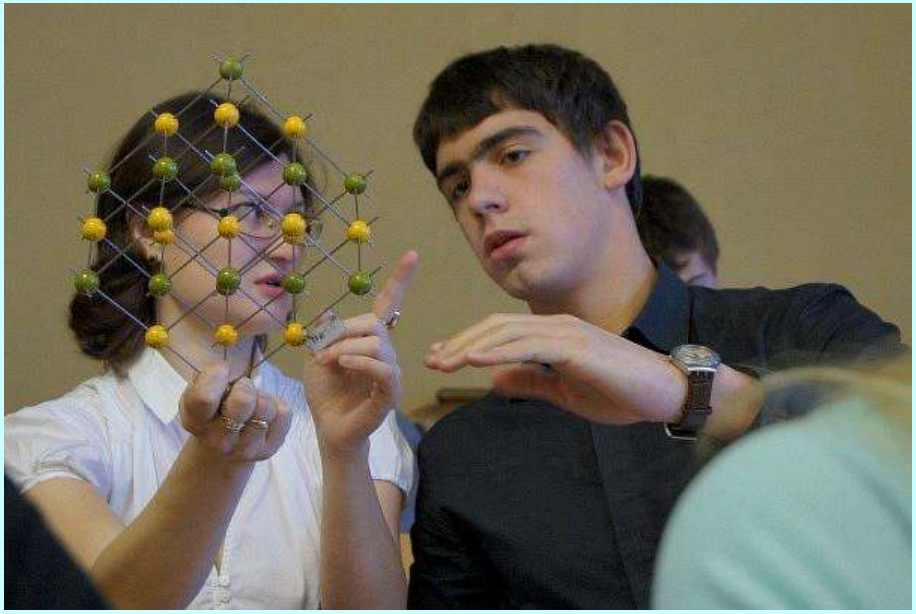
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

(**полный курс** – 1 и 2 семестр)



читается **исключительно** студентам

геохимического потока

Геологического факультета МГУ

Знакомимся:

Лектор:

Профессор РАН, зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, доктор хим. наук

Еремин Николай Николаевич

(+ буду на семинарах)



Преподаватели семинарских занятий:

Ассистент
Еремина Татьяна
Александровна
105 группа



Это первый преподаватель

Ассистент
Гурбанова Ольга
Александровна
112 группа



И вообще, полезно знать кого как зовут
Шпаргалка у 426 на стенде

Расписание занятий 1 курса по кристаллографии на осенний семестр 2019/2020 учебного года

Понедельник	Вторник	Среда	Четверг	Пятница
				9-00 (**803 ауд**) 103 группа **Семинар- краткий курс** ***Кирюхина Г.В.***
			10-50 (**804 ауд**) 105+112 группы **лекция (полный курс)** ***проф. Еремин Н.Н.***	10-50 (**803 ауд**) 101 группа **Семинар-краткий курс** ***Боровикова Е.Ю.***
			10-50 (**801 ауд**) 119 группа **Семинар-краткий курс** ***Копорулина Е.В.***	
15-00 (**415 ауд**) *ч/н. со 2.09* 101+102+103+119 группы **лекция (краткий курс)** ***проф. Еремин Н.Н.*** ***доц. Копорулина Е.В.***	15-00 (**801 ауд**) 102 группа **Семинар-краткий курс** ***Волкова Е.А.***			15-00 (**803 ауд**) 105 группа **Семинар-полный курс** ***Еремина Т.А.***
16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-45 (**803 ауд**) 1125 группа **Семинар-полный курс** ***Гурбанова О.А.***
				18-20 -19-00 консультации факультативно Практикум 4 этаж

ЗНАКОМИМСЯ: ВАШИ ПРЕПОДАВАТЕЛИ И СОТРУДНИКИ УЧЕБН. КАБИНЕТА 426а

								
Еремин Николай Николаевич доктор хим. наук профессор	***Копорулина Елизавета Владимировна*** канд. геол-мин. наук доцент	***Волкова Елена Александровна*** канд. хим. наук доцент	***Гурбанова Ольга Александровна*** канд. хим. наук ассистент	***Еремина Татьяна Александровна*** ассистент	***Боровикова Елена Юрьевна*** канд. геол-мин. наук с.н.с.	***Кирюхина Галина Викторовна*** канд. геол-мин. наук м.н.с.	***Топникова Анастасия Павловна*** канд. хим. наук инженер	***Тарасенкова Ольга Самсоновна*** ведущий инженер

1 семестр :

16 **лекций** (еженедельно)

16 **семинаров** (еженедельно)

зачет (декабрь)







2 семестр :

12 ЛЕКЦИОННО-ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

страшный и лютый экзамен по всему курсу после 2-ого семестра- май-июнь

ПАНИКА!



1) Предмет «геология» не преподается в школе. Отдельные мелкие части разрознены по урокам географии и биологии, физики и математики.

2) Кристаллография – сложная и незнакомая подавляющему большинству из вас изящная и красивая наука, требующая хорошего пространственного воображения и математической подготовки. Она тем более не преподается в школьных курсах

3) На первых порах материал усваивается традиционно тяжело и требует систематических занятий и дополнительных консультаций



Сентябрь – всегда в вечерние часы.
Или в 426 или на столах рядом.
Далее посмотрим.
Если что-то недопонято (а это нормально)
то немедленно туда! Поможем!

Учебники

Егоров-Тисменко Ю. К. «Кристаллография и кристалло-химия» М. Изд-во «Книжный Дом Университет», 2005 г., 587 с. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Егоров-Тисменко Ю. К. «Руководство к практическим занятиям по кристаллографии» М. Изд-во «МГУ», 2010 г. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. «Кристаллография», М. Изд-во МГУ, 1992 г. 288 с.

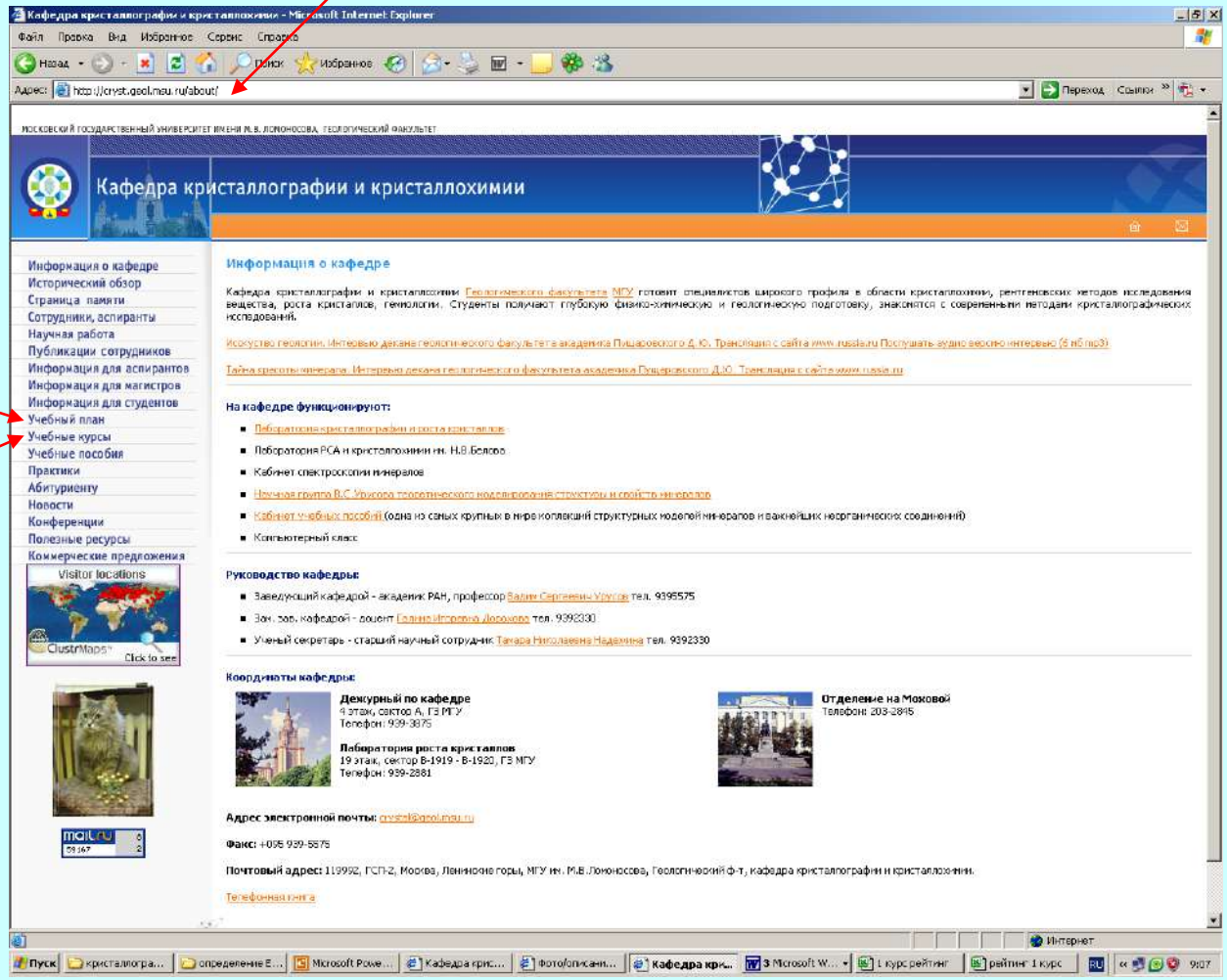


Еремин Н.Н., Еремина Т.А. «Занимательная кристаллография», М. МЦНМО, 2013 г. 150 с. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Аннотация курса, прочитанные лекции в электронном виде, вопросы к контрольным, справочный материал, текущий рейтинг, информация о допуске на контрольные доступны на сайте кафедры:

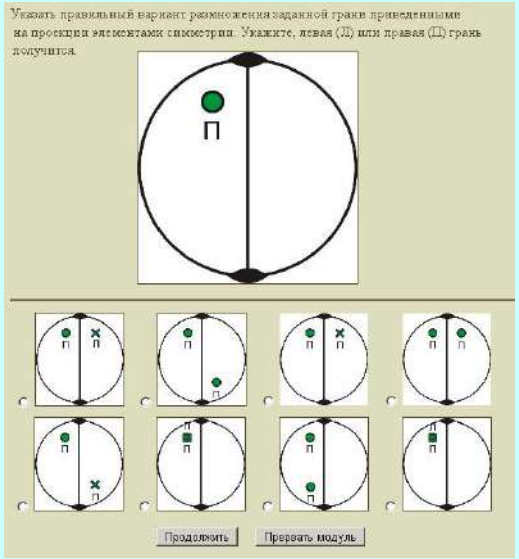
http://cryst.geol.msu.ru



ИНТЕРАКТИВНАЯ САМОПОДГОТОВКА:

http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter

Учитывая тот факт, что успешное изучения данного курса требует еще и хорошего развития пространственного воображения, интерактивные тесты, как показывает практика, позволяют с успехом дополнить очную форму обучения



Интерактивы составляют часть контрольных работ и доступны для прохождения в любое время. Количество попыток неограничено. Интерактив к 1-ой контрольной появится в конце сентября.

Что изучают геологи?



Геос – Земля, Логос – изучаю.
Это - предмет которого нет в школе!

Геология включает в себя более ***40 отдельных наук***, связанных с изучением Земли

Новые предметы в расписании?

Общая геология

Практика

Структурная геология

Историческая геология

Геология России

Кристаллография

Геохимия

Минералогия

Петрология

Геммология

Геохимические практики

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

одна из главных фундаментальных наук о веществе Земли. Это наука не только о кристаллах, но и о процессах их образования, их внешней форме, внутреннем строении и физических свойствах; она затрагивает вопросы о процессах, происходящих в глубинах нашей планеты.

Поэтому именно кристаллография связывает многие разделы геологии со смежными фундаментальными науками, известные школьникам: физикой, химией, геометрией.

Положение современной кристаллографии во многом напоминает роль математики, методы которой используются в многочисленных и разнообразных дисциплинах. Практически все научные и технические достижения последнего времени непосредственно связаны с кристаллографией. Сюда можно отнести компьютерную микроэлектронику, электронную микроскопию, открытие квазикристаллов, явление высокотемпературной сверхпроводимости и т.д.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Организация Объединенных Наций A/RES/66/284

Генеральная Ассамблея

Distr.: General
12 July 2012

Шестьдесят шестая сессия
Пункт 14 повестки дня

Резолюция, принятая Генеральной Ассамблеей

[*без передачи в главные комитеты (A/66/L.51 and Add.1)*]

66/284. Международный год кристаллографии

Генеральная Ассамблея,

ссылаясь на резолюцию 1980/67 Экономического и Социального Совета от 25 июля 1980 года о международных годах и годовщинах и на резолюции Генеральной Ассамблеи 53/199 от 15 декабря 1998 года и 61/185 от 20 декабря 2006 года о провозглашении международных годов,

признавая, что понимание человеком материальной природы окружающего мира основывается, в частности, на нашем знании кристаллографии,

подчеркивая, что изучение и прикладное использование кристаллографии играют исключительно важную роль в борьбе с такими вызовами, как болезни и экологические проблемы, позволяя получить данные о структуре белков и низкомолекулярных соединений, подходящих для разработки лекарственных препаратов, крайне важных для медицины и общественного здравоохранения, а также для решения проблем загрязнения растений и почвы,

признавая, что с кристаллографией мы сталкивается повсеместно в своей повседневной жизни, в разработке современных лекарственных препаратов, в областях нанотехнологии и биотехнологии, и что кристаллография лежит в основе разработки всех новых материалов — от зубной пасты до компонентов самолетов,

принимая во внимание важное значение научных достижений в области кристаллографии, подтвержденное тем, что Нобелевская премия 23 раза присуждалась за исследования в этой области, и то, что кристаллография по-прежнему представляет собой плодородную почву для новых и многообещающих фундаментальных исследований,

принимая также во внимание отмечаемое в 2014 году столетие зарождения современной кристаллографии и признание того, что она является самым действенным инструментом определения структуры вещества,

сознавая, что 2014 год открывает возможности для развития международного сотрудничества в рамках празднования шестьдесят пятой годовщины основания Международного союза кристаллографии,

отмечая, что мировое сообщество кристаллографов с большим удовлетворением восприняло идею провозглашения 2014 года Международным годом кристаллографии,

признавая ведущую роль Международного союза кристаллографии, являющегося членом Международного совета по науке, в координации и содействии развитию деятельности в области кристаллографии на международном, региональном и национальном уровнях во всем мире,

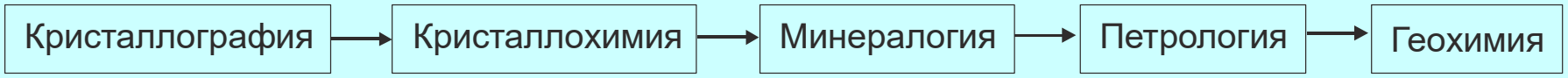
1. *постановляет* провозгласить 2014 год Международным годом кристаллографии;

2. *предлагает* Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры, принимая во внимание положения приложения к резолюции 1980/67 Экономического и Социального Совета, в сотрудничестве с правительствами, Международным союзом кристаллографии и связанными с ним организациями во всем мире, соответствующими организациями системы Организации Объединенных Наций, Международным советом по науке, а также другими соответствующими неправительственными организациями, содействовать проведению Международного года кристаллографии, предлагает также Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры регулярно информировать Генеральную Ассамблею о ходе работы в этой связи и подчеркивает, что расходы на все мероприятия, которые могут возникнуть в связи с осуществлением настоящей резолюции, помимо расходов на мероприятия, предусмотренные в настоящее время мандатом упомянутого учреждения-исполнителя, должны покрываться за счет добровольных взносов, в том числе от частного сектора;

3. *рекомендует* всем государствам-членам, системе Организации Объединенных Наций и всем другим действующим лицам воспользоваться проведением Международного года кристаллографии для содействия принятию на всех уровнях мер, направленных на повышение уровня осведомленности общественности о значимости кристаллографии и поощрения широкомасштабного доступа к новым знаниям и мероприятиям в области кристаллографии.

121-е пленарное заседание,
3 июля 2012 года

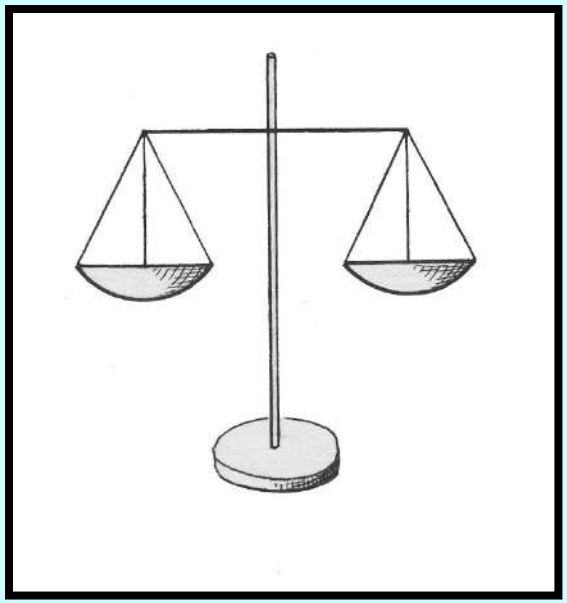
БЕЗ усвоения базовых знаний КРИСТАЛЛОГРАФИИ – бессмысленно двигаться дальше по геохимической цепочке, цикле наук, изучающих ВЕЩЕСТВО.



Кристаллография обладает своим только ей присущим методом – **методом симметрии**.

