ставролита; в – тройник рутила: $s - \{111\}$, $a - \{100\}$, $m - \{110\}$. Двойниковые плоскости – $\{101\}$; с – полисинтетический двойник

ГЛАВА II

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

2.1. Понятие о кристаллической решетке

Симметрия повторения атомов в кристаллах

Ионы, атомы, молекулы расположены в пространстве кристалла не хаотично, а вполне закономерно и образуют кристаллическую структуру. Под структурой понимают конкретное пространственное расположение материальных частиц.

Внутреннее (атомное) строение кристаллов, как и их внешняя форма, подчинено законам симметрии. В кристаллах материальные частицы под влиянием действующих между ними сил располагаются правильным образом друг относительно друга. Каждая частица окружена или координирована другими частицами. Причем, если соединить их центры прямыми линиями, то получится правильный многоугольник (тетраэдр, октаэдр, гексаэдр и т.д.), который называется координационным. Такое упорядоченное расположение ближайших соседей частицы называют ближним порядком или первой координационной сферой. В кристаллах существует и другой тип упорядоченности – дальний порядок, под которым понимают бесконечное периодическое повторение в пространственном расположении частиц.

Симметричное расположение атомов в кристаллах описывается на основе понятий об элементарной симметрии.

2.2. Элементарная ячейка. Решетка Бравэ

Материальные частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие кристаллическую структуру, располагаются в пространстве закономерно, периодически повторяясь в строго определенных направлениях, через строго определенные промежутки. Геометрической схемой, описывающей расположение материальных частиц в кристалле, является пространственная решетка.

Пространственная решетка является математической моделью кристаллической структуры. Пространственная решетка – это способ представ-

ления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц. При этом материальные частицы лишаются свойственных им размеров, форм и считаются точками. Пространственная решетка строится на трех основных трансляциях или параметрах решетки: a , b , c .

Трехмерная или пространственная решетка (рис. 2.1) образуется при трансляционном перемещении точки в трех координатных направлениях. Параллелепипед, образованный тремя трансляциями, называется элементарной ячейкой. Эта ячейка, имеющая минимальный объем и характеризующая всю решетку в целом, имеет 6 параметров: a , b , c (отрезки) и углы: α , β , γ .

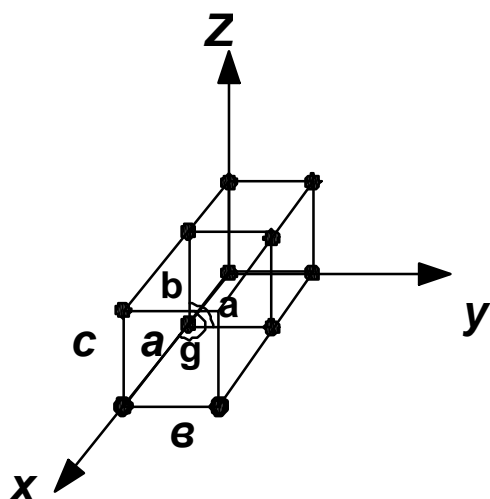


Рис. 2.1. Пространственная сетка

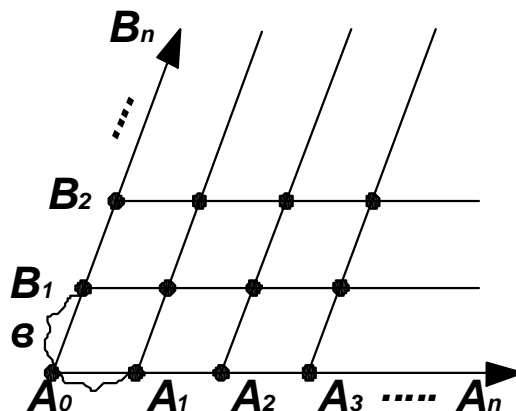


Рис. 2.2. Плоская сетка

Примем какой-нибудь узел пространственной решетки (A_0) за исходный. Проложив прямую $A_0 - A_1$, на которой узлы находятся друг от друга на расстоянии AA_1 , получим ряд решетки. Построим второй ряд, исходящий из A_1 , имеющий между узлами расстояние « b ». Путем таких построений получаем плоскую сетку – совокупность узлов, расположенных в одной плоскости и находящихся в вершинах равных параллелограммов (рис.2.2). В реальных структурах кристаллов места узлов пространственных решеток могут занимать атомами, ионами, молекулами, радикалами. Реальные ребра кристалла отвечают рядам, а грани – сеткам.

Таким образом, кристаллами называются все твердые тела, в которых частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены закономерно в виде узлов пространственных решеток.

Твердые тела, в которых частицы расположены, в общем, достаточно беспорядочно, т.е. отсутствует дальний порядок, называют аморфными. Примерами аморфных образований служат стекла, пластмассы, смолы, клеи. Аморфное вещество не является устойчивым и обнаруживает с течением времени тенденцию к кристаллизации.

Поэтому нельзя путать понятие «кристаллическая структура» и «кристаллическая решетка». Структур существует огромное количество, в то время как типов решеток сравнительно немного.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся по формам элементарных ячеек и по симметрии и подразделяющихся на 7 кристаллических сингоний. Эти решетки были названы решетками Бравэ (табл.2.1, 2.2).

Решетки Бравэ решают исключительно важную роль в кристаллографии. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ. Для выбора ячейки Бравэ используют три условия:

- 1) сингония выбранного параллелепипеда повторяемости должна соответствовать сингонии всей решетки;
- 2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов и равных бедер;
- 3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Таблица 2.1

Характеристика 14 решеток Бравэ

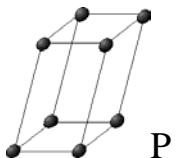
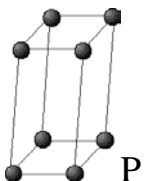
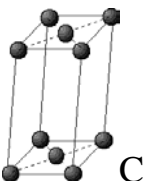
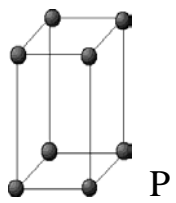
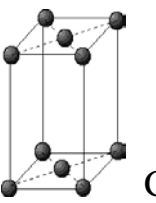
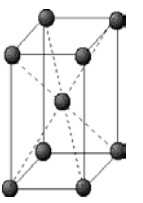
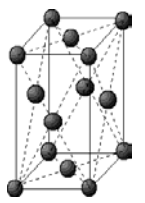
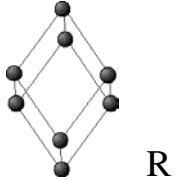
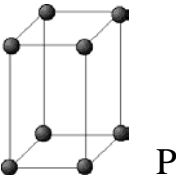
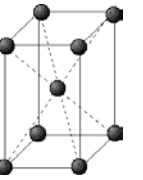
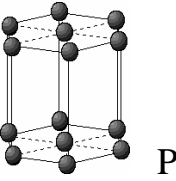
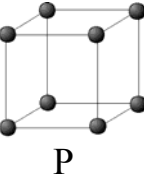
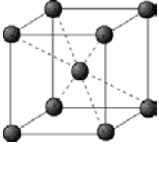
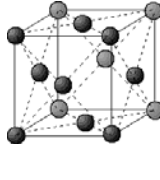
Кристаллическая система	Число решеток в системе	Символ решетки	Характеристики элементарной ячейки	Характерные параметры и углы
Триклинная	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c α, β, γ
Моноклинная	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β
Ромбическая	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $a = b = c \neq 90^\circ$	a, b, c
Тригональная	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a
Тетрагональная	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
Гексагональная	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
Кубическая	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a

Различают 4 типа решеток:

- 1) примитивная – P – узлы, атомы находятся только в вершинах. Ячейка образована только реберными трансляциями;
- 2) базоцентрированные – A, B, C – узлы, атомы располагаются в вершинах и в середине двух противоположных граней;
- 3) гранецентрированные – F – дополнительные узлы (атомы) находятся в центре всех шести граней;
- 4) объемцентрированные – I – дополнительный узел расположен в центре объема ячейки.

Таблица 2.2

14 решеток Браве

Сингония	Тип решетки			
	примитивная	базоцентрированная	объемноцентрированная	гранецентрированная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F
Тригональная (ромбоэдрическая)	 R			
Тетрагональная	 P		 I	
Гексагональная	 P			
Кубическая	 P		 I	 F

2.3. Элементы симметрии кристаллических структур

Понятие класса (вида) симметрии кристалла эквивалентно понятию точечной группы симметрии. Понятие группы дается в математике (теория группы) следующим образом. Множество различных элементов a, b, c, \dots составляют математическую группу, если оно удовлетворяет следующим условиям:

- произведение любых двух элементов или квадрат какого-либо элемента множества принадлежит тому же множеству;
- для любых трех элементов множества выполняется ассоциативный (сочетательный) закон $a(bc) = (ab)c$;
- в множестве существует единичный (нейтральный) элемент e такой, что $ae = ea = a$;
- для любого элемента a существует элемент a^{-1} , принадлежащий тому же множеству, так что $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

Всеим этим условиям удовлетворяет любой из 32 видов симметрии.

Симметрия кристаллов (конечных фигур) может быть охарактеризована с помощью следующих элементов симметрии: $C, L_2, L_3, L_4, L_6, L_{i4}, L_{i6}, P$, которые в литературе иногда называют закрытыми элементами симметрии, поскольку они могут быть применены к ограниченному участку пространства. Однако внутренняя симметрия кристалла гораздо сложнее внешней.

Основные свойства кристаллической структуры и характеризующей ее пространственной решетки – бесконечная периодичность: любые два узла решетки можно совместить друг с другом при помощи трансляции. Трансляция является самым характерным элементом симметрии бесконечных фигур.

Трансляция – бесконечно повторяющийся параллельный перенос на некоторое определенное расстояние, называемое периодом трансляции.

Сочетание трансляций с плоскостями и осями симметрии дает еще два новых элемента симметрии: плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии. Винтовые оси симметрии и плоскости скользящего отражения называют иногда открытыми элементами симметрии.

2.4. Понятия пространственной группы симметрии

Все возможные сочетания элементов симметрии 32 точечных групп и 14 решеток Бравэ приводят к появлению 230 пространственных групп симметрии. Е.С.Федоров впервые в 1890 г. доказал, что 32 точечным группам соответствует 230 пространственных групп симметрии. Структура любого кристаллического вещества относится к одной из этих пространственных групп. Каждой точечной группе соответствует несколько пространственных групп. Пространственной группой симметрии называется совокупность всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры.

Пространственная группа симметрии характеризует симметрию структуры кристалла, так же как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и его физические свойства.

Для обозначения пространственных групп применяются символы, содержащие от 2 до 4 позиций. В первой позиции всегда записывается заглавная буква, обозначающая тип решетки: *P* – примитивная, *F* – гранецентрированная, *I* – объемно-центрированная, *A*, *B*, *C* – базоцентрированная соответствующей ориентации. Остальные позиции отвечают некоторым имеющимся элементам симметрии.

Например: *Pm3m* – структура перовскита CaTiO_3 .

Fm3m – структура NaCl .

Пространственная группа характеризуется не только набором элементов симметрии, но и числом симметрично эквивалентных позиций (правильной системой точек).

Правильной системой точек называется совокупность симметрично эквивалентных позиций (точек), связанных между собой симметричными преобразованиями пространственной группы. Правильную систему точек можно получить при помощи всех операций симметрии, свойственных данной пространственной группе.

Понятие правильной системы точек для пространственной группы играет такую же роль, как и понятие простой формы для точечной группы.

Знание правильной системы точек необходимо для того, чтобы установить число атомов разного типа, которые можно разместить в элементарной ячейке.

2.5. Примеры открытых элементов симметрии

Сочетание трансляции с плоскостями и осями симметрии дает еще два новых элемента симметрии: плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии, которые называют *открытыми элементами симметрии*. Международные обозначения элементов симметрии структур показаны на рис.2.3.

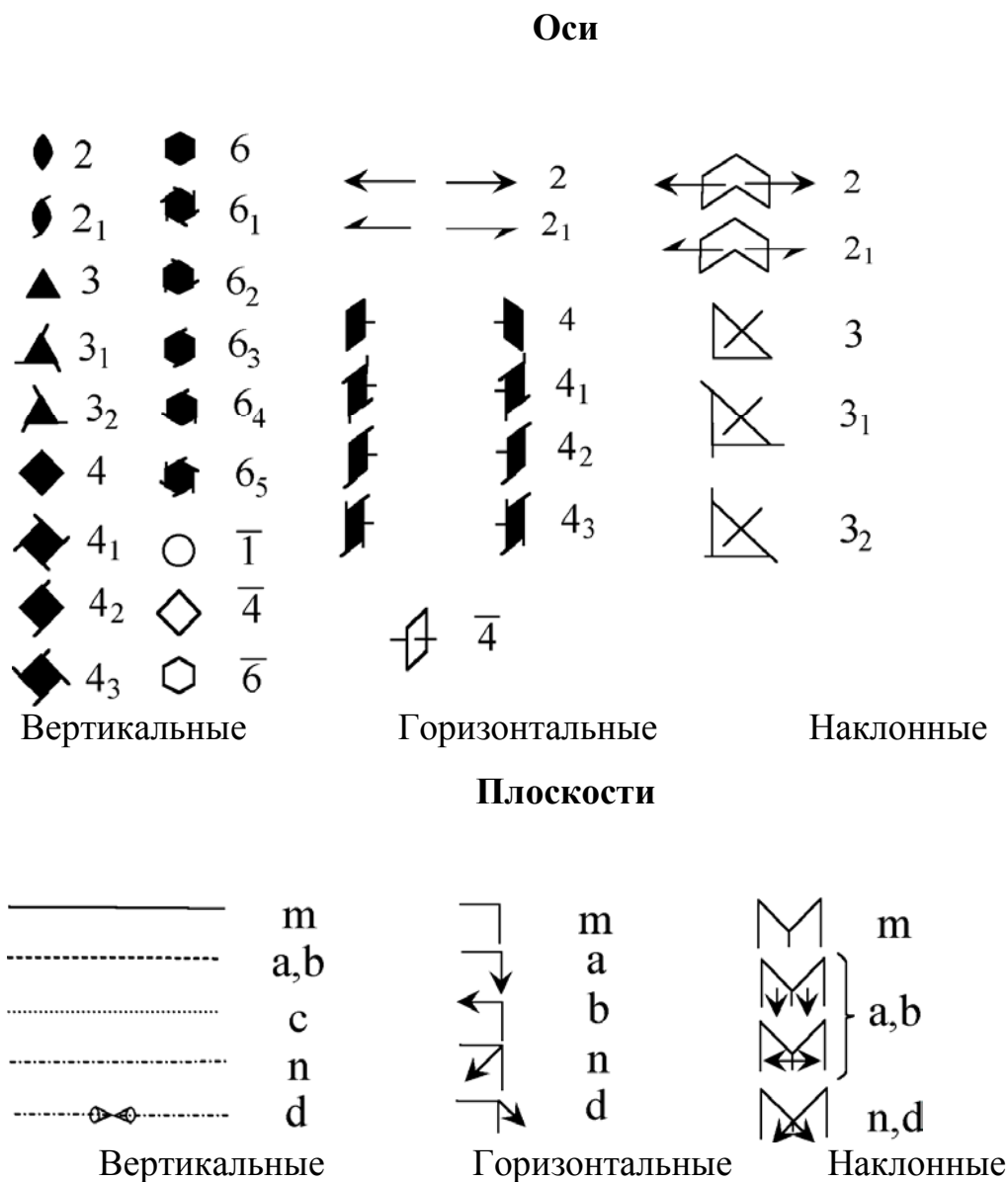


Рис.2.3. Международные обозначения элементов симметрии

Различают три плоскости отражения - a , b , c , действующие соответственно переносу вдоль первой x , второй y или третьей z оси. Величина поступления здесь равна половине трансляции. Плоскость скользящего отражения включает в себя два совместных действия: плоскости симметрии и параллельной ей трансляции.

Кроме того, имеются еще плоскости скользящего отражения n и d . Компоненты скольжения плоскостей n и d направлены по диагоналям сторон элементарной ячейки и, соответственно, равны их половинам и четвертям. Для n поступления они равны $1/2 (b+c)$, $1/2 (c+a)$, $1/2 (a+b)$ для d - $1/4(b+c)$, $1/4(c+a)$, $1/4(a+b)$.

Действие плоскости d ограничено случаями гранецентрированных трансляционных решеток.

Плоскости a , b , c легко обнаруживаются на моделях структур типа NaCl (рис.2.4).

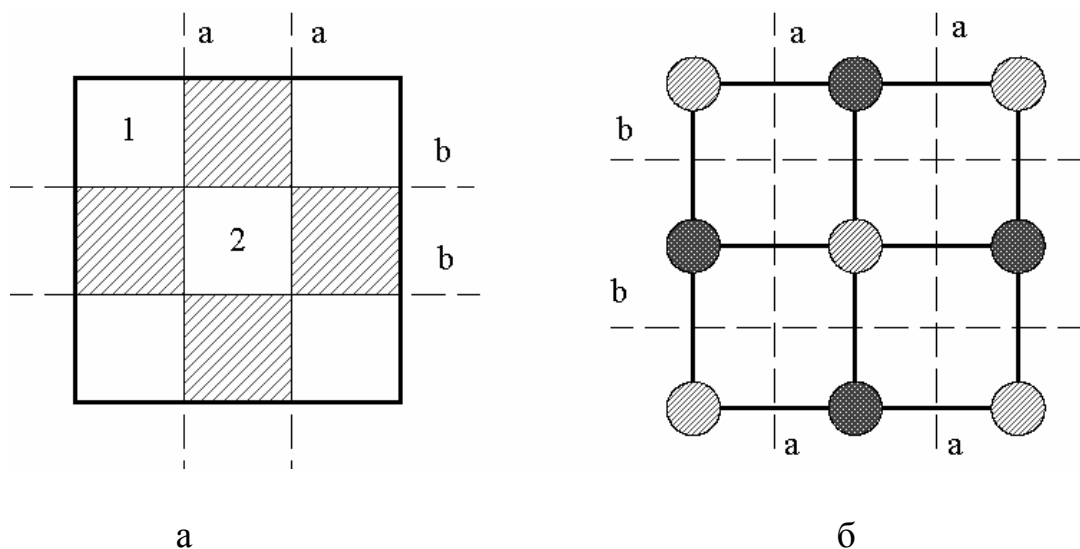


Рис. 2.4. Плоскости скользящего отражения a и b на узоре шахматной доски (а) и на сетке куба (б) элементарной ячейки NaCl

Для практического освоения плоскостей скользящего отражения n и d следует рассмотреть пространственные модели кристаллических структур (n – на структуре a – Fe – объемно-центрированная кубическая решетка

(рис.2.5) и d – на структуре алмаза – гранецентрированная кубическая решетка).

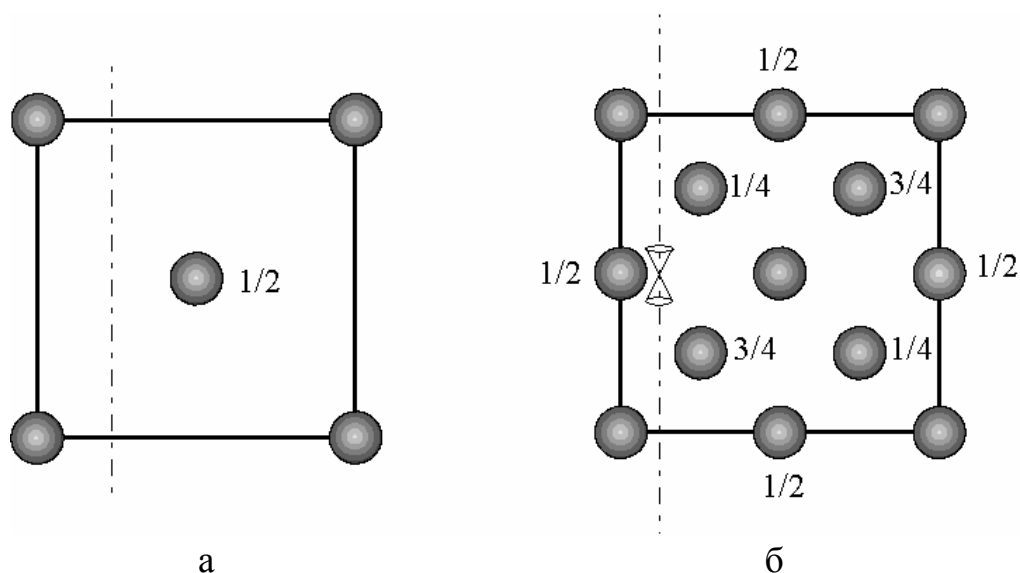


Рис. 2.5. Плоскости скользящего отражения в структуре α -Fe (а) и алмаза (б)

Если атомы (рис.2.5, а) по вершинам ячейки находятся в плоскости чертежа, то атом в центре находится над плоскостью чертежа на расстоянии $c/2$, т.е. на $1/2$ трансляции вдоль оси z . Это обозначено на чертеже цифрой $1/2$. Атом Fe можно совместить с атомом Fe в центре, если осуществить одновременно отражение в плоскости n и скольжение в этой плоскости на $a/2$, а затем $c/2$. Записывается $(a+c)/2$. Можно провести аналогичную операцию $(b+c)/2$.

Плоскости скользящего отражения типа d , или «алмазные», характерны только для гранецентрированных решеток. Они присутствуют в структуре алмаза (рис.2.5, б).

Компоненты скольжения направлены вдоль плоскостей диагонали элементарного параллелограмма, расположенного в плоскости отражения, а величина переноса составляет $1/4$ длины диагонали: $(a+b)/4$, $(a+c)/4$, $(b+c)/4$.

Элементарная ячейка структуры алмаза гранецентрированная кубическая, внутри ее есть еще четыре атома. Эти атомы размещены в центрах 4-х октантов. Еще 4 октанта (центры) не заняты атомами – два на высоте $1/4$ и

два – на высоте 3/4. Высоты 1/4 и 3/4 измеряются в долях параметра ячейки по оси С.

Условное обозначение плоскостей скользящего отражения а, b, с, n, d показано на рисунке 2.5.

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, действующих совместно (рис.2.6). Винтовые оси могут быть второго, третьего, четвертого и шестого порядка (или двойные, тройные, четверные, шестерные).

Порядок оси n равен:

$$n = \frac{360}{a}, \text{ где } a - \text{минимальный угол поворота в операции симметрии.}$$

Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой – против часовой стрелки.

Действие двойной винтовой оси равно повороту на 180° с последующим поступанием вдоль нее. Величина последнего равна половине элементарной трансляции вдоль оси. Отсюда понятно обозначение этой оси - 2_1 .

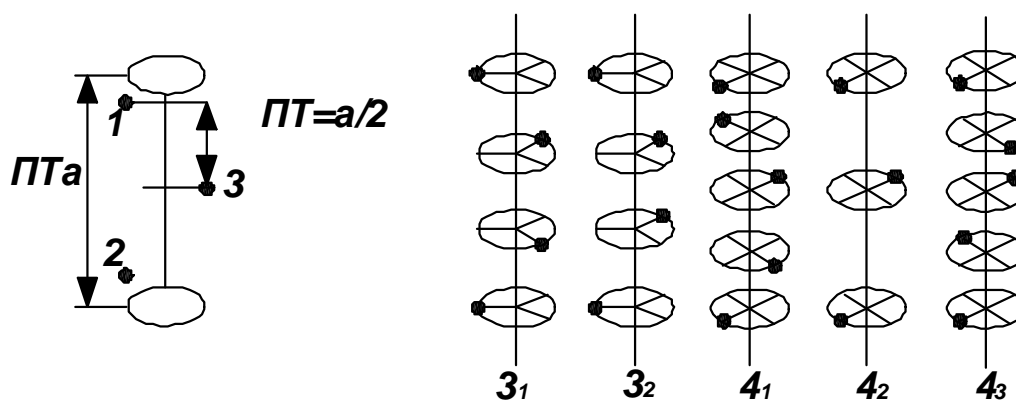


Рис. 2.6. Винтовые оси симметрии второго, третьего и четвертого порядков.

Двойная винтовая ось является одновременно и правой и левой, так как повороты вокруг нее на 180° и вправо и влево приводят к тождественному результату.

При описании структур кристаллов винтовые оси обозначаются следующим образом: 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 . В этих обозначениях ча-

стное от деления маленькой цифры на большую, впереди стоящую, дает величину поступания t вдоль оси по отношению к элементарной трансляции структуры T в направлении, параллельном данной оси.

На рисунке 2.7 изображены тройные оси: простая поворотная 3 и две винтовые – правая 3_1 и левая 3_2 . Действие правой тройной винтовой оси состоит в повороте точек на 120° по часовой стрелке с последующим поступанием их вдоль оси на одну треть элементарной трансляции. В случае левой винтовой оси поворот на 120° производится против часовой стрелки.

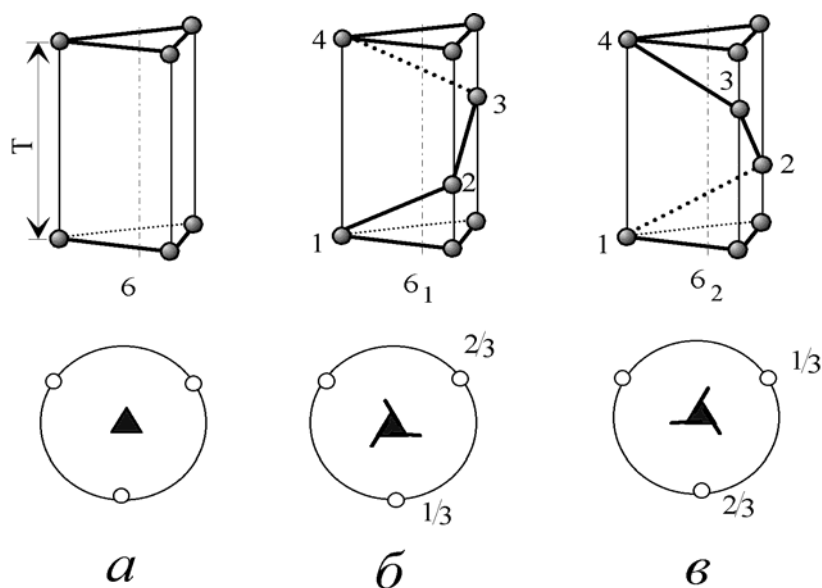


Рис. 2.7. Тройная поворотная ось симметрии (а), тройные винтовые оси – правая 3_1 (б) и левая 3_2 (в)

Обозначение 3_2 выясняется с помощью рисунка 2.7, а и 2.7, в. Как

видно из данных рисунков, в случае правой винтовой оси точка 2 перемещена вверх на одну треть трансляции. В случае левой оси точка 3, лежащая на аналогичном ребре изображенной тригональной призмы, поднята на $2/3$ такой трансляции.

На рисунке 2.8, помимо простой четверной поворотной оси симметрии 4 , изображены четверные винтовые оси – правая 4_1 , левая 4_3 и нейтральная, являющаяся одновременно простой двойной осью 4_2 . Поступание для последней оси равно половине, а не четверти элементарной трансляции. Для практического ознакомления с этими осями рекомендуем студентам рассмотреть пространственные модели кристаллических структур. Оси 4 и 4_2 легко обнаружить на структуре NaCl, оси 4_1 и 4_3 – на структурах алмаза и циркона $Zr(SiO_4)$.

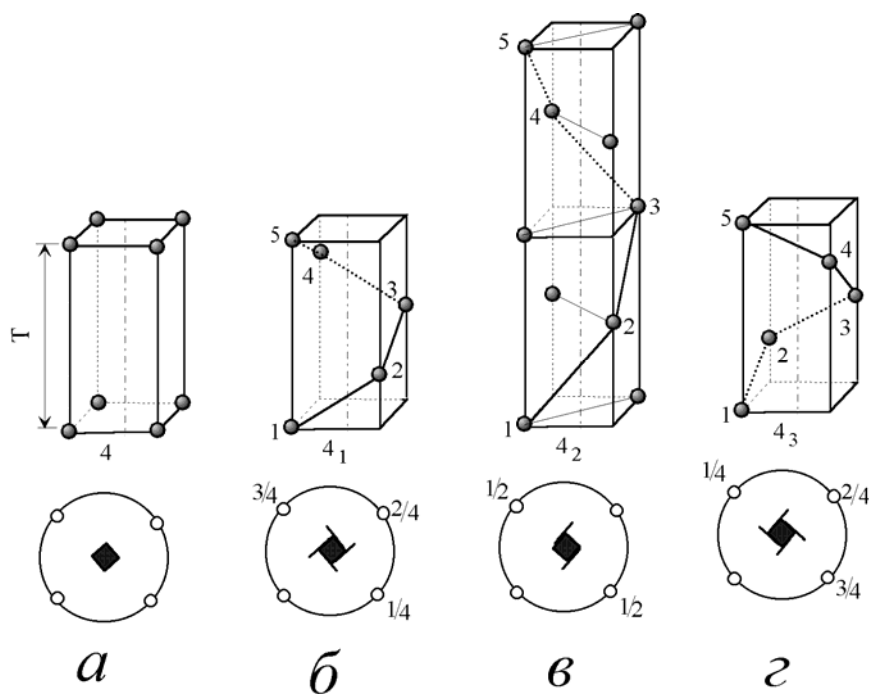


Рис. 2.8. Четверная поворотная ось симметрии 4 (а) и четверные винтовые оси – правая 4_1 (б), нейтральная 4_2 (в) и левая 4_3 (г)

На рисунке 2.9 изображены шестерные оси: простая поворотная 6 и винтовые – 6_1 и левая 6_5 .

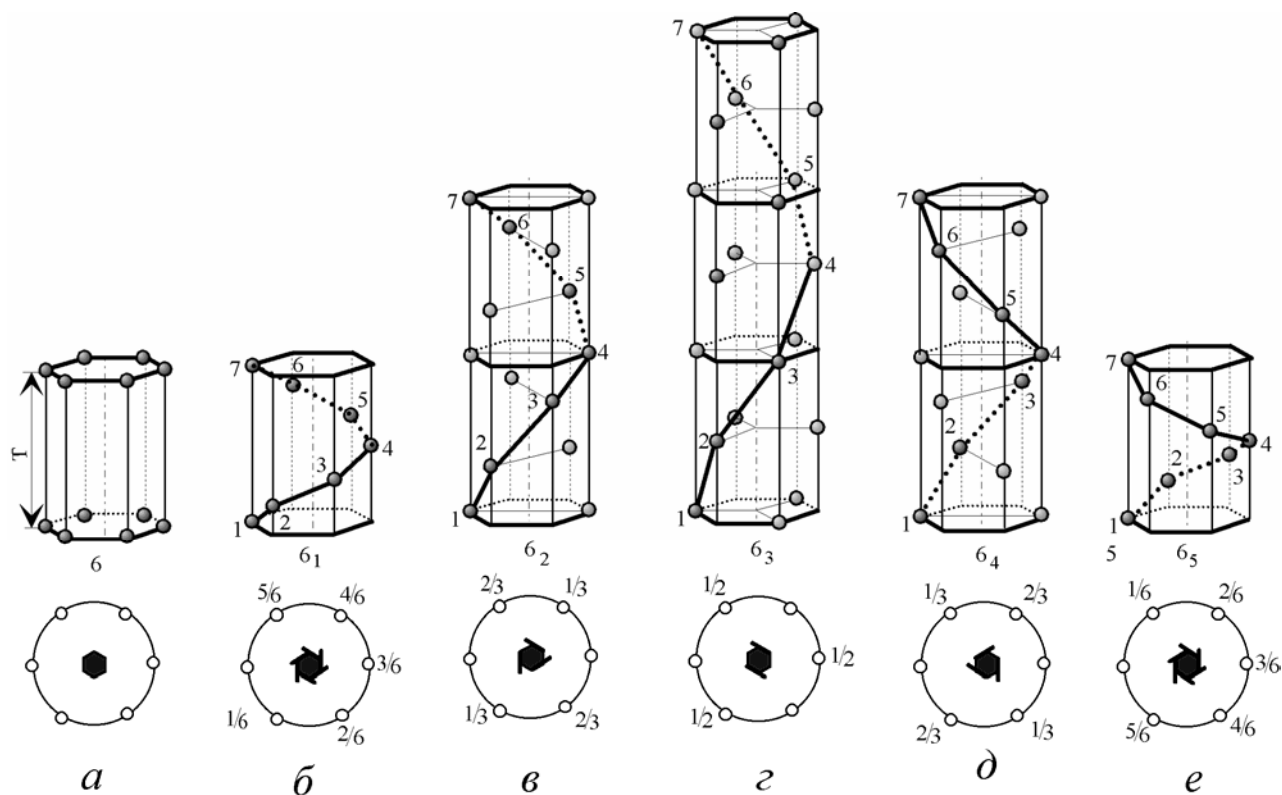


Рис. 2.9. Шестерная поворотная ось симметрии 6 (а) и шестерные винтовые оси – правые 6_1 и 6_2 (б и в), нейтральная 6_3 (г) и левые 6_4 и 6_5 (д и е)

Кроме того, существуют правая и левая шестерные винтовые оси b_2 и b_4 с поступаниями на одну треть элементарной трансляции, являющиеся одновременно двойными поворотными осями симметрии. Наконец, имеем нейтральную шестерную винтовую ось b_3 с поступанием на половину элементарной трансляции, совпадающую с тройной поворотной осью.

Расположение винтовых осей в структурах алмаза и магния показано на рис.2.10.

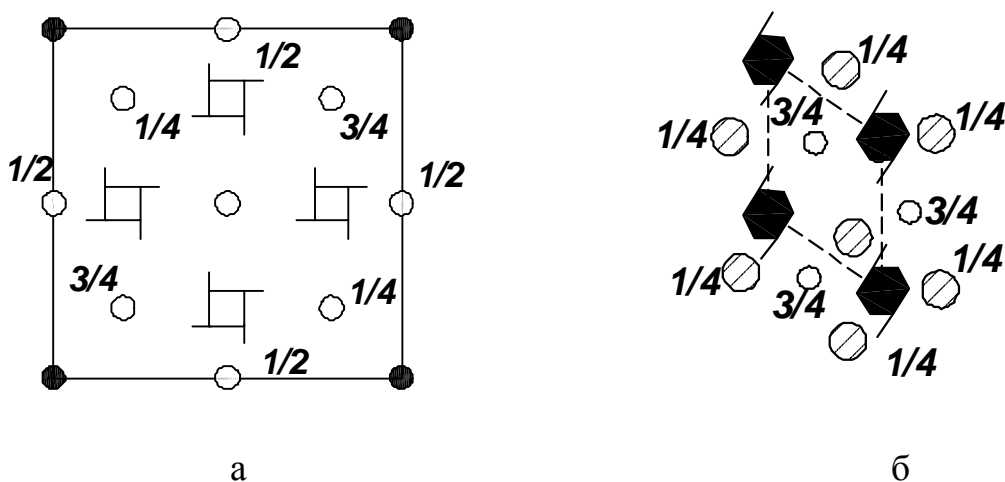


Рис. 2.10. Элементарные ячейки структур, с указанием расположения винтовых осей: а– алмаза; б– магния

2.6. Основные понятия в кристаллохимии

Описание кристаллохимических ячеек

Число атомов в элементарной ячейке

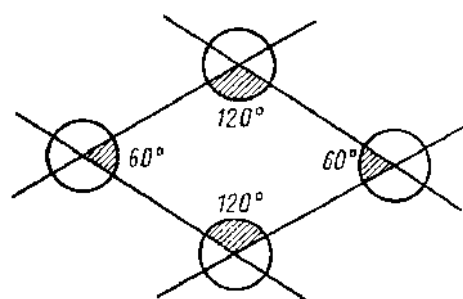
Чтобы правильно понимать структуру кристалла, необходимо научиться подсчитывать на модели или по рисунку число атомов каждого химического элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Атомы, образующие ячейку, принадлежат ей только на определенную часть. Так, для всех ячеек, кроме гексагональной, атом в вершине принадлежит ей только на $1/8$ часть. Атом на грани ячейки принадлежит последней на $1/2$, на ребре на $1/4$ часть (табл.2.3, рис.2.11, 2.12).

Таблица 2.3

Подсчет атомов, приходящихся на элементарную ячейку

Положение атома	Доля атома, входящего в ячейку	Число атомов, образующих элементарную ячейку Бравэ	Всего приходится атомов
В вершине	1/8	8	1
На ребре	1/4	12	3
На грани	1/2	6	3
Внутри ячейки	1	1	1

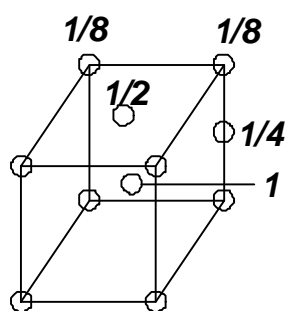
Как учитывать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, если двугранные углы ее не прямые?



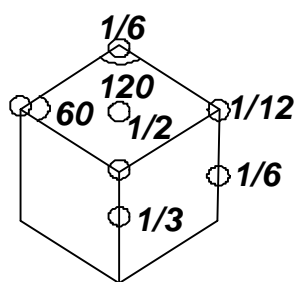
Рассмотрим горизонтальное сечение элементарной ячейки гексагонального кристалла (рис. 2.11).

Рис. 2.11. К определению числа атомов в ячейке

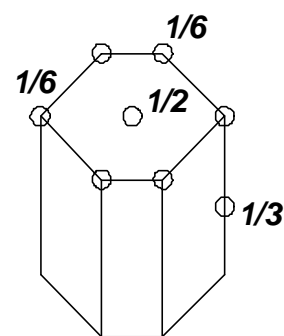
Здесь два типа двугранных углов: 60° и 120° . Двугранные углы по 60° вырезают от каждого из двух атомов по $1/6$ его части, а углы по 120° – по $1/3$ из оставшихся двух атомов. В итоге четыре атома, расположенных в вершинах, дают $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$, то есть один атом на элементарную ячейку.