«Симметрия» - по-гречески – соразмерность.
«Симметрия есть идея, с помощью которой человек веками пытался объяснить и создать порядок, красоту и совершенство» (*Герман Вейль*)

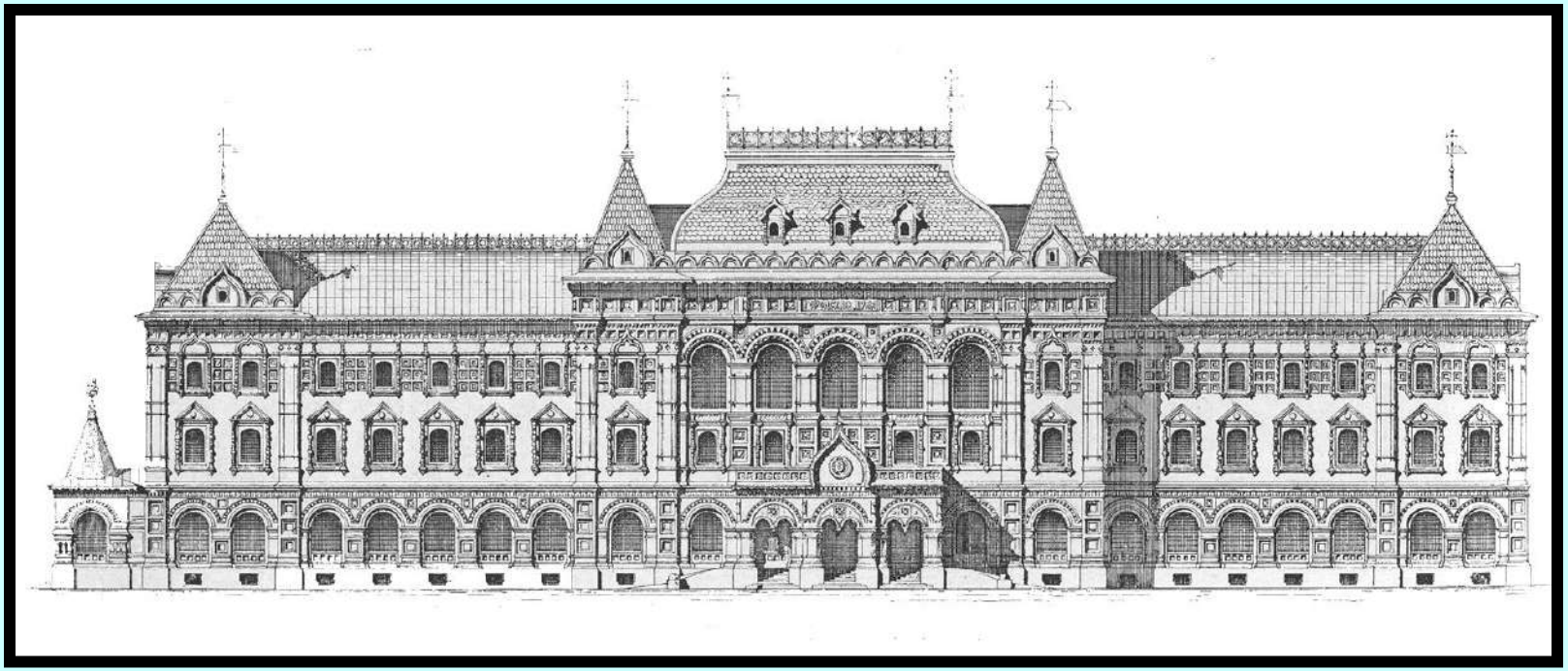
СИММЕТРИЯ ВОКРУГ НАС



Два бытовых значения слова «симметрия»:

1. нечто, обладающее хорошим соотношением пропорций (музыка, архитектура, поэзия, геометрия),
2. зеркальная симметрия (весы)

Фасад здания Городской Думы в Москве обладает зеркальной (билатеральной) симметрией



НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ



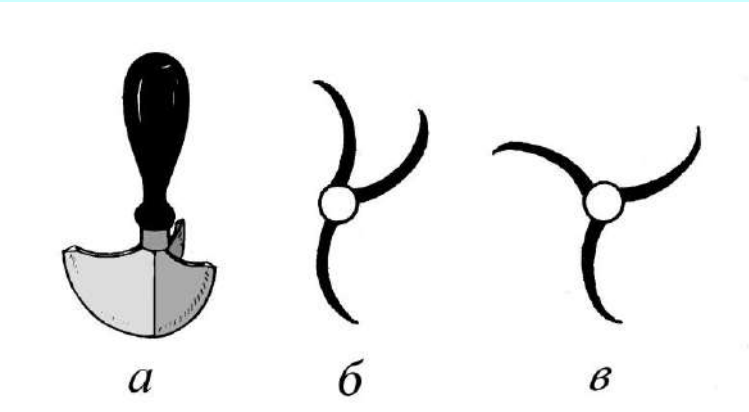
«**Симметрия** – это свойство геометрических тел повторять свои части»

Е.С.Федоров

Симметричная фигура - Объект, который может быть совмещен сам с собой определёнными преобразованиями, например, поворотами или отражениями.

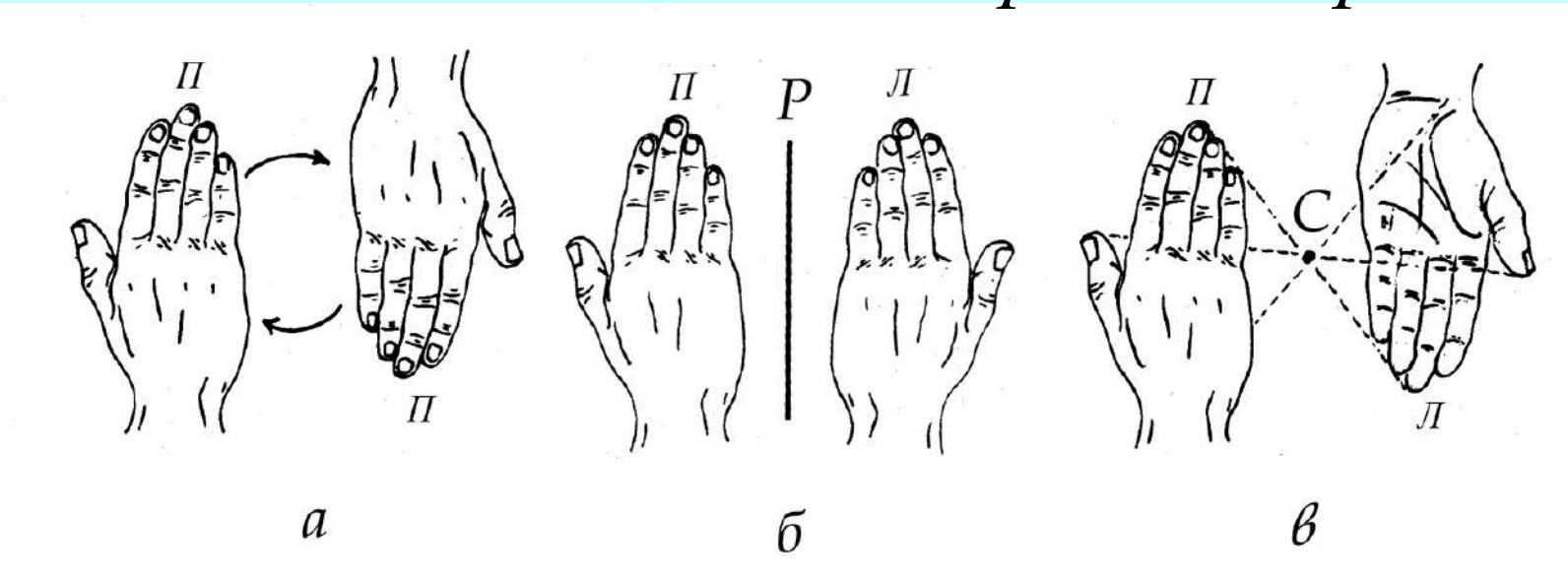
Операция симметрии - Преобразование, совмещающее симметричную фигуру с собой. (Обычно это поворот, или отражение)

Элемент симметрии - Вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигур



а – резак, обладающий поворотной осью 3-го порядка,
б – «несимметричная» фигура с произвольным расположением лопастей,
в – симметричная фигура (лопасти повернуты одна относительно другой на 120°)

В зависимости от характера преобразования различают *элементы симметрии I и II родов.*



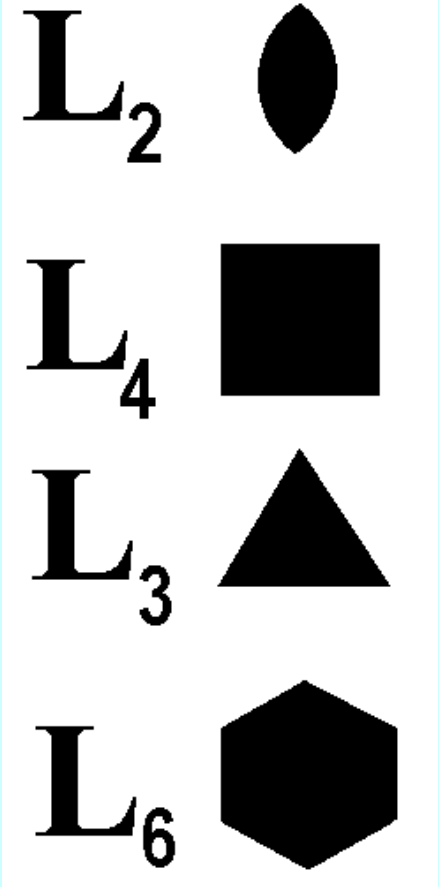
Элементы симметрии I рода *связывают друг с другом* ***конгруэнтно равные*** *фигуры* (греч. *congruens* - совмещающийся), т.е. фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении) – правые (П) с правыми, левые (Л) с левыми.

Элементы симметрии II рода *связывают друг с другом* ***энантиоморфные*** *(греч. enantios – противоположный, morphe – форма), т.е. зеркально равные фигуры или их части – П с Л.*

Операция симметрии - Поворот

Элемент симметрии - Поворотная ось $L_n=360°/\alpha$,
где n – порядок оси, α - элементарный угол поворота

Обозначение

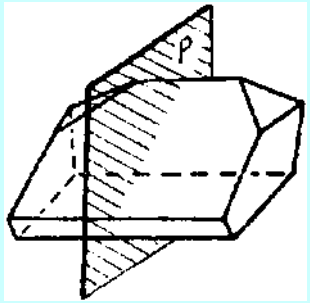


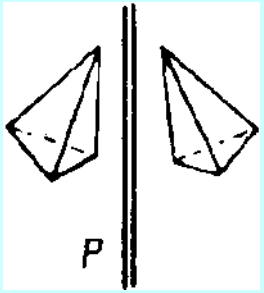
Операция симметрии - Отражение

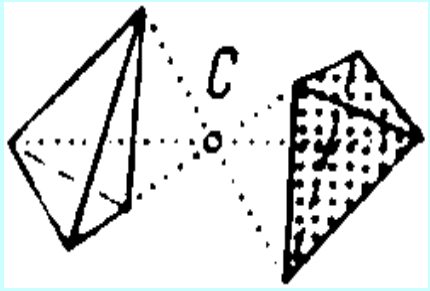
Элемент симметрии –
Зеркальная плоскость
P

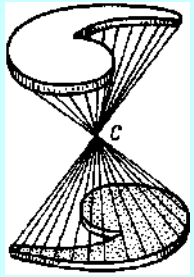
Элемент симметрии –
Центр симметрии =
центр инверсии C

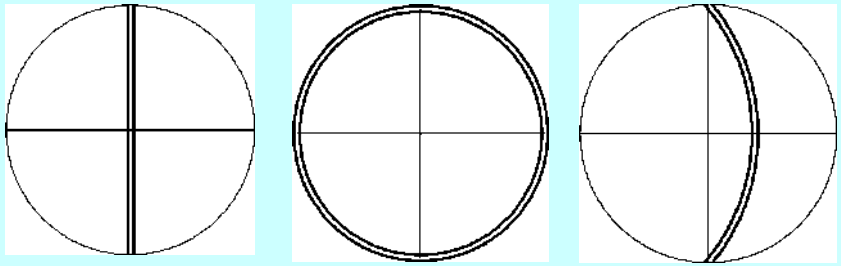
Обозначение









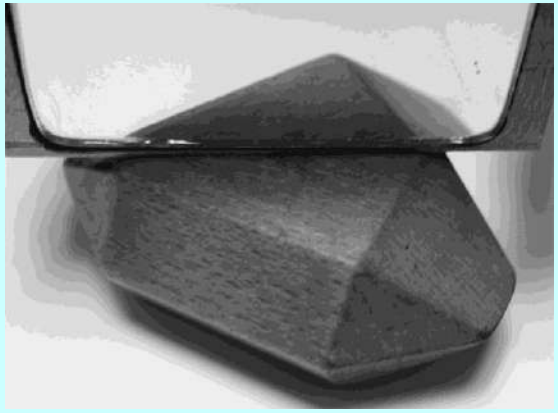




Элемент симметрии – **Зеркальная плоскость**

Объект, обладающий зеркальной плоскостью, разбивается этим элементом симметрии на две зеркально равные – энантиоморфные – части. Для определения наличия зеркальной плоскости в объекте полезно иметь наготове прямоугольное зеркальце. При прикладывании его к объекту отражение должно в точности соответствовать закрываемой части фигуры



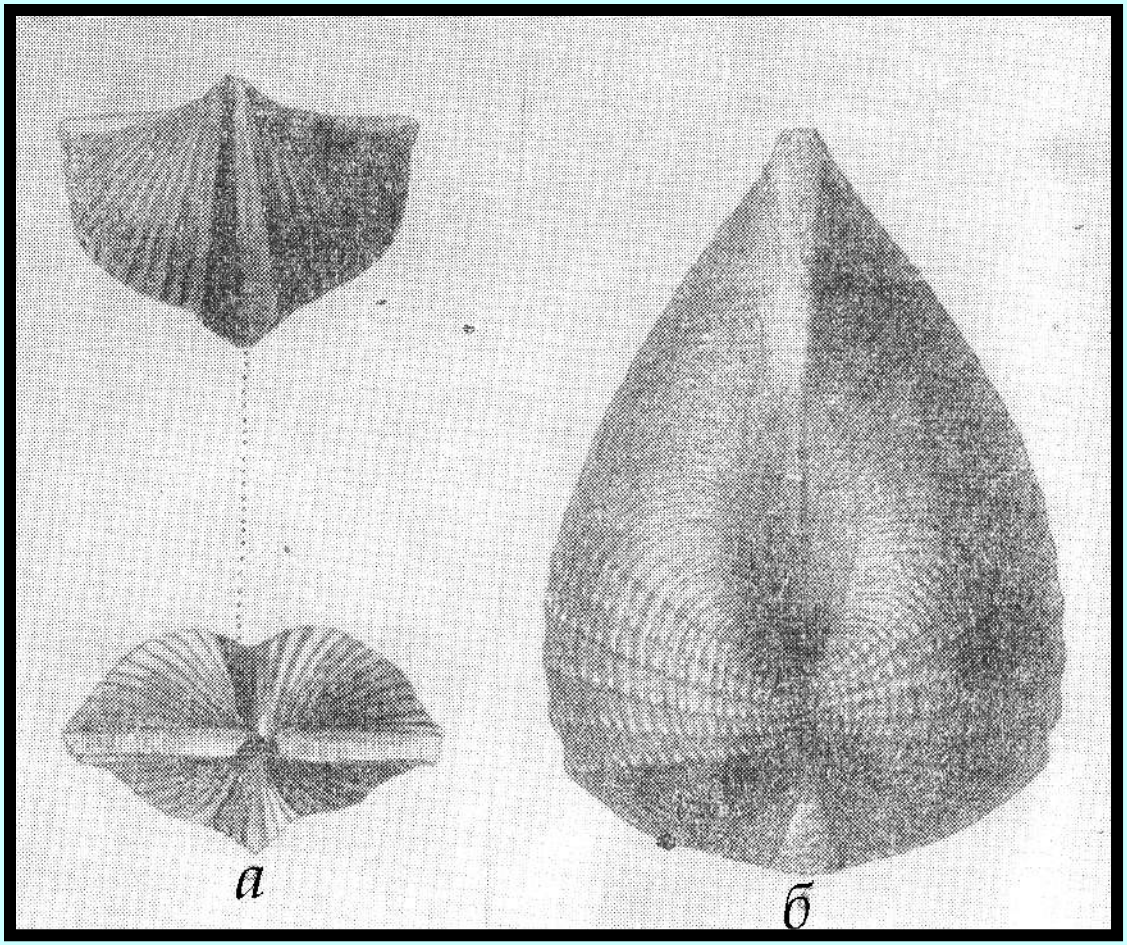


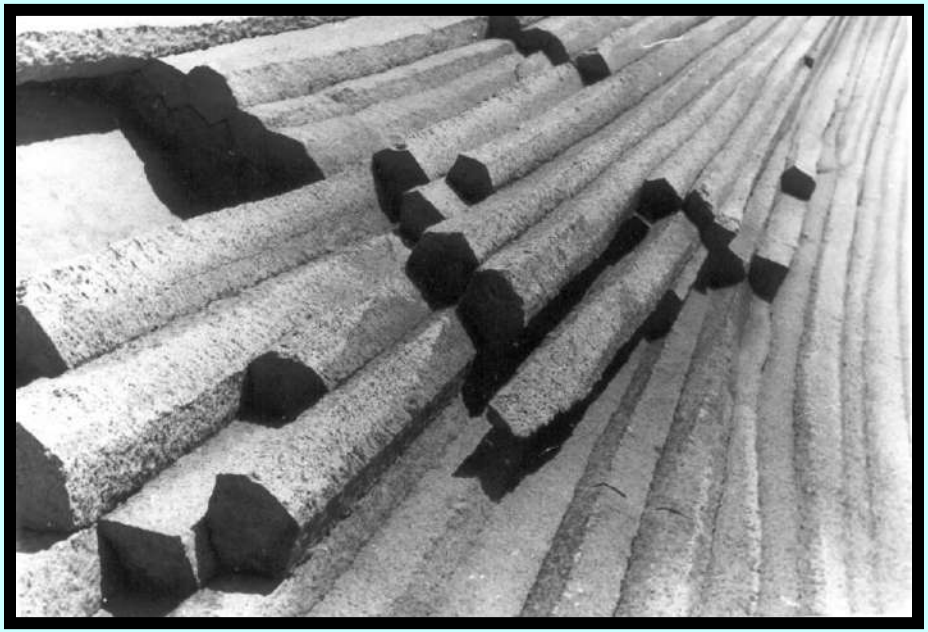
Слева – зеркало приложено правильно и символизирует наличие в этом месте плоскости *P*; *справа* – зеркало приложено неверно, плоскость по этой линии отсутствует

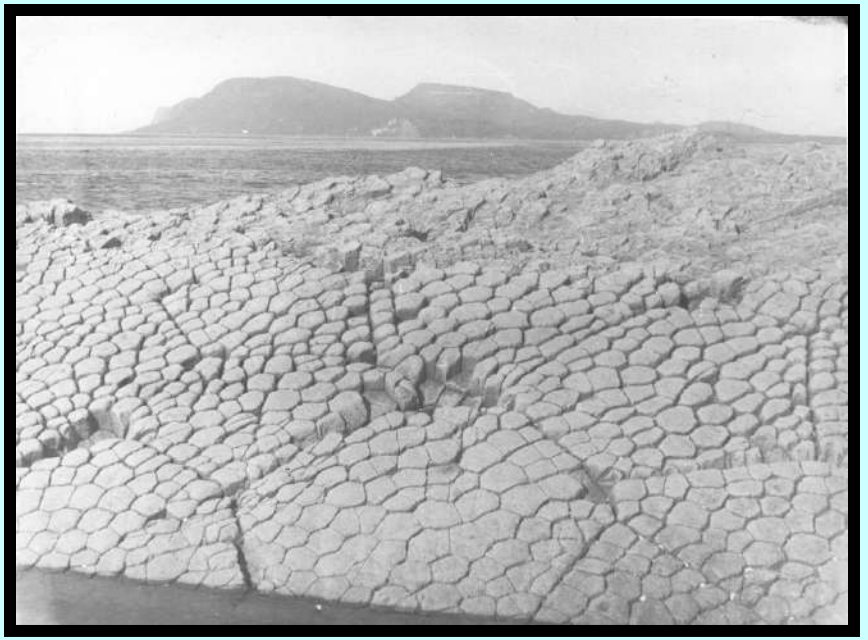
Есть еще элементы..
Но о них не сегодня



Двустворчатые раковины с плоскостью симметрии:
а) перпендикулярной створкам (класс брахиопод),
б) проходящей между створками (класс пелеципод)



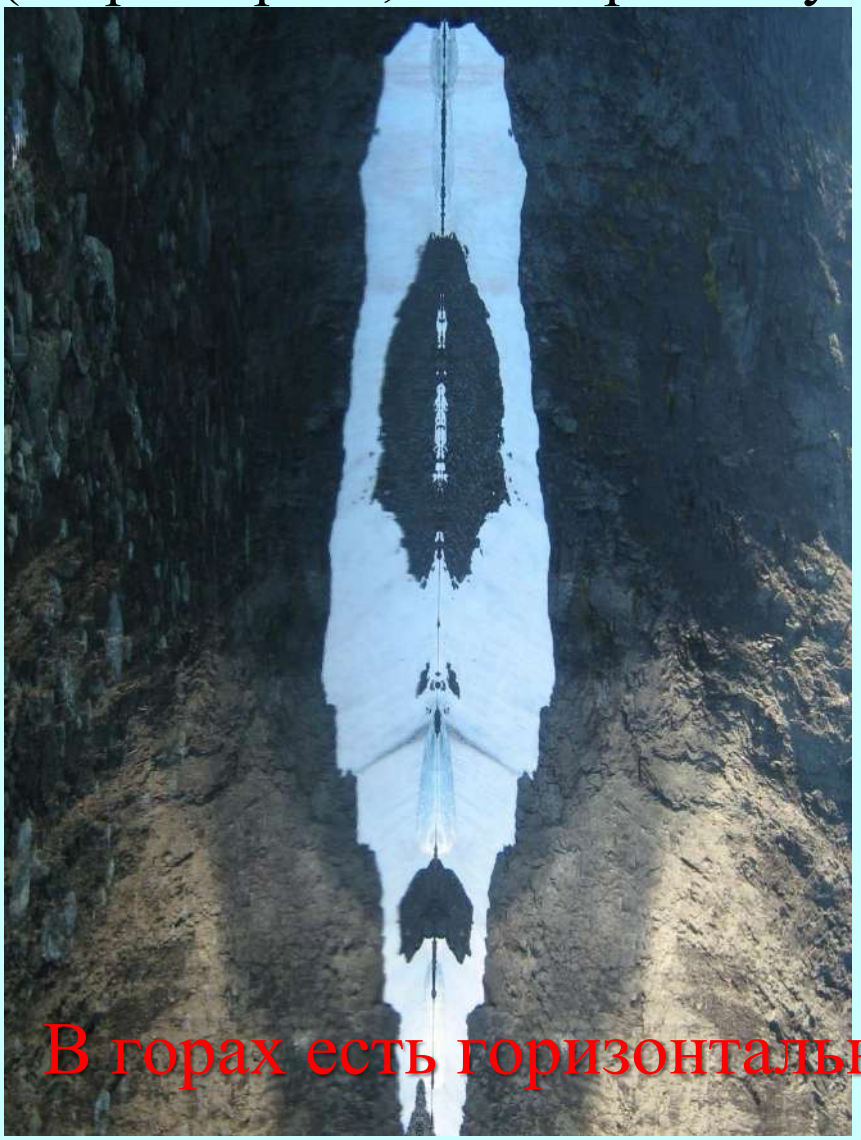




Столбчатая отдельность в базальтах. Остров Кунашир. Мыс Столбчатый

Пример зеркальной симметрии

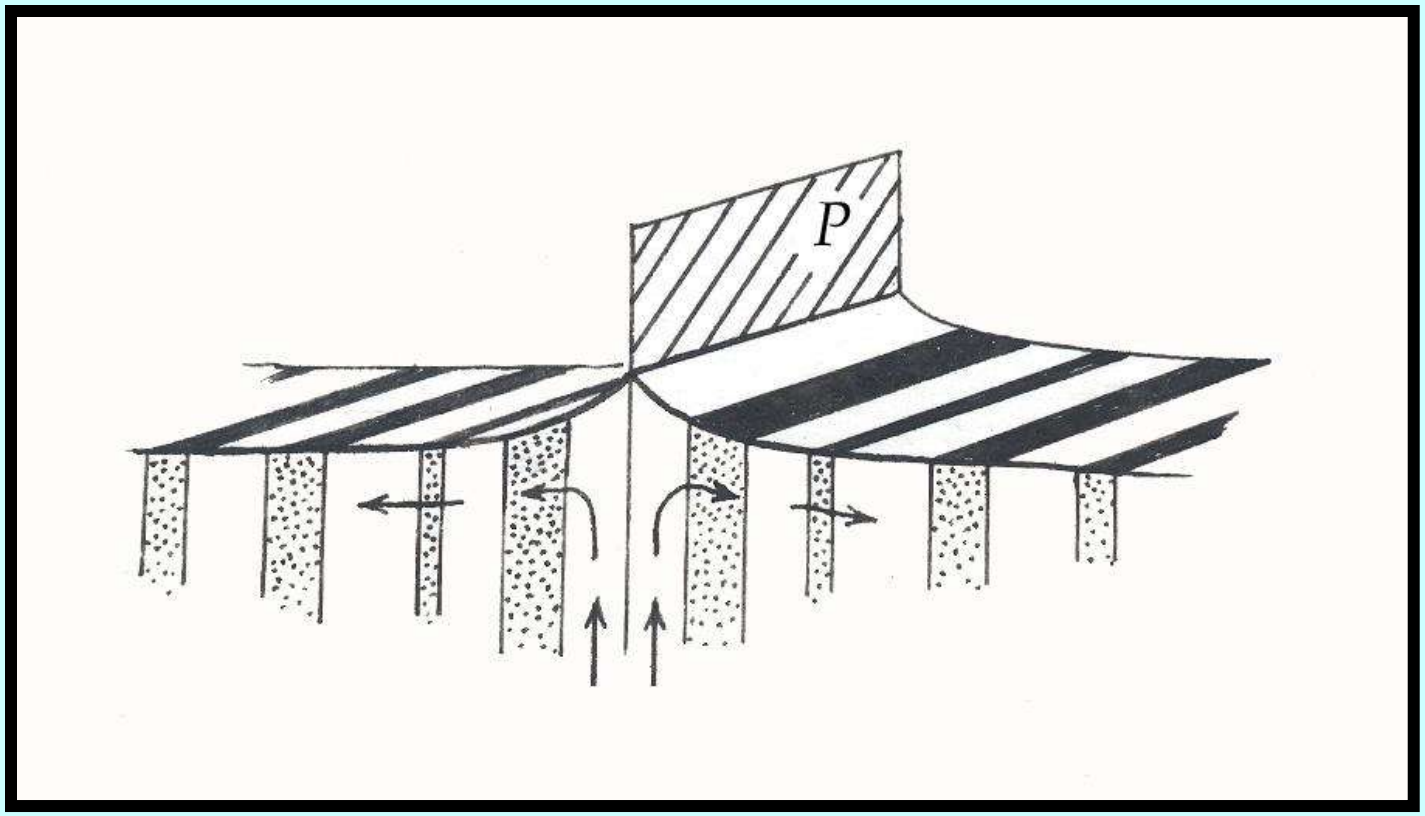
поверхность воды
(озеро Горное, Ловозерские тундры, Кольский полуостров).





В горах есть горизонтальные плоскости!

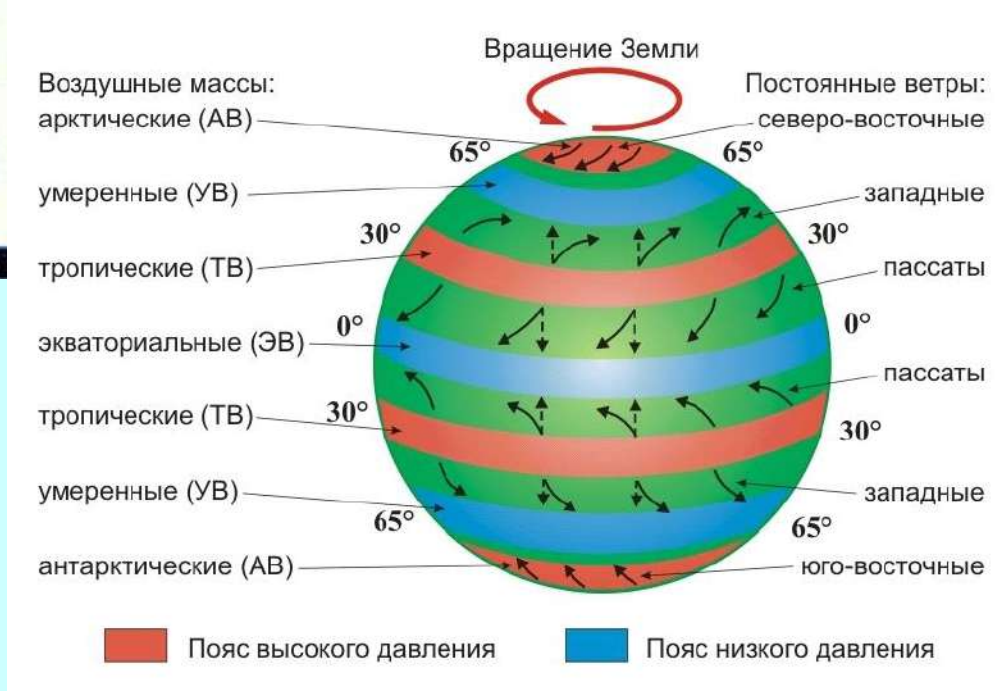
Схема срединно-океанического хребта, через который проходит зеркальная плоскость симметрии (*P*)



Тепловые пояса Земли.



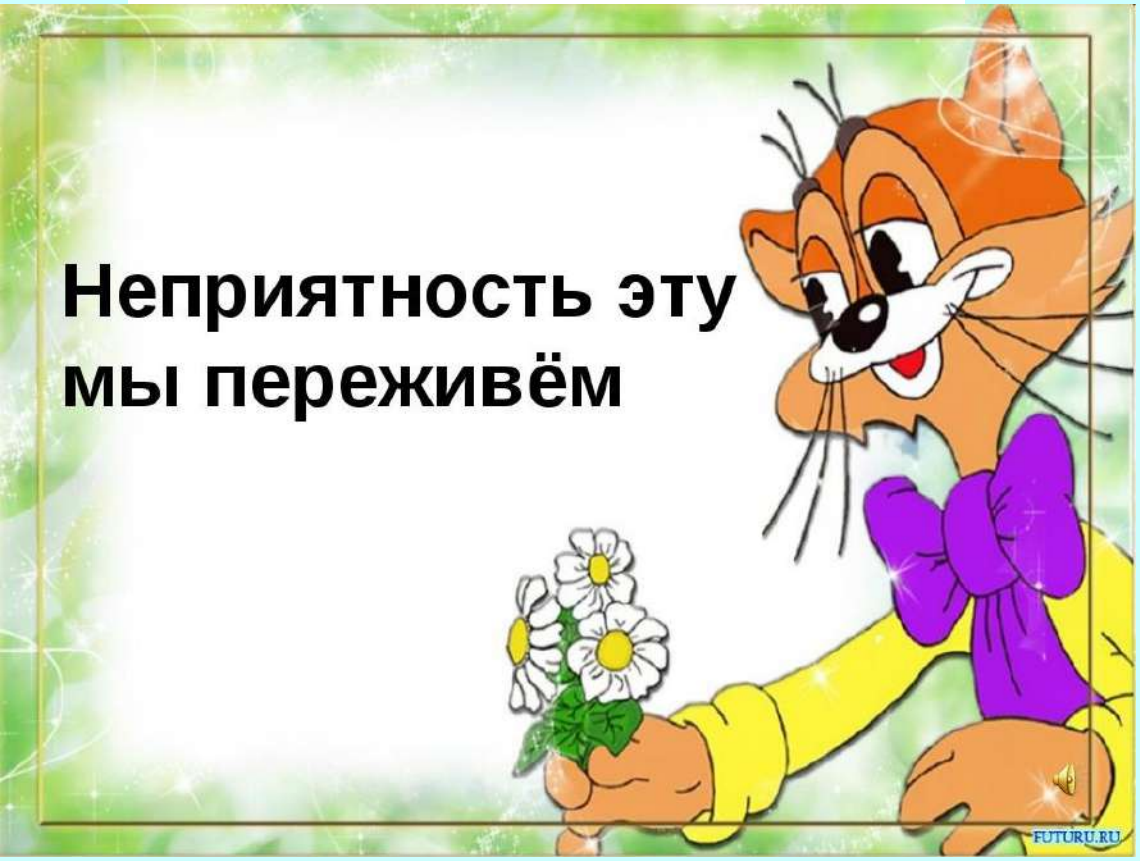
Воздушные массы Земли.





Вулкан – можно провести бесконечное число зеркальных плоскостей

Итого. Сколько всего есть элементов симметрии?



Как то много получается..