а



б



в

Рис. 2.12. Число атомов в решетке:

а) все решетки, кроме б) гексагональная (примитивная)

в) гексагональная (полная)

гексагональной
в узле – $1/2$;
на ребре – $1/4$;
на грани – $1/4$;
в центре ячейки – 1 ;

в узле (острый угол) – $1/12$;
в узле (тупой угол) – $1/6$;
на ребре (острый угол) – $1/3$;
на грани – $1/2$;

в узле (острый угол) – $1/6$;
в узле (тупой угол) – $1/6$;
на ребре (острый угол) – $1/3$;
на грани – $1/2$

Символы узлов

Для описания положения частиц в кристаллографической решетке пользуются координатами или символами узлов (аналогично символам граней).

За начало координат принимается один из узлов кристаллохимической решетки. Его символ 000 . Оси выбираются по основным трансляционным направлениям. Координаты точек, лежащих внутри элементарной ячейки, характеризуются дробными числами. Координаты вершин ячеек выражаются целыми числами.

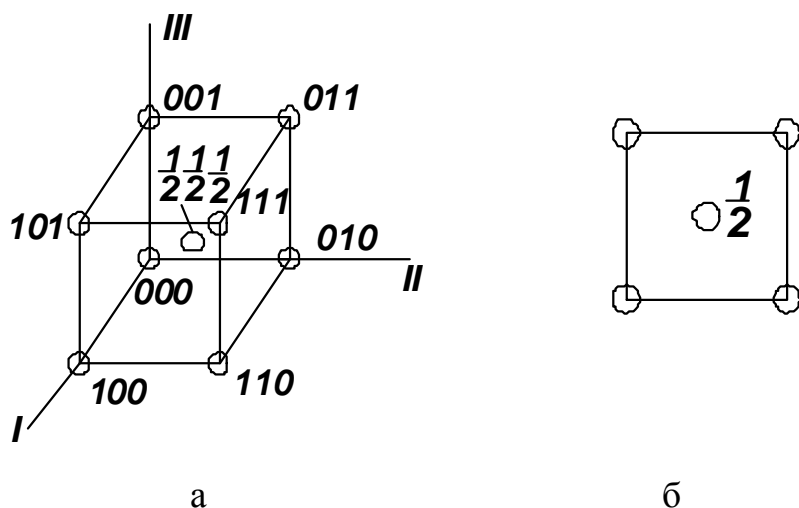


Рис. 2.13. Объемно-центрированная решетка с указанием координат узлов (а) и ее проекция на плоскости (б)

Если спроектировать решетку, изображенную на рисунке (2.13, а) на плоскость, то положение центрального узла можно описать числом $1/2$, указывающим на то, что он приподнят на половину трансляции. Координаты остальных узлов не указаны, что допускается для частиц, лежащих в плоскости проекции.

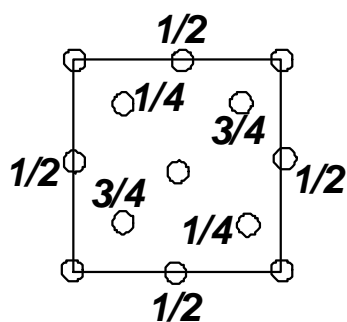


Рис. 2.14. Проекция на плоскость для решетки алмаза

Математическое описание решеток Бравэ иногда проводят с помощью базиса – совокупности координат трансляционно- неидентичных узлов, лежащих внутри одной ячейки, выраженных в долях длин ребер элементарной ячейки (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Характеристика ячеек Бравэ

Тип ячейки и ее символ	Основные трансляции	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная P	a, b, c	000	1
Объемно-центрированная I	$a, b, c; \frac{a+b+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Гранецентрированная F	$\frac{a+b}{2}; \frac{b+c}{2}; \frac{a+c}{2}$ a, b, c	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0;$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
Базоцентрированная			
A	$a, b, c; \frac{b+c}{2}$	$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
B	$a, b, c; \frac{a+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
C	$a, b, c; \frac{a+b}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

Понятие числа структурных единиц (Nс.ед.)

Для определения числа структурных единиц необходимо предварительно подсчитать количество атомов (ионов) того или иного вида, принадлежащих решетке, а затем, зная химическую формулу вещества, определить количество структурных единиц.

Пример:

Определить число структурных единиц в решетке Cu_2O (куприт) (рис.2.15).

Определяем число «белых» атомов принадлежащих решетке:

$$n_{кр} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 ; n_{син} = 4 \cdot 1 = 4$$

Таким образом, белые шары –это Cu (так как их больше, а формула Cu_2O), а черные шары это – O_2 . Получаем $4Cu_2O$, выносим общий множитель $2(Cu_2O)$, т.е. $Nc.ед.=2$.

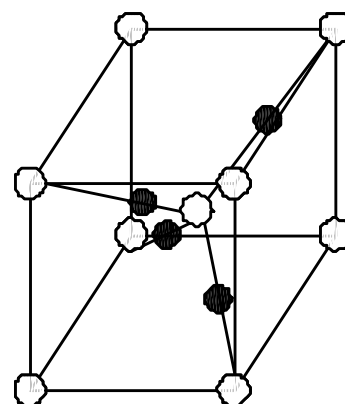


Рис. 2.15. Решетка Cu_2O

Координационное число и координационный многогранник

Координационным числом ($KЧ$) данного атома (иона) называется число окружающих ближайших однотипных атомов (ионов) кристаллической решетки.

Если центры ближайших атомов соединить прямыми линиями, то получается координационный многогранник (KM) (табл.2.5). Атом или ион, для которого производится подсчет координационного числа, находится в центре координационного многогранника.

Координационный многогранник никак не связан с внешней формой кристалла и не соответствует ей.

Пример:

1. Определим $KЧ$ в структуре Cu_2O (куприт).

$KЧ_{Cu}=2$ (окружают 2 атома кислорода)

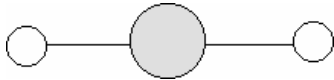
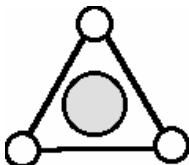

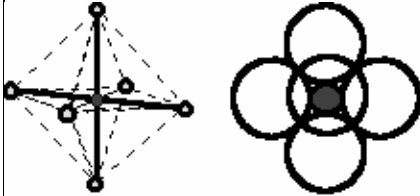
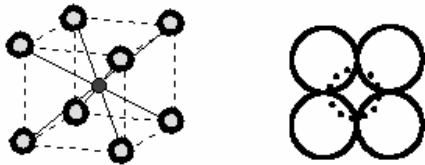
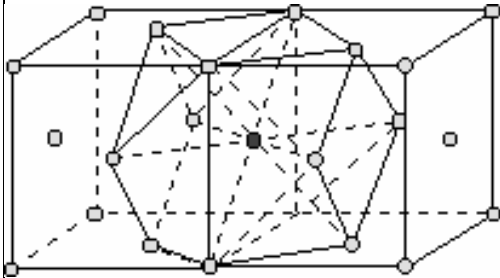
$KЧ_{O_2}=4$ (окружают 4 синих атома Cu).

2. Определим $KЧ_{Cu}$ в структуре Cu.

Решетка кубическая гранецентрированная, каждый атом окружают 12 атомов, т.е. $KЧ_{Cu}=12$.

Таблица 2.5

Простейшие координационные многогранники

Вид координационного многогранника и окружение координируемого атома	Вид сверху	Координационное число
Гантель		2
Треугольник		3
Тетраэдр		4
Октаэдр		6
Гексаэдр (куб)		8
Кубооктаэдр		12

Каждому координационному числу соответствует свой координационный многогранник:

$KЧ=2 \rightarrow KM$ – гантель;

$KЧ=3 \rightarrow KM$ – треугольник;

$KЧ=4 \rightarrow KM$ – тетраэдр;

$KЧ=6 \rightarrow KM$ –октаэдр;

$KЧ=8 \rightarrow KM$ –гексаэдр;

$KЧ=12 \rightarrow KM$ –кубооктаэдр.

Пустоты

Если представить кристаллическую структуру в виде шарообразных материальных частиц, уложенных плотно, то свободное пространство между шарами характеризуется наличием пустот двух типов: октаэдрических и тетраэдрических (рис.2.16). Тетраэдрической пустотой называется свободное пространство между четырьмя шарами в плотнейшей упаковке. Октаэдрической пустотой называется свободное пространство между шестью шарами в плотнейшей упаковке. Количество образованных пустот можно легко подсчитать, зная, что на один шар плотнейшей упаковки приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты.

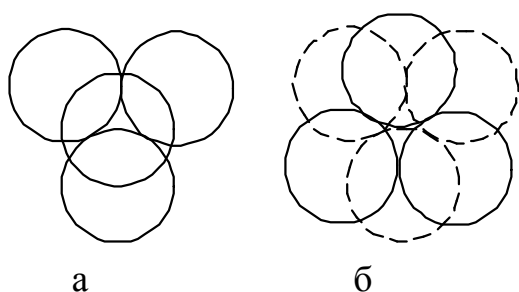


Рис. 2.16. Пустоты: тетраэдрические (а), октаэдрические (б).

2.7. Основные структурные типы кристаллических решеток

В кристаллохимии широко используется понятие «структурный тип», объединяющее совокупность структур, которые описываются одной и той же моделью. У кристаллов, принадлежащих к одному структурному типу, структуры одинаковы с точностью до подобия. Поэтому, чтобы описать конкретную структуру, достаточно указать структурный тип и величину параметров структуры.

Структуры типа А

1. Структура меди – Cu

В структурном типе меди кристаллизуются очень многие металлы: серебро, золото, никель, свинец и другие.

Элементарная ячейка меди - кубическая, гранецентрированная (ГЦК) (рис. 2.17).

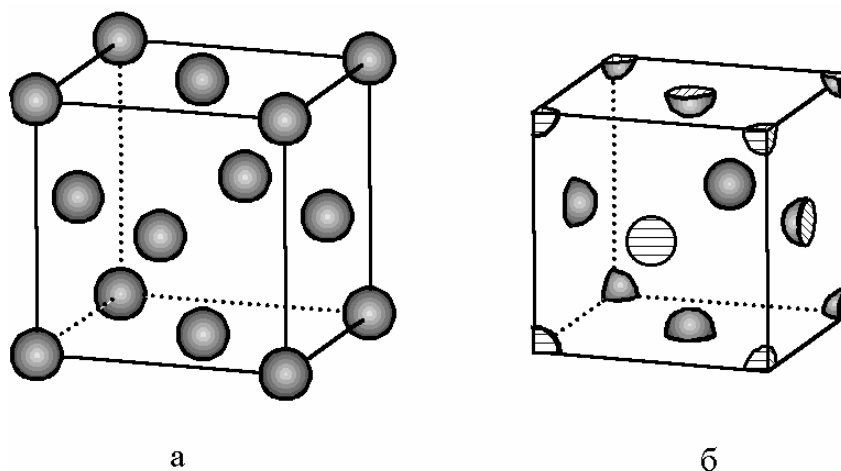
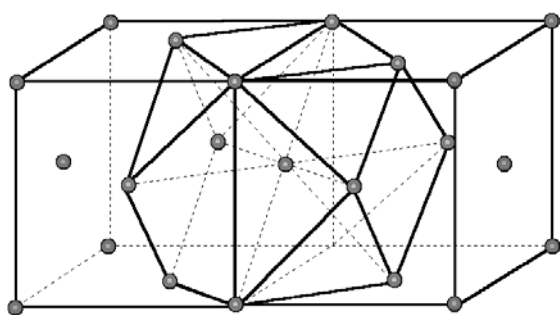


Рис. 2.17. Гранецентрированная кубическая ячейка (F): а – модель гранецентрированной ячейки; б – модель, показывающая доли атомов, принадлежащих непосредственно элементарной ячейке

Атомы располагаются по вершинам куба и в центре граней. Это F ячейка Бравэ. 8 атомов в вершине куба принадлежат данной ячейке каждый на $1/8$ и составляют один атом ($8 \cdot 1/8 = 1$); 6 атомов на гранях принадлежат каждой данной ячейке на $1/2$ или ($6 \cdot 1/2 = 3$). Итого, на элементарную ячейку приходится 4 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами.

Координационное число 12, координационный многогранник кубооктаэдр.



То, что у атома меди координационное число 12, видно из рисунка 2.18.

Рис. 2.18. Две элементарные ячейки меди с выделенным координационным кубооктаэдром

2. Структура магния - Mg

В структурном типе магния кристаллизуются такие металлы, как бериллий, кадмий, таллий, титан, никель, хром, кобальт, цинк и др. Элементарная ячейка магния – гексагональная, примитивная (P). Гексагональная призма (рис. 2.19) состоит из трех элементарных ромбических призм. В центре одной

из них расположен атом магния, другая «не заселена». «Заселенные» и пустые призмы чередуются между собой.

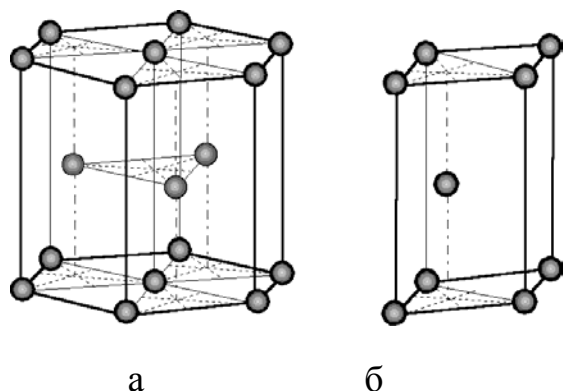


Рис. 2.19. Структура магния: а – гексагональная призма из трех элементарных ячеек; б – элементарная ячейка

Подсчитаем, сколько атомов магния приходится на одну гексагональную ячейку. Атомов магния, находящихся сверху и в основании призмы, 12. Причем каждый из них принадлежит на $1/2$ ячейке, которую надо мысленно представить расположенной сверху, и на $1/2$ ячейке, которую также надо мысленно представить расположенной снизу рассматриваемой гексагональной призмы.

Гексагональная призма (рис. 2.19, 2.20) имеет также боковое окружение из аналогичных призм. Следовательно, каждый атом рассматриваемой призмы принадлежит не только на $1/3$ часть, но и на $2/3$ соседним гексагоналическим призмам. Таким образом, непосредственно рассматриваемой призме атом верхнего или нижнего основания принадлежит только на $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$ часть. Если в верхнем и нижнем основании 12 атомов, то они внесут свою массу в элементарную ячейку в виде $1/6 \cdot 12 = 2$ атомов. В центре верхнего и нижнего основания призмы расположены два атома, каждый из которых принадлежит гексагональной ячейке на $1/2$ часть и вносит в гексагональную ячейку $1/2 \cdot 2 = 1$ атом.

Пунктиром (рис. 2.19) выделено основание гексагональной кристаллохимической ячейки магния. Заштрихованная часть атомов магния принадлежит гексагональной ячейке, для которой ведется подсчет. Три атома внутри ячейки принадлежат ей полностью. Таким образом, в гексагональную ячейку магния будут входить $2+1+3=6$ атомов. Аналогичный расчет можно произве-

сти и для ромбической призмы, являющейся составной частью гексагональной ячейки. Поскольку гексагональная примитивная ячейка образована тремя ромбическими призмами, то на каждую из них приходится только два атома магния.

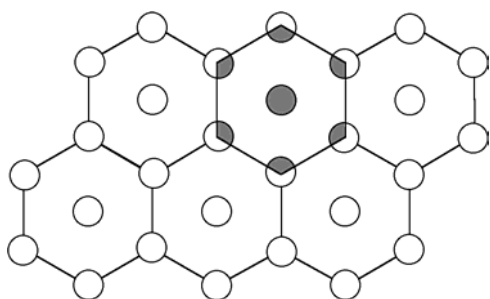
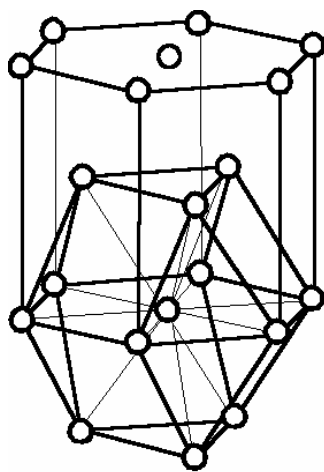


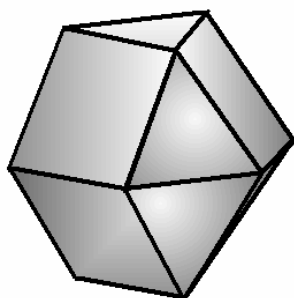
Рис. 2.20. Вид сверху на сдвинутые элементарные гексагональные ячейки

Каждый атом магния окружен двенадцатью ближайшими атомами.

Возьмем атом в гексагональной призме. Он окружен шестью атомами в том же слое, тремя в соседнем слое сверху и тремя – в соседнем слое снизу,



а



б

то есть координационное число равно 12. Координационный многогранник – гексагональный кубо-октаэдр (рис. 2.21).

Рис. 2.21. Определение координационного числа в решетке магния (а); вид координационного многогранника (б)

3. Структура алмаза

В структурном типе алмаза кристаллизуются германий, кремний, серое олово. Кристаллы алмаза принадлежат к кубической сингонии. Тип ячейки Бравэ – гранецентрированная кубическая $Fd\bar{3}m$ (рис. 2.22).

Атомы углерода занимают все узлы гранецентрированной ячейки, а также центры 4-х октантов, на которые можно разбить куб. Заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке. В координатных

направлениях проходят плоскости скользящего отражения типа d («алмазные»), в диагональных – плоскости типа m .

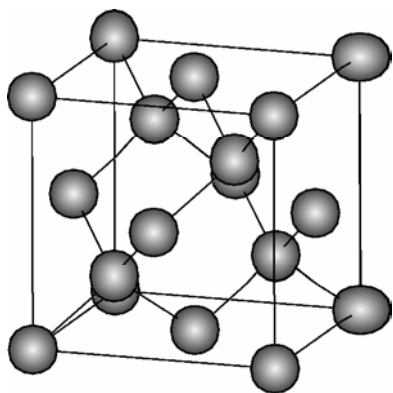


Рис. 2.22. Элементарная ячейка алмаза

Подсчет числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, проводится следующим образом. В вершинах кубической ячейки находится 8 атомов, каждый из которых принадлежит ей на $1/8$ часть, т.е. в ячейку полностью входит $8 \cdot 1/8 = 1$ атом. На грани ячейки расположено 6 атомов, с принадлежностью к ячейке каждого на $1/2$ или $6 \cdot 1/2 = 3$ атома. Внутри ячейки – 4 атома, которые принадлежат ей полностью. Таким образом, элементарная ячейка алмаза содержит: $1 + 3 + 4 = 8$ атомов. Говорят, что элементарная ячейка алмаза имеет 8 структурных единиц. Каждый атом алмаза окружен четырьмя такими же атомами, располагающимися по вершинам тетраэдра. Таким образом, координационное число атомов углерода равно 4, а окружающие его атомы образуют координационный многогранник – тетраэдр.

Рассмотрим примеры определения числа структурных (формульных) единиц в элементарной ячейке.

Структуры типа AX, A_2X , AX_2

Структурный тип NaCl (рис.2.23). Этот тип характерен для ионных кристаллов вида AB, где A – ионы одного сорта, B – другого. Элементарная ячейка характеризуется гранецентрированной F ячейкой Бравэ.

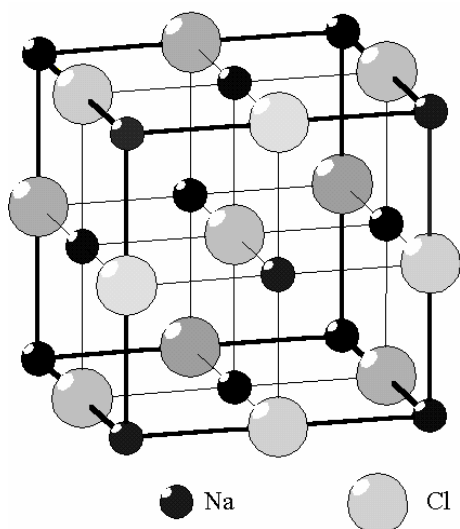


Рис. 2.23. Кристаллическая решетка NaCl. Элементарная ячейка

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия. Поэтому говорят: координационное число натрия по хлору равно координационному числу хлора по натрию и равно 6.

Каждый ион натрия (хлора) окружен шестью ионами хлора (натрия), расположенными по вершинам октаэдра. Координационный многогранник – октаэдр (рис. 2.23). Такую же структуру имеют другие галогениды щелочных металлов, кроме галогенидов цезия (табл.2.6).

Таблица 2.6

Параметры решетки (в Å) щелочноземельных металлов со структурой типа NaCl

	Br	Cl	F	I
Ag	5.77	5.55	4.92	*
K	6.60	6.29	5.35	7.07
Li	5.50	5.13	4.03	6.00
Na	5.97	5.64	4.62	6.47
Rb	6.85	6.58	5.64	7.34

Структурный тип сфалерита. Сульфид цинка кристаллизуется в виде кубического сфалерита (цинковой обманки) или гексагонального вюрцита. Такие же структуры характерны для многих полупроводниковых кристаллов.

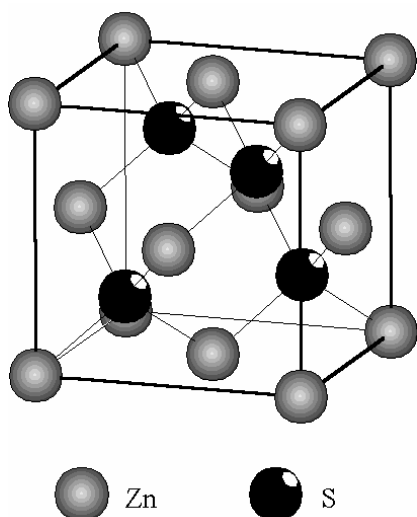


Рис. 2.24. Кристаллическая решетка сфалерита. Элементарная ячейка.

В сфалерите (рис. 2.24) каждый ион цинка тетраэдрически окружен ионами серы, а каждый ион серы – ионами цинка, расположенными также по вершинам тетраэдра. Эта структура рассматривается как плотнейшая упаковка серы, в которой ионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот. Решетка сфалерита принадлежит к виду $F\bar{4}3m$. Структура решетки

сфалерита сходна со структурой алмаза. Это станет возможным, если в решетке алмаза все узлы гранецентрированной ячейки занять атомами цинка и в центры четырех из восьми октантов поместить атомы цинка. Структуру сфалерита можно описать как две гранецентрированные решетки серы и цинка, смещенные друг относительно друга на четверть телесной диагонали кубической ячейки. Ионы цинка и серы находятся во взаимозаменяемых положениях. Координационное число цинка по сере равно координационному числу серы по цинку и равно четырем. Координационный многогранник – тетраэдр ($KЧ_{Zn} = KЧ_S = 4$; $KМ$ – тетраэдры).

В свою очередь, координационное число цинка равно координационному числу серы по сере и равно двенадцати. Это служит характерным признаком плотнейшей упаковки.

Структурный тип рутила – TiO_2 . К этому структурному типу относятся SnO_2 , MnO_2 , PbO_2 , CoF_2 , MnF_2 , ZnF_2 и др. Атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, в которой 1/2 октаэдрических пустот занято атомами титана.

$$KЧ_{Ti}=6; KЧ_O=3.$$

Структурный тип флюорита CaF_2 . В структурном типе флюорита кристаллизуются соединения элементов двухвалентных катионов с одновалентными анионами (SrF_2 , BaF_2 и др.), а также соединения одновалентных катионов и двухвалентными анионами Li_2O , Na_2S , K_2O и др. Элементарная ячейка флюорита кубическая F – гранецентрированная (рис.2.25). Ионы Ca^{2+} занимают узлы гранецентрированной ячейки и образуют плотнейшую кубическую упаковку, ионы F^- занимают центры 8 октантов. Каждый атом кальция окружен восьмью атомами фтора. Координационное число кальция относительно фтора равно 8 (координационный многогранник – гексаэдр), координационное число фтора относительно кальция равно 4 (координационный многогранник – тетраэдр). Решетку образуют два сорта атомов.

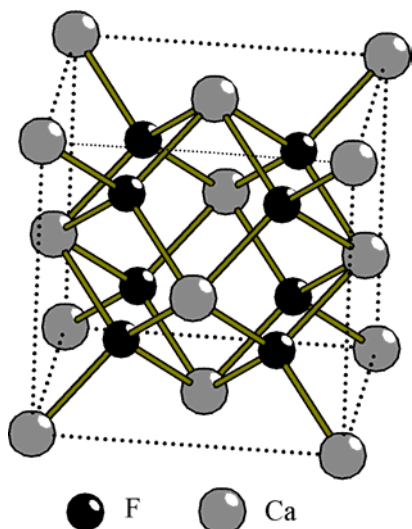
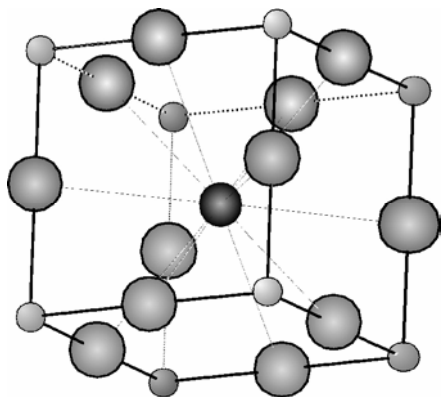


Рис. 2.25. Кристаллическая решетка флюорита CaF_2 . Элементарная ячейка.

На одну элементарную ячейку приходится 4 атома (иона) типа А и 8 атомов (ионов) типа В. Следовательно, для соединения типа AB_2 (CaF_2) число структурных единиц будет $n = 4$ ($4\text{Ca}^{2+} + 8\text{F}^{2-} = \text{CaF}_2$).

Структурный тип перовскита. В структурном типе перовскита кристаллизуются соединения BaTiO_3 , FeTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 и др.



В элементарной ячейке перовскита ионы титана занимают вершины куба, ионы кислорода помещены в середины ребер, а ион кальция - внутри ячейки (рис. 2.26).

Рис. 2.26. Элементарная ячейка перовскита CaTiO_3 .

Несмотря на то, что в центре ячейки имеется ион, решетка не объемно-центрированная, а примитивная. Для объемно-центрированной решетки необходимо, чтобы ионы или атомы, находящиеся в вершинах куба и центре, были одного (цвета) сорта. В решетке же перовскита в вершинах куба ионы титана, а в центре ион кальция. Таким образом, решетка Бравэ перовскита относится к типу Р, а пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

Ион кальция принадлежит ячейке целиком. Ионы титана, находящиеся в вершинах куба, принадлежат ячейке каждый на $1/8$ часть и дают общий вклад $8 \cdot 1/8 = 1$. Ионы кислорода, расположенные на ребрах ячейки, принадлежат ей на $1/4$. Ребер в кубе 12, следовательно, ионы кислорода вносят вклад в ячейку: $12 \cdot 1/4 = 3$ иона. Стехиометрическое отношение: $\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O} = 1:1:3$, т.е. оп-

ределенное нами число ионов Ca, Ti, O образует CaTiO_3 – одну структурную единицу, $n = 1$.

Определение координационных чисел и координационных многогранников в структуре CaTiO_3 сложнее, чем в структурах типа AX и AX_2 . Наиболее отчетливо можно наблюдать окружение катиона кальция кислородом. Координационное число кальция по кислороду 12, координационный многогранник – кубооктаэдр. Ионы титана находятся в окружении 6 ионов кислорода. Координационное число титана по кислороду 6, а координационный многогранник – октаэдр. Можно выделить и другие координационные окружения. Так, наиболее близко к кальцию находятся восемь ионов титана.

Структура шпинели. Структура шпинели, структурный тип MgAl_2O_4 , характерна для соединений типа $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{O}_4^{2-}$, где Me^{2+} и Me^{3+} двух- и трехвалентный металл, из которых хотя бы один принадлежит к группе переходных элементов, O^{2-} – кислород.

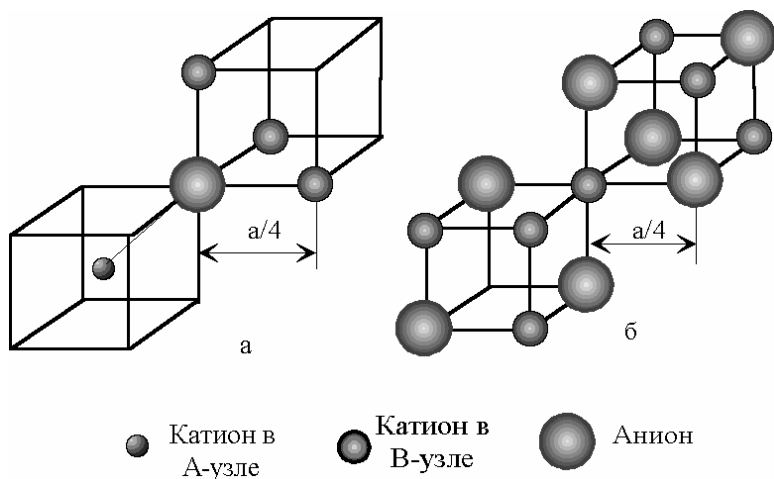


Рис. 2.27. Фрагмент ближайшего окружения аниона (а) и катиона в В-узле (б) в структуре шпинели

В структурном типе шпинели кристаллизуется большая группа химических соединений. MgAl_2O_4 – благородная шпинель, является классическим примером широко распространенной кристаллохимической ячейки. В так называемых нормальных шпинелях катионы двухвалентного металла представляют Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Катионы трехвалентного металла: Al^{3+} , U^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} . Известны химические соединения со структурой шпинели, в которых вместо кислорода анионом являются F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} .

Пространственная группа для структуры шпинели $Fm\bar{3}m$. Разбирать строение шпинели по чертежу довольно трудно (рис. 2.27). Поэтому вместе с

плоскостным изображением элементарной ячейки шпинели необходимо иметь и ее модель (2.28). Элементарная ячейка шпинели состоит из 8 катионов Me^{2+} , 16 катионов Me^{3+} и 32 анионов O^{2-} . $Me^{2+}: Me^{3+}: O^{2-}=8:16:32$. Так как формула шпинели $MgAl_2O_4$, элементарную ячейку образуют 8 структурных единиц, $n = 8$. Катионы Mg^{2+} образуют гранецентрированную ячейку Бравэ. Они находятся в тетраэдрическом окружении анионов кислорода. Координационное число магния по кислороду равно 4, координационный многогранник – тетраэдр. Катионы Al^{3+} окружены шестью анионами кислорода. Координационное число алюминия по кислороду равно шести, координационный многогранник – октаэдр.

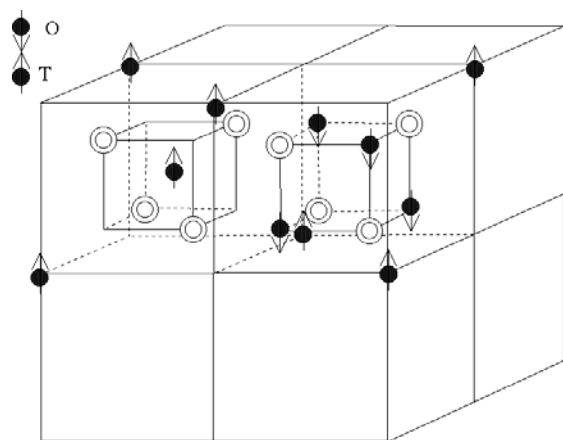


Рис. 2.28. Два смежных октанта в структуре шпинели. Двойные кружки – ионы кислорода, О – октаэдрические, Т – тетраэдрические междоузлия

В свою очередь, анионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, где каждый ион кислорода окружен двенадцатью ему подобными. На модели определяются и другие координационные числа.

Структура корунда. Структуру корунда $\alpha-Al_2O_3$ можно описать как ромбоэдрически деформированную структуру $NaCl$, в которой ион Na или ион Cl заменен группой Al_2O_3 (рис. 2.29).

Двухвалентные ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку ...ABABAB..., а трехвалентные ионы алюминия заполняют две трети октаэдрических пустот, лежащих в направлениях $\langle 101\bar{0} \rangle$ (рис 2.30).

Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из двух смежных октаэдров, связанных с одной и той же парой ионов алюминия. Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винто-

вые оси Z_1 , характеризующие так называемый корундовый мотив упаковки вдоль оси c .

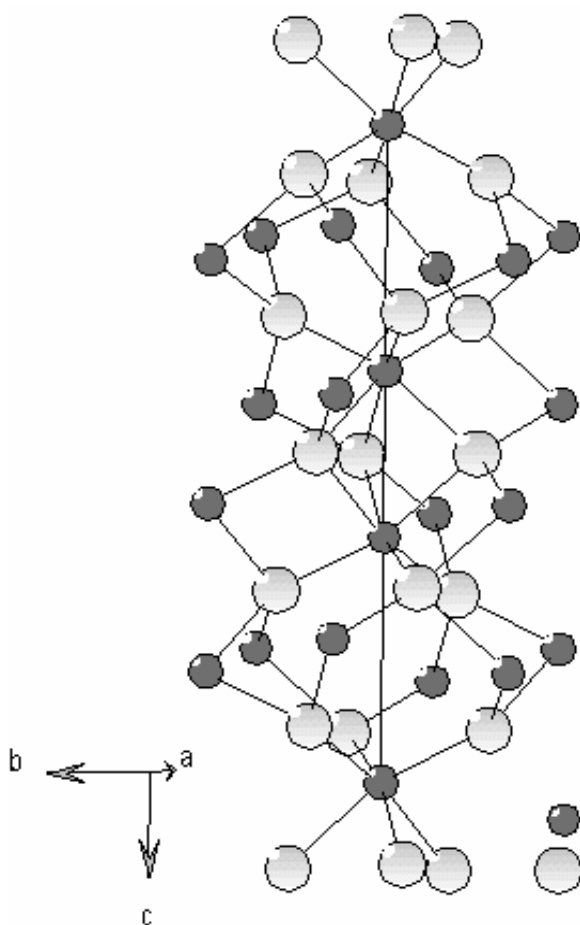


Рис. 2.29. Схема элементарной ячейки структуры корунда

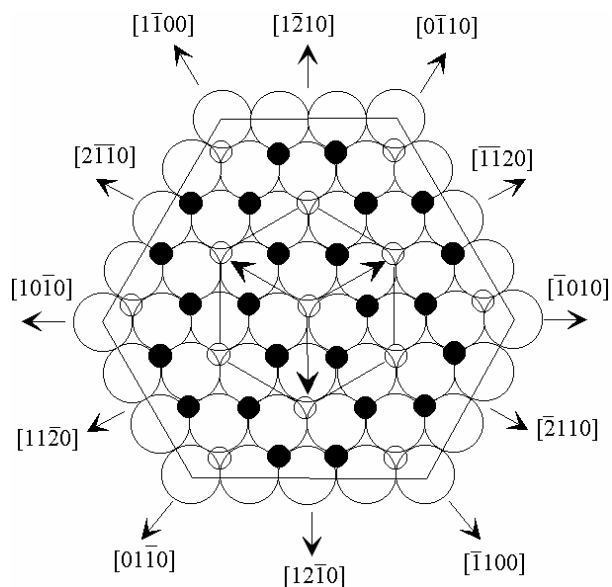


Рис. 2.30. Расположение ионов

в плоскости базиса (0001) в структуре корунда. Черные кружки – ионы алюминия, светлые кружки –

ионы кислорода (малые – в плоскости чертежа, большие – под плоскостью чертежа)

Расположение структурных единиц вдоль оси c повторяется через 6 слоев ионов кислорода с шестью промежуточными слоями ионов алюминия (рис. 2.31).

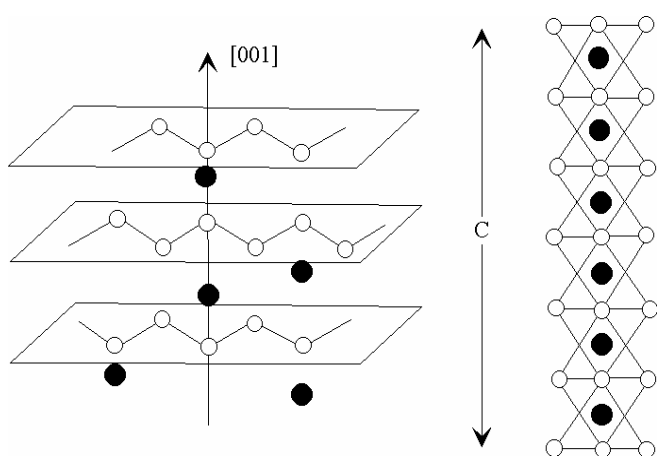


Рис. 2.31. Чередование

слоев кислорода и алюминия вдоль главной оси симметрии (слева) и схема расположения слоев (справа) в структуре корунда (c – высота элементарной ячейки)

Корунд кристаллизуется в классе $\bar{3}m$ тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$.

Чистые кристаллы корунда прозрачны и бесцветны. Примеси, которые легко входят в структуру, окрашивают корунд в разные цвета: примесь хрома – в красный (рубин), титана – в синий (сапфир), кобальта, урана – в зеленый, железа, никеля, урана, титана – в желтый.

Рубин – кристалл корунда, в котором часть ионов алюминия изоморфно замещена трехвалентными ионами хрома. Содержание Cr_2O_3 от 0,05 до 0,5 % придает рубину цвет от бледно-розового до темно-красного, а при дальнейшем увеличении концентрации хрома (выше 8 %) цвет кристалла становится зеленым, что обусловлено возникновением связей между атомами хрома (чистый Cr_2O_3 имеет зеленый цвет). Радиус ионов хрома ($0,65\text{\AA}$) больше радиуса ионов алюминия ($0,57\text{\AA}$), поэтому при изоморфном замещении алюминия трехвалентным хромом параметры решетки a и c корунда увеличиваются, и хотя каждый ион хрома окружен шестью ионами кислорода, т.е. находится в октаэдрической координации, но он оказывается не в центре октаэдра ионов кислорода, а несколько смещен вдоль оси c . Из-за этого в структуре возникают напряжения, растущие по мере увеличения концентрации хрома.