Но…

Поиграем



Поиграем



Поиграем



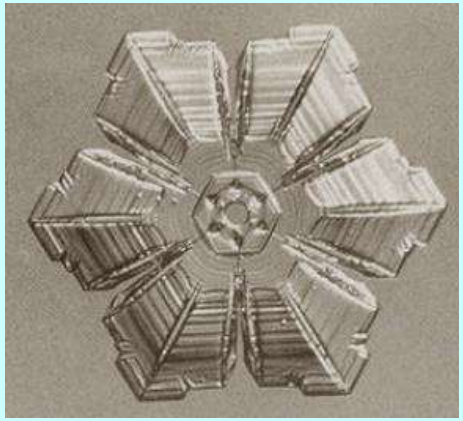
Поиграем

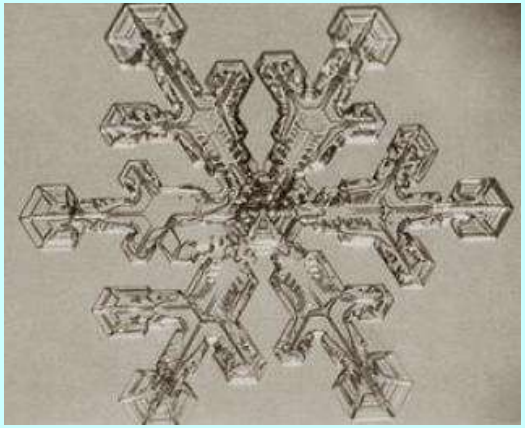


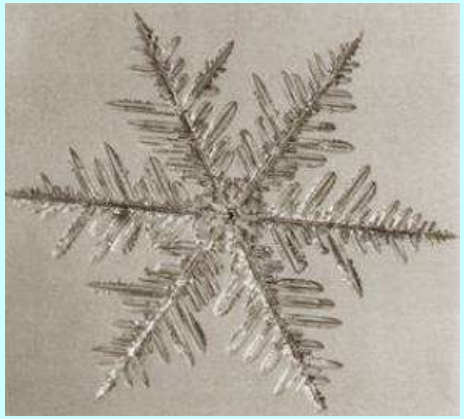
Поиграем



Поиграем







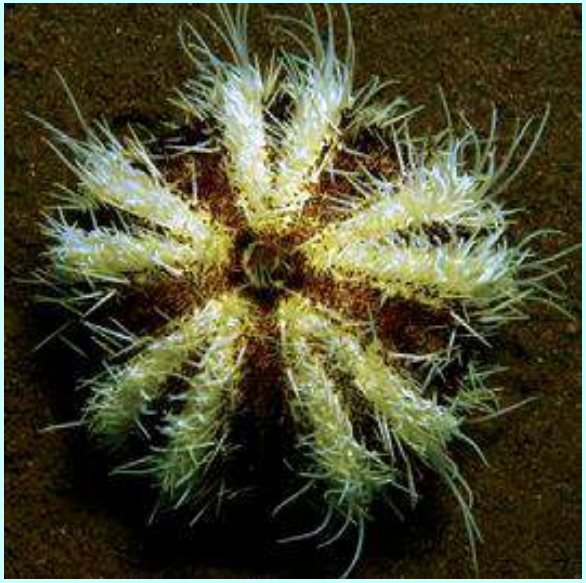


Поиграем









НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Пока выделяют три основных периода в истории развития кристаллографии

- *1-й период* - **эмпирический** (или собирательный) почти **до**
- **начала XIX века** - период постепенного накопления
- фактического материала, выявления и осмысления
- особенностей кристаллов;
- *2-й период* - **теоретический** (или объяснительный) - **XIX век**,
- период интенсивного теоретического исследования форм
- и теоретических законов внутреннего строения кристаллов **(до 1912 года).**
- *3-й современный период* - **экспериментальный** ***с отчетливым прикладным направлением*** **(с 1912 года).**

- *4-й период* – **предсказательный? ~с 2010 года**

Слово “***кристалл***” произошло от греческого (кристаллос), во времена древнегреческого поэта Гомера означавшего “прозрачный лед”.

Демокрит (470 г. до н. э.),
Эпикур (341-270 гг. до н. э.),
Аристотель (384-322 гг. до н. э.),
Плиний Старший (24 - 79 гг. н. э.),
Бируни (973-1050 гг.),
Авиценна (*Ибн Сина*, 980-1037 гг.),
Кардано Джероламо (1501-1576 гг.),
Иоганн Кеплер (1571-1630 гг.).

внесли свой вклад в изучение этих чудесных творений неживой природы

«Она (кристаллография) дает уму некоторое удовлетворение и является в своих частностях столь разнообразной, что может быть названа неиссякаемой, благодаря чему она прочно и надолго захватывает выдающихся людей»

И.В. Гете

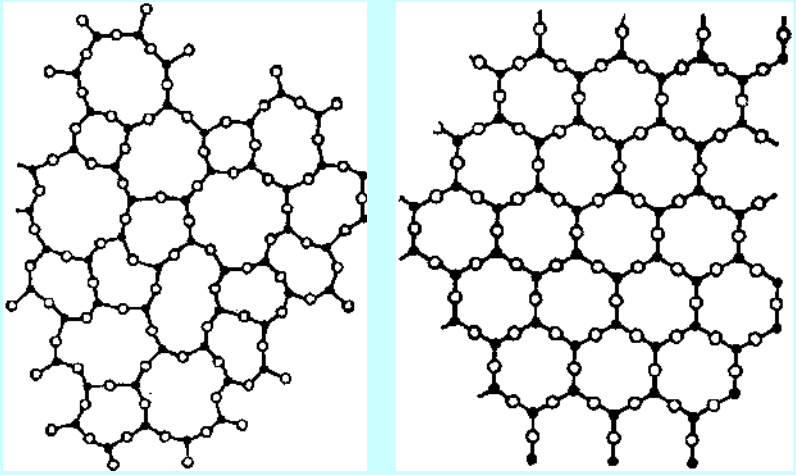


Подробнее можно посмотреть на стенде НА 4-ом этаже

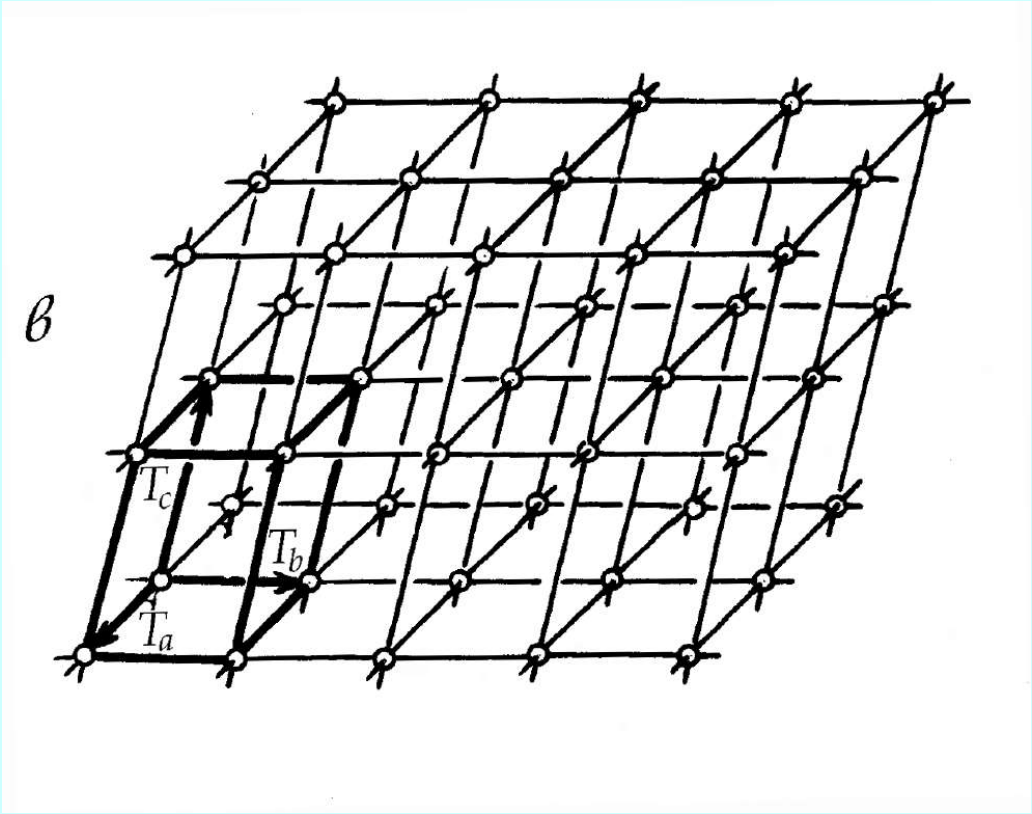


Кристаллы обладают *<u>решетчатым строением</u>* - расположение объектов (атомов) в пространстве, подчиняющееся постоянным параллельным переносам (трансляциям *T*) вдоль трех координатных направлений.

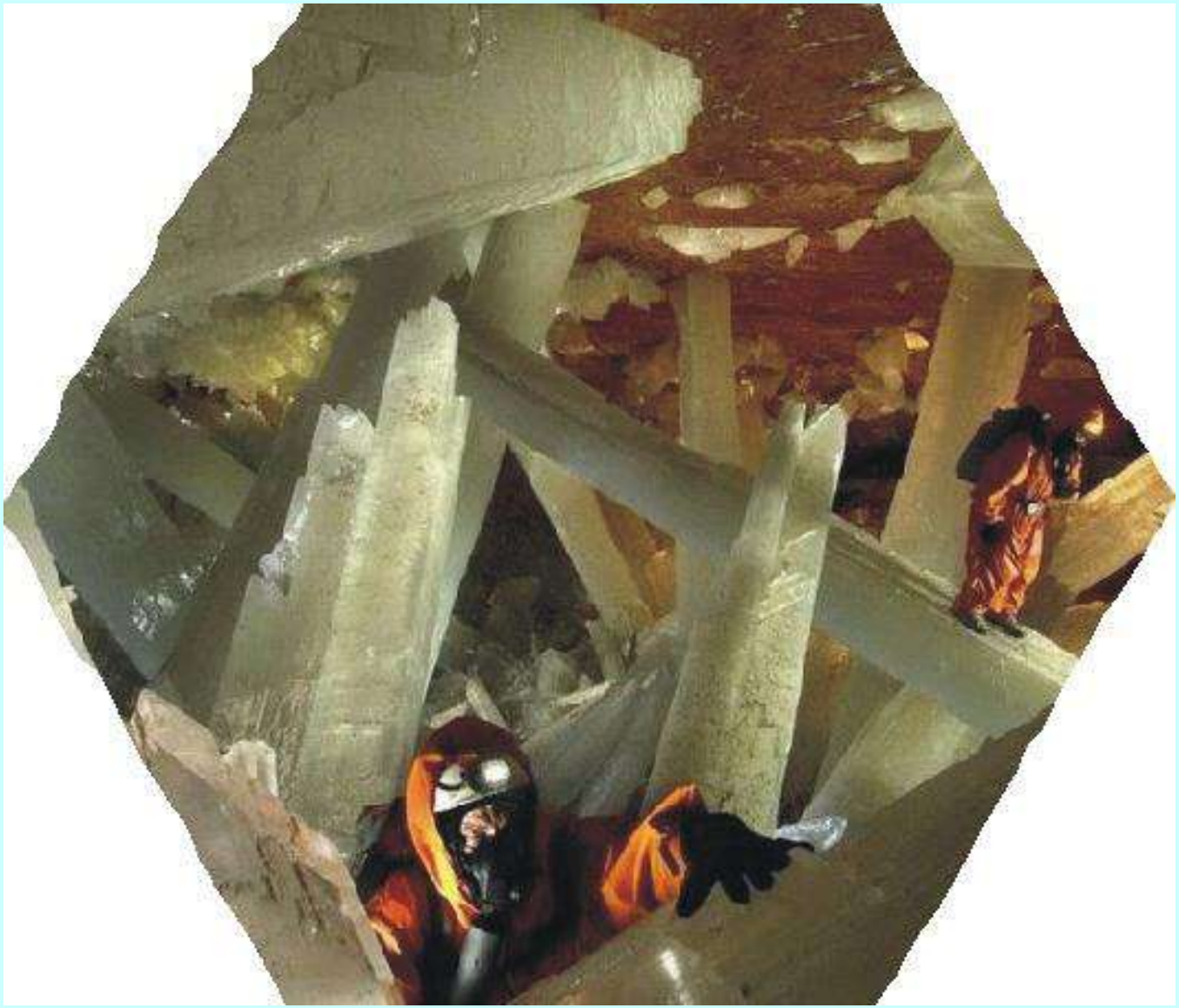
В отличии от аморфного (и недавно открытого квазикристаллического) состояния - кристаллическое состояние характеризуется как ближним, так и дальним порядком в расположении частиц.



Кристаллическая решетка (пространственная решетка) – схема, отражающая закономерность (периодичность) расположения материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллической структуре вещества.

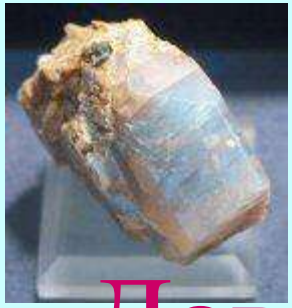


Пещера, обнаруженная в 2000 г в Мексике. Размер кристаллов селенита (разновидность гипса) до 15 м.










Давайте дадим определение,



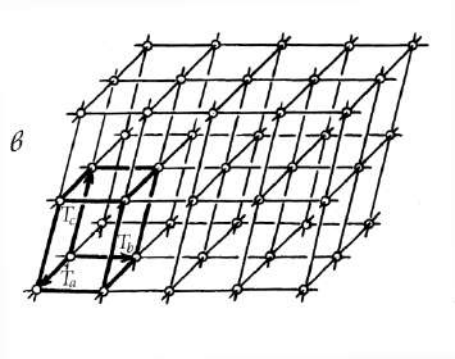




что такое кристалл?

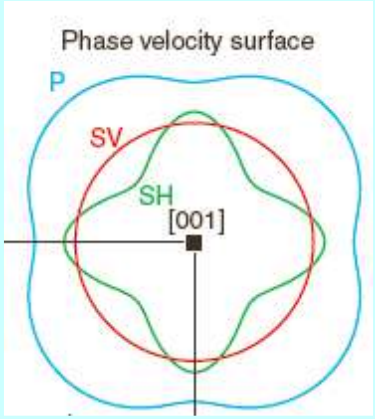
КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Однородность - Под однородным понимают такое тело, каждой точке которого соответствует бесчисленное множество расположенных на конечных расстояниях друг от друга эквивалентных точек не только в физическом, но и в геометрическом смысле. *Кристаллическая решетка – выразитель кристаллического состояния вещества*, так как *любой кристалл, даже лишенный какой-либо внешней симметрии, обладает трехмерной периодичностью, т. е. находится в состоянии решетки*.



КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Анизотропность - это способность кристалла по-разному проявлять одно и тоже свойство в различных направлениях. Поскольку многие физические свойства кристаллов, такие как твердость, теплопроводность, показатели преломления, спайность и др., зависят от межатомных расстояний, а следовательно, от типа и силы химических связей между атомами, то в разных направлениях в кристаллическом веществе они проявляются по-разному.



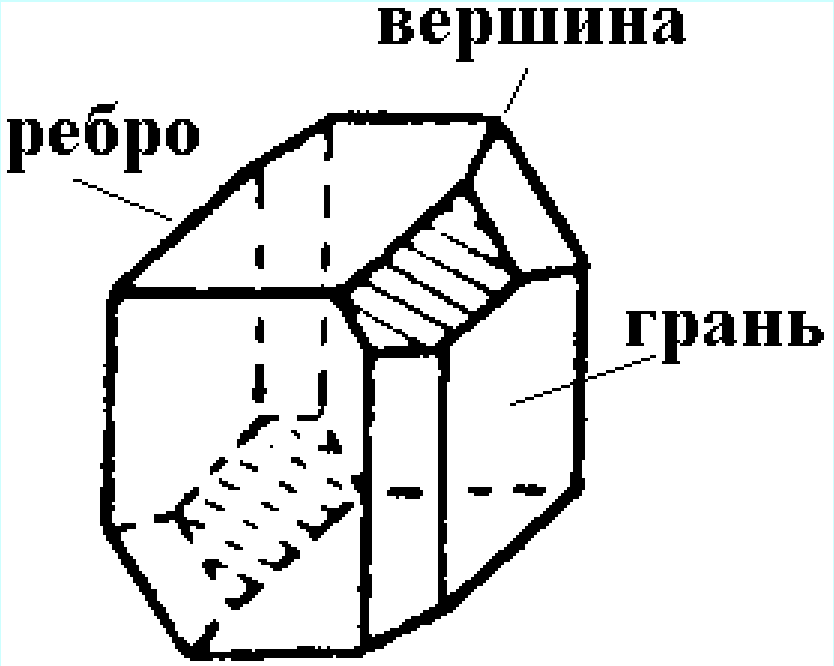
КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Еще одним важным свойством кристаллического вещества, отличающим его от аморфного, является способность кристалла при определенных условиях принимать естественную многогранную форму, т. е. самограняться.

Любой обломок кристалла, попав в соответствующую среду, например, в пересыщенный раствор того же состава, начнет покрываться гранями, в то время как аморфное вещество останется без изменения.