Плотнейшие упаковки могут быть трех типов:

- 1) анионные;
- 2) катионные CaF_2 , $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$;
- 3) смешанные катионно-анионные CaTiO_3 .

Существуют два способа подсчета координационных чисел:

- 1) упрощенный (формальный) подсчет без учета плотнейших упаковок;
- 2) подсчет с учетом плотнейшей упаковки.

2.8. Типы химической связи в кристаллах

На первый взгляд такие характеристики твердых тел, как тип решетки Бравэ, число формульных единиц N , координационные числа, координаци-

онные многогранники, формальны. На деле оказывается, что атом попадает в то или иное окружение, ту или иную позицию не случайно. Например, атомы Na в структуре галита NaCl располагаются в центрах октаэдра, вершины которого заняты атомами хлора, атомы Cs в структуре CsCl – в кубах из атомов хлора. Координационные числа и тип построек из тех или иных атомов является функцией химической связи между ними.

Химическая связь между частицами в структурах кристаллов может быть представлена четырьмя ее предельными типами: металлическая, ковалентная, ионная и Ван-дер-Ваальсовая.

Типы связей в структурах. Основные типы кристаллических решеток

По природе входящих в состав кристалла частиц и по типу химической связи кристаллические решетки подразделяются на молекулярные, ионные, атомные (ковалентные) и металлические.

В узлах молекулярных решеток располагаются молекулы. Вещества, имеющие молекулярные решетки, обычно обладают низкими температурами плавления и кипения, высоким давлением насыщенного пара. К такому типу веществ относятся, например: H_2 , O_2 , N_2 , галогены, CO_2 , все благородные газы при низких температурах и многие органические вещества. Координационное число, например, для атома аргона равно 12. Связь между частицами в решетке осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Энергия связи 4-40 кДж/моль.

В узлах ионных решеток находятся ионы противоположных зарядов. Связь между частицами осуществляется за счет электростатических сил притяжения, хотя может накладываться и сила взаимодействия перекрывающихся орбиталей. Ионные кристаллы отличаются высокой температурой плавления. Такую решетку имеют кристаллы NaCl. В узлах кристаллической решетки могут находиться не только простые ионы, но и сложные, например, как в кристаллах NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$. Ионная связь является очень прочной. Энергия связи 600-1000 кДж/моль.

В узлах атомной решетки, находятся связанные друг с другом ковалентной связью атомы. Вещества с такого типа решетками имеют высокую температуру плавления и низкое давление насыщенного пара. Характерным примером является алмаз, в кристаллической решетке которого все междъядерные расстояния и все узлы между связями равны. Это обуславливает его очень низкую энергию и, как следствие, – высокую твердость. Прочность ковалентной связи высока 600-1200 кДж/моль.

Металлическая решетка является разновидностью атомной и отличается тем, что в ее узлах находятся атомы и положительно заряженные ионы (катионы). В пространстве между узлами перемещаются электроны, обеспечивающие электронейтральность вещества. Эти подвижные электроны придают металлам характерные свойства: металлический блеск, высокую электропроводность и теплопроводность, пластичность. Энергия металлической связи 80-800 кДж/моль.

Рассмотренные предельные типы химической связи в чистом виде проявляются чрезвычайно редко. Как правило, в кристаллах реализуются различные типы связей, из которых один зачастую преобладает над остальными.

Структуры, в которых между всеми атомами действуют силы одного типа, называются гомодесмическими («десмос» – греч. – связь). Например: хлорид натрия – NaCl, алмаз, кристаллы благородных газов.

Гетеродесмическими являются структуры, в которых действуют различные по типу связи. Например: графит, сера.

Существует классификация кристаллических структур, критерием которой служит характер междъядерных расстояний между частицами (геометрический фактор) структуры. Выделяют пять различных структур: координационные, островные, цепочные, слоистые и каркасные.

В координационных структурах атомы не образуют каких-либо конечных или бесконечных группировок, а распределяются по всему кристаллическому пространству равномерно, т.е. эти структуры гомодесмичны. Примером координационных структур могут служить структуры: NaCl – с ионной

связью, алмаза – с ковалентной связью, кристаллы благородно-газовых элементов с Ван-дер-Ваальсовой связью, Cu, Mg, Fe – с металлической связью.

Четыре остальные типа структур – гетеродесмические.

Островные структуры состоят из отдельных конечных группировок (часто молекул), внутри которых реализуется один тип связи, а между ними – другой.

Так, в кальците CaCO_3 внутри карбонатной группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ связь ковалентная, а между анионом $(\text{CO}_3)^{2-}$ и катионом Ca^{2+} связь, в основном, ионная. В островной структуре кристаллического хлора, построенной из отдельных двухатомных молекул Cl_2 ковалентная связь, а между атомами хлора соседних молекул молекулярная.

Цепочные структуры могут иметь как нейтральные, так и валентно-насыщенные цепи. Примером первого типа является структура селена, где между атомами Se, встроенными в цепи, реализуется ковалентная связь, а между атомами разных цепочек – связи, близкие к Ван-дер-Ваальсовым.

К слоистым структурам можно отнести структуру графита, где ковалентные с примесью металлической связи реализованы внутри слоя, а Ван-дер-Ваальсовы между слоями.

Каркасные структуры – представляют трехмерную структуру из атомных группировок с достаточно большими пустотами. Например, различные модификации кремнезема, где трехмерную ажурную постройку образуют кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сочленяющиеся через общие вершины.

Классификация силикатов

Рентгенографические и спектроскопические исследования в инфракрасной части спектра показали, что силикаты – это наиболее обширный тип химических соединений, в которых сочетаются ионные и ковалентные типы химических связей. Значительно меньшую роль в них играют ван-дер-ваальсовские и водородные связи. Основным элементом структуры силика-

тов является катионный полиэдр, представляющий тетраэдр, в вершинах которого располагаются четыре атома кислорода, а в центре – атом кремния.

В основу современной кристаллохимической классификации силикатов положен характер расположения и взаимные сочетания таких кремнекислородных тетраэдров в кристаллических решетках силикатов.

Наиболее распространена следующая классификация силикатов:

- 1) островные силикаты;
- 2) цепочные силикаты;
- 3) слоистые силикаты;
- 4) каркасные силикаты.

2.9. Атомные и ионные радиусы

При изображении пространственных решеток игнорируется размер частиц, их взаимное сочетание. При описании конкретной структуры указывается вид и размер частиц, расстояние между ними, несмотря на то, что само понятие размера атома или иона с точки зрения учения о строении вещества является неопределенным.

Принято называть радиусом частицы минимальное расстояние, на которое центр ее сферы может приближаться к поверхности другой частицы (рис.2.32).

Атомным радиусом считаются расстояния от ядер до наиболее удаленного максимума электронной плотности.

Наиболее разработаны методы определения ионных радиусов.

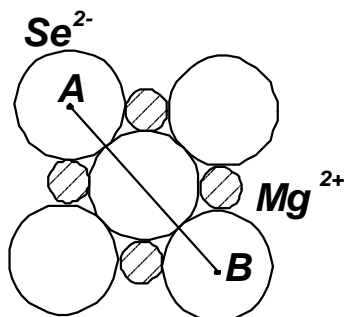


Рис. 2.32. Структура MgSe (сечение)

Ланде (1920 г.) предложил способ расчета ионных радиусов для структур, образованных крупными анионами или мелкими катионами. В

этом случае катионы не оказывают существенного воздействия на межиион-

ные расстояния, т.е. радиус аниона можно рассчитать как половину расстояния между соприкасающимися анионами.

У NaCl структура аналогична. $AB = 4r_{Se}$. Гольдшмидт (1926 г.) рассчитал ионные радиусы почти всех ионов, взяв за исходные радиусы фтора и кислорода. Теоретический расчет ионных радиусов, основанный на квантово-механической теории, впервые выполнен Уобером и Кромером (1965 г.).

Размеры атомов или ионов следуют периодичности системы Менделеева, т.е. увеличиваются с порядковым номером (рис.2.33).

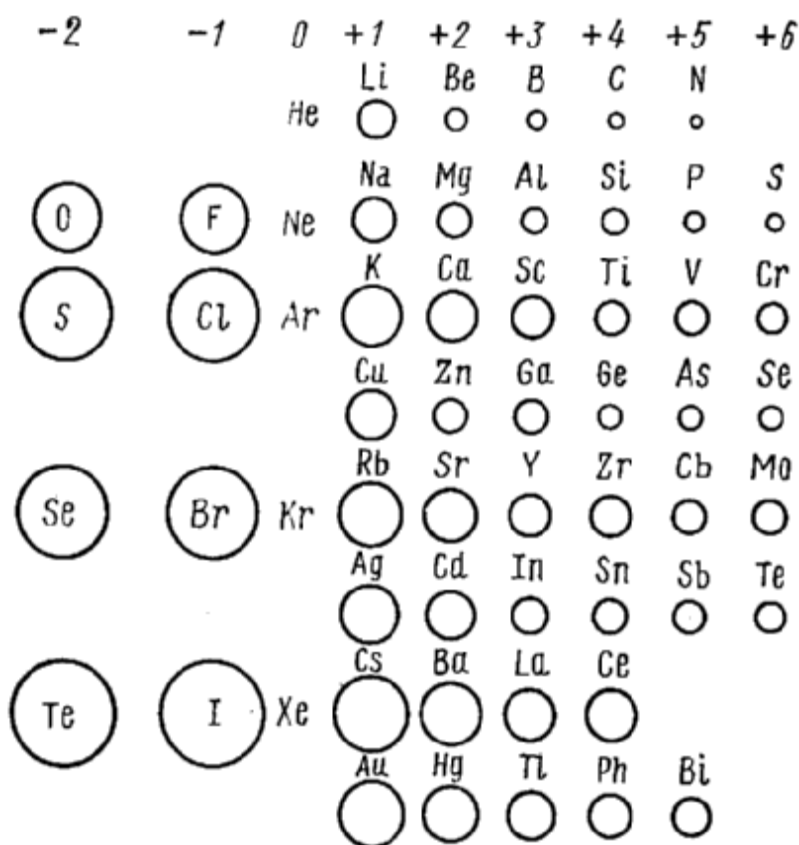


Рис. 2.33. Относительные величины радиусов некоторых ионов

Исключение составляют элементы от №57 (лантан) до №71 (лютеций), где радиусы атомов не растут, а равномерно уменьшаются (так называемое лантанидное сжатие), и элементы от №89 (актиний) и дальше (так называемое – актинидное сжатие).

Резюмируя, можно сказать, что эффективный радиус иона зависит от атомного номера элемента и степени его окисления.

2.10. Устойчивость кристаллических структур

Относительные размеры атомов (ионов) оказывают определяющее влияние на структуру соединения. В особенности когда речь идет о структурах преимущественно с ионной связью. Основной принцип образования ионных структур состоит в том, что каждый ион должен проявлять максимально возможное координационное число ($KЧ$) при условии, что он может непосредственно касаться всех своих ближайших соседей с противоположным зарядом. Это правило не действует, однако, если катион оказывается настолько мал, что может свободно болтаться в отведенном ему междоузлии (2.34). Такая структура неустойчива.

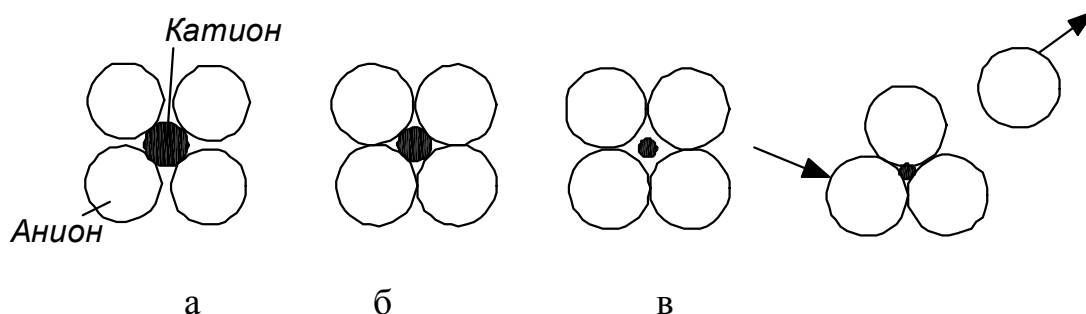


Рис. 2.34. Ионные структуры:

а– устойчивая структура; б– менее устойчивая структура (анионы касаются друг друга); в– неустойчивая (свободное перемещение катиона вызывает уменьшение координационного числа). Такая неустойчивая структура обязательно образуется в структуре с меньшим координационным числом

Правило о соотношении радиусов

В структурах идеальных ионных кристаллов координационные числа определяются преимущественно электростатической природой их взаимодействия. Катионы окружают себя как можно большим количеством анионов и наоборот.

Достигающее при этом максимума электростатическое притяжение между соседними ионами с противоположными зарядами обеспечивает максимальную энергию решетки кристалла. Это требование приводит к формулировке правила о соотношении радиусов в ионных структурах, в соответст-

вии с которым возможные сочетания ионов, образующие то или иное соединение, и принимаемая последним структура, зависят от относительных размеров ионов (табл.2.7).

Таблица 2.7

Отношение радиусов для различных координационных чисел катионов и пределы устойчивости соединений типа АВ и АВ₂

Координация (координационный многогранник)	Отношение $r_k : r_a$	Пределы устойчивости	Координация (координационный многогранник)	Отношение $r_k : r_a$	Пределы устойчивости
Треугольная (треугольник)	0,155	0,155- 0,225	Октаэдрическая (октаэдр)	0,414	0,414- 0,732
Тетраэдрическая (тетраэдр)	0,255	0,225- 0,414	Кубическая (гексаэдр)	0,732	0,732- 1,000

Все данные, исключая структуры с $KЧ=8$, относятся к структурам с плотной упаковкой.

В общем случае взаимосвязь относительных размеров ионов и координационных чисел весьма проста: при увеличении отношения радиуса катиона (r_k) к радиусу аниона (r_a) $KЧ$ катиона увеличивается. Это правило хорошо выполняется, например, среди оксидов с общей формулой MO_2 . С ростом радиуса M $KЧ$ увеличивается:

Оксид MO_2	CO_2	SiO_2	TiO_2	PbO_2
$KЧ$ атома M	2	4	6	8

Вообще для некоторого элемента справедливо следующее соотношение радиусов:

$$\begin{array}{ccccc} \text{радиус} & & \text{ковалентный} & & \text{радиус} \\ & & & & \\ \text{катиона} & < & \text{радиус} & < & \text{аниона} \end{array}$$

Следует отметить, что очень немногие элементы могут существовать во всех этих трех состояниях. Магний, например, может существовать в форме катиона или ковалентного атома, как и цинк, но никогда – в форме аниона. Фтор, напротив, может образовывать анион или быть ковалентным атомом, но никогда не бывает катионом. Из элементов, которые могут быть во всех трех состояниях, можно назвать, например водород и йод.

Необходимо отметить следующие тенденции изменения ионных радиусов в зависимости от положения в периодической системе, формального заряда и координационного числа:

Ионные радиусы s- и p-элементов по группам увеличиваются с ростом порядкового номера (например, радиусы ионов щелочных металлов в октаэдрическом положении).

В ряду изоэлектрических катионов радиусы уменьшаются с ростом заряда катиона (например, для ряда Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}).

Катионы элементов, имеющих несколько степеней окисления, уменьшаются с ростом степени окисления (например, для ряда V^+ , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}).

Радиусы катионов, для которых характерно несколько координационных чисел, с ростом последних возрастают.

Для данного химического соединения структура, а значит и вид координационного многогранника, зависит от отношения $r_k : r_a$. Устойчивой структура ионного кристалла является в случае, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. При уменьшении размера центрального иона (катиона) устойчивость структуры понижается в момент касания анионов и резко падает, если катион приобретает способность свободно перемещаться в промежутке между анионами. Такая неустойчивая структура обязательно преобразуется в структуру с меньшим координационным числом, полученные значения 0,155; 0,255; 0,414; 0,732 – нижние пределы устойчивости структур с КЧ 3, 4, 6, 8, соответственно. Пользуясь этими данными, можно прогнозировать КЧ, а следовательно, и тип структуры того или иного соединения.

Например:

$$\text{NaCl} \quad \frac{r_{\kappa}}{r_a} = \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.98}{1.81} = 0.54 \quad \text{т.е. в пределах } 0,414-0,732, KЧ=6$$

$KМ$ – октаэдр.

$$\text{CsCl} \quad \frac{r_{\kappa}}{r_a} = \frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{1.65}{1.81} = 0.91 \quad \text{т.е. в пределах } 0.732-1.0, KЧ=8$$

$KМ$ – гексаэдр.

Ионная связь в кристаллах. Энергия ионной кристаллической решетки

Для объяснения и предсказания свойств ионных кристаллов широко используется *электростатическая теория ионной связи*. Теория ионных кристаллов исходит из того, что в решетке действуют электростатические силы притяжения между разноименными ионами и отталкивания – между одноименными. Любой рассматриваемый ион в решетке непосредственно окружен противоположными, а одноименные ионы расположены за ними, и такое чередование сохраняется во всей решетке. Поэтому кулоновское притяжение разноименных ионов преобладает над кулоновским отталкиванием. Надо учесть также квантово-механическое отталкивание заполненных электронных оболочек ионов. Однако вклад такого отталкивания невелик и практически компенсируется эффектом поляризации ионов и Ван-дер-Ваальсовым притяжением. В целом энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания, и кристаллическая структура оказывается устойчивой. Расстояния между ионами в решетке определяются равновесием сил притяжения и отталкивания. Максимально устойчивой, равномерной структуре кристаллической решетки отвечает минимум энергии.

Различные физические свойства кристалла зависят от устойчивости его решетки. Мерой устойчивости считают изменение энергии в процессе распада одного моля кристалла при 0К на бесконечно удаленные ионы в основном состоянии. Эту величину называют *энергией ионной кристаллической решетки* и обозначают $U_{\text{реш}}$. (Иногда называют энергией ионной решетки из-

менение энтальпии в том же процессе при 298 К.) Для пары катион – анион энергия взаимодействия равна:

$$-\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{r}{r_e} \right), \quad (1)$$

где Z_1, Z_2 – заряды структурных единиц; r_e – равновесное расстояние в кристалле; r – коэффициент.

В димерной молекуле эта величина в расчете на одну пару ионов в 1,3 раза больше. При образовании бесконечной решетки выигрыш энергии еще больше, и в расчете на пару ионов энергия взаимодействия равна:

$$-a \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{r}{r_e} \right), \quad (2)$$

где a – постоянная для данного структурного типа кристалла, константа Маделунга.

Структурный тип	NaCl	CsCl	ZnS (сфалерит)	CaF ₂	TiO ₂ (рутил)	CdI ₂	Al ₂ O ₃ (корунд)
Константа Маделунга	1,75	1,76	1,64	2,52	2,40	2,36	4,17

Для одного моля энергия взаимодействия ионов рассчитывается по уравнению

$$W_e = -N_A a \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{r}{r_e} \right), \quad (3)$$

где N_A – постоянная Авогадро.

Энергия ионной решетки равна величине W_e с обратным знаком:

$$U_{\text{реш}} = N_A a \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{r}{r_e} \right). \quad (4)$$

Здесь опущены второстепенные члены, учитывающие поляризацию, Ван-дер-Ваальсово взаимодействие и нулевую энергию. Коэффициент r может быть найден из сжимаемости кристаллов. Он не отличается скольконибудь существенно от r для молекул и равен $0,338 \cdot 10^{-10}$ м (0,338 Å).

Применение формулы Борна затруднено, если не установлен структурный тип кристалла, без чего неизвестна постоянная Маделунга. Надо знать также равновесное расстояние r_e в кристалле. В связи с этим чаще используют формулу, предложенную А.Ф. Капустинским. Как показал Капустинский, константа Маделунга зависит от числа ионов в формуле соединения $\sum m$ (для хлорида натрия $\sum m = 2$, для хлорида бария $\sum m = 3$ и т.д.) Отношение $a/\sum m = K$ есть величина примерно постоянная для всех ионных кристаллов ($K \approx 0,87$). Принимая также, что $r_e = r_a + r_k$, имеем вместо уравнения (4)

$$U = N_A a \frac{K \sum m e^2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{r}{r_k + r_a} \right). \quad (5)$$

Если принять, согласно Капустинскому, $r = 0,345 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($0,345 \text{ \AA}$) и подставить значения N_A , e и K в уравнение (5), получим формулу Капустинского

$$U_{\text{реш}} = 1201,6U = 1201,6 \frac{Z_1 Z_2 \sum m}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right), \quad (6)$$

где U - энергия ионной решетки, кДж/моль; r_k и r_a - кристаллохимические радиусы Гольдшмидта для координационного числа 6 (в ангстремах).

Исходя из уравнения (6), Капустинский сформулировал *энергетический принцип кристаллохимии ионных кристаллов*: энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством структурных единиц, их зарядами и радиусами (а в некоторых кристаллах и поляризационными свойствами ионов).

Формула Капустинского, как и формула Борна, проверяется при помощи термохимического цикла Борна-Габера:

$$U_{298, \text{реш}} = \sum \Delta H_{f, 298(\text{ион, газ})}^0 - \Delta H_{f, 298(\text{MeX, кр})}^0. \quad (7)$$

Аналогично рассчитывается и $U_{0, \text{реш}}$. Разница между U_{298} и U_0 несущественна.

Для сложных по составу веществ энергия ионной решетки может быть приближенно рассчитана как сумма энергий более простых нейтральных со-

ставных частей. Например, энергия решетки анорита $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ может быть вычислена как сумма энергий решеток

$$U_{\text{реш, CaO}} + U_{\text{реш, Al}_2\text{O}_3} + 2U_{\text{реш, SiO}_2}.$$

Формула Капустинского (6) широко применяется в термохимии для расчета некоторых неизвестных теплот. Так, по формуле (7) цикла Борна-Габера можно найти теплоту образования кристалла, если известны теплоты образования ионов и энергия решетки. Последнюю легко рассчитать по уравнению Капустинского. Аналогично можно найти неизвестную теплоту образования газообразного иона и связанные с ней величины, например сродство атома к электрону. Если в узлах решетки находятся сложные ионы (ионы SO_4^{2-} в Na_2SO_4 NH_4^+ в NH_4Cl и др.), то, пользуясь термохимическим значением энергии решетки, можно по формуле Капустинского рассчитать эффективный радиус сложного иона. Эти эффективные так называемые термохимические радиусы пригодны затем для расчета по формуле (6) энергии решеток, содержащих сложные ионы. Эта формула и ее модификации широко использованы в химии комплексных соединений. Зная экспериментальные теплоты растворения солей и энергии решетки по Капустинскому можно рассчитать из термохимического цикла теплоты сольватации солей, широко используемые в теории растворов.

Энергия решетки ионного кристалла определяет целый ряд его физических свойств. Работы Борна и Капустинского создали количественную теорию решетки ионных кристаллов. Стабильность кристалла тем выше, чем выше энергия решетки. Из формул Борна и Капустинского следует, что наиболее стабильны решетки, образованные небольшими и сильно заряженными ионами. Этот вывод подтверждается сравнением свойств, зависящих от энергии решетки для ряда ионных кристаллов (твердость, температура плавления и др.).

Рассмотренная здесь теория ионных решеток Борна показывает, что представление о ионах в кристалле является хорошим приближением к действительности для солей щелочных и щелочноземельных металлов и их оки-

слов. Поэтому ею можно пользоваться для объяснения свойств этих соединений и для всевозможных расчетов. Однако, чем сильнее отличается связь в кристалле от идеализированной ионной, тем менее точные результаты дают формулы Борна и Капустинского. Уже для галогенидов меди энергия решетки, рассчитанная по Борну, отличается в меньшую сторону от эксперимента на 25-58 кДж/моль.

Плотнейшие упаковки

Устойчивость кристаллической структуры имеет практическое значение в производстве катализаторов и керамики.

Для обеспечения устойчивости кристаллической структуры требуется соблюдение условия минимума ее потенциальной энергии. При данной температуре у вещества в твердой фазе уровень свободной энергии наименьший по сравнению с жидкой и газообразными фазами. Одним из факторов, уменьшающих потенциальную энергию, является максимальное сближение структурных единиц, их плотнейшая упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее она выражена в металлических и ионных структурах.

На «n» шаров, уложенных плотнейшим образом, приходится «n» октаэдрических и «2n» тетраэдрических пустот. То есть, на 1 шар плотнейшей упаковки приходится 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрические пустоты.

Геометрическая задача о максимальном заполнении пространства шарами (атомами, ионами) имеет бесконечное множество решений.

Из них 2 решения имеют для кристаллохимии наибольшие значения. На плоский слой шаров, уложенных вплотную друг к другу, положим второй слой. Шары второго слоя укладываются в лунки. При наложении третьего слоя возможны два варианта: а – каждый шар 3-го слоя лежит на трех шарах второго слоя таким образом, что под шаром третьего слоя нет шара в первом слое; б– каждый шар третьего слоя также лежит на трех шарах второго слоя, но под каждым шаром третьего слоя оказывается шар в первом слое. Плот-

ность заполнения по типам «а» и «б» – одинакова. Одинаково и координационное число – 12. Случай «а» описывает кубическую упаковку, «б» – гексагональную. Симметрия упаковок разная. В гексагональной упаковке имеется лишь одно симметричное направление, нормально к которому расположены плотнейшие плоские слои. В кубической – таких направлений 4 (четыре диагонали куба). Это приводит к разнице в физических свойствах. Например, Cu, Ag, Au – имеют высокую пластичность благодаря кубической упаковке. В магнии и цирконии упаковка гексагональная. Металлы с гексагональной упаковкой хрупкие.

Для шаров кубической упаковки координационный многогранник – кубооктаэдр, а для гексагональной упаковки – гексагональный кубооктаэдр (рис. 2.35).

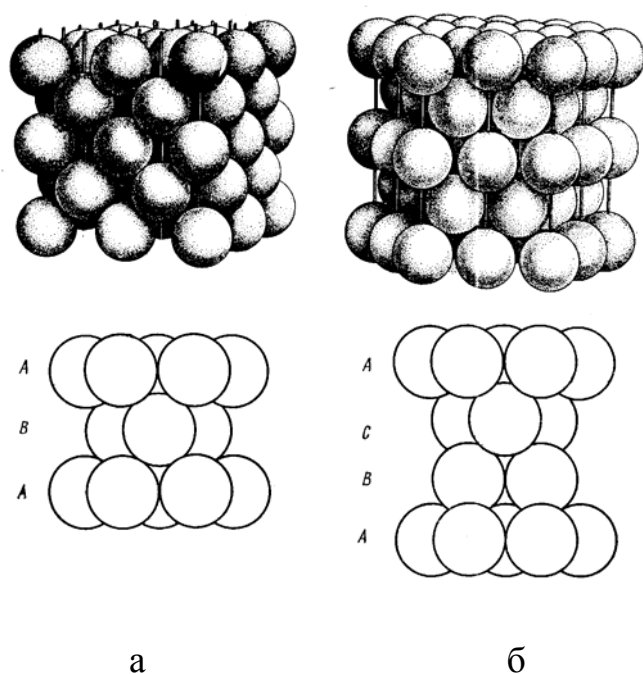


Рис. 2.35. Плотнейшие упаковки: а– двухслойная гексагональная ...АВАВАВ..; б– трехслойная кубическая ...АВСАВСАВС..

Идея плотнейших упаковок очень плодотворна при описании известных структур и отыскании новых. Более крупные частицы в структурах в большинстве случаев укладываются по законам плотнейших упаковок. Отдельные структуры различаются по количеству и качеству заполненных пустот между шарами.

Плотные упаковки характерны для структур с ненаправленными связями. Стремление к осуществлению плотных упаковок – один из основных принципов структурной кристаллографии.

По образному выражению академика Н. В. Белова плотнейшие упаковки составляют основу строения большинства представителей минерального мира; более того, значительная часть существующих в природе упаковок является либо простыми гексагональными, либо кубическими. Различия между отдельными видами минералов требуют задания: 1) типа плотнейшей упаковки; 2) сортности и числа заселенных катионами пустот, 3) если заселены не все пустоты данного сорта – то закона, узора, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами.

Многослойные упаковки

Число различных упаковок бесконечно велико. Если в гексагональной упаковке третий слой повторяет первый, то упаковка двухслойная. В кубической упаковке четвертый слой повторяет первый и упаковка, следовательно, трехслойная. Обозначив каждый слой А, В и С получим:

АВАВАВ – двухслойная, АВСАВС – трехслойная.

Десятки веществ имеют структуры, соответствующие обеим упаковкам.

Плотнейшая гексагональная упаковка характеризует определенные структуры цинка, бериллия, магния, кальция, стронция и т.д. Плотнейшая кубическая упаковка характеризует структуры меди, серебра, золота. Все остальные плотнейшие упаковки называются многослойными. Формула любой многослойной упаковки также складывается тремя буквами А, В, С – повторением при различных сочетаниях «гексагональных» (АВ) и «кубических» (АВС) мотивов. При этом, очевидно, в формулах никакая новая четвертая буква невозможна и две одинаковые буквы не могут располагаться рядом.

.....С/АВАС/А.....четырехслойная

.....В/АВСАВ/А.....пятислойная

.....В/АВСАСВ/А.....шестислойная

2.11. Дефекты кристаллических структур

Совершенные и несовершенные кристаллы

Совершенным можно назвать кристалл, в котором все атомы неподвижно занимают правильные положения в идеальной решетке, характерной для данной кристаллической структуры. Такой совершенный кристалл может существовать (да и то лишь гипотетически) при температуре абсолютного нуля. При любых других (реальных) температурах все кристаллы несовершенны. Наряду с тем, что все атомы совершают колебательные движения (что можно рассматривать также как один из видов дефектности), некоторые из атомов реального кристалла неизбежно нарушают порядок заселения кристаллической решетки. В некоторых кристаллах концентрация несовершенств может быть очень малой ($\leq 1\%$), как, например, в кристаллах высокочистого алмаза или кварца. В других случаях концентрация несовершенств может быть настолько большой ($> 1\%$), что их следует рассматривать скорее как полноправный элемент кристаллической структуры, чем случайные нарушения идеальной структуры. Дефектность реальных кристаллов обусловлена тем, что накопление дефектов до определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии системы (рис. 2.36).

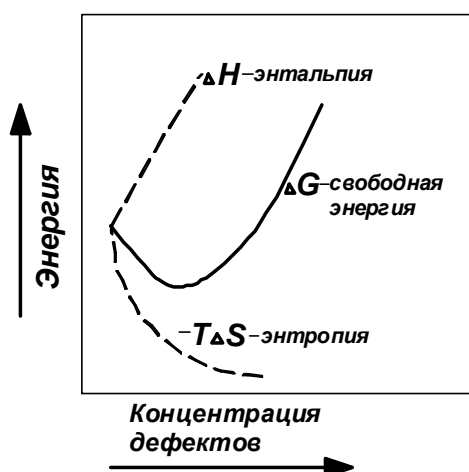


Рис. 2.36. Энергетические изменения, происходящие при образовании дефектов в совершенном кристалле

Рассмотрим с этой точки зрения образование в совершенном кристалле одиночного дефекта, например катионной вакансии. Этот процесс требует определенной затраты энергии (ΔH), но приводит к значительному увеличению энтропии кристалла (ΔS), связанному с существованием большого числа позиций, которые могут быть заняты образовавшейся вакансией. Образование вакансий

сопровождается и другими, меньшими по величине изменениями энтропии, возникающими в результате искажения кристаллической структуры вблизи дефекта.

Значительное суммарное увеличение энтропии приводит к тому, что, несмотря на положительное изменение энтальпии, при образовании дефектов свободная энергия кристалла, определяемая соотношениями: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, уменьшается по сравнению с идеальной структурой.

Если концентрация вакансий более 10 %, то изменение энтропии при образовании новых добавочных дефектов окажется малым, поскольку беспорядочность кристалла велика. Энергия, необходимая для образования этих добавочных дефектов, становится при этом больше, чем соответствующий выигрыш в энтропии. Кристалл с такой концентрацией дефектов нестабилен. Состояние большинства реальных кристаллов отвечает промежуточному состоянию.

Из этих же соображений следует, что равновесная концентрация дефектов в кристаллах должна возрасти при увеличении температуры.

Типы дефектов

Для классификации дефектов были предложены различные подходы, но ни один из них не универсален. Так, дефекты могут быть условно разделены на два типа: стехиометрические, не связанные с изменениями стехиометрии, и нестехиометрические, возникающие вследствие изменения состава кристалла.

Величина и протяженность дефектов также могут быть положены в основу классификации: считается, что точечные дефекты состоят из одного атома или дефектной позиции (вакансии или междоузлия). *Линейные дефекты* или *дислокации* в двух измерениях подобны точечным дефектам, а в третьем имеют значительную протяженность. *Планарные дефекты* представляют собой целые дефектные слои. Иногда для обозначения дефектов всех типов, не входящих в категорию точечных, используют термин *протя-*

женные дефекты. Объемные дефекты – скопления вакансий, образующие пустоты, поры и каналы внутри кристалла.

Стехиометрические точечные дефекты

1. Дефекты Шоттки

Дефекты Шоттки относятся к стехиометрическим дефектам ионного кристалла. Они представляют собой пару, образованную анионной и катионной вакансиями (рис.2.37).

Дефекты Шоттки являются основным типом дефектов в галогенидах щелочных металлов. Вакансии могут распределяться по кристаллу хаотически или образовывать связанные пары. При комнатной температуре для NaCl вакантна только одна из 10^5 анионных или катионных позиций. Следовательно, кристалл массой 1 мг, состоящий из $\sim 10^{19}$ атомов, содержит $\sim 10^4$ дефектов Шоттки.

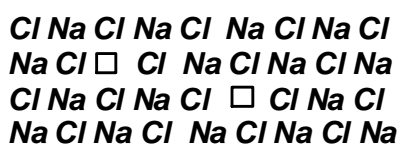


Рис. 2.37. Дефект Шоттки, состоящий из анионной и катионной вакансии в двумерном изображении

2. Дефекты Френкеля

Дефекты Френкеля относятся к стехиометрическим дефектам. Они представляют собой атом, смещенный из его нормального положения в решетке в межузельную позицию, которая в бездефектном состоянии не занята (рис.2.38).

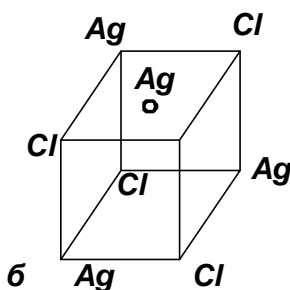
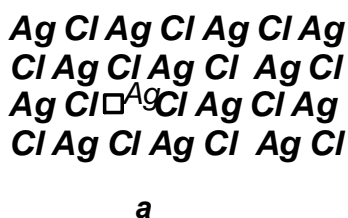


Рис. 2.38. Дефект Френкеля в AgCl в двумерном изображении (а) и межузельная позиция с тетраэдрическим окружением ионов серебра и хлора (б)

Во фториде кальция CaF_2 также преобладают дефекты Френкеля, но у него в межузельных позициях находятся анионы F^- , у ZrO_2 преобладает внедренный O^{2-} , у Na_2O преобладает межузельный Na^+ .

Как и в случае дефектов Шоттки, вакансии и межузельный ион дефекта Френкеля заряжены противоположно и, притягивая друг друга, могут образовывать пару. Пары Френкеля и пары Шоттки, будучи суммарно электронейтральными, представляют собой диполи. Благодаря этому они могут притягиваться друг к другу, образуя большие скопления или кластеры. Подобные кластеры могут служить зародышами фаз другого состава в нестехиометрических кристаллах. Введем обозначение для точечных дефектов в ионных кристаллах:

K^+ - катион в межузлии;

A^- - анион в межузлии;

$\text{K}_\text{в}^-$ - вакансии катиона;

$\text{A}_\text{в}^+$ - вакансии аниона;

e – электрон; p – дырка.

Дефект Шоттки: $\text{K}_\text{в}^- + \text{A}_\text{в}^+$ – пара из катионной и анионной вакансии.

Дефект Френкеля: $\text{K}_\text{в}^- + \text{K}^+$ или $\text{A}_\text{в}^+ + \text{A}^-$ – вакансии и противоположно заряженный атом в межузлии.

Нестехиометрические дефекты

Отклонения от стехиометрии и возможность существования соединений переменного состава можно объяснить наличием дефектов в кристаллической решетке. Например, оксид железа FeO точно этого состава вообще получить не удастся. В зависимости от температуры и давления кислорода существуют оксиды состава от $\text{FeO}_{1.02}$ до $\text{FeO}_{1.19}$. Установлено, что в кристалле таких составов не хватает атомов железа в подрешетке, поэтому правильнее эти соединения записывать формулами $\text{Fe}_{0.98} - \text{Fe}_{0.84}\text{O}$. Оксид цинка ZnO обычно содержит небольшой избыток металла. Оксид меди Cu_2O , наоборот, имеет небольшой избыток кислорода. Если кристалл хлорида калия

нагревать в парах калия, то образуется нестехиометрический хлорид с избытком атомов металла.

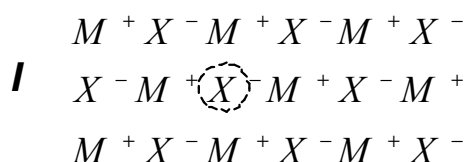
Известны 4 главных типа нестехиометрии в кристаллах, состоящих из однозарядных катионов M^+ и анионов X^- .

В кристаллах с первым типом нестехиометрии (I) в анионной подрешетке образуется вакансия, которая вследствие действия правила электронейтральности занимает электрон. Примером кристаллических веществ с этим типом нестехиометрии могут служить галогениды щелочного металла с избытком атомов металла. Для уменьшения отклонения от стехиометрии катионы при определенных условиях объединяются и образуют включение коллоидного металла в кристалле.

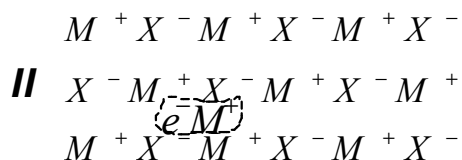
Второй тип нестехиометрии (II) характеризуется наличием катиона в междоузлии, который для сохранения электронейтральности удерживает электрон. Примером веществ с этим типом нестехиометрии является оксид цинка с ионами цинка в междоузлии. При слишком большом избытке цинка он выделяется в виде коллоидного цинка.

В кристалле с нестехиометрией третьего типа (III) анионы X^- находятся в междоузлиях, а для обеспечения электронейтральности кристалла катион теряет один электрон и переходит в состояние M^{2+} . Возникающий в результате этого нескомпенсированный положительный заряд называют дыркой (электронный дефект). Примером вещества с нестехиометрией этого типа может служить диоксид урана.

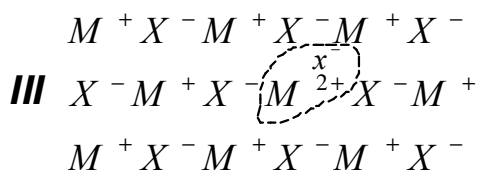
Нестехиометрия четвертого типа (IV) обусловлена вакансиями в катионной подрешетке и повышением положительного заряда соседнего катиона. Такой дефект в решетке равносителен положительно заряженной дырке. Оксид железа FeO (вюстит) имеет недостаток ионов железа, причем на каждую вакансию Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} . Аналогичная нестехиометрия характерна для Cu_2O , N_2O , CoO , FeS других кристаллических веществ.



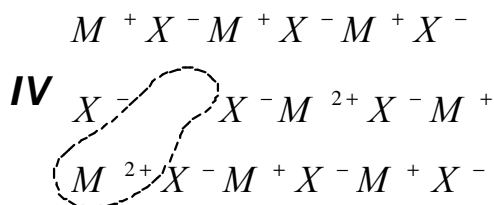
$$H_I = A_e^+ + e$$



$$H_{II} = K^+ + e$$



$$H_{III} = M^{2+} + A^- = p + A^-$$



$$H_{IV} = M^{2+} + K_e^- = p + K_e^-$$

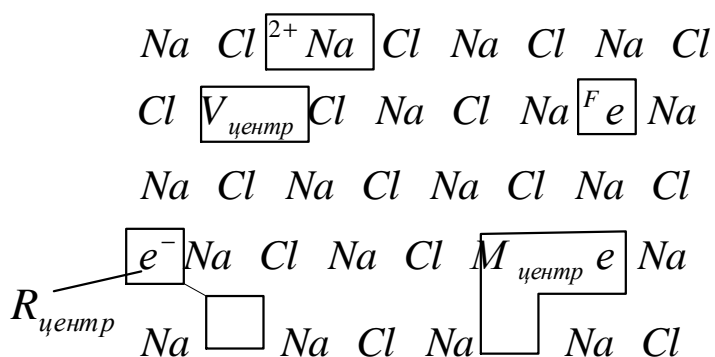
Центры окраски

Центрами окраски называются комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и соответственно изменяющие окраску кристалла.

В физике твердого тела многочисленные исследования посвящены выяснению природы центров окраски в галогенидах щелочных металлов (ГЦМ). Лучше всего изучены так называемые F-центры (нем. Farbenzentre – центры окраски), представляющие собой электрон, захваченный анионной вакансией. F-центры могут быть образованы в кристаллах ГЦМ различными способами, например, нагреванием их в парах щелочных металлов. Хлорид натрия, захватив избыток натрия при нагревании в его парах, приобретает зеленовато-желтую окраску. Захваченный вакансией электрон обладает набором энергетических уровней, а энергия, необходимая для перехода электрона

с одного уровня на другой, лежит в видимой области электромагнитного спектра, что и проявляется в окраске F-центра.

Другой путь, приводящий к образованию центров окраски в кристаллах, состоит в их облучении. Так, порошок NaCl при обычном дифракционном исследовании приобретает желто-зеленоватый цвет под действием рентгеновских лучей. Возникающие при этом центры окраски также представляют собой электроны, захваченные вакансиями, но в данном случае это не может быть связано со сверхстехиометрическим избытком натрия. По-видимому, они возникают в кристалле путем отрыва электрона от некоторых хлорид-анионов.



Поскольку F-центр образован в результате захвата одиночного электрона с неспаренным спином, он обладает электронным парамагнитным моментом. Поэтому для исследований используется метод ЭПР.

$$F_{центр} = A_V^{+} + e.$$

В дополнение к указанным в кристаллах ГЩМ были идентифицированы и другие F-центры:

1) F'-центры, образованные двумя электронами, захваченными анионной вакансией;

2) F_a-центры, представляющие собой F-центры, в которых один из катионов ближайшего окружения заменен посторонним однозарядным катионом (например K⁺ в NaCl). Имеются и другие более сложные окраски: V, R, M.

$$V_{центр} = K_V^{-} + P;$$

$$R_{центр} = F_{центр} + A_V^{+} = 2A_V^{+} + e;$$

$$M_{центр} = F_{центр} + A_V^{+} + K_V^{-} = 2A_V^{+} + K_V^{-} + e.$$

Кластеры или агрегаты дефектов

Образование дефектов в кристаллах относится к наиболее активно разрабатываемым проблемам химии твердого тела, причем результаты этих исследований весьма значительны. При длительном изучении состояния дефектов современными методами, в частности с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, удалось установить, что простые точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы) на самом деле часто образуют гораздо большие по размерам и сложные по структуре скопления дефектов, или кластеры.

Примеры скоплений вакансий (кластеров).

Одним из наиболее изученных соединений с дефектной структурой является вюстит FeO , который имеет структуру NaCl . Изменения плотности свидетельствуют, что у него существует дефицит железа и избыток кислорода: формула Fe_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0.1$). В структуре кроме ионов Fe^{2+} , обнаружены и Fe^{3+} , которые занимают тетраэдрические позиции. В структуре присутствуют кластеры, в строении которых, несмотря на многочисленные исследования, все еще нет полной ясности.

Одна из предлагаемых структур кластера, называемого кластером Коха, изображена на рисунке 2.39.

Предполагаемое строение кластера Коха в вюстите Fe_{1-x}O : 1 – ионы кислорода, образующие КПУ; 2 – вакантные октаэдрические позиции; 3 – ионы Fe^{3+} в тетраэдрических позициях.

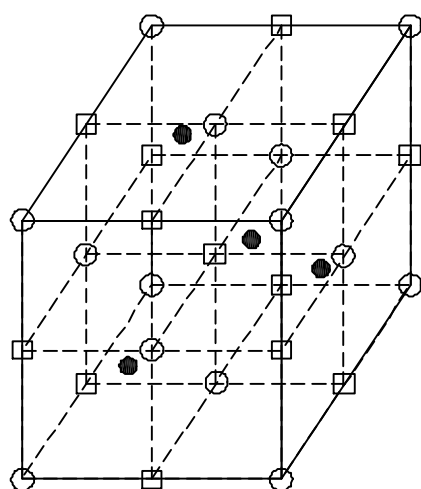


Рис. 2.39. Кластер Коха:

- 1
 - 2
 - 3
- 1 – анионы кислорода; 2 – вакантные октаэдрические позиции; 3 – заполненные тетраэдрические позиции

Этот кластер включает в себя катионные узлы, имеющиеся в элементарной ячейке типа NaCl. Двенадцать октаэдрических узлов, лежащих на гранях и один октаэдрический узел в центре элементарной ячейки не заняты, а четыре из восьми тетраэдрических междоузлий заняты ионами Fe^{3+} .

Такой кластер имеет суммарный, отрицательный заряд, равный -14 . Заряд октаэдрических вакансий $13 \cdot (-2) = -26$, заряд междоузельных ионов Fe^{3+} $4 \cdot 3 = 12$; $12 + (-26) = -14$.

Антиструктурные дефекты

Для некоторых кристаллических материалов характерен обмен местами ионов или атомов, составляющих структуру, приводящий к появлению антиструктурных дефектов.

Хорошим примером неметаллических материалов с антиструктурными дефектами являются оксиды со структурой шпинели, отвечающие по составу общей формуле AB_2O_4 , где А – двухвалентный, В – трехвалентные различные катионы MgAl_2O_4 , где ионы кислорода образуют плотнейшую упаковку, в которой ионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические пустоты, а ионы Al^{3+} – октаэдрические. Структура такого типа обозначается формулой: $\text{A}_{\text{тетр}}\text{B}_{2\text{окт}}\text{O}_4$. При переходе всех катионов A^{2+} в октаэдрические пустоты, а половины катионов B^{3+} в тетраэдрические пустоты образуется полностью обращенная шпинель $\text{B}_{\text{тетр}}[\text{AB}]_{\text{окт}}\text{O}_4$. К соединениям со структурой обращенной шпинели относится, например, титанат магния Mg_2TiO_4 или $\text{Mg}^{\text{тетр}}[\text{MgTi}]^{\text{окт}}\text{O}_4$.

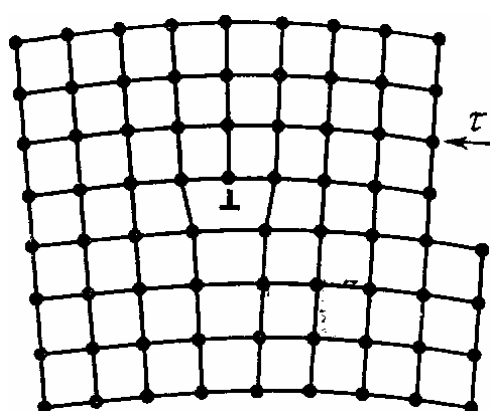
Протяженные дефекты

Наиболее известными линейными дефектами являются:

- 1) краевые дислокации;
- 2) винтовые дислокации.

Краевую дислокацию в кристалле можно представить как границу неполной атомной плоскости. На схеме рис. 2.40 видно, что край оборванной плоскости в решетке образуется, если вдвинуть сверху полуплоскость между

плоскостями идеального кристалла или оборвать полуплоскость снизу. Кристалл с краевой дислокацией можно образно представить себе как книгу, в которой одна из страниц наполовину оборвана. Для краевой дислокации характерно «нониусное» расположение атомных плоскостей: сверху $n + 1$ атомная плоскость, снизу на том же отрезке длины n плоскостей. Область, в которой наблюдается нониусное расположение атомных слоев, и есть дислокация. Ширина области дислокаций не превышает нескольких межуатом-

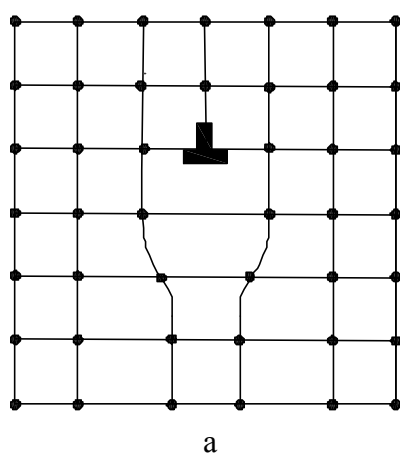


ных расстояний. Вдали от этой области искажения решетки столь малы, что их можно рассчитывать методами теории упругости сплошной среды.

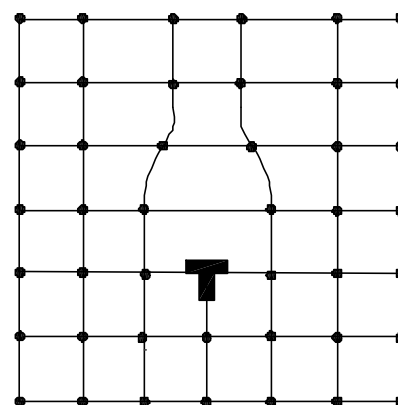
Рис. 2.40. Схема краевой дислокации:

t – вектор сдвига

Условно подразделяют краевые дислокации на положительные и отрицательные. Положительная дислокация (рис. 2.41, а) соответствует случаю, когда сверху есть лишняя атомная полуплоскость. Соответственно, в верхней половине кристалла действуют сжимающие напряжения, в нижней – растягивающие.



а



б

Рис. 2.41. Положительная (а) и отрицательная (б) краевые дислокации

Отрицательная дислокация (рис. 2.41, б) соответствует случаю, когда верхняя половина кристалла натянута, нижняя сжата. Тут же на рисунке 2.41 показаны значки, которыми изображают положительную и отрицательную дислокации. Нетрудно видеть, что две дислокации различаются лишь поворотом на 180° . Поэтому не имеет смысла говорить о знаке дислокации, если эта дислокация одна: знак существует, если рядом есть другая дислокация. Силы упругого взаимодействия между дислокациями зависят от знака дислокации: одноименные дислокации отталкиваются, разноименные притягиваются.

Под действием внешнего напряжения дислокации в кристалле могут двигаться. Поскольку знаки напряжений, даваемых положительной и отрицательной дислокациями, противоположны, разноименные дислокации движутся в разные стороны под действием одного и того же внешнего напряжения. Разноименные дислокации, такие как на рис. 2.41, движущиеся в одной плоскости, при встрече взаимно уничтожаются (аннигилируют), в результате чего устанавливается целостность решеток.

На рис. 2.41 показан кристалл, на который действует сдвигающее напряжение. В кристалле началась пластическая деформация: верхняя половина кристалла сдвигается относительно нижней по плоскости скольжения.

Сравнивая рис. 2.41 и 2.42, можно увидеть, что граница сдвига АВ, отделяющая сдвинутую область от несдвинутой, и линия краевой дислокации,

перпендикулярна вектору сдвига.

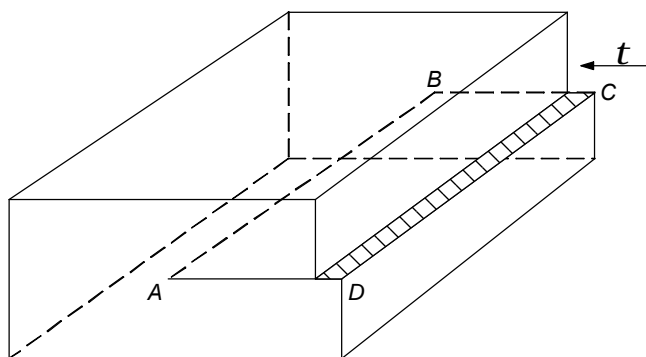
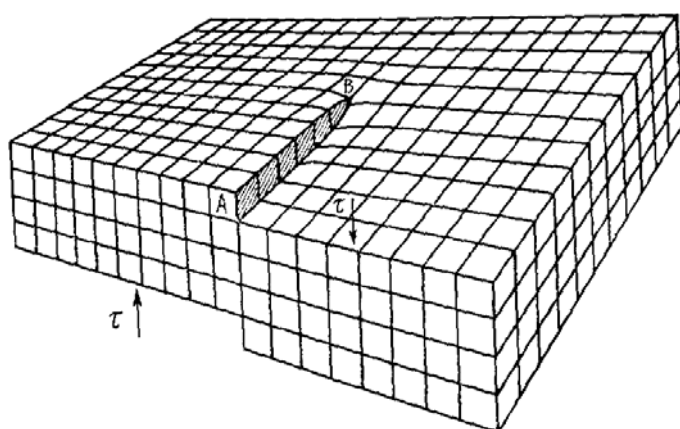


Рис. 2.42. Сдвиг, создавший краевую дислокацию: АВ – линия краевой дислокации; CD – ступенька на поверхности кристалла, t – вектор сдвига

Винтовую дислокацию в кристалле можно определить как сдвиг одной части кристалла относительно другой, но в отличие от краевой дислокации линия винтовой дислокации параллельна вектору сдвига (рис. 2.42 и 2.43). Можно представить себе, что в кристалле произведен разрез (рис. 2.43, а), а затем сдвиг вдоль плоскости разреза (рис. 2.43,б). Линия BC , отделяющая сдвинутую часть от несдвинутой, и есть линия винтовой дислокации. Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, состоит не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной единственной атомной плоскости, закрученной как винтовая лестница. Ось этого винта BC и есть линия винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла заканчивается незарастающей ступенькой.



Если попытаться «залечить» винтовую дислокацию, добавив недостающую атомную плоскость, то ступенька только сдвинется на одно междоузельное расстояние, но не ликвидируется.

Рис. 2.43. Винтовая дислокация (t – вектор сдвига)

Так же как для краевой дислокации, в случае винтовой дислокации искажения решетки сосредоточены вблизи линии дислокации в узкой области диаметром в несколько междоузельных расстояний.

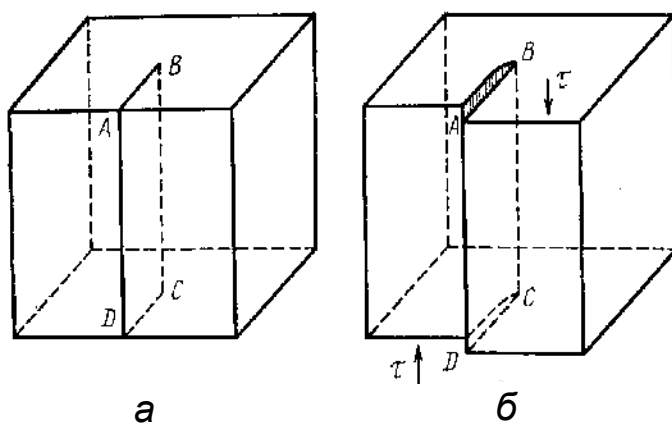


Рис. 2.44. Сдвиг, создавший винтовую дислокацию: t – вектор сдвига; BC – линия винтовой дислокации; AB – ступенька на поверхности кристалла

Винтовые дислокации бывают правые и левые, причем направление вращения играет ту же роль, что и знак у краевых дислокаций: две правые или две левые винтовые дислокации взаимно отталкиваются, правая и левая – притягиваются. Таким образом, *винтовая и краевая дислокации* – это границы между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла, причем краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига, а винтовая – параллельна ему. В реальном кристалле область сдвига может быть ограничена более сложной, в общем случае, криволинейной границей AC (рис. 2.45) или смешанной дислокацией.

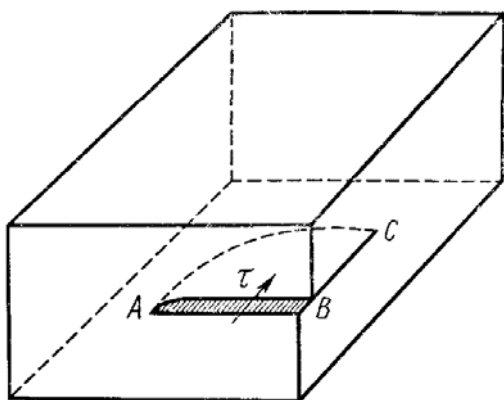


Рис. 2.45. Сдвиг, создавший смешанную дислокацию.

Точечные дефекты существуют изолированно, не взаимодействуя между собой, лишь при очень низких концентрациях. Точечным дефектам термодинамически

выгоднее объединиться. Развитие электронной микроскопии высокого разрешения и прецизионного рентгенофазового анализа позволило в последнее время обнаружить их образование на поверхности оксидов при умеренных температурах. В.А. Садыков показал роль протяженных дефектов в формировании активных центров катализа на оксидах переходных металлов.

К протяженным дефектам относят, в частности, ребра микрокристалликов и ступеньки на его поверхности. Атом на них имеет пониженное координационное число и, соответственно, повышенную адсорбционную и каталитическую активность. К таким дефектам относят также краевые и винтовые дислокации. Краевая дислокация представляет собой край атомной плоскости скольжения, которая обрывается внутри кристалла, не доходя до его поверхности. Дислокации могут перемещаться путем обмена местами атомов неполной плоскости (плоскости с вакансиями) с атомами соседней заполненной плоскости, а также в результате перемещения края неполной плоскости

вверх или вниз, путем присоединения или отрыва вакансии от края плоскости. Препятствием для движения дислокаций являются точечные дефекты. При смещении плоскостей скольжения может также образоваться винтовая дислокация. Такая дислокация, выходя на поверхность, образует ступеньку, обладающую повышенной каталитической и адсорбционной активностью.

В табл. 2.8 приведены основные типы дефектов, обнаруженные в дисперсных оксидах переходных металлов, по Садыкову.

У оксидов, прокаленных при низкой температуре, в решетке сохраняются остаточные анионы или избыток кислорода, что вследствие требования электронейтральности приводит к появлению дефектов, в первую очередь катионных вакансий, в количестве несколько процентов от числа узлов. В объеме и приповерхностном слое оксидных частиц наблюдаются такие протяженные дефекты, как дефекты упаковки, двойники и дислокации, образующиеся из точечных предшественников и локализованные в низкоиндексных плоскостях. По данным электронной микроскопии, плотность протяженных дефектов изменяется в пределах от 10^{-1} до 10^{-5} на элементарную ячейку. Плотность дефектов максимальна для оксидов, полученных разложением гидроксидов и нитратов, и минимальна при разложении карбонатов и оксалатов. В последнем случае температура разложения обычно выше. Происходит полная перестройка структуры, и дефекты при отсутствии топотактического соответствия отжигаются.

Ряд протяженных дефектов может возникнуть вследствие кислородной нестехиометрии. Для образцов $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$, полученных разложением нитрата хрома (III), обнаружены протяженные дефекты вследствие избытка кислорода. До 30% катионов хрома переходит в состояние Cr (IV). Частицы оксида хрома с избытком кислорода образовались в результате стыковки развернутых (друг относительно друга) слоев толщиной до 20 нм, параллельных грани (1120) $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$, что приводит к образованию большого числа ступенек. Каждый слой, в свою очередь, напоминает шахматную доску из фрагментов со структурой $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (корунд) и CrO_2 (рутил). Образец не проявляет фер-

ромагнетизма, характерного для массивного CrO_2 , что свидетельствует о наличии большого числа дефектов на границе стыковки микрофрагментов, приводящих к нарушению корреляции магнитных моментов катионов Cr^{4+} .

Таблица 2.8

Основные типы дефектов, обнаруженные в дисперсных оксидах переходных металлов, по В.А. Садыкову

Оксидная система	Типы дефектов
CuO	Двойники (001) и (100), краевые дислокации, микронапряжения, дислокации несоответствия на границе $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, межблочные границы.
Cr_2O_3	Структуры срастания CrO_3 и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, двойники и дефекты упаковки в плоскости (1120), поверхностные ступеньки.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Катионные вакансии и межузельные катионы, двойники и дефекты упаковки в плоскости (1120), винтовые дислокации, межблочные границы, поверхностные ступеньки, поверхностные шпинельные микрофазы.
Co_3O_4	Катионные вакансии и межузельные катионы, двойники и дефекты упаковки в плоскости (111), межблочные границы, микронапряжения, сетка напряжений на межфазной границе $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$.
MnO_2	Дислокации и дефекты упаковки в плоскости (100), структуры срастания рамсделлита и пиролюзита (e - и b -фаз).
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + g\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Катионные вакансии и сверхструктуры, двойники и дефекты упаковки в плоскостях (110) и (111).
CoO	Кластеры точечных дефектов, двойники по (111), поверхностные ступеньки, дислокации, микровключения шпинелей, плоскостные дефекты, стабилизированные примесями.
NiO	Микроискажения, поверхностные ступеньки

В оксидах, прокаленных при средних температурах до 900°C, происходит отжиг плоских дефектов и их реконструкция путем сдвига решетки. На поверхности точечные дефекты и координационно-ненасыщенные ионы собираются в протяженные дефекты. Для дисперсных оксидов параллельно происходят процессы рекристаллизации и спекания. Удаление остаточных примесных анионов в ряде случаев сопровождается формированием плоскостей внутри частиц (например, вдоль ромбоэдрической плоскости гематита α -Fe₂O₃). При этом образуются протяженные дефекты нового типа: малоугловые границы зерен, ромбоэдрические двойники в гематите и т.д. По данным микрозондового анализа, в окрестности протяженных дефектов часто концентрируются примеси, что повышает устойчивость этих дефектов.

Анализ структуры протяженных дефектов в низко- и среднетемпературных образцах показал, что в их окрестности некоторые катионы смещены в межузельные позиции, не занятые в идеальных структурах. Этот вывод совпадает с данными рентгеноструктурного анализа, показавшего, например, для оксида кобальта образование плоских дефектов с высокой плотностью, залегающих в плоскостях (111). Вплоть до 5% катионов кобальта смещено из тетраэдрических в вакантные октаэдрические позиции. Аналогичным образом для дефектных образцов гематита (α -Fe₂O₃) рентгеноструктурные данные указывают на присутствие до 1-2 % катионов Fe³⁺ в межузельных позициях. В ИК-спектрах дефектных оксидов обнаруживаются дополнительные полосы, отсутствующие у высокотемпературных образцов. Так, для образцов гематита наблюдается полоса при 570-580 см⁻¹, типичная для тетракоординированных катионов, существование которых предсказано моделями ромбоэдрических двойников и малоугловых межзеренных границ.

2.12. Изоморфизм и полиморфизм

Изоморфизм – это свойство химически и геометрически близких атомов, ионов и их сочетаний замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя кристаллы переменного состава.

Химически близкими считаются атомы с одинаковыми валентностями, типом связи, поляризацией, геометрически близкими – атомы с равными радиусами (отклонение не более 5–7%). Близкие, но нетождественные по составу изоморфные вещества кристаллизуются в одинаковых формах.

Полиморфизмом называют свойство некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах (модификациях), отличающихся по симметрии структуры и по свойствам.

Твердые растворы

Для кристаллических материалов весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Часто для получения материалов с определенными свойствами (электропроводность, ферромагнетизм и т.д.) эти свойства модифицируют, изменяя состав, что приводит к образованию твердых растворов. Различают ряды твердых растворов двух типов: 1. Твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы исходной структуры того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры. 2. Твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомы или ионы исходной структуры.

Известно, что кристаллы KH_2AsO_4 , KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ близки по составу. Все они кристаллизуются в одном структурном типе. Такие вещества называются изоморфными и могут образовывать твердые растворы.

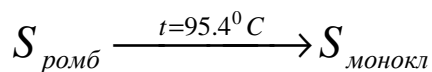
Таким образом, изоморфными называются вещества с аналогичными формулами и одинаковым структурным типом решетки. В случае полиморфизма одно и то же вещество кристаллизуется в разных формах.

Например FeS_2 – пирит (куб. решетка),

FeS_2 – марказит (ромбическая),

S_2 порошок – моноклинная,

S_2 – ромбическая.



Известно, что изоморфные вещества могут образовывать друг с другом однородные кристаллические фазы переменного состава – твердые растворы.

Для проявления изоморфизма необходимо соблюдение ряда условий.

1) в основном, замещаться могут только атомы или ионы близкого размера, когда разница величины ионных радиусов иона замещаемого и замещающего не превышает 15% (характерно для сплавов);

2) замещаться могут только ионы одного знака, т.е. катион на катион, анион на анион;

3) изоморфное замещение должно происходить без нарушения электростатического баланса кристаллической решетки;

4) изоморфные замещения протекают в сторону приращения энергии кристаллической решетки.

Изоструктурный изоморфизм

При этом типе изоморфизма происходит замещение не одного иона на другой или группы ионов на другую группу, а замещение целого блока одной кристаллической решетки на другой такой же блок. Это может происходить только в том случае, если структуры химических соединений однотипны и имеют близкие размеры элементарных ячеек.

Пример

Соли натрия и калия, как правило, образуют твердые растворы (например KCl и NaCl при высокой температуре) несмотря на то, что радиус K^+ на 40% превышает радиус Na^+ . В ряде случаев ионы Li^+ и K^+ способны замещать друг друга в ограниченном интервале составов, хотя различие их радиусов превышает 60%. При компенсации валентностей могут замещаться не только катионы, но и комплексные анионные радикалы, если их эффективные ионные радиусы близки между собой. Так, группа $[\text{SiO}_4]^{4-}$ может замещаться на группы $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{BeO}_4]^{6-}$ и даже $[\text{SO}_4]^{2-}$. Например, в минерале вилемите

$\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ постоянно обнаруживается бериллий. Однако ионный радиус у цинка $0,78\text{\AA}$, а у бериллия $-0,3\text{\AA}$. То есть ионы не изоморфны. Следовательно, одна структурная единица минерала вилемита $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ замещается на одну структурную единицу минерала фенакита $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$.

Твердые растворы внедрения

На основе многих металлов образуются твердые растворы, в которых атомы малого размера такие, как атомы водорода, углерода, бора, азота и т.д., занимают свободные межузлия металлической решетки. В частности металлический палладий, хорошо известный своей способностью поглощать большие объемы газообразного водорода, образуя гидрид состава PdH_x , представляет собой твердый раствор внедрения на основе ГЦК – структуры палладия. Наиболее важное практическое значение, по-видимому, имеет твердый раствор, образующийся при внедрении углерода в октаэдрические позиции ГЦК – структуры γ – железа. Образование этого твердого раствора – центральный момент в технологии стали.

Примеры проявления изоморфизма и полиморфизма.

Полиморфизм нитрата аммония.

NH_4NO_3 – аммиачная селитра, используется во всем мире в качестве азотного удобрения, содержит не менее 34,4% азота.

Нитрат аммония в зависимости от температуры существует в 5 – ти кристаллических модификациях (табл.2.9). Каждая модификация существует лишь в определенной области температур, и полиморфный переход из одной модификации в другую сопровождается изменениями кристаллической структуры, выделением (или поглощением) тепла, а также скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии. Полиморфные переходы являются обратимыми – энантиотропными.

Замена последовательности превращения $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ на $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ позволяет провести процесс охлаждения плавов с минимальными объемными и структурными изменениями. Установление условий стабилизации перехода

II→IV и оптимальной температуры охлаждения гранул в кипящем слое важно для повышения качества готового продукта. Дело в том, что при охлаждении в температурной области присутствия каждой модификации происходит постепенное уменьшение удельного объема. В точках перехода удельные объемы изменяются скачком: при переходе II→III удельный объем увеличивается на 1,3%, а при переходах III→IV и II→IV уменьшается соответственно на 3,7 и 1,7%.

Таблица 2.9

Кристаллические модификации нитрата аммония

Кристаллическая решетка	Интервал температуры, °C	Параметры кристаллической решетки, нм			Объем элементарной ячейки
I, кубическая	169,6-125,8	0,440	0,440	0,440	0,085
II, тетрагональная	125,8-84,2	0,575	0,575	0,495	0,164
III, ромбическая	84,2-32,2	0,706	0,766	0,580	0,314
IV, ромбическая	32,2-(-16,9)	0,575	0,545	0,496	0,155
V, тетрагональная	(-16,9)-(-50)	0,803	0,803	0,983	0,634

Из приведенных данных видно, что переход II→IV в отличие от последовательно протекающих превращений II→III и III→IV, происходит с минимальными структурными изменениями, т.е. без существенной деформации кристаллов аммиачной селитры, что должно способствовать получению прочных гранул в процессе промышленного производства.

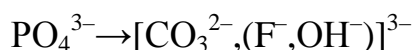
Изоморфные замещения в структуре природных апатитов

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ – традиционная химическая формула апатита.

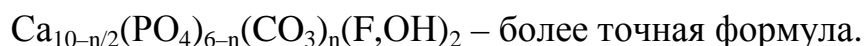
Теоретическое содержание P_2O_5 во фторапатите составляет 42,3%. Однако вследствие происходящих в его структуре изоморфных замещений, со-

став природного апатита по сравнению с классической формулой представляется более сложным, а реальное содержание P_2O_5 в молекуле апатита ниже расчетного. Изоморфные замещения, характерные для природных фосфатов, имеют важное значение в формировании разновидностей апатитов и их физико–химических свойств. Прежде всего, это проявляется в изменении состава атомов вспомогательной группы.

Установлено наличие двух типов карбонатных замещений в структуре апатита. При содержании CO_2 в составе апатита до 0,8%, группа CO_3^{2-} замещает группу OH^- . При содержании CO_2 в апатите выше 0,8%, предполагается изоморфизм типа:



Изоморфное замещение группы PO_4^{3-} группой CO_3^{2-} приводит к увеличению скорости растворения в минеральных кислотах.



Кроме того, установлено, что не менее разнообразен изоморфизм и в катионных позициях структуры апатита. Характерен как изовалентный изоморфизм $Ca^{2+} \rightarrow S_2^{2+}$, так и гетеровалентный, который в большей степени имеет место при вхождении в состав апатитов лантаноидов (Ge, Th, U и др.).

ГЛАВА III

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Твердое тело считается достаточно полно охарактеризованным, если установлено:

- 1) является ли оно монокристаллическим или поликристаллическим; в последнем случае – каково количество, размер, форма и распределение кристаллических частиц;
- 2) тип кристаллической структуры;
- 3) распределение различных дефектов кристаллической структуры, их природа и концентрация;
- 4) присутствие примесей и тот факт, распределена ли примесь случайным образом или сосредоточена, в основном, в некотором небольшом объеме кристалла;
- 5) структура поверхности, в том числе неоднородность ее состава, тип активных центров и наличие адсорбированных поверхностных слоев.

Твердое тело невозможно полностью охарактеризовать с помощью какого-либо одного метода. Все физические методы исследования твердых тел можно разделить на три основные группы: дифракционные, микроскопические и спектральные методы.

3.1. Рентгеновский метод анализа

Рентгеновское излучение (рентгеновские лучи) представляет собой ту часть электромагнитного спектра, которая заключена между сравнительно низкоэнергетическим ультрафиолетовым излучением и отличающимся крайне высокой энергией гамма-излучением (рис.3.1). Рентгеновские лучи состоят из отдельных фотонов энергии, причем энергия (E) каждого фотона обратно пропорциональна длине его волны:

$$E = h\nu = hc / \lambda , \text{ где}$$

h – постоянная Планка; ν – частота излучения; c – скорость электромагнитного излучения в вакууме; λ – длина волны излучения.

Энергии фотонов колеблются от 120 до 0,25 кВ. Соответствующие этим энергиям длины волн заключены в пределах, примерно, 0,06-0,30 нм.

Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке вещества фотонами достаточно высокой энергии. В минералогической лаборатории рентгеновские лучи генерируются либо бомбардировкой вещества высокоэнергетическими электронами (в этом случае образуются первичные рентгеновские лучи), либо облучением вещества высокоэнергетическими рентгеновскими лучами, в результате чего возникают вторичные или флюоресцентные рентгеновские лучи с более низкой энергией фотонов.

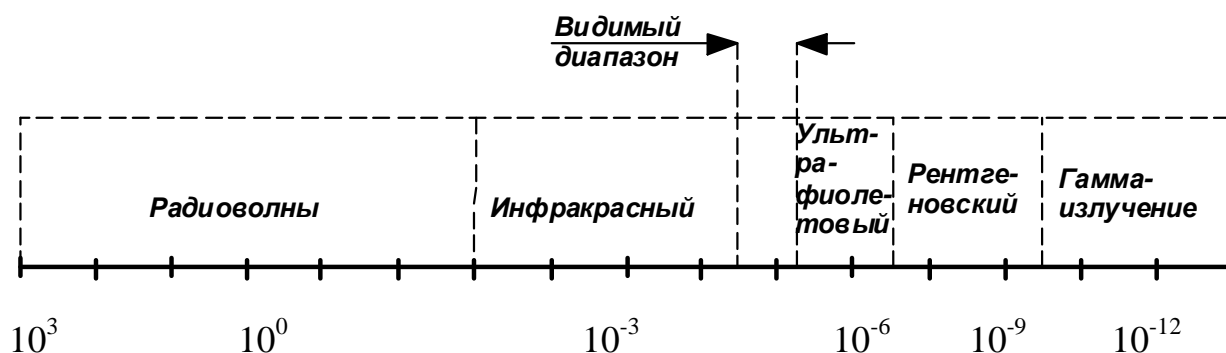


Рис.3.1. Электронный спектр, показывающий положения и длины волн рентгеновского излучения

Рентгенометрия кристаллов

Рентгеновский анализ является универсальным одним из наиболее совершенных методов исследования. Пользуясь им, можно проводить как количественный и качественный фазовый анализ сложных по своему составу материалов, так и определять строение кристаллических решеток индивидуальных соединений, преимущественную ориентировку и размеры кристаллов, измерять внутренние напряжения кристаллических решеток.

Рентгеновские лучи возникают под влиянием катодных лучей – потока электронов, при бомбардировке последними некоторых металлов в рентге-

новских трубках. Источником пучка электронов служит находящийся в трубке катод, имеющий вид спирали из вольфрамовой проволоки, накаливаемой током. Источником рентгеновских лучей является анод. Для обеспечения беспрепятственного движения электронов в трубке поддерживается вакуум $10^{-6} - 10^{-8}$ мм рт.ст.

Устройство рентгеновского аппарата

Рентгеновский аппарат состоит из следующих составных частей: рентгеновской трубки, гониометра со счетчиком, высоковольтного трансформатора, выпрямителя и пульта управления. Современные установки оборудованы ЭВМ.

Природа рентгеновских лучей та же, что и лучей видимого света. Однако, в отличие от последнего, длина волны рентгеновских лучей значительно меньше. Возникает вопрос, как же образуется рентгеновское излучение? Электроны катодных лучей передают часть энергии атомам материала анода, в связи с чем, электроны последнего переходят на более далекие от ядра атома орбиты, а ранее поглощенная энергия выделяется при этом переходе электронов с орбиты в виде монохроматического излучения. Возникающее рентгеновское излучение является вполне определенным для данного материала анода.