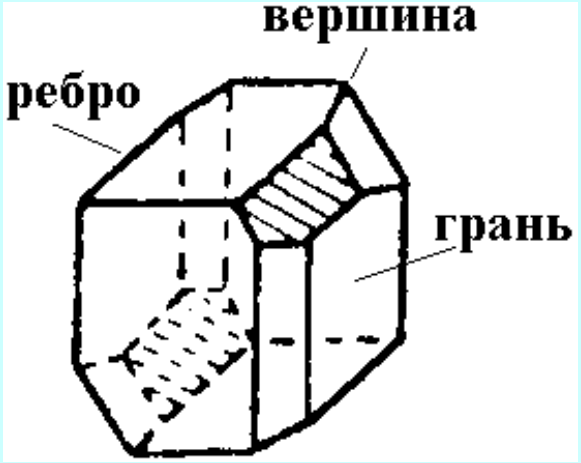
КРИСТАЛЛ (как геометрическая фигура) – выпуклый многогранник элементами которого являются:



*** Грань** - плоская поверхность, ограничивающая кристалл

*** Ребро** - Линия пересечения двух граней кристалла

*** Вершина** - точка пересечения ребер кристалла

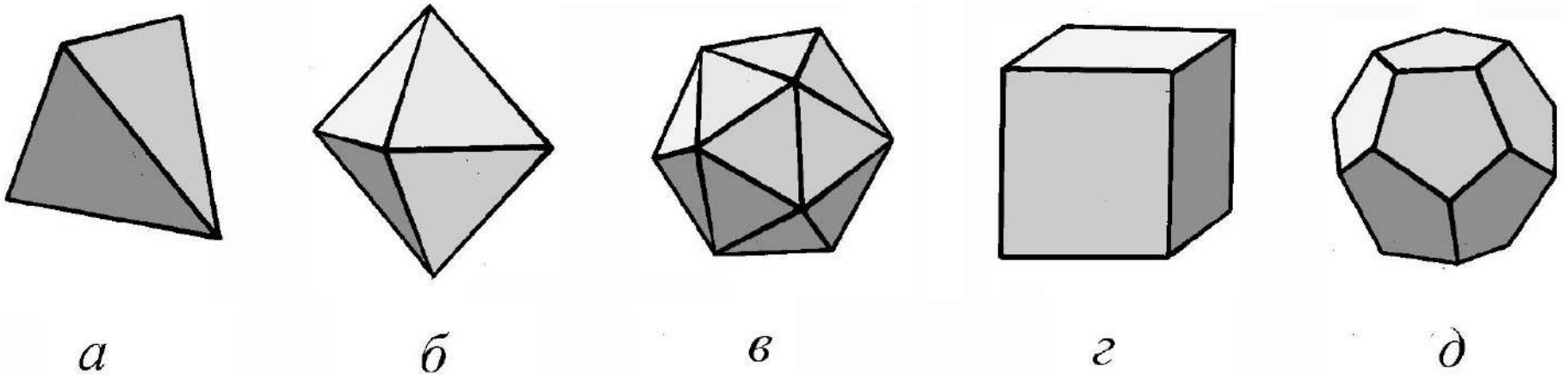


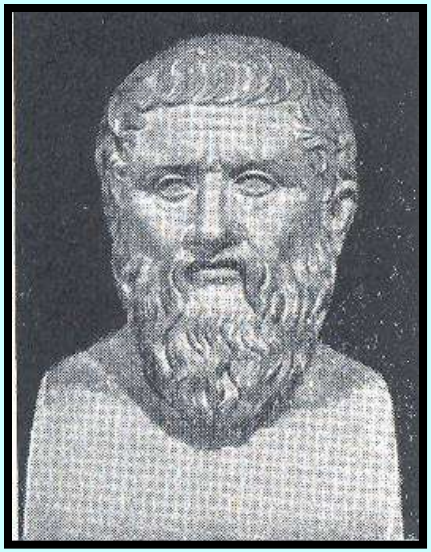
*** Грань** - плоская поверхность, ограничивающая кристалл

*** Ребро** - Линия пересечения двух граней кристалла

*** Вершина** - точка пересечения ребер кристалла

В выпуклом многограннике
сумма чисел его вершин и граней на 2 больше числа его рёбер,
т.е. **В + Г = Р + 2**





Платон (428 – 348 гг. до.н.э)

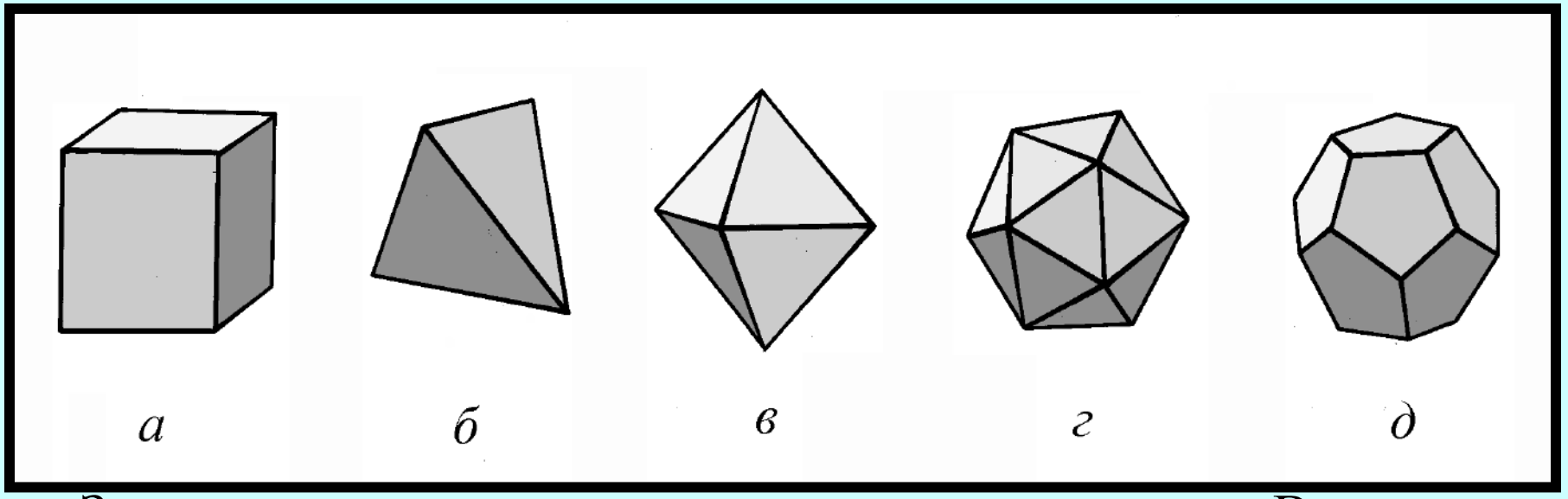
Правильный многогранник **– платоново тело:**

Правильный многогранник

1) выпуклый;

2) все его грани являются равными правильными многоугольниками;

3) в каждой его вершине сходится одинаковое число рёбер

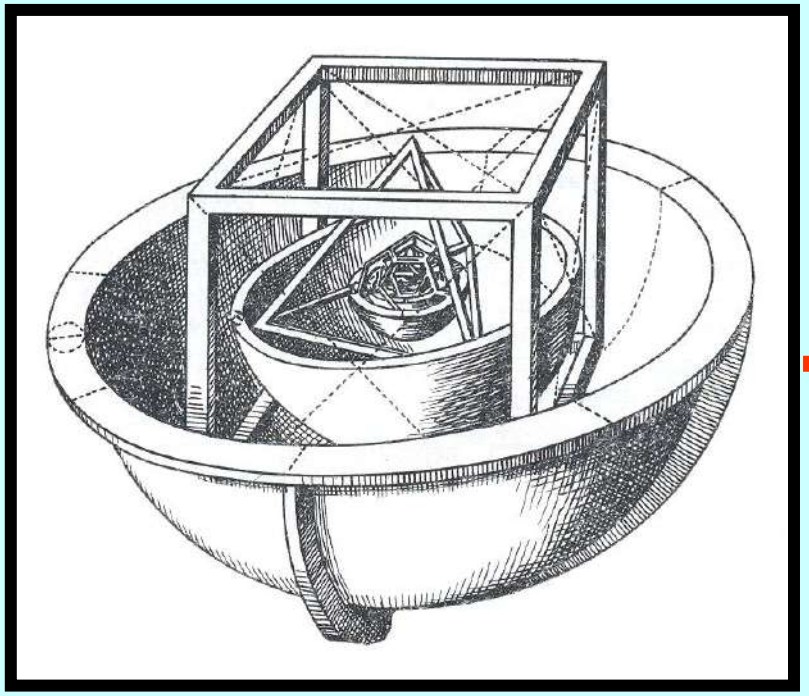


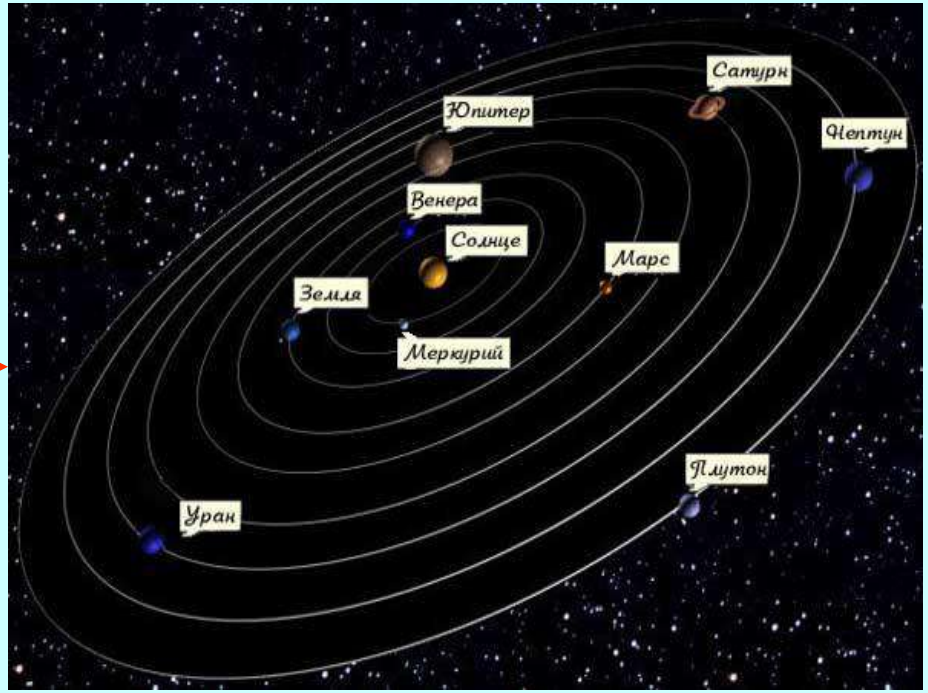
- Земля огонь воздух вода Вселенная

Характеристики правильных выпуклых многогранников

Много гранник	Число вершин	Число граней	Сумма В+Г	Число ребер	Число ребер+2	Встречаемость в кристаллах
тетраэдр	4	4	8	6	8	Да
гексаэдр	8	6	14	12	14	Да
октаэдр	6	8	14	12	14	Да
икосаэдр	12	20	32	30	32	Только в квазикристаллах
додекаэдр	20	12	32	30	32	Только в квазикристаллах

Магия Платоновых тел





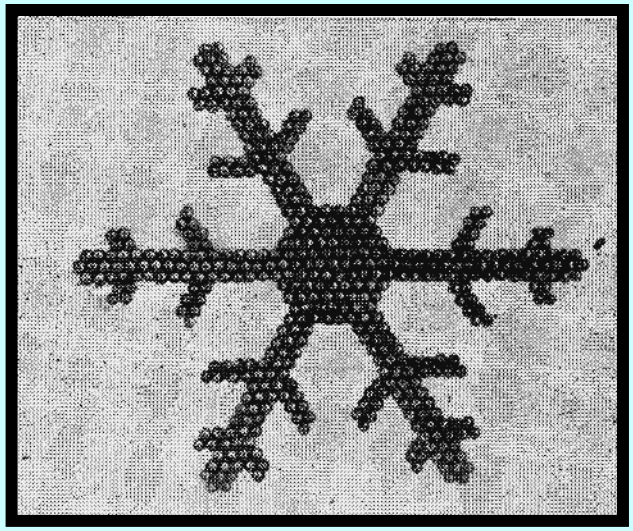
В «Тайне мира», опубликованной в 1596 году, немецкий математик и астроном Кеплер изложил свою модель Солнечной системы.

Построение **И. Кеплера**: шесть сфер, соответствующих орбитам 6 планет – Сатурну, Юпитеру, Марсу, Земле, Венере и Меркурию, разделенные **кубом, тетраэдром, додекаэдром, октаэдром и икосаэдром.** В наличие скрытой математической гармонии Вселенной Кеплер верил до конца жизни



В 1611 г. ***Иоганн Кеплер*** (1571-1630 гг.) в трактате “О шестиугольных снежинках”, подробно описал формы снежинок и высказал предположение о связи правильной шестиугольной формы снежинок с плоскостной укладкой шарообразных частиц вещества. Этим он заложил основы геометрии плотнейших шаровых упаковок.

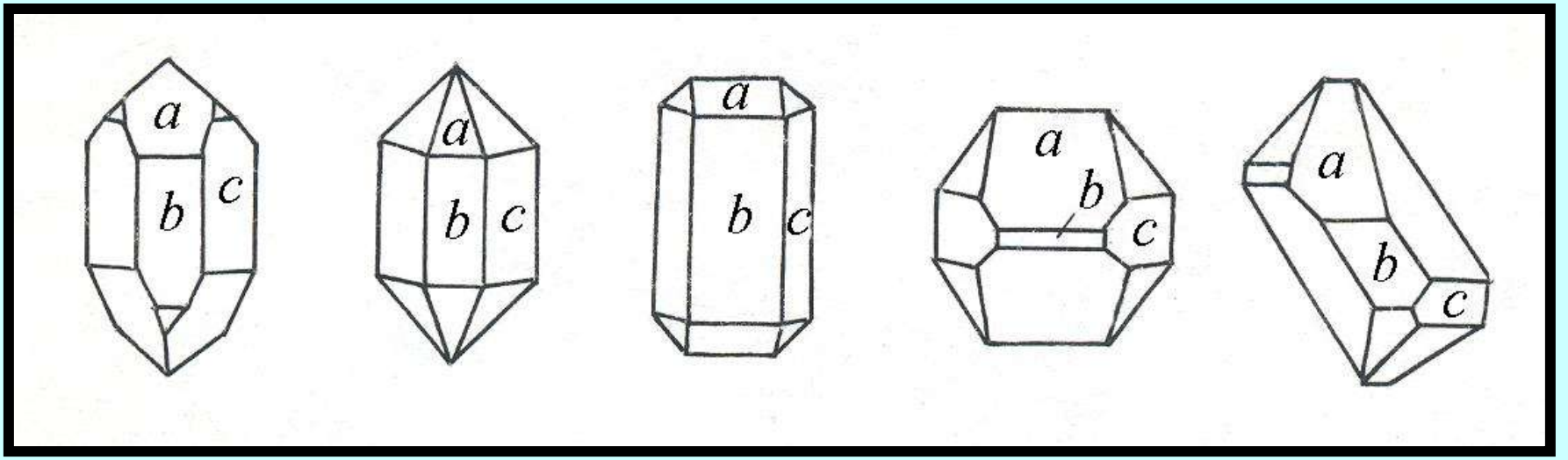






«Человека Кепплера читала»

Волшебство кристаллического мира № 1



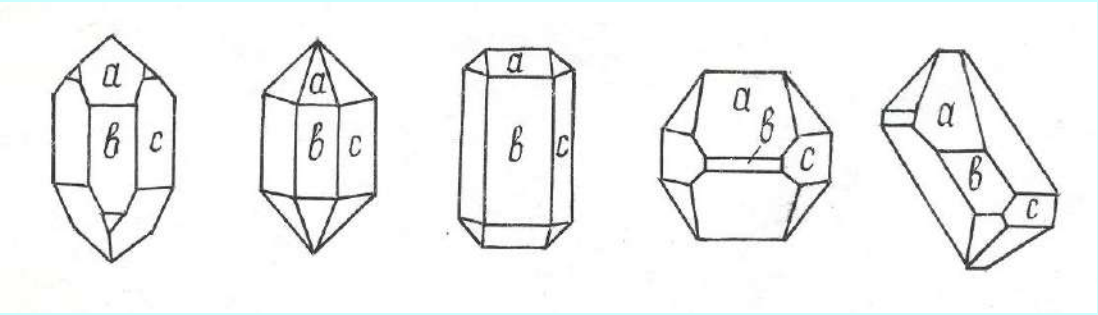
Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

Датский естествоиспытатель ***Николай Стенон*** (*Нильс Стенсен*, 1638-1686 гг.), исследуя кристаллы кварца открыл **основной закон геометрической кристаллографии –**

- *закон постоянства углов*:

Хотя кристаллы одного и того же вещества (минерала) могут иметь разную форму, углы между их соответственными гранями остаются неизменными

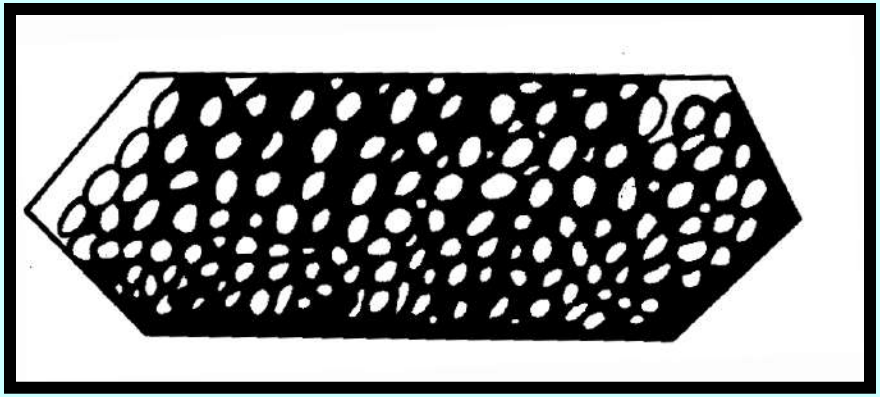




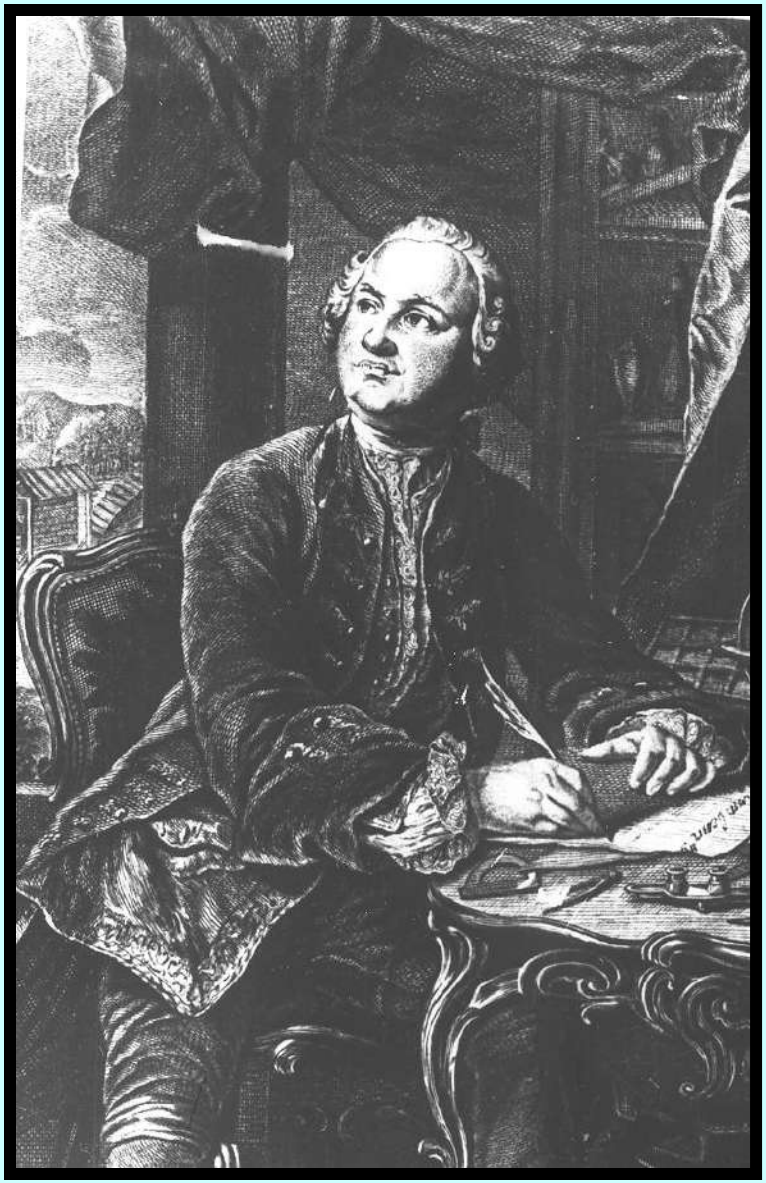
Схема, иллюстрирующая закон постоянства углов

Однако, хотя краткие тезисы Стенона «О твердом, естественно содержащемся в твердом» публиковались при его жизни трижды, они лежали в архивах более ста лет, не оказав практически никакого влияния на развитие науки.