При прохождении рентгеновских лучей через вещество наблюдаются два основных процесса: их поглощение веществом и рассеяние электронными оболочками атомов. Из курса кристаллохимии известно, что в кристаллической решетке можно провести бесчисленное количество серий параллельных узловых сеток, в которых плоскости сеток отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии d . Серии параллельных плоскостей пересекают координатные оси и делят их на целое число частей h, k, l , которые называются индексами плоскостей узловой решетки. Установлено, что дифракционный эффект можно формально трактовать как отражение рентгеновских лучей от угловых сеток.

Предположим, что в кристалле выделена одна серия параллельных узловых сеток и расположена так, что узловые сетки перпендикулярны плоскости листа бумаги (рис.3.2).

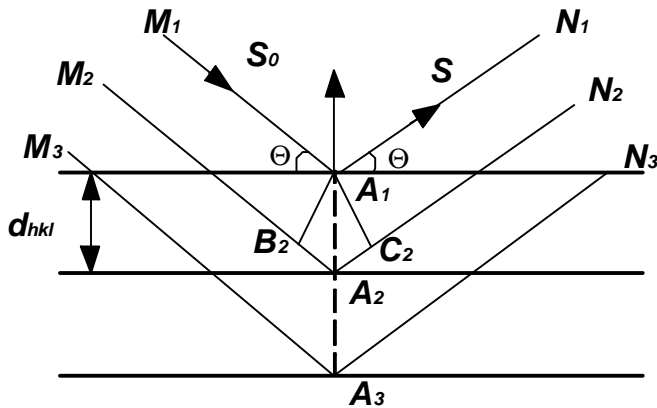


Рис.3.2. Иллюстрация к выводу формулы Брэгга-Вульфа

Пусть далее на эту серию плоскостей падает пучок лучей.

При каких условиях падающий луч отразится от выбранной серии плоскостей? Падающий луч составляет с плоскостью сетки угол Θ . Угол падения равен углу отражения. Но рентгеновский луч обладает способностью проникать внутрь вещества, поэтому он отражается от внешней плоскости рассматриваемой серии плоскостей только частично. Значительная часть лучей проникает глубже и некоторая их часть отражается от второй, третьей и т.д. плоскостей. Путь луча $M_2A_2N_2$, отраженного от второй плоскости сетки, больше пути луча $M_1A_1N_1$, отраженного от первой плоскости сетки, на отрезок $B_2A_2C_2$, длина которого равна $2B_2A_2$. Длина отрезка B_2A_2 равна $d_{hkl} \sin \Theta$. При отражении лучи $M_1A_1N_1$, $M_2A_2N_2$, $M_3A_3N_3$ и т.д. должны совпадать по фазе, а значит, на отрезке $2B_2A_2$ должно укладываться целое число волн.

Таким образом, мы получаем *соотношение Вульфа-Брэгга*.

$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3$ – называется порядком отражения.

Межплоскостное расстояние связано с параметрами ячейки следующими уравнениями:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ – для ромбической ячейки } a \neq b \neq c.$$

В случае кубической решетки оно упрощается т.к. $a = b = c$.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Отсюда может быть определен параметр ячейки a : $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$;

Пример. Для грани кубического кристалла с символом 111 вычислено межплоскостное расстояние, которое составляет 3,135 Å. Определите параметр ячейки: $a = 3,135\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = 5,43$ Å.

Определение неизвестного материала

Рентгенограмма порошкообразного поликристаллического материала представляет собой набор различных пиков на диаграммной бумаге (рис. 3.3).

Каждый минерал имеет определенную уникальную рентгеновскую дифрактограмму. При анализе методом рентгеновской дифракции минеральной смеси каждый из минералов будет давать собственную картину, причем эти картины наложатся друг на друга. В случае если смесь содержит не более двух -трех простых веществ, удастся разделить эти картины и затем без труда определить, каким минералам (фазам) они соответствуют.

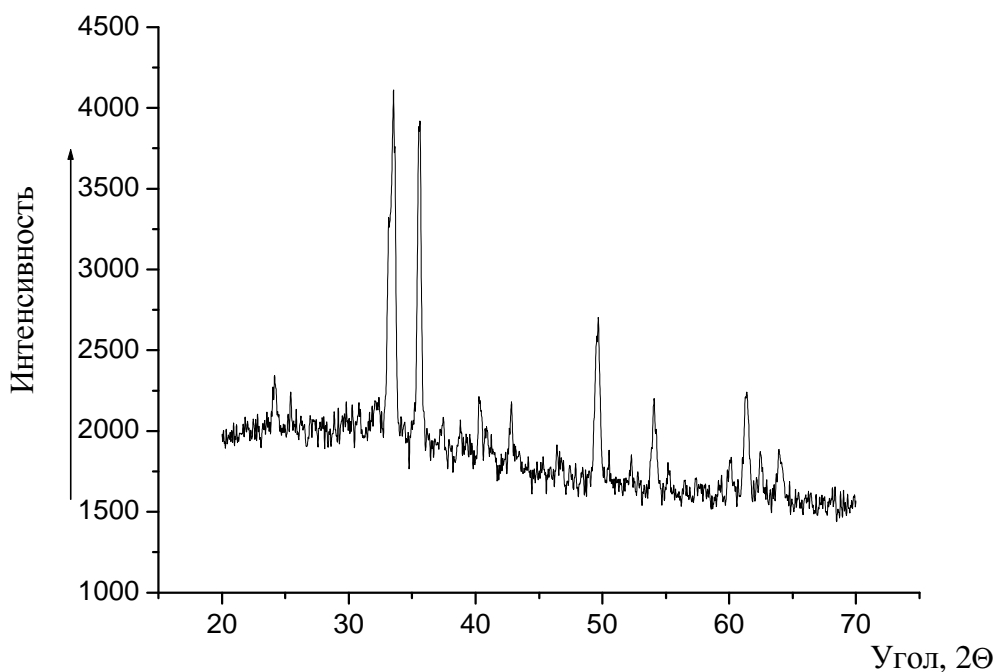


Рис. 3.3. Рентгенограмма порошкообразного поликристаллического материала

Процедура идентификации усложняется по мере увеличения числа фаз в образце, так как отдельные картины начинают перекрываться. Нижний предел определения любого отдельного минерала в минералогической смеси равняется 1-5%, и этот фактор ограничивает число минералов, которое можно определить в образце.

Образец для исследования обычно приготавливается в виде пластины или мелкодисперсного порошка, которым заполняют специальную кювету. Порошок разравнивается и уплотняется. Приготовленный таким образом образец характеризуется неупорядоченным расположением частиц, в плоскости поверхности образца будут представлены все возможные его кристаллографические направления. На поверхность образца направляется монохроматический рентгеновский пучок, угол падения которого в процессе анализа постоянно меняется посредством медленного вращения образца. Дифрагированные пучки определяются и измеряются с помощью соответственным образом расположенного подвижного детектора.

Рентгенофазовый анализ (РФА) является наиболее распространенным физическим методом исследования фаз катализаторов. Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором расстояний (d) между параллельными кристаллическими плоскостями, рентгеновские лучи дифрагируют с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов Θ (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, рис. 3.2) и относительных интенсивностей дифракционных отражений. Порошок катализатора помещают в рентгеновскую камеру. Дифракционные отражения регистрируют на дифрактометре (дифрактограммы), реже – на рентгеновской пленке. Дифракционная картина многофазного образца представляет собой наложение дифракционных картин отдельных фаз. По положению дифракционных максимумов определяют углы α , а затем находят межплоскостные расстояния d в соответствии с формулой Брэгга-Вульфа. В качестве источников рентгеновских лучей используют рентгеновские трубки с анодами из металлов:

Fe ($l = 19.4$ нм),

Cu ($l = 15.4$ нм),

Mo ($l = 7.1$ нм),

Ag ($l = 5.6$ нм).

Если по химическому составу и методу получения катализатора можно предположить его фазовый состав, то проведение РФА заключается в сравнении экспериментальных значений d с набором табличных данных по d и интенсивностям дифракционных максимумов для предполагаемых фаз. Наиболее распространенный и постоянно пополняемый справочник – картотека ASTM (Американского общества испытания материалов).

С помощью РФА можно изучать кинетику фазовых превращений, в том числе в условиях катализа *in situ*. Для этого применяют рентгеновскую камеру малого объема, в которую постоянно вводят реагенты и из которой выводят продукты реакции с последующим анализом на газоанализаторе, например, на хроматографе. Для того чтобы сохранить герметичность проточной камеры реактора, ее изготавливают из металла с бериллиевыми окнами, достаточно прозрачными для рентгеновских лучей.

Кроме определения кристаллической структуры, дифракцию рентгеновских лучей применяют также для определения среднего размера частиц d . Для этого измеряют d по уширению дифракционных линий согласно *уравнению Шерера*:

$$\bar{d} = (l / B_d) \cos \Theta,$$

где B_d - полуширина размытой линии, выраженная как $\Delta(2\Theta)$ (в радианах).

Для определения величины B_d применяют калибровку по веществу, состоящему из большого числа кристаллов правильной формы. Если уширение линий обусловлено также кристаллическими дефектами и деформацией решетки, провести анализ сложнее. Разработаны специальные методы, позволяющие разделить влияние размера частиц и их дефектности.

Для определения размера частиц величиной от 1.0 до 100 нм применяют малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. В этом методе изучается излучение, рассеянное в пределах нескольких градусов ($<5^\circ$) от первичного высококоллимированного пучка. Если образец состоит из частиц одинакового размера, интенсивность рассеяния $I(s)$ определяют по формуле:

$$\ln I(s) = \ln(N_p N_e^2) - 4p^2 / 5 - R_I^2 s^2 + \text{const},$$

где $s = 2\Theta / \lambda$; N_p - число частиц в образце;

N_e - число электронов, приходящихся на одну частицу;

R_I - константа, известная как радиус Гинье и являющаяся мерой размера частиц.

Ее можно определить из наклона прямой в координатах $\ln I(s) - s^2$. Однако, если размер частиц неодинаков, график $\ln I(s) - s^2$ не линеен. В этом случае следует провести касательные к кривой и определить вклады частиц разного размера.

Исследования показали, что скорости фазовых превращений могут изменяться в очень широком интервале времени – от малых долей секунды, до часов и дней. С появлением мощных источников рентгеновского излучения – синхротронов – появилась возможность измерять быстропротекающие фазовые превращения («рентгеновское кино»). Таким методом удалось измерить скорости химических процессов в твердом теле в микросекундном интервале.

Рентгенофлюоресцентная спектроскопия

Уравнения Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d \sin \Theta$ можно использовать для получения информации о минеральном веществе двумя способами:

- 1) если известна λ , а угол Θ можно измерить, существует возможность рассчитать значения d для различных атомных плоскостей в кристаллическом минерале (т.е. рентгеновское излучение можно использовать для определения кристаллической структуры минерала);
- 2) в том случае, если величина d фиксирована или известна, а величина угла Θ определяется, можно рассчитать величину λ .

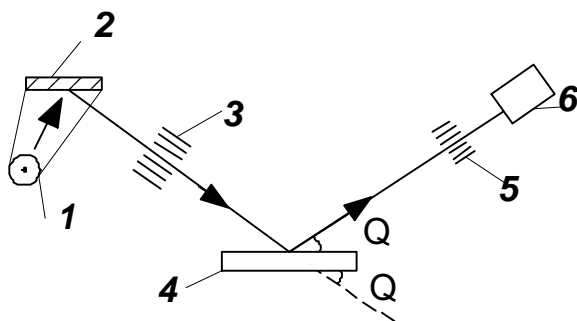


Рис. 3.4. Принцип действия рентгеновского спектрометра (флуоресцентного):

1– рентгеновский генератор; 2– образец; 3– первый коллиматор; 4 – аналитический кристалл с известным значением; 5– второй коллиматор; 6– детектор.

В рентгенофлуоресцентной спектроскопии соответствующим образом приготовленный образец облучается пучком полихроматического рентгеновского излучения (рис.3.4). Получаемые на образце флуоресцентные рентгеновские лучи проходят рентгеновский спектрометр, в котором определяются и измеряются специфические характеристики длин волн.

Для проведения качественного анализа образца достаточно определить элементы, ответственные за эти характеристические пики, и оценить их высоту. Существенно более сложной является процедура, предшествующая количественному химическому анализу. Количественный анализ проводится путем сравнения результатов, полученных для неизвестного образца, с результатами, полученными для известного.

$$\frac{I_{об}}{I_{см}} = K \left(\frac{C_{об}}{C_{см}} \right),$$

где $I_{об}$ – интенсивность характеристической линии для неизвестного образца, $I_{см}$ – интенсивность той же характеристической линии для стандарта, $C_{об}$, $C_{см}$ – концентрации данного элемента в неизвестном образце и стандарте.

Определение плотности

По определению элементарная ячейка должна содержать, по крайней мере, одну формульную единицу (либо атом, либо пару ионов и т.д.). Центрированные, а иногда и примитивные элементарные ячейки содержат более чем одну структурную единицу. Можно вывести простое соотношение между объемом ячейки (V), числом формульных единиц в ячейке (N), формуль-

ной (молярной) массой (M) и плотностью кристалла (D). Выражение для плотности (D) имеет вид:

$$D = \frac{\text{Масса}}{\text{Объем}} = \frac{\text{Формульная масса}}{\text{Молярный объем}} = \frac{M \cdot V}{\text{Объем одной формульной единицы} \cdot N}.$$

Если элементарная ячейка объема V содержит N формульных единиц, то V равен объему одной формульной единицы, умноженному на N .

Поэтому $D = M / VA$, где A – число Авогадро.

Объем обычно выражается в \AA^3 . Чтобы получить плотность в г/см^3 величину V необходимо умножить на 10^{-24} . Поэтому получаем

$$D = \frac{1,66MN}{V}.$$

Для меди (Cu):

$$D = \frac{63,57 \cdot 4 \cdot 1,66}{46,47} = 9,04 \text{ г/см}^3, \text{ где } 46,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 46,7 \text{ \AA}^3 - \text{объем ячейки.}$$

С помощью этой формулы можно:

- 1) получать данные о кристаллической структуре вещества;
- 2) рассчитывать значения любой из 4-х переменных, входящих в формулу;
- 3) сравнивая значения $D_{\text{эксп}}$ (экспериментальное, найденное значение плотности вещества) и $D_{\text{расч}}$ (рассчитанное из рентгеновских данных), получать информацию о наличии точечных дефектов, механизме образования твердых растворов.

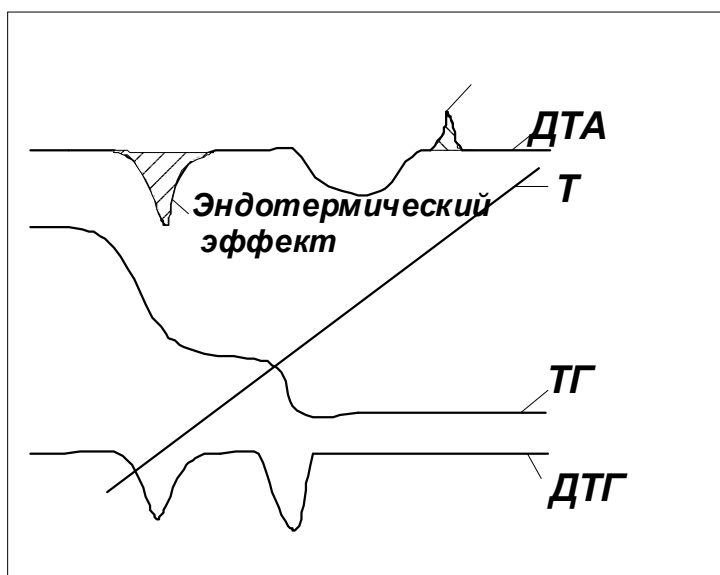
Возможности рентгеновских методов анализа:

- идентификация вещества;
- качественный фазовый анализ;
- количественный фазовый анализ;
- определение параметров элементарной ячейки;

- изучение образования твердых растворов;
- определение размеров кристаллов;
- изучение деформации кристаллов под давлением внешних напряжений;
- изучение фазовых переходов;
- определение кристаллической структуры;
- изучение твердофазных реакций.

3.2. Термогравиметрический анализ

С резким развитием физики и химии твердого тела, химии и технологии синтетических и композиционных материалов возрос интерес к методам термического анализа, которые позволяют получить разностороннюю ин-



формацию о широком комплексе свойств различных материалов. Наиболее совершенным является метод термогравиметрического анализа, выполняемый на дериватографе.

Рис. 3.5. Данные дериватографического анализа

Дериватограф позволяет одновременно определять температуру испытываемой пробы (Т — температурная кривая), изменения ее массы (ТГ — термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы (ДТГ — кривая производной ТГ — кривой) и изменения энтальпии (ДТА — кривая дифференциально-термического анализа) (рис. 3.5).

Протекающие в образце при нагревании различные реакции характеризуются экзотермическим (с выделением тепла) или эндотермическими (с поглощением тепла) эффектами. Возникающие в результате химических пре-

вращений эффекты в большинстве своем сопровождаются изменением массы вещества.

Таблица 3.1

Вид процесса	Эндотермический	Экзотермический
<i>физический</i>		
Абсорбция, адсорбция	-	+
Полиморфное превращение	+	+
Укрупнение кристаллов	-	+
Десорбция	+	-
Плавление	+	-
Переход из аморфного состояния в кристаллическое (рассеивание)	-	+
Сублимация, испарение	+	-
<i>химический</i>		
Хемосорбция	-	+
Реакции разложения	+	-
Дегидратация	+	-
Реакции в твердой фазе	+	+

Потери массы могут вызываться (табл.3.1):

- 1) удалением адсорбированной влаги;
- 2) потерей гидроксильных групп;
- 3) удаление летучих (таких, например, как диоксид углерода CO_2 при разложении карбонатов, оксид серы (III) при разложении сульфатов, оксид серы (II) при разложении сульфидов).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод, при котором разность температур между веществом и эталоном измеряется как функция температуры, когда вещество и эталон подвергаются программированному нагреванию. Эталон – это инертное в исследуемом температурном интервале вещество. Эталон должен иметь такую же величину удельной теплоемкости и теплопроводности, как и исследуемый образец. Обычно при анализе неметаллических веществ в качестве эталонного вещества используют прокаленный при 1300°C оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а для низкотемпературных анализов – NaCl и KCl .

Конструкцию ячеек для ДТА выбирают обычно так, чтобы обеспечить максимальную чувствительность аппаратуры. Для этого используют так называемую дифференциальную термопару. Площадь, заключенная под пиком на кривой ДТА, характеризует величину изменения энтальпии процесса, проходящего в исследуемом образце. Для измерения тепловых эффектов проводят градуировку установки, что позволяет выполнить на ней количественные измерения.

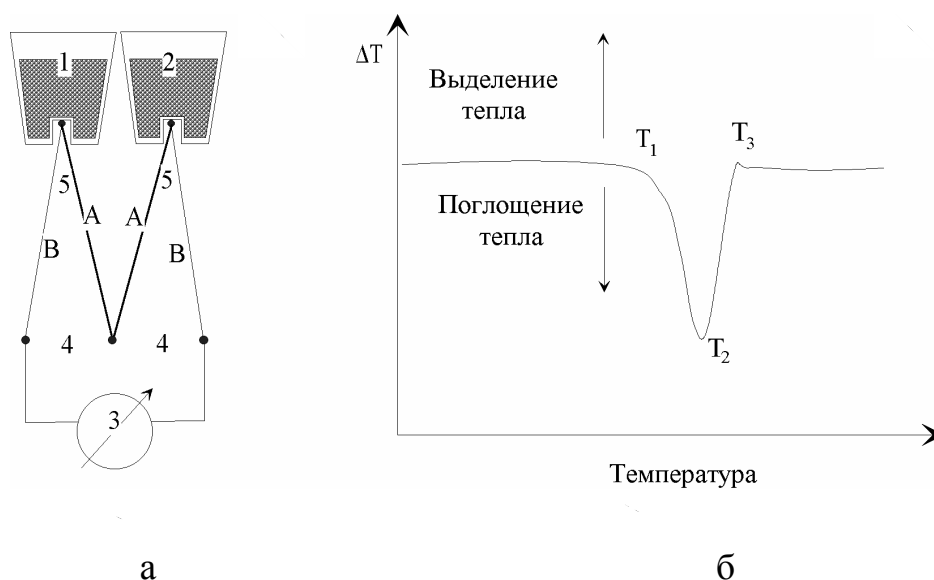


Рис.3.6. Схема включения дифференциальной термопары (а): 1—образец; 2—эталон; 3—гальванометр; 4—холодный спай термопары; 5—горячий спай термопары; А—положительный термоэлектрод; В—отрицательный термоэлектрод, кривая дифференциально-термического анализа (б)

Исследуемый образец и эталон, как правило, помещают в одном и том же блоке, который нагревают или охлаждают с постоянной скоростью. В каждый из контейнеров с веществом вводят одинаковые термопары, которые соединяются между собой так, как показано на рисунке 3.6, а. Пока температуры исследуемого образца и эталона одинаковы, термо-ЭДС, так называемой дифференциальной термопары, равна нулю. Когда в изучаемом образце начинаются процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, возникает некоторая разность температур ΔT между образцом и эталоном, которая ре-

гистрируется в виде ненулевой величины ЭДС дифференциальной термопары.

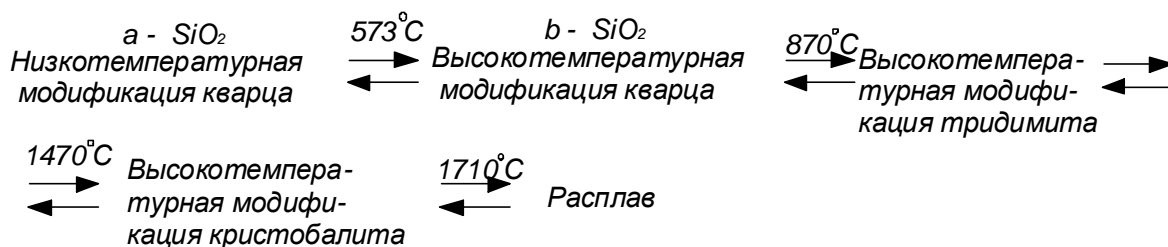
Обычно используется и третья термопара (на рисунке не показана), которая служит для измерения температуры нагреваемого блока. В результате получают зависимость ΔT от температуры (рис. 3.6, б). На горизонтальной базовой линии, отвечающей условию $\Delta T=0$, хорошо заметен острый пик, связанный с тепловым эффектом в исследуемом образце. Температуру этого теплового эффекта условно принимают равной либо T_1 (температура начала отклонения от базовой линии), либо T_2 (температура максимального отклонения от базовой линии). Хотя, вероятно, более правильно выбирать в качестве температуры теплового эффекта именно T_1 , на практике часто трудно точно установить это значение. Поэтому обычно температуре теплового эффекта приписывают значение T_2 .

Возможности термогравиметрического метода

1. Изучение полиморфных превращений и контроль свойств.

Метод ДТА позволяет просто и точно изучать полиморфные превращения твердых веществ. Такие исследования представляются весьма важными в связи с тем, что многие физические и химические свойства материалов могут модифицироваться или полностью изменяться, вследствие фазовых превращений (рис.3.7).

Например:



При эксплуатации огнеупоров на основе кремнезема вредное влияние на свойства материала оказывают данные превращения. Протекание этих превращений связано с уменьшением объема, поэтому механическая прочность уменьшается.

2. Построение фазовых диаграмм.
3. Изучение механизма разложения.
4. Изучение кинетики разложения.
5. Измерение энтальпии и теплоемкости.

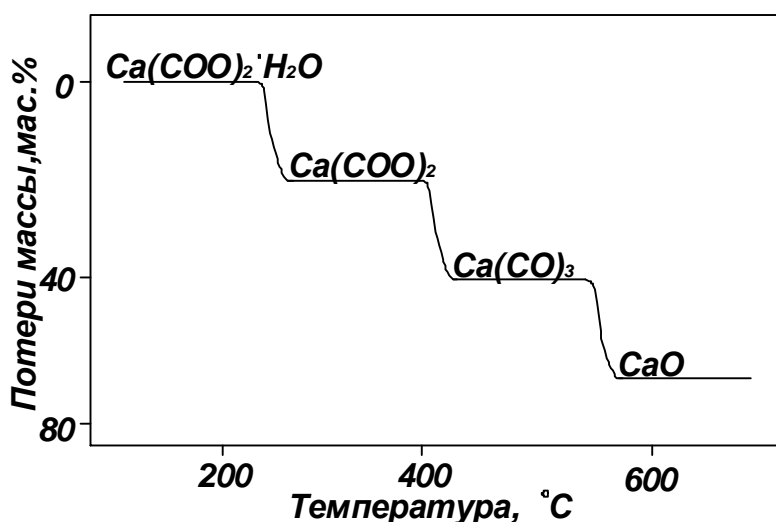


Рис. 3.7. Схема многостадийного разложения гидрата оксалата кальция

Термические эффекты характеризуются площадью, которая прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца.

Термические эффекты характеризуются площадью, которая прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца.

3.3. Инфракрасная спектроскопия

Первые исследования инфракрасной спектроскопии относятся к началу XIX века, однако лишь сравнительно недавно был достигнут существенный прогресс в использовании этого метода для определения минералов.

При облучении минерала в инфракрасном диапазоне (длина волн от 1 мкм до 1 мм) он дает характеристический спектр, содержащий информацию относительно межатомных связей. Инфракрасный спектр можно получить при поглощении, отражении или испускании соответствующего излучения. В минералогии, как правило, используется метод поглощения. Спектр поглощения образца представляет собой графическое изображение количества излучения, поглощенного, (или, напротив, пропущенного) в зависимости от частоты излучения (рис.3.8). Инфракрасные спектры поглощения содержат информацию как о структуре, так и о связях в веществе. Эти данные, имеющие большую ценность для характеристики органических материалов, могут

также использоваться для диагностики некоторых видов неизвестных минеральных образцов.

В ИК-спектрах неорганических веществ интенсивные полосы отвечают колебаниям группировок с ковалентным типом связи, например гидроксильных групп, связанных молекул воды, оксо-анионов (карбонатов, нитратов, сульфатов).

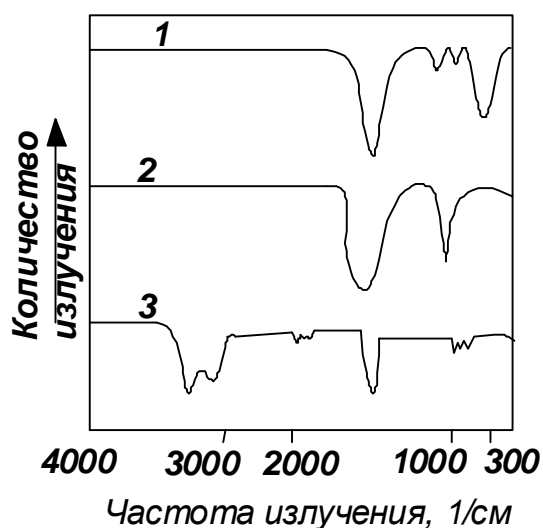


Рис. 3.8. ИК-спектры поглощения:
1 – кальцит CaCO_3 ; 2– NaNO_3 ; 3– гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Полосы в области $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ обычно характерны для различных форм ОН – групп. Полосы в области $350\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ совершенно различны для трех данных соединений.

Устройство инфракрасного спектрометра

ИК-спектрометр состоит из источника излучения, монохроматора и фотометрической части с регистрирующим устройством. Источником излучения является глобар (стержень из карбида кремния, Ni – Cr проволоки). Прибор сконструирован таким образом, что излучение, испускаемое источником, разделяется на два пучка, один из которых проходит через рабочую кювету с веществом, а другой – через кювету сравнения. Оба пучка направляются попеременно на входную щель монохроматора. Если излучение в обоих пучках поглощается неодинаково, то приемник регистрирует попеременно то большую, то меньшую интенсивность.

ИК-спектроскопия была впервые применена к исследованию поверхностных соединений в работах А.Н. Теренина на примере ОН-групп на поверхности оксидов в области обертонов ($\sim 4000 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектроскопия поверхностных соединений часто приводит к более интенсивным полосам поглоще-

ния, чем в спектрах, соответствующих объемных соединений. При взаимодействии молекул с поверхностью понижается их симметрия, в связи с чем практически все колебания становятся активными в ИК-области. Даже молекулярную адсорбцию таких неполярных молекул, как H_2 , N_2 , CH_4 , удастся наблюдать в ИК-спектрах после адсорбции.

Для исследования процессов на поверхности используется ИК-спектроскопия пропускания, отражательная и эмиссионная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения.

Спектрофотометры для измерения ИК-спектров на пропускание регистрируют пропускание (T). В соответствии с *законом Ламберта-Бэра или Бугера-Ламберта-Бэра*

$T = I / I_0 = 10^{-kd}$, где I - интенсивность пропущенного монохроматического света; k - коэффициент погашения; d - длина поглощающего слоя, в нашем случае - толщина слоя катализатора.

Количественный спектроскопический анализ осуществляют с помощью величины оптической плотности D , определяемой по формуле:

$D = \lg(I / T) = \epsilon cd$, где ϵ - коэффициент экстинкции; c - концентрация поглощающего вещества.

Чувствительность метода определяется как характеристиками детектора излучения (чувствительные термопары, термосопротивления и др.), так и коэффициентом экстинкции изучаемого вещества. В традиционно используемых ИК-приборах можно оценить количество поглощающих молекул, необходимых для получения достаточно интенсивного спектра поглощения. Например, для надежного определения адсорбированных молекул CO необходимо $\sim 10^{17}$ молекул в пробе или 10^{12} молекул/см² при удельной поверхности образца -100м²/г. Поскольку другие колебания характеризуются меньшими значениями коэффициента экстинкции (на 2-3 порядка), то и чувствительность по ним будет существенно меньше.

В последнее время для измерения ИК-спектров используют фурье-спектрометры (FTIR - Fourier transformed infrared), в которых основным эле-

ментом является интерферометр. Поток излучения источника делится на два луча, проходящих через образец и интерферирующих. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал представляет собой сумму большого числа гармонических сигналов. Для получения обычного ИК-спектра сигнал преобразуют с помощью компьютера. Преимуществами фурье-спектрометров являются:

- 1) повышение чувствительности примерно на порядок;
- 2) повышение разрешающей способности от 0.1-1 до 0.001 см^{-1} ;
- 3) высокое отношение сигнал/шум;
- 4) возможность работать в широком диапазоне длин волн;
- 5) быстрая регистрация спектра (секунды и доли секунды), что особенно важно в интересующих нас кинетических исследованиях.

Необходимость одновременного измерения кинетических и спектральных свойств системы («спектрокинетические» исследования) диктует ряд требований к конструкции спектральной кюветы, которая одновременно должна быть и каталитическим реактором. Такая кювета должна иметь небольшой объем, быть полностью обогреваемой, т.е. не иметь «мертвых» зон и «холодных» окон. Существенным является требование безградиентности. Некоторые конструкции таких кювет изображены на рис. 3.9. Они позволяют работать с катализаторами, обладающими малой и большой активностью.

Использование традиционного способа получения спектров поверхностных соединений на пропускание зачастую ограничено сильным собственным поглощением. Поэтому обычно необходимо применять достаточно тонкие прессованные таблетки порошка исследуемого вещества и специальные «окна». Кроме того, в спектральном диапазоне выше 2000 см^{-1} чувствительность достаточно низка из-за значительного собственного поглощения катализаторов. Наконец, из-за большой длины оптического луча в кювете на пропускание, происходит наложение полос поглощения в газовой фазе и поверхностных соединений.

Преодолеть такого рода трудности удастся, применяя методику диффузного отражения в ИК-области спектра. Суть ее заключается в том, что приемник фиксирует свет, рассеянный порошкообразным образцом.

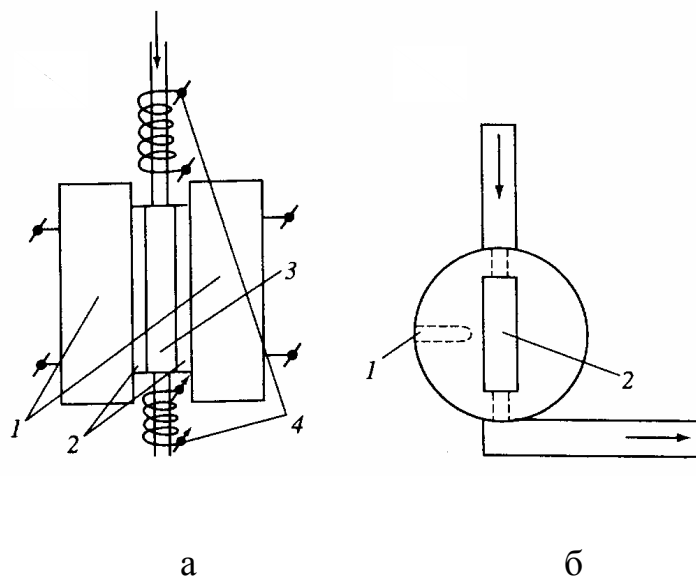


Рис. 3.9. Общая схема кюветы-реактора (а) и реактора (б):

а: 1 – основной нагреватель, 2 – «окно», 3 – реактор, 4 – вспомогательный нагреватель;

б: 1 – карман для термопары, 2 – отверстие для образца.

Для количественного описания спектров диффузного отражения используют формулу Кубелки-Мунка:

$K / S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$, где K - коэффициент поглощения образца; S - коэффициент рассеяния образца; R - доля света, отраженного бесконечно толстым образцом.

В литературе ИК-фурье-спектроскопию диффузного отражения обозначают сокращением DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier-transformed spectroscopy). Ее применяют в спектральном интервале $1800-5000 \text{ см}^{-1}$. Спектроскопию пропускания используют в интервале $400-2500 \text{ см}^{-1}$. Временное разрешение обоих методов – до 1 с.

Реже применяют эмиссионную ИК-спектроскопию. Это единственный спектральный метод, в котором нагрев образца не препятствует измерению, а

является его необходимым условием. Большинство ранних работ по изучению процессов излучения энергии было посвящено эмиссии черного тела. При нагреве черное тело испускает энергию с распределением частот, зависящим от температуры и не зависящим от природы материала, из которого это тело сделано. Однако реальные материалы не являются черными телами и демонстрируют колебательный спектр. Для количественного описания используют выражения типа закона Ламберта-Бэра, а для малопоглощающих, но сильно рассеивающих образцов – математический аппарат спектроскопии диффузного отражения. С помощью эмиссионной спектроскопии удалось получить спектры адсорбированных веществ на поверхности массивных металлов, что не удавалось сделать с помощью других двух методов.

Метод ИК-спектроскопии широко используется в техническом анализе в лабораториях различных предприятий.

Проверка чистоты нитрата аммония

Образец готовят методом прессования таблетки. В этом методе используется пластичность галогенидов щелочных металлов, которую они приобретают при повышенном давлении. Из всех галогенидов чаще всего используется бромид калия. Для приготовления таблетки его тщательно растирают с исследуемым веществом. Количество бромида калия и исследуемого вещества подбирают экспериментально в зависимости от свойств последнего. В рассматриваемом случае берут 700 мг бромида калия и 1,5 мг исследуемого вещества и перетирают в ступке в течение 7 мин. Далее смесь прессуют при давлении 50 МПа в прочную таблетку. Таблетку укрепляют в специальной кювете и помещают в рабочий пучок прибора.

После того как по приведенной методике приготовлены таблетки эталонного нитрата аммония (марки х.ч.) и нитрата аммония, в котором необходимо определить наличие примесей, приступают к регистрации ИК-спектров эталонного нитрата аммония в диапазоне частот $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$; $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. Спектру нитрата аммония отвечают полосы поглощения 826, 845, 1390, 3160 см^{-1} . Далее регистрируют полосы поглощения исследуемого соедине-

ния. Если в данном спектре присутствуют только полосы, отвечающие нитрату аммония, то исследуемое вещество можно считать чистым. Если же в спектре присутствуют и какие-либо другие полосы, то по справочнику определяются примеси.

Определение состава многокомпонентного раствора методом ИК-спектроскопии

При получении сложных удобрений типа аммофоса образуются растворы, содержащие моно- и диаммонийфосфат. Эти соединения могут быть идентифицированы с помощью метода ИК-спектроскопии. Ионы H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} обладают характеристическими (присущими только данному иону) полосами поглощения в ИК-спектре.

Приготавливают 20-25% растворы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и снимают их индивидуальные ИК-спектры.

В спектре раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ присутствуют полосы поглощения 1655, 1465, 1255, 1160, 1082, 950, 882 и 515 см^{-1} . Полосы 515, 882, 950 см^{-1} являются характеристическими для данного соединения в растворе.

В спектре раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ присутствуют полосы поглощения 1655, 1470, 1170, 1082, 995, 860, 550 см^{-1} . Полосы 550, 860, 995 см^{-1} являются характеристическими для спектра данного соединения в растворе.

Далее берут раствор, в котором предполагается присутствие моно- и диаммонийфосфата, подготавливают образец для регистрации ИК-спектра и измеряют спектр данного раствора. При анализе спектра, в первую очередь, обращают внимание на присутствие (отсутствие) полос поглощения, являющихся характеристическими для моно- и диаммонийфосфата.

3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ЯМР – это экспериментальный метод, в основе которого лежит изучение энергии атомных ядер, обладающих магнитным моментом.

Явление резонансного поглощения радиочастотной электромагнитной энергии с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящихся во внешнем однородном постоянном магнитном поле H_0 , на которое накладывается радиочастотное поле H_1 , перпендикулярное полю H_0 , называют ядерным магнитным резонансом (ЯМР). Ненулевым ядерным магнитным моментом обладают ядра ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и другие, часто применяющиеся в химических исследованиях. Для атомов диамагнитных веществ, у которых ядерный спин $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P), возможны две ориентации дипольного момента ядра m : по полю и против поля. Возникающие два уровня энергии E за счет взаимодействия магнитного момента ядра с полем H_0 разделены интервалом $\Delta E = 2mH_0$. В общем случае, для атома с ядерным спином I возникает $2I+1$ уровней энергии. Для измерения спектра ЯМР образец в стеклянной ампуле помещают как сердечник в катушку генерирующего контура H_1 , который расположен в зазоре постоянного магнита, создающего поле H_0 .

Важнейшей характеристикой спектров ЯМР в химических исследованиях является химический сдвиг d – взятое с соответствующим знаком отношение разности частот наблюдаемого сигнала ЯМР и некоторого условно выбранного сигнала (в миллионных долях, м.д.). Химический сдвиг измеряют в безразмерных величинах d_i , отсчитанных от пика эталонного сигнала. Если стандарт дает сигнал на частоте n_0 , тогда $d_i = (n_i - n_0)/n_0$.

Общепринятый стандарт для ПМР (протонного магнитного резонанса) и ЯМР ^{13}C – тетраметилсилан (ТМС).

Метод ЯМР высокоинформативен и позволяет определить по химическому сдвигу детали структуры молекулы, взаимное положение атомов, химически неэквивалентные позиции. Однако эти спектры измеряются, в основном, в жидкости. Для твердых тел из-за коротких времен релаксации и магнитных диполь-дипольных взаимодействий (взаимодействия ядерных спинов с окружающей средой) наблюдаются широкие линии ЯМР, затруд-

няющие регистрацию спектра ЯМР. Однако, если закрутить твердый образец с очень большой скоростью вокруг оси, наклоненной под углом $54^{\circ}44'$ к полю H_0 , в твердом теле можно получить спектры высокого разрешения с почти столь же узкими линиями, как и в жидкости. Такой угол называют магическим углом, а метод – MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance).

Применительно к катализу *in situ* метод ЯМР был успешно использован для изучения таких реакций, как каталитическая полимеризация, которая может быть исследована в жидкой фазе в условиях изолированного статического реактора. Однако для изучения большинства других каталитических реакций *in situ* возникают технические трудности, связанные с необходимостью непрерывного введения реагентов во вращающуюся ампулу-реактор, которые пока препятствуют широкому применению метода ЯМР для исследований *in situ*. Для анализа газовых продуктов обычно приходится вскрывать ампулу. Недостатком является и необходимость применения низких температур, в лучшем случае комнатной, для измерения ЯМР-спектров. Для исследования высокотемпературных реакций реактор после проведения реакции охлаждают. Эта процедура требует нескольких минут.

Самым главным недостатком является малая чувствительность метода ЯМР: требуется более 10^{19} молек/г для атомов водорода в составе молекул (ПМР) и более 10^{20} молек/г (ЯМР ^{13}C). Поэтому применение метода ЯМР, в основном, ограничено катализом на цеолитах, где можно получить высокие эффективные концентрации молекул и промежуточных веществ в образце.

Не имея возможности перечислить все новые методы, отметим, что из всех применяемых в каталитических исследованиях спектроскопических методов наиболее разработанным и распространенным остается ИК-спектроскопия. Поэтому именно ИК-спектроскопию рекомендуют для исследования кинетики каталитических реакций *in situ*.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Понятие остова твердого тела

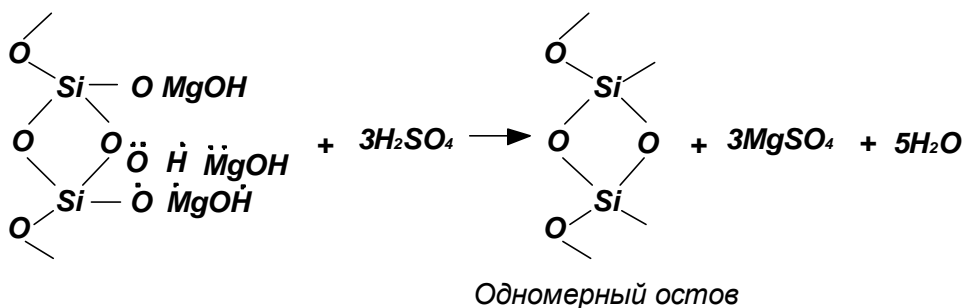
Давно известно, что интенсивная обработка кислотой некоторых силикатов, алюмосиликатов и боросиликатов приводит к почти полному удалению из их состава щелочных и щелочноземельных «оксидов» и выделению твердого кремнеземного или алюмокремнеземного осадка. Обработка алюмоникелевого сплава щелочью позволяет получать пористый материал – никель Ренея, используемый в качестве катализатора.

Сорбенты и катализаторы представляют собой сложные соединения, в строении которых можно различить остов и функциональные группы. Этот вывод явился отправной точкой для остовой гипотезы, разработанной рядом авторов.

Из кристаллохимии известно, что в строении некоторых силикатов имеется одномерный, а в строении других – двухмерный или трехмерный кремнекислородный остов. Алюмокремнекислородный остов имеется в структуре алюмосиликатов.

Образование одномерного остова

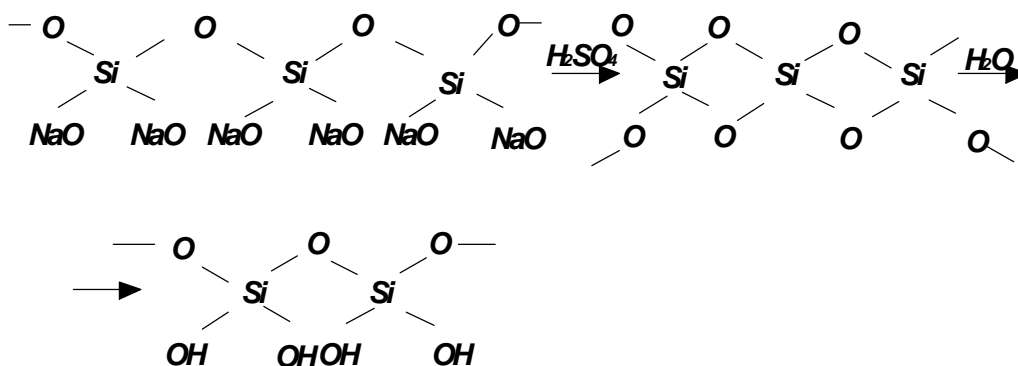
Большой интерес представляет обработка кислотой водного силиката магния $[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{MgOH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2]$. В строении слоистой разновидности минерала – антигорита имеется двухмерный каркас, построенный из сдвоенных кремнекислородных сеток, несущих на себе катионы и молекулы воды. При обработке антигорита кислотой катионы удаляются с раствором солей, выделяется свободный кремнеземный остов минерала.



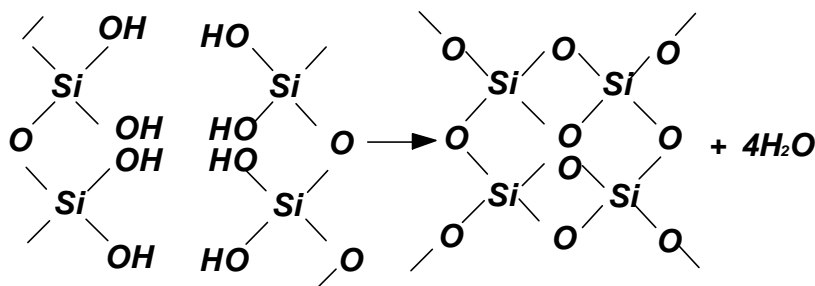
По мере выщелачивания катионов обрывки кремнекислородных сеток сближаются и там, где не мешает включение еще не удаленных катионов, сдвигаются, образуя более плотные кремнекислородные слои. Зная химический состав образца, нетрудно посчитать по рентгеновским данным плотность его кремнекислородного остова. Она составляет 2,24. Пикнометрическое определение дает приблизительно то же значение плотности выделенного из змеевика кремнезема. Таким образом, несмотря на удаление почти 60 % массы вещества, каркас сохраняет неплотное строение.

Образование двухмерного остова

При взаимодействии растворенного метасиликата натрия с серной кислотой при определенных условиях получается гель кремневой кислоты, из которого приготавливают силикагель – широко применяемый активный кремнеземный сорбент. Метасиликат натрия имеет цепочное строение, поэтому процесс образования геля начинается с освобождения кремнекислородных цепей.

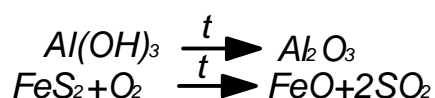


Последние немедленно взаимодействуют с водой и свертываются в клубок, причем в точках соприкосновения, накладывающихся друг на друга участков изгибающейся кремнекислородной цепи, происходит конденсация, ускоряющаяся при нагревании геля:



В местах контакта глобул, благодаря реакции конденсации, возникают кислородные мостики Si–O–Si, прочно связывающиеся друг с другом. Установлено, что специфические сорбционные свойства силикагеля определяются гидроксильным покровом его поверхности. По своему химическому строению активный кремнезем – это поликремневая кислота, т.е. высокомолекулярное соединение, имеющее кремнекислородный остов, функциональными группами которого служат гидроксильные группы.

Выделить остов твердого тела также можно с помощью реакций термического разложения и окисления и др.



4.2. Основные пути получения активных твердых тел

Многочисленные и разнообразные сведения о методах синтеза сорбентов и катализаторов при их сопоставлении приводят к выводу, что существуют следующие основные общие пути получения активных твердых тел:

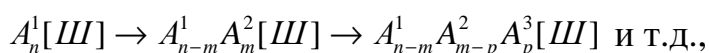
- 1) соединение структурных единиц с образованием прочного остова строения в процессах полимеризации и поликонденсации;
- 2) извлечение из сложного соединения его остова в процессе выщелачивания, обжига, частичного окисления.

Независимо от того, получено ли данное активное твердое тело (катализаторы, сорбенты и т.д.) путем соединения или химического извлечения, в его строении всегда можно выделить остов и облегающие остов атомы и группы атомов.

В сам остов входят атомы трех- и четырех валентных элементов, отличающиеся очень прочными связями (Al, Fe, B, C, Si и др.), нередко в сочетании с атомами кислорода ($\equiv Si - O - Si \equiv$, $\equiv Si - O - Al \equiv$) или с другими элементами. Окружают остов атомы одно-, двух- и трехвалентных элементов (H, O, K, Na, Fe) и атомные группы (SO₂, OH, NH₂ и др.).

С химической точки зрения остов – ненасыщенное высокомолекулярное образование макроскопических размеров – представляет собой макрорадикал $[Ш]^n$, а окружающий остов атомы или группы атомов (ионы) – функциональные группы $A_1, A_2, A_3 \dots$ высокомолекулярного соединения; n – количество свободных мест, «свободных валентностей», выраженное в грамм – эквивалентах.

Наличие в строении активных высокомолекулярных соединений макрорадикала предопределяет протекание их химических превращений по пути образования псевдоморфоз:



где $(n - m) + (m - p) + p = n$ – количество грамм-эквивалентов.

Псевдоморфозы составляют бесконечные ряды соединений одного типа, отличающиеся только соотношением количества функциональных групп (свободных мест) разного ряда.

Каждый данный макрорадикал в зависимости от состава и строения может быть связан только с определенными функциональными группами и оказывает при этом влияние на их активность и химические функции.

Десорбция при нагревании приводит обычно к неполному выделению макрорадикала.

Важно отметить, что на долю функциональных групп приходится сравнительно небольшое количество вещества, основная масса которого сосредоточена в макрорадикале активного соединения. Поэтому очень малое количество поглощенных веществ может сильно изменять химические свойства высокомолекулярных соединений, в особенности, каталитические свойства.

4.3. Химия кластеров

Основы классификации и строения

Благодаря интенсивным исследованиям ученых ряда стран, химия кластерных соединений последнее десятилетие развивается очень бурно. Оказалось, что можно получить соединения, содержащие остов из атомов метал-

лов, образующих металлоцепи, металлоциклы, металлокаркасы и металлополиэдры различной степени сложности.

Установлено, что для каждого элемента периодической системы могут быть получены молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров, образованных данным элементом.

Кластерные частицы металлов

Термин кластер происходит от английского слова cluster – гроздь, рой, скопление.

Пары металлов, как правило, состоят из атомов, хотя в них присутствуют и двухатомные частицы в небольших концентрациях. Физические свойства двухатомных металлических частиц V_2 , Cr_2 , Mo_2 , Cu_2 , Ag_2 и др. изучены достаточно подробно, преимущественно масс-спектрометрическими методами. Получить металлические частицы с числом атомов от 3 до 12 (малые кластеры) существующими методами криохимии чрезвычайно трудно, вследствие их агрегирования. Частицы таких размеров исследовались теоретически. Частицы с числом атомов металла от 13 до 150 имеют размер от 8 до 20 Å. При этом начиная с $N = 13$ появляется возможность образования таких плотноупакованных структур, в которых возникают два сорта атомов: внутренние и поверхностные. Частицы размером от 20 до 100 Å получают методом газофазной нуклеации паров металлов или стабилизацией в полимерных матрицах. Здесь количество поверхностных и внутренних атомов сравнимо. Частицы размером от 100 до 300 Å – это переходная область, от кластерных двухмерных структур к трехмерным, где в центре кластера появляется все большее число внутренних слоев, упаковка которых начинает соответствовать структуре данного металла.

В таблице 4.1 показаны возможные изомеры для небольшого числа атомов металлов ($n = 3 \div 6$).

Таблица 4.1

Изомеры для числа атомов металлов N=3-6

Тип остова	N=3	N=4	N=5	N=6
Полиэдры				
Циклы				
Цепи				

Прежде всего, необходимо отметить, что в отличие от соединений углерода, где «жесткость» четырех гибридных sp^3 – орбиталей диктует выбор возможных изомеров, для атомов металлов, в особенности переходных, геометрические возможности существенно шире, что приводит к значительному увеличению числа возможных изомеров при одном и том же числе атомов.

Таким образом, мельчайшие металлические частицы, служащие остовами для кластерных соединений металлов, имеют огромное число изомеров.

Характерная особенность малых сферических частиц – способность к агрегации, и, чем мельче частица, тем в большей мере у нее выражено это свойство. Для того чтобы предотвратить слипание частиц, их можно обработать некоторыми молекулами, способными взаимодействовать с поверхностными атомами малой металлической частицы. Таким образом, на поверхности частицы образуется «шуба» из молекул лигандов, препятствующая агрегации частиц. Рассмотрим некоторые кластеры (рис.4.1).

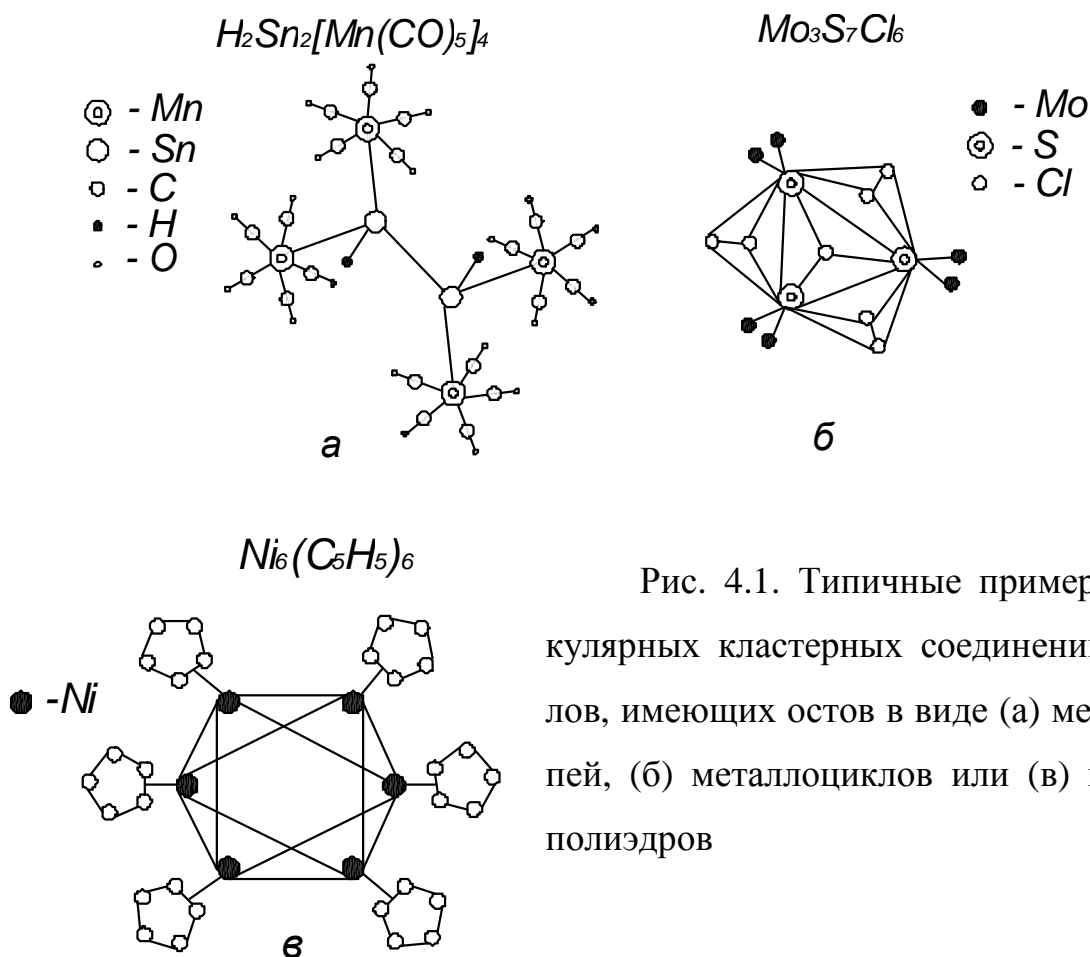


Рис. 4.1. Типичные примеры молекулярных кластерных соединений металлов, имеющих остов в виде (а) металлоцепей, (б) металлоциклов или (в) металлополиэдров

В качестве лигандов могут выступать небольшие летучие молекулы (органические соединения) или полимеры (органические и неорганические).

Таким образом, кластерами называют такие соединения металлов, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металлов, допускающий прямое взаимодействие металл-металл.

КЧМ=Остов (цель, цикл, полиэдр) + Лиганды

Кластерные соединения металлов находят следующее применение:

- 1) кластеры входят в состав нового класса катализаторов-биокатализаторов;
- 2) кластерные образования – основные структурные элементы сверхпроводящих материалов с высокими кристаллическими полями.

4.4. Зонная теория твердого тела

Полупроводники являются наиболее распространенным классом катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Отсюда вытекает вывод о связи каталитической активности с полупроводниковыми свойствами катализатора. Для объяснения электрических и спектральных свойств полупроводников применяется зонная теория твердого тела. Эта теория (в одноэлектронном приближении) описывает энергетический спектр электронов, движущихся в периодическом поле кристаллической решетки. В результате сближения изолированных атомов при образовании периодического кристалла их электронные оболочки перекрываются, и дискретные энергетические уровни электронов атома превращаются в ряд близко расположенных уровней в квазинепрерывном энергетическом спектре. Вместо изолированных уровней образуются зоны определенной ширины по энергии. Такие «разрешенные» зоны разделяются «запрещенными» зонами, но могут и перекрываться с ними, если в изолированных атомах расстояния между соответствующими уровнями малы. Ширина запрещенной зоны тем больше, чем больше расщепление уровня.

Верхнюю зону, заполненную электронами, участвующими в химической связи, называют валентной зоной. Следующую по энергии разрешенную зону, уровни которой не заполнены электронами, называют зоной проводимости (рис. 4.2). В оксидах металлов 4-го периода, не относящихся к переходным металлам, валентной зоной является $2p$ -зона ионов кислорода O^{2-} , а зоной проводимости – $4s$ -зона ионов металла Me^{2+} . В случае оксидов переходных металлов 4-го периода $3d$ -электроны в большинстве случаев не образуют зону и остаются в виде относительно узких $3d$ -уровней, располагаю-

щихся между $2p$ -зоной кислорода и $4s$ -зоной металла. Ширина запрещенной зоны (E_g) в разных оксидах-полупроводниках, т.е. расстояние между «потолком» $2p$ -зоны кислорода (E_v) и «дном» s -зоны металла (E_c) (рис.4.2) равно 1-3.5 эВ. Например, для PbO она составляет 2.2 эВ, а для ZnO – 3.2 эВ. В элементарных полупроводниках величина E_g меньше: для Si – 1.2 эВ, для Ge – 0.74 эВ, но в алмазе (диэлектрик) $E_g = 5.2$ эВ.

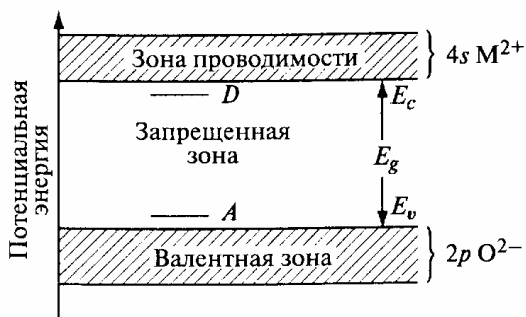


Рис. 4.2. Схема зонной структуры идеального кристалла чистого оксида:

E_g - ширина запрещенной зоны; A - акцепторные уровни; D - донорные уровни

Диэлектрики, принципиально не отличаясь по механизму электропроводности от полупроводников, имеют большее значение E_g и, соответственно, низкую электропроводность. Условно можно принять за границу между полупроводниками и диэлектриками для запрещенной зоны $E_g = 3.5$ эВ (~80 ккал/моль). Например, величина E_g для Al_2O_3 – 7.3 эВ, для MgO – 8.7 эВ, для SiO_2 – 11 эВ.

Зонная структура металлов отличается от зонной структуры полупроводников принципиально: в них зоны перекрываются и запрещенная зона отсутствует, $E_g = 0$. Металлы являются хорошими проводниками.

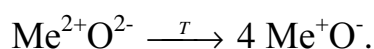
Заполнение электронами происходит последовательно, в порядке возрастания энергии уровней в зонах. Согласно принципу Паули, для твердого тела, содержащего N атомов, в каждой энергетической зоне может находиться $2N$ электронов. Вероятность заполнения электронами уровня с энергией E определяется соотношением Ферми-Дирака:

$$F = \{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}^{-1},$$

где k - постоянная Больцмана; E_F - уровень Ферми.

Уровнем Ферми (уровень химического потенциала) называют энергетический уровень, вероятность заполнения которого электронами при $T > 0$ К равна 0.5. Иначе говоря, уровень Ферми есть средняя граница между заполненными и свободными уровнями.

При абсолютном нуле валентная зона полностью занята электронами, а зона проводимости полностью свободна, электропроводность и свободные заряды отсутствуют. С ростом температуры (T) тепловое движение переносит часть электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для оксидов переходных металлов MeO это соответствует процессу:



При этом, в валентной зоне образуются дырки – квантовые состояния, не занятые электронами. В данном примере дыркой является состояние O^{-} , свободно перемещающееся по $2p$ -зоне кислорода от одного атома кислорода к другому. Электроны в зоне проводимости (в $4s$ -зоне для оксидов металлов 4-го периода) перемещаются в виде состояния Me^{+} от одного атома металла к другому. При возбуждении электроны занимают уровни A , расположенные вблизи «дна» зоны проводимости, а дырки – уровни D вблизи «потолка» валентной зоны (рис. 4.2).

Электропроводность (σ) полупроводников является суммой электронной и дырочной электропроводностей $\sigma_e + \sigma_p$. Лишь в области собственной проводимости возможно равенство электронной и дырочной проводимости. Это может быть при высокой температуре, когда тепловой энергии достаточно для возбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости и когда в обеих зонах образуются электроны и дырки с большей и примерно одинаковой концентрацией. При более низких температурах, близких к температуре катализа, осуществляется примесная проводимость. Она обусловлена образованием примесных или локальных уровней за счет дефектов кристаллической решетки. Атомы таких дефектов располагаются достаточно далеко друг от друга, поэтому зоны не образуются.

Локальные акцепторные уровни A расположены вблизи валентной зоны на расстоянии w с энергией порядка энергии теплового движения kT или 0.1-0.01 эВ (рис. 4.2). Тепловое движение с ростом температуры забрасывает электроны из валентной зоны на акцепторные уровни; в валентной зоне остается большая концентрация дырок, которая значительно выше концентрации электронов в зоне проводимости. В этом случае осуществляется дырочная проводимость или проводимость p -типа.

Аналогичные донорные локальные уровни D расположены вблизи зоны проводимости на расстоянии v порядка энергии теплового движения (рис. 4.2). Электроны, локализованные на донорных уровнях, за счет теплового движения забрасываются в зону проводимости. В этом случае их концентрация намного выше концентрации дырок в валентной зоне и осуществляется электронная проводимость или проводимость n -типа.

Дырочная и электронная проводимость наблюдаются при низкой температуре.

Как правило, оксиды высших валентностей склонны к частичному восстановлению, что приводит к появлению в решетке сверхстехиометрического избытка металла и полупроводимости n -типа. Таковы оксиды TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , MoO_3 , WO_3 . Избыточный металл образует в них донорные уровни. Оксиды низших степеней окисления склонны к частичному окислению, появлению сверхстехиометрического избытка кислорода, образованию акцепторных уровней и полупроводимости p -типа. К ним относят MnO , CoO , NiO , Cu_2O , PbO . Оксиды Cr_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 могут иметь и n -, и p -полупроводимость. При введении примесей в оксид может измениться тип проводимости. Например, введение примеси Ga_2O_3 в ZnO приводит к электронной проводимости, а введение примеси Li_2O – к дырочной проводимости.

4.5. Природа поверхностных центров твердых тел

Многие технологические процессы такие, как адсорбционное разделение смесей, гетерогенный катализ, хроматографическое производство чистых веществ, наполнителей полимеров и смазок, производство материалов для микроэлектроники, приготовление веществ с заданными свойствами – полупроводников, пигментов, катализаторов, невозможны без развития представлений о молекулярных и химических взаимодействиях, происходящих при соприкосновении различных сред с поверхностью твердых тел. Для это необходимы углубленные знания о характере и природе процессов, происходящих на поверхности твердого тела.

Взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела отличается сложностью, вызванной наличием большого числа факторов, влияющих на происходящие процессы. К важнейшим из них, определяющим хемосорбцию молекул и тип поверхностных соединений, можно отнести природу и свойства центров поверхности. Поэтому одной из основных задач при изучении химии поверхности является идентификация центров поверхности, установление их концентрации, выявление различий в их химических свойствах, например, путем исследования взаимодействия каждого из типов центров с адсорбирующими молекулами.

Под термином поверхностный центр следует понимать группу атомов на поверхности, проявляющих химическую активность.

В качестве таких центров можно рассматривать поверхностный атом основной решетки со свободной связью, свободную связывающую орбиталь с большим сродством к электрону и др. Такие центры могут принадлежать однородной поверхности или находиться в ее неоднородных областях, где активность их бывает выше.

Как известно, неоднородность поверхности оказывает большое влияние на химические свойства последней, так как при этом возникает широкий спектр центров адсорбции. Эти центры могут быть связаны и с дефектами неоднородной поверхности, например центры в местах пересечения дислока-

ции с поверхностью. Неоднородность поверхности обусловлена многообразием возможных дефектов, начиная от макроскопических: ступеньки роста, щели, выходы дислокаций и т.д. и кончая точечными: вакансии, атомы в междоузлии, атомы внедрения или замещения. Концентрация дефектов на реальных поверхностях возрастает с уменьшением размера кристаллов и в случае высокодисперсных систем, каковыми является большинство веществ, приближается, а иногда и превосходит концентрацию активных центров.

Рассматривая, например, оксидные материалы, в общем случае можно выделить следующие типы центров, с участием которых будет протекать адсорбция: 1) гидроксильно-гидратный покров; 2) электроноакцепторные катионы металла; 3) электронодонорные ионы кислорода.

4.6. Твердые кислоты и основания

По определению Бренстеда и Льюиса твердой кислотой может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, являющееся акцептором протонов или донором электронов.

В общем случае под твердой кислотой мы подразумеваем твердое тело, на котором происходит изменение цвета основного индикатора либо химическая адсорбция основания. Соответственно, твердым основанием будет называться тело, на котором происходят изменения цвета кислотного индикатора либо химическая адсорбция кислоты. Эти определения вполне адекватно описывают явления кислотно-основной природы, наблюдаемые для различных твердых тел. Они удобны также при рассмотрении гетерогенного кислотно-основного катализа. Полное описание кислотных свойств поверхности твердого тела предполагает определение силы кислотных центров, концентрации (числа) и типа кислотных центров. Кислотные центры могут быть двух типов:

- 1) бренстедовские (В – центры);
- 2) льюисовские (L – центры).

Сила кислотных центров поверхности твердого тела, определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. Если реакция протекает с переносом протона от поверхности к адсорбату, кислотная сила выражается функцией кислотности Гамета H_0 :

$$H_0 = -\lg a_{H^+} f_B / f_{BH^+}; \quad H_0 = pk_a + \lg[B]/[BH^+].$$

В случае реакции с переносом электронной пары от адсорбента к поверхности:

$$H_0 = -\lg a_{H^+} f_A / f_{AH^+}; \quad H_0 = pk_a + \lg[A]/[AH^+],$$

где a_{H^+} – активность протона; f_B, f_{BH^+} – коэффициенты активности нейтрального основания и сопряженной кислоты, соответственно; $[A], [AH^+]$ – концентрация основной и кислотной формы индикатора, соответственно.

Сила основных центров поверхности твердого тела определяется, как способность превращать адсорбированный электрически нейтральный кислый индикатор в его сопряженную основную форму. Существуют два метода измерения основной силы: индикаторный метод и метод адсорбции паров фенола.

Твердые кислоты

- 1) природные глины: каолинит, бентонит, цеолиты;
- 2) нанесенные кислоты: H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 на силикагеле, оксиде алюминия, диатомите;
- 3) катионообменные смолы;
- 4) смешанные оксиды: $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, $B_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot SiO_2$;
- 5) неорганические соединения: ZnO , Al_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZnS , $CaSO_4$, $CuSO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , $AlCl_3$.

Твердые основания

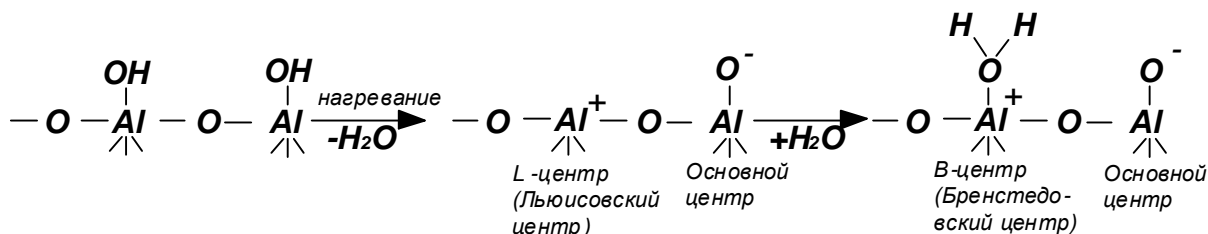
- 1) нанесенные основания: $NaOH$, KOH на силикагеле или Al_2O_3 ; щелочные или щелочноземельные металлы, напыленные на SiO_2 или Al_2O_3 ;
- 2) анионообменные смолы;

3) смешанные оксиды: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$;

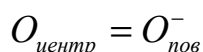
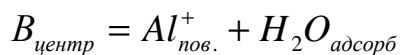
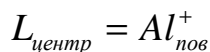
4) неорганические соединения: MgO , Al_2O_3 , ZnO , CaO , SiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , KCN .

Пример кислотно-основных свойств поверхности твердых тел.

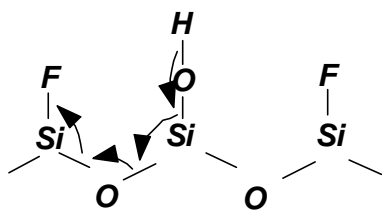
Кисотно-основные свойства поверхности Al_2O_3 .



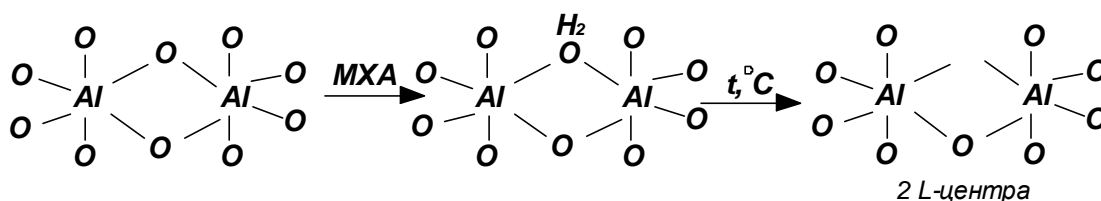
Согласно приведенной схеме льюисовский кислотный центр представляет собой не полностью координированный атом алюминия, образующийся при дегидратации, а слабый бренстедовский центр – центр Льюиса, адсорбированный воду. Основной центр рассматривается как отрицательно заряженный атом кислорода.



Ионизирующее излучение также вызывает образование слабых кислотных центров на поверхности силикагеля.

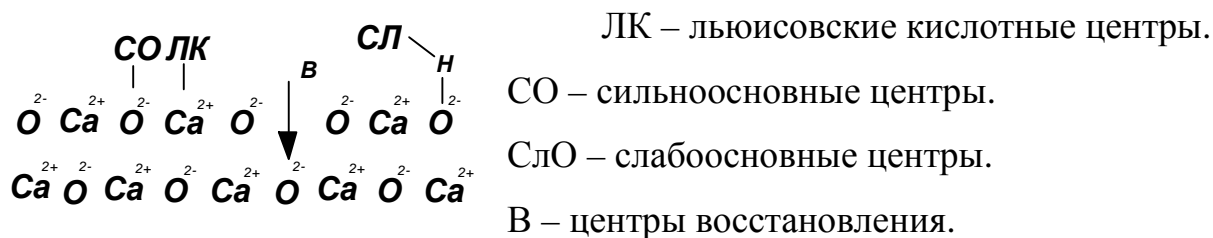


При термообработке после старения в водной среде рентгеноаморфных продуктов активации и рентгеноаморфного осажденного гидроксида формируется новый оксид алюминия Al(III) в координации 5. Оказалось, что энергетически наиболее выгодным вариантом этого процесса является взаимодействие двух соединенных OH -групп, расположенных на общем ребре для двух алюмогидроксильных тетраэдров с образованием мостикового O и молекулярной H_2O . Вода удаляется и освобождает два рядом расположенных иона Al(III) в координации 5. Их можно рассматривать как «парный» льюисовский центр.



Исследованиями с применением ИК-спектроскопии установлено, что такие льюисовские центры обладают необычными для Al_2O_3 адсорбционными свойствами. Молекула CO , например, располагается на них горизонтально, образуя комплексы, характерные для оксидов переходных металлов. На «парных» льюисовских центрах идет диссоциативная адсорбция NH_3 .

Согласно данным Танабе, кислотные центры, основные центры и центры восстановления на поверхности CaO можно представить в виде модели:

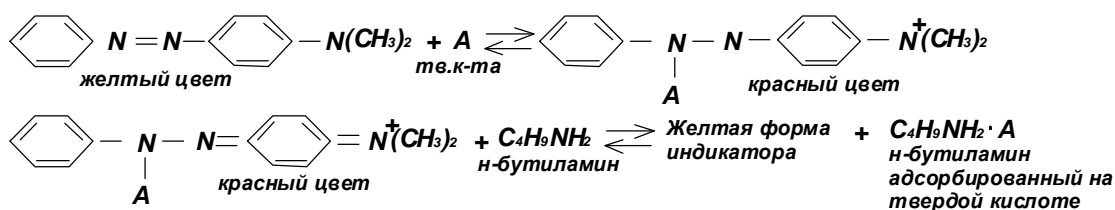


Методика определения кислотности

На практике для измерения кислотности образец массой 0,1 г помещают в пробирку, добавляют 3-5 мл бензола и небольшое количество 0,1% раствора индикатора в бензоле и наблюдают за изменением его окраски.

Концентрация кислотных центров твердого тела представляет собой количество основания, реагирующего с твердой кислотой. Причем, для определения этой величины используют, прежде всего, титрование основаниями, например аминами.

Основная форма индикатора диметилового желтого имеет желтый цвет, который после адсорбции на твердой кислоте изменяется на красный. По титру n -бутиламина, соответствующему обратному переходу красного цвета в желтый. Можно определить концентрацию кислотных центров.



Сверхкислоты

Сверхкислотами называют вещества, обладающие более высокой кислотностью, чем 100% серная кислота. Функция кислотности H_0 (мера силы

кислоты) для 100% H_2SO_4 равна – 11,93, т.е. сверхкислота должна иметь кислотную силу $H_0 < -11,93$.

Твердые сверхкислоты: $\text{SbF}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ $H_0 \approx -13,5$;

$\text{TiO}_2\text{--SO}_4^{2-}$ $H_0 \approx -15,2$.

Сверхкислоты даже при обычных условиях проявляют каталитическую активность в процессах с участием нереакционноспособных насыщенных углеводородов. В мягких условиях протекают реакции изомеризации, крекинга, алкилирования, галогенирования, нитрирования.

Сверхоснования

К сверхоснованиям относятся вещества, имеющие функцию основности H_0 (мера силы основания) больше 26.

Твердые сверхоснования:

CaO (из CaCO_3 при прокаливании $t = 500^\circ\text{C}$) $H_0 \approx 26,3$;

$\text{MgO} - \text{NaOH}$ (пропитка $t = 550^\circ\text{C}$) $H_0 \approx 26,5$;

$\text{MgO} - \text{Na}$ (напыление $t = 650^\circ\text{C}$) $H_0 \approx 35$.