Закон постоянства углов подтвердил ***М. В. Ломоносов*** *(1711-1765 гг.), который в 1749 г. в своей диссертационной работе "О рождении и природе селитры" объяснил этот закон плотнейшей укладкой шарообразных частиц – корпускул).*



Расположение шарообразных частиц (корпускул) в кристалле селитры



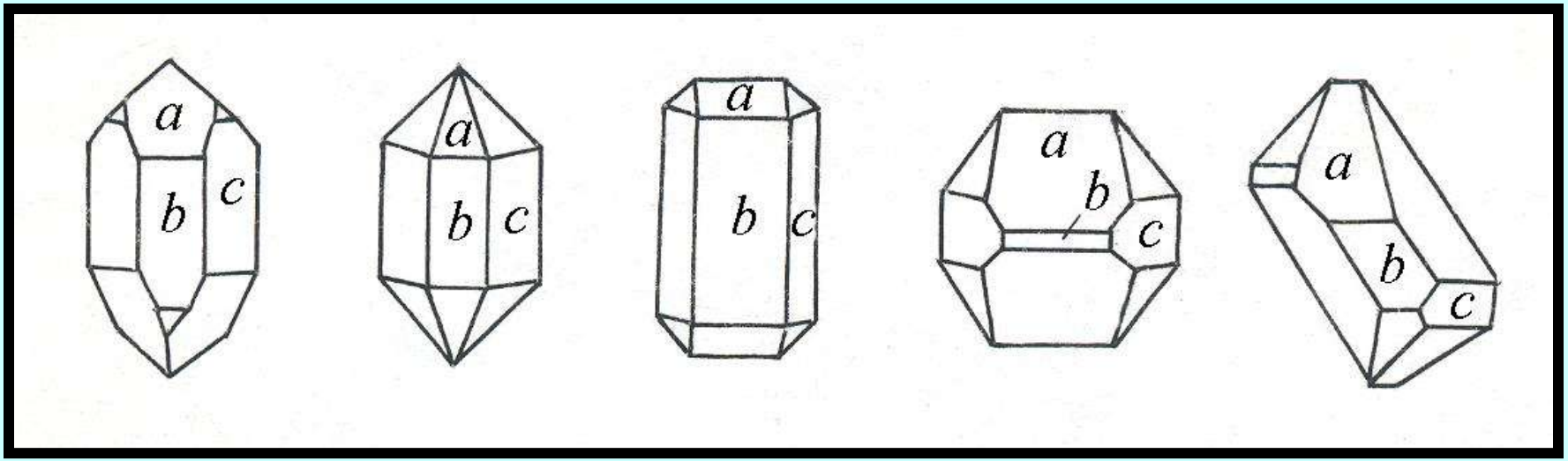
👎 **ТСС…**



В 1783 г. ***Ж. Б. Л. Роме-де-Лиль*** *(1736-1790 гг.) вновь сформулировал* ***закон постоянства углов:***

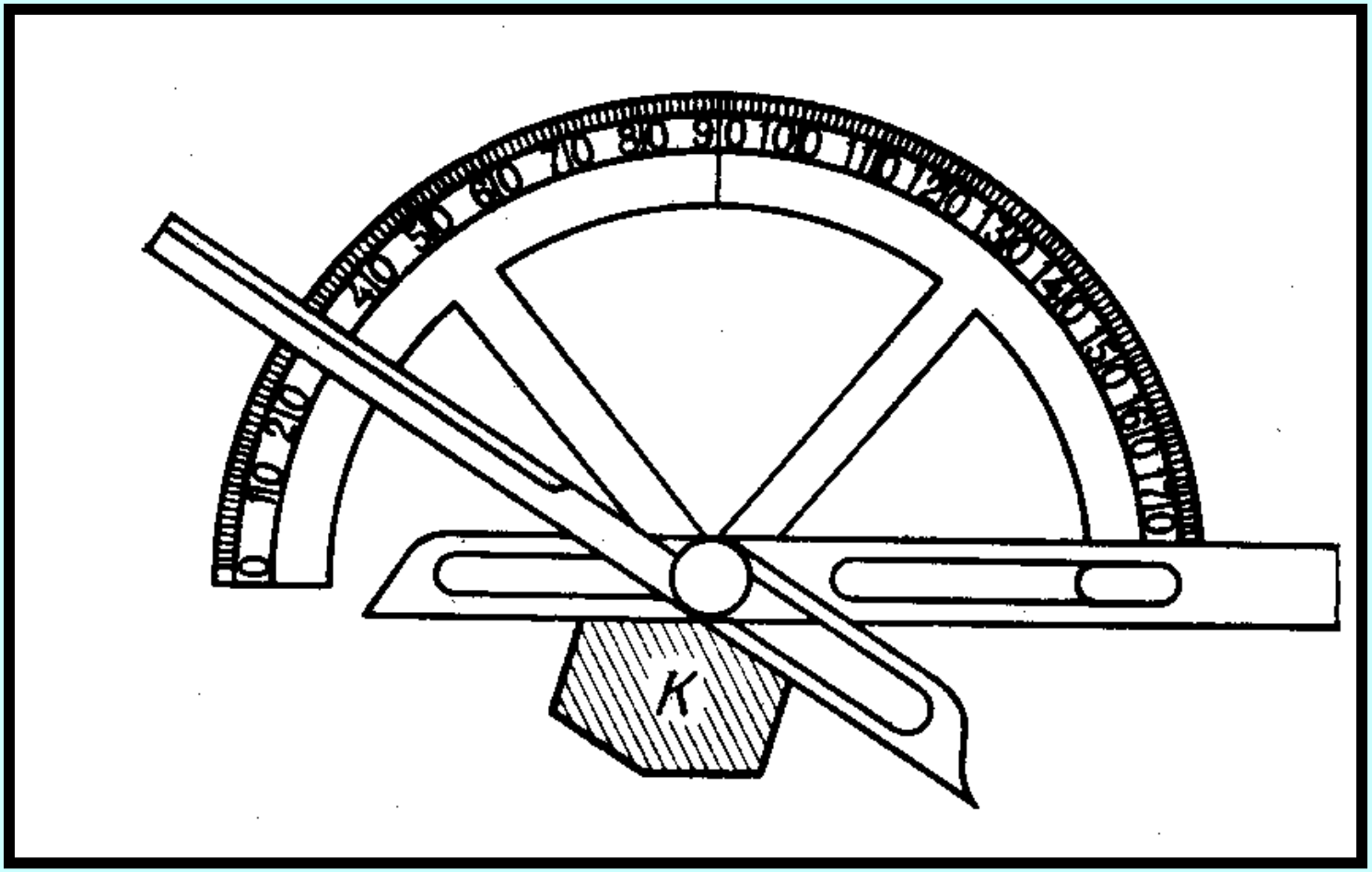
“Грани кристалла могут изменяться по своей форме и относительным размерам, но их взаимные наклоны постоянны и неизменны для каждого рода кристаллов”

Роме-де-Лиль в двух книгах, опубликованных в 1772 и 1783 гг. положил начало химической кристаллографии как самостоятельной науке



Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

В основу своих трудов Ромэ-де-Лиль кладет законы постоянства форм и постоянства углов кристаллов, которые он измерял с помощью прикладного гониометра М. Каранжо



Прикладной гониометр (К – кристалл)

Волшебство кристаллического мира №2

В кристаллах нет осей 5-го и выше 6-го порядков.

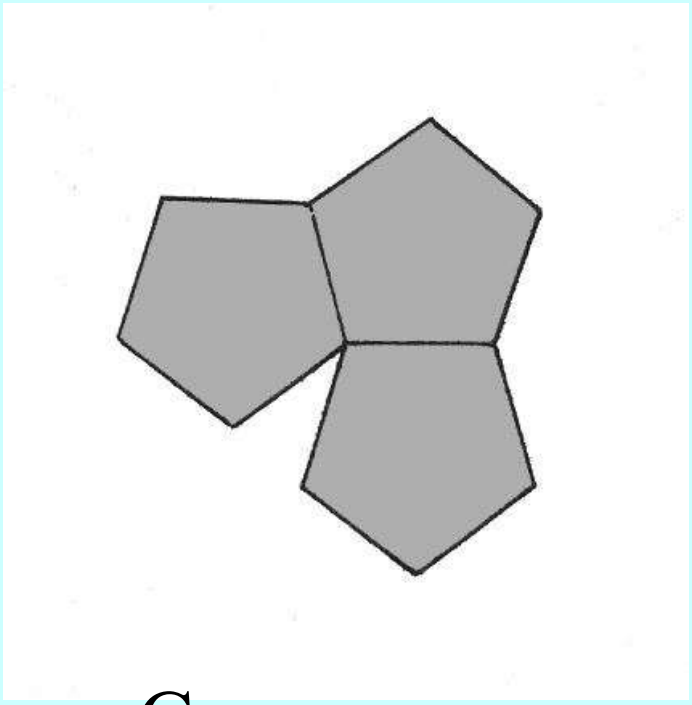
Основной закон симметрии кристаллов, установленный эмпирически, но впоследствии подтвержденный строением кристаллов.

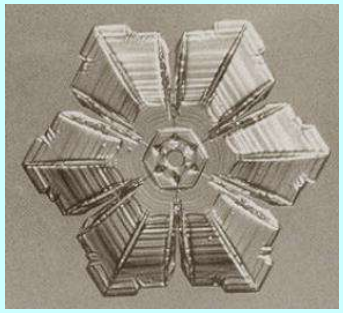
В кристаллических многогранниках порядок осей ограничен числами 1, 2, 3, 4, 6

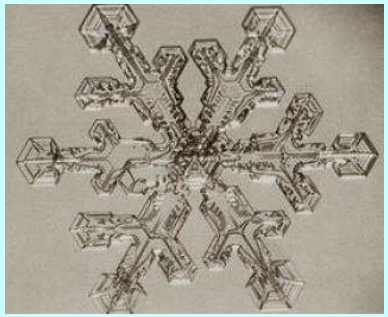


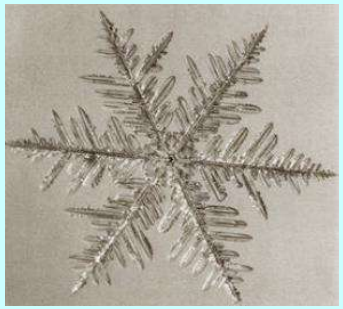
Рене Жюст Гаюи (1743 – 1822 гг.)

Нельзя правильными пяти- или n-угольниками (где $n > 6$) выполнить все двухмерное пространство без остатка







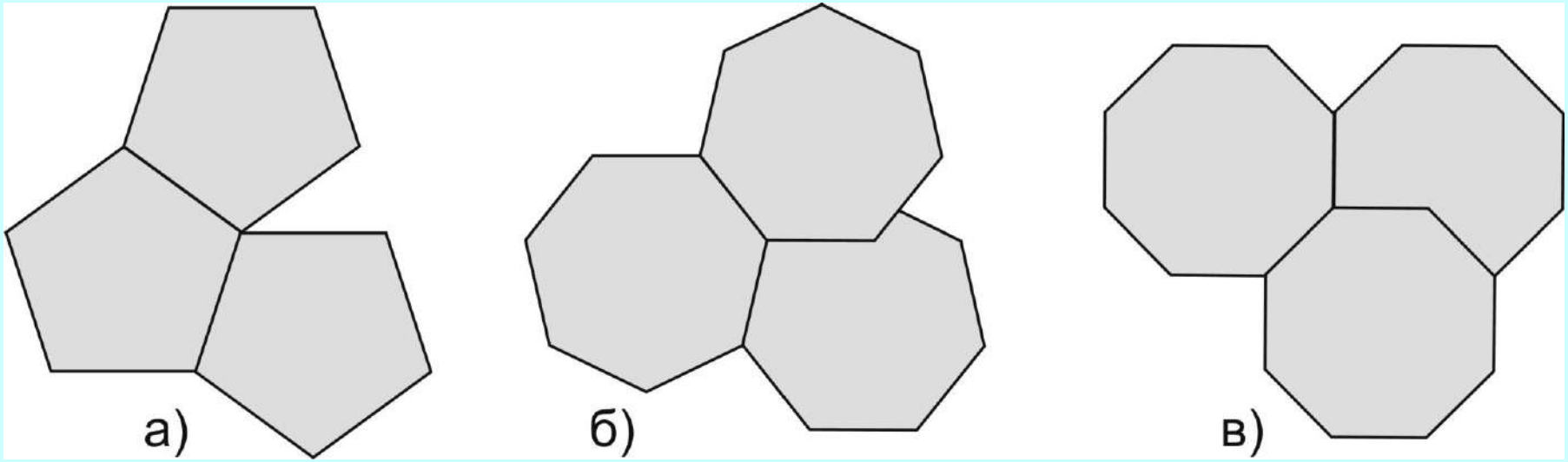




Снежинки всегда 6 лучевые
(а цветы – не всегда!)



Шестиугольниками все двухмерное пространство без остатка заполнить можно!!





(доказано пчелами много миллионов лет назад)