Сверхосновные свойства определяет поверхностный ион O^{2-} оксидов металлов, т.е. чем меньше электроотрицательность окружающих ионов металла, тем выше основность. Кроме того, чем больше расстояние между O^{2-} и ином металла и чем меньше координационное число O^{2-} по отношению к иону металла, тем основность также выше.

Сверхоснование $\text{MgO} - \text{Na}$ активно в реакции изомеризации гексана-1 и др. в то время как чистый MgO неактивен.

Методы выращивания кристаллов чрезвычайно многочисленны и разнообразны. В промышленности и исследовательских лабораториях кристаллы выращивают из паров, из растворов, из расплавов в твердой фазе и многими специальными способами как, например, синтез путем протекания химических реакций, синтез при высоких давлениях, электролитическая кристаллизация, кристаллизация из гелей и др.

ГЛАВА V
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ.
ОСНОВЫ МИНЕРАЛОГИИ

5.1. Образование минералов и горных пород в земной коре

Систематика минералов

Наружная оболочка Земли, называемая литосферой или земной корой, с которой в основном и приходится сталкиваться человеку в своей практической деятельности, состоит из разнообразных минералов и горных пород. Что такое минерал и горная порода? Определение этим терминам могут быть даны в следующем виде.

Минералами называют химические элементы или химические соединения, образующиеся в результате различных физико-химических процессов, протекающих (без какого-либо вмешательства) в земной коре, в водной оболочке или атмосфере, а также в результате взаимодействия между ними.

В виде самостоятельных обособлений, т.е. в чистом виде минералы встречаются редко, обычно они образуют агрегаты (агломераты) – горные породы. Горными породами называют минеральные агрегаты постоянного химического и минерального состава, занимающие значительные участки земной коры. Горные породы могут быть как мономинеральными, состоящими из одного минерала, так и полиминеральными, в состав которых входят несколько минералов.

Все процессы образования минералов и горных пород могут быть разбиты на три группы:

- 1) эндогенные (внутренние), происходящие за счет внутренней тепловой энергии земного шара;
- 2) экзогенные (внешние), происходящие на поверхности земли под действием солнечной энергии, т.е. за счет внешней тепловой энергии земного шара;
- 3) метаморфические процессы, связанные с перерождением ранее образованных минеральных ассоциаций.

По температурным параметрам в эндогенном процессе выделяют несколько стадий: магматическую, пегматито-пневматолитовую и гидротермальную. В наиболее высокотемпературной – магматической стадии образование минералов происходит путем непосредственной кристаллизации магмы.

Магматические процессы протекают на относительно больших глубинах земной коры ($t = 700 - 1200^{\circ}\text{C}$). Минералы здесь образуются непосредственно из магмы, путем ее кристаллизации. Представляя собой очень сложный, в основном, силикатный раствор, магма содержит пары перегретой воды (частично диссоциированной на ионы H^+ и OH^-) и газы F , H_2 , Cl , CO , CO_2 , а также летучие компоненты – S , P , B .

Присутствие газов и летучих соединений уменьшает вязкость магмы и способствует, таким образом, ее кристаллизации. Кроме того, образуя летучие соединения с теми или иными составными частями магмы, газообразные продукты перемещаются вместе с ними в направлении пониженного давления, что нарушает равновесие в магме и приводит к разнообразным реакциям между ее составными частями, результатом чего также является кристаллизация. Образующиеся в результате кристаллизации магмы соединения – минералы – относятся к магматическим. Эти минералы обычно встречаются в виде агрегатов – горных пород. По химическому составу (по содержанию SiO_2) магматические горные породы подразделяются на:

- кислые (от 65 до 75% SiO_2);
- средние (от 52 до 65% SiO_2);
- основные (от 40 до 52 % SiO_2);
- ультраосновные (менее 40% SiO_2).

Пегматитовые процессы выражаются в том, что после кристаллизации основного объема магмы образуется особый остаточный расплав, обогащенный летучими веществами. Из этого расплава в дальнейшем при $600-700^{\circ}\text{C}$ образуются пегматитовые породы.

Пегматитовые процессы выражаются в том, что многие элементы магмы, например, H, O, C, S, Cl, F, N, B, P, As, Sb содержатся в ней в газообразном виде. Выделяясь из магмы и проникая в верхние слои земной коры, где внешнее давление понижено, реагируют друг с другом и с вмещающими их породами, а затем отвердевают, образуя минералы.

Процессы, в которых активную роль при минералообразовании играют газы, называются пневматолитовыми («пневма» по-гречески – «газ»).

Гидротермальные процессы. В основе магматических газов большая роль принадлежит парам воды, находящимся здесь в надкритическом состоянии. Проникая по трещинам в более холодные участки земной коры в смеси с другими газообразными компонентами (C, S, Cl, F, N, B, P, As, Sb), пары конденсируются, образуя горячие водные растворы – гидротермы. Из отложений этих вод и продуктов взаимодействия их с боковыми породами образуются гидротермальные жилы, где формируются некоторые минералы.

Экзогенные процессы. К ним относятся процессы, источником которых в основном служит солнечная энергия. Экзогенные процессы проявляются в действии атмосферных агентов и поверхностных водных растворов, а также в биохимической деятельности организмов (окисление, разложение алюмосиликатов бактериями). Под влиянием этих агентов различные минералы эндогенного происхождения претерпевают глубокие химические и физико-химические превращения, распадаются на основные части. В новых условиях, господствующих на земной поверхности, возникают иные, более устойчивые для этих условий минеральные виды и их ассоциации – осадочные горные породы.

Принципы классификации минералов

В кристаллохимической классификации наряду с химическим характером соединений учитывается тип химической связи между структурными элементами минералов и их координация, тип упаковки, а также мотив структуры.

Соотношение между химическими и структурными признаками минеральных видов в кристаллохимических классификациях выражается в определенной последовательности: тип, класс, подкласс, отдел, группа, подгруппа, вид. Выделяются всего 5 типов: простые вещества, сульфиды, оксиды и соли (кислородные соединения), галогениды, органические соединения.

5.2. Способы получения твердых тел

Основные представления о росте кристаллов

Кристаллическое вещество может образовываться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов. Переход в кристаллическое состояние – это качественный скачок, который происходит при строго определенной температуре кристаллизации. Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе.

Первый этап – это возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту.

Второй этап – дальнейший рост этого зародыша.

Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения или пересыщения раствора.

Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации процесса зародышеобразования новой фазы, зависит от числа частиц n (атомов, молекул, ионов), из которых складывается зародыш. При некотором значении n достигается критическая величина зародыша, после чего он может расти спонтанно, вырастая в кристалл.

Работа образования зародыша, обусловленная тем, что кристаллическому состоянию соответствует внутренняя энергия, наименьшая по сравнению с газом или жидкостью, рассчитывается как разность энергии, которую необходимо затратить на создание поверхности раздела двух фаз – метастабильной и стабильной и уменьшение свободной энергии системы.

Способы зародышеобразования кристаллов:

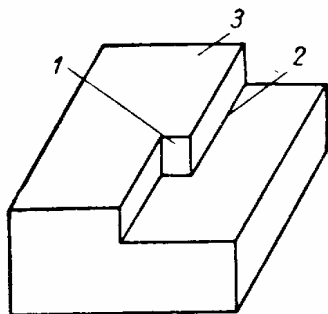
- 1) кристаллизация из метастабильной фазы;
- 2) внесение затравки.

В отличие от описанного гомогенного зарождения, т.е. самопроизвольного образования зародыша кристаллизации внутри метастабильной фазы, при гетерогенном зарождении зародыши образуются на частицах другой фазы – пылинках, частицах примеси, стенках сосуда, на инородных предметах, в частности, введенных в расплав или раствор кристаллах, от которых начинается рост нового кристалла, так называемых затравках. В промышленных методах кристаллизации чаще используют именно гетерогенное зарождение, применяя затравки из выращенного вещества или из изоморфных ему веществ.

Согласно молекулярно-кинетической теории рост кристалла происходит за счет образования двумерных зародышей на грани растущего кристалла. Двумерный зародыш состоит из участка новой сетки, достигшего критической величины. Если величина его меньше критической, зародыш не растет, а растворяется, если больше критической – присоединение новых частиц к нему энергетически выгодно и он разрастается в ширину, образуя новую плоскую сетку на грани кристалла. Молекулярно-кинетическая теория приходит к выводу, что кристалл может начать расти лишь при пересыщении (переохлаждении) раствора не меньшем, чем на десятки процентов. На рисунке 5.1 показано нарастание слоя на кристалл. Цифрами обозначены три различных участка, на которые может осесть частица из раствора. С наибольшей долей вероятности эта частица будет привлекаться во входящий трехгранный угол (позиция 1), так как при этом происходит наибольшее выделение энергии.

Входящий двугранный угол (позиция 2) занимает второе место, а наименее вероятному случаю присоединения частицы отвечает позиция 3.

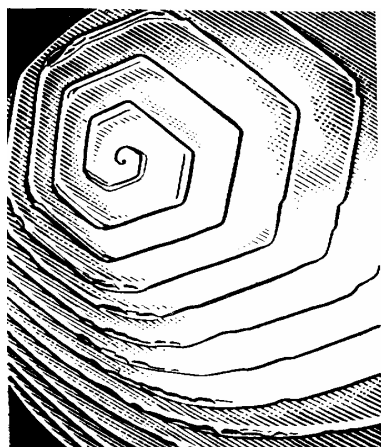
Рис. 5.1. Возможные случаи (1, 2, 3) посадки частицы на растущий кристалл



В соответствии с этим, на кристалле не должно образовываться нового слоя до тех пор, пока растущий слой целиком не закончит своего формирования. Таким путем возникнет идеально образованный кристалл в виде выпуклого многогранника с плоскими гранями.

Однако реальные процессы кристаллизации начинаются при сколь угодно малых пересыщениях, порядка долей процента. Причем реальные кристаллы тем более совершенны, чем меньше пересыщение, при котором они росли. На поверхности реального кристалла всегда имеются нарушения, дефекты, несовершенства. Грань никогда не бывает идеально плоской. Присоединение частицы к месту локального нарушения структуры энергетически более выгодно. Согласно теории спирально-слоистого роста кристаллов самым вероятным оказывается присоединение частицы к выходу винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла представляет собой ступеньку, к которой легко может присоединиться новая частица. Рост происходит путем спирально-слоистого нарастания грани.

Рост кристалла осуществляется путем присоединения отдельных частиц к постепенно продвигающемуся выходу спирали, поэтому для роста не



требуется образование двумерного зародыша. Расчет показывает, что слоисто-спиральный рост, осуществляемый с помощью винтовых дислокаций, может происходить из паров или растворов при сколь угодно малых пересыщениях (рис. 5.2).

Рис. 5.2. Спираль роста грани карборунда (SiC)

Таким образом, рост кристалла может осуществляться двумя путями:

- 1) за счет образования двухмерного зародыша на грани;
- 2) слоисто-спиральный рост (при помощи дислокаций).

Эпитаксия и топотаксия

Закономерное ориентированное нарастание кристаллов одного вещества на кристалле другого называется эпитаксией.

Для получения монокристаллических тонких слоев, которые используются во многих электронных устройствах, разработаны специальные методы. Они основаны на использовании принципа ориентационного соответствия между растущим кристаллом и кристаллом-затравкой. Рост кристалла при сохранении двухмерного соответствия называется эпитаксиальным, при сохранении трехмерного соответствия – топотаксиальным. При эпитаксиальном росте тонких слоев ориентированный рост происходит на поверхности подложки. В качестве подложки могут быть использованы кристаллы того же или подобного состава, а также кристаллы с иной природой, но с параметрами решетки, отличающимися на поверхности от параметров получаемого слоя на несколько процентов.

Эпитаксиальный рост чрезвычайно широко используется в технике для получения тонких монокристаллических пленок. Эпитаксиальное наращивание металла на каменную соль или другие растворимые ионные кристаллы применяется для изготовления тонких металлических монокристаллических пленок. Металлические пленки Ag, Au, Pd и другие конденсируются в вакууме на плоскость скола NaCl, после чего кристалл соли растворяется в воде, а тонкая монокристаллическая пленка остается в воде. Именно так готовят тонкие металлические пленки для электронно-микроскопических исследований.

Выращивание тонких полупроводниковых пленок особенно важно в микроэлектронике, где рабочими элементами схем должны служить монокристаллические бездефектные тонкие пленки. На эпитаксиальных методах технологии основана планарная технология в полупроводниковой электронике, принцип которой таков: на монокристаллическую подложку фотогра-

фическим методом наносится чертеж полупроводниковой схемы, а затем, последовательно закрывая то одну, то другую часть схемы, эпитаксиально наращивают на ней новые слои – полупроводниковые, диэлектрические, металлические. Эпитаксиальные пленки выращивают путем напыления в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов.

5.3. Краткие сведения о методах выращивания кристаллов

а) Выращивание из паров

Применяется в основном для получения эпитаксиальных пленок и нитевидных кристаллов. Из газовой фазы можно растить и кристаллы, весьма совершенные, правильно ограненные, но небольшие. Для кристаллизации из газовой фазы широко используют химические транспортные реакции. В этом случае над исходным веществом проходит поток газа, образующего и уносящего с собой газообразные продукты реакции, которые оседают затем в зоне кристаллизации. Например, монокристалльные пленки CdS выращивают при непрерывном потоке водорода и сероводорода над металлическим кадмием.

б) Выращивание из растворов

Способ основан на диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу при понижении температуры. Можно получать кристаллы различных размеров. Особый метод кристаллизации из растворов – это гидротермальный синтез, применяемый для веществ, у которых растворимость при комнатной температуре и нормальном давлении мала, а при повышенном давлении и температуре она резко повышается.

в) Выращивание из расплавов

Применяется в промышленности наиболее широко. Преимущества: относительная простота аппаратуры, возможность использования высоких скоростей роста. Недостатки: большая дефектность образующихся кристаллов. После роста требуется специальный обжиг.

5.4. Твердофазные реакции

Для синтеза поликристаллических порошковых материалов часто используют прямое взаимодействие смесей исходных реагентов. Твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом при обычной температуре и для реакции между ними, протекающей с заметной скоростью, необходимо нагревание часто до $1000 - 1500^{\circ}\text{C}$.

Примером простейшей топохимической реакции является реакция разложения твердых веществ. Рассмотрим обобщенную кривую «степень превращения – приведенное время» для данной реакции (рис.5.3).

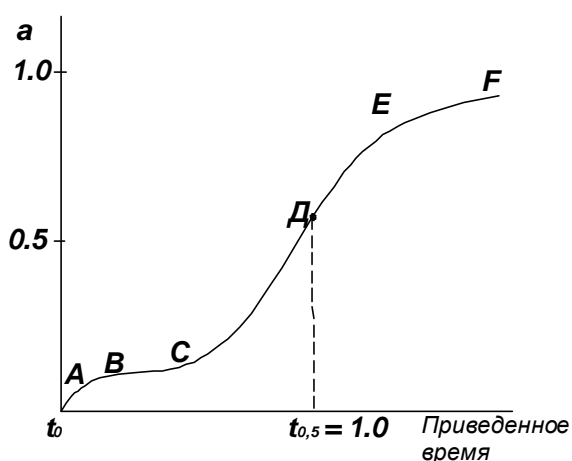


Рис. 5.3. Кривая зависимости степени превращения от приведенного времени. Условия: $t_{0.5} = 1,0$ при $a = 0,5$

Участок А относится к начальному процессу, иногда его связывают с разложением примесей или нестабильностью вещества на поверхности. Участок В – индукционный период, обычно завершающийся образованием стабильных зародышей. Участок С – период ускорения, в течение которого происходит рост таких зародышей.

Вполне вероятно, что этот процесс сопровождается дальнейшим зародышеобразованием, вплоть до максимального значения скорости реакции в точке Д, после чего дальнейшее образование зародышей становится невозможным в силу их взаимного перекрывания и расходования реагента. Это приводит к периоду замедления (или спаду) Е, который продолжается до завершения реакции (F).

Почему протекание твердофазной реакции затруднено? Для того чтобы ответить на этот вопрос и понять, почему заметная скорость реакции наблюдается только при высоких температурах, рассмотрим взаимодействие кристаллов MgO и Al_2O_3 , тесно соприкасающихся по общей плоскости (рис. 5.4).

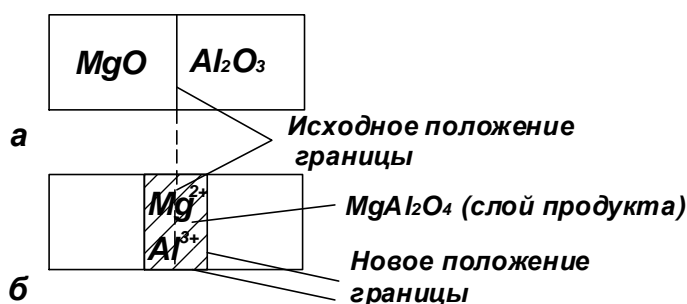


Рис. 5.4. Схема взаимодействия кристаллов MgO и Al_2O_3

В результате соответствующего теплового воздействия на границе раздела кристаллов возникает слой $MgAl_2O_4$. Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют зародышеобразование, так как совершающаяся при этом структурная перестройка требует разрыва имеющихся связей и образования новых, а также миграции атомов на расстояние, которое является весьма значительным.

Ионы Mg^{2+} в MgO и Al^{3+} в Al_2O_3 размещаются в регулярных узлах решетки, и их перемещение в соседний незанятый узел происходит с большим трудом. Только при высокой температуре ионам сообщается (тепловая) энергия, достаточная для того, чтобы тот или иной ион мог покинуть свою нормальную позицию в решетке и начать диффундировать через кристалл. Таким образом, образование зародышей $MgAl_2O_4$ требует некоторой перегруппировки кислородных ионов в месте локализации будущего зародыша и одновременно взаимного обмена ионов Mg^{2+} и Al^{3+} через поверхность раздела фаз.

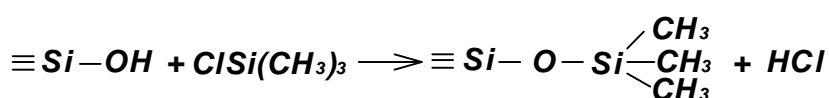
Следующий этап взаимодействия – рост образующегося слоя продукта реакции – может протекать еще более затрудненно, чем зародышеобразование. Для того чтобы реакция развивалась дальше и толщина слоя $MgAl_2O_4$ увеличилась, необходима встречная диффузия ионов Mg^{2+} и Al^{3+} через слой имеющейся уже шпинели к новым реакционным поверхностям. При этом появляются уже две такие поверхности: одна отделяет MgO от $MgAl_2O_4$, а другая – $MgAl_2O_4$ от Al_2O_3 . Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что скорость твердофазных реакций в большей степени зависит от 3-х факторов:

- 1) площади контакта между реагирующими твердыми фазами (площади поверхности реагентов);
- 2) скорости зародышеобразования новой фазы;
- 3) скорости диффузии ионов в фазах – участниках реакции, в особенности, продукта реакции.

5.5. Получение твердых веществ путем химической сборки структурных единиц по заданной программе

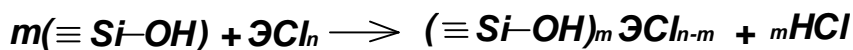
Воспроизводимый синтез твердых веществ может осуществляться путем химической сборки структурных единиц на соответствующих матрицах. Проводя по определенной программе ряд актов химической сорбции не менее чем бифункциональных молекул то одних, то других веществ, химически конденсирующихся на подготовленной для этого поверхности твердого тела, удастся монослой за монослоем осуществлять химическую сборку твердых веществ. Строение синтезированных веществ в точности отвечает запрограммированному.

Давно известно, что путем хемосорбции можно модифицировать сорбенты, т.е. изменять состав и свойства поверхности. Так, при нанесении триметилхлорсилана на силикагель:



до 93% OH-групп замещаются группами $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$. В этой реакции происходит достраивание структуры кремнезема за счет атомов кремния триметилхлорсилана.

Известно, что поликремневая кислота может присоединять моно-, ди- или трихлоридную группу:



Рассмотрим процесс обработки силикагеля TiCl_4 .

Монохлоридная группа присоединяется при высокой концентрации ОН-групп на поверхности:

а)



При меньшей концентрации ОН-группы на поверхности идет реакция:



При еще меньшей:



Продукты конденсации поликремниевой кислоты с хлоридами представляют собой полисиликаты оксихлоридов соответствующих элементов, т.е. твердые соединения, наследующие высокомолекулярный кремнекислородный остов поликремниевой кислоты. Все эти продукты при нагревании, например, до 180°C легко гидролизуются парами воды, превращаясь при этом в соответствующие гидроксиполисиликаты. Так, полисиликат гидроксититана получается в результате следующей реакции:

б)



Опыт показал, что гидроксильные группы гидроксиполисиликатов так же активны, как и гидроксильные группы поликремниевой кислоты. Поэтому все гидроксиполисиликаты вступают в реакцию конденсации, в частности, с хлоридами, причем необязательно того же элемента, который входит в состав гидроксиполисиликата. На этом и основан синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания. Чередованием реакций вышеуказанного типа, т.е. реакций конденсации (1) – (3) и гидролиза (4), обозначим эти два типа реакций через (а) и (б), пара которых составляет один цикл молекулярного наслаивания, можно получить один монослой за другим, связанные друг с другом и с исходным твердым веществом межатомными связями, т.е. синтезировать новые твердые вещества.

Точная воспроизводимость состава и строения синтезируемых соединений, т.е. получение индивидуальных твердых соединений этим методом

обеспечивается благодаря тому, что реакции (а) и (б) проводятся при непрерывном подводе реагентов – паров хлоридов или воды и удалении продуктов реакции HCl , т.е. в условиях необратимости.

Молекулярное наслаивание на силикагеле удалось произвести для целого ряда веществ, в том числе многочисленных хлоридов, а именно с тетраэдрами титана, германия, олова; с трихлоридом фосфора, алюминия, железа.

Молекулярное наслаивание представляет собой один из методов синтеза твердых веществ путем сборки на матрице структурных единиц. Этим методом можно получать многочисленные твердые вещества, регулируя порядок расположения слоев, а также толщину слоя с точностью до одного моно-слоя.

Исследованиями установлена линейная зависимость толщины слоя синтезируемого вещества от количества циклов наслаивания. Синтез кремнекислородных слоев толщиной более 100\AA на монокристаллах кремния проводили, исходя из SiCl_4 и H_2O , тем же методом и в тех же условиях, что и синтез титанокислородных слоев на силикагеле.

Монокристаллы кремния гидратировали в парах воды при 180 или 500°C в атмосфере очищенного азота. Каждый цикл наслаивания осуществляли в результате 4-х последовательных операций:

- 1) обработка гидратированной поверхности образца четыреххлористым кремнием;
- 2) удаление образовавшегося хлористого водорода;
- 3) гидролиз поверхностных хлорсодержащих групп парами воды при температуре 180°C ;
- 4) высушивание образца.

Толщина синтезированного слоя растет линейно с увеличением числа циклов молекулярного наслаивания (рис.5.5).

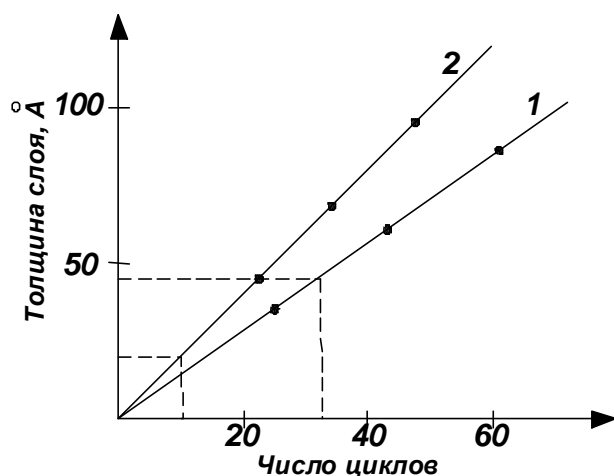


Рис. 5.5. Зависимость толщины слоя синтезируемого вещества от количества циклов наслаивания.

Температура гидратирования в парах воды: 1– $t=500^{\circ}\text{C}$, 2 – $t=180^{\circ}\text{C}$

5.6. Реакции внедрения и ионного обмена, как методы получения новых соединений на основе существующих структур

Реакции внедрения (встраивания в кристаллическую структуру дополнительных атомов, ионов или молекул) и ионного обмена (замещение ионов одного вида на другие при обработке твердых фаз расплавами солей или водными растворами) – также применяются при получении новых твердофазных соединений. Для того чтобы твердое соединение вступало в эти реакции, его структура должна удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является высокая степень «открытости» структуры, позволяющая посторонним атомам или ионам легко диффундировать в объеме кристалла и легко покидать его. Структуры графита и TiS_2 , образующие соединения внедрения (интеркалаты), имеют слоистый характер. При внедрении посторонних атомов или ионов в межслоевое пространство слои раздвигаются, а при последующем удалении внедрившихся частиц вновь сближаются.

Перечисленные типы соединений и реакций интересны не только тем, что расширяют возможности препаративной неорганической химии, но и решают многие технологические задачи. Так, цеолиты благодаря способности к ионному обмену могут служить в качестве ионообменников для уменьшения жесткости воды. В дисульфид титана TiS_2 можно внедрить ионы

Li^+ , благодаря этой особенности TiS_2 перспективен в качестве материала обратимых электродов трехфазных электрических аккумуляторов.

Дисульфиды переходных металлов IV, V, VI групп имеют слоистые структуры и могут образовывать соединения внедрения. Рассмотрим TiS_2 . Сендвичная структура этого соединения изображена на рисунке 5.6.

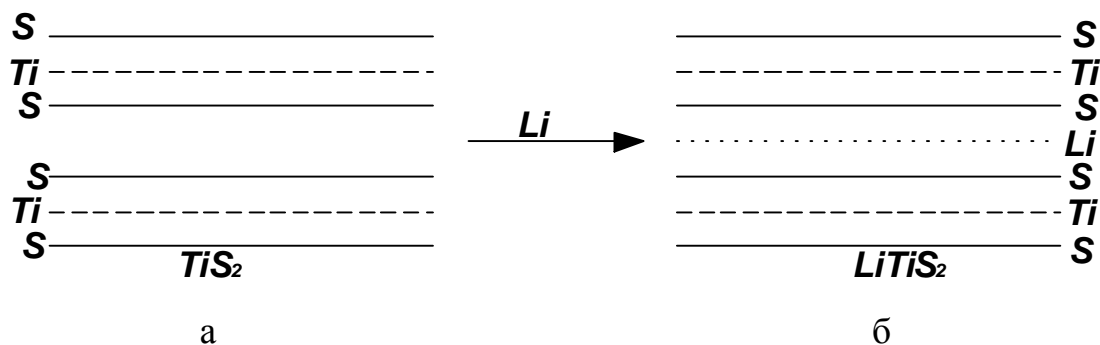


Рис.5.6. Сендвичная структура а – TiS_2 и б – LiTiS_2

Каждый сендвич (пакет) образован двумя слоями атомов серы, между которыми имеется слой атомов титана. Для разъединения соседних пакетов необходимо преодолеть лишь слабое притяжение Ван-дер-Ваальсовских сил, связывающих обращенные друг к другу слои серы. Посторонние атомы или ионы могут легко внедряться между этими слоями. Внедряясь в межслоевое пространство TiS_2 ионы лития, вызывают расширение решетки в направлении, перпендикулярном слоям. Эту реакцию обычно проводят при комнатной температуре в органическом растворителе, используя в качестве источника лития *n* – бутилат лития:



После завершения реакции образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и промывают гексаном. Применение *n*-бутилата лития связано не столько с экспериментальными удобствами, сколько с тем, что другие литий-содержащие вещества с большей активностью лития, в первую очередь металлический литий, могут вызывать добавочное (не связанное с внедрением) восстановление TiS_2 до низших сульфидов или даже до металлического титана.

5.7. Свойства кристаллов

Механические свойства кристаллов как совокупности многих частиц (атомов, ионов или молекул), образующих правильную решетку, определяются его составом, силами взаимодействия частиц, структурой кристалла и наличием в нем разного рода дефектов.

В зависимости от того, как твердые тела реагируют на приложенную нагрузку, они имеют три основные характеристики:

- 1) упругость, отражающая способность твердого тела вернуть свою форму, если к нему приложить на какое-то время силу, а потом снять ее;
- 2) пластичность, показывающая как быстро под действием длительной нагрузки, тело изменяет свою форму;
- 3) прочность или сопротивление разрушению.

Упругость зависит, в основном, от энергии взаимодействия составляющих кристалл частиц, пластичность – от образования в твердых телах линейных дефектов (дислокаций), а прочность – от совокупности факторов различного масштаба: характера химической связи, структуры кристалла, существования в реальном кристалле структурных дефектов (точечных, линейных, поверхностных и объемных). Эти дефекты возникают в процессе роста кристалла или в результате различных воздействий на него.

Если к кристаллу приложить механическое напряжение, то прежде чем разрушиться, он пройдет стадии упругой, а затем пластической деформации. Связь между деформацией и приложенным напряжением изображена на рисунке 5.7.

При малых напряжениях кристалл деформируется вполне упруго, а после разгрузки его начальная форма полностью восстанавливается. В области упругости связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука: $P = Ee$,

где P – напряжение; e – относительная деформация; E – коэффициент пропорциональности, называемый модулем Юнга.

Предельное напряжение, до которого действует закон Гука, называется пределом упругости (P_y). Область ВС – соответствует пластической деформации (область текучести). И наконец, напряжение, при котором кристалл разрушается (точка Д), соответствует пределу прочности кристалла (P_{np}).

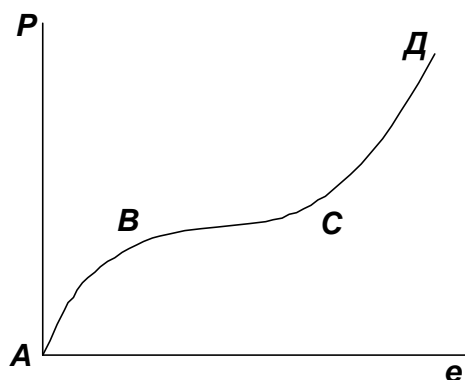


Рис. 5.7. Зависимость между деформацией и приложенным напряжением

Пластическая деформация кристалла может происходить путем скольжения или путем двойникования. При скольжении тонкие слои кристалла смещаются друг относительно друга подобно соскальзывающей стопке книг. При механическом двойниковании происходит деформация кристалла таким образом, что две части его оказываются зеркально-симметричными или повернутыми относительно оси второго порядка.

Отличительной особенностью пластической деформации кристалла является ее анизотропность. Кристалл деформируется не по направлению действующей силы, а только в определенных кристаллографических плоскостях, по определенным кристаллографическим направлениям, зависящим от его структуры.

Тейлором показано, что способность твердых тел к пластическому деформированию определяется наличием в их структуре дислокаций, которые могут перемещаться в кристалле под действием малых напряжений и генерировать другие дислокации в процессе деформации.

Скорость деформации описывается соотношением:

$$W = \nu r J,$$

где ν – вектор Бюргерса; r, J – плотность и средняя скорость движения дислокаций.

Дислокаций, которые возникают при росте в кристаллических твердых телах, сравнительно немного, поэтому они не способны обеспечить макропластичность кристалла, даже будучи подвижными. Пластическая деформация определяется процессами возникновения и разложения подвижных дислокаций непосредственно в момент механического воздействия. Существующие в твердом теле дефекты создают препятствие для движения дислокаций. Обычно такие барьеры в кристалле подразделяются на 2 типа: линейные и локальные. Характерным примером первого типа является барьер Пайерс-Набарро, обусловленный периодическим полем кристаллической решетки. Ко второму типу барьеров относятся разнообразные точечные дефекты (примесные атомы, вакансии), ступеньки на дислокациях.

Пока внешняя нагрузка создает силу меньшую, чем действие всех внутренних препятствий, дислокации остаются в покое (участок АВ). Когда силы сравниваются, происходит освобождение дислокаций и даже при незначительном повышении нагрузки они, ускоряясь, начинают двигаться к кристаллу (участок ВС). В различных точках кристалла дислокации встречают барьеры, накапливаясь, они искривляют кристалл. Когда нагрузка достигает предела прочности, то несколько дислокаций сливаются в одну, образуя микротрещину.

Физические свойства кристаллов определяются в основном двумя факторами:

- а) природой химических элементов, входящих в их состав;
- б) взаимным расположением указанных элементов и типом химической связи.

Следует отметить, что кристаллы в отличие от аморфных веществ обладают анизотропией физических свойств.

Особенно важную роль играют такие свойства, как твердость, спайность, окраска, блеск и ряд других.

Твердость

Под твердостью кристалла подразумевают степень его сопротивляемости внешним механическим воздействиям. В минералогической практике чаще всего применяется простой метод приближенного определения твердости при помощи сопоставления испытуемого образца с эталонами так называемой шкалы Мооса, включающей 10 минералов.

Минералы	Твердость
Тальк, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	1
Каменная соль NaCl	2
Кальцит CaCO_3	3
Флюорит CaF_2	4
Апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	5
Полевой шпат (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	6
Кварц SiO_2	7
Топаз $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$	8
Корунд Al_2O_3	9
Алмаз C	10

Но эта шкала неравномерна. Наиболее точные сведения о твердости (микротвердости) можно получить с помощью специальных приборов – твердомеров.

Спайность

Спайностью называется свойство кристаллов раскалываться по плоскостям, параллельным действительным или возможным граням. В слюде наблюдается отчетливая спайность по пинакоиду. Спайность в этих минералах весьма совершенная.

В некоторых кристаллах имеют место различные по степени совершенства системы спайности.

Разрушение кристалла происходит параллельно атомным сеткам, наиболее слабо связанным между собой. При этом необходимо учитывать силы межплоскостного сцепления (рис.5.8).

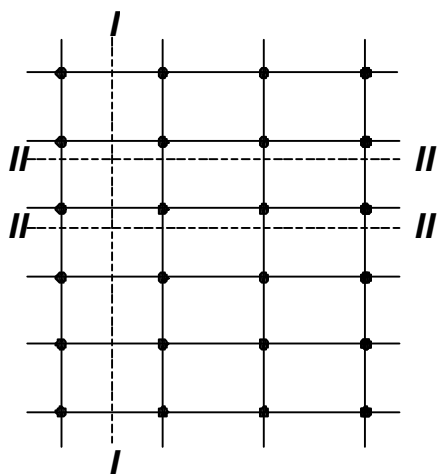


Рис. 5.8. Разрыв кристалла осуществляется легче по I–I, чем по II–II

Спайность классифицируется следующим образом:

- 1) весьма совершенная (слюда);
- 2) совершенная (NaCl);
- 3) средняя (при раскалывании наряду с ровными гранями появляются изломы (CaCO₃));
- 4) несовершенная – плоскости спайности обнаруживаются с трудом (апатит, касситерит SnO₂);
- 5) весьма несовершенная – при раскалывании появляется раковистый излом – вулканические стекла, нефрит и др.

Окраска

Окраска минерала воспринимается как чрезвычайно информативное свойство, отражающее в своём многообразии структурно-химическую и генетическую особенности минерала, его разновидностей и даже отдельно взятых его образцов. Проблема окраски минералов тесно связана с важнейшими теоретическими и прикладными аспектами современной минералогии – проблемой изоморфных замещений, разработкой минералогических критериев поиска месторождений полезных ископаемых, изучением и синтезом самоцветов.

Однако окраска минерала может рассматриваться в качестве надежного диагностического свойства и поискового признака лишь в случае, когда ее природа для каждого минерального вида однозначно установлена и строго физически обоснована.

Развитие современных теорий и методов оптической спектроскопии кристаллов создало объективные предпосылки для решения проблемы окраски минералов и установления физической природы этого свойства.

С развитием физики и особенно химии окраску минералов стали связывать с тем или иным химическим элементом, входящим в их состав. Так возникло представление о "красильных веществах" (А.А Штурм, "Главные основания минералогии", 1835 г.) Такие вещества, к которым относили отдельные элементы, группы атомов, радикалы, впоследствии стали называть хромофорами.

Понимание природы окраски минералов связано с изучением типов оптического поглощения (типов спектров) и интерпретацией современных теорий.

Для интерпретации оптических спектров твердого тела применяются теория твердого тела, зонная теория кристаллов, теория кристаллического поля, теория молекулярных орбиталей.

Академик Ферсман выделяет три типа окраски минералов: идиохроматическую, аллохроматическую, псевдохроматическую.

Идиохроматическая окраска («идиос» – по-гречески «свой», «собственный») свойственна самому веществу минерала. Например: самородное золото – желтый цвет, малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – темно-зеленый.

Аллохроматическая краска («аллос» – по-гречески «посторонний») обусловлена наличием в минералах мельчайших твердых включений или пузырьков. Так, кварц в большинстве своем бесцветный бывает окрашен в фиолетовый цвет (аметист), золотистый (цитрин), густо-черный (морион) и др.

Псевдохроматическая или ложная окраска, возникающая в результате интерференции световых лучей при отражении их от внутренних плоскостей прозрачного минерала. Окраска минералов может быть вызвана также дефектами, например F-центрами. При освещении минерала наблюдается арризация, опалесценция, цвета побежалости.

Подобные явления ложной окраски наблюдаются и в различных прозрачных минералах. Примером может служить окраска лабрадорита (павлиный глаз), почковидная поверхность бурых железняков и т.п.

К идиохроматической окраске относится окраска, вызванная структурными дефектами радиационного происхождения.