В кристаллах нет осей порядка >6







А В живых организмах ЕСТЬ! N>6







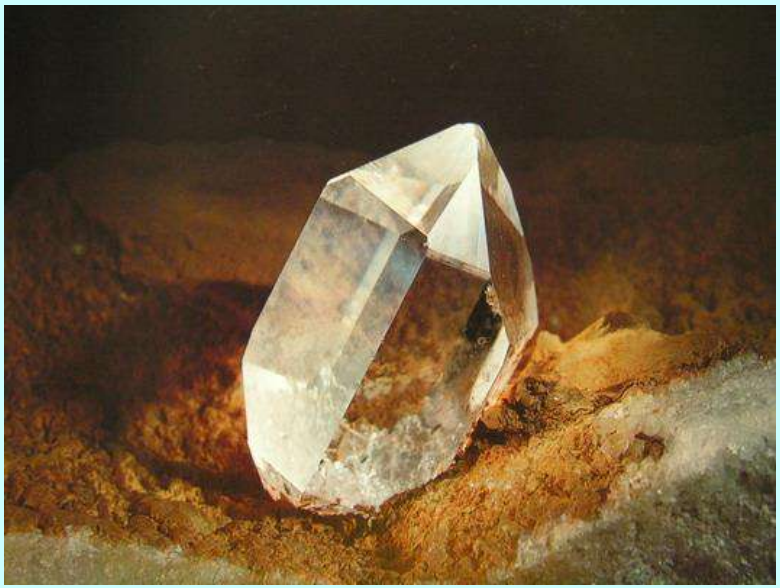


В кристаллах нет осей 5-го порядка









А В живых организмах ЕСТЬ! *N*=5







Живые организмы любят! оси с n=5 и >6



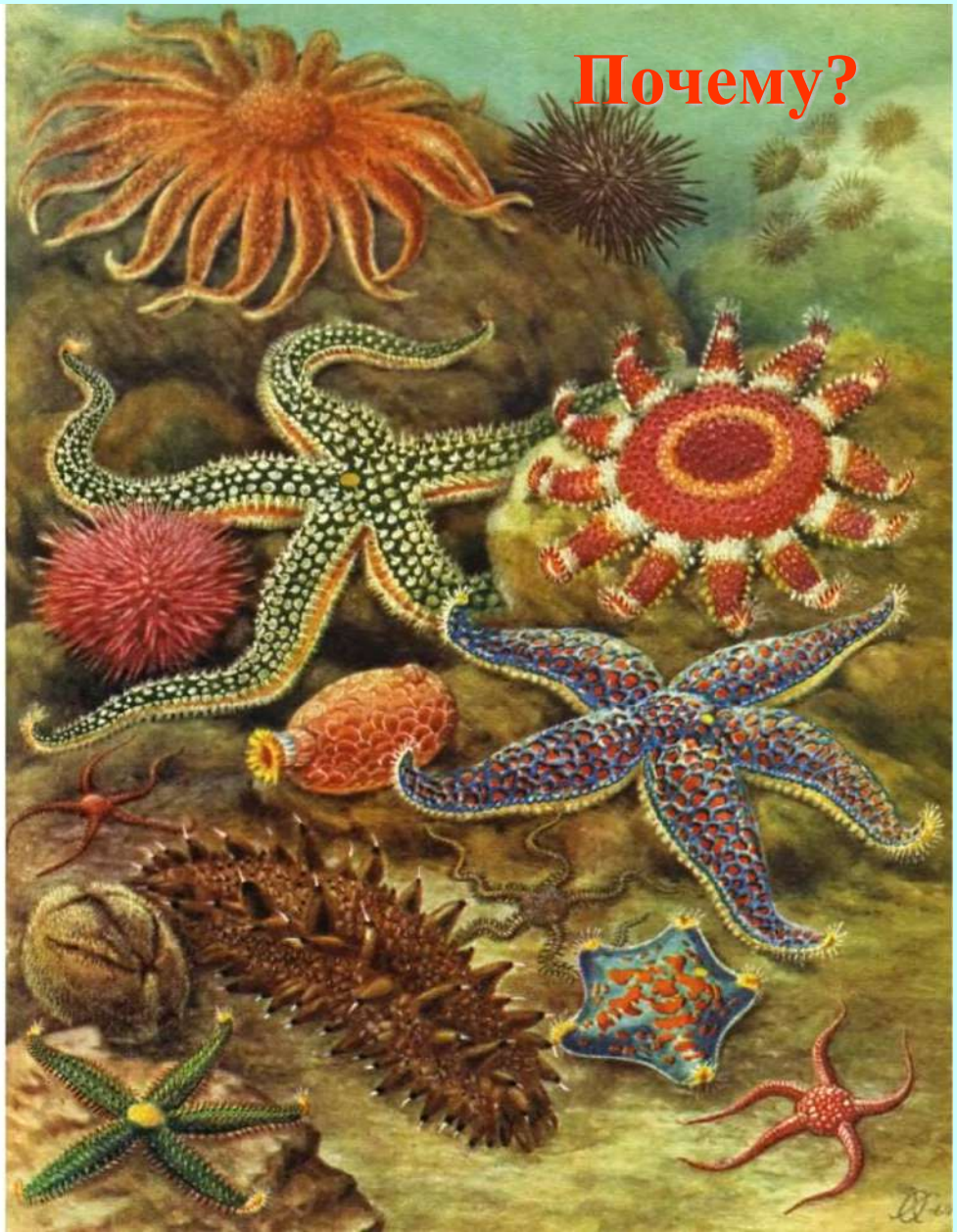
Таблица 25. Иглокожие северной части Тихого океана.

Морские звезды:
1 — Pycnopodia heliantoides;
2 — Strongylocentrotus nudus;
3 — Crossaster papposus;
4 — Distolasterias nipon;
5 — Evasterias retifera;
6 — Patiria pectinifera.

Офиуры:
7 — Strongylocentrotus purpuratus;
8 — Amphiodia rossica;
9 — Psolus chitonoides.

Морские ежи:
10 — Ophiacantha bidentata;
11 — Brisaster townsendi;
12 — Stichopus japonicus.

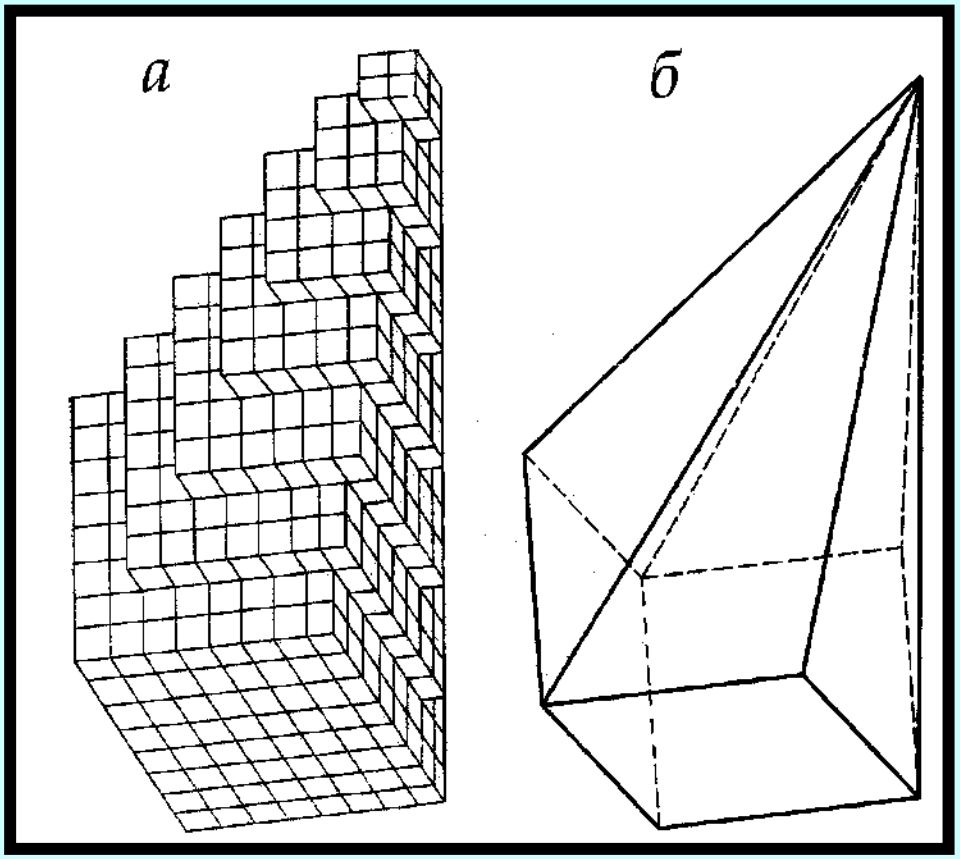
Голотурии:
13 — Astrometis sertulifera;
14 — Amphiophiura ponderosa.



1) Из вредности

2) Страх перед неживой природой

В отличии от своего соотечественника Рене-Жюст Аюи (1743-1822) первым задумался о принципах внутреннего строения кристалла.



Строение кристалла кальцита
из «параллелепипедальных молекул» (*а*)
и образование некоторых граней (б) по ***Гаюи***



Рене Жюст Гаюи
(1743 – 1822 гг.)



Христиан Самуил Вейс (1780-1856)

Х. С. Вейс *(1780 – 1856 гг.) разработал другой важнейший закон кристаллографии -* ***закон зон (поясов)***



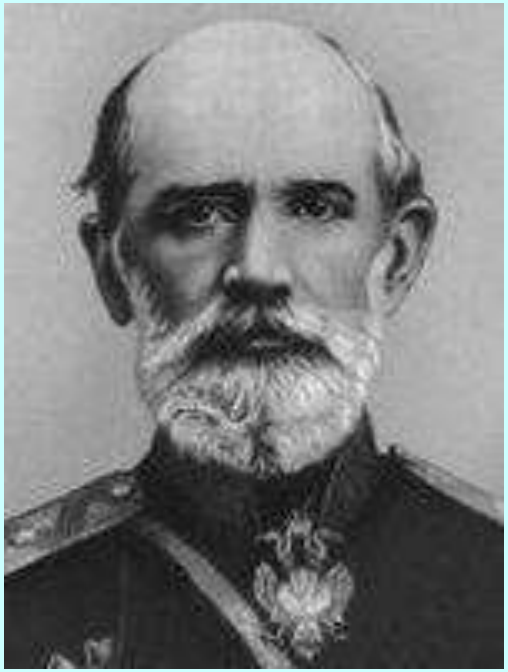
Мориц Людвиг Франкенгейм (1801-1869)

В 1826 г. немецкий кристаллограф ***М. Л. Франкенгейм*** *(1801-1869 гг.) вывел 32 класса симметрии.*



Иоганн Фридрих Христиан Гессель (1796-1872)

И. Ф. Х. Гессель *(1796-1872 гг.) в 1830 г. вывел 32 класса симметрии*



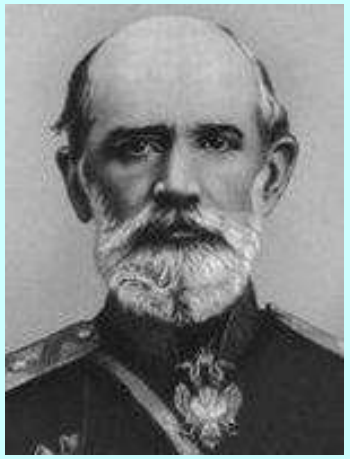
А. В. Гадолин
(1828 - 1892 гг.)

К сожалению, труды Франкенгейма и Гесселя остались незамеченными, причина этому крылась в неподготовленности большинства минералогов того времени к восприятию идей, имеющих математическую природу.

И только в 1867 г. **А. В. Гадолин,** строго выводит 32 группы - совокупности элементов симметрии, которые могут существовать в кристаллических многогранниках, и разбивает их на 6 кристаллографических систем: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, гексагональную и кубическую.

Аксель Вильгельмович Гадолин
(1828-1892)
русский учёный в области артиллерийского вооружения, механической обработки металлов, минералогии и **кристаллографии**, с 1875 года действительный член Петербургской АН, с 1873 г. член-корреспондент, генерал от артиллерии (1890).

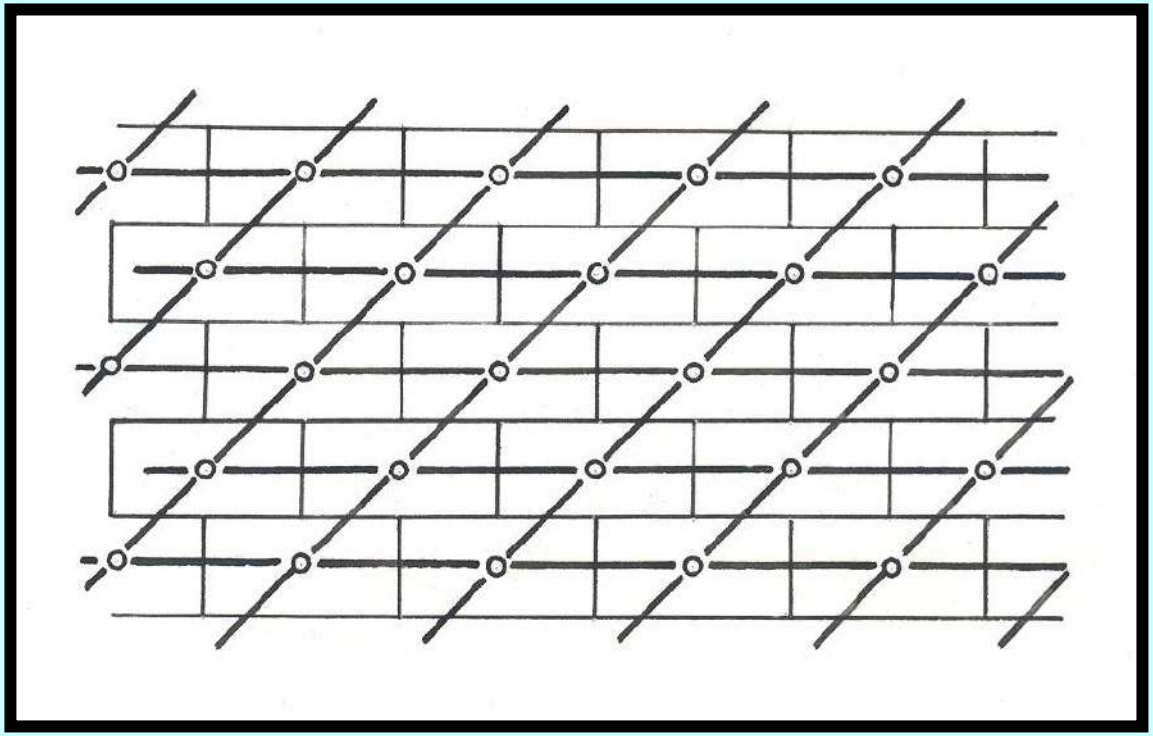
За оказанные военные подвиги 1854-1855 годов награждён орденом св. Георгия 4-й степени.



В 1850 г.французский кристаллограф Огюст Браве издает “Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве”, содержащий классический вывод 14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел.



Огюст Браве (1811-1863 гг.).

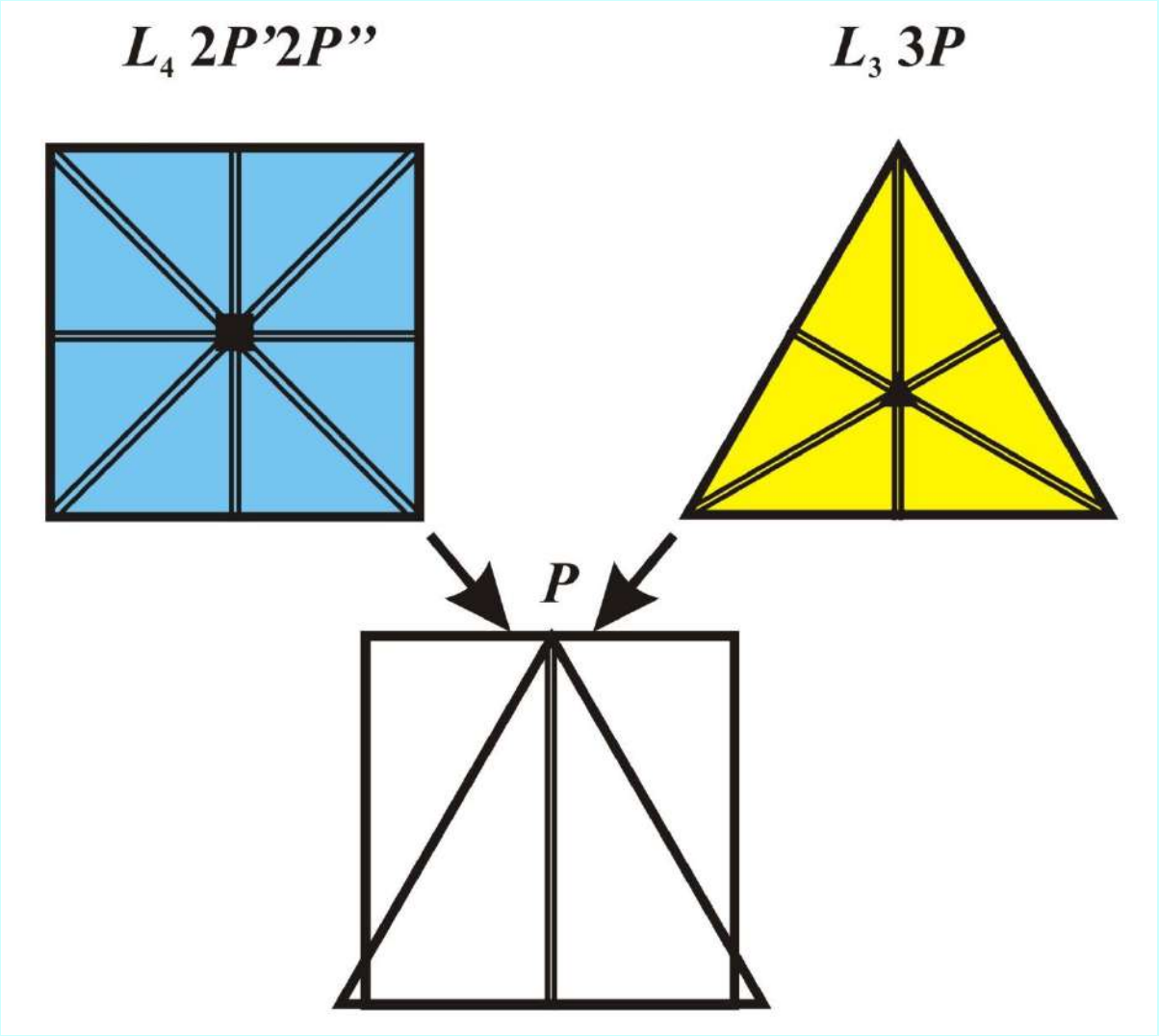


Параллелепипедальная решетка, которой подчиняется кирпичная кладка



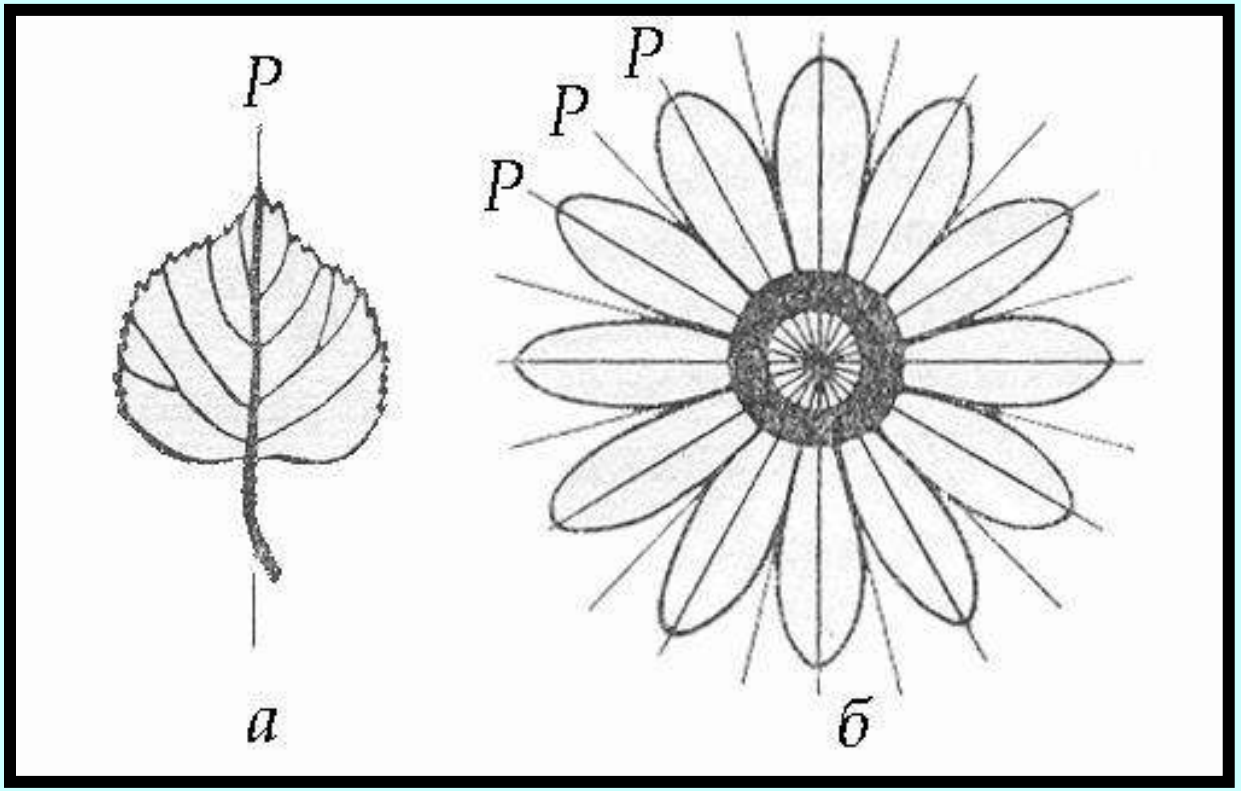
Пьер Кюри
(1859 – 1906)

Пьер Кюри сформулировал ***универсальный закон симметрии (диссимметрии)***:
В результате наложения нескольких явлений различной природы, каждое из которых обладает своей собственной симметрией, в одной и той же системе сохраняются лишь совпадающие элементы симметрии этих явлений.