Цвет черты или порошка минерала по сравнению с его окраской является гораздо более постоянным и более надежным признаком. Порошок легко получить, если будем проводить испытуемым минералом черту на матовой поверхности фарфоровой трубки. Цвет черты в ряде случаев совпадает с цветом самого минерала. Например, у киновари окраска и цвет порошка красные, у магнетита – черные, у лазурита – синие и т.д. Для других минералов наблюдается довольно резкое различие между цветом минерала и цветом черты. Такое различие наблюдается, например, у гематита (цвет минерала – черный, черта – вишнево-красная), у пирита (цвет минерала – латунно-желтый, черта – черная) и т.д.

Блеск

Падающий на минерал световой поток частично отражается. Этот отраженный свет создает впечатление блеска минерала. Интенсивность блеска, т.е. количество отраженного света тем больше, чем больше разница между скоростями света при переходе его в кристаллическую среду, т.е. чем больше показатель преломления минерала. Блеск почти не зависит от окраски минералов.

Зная показатель преломления, для подавляющего большинства минералов нетрудно вычислить показатель отражения света R по формуле Френеля

$$R = \left(\frac{N - 1}{N + 1} \right)^2,$$

где R – показатель отражения; N – средний показатель преломления минерала по отношению к воздуху.

Давно установленные чисто практическим путем градации интенсивности блеска минералов почти точно укладываются в следующую ступенчатую шкалу:

1. Стекланный блеск, свойственный минералам с $N = 1,3-1,9$.

Сюда относятся: лед ($N = 1,309$), криолит ($N = 1,34-1,36$), флюорит ($N = 1,43$), кварц ($N = 1,544$), а также многочисленные галоидные соединения, карбонаты, сульфаты, силикаты и другие кислородные соли; заканчивается этот ряд такими минералами, как шпинель ($N = 1,73$), корунд ($N = 1,77$) и гранаты (N до 1,84).

2. Алмазный блеск, характерный для минералов с $N = 1,9-2,6$.

В качестве примеров можно привести: циркон ($N = 1,92-1,96$), самородная сера ($N = 2,62$), алмаз ($N = 2,40-2,46$) и др.

3. Полуметаллический блеск прозрачных и полупрозрачных минералов с показателями преломления $N = 2,6-3,0$.

Примеры: киноварь ($N = 2,91$), гематит ($N = 3,01$).

4. Металлический блеск минералов с показателями преломления выше 3. В порядке возрастающей отражательной способности приведем следующие примеры: пиролюзит (кристаллический), молибденит, антимонит, галенит, пирит и др.

Подсчет показывает, что на долю минералов со стеклянным блеском приходится около 70% природных соединений. Другая группа, правда менее многочисленная, приходится на минералы с металлическим блеском.

Важным фактором, независимо от показателя преломления, влияющим на результат отражения света, является характер поверхности, от которой происходит отражение. Если поверхность минерала в изломе неровная, то появляется жирный или восковидный блеск. Если поверхность минерала обладает ориентировкой элементов строения в одном или двух измерениях в пространстве, наблюдается своеобразное явление, связанное с блеском, так называемый отлив минерала. У асбеста наблюдаем шелковистый отлив, перламутровый отлив у гипса, талька, мусковита и др.

Оптические свойства кристаллов

Как известно, свет представляет собой поперечное гармоническое колебательное движение электромагнитной природы.

В свете, распространяющемся от обычных источников света, колебания направлены во всевозможных направлениях, перпендикулярных направлению луча. Такой свет называется естественным. В отличие от естественного света при некоторых условиях получаем поляризованные лучи, где для каждого луча все колебания происходят в строго параллельном направлении и поэтому лежат в одной плоскости. Так, на рисунке 5.9 приведены колебания естественного (а) и поляризованного (б) света.

Свет, колебания которого происходят по параллельным направлениям, и, следовательно, лежат в одной плоскости, идущей вдоль луча, называется поляризованным.

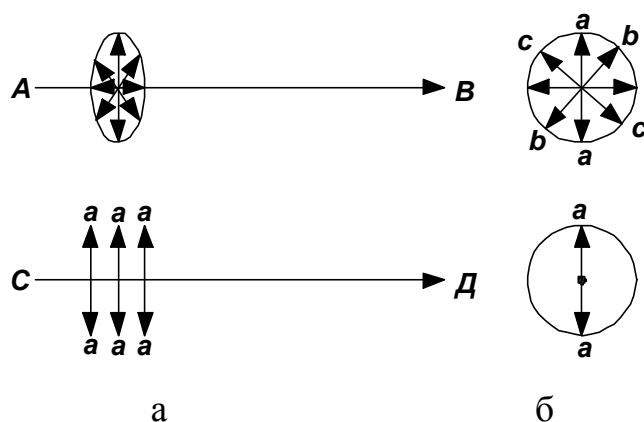
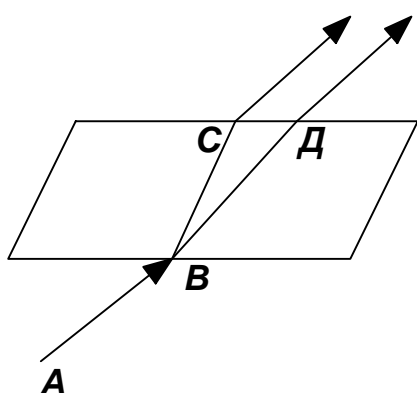


Рис. 5.9. Колебания естественного (а) и поляризованного (б) света

Пусть в кристалл К, относящийся к средним или низшим сингониям, входит неполяризованный луч света АВ.

Луч АВ, войдя в кристалл, распадается на 2 луча: ВС и ВД, идущих с различными скоростями в кристаллической среде. Оба этих луча поляризованы, причем плоскости их световых колебаний взаимно перпендикулярны.



Разложение луча при преломлении на 2 луча получило название двупреломления (рис.5.10). Отмеченное явление наблюдается для всех кристаллов, за исключением кубических.

Рис. 5.10. Явление двупреломления

Показатель преломления (N) равен:

$$N = \frac{u}{u_0},$$

где u – скорость распространения луча в кристалле; u_0 – скорость света.

Поверхность, характеризующая показатели преломления кристалла во всех направлениях, называется оптической индикатрисой.

Направление, по которому свет не испытывает двупреломления, называется оптической осью.

Высшая категория

Кристаллы кубической сингонии являются оптически изотропными. Лучи здесь идут с одинаковой скоростью, следовательно, обладают одним показателем преломления. Оптическая индикатриса – шар. Охарактеризовать шаровую индикатрису можно лишь при помощи одной величины – радиуса шара, который выражает показатель преломления.

Средняя категория

Кристаллам средних сингоний соответствует оптическая индикатриса в виде эллипсоида вращения. При этом получаются два рода эллипсоидов вращения (двухосный эллипсоид) (5.11, 5.12).

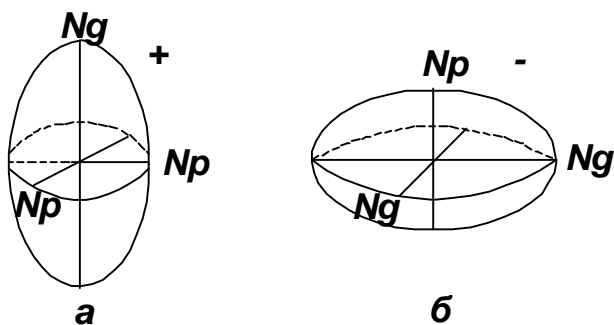


Рис. 5.11. оптические индикатрисы кристаллов средних сингоний:

- а – положительного,
- б – отрицательного

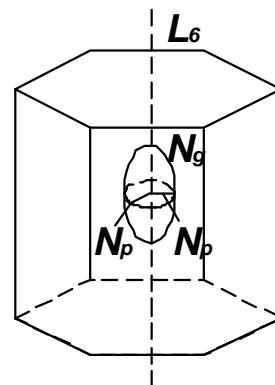


Рис. 5.12. Ориентировка оптической индикатрисы в гексагональном кристалле

Кристаллы средней сингонии имеют одну оптическую ось, совпадающую с главной осью симметрии. Характеристики: n_p и n_g численно равные полуосям эллипсоида N_p и N_g .

Низшая категория

Оптические индикатрисы кристаллов низших категорий сингоний характеризуются эллипсоидами с тремя неравными взаимноперпендикулярными осями (трехосный эллипсоид) (рис.5.13). Эти оси по ве-

личине отвечают трем показателям преломления: n_g , n_m , n_p .

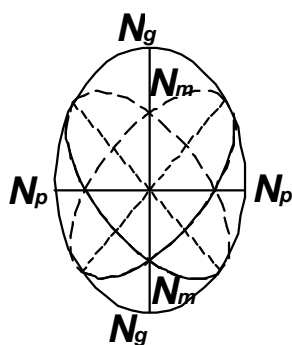


Рис. 5.13. Оптическая индикатриса кристаллов низшей категории (трехосный эллипсоид)

Кристаллы обладают 2-мя оптическими осями, т.к. трехосный эллипсоид обладает двумя круговыми сечениями, перпендикуляры к которым и являются оптическими осями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ГЛАВА I

1. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов.—М.: Высш. шк., 1984.—376 с.
2. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. 5-е изд.—М.: Высш. шк., 1972.—352 с.
3. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г. Химия твердого тела: Сб. лаб. работ: Учеб. пособие для вузов по спец. "Хим. технол. неорг. веществ"/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2002. — 199 с.
4. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия: Учеб. для хим.-технол. вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Стройиздат, 1972. — 503 с.

ГЛАВА II

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч./Пер. с англ. М.: Мир, 1989. — 894 с.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов.—М.: Высш. шк., 1984.—376 с.
3. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г. Химия твердого тела: Сб. лаб. работ: Учеб. пособие для вузов по спец. "Хим. технол. неорг. веществ"/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2002. — 199 с.
4. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции: Учеб. пособие для вузов.—М.: Химия, 1990.—352 с.
5. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами: Учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. материалов и изделий электронной техники". — М.: Высш. шк., 1993. — 352 с.

ГЛАВА III

1. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. 5-е изд. — М.: Высш. шк., 1972.—352 с.
2. Методы исследования катализаторов /Пер. с англ.; Под ред. Д.Томаса, Р.Лемберта. — М.: Мир, 1983.— 304 с.
3. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Сканов Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 480 с.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия : Осн., техника, аналит. прим./ Пер. с англ. А. Смит. — М.: Мир, 1982. — 327 с.
6. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / Под ред. В.Б. Алесковского. — М.: Химия, 1988. — 373 с.
7. Вегман Е.Ф. и др. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография: Учеб. пособие для металлург. спец. вузов. /Е.Ф. Вегман, Ю.Г. Руфанов, И.Н. Федорченко. — М.: Металлургия, 1990. — 261 с.

8. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. 2-е изд.-М.: Высш. шк., 1989.-192 с.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учеб. пособие для вузов по спец. 011013 "Химическая кинетика и катализ", спец. 011000 "Химия".- М.: Академкнига, 2004. – 619 с.

ГЛАВА IV

1. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов.- М.: Высш. шк., 1984.- 376 с.
2. Алесковский Б.В. Химия твердых веществ: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1978. – 256с.
3. Губин С.П. Химия кластеров.- М.: Наука, 1987. – 263 с.
4. Танабе К. Твердые кислоты и снования. – М.: Мир, 1973. – 184 с.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь: Учеб.пособие для хим.-технол.спец.вузов.- 2-е изд., перераб.и доп. – М.: Высш. шк., 1984.- 296с.

ГЛАВА V

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч./Пер.с англ. М.: Мир, 1989. – 894 с.
2. Алесковский Б.В. Химия твердых веществ: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1978. – 256с.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов.-М.: Высш. шк., 1984.-376 с.
4. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия: Учеб.для хим.-технол.вузов.- 3-е изд., перераб.и доп.- Л.: Стройиздат, 1972.- 503с.
5. Зуев В.В. Конституция и свойства минералов.- Л.: Наука, 1990.- 280 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Вопросы для самоконтроля

1. Простые формы низшей категории сингоний.
2. Простые формы кристаллов средней категории сингоний.
3. Простые формы кристаллов высшей категории сингоний.
4. Определение сингонии, виды симметрии.
5. Определение простой формы. Чем отличается простая форма от реального кристалла?
6. Определение центра симметрии. Как определить наличие центра симметрии?
7. Определение оси симметрии. Как найти порядок оси симметрии?
8. Через какие направления в кристалле проходят оси и плоскости симметрии?
9. Укажите характерный признак кристаллов низшей категории сингоний.
10. Укажите характерный признак кристаллов средних категорий сингоний.
11. Укажите характерный признак кристаллов высшей категории сингоний.
12. Определение инверсионной оси симметрии. Примеры простых форм, имеющие L_{i4} , L_{i6} .
13. Понятие параллельных сростков, двойников, полисинтетических двойников.
14. Виды сростков кристаллов, их краткая характеристика.
15. Что понимается под скульптурой грани?
16. Какие кристаллы называются идиоморфными, ксеноморфными?
17. Как осуществляется установка кубических кристаллов?
18. Установка тригональных и гексагональных кристаллов.
19. Установка тетрагональных кристаллов.
20. Установка ромбических кристаллов.
21. Установка моноклинных кристаллов.
22. Установка триклинных кристаллов.
23. Что понимается под установкой кристаллов?
24. Основные законы геометрической кристаллографии (сформулировать).
25. Чем отличаются аморфные вещества от кристаллических?
26. Что такое симметрия?
27. Что такое элементарная ячейка, как она получается и какие имеет параметры?
28. Назовите 4 основных типа ячеек Браве и их символическое обозначение.
29. Укажите характерные параметры триклинной ячейки Браве.
30. Характерные параметры ромбической ячейки Браве.
31. Характерные параметры тетрагональной ячейки Браве.
32. Характерные параметры кубической ячейки Браве.
33. Характерные параметры гексагональной ячейки Браве.
34. В каких решетках обнаруживаются плоскости скользящего отражения a , b , c ? Чему равен ПТ?

35. В каких решетках обнаруживаются плоскости скользящего отражения типа «n»? Чему равен ПТ?
36. В каких решетках обнаруживаются плоскости скользящего отражения типа «d»? Чему равен ПТ?
37. Дайте определение понятиям: координационное число, координационный многогранник.
38. На какую часть принадлежат гексагональной примитивной решетке Браве атомы, расположенные в узлах, на грани, на ребре?
39. На какую часть принадлежат кубической ячейке Браве атомы, расположенные в узлах, на грани, на ребре?
40. Какие типы химической связи имеются в кристаллических решетках? Назовите основные типы кристаллических структур по типу химической связи.
41. Математическое описание решеток Браве. Понятие базиса.
42. Основные типы кристаллических структур по характеру междоузельных расстояний.
43. Сколько всего существует пространственных групп и как они образуются?
44. Определение пространственной группы. Как записывается символ пространственной группы.
45. Понятие гомоморфизма и гетероморфизма связей в кристаллических структурах.
46. Определение понятия «точечная группа».
47. Назовите закрытые и открытые элементы симметрии.
48. Винтовая ось симметрии. Как определить порядок оси?
49. Как определить порядок оси?
50. Определение понятия «центр окраски»
51. Центры симметрии типа «F».
52. Перечислите и объясните нестехиометрические дефекты. Типы нестехиометрии?
53. Дефект Френкеля?
54. Дефект Шоттки.
55. Классификация основных типов дефектов кристаллических структур.
56. Принцип образования и обозначение многослойных упаковок.
57. Чем отличаются плотнейшая гексагональная и кубическая упаковки?
58. Сколько тетраэдрических и октаэдрических пустот образуют «n» шаров в плотнейшей упаковке?
59. Приведите значение отношений радиусов катионов и анионов $r_k : r_a$ для различной координации.
60. Основной принцип образования устойчивых ионных структур.
61. Пределы устойчивости ионных кристаллических структур.
62. Какие координационные числа имеют атомы, находящиеся в тетраэдрических и октаэдрических пустотах?
63. Поясните понятие изоструктурный изоморфизм.
64. Условия проявления изоморфизма.

65. Полиморфизм. Примеры.
66. Изоморфизм. Примеры.
67. Изоморфные замещения в структуре природных апатитов.
68. Твердые растворы внедрения и твердые растворы замещения.
69. Винтовая дислокация.
70. Краевая дислокация.
71. Антиструктурные дефекты.
72. Кластеры. Структура кластера Коха.
73. Центр окраски типа $M_{\text{центр}}$.
74. Центр окраски типа $R_{\text{центр}}$.
75. Центр окраски типа $V_{\text{центр}}$.
76. Структура соединений типа нормальной шпинели.
77. Структура соединений типа полностью обращенной шпинели.
78. Как образуются рентгеновские лучи?
79. Флюоресцентные рентгеновские лучи?
80. Устройство рентгеновского аппарата.
81. Устройство рентгенфлюоресцентного аппарата.
82. Уравнение Вульфа-Брегга и его практическое использование.
83. Определение плотности по рентгеновским данным.
84. Устройство дериватографа.
85. Принцип измерения тепловых эффектов в дериватограмме.
86. Что представляет собой дериватограмма?
87. Возможности термогравиметрического метода анализа.
88. Области применения ИК-спектроскопии. Примеры.
89. Возможности и сущность спектроскопии ЯРМ.
90. Образование твердых тел с двухмерным остовом.
91. Основные пути получения твердых тел, имеющих остов.
92. Строение активного твердого тела согласно теории остова.
93. Строение кластерной частицы металла.
94. Размеры кластерных частиц металла, имеющих различное количество атомов.
95. Строение остова кластерных частиц металлов.
96. Что такое поверхностный центр?
97. Типы поверхностных центров на оксидах металлов.
98. Определение понятий: твердая кислота и твердое основание.
99. Типы кислотных центров.
100. Образование кислотных и основных центров на примере Al_2O_3 .
101. Кисотно-основные центры на примере CaO .
102. Сверхкислоты.
103. Сверхоснования.
104. Методы определения концентрации кислотных центров твердого тела.
105. Этапы процесса кристаллизации.
106. Основные представления о кристаллизации из растворов.
107. Сущность молекулярно-кинетической теории образования зародышей новой фазы.

108. Сущность теории спирально-слоистого роста кристаллов.
109. Механизм роста кристаллов.
110. Основные процессы образования минералов и горных пород в земной коре.
111. Принципы классификации минералов.
112. Краткое объяснение понятий эпитаксия и топотаксия.
113. Сущность химических транспортных реакций.
114. Этапы топохимической реакции разложения твердого тела.
115. От каких факторов зависит скорость твердофазной реакции?
116. Сущность метода молекулярного расслаивания.
117. Реакции внедрения – метод получения новых соединений.
118. Механические свойства кристаллов.
119. Твердость металлов по шкале Мюса.
120. Механизм пластической деформации твердых тел.
121. Понятие «спайность».
122. Виды спайности.
123. Что такое показатель преломления?
124. Оптическая индикатриса.
125. Оптическая ось.
126. Оптические свойства кристаллов низшей категории сингоний.
127. Оптические свойства кристаллов средней категории сингоний.
128. Оптические свойства кристаллов высшей категории сингоний.
129. Типы окраски минералов по происхождению.
130. Виды блеска минералов.

II. Варианты заданий для заочного отделения

Вариант 1

1. Общие понятия о кристалле и кристаллическом веществе.
2. Какие элементы симметрии используются для описания кристаллических многогранников? Приведите графическое изображение элементов симметрии.
3. Приведите формулировку закона целых чисел Р. Ж. Гаюи. Как этот закон используется на практике?
4. Зарисуйте и дайте описание кристаллохимической ячейки золота. Сколько атомов золота приходится на элементарную ячейку? Как проводится этот подсчет? Какое буквенное обозначение присваивается ячейке? Координационное число атомов золота в ячейке.
5. Дайте описание кубической упаковки шаров. Плотность упаковки.
6. Реальный кристалл. Поверхностные дефекты в реальном кристалле.
7. Кластер. Его возможное строение.
8. Как определить кислотно-основные центры поверхности титрованием?
9. «Эпитаксия» и «топотаксия». Какой процесс получения твердого тела они характеризуют?

10. Какие сведения о термическом поведении твердого тела можно получить из данных термографического анализа.

Вариант 2

1. Строение кристаллов и их распространение в природе.
2. Что такое простая форма кристалла? Чем отличается простая форма от комбинации простых форм?
3. Нарисуйте прохождение осей симметрии в октаэдре. Запишите его вид симметрии. К какой сингонии он относится?
4. Что значит установить кристалл? Какие сведения мы при этом получаем?
5. Зарисуйте и дайте описание кристаллохимической ячейки серебра. Сколько атомов серебра приходится на элементарную ячейку? Какое буквенное обозначение присваивается ячейке? Координационное число атома в ячейке?
6. Дайте описание гексагональной упаковки шаров. Какова плотность упаковки?
7. Примесные и собственные (структурные) дефекты кристаллохимической решетки.
8. Выделите остов в структуре $Al(OH)_3$.
9. Какие процессы протекают при получении кристаллов методом ионного обмена? В каких случаях пользуются для получения твердого тела указанным методом?
10. Какие характеристики твердого тела можно получить из рентгенографических данных?

Вариант 3

1. По каким признакам различаются кристаллические и аморфные вещества?
2. Охарактеризуйте понятия – вид симметрии и сингония. Какие сингонии Вы знаете?
3. Закон постоянства углов. Кем он был открыт? Покажите действие этого закона на примере кристаллов одного из минералов.
4. С какой целью делается установка кристалла? Какие сведения для описания свойств кристалла мы при этом получаем?
5. Какие условные обозначения элементов симметрии используются при формировании вида симметрии по Шенфлису?
6. Дайте описание пустот в кубической упаковке шаров.
7. Типы дефектов в кристаллической решетке.
8. Какими методами можно определить кислотные центры на поверхности твердого тела?
9. Способы выращивания монокристаллов.
10. Какие сведения о химической природе твердого тела можно получить из данных термографического анализа?

Вариант 4

1. Понятие об однородности и анизотропности твердых тел. Приведите примеры.
2. Укажите, по каким признакам можно определить сингонию кристалла.
3. Изобразите схематично, как проходят плоскости симметрии в гексаэдре.
4. Дайте определение единичной грани в кристалле. Покажите на примере прохождения единичной грани в кристалле по Вашему усмотрению.
5. Какие условные символы используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии в международном обозначении?
6. Кристаллическая решетка CsCl. Зарисуйте ее. Как подсчитывается число структурных единиц в элементарных ячейках?
7. Дайте описание пустот в гексагональной упаковке шаров.
8. Характеризуйте, какими методами можно определить основные центры поверхности твердого тела?
9. Эпитаксиальное наращивание кристалла на поверхности подложки.
10. Какие сведения о состоянии поверхности твердого тела можно получить из данных ИК-спектрального анализа?

Вариант 5

1. Приведите имена ученых, внесших основной вклад в становление кристаллографии как науки.
2. Какая разница между простой осью симметрии и инверсионной осью симметрии? В каких видах симметрии встречаются инверсионные оси симметрии? Покажите на рисунке действие инверсионной оси симметрии.
3. Простые формы, относящиеся к кубической сингонии. Какие элементы симметрии для них характерны?
4. Как и когда были выведены 14 кристаллических ячеек? Какое значение они имеют для практики? Приведите буквенное обозначение основных типов.
5. Опишите кристаллохимическую ячейку алмаза. Зарисуйте ее. Как подсчитывается число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
6. Дефекты кристаллической решетки по Шоттки и Френкелю. Характеризуйте их.
7. Каким образом проводится «титрование» поверхности твердого тела.
8. Опишите процесс выделения твердой фазы путем соосаждения и ионного обмена.
9. Приведите краткие характеристики теорий роста кристаллов.
10. Приведите известные Вам методы физико-химических исследований твердого тела.

Вариант 6

1. Укажите, какие основополагающие работы в области кристаллографии связаны с именами Николая Стенона, Ж.В. Роме-Делиля, Р.Ж. Гаюи.
2. Приведите примеры многогранников, образованных комбинациями простых форм. Что представляет собой комбинация простых форм? Как установить, какие простые формы образуют комбинацию?
3. Вид симметрии, определение. Распределение видов симметрии по сингониям.
4. Определите единичную грань в гексаэдре (кубе). Какие символы имеют грани гексаэдра?
5. Какие условные обозначения используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии по Шенфлису? Приведите запись вида симметрии по Шенфлису для произвольно выбранных двух соединений.
6. Дайте описание кристаллической решетки NaCl. Охарактеризуйте ее с точки зрения структурного типа.
7. Приведите примеры использования теории шаровых упаковок в химии твердого тела.
8. Дайте описание прохождения света в кристаллах средней сингонии.
9. Сделайте описание «химической сборки» твердого тела.
10. Какие сведения можно получить при анализе ИК -спектров поверхности твердого тела?

Вариант 7

1. Укажите, какие основополагающие работы в области кристаллографии связаны с именами О. Браве, А.В. Гадолина, Е.С. Федорова.
2. Нарисуйте простые формы низших сингоний. Укажите характерные для них элементы симметрии.
3. Покажите на рисунке действие простой оси симметрии и инверсионной оси симметрии.
4. Приведите формулировку закона целых чисел. Кто и когда вывел этот закон? Какое практическое значение он имеет?
5. Какие условные обозначения используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии в международном обозначении?
6. Каким образом зависит плотность шаровых упаковок от координационного числа? Ответ иллюстрируется расчетом.
7. Реальные кристаллы и возможные дефекты на поверхности кристалла.
8. Принципиальные основы рентгенографического метода анализа кристаллических веществ.
9. Приведите описание (краткое) теорий роста кристаллов.
10. Что характеризуют кривые TG и DTG термографического анализа?

Вариант 8

1. Укажите, в каких отраслях знаний науки и техники используются данные о науке о кристаллах?
2. Закон постоянства углов. Кем он был открыт? Покажите на примерах реальных кристаллов как проявляется действие закона.
3. Покажите плоскости симметрии на октаэдре. К какой сингонии относится эта простая форма и почему?
4. Опишите кристаллохимическую ячейку α -железа. Как проводится подсчет числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
5. Дайте описание кубической простейшей упаковки шаров.
6. Реальные кристаллы и возможные в них дефекты внутреннего строения.
7. Характеризуйте прохождение света в кристаллах низших сингоний.
8. Приведите примеры влияния условий синтеза твердого тела на его физико-химические свойства.
9. Каким образом можно определить скорость роста грани кристалла?
10. Приведите методику расчета теплового эффекта разложения твердого химического соединения из термографических данных.

Вариант 9

1. Какую роль играет наука о кристаллах в химической технологии?
2. Приведите рисунки закрытых простых форм средних сингоний. Укажите их закрытые элементы симметрии.
3. Запишите характерные признаки для каждой категории сингоний. Подберите на основании литературных данных многогранники, относящиеся к одной из семи сингоний и нарисуйте их.
4. Какие элементы симметрии характерны для пространственных решеток? Покажите на чертеже элементы симметрии для решетки меди.
5. Опишите кристаллохимическую ячейку магния. Как проводится подсчет числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
6. Приведите примеры координационных чисел, используемых при кристаллохимическом описании твердых тел.
7. Энергия решетки. Ее расчет.
8. Какие параметры влияют на скорость роста кристалла? Сделайте пояснения.
9. Приведите методику определения химического состава вещества из рентгенографических данных.
10. Какими физико-химическими методами можно характеризовать внутреннее состояние кристалла и его поверхностные свойства?

Вариант 10

1. Какие законы кристаллографии Вы знаете? Как эти законы можно применить на практике?

2. Покажите на рисунках все виды тетраэдров. Отметьте на них характерные элементы симметрии и укажите сингонию.
3. Какие условные обозначения применяются для описания элементов симметрии в кристаллохимических ячейках?
4. Опишите кристаллохимическую решетку ячейку меди. Как проводится подсчет атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
5. Дайте описание гексагональной плотнейшей упаковки шаров.
6. Как Вы понимаете дефекты кристаллохимической решетки? Приведите примеры.
7. Дайте определение кислотным центрам по Бренстеду и Льюису.
8. Дайте определение операции перекристаллизации. С какой целью ее проводят?
9. Скорость роста кристалла. Какие физико-химические параметры влияют на скорость роста?
10. Какие сведения о твердом теле можно получить из данных рентгенографического анализа и рентгеноструктурного анализа?

Вариант 11

1. Общие понятия о кристалле и кристаллическом веществе.
2. Какие элементы симметрии используются для описания кристаллических многогранников? Приведите графическое изображение элементов симметрии.
3. Какие способы используются для выращивания искусственных кристаллов (минералов). Приведите примеры получения искусственных минералов.
4. Приведите формулировку закона целых чисел Р, Ж, Гаюи. Как этот закон используется на практике?
5. Зарисуйте и дайте описание кристаллической ячейки меди. Сколько атомов меди приходится на элементарную ячейку? Как проводится этот подсчет? Какое буквенное обозначение присваивается ячейке? Координационное число атома золота в ячейке.
6. Дайте описание кубической упаковки шаров. Плотность упаковки.
7. Реальный кристалл. Поверхностные дефекты в реальном кристалле.
8. Твердость и спайность – физические свойства кристаллов. Шкала Мосса. Необходимость определения твердости и спайности минералов.
9. Образование минералов в природе.
10. Сульфиды. Представители. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 12

1. По каким признакам различаются кристаллические и аморфные вещества?

2. Охарактеризуйте понятие – вид симметрии и сингония. Какие сингонии Вы знаете?
3. Закон постоянства углов. Как он был открыт? Покажите действие этого закона на примере кристаллов одного из минералов.
4. С какой целью делается установка кристалла? Какие сведения для описания свойств кристалла мы при этом получаем?
5. Какие условные обозначения элементов симметрии используются при формировании вида симметрии по Шенфлису?
6. Дайте описание пустот в кубической упаковке шаров.
7. Природа окраски минералов.
8. Образование минералов и горных пород в земной коре.
9. Типы дефектов в кристаллической решетке.
10. Хромсодержащие минералы. Месторождения. Использование в качестве сырья для получения хромовых солей.

Вариант 13

1. Понятие об однородности и анизотропности твердых тел. Приведите примеры.
2. Укажите, по каким признакам можно определить сингонию кристалла.
3. Покажите на рисунке, как проходят плоскости симметрии в гексаэдре.
4. Дайте определение единичной грани в кристалле. Покажите на примере прохождение единичной грани в кристалле по Вашему усмотрению.
5. Какие условные символы используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии в международном обозначении?
6. Кристаллическая решетка CsCl. Зарисуйте ее. Как подсчитывается число структурных единиц в элементарных ячейках?
7. Дайте описание пустот в гексагональной упаковке шаров.
8. Оптические свойства минералов. Явление двупреломления.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Титанаты. Представители титанатов. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 14

1. Приведите имена ученых, внесших основной вклад в становление кристаллографии как науки.
2. Какая разница между простой осью симметрии и инверсионной осью симметрии? В каких видах симметрии встречаются инверсионные оси симметрии? Покажите на рисунке действие инверсионной оси симметрии.
3. Простые формы, относящиеся к кубической сингонии. Какие элементы симметрии для них характерны?

4. Как и когда были выведены 14 кристаллических ячеек? Какое значение они имеют для практики? Приведите буквенное обозначение основных типов.
5. Опишите кристаллохимическую ячейку алмаза. Зарисуйте ее. Как подсчитывается число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
6. Дайте описание многослойных упаковок.
7. Дефекты кристаллической решетки по Шоттки и Френкелю.
8. Применение поляризационного микроскопа для целей диагностики оптических свойств минералов.
9. Обозначение минералов и горных пород в земной коре.
10. Гидроксиды. Представители гидроксидов. Использование в химической промышленности.

Вариант 15

1. Простые формы средней категории сингоний. Зарисовать.
2. Приведите примеры многогранников, образованных комбинациями простых форм. Что представляет собой комбинация простых форм? Как установить, какие простые формы образуют комбинацию?
3. Вид симметрии, определение. Распределение видов симметрии по сингониям.
4. Определите единичную грань в гексаэдре (кубе). Какие символы имеют грани гексаэдра?
5. Какие условные обозначения используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии по Шенфлису? Приведите запись вида симметрии по Шенфлису для произвольно выбранных двух соединений.
6. Дайте описание кристаллической решетки NaCl. Охарактеризуйте ее с точки зрения структурного типа.
7. Приведите примеры использования теории шаровых упаковок в химии твердого тела.
8. Дайте описание прохождения света в кристаллах средней сингонии.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Бораты и фосфаты. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 16

1. Простые формы высшей категории сингоний. Зарисовать.
2. Нарисуйте простые формы низших сингоний. Укажите характерные для них элементы симметрии.
3. Покажите на рисунке действие простой оси симметрии и инверсионной оси симметрии.
4. Приведите формулировку закона целых чисел. Кто и когда вывел этот закон? Какое практическое значение он имеет?

5. Какие условные обозначения используются для обозначения элементов симметрии при формировании вида симметрии в международном обозначении?
6. Каким образом зависит плотность шаровых упаковок от координационного числа? Ответ иллюстрируется расчетом.
7. Реальные кристаллы и возможные дефекты их поверхности.
8. Принципиальные основы рентгенографического метода анализа кристаллических веществ.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Карбонаты. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 17

1. Укажите, в каких отраслях знаний науки и техники используются данные о науке о кристаллах?
2. Закон постоянства углов. Как он был открыт? Покажите на примерах реальных кристаллов, как проявляется действие закона.
3. Покажите плоскости симметрии на октаэдре. К какой сингонии относится эта простая форма и почему?
4. Кем и когда были выведены 230 пространственных групп? Приведите 2-3 представителя, относящихся к одной из 230 пространственных групп.
5. Опишите кристаллохимическую ячейку α -железа. Как проводится подсчет числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
6. Дайте описание кубической плотнейшей упаковки шаров.
7. Реальные кристаллы и возможные в них дефекты внутреннего строения.
8. Прохождение света в кристаллах низших сингоний.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Вольфраматы и молибдаты. Мировые запасы. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 18

1. Какую роль играет наука о кристаллах в химической технологии?
2. Приведите рисунки закрытых простых форм средних сингоний. Укажите их закрытые элементы симметрии.
3. Запишите характерные признаки для каждой категории сингоний. Подберите на основании литературных данных многогранники, относящиеся к одной из семи сингоний и нарисуйте их.
4. Какие элементы симметрии характерны для пространственных решеток? Покажите на чертеже элементы симметрии для решетки меди.
5. Опишите кристаллохимическую решетку магния. Как проводится подсчет числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?

6. Приведите примеры координационных чисел, используемых при кристаллохимическом описании твердых тел.
7. Поверхностные дефекты реальных кристаллов. Их определение, значение в технике.
8. Классификация минералов по их окраске. Основные причины проявления окраски минералов.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Сульфаты. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 19

1. В чем Вы видите взаимосвязь кристаллографии и минералогии? Как эти науки дополняют друг друга?
2. Какие законы кристаллографии Вы знаете? Как эти законы можно применить на практике?
3. Покажите на рисунках все виды тетраэдров. Отметьте на них характерные элементы симметрии и укажите сингонию.
4. Какие условные обозначения применяются для описания элементов симметрии в кристаллохимических ячейках?
5. Опишите кристаллохимическую решетку ячейку меди. Как проводится подсчет атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку?
6. Дайте описание гексагональной плотнейшей упаковки шаров.
7. Как Вы понимаете дефекты кристаллохимической решетки? Приведите примеры.
8. Твердость и спайность минералов. Практическое значение этих физических характеристик в химической технологии.
9. Образование минералов и горных пород в земной коре.
10. Фториды и галогениды. Месторождения. Использование в качестве сырья химической промышленностью.

Вариант 20

1. Через какие направления в кристаллах проходят оси и плоскости симметрии. Покажите прохождение элементов симметрии на примере октаэдра.
2. Как осуществляется установка ромбических кристаллов (рисунков)?
3. Зарисовать кубическую ячейку Браве и указать ее характерные параметры.
4. Чем отличаются плотнейшие гексагональная и кубическая упаковки?
5. Перечислить все дефекты кристаллических структур.
6. Кратко охарактеризуйте оптические свойства кристаллов низшей категории сингоний. Ответ иллюстрировать рисунками.
7. Изобразите на рисунке и дайте полное описание структуры MgAl_2O_4 .
8. Зарисовать и указать характерные признаки кристаллов низшей категории сингоний.
9. Дайте определение понятию «спайность».

10. Поверхность твердого тела. Координационная и валентная недостаточность.

Вариант 21

1. Строение кристаллов и их распространение в природе. Типы кристаллических сростков.
2. Дайте определение сингонии и вида симметрии.
3. Зарисуйте 4 основных типа решеток Браве и укажите их символическое обозначение.
4. Классификация кристаллических структур по типу химической связи и характеру межатомных расстояний.
5. Что собой представляет дефект Френкеля? Графическое изображение дефекта Френкеля.
6. Что такое изоморфизм? Примеры.
7. Оптические свойства кристаллов средней категории сингоний.
8. Изобразите на рисунке и дайте полное описание структуры перовскита.
9. Простые формы кристаллов средней категории сингоний. Зарисовать.
10. Как определить температуру разложения химического соединения на основе термографических данных?

Вариант 22

1. Простые формы кристаллов высшей категории сингоний. Зарисовать.
2. Элементы симметрии кристаллических структур (винтовые оси, плоскости скользящего отражения). Примеры.
3. Как осуществляется установка тетрагональных кристаллов. Рисунок.
4. Принцип образования и обозначения многослойных упаковок. Рисунки.
5. Изобразите на рисунках и опишите краевые и винтовые дислокации.
6. Определение и параметры центров окраски.
7. Дайте полное описание структуры ZnS (вюрцит, сфалерит). Рисунки.
8. Закрытые и открытые элементы симметрии.
9. Окраска и блеск минералов.
10. Кислотно-основные свойства поверхности. Как они измеряются?

Ильин Александр Павлович
Гордина Наталья Евгеньевна

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор О.А.Соловьева

Подписано в печать 1.03.2006. Формат 60×84¹/₈. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 12,79. Уч.-изд.л. 13,93. Тираж 120 экз. Заказ

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры
экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7