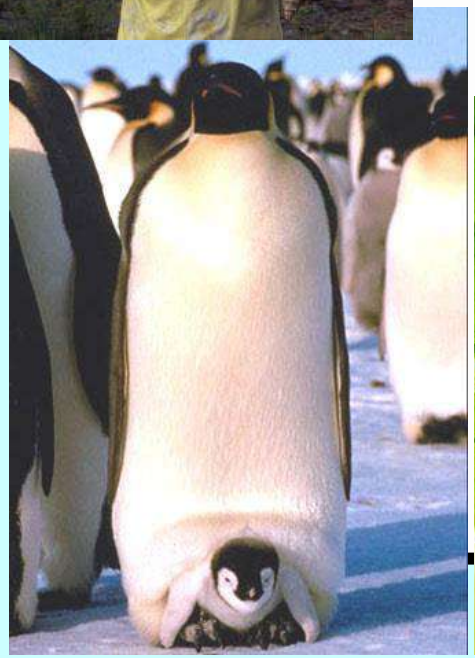
Демонстрация принципа суперпозиции Кюри: в результате наложения двух фигур – квадрата с симметрией $L_4$4P и треугольника с симметрией $L_3$3P остается только общий элемент симметрии – P.

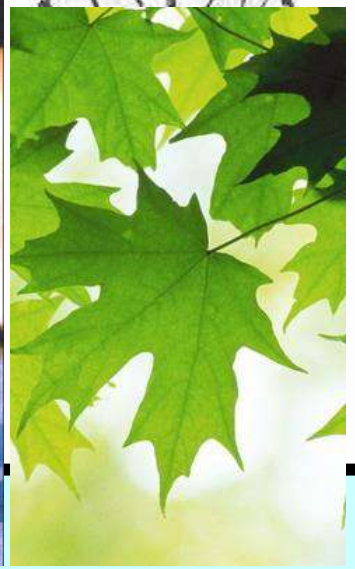
Иллюстрация закона Кюри:
лист обладает одной плоскостью симметрии - *P* (*а*),
цветок – радиально-лучистой симметрией (*б*)

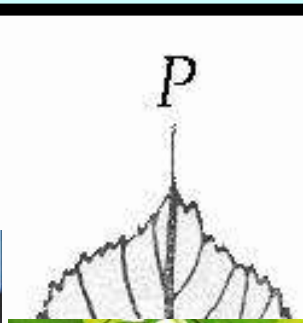


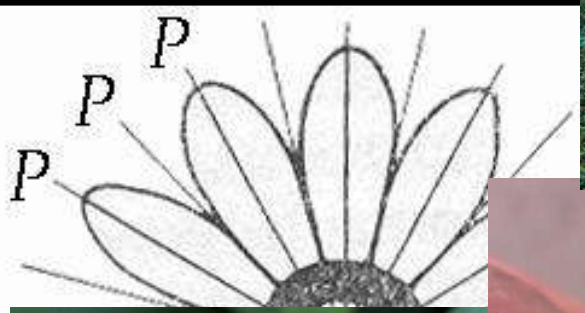
Все, что растет активно движется по горизонтали или косо к земной поверхности, характеризуется симметрией листка (*P*). Все, что растет и движется только по вертикали, имеет симметрию цветка L_nn*P*

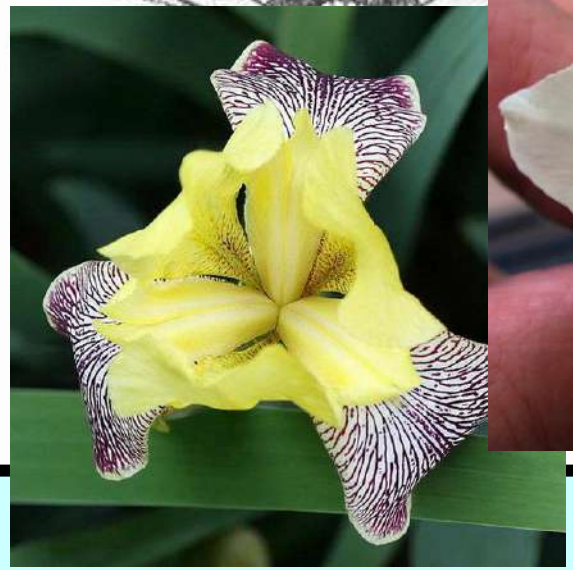







P


P
P
P



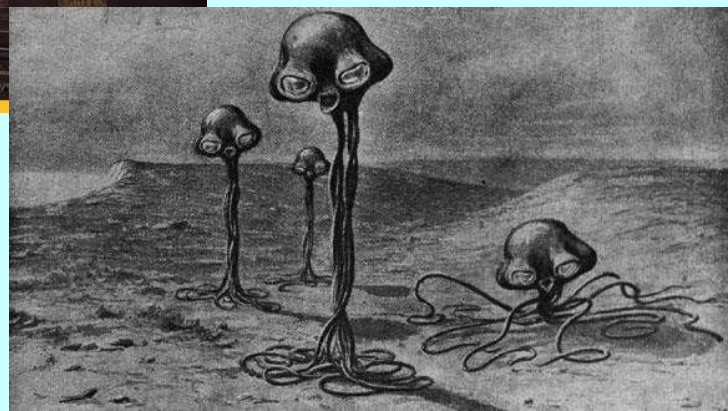




Вывод 1

Герберт Уэллс и иллюстраторы его романа не знали принцип Кюри и кристаллографию, когда писали и оформляли Войну миров





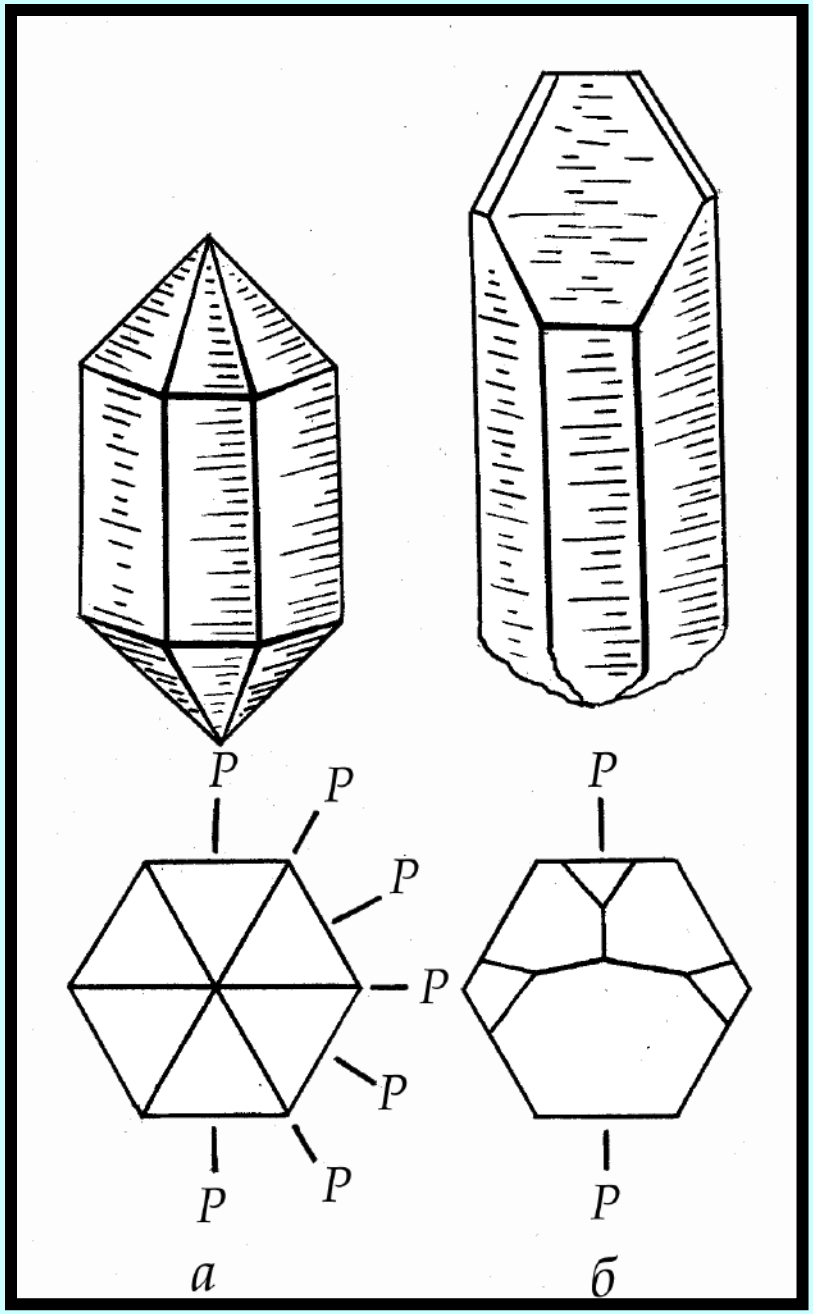
Вывод 2

Георгий Остер и его художник были слегка знакомы с принципом Кюри и кристаллографией, когда создавали Вредный Задачник

Задача 47. Инопланетяне, посетившие школу №141, резко отличаются от жителей Земли. У каждого из них по 4 руки, 4 ноги и 2 совести. На сколько меньше всего перечисленного у ученика этой школы Степана Стульчикова, если известно, что рук и ног у него столько же, сколько у обычного человека, а совести нет совсем?



Неприятный для нас факт



Кристаллы кварца, выросшие с вертикально (*а*) и наклонно (*б*) ориентированной главной осью.

В первом случае направление роста совпадает с направлением вектора силы тяжести, и кристалл приобретает радиально-лучистую симметрию; во втором – векторы роста и силы тяжести не совпадают, и в кристалле реализуется лишь одна плоскость симметрии.

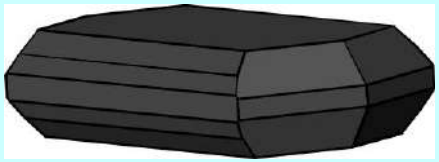
Неприятный для нас факт

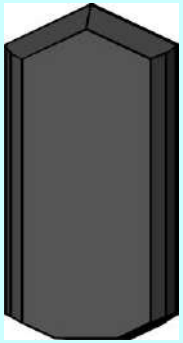
Какой неутешительный вывод приходится сделать? В реальных условиях для выращивания идеальных кристаллов все оказывается достаточно неприятно: симметрия неизбежно понижается, хотя бы под действием закона всемирного тяготения. Не забудем и то, что кристалл растет исключительно медленно и за время его роста условия меняются неоднократно. Неудивительно, что существенное время на орбите международных космических станций космонавты проводят за выращиванием кристаллов в «тепличных условиях».

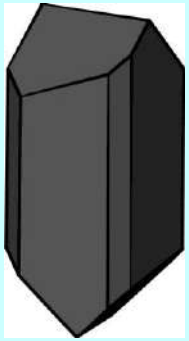
Внешняя среда искусно маскирует истинную симметрию кристалла. Это приводит к тому, одинаковые по своим физическим характеристикам грани могут сильно отличаться в реальном кристалле друг от друга, что может привести к ошибкам в определении симметрии кристалла. В этой связи визуального осмотра образца может оказаться недостаточно, исследователю приходится определять симметрию более строгим образом, а не «на глазок».

Приятные новости!

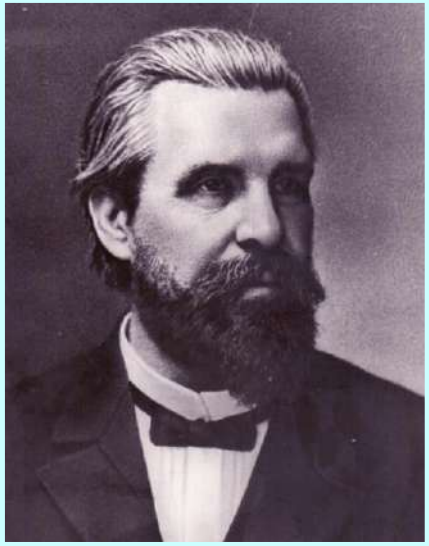








На первых порах работаем с идеализированными деревянными и пластиковыми моделями где все эти гадости выключены



Леонард Зонке (1843-1897)

В 1879 г. Леонард Зонке вводит представление о правильных системах точек, совмещающихся друг с другом не только путем трансляций, как в решетках Браве, но и с помощью поворотов вокруг простых и винтовых осей (последние введены им в теоретическую кристаллографию).

Симметрические преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были приняты во внимание.

Таким образом, Зонке вывел всего 65 групп.

Взаимодействие 32 классов точечной симметрии с 14 решетками Браве приводит к возникновению особых (трансляционных) элементов симметрии и в конечном счете к 230 пространственным группам



В 1890 г. *Великий русский кристаллограф* Евграф Степанович Федоров



и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис вывели 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах.

К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

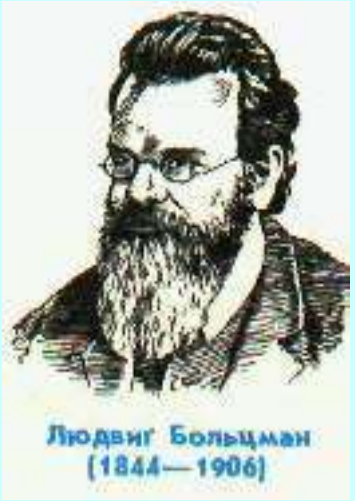
Большинство крупных кристаллографов были убежденными сторонниками атомистического мировоззрения.

Представление об атомной структуре кристаллов оставалось еще в начале века лишь удобной гипотезой.

Атомистические воззрения, таким образом, вошли в кристаллографию намного раньше, чем в химию, а тем более в физику.

Лишь немногие ученые отстаивали реальность их существования, в том числе ***Людвиг Больцман***

Австрийский физик, член Венской академии наук и многих академий мира. Самыми важными работами Больцмана является классические исследования по кинетической теории газов и статистическому истолкованию второго начала термодинамики



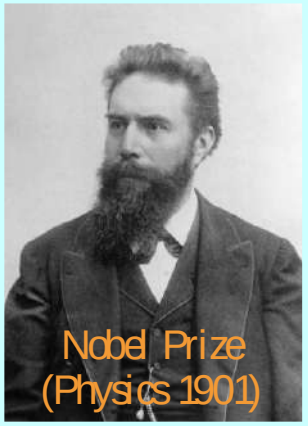
Считая, однако, что это недоказуемо еще примерно 300 лет и что его борьба безуспешна, Больцман покончил с собой в 1906 году ..

Вывод из этой истории



Больцман покончил с собой в 1906 году .. всего за **6 лет** до открытия атомного строения материи.

В. К. Рентген (1845 – 1923 гг.) в 1895 г открыл Х-лучи.



Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923)

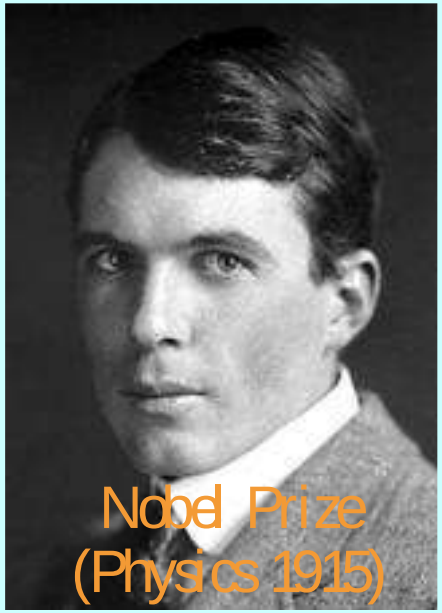
В 1912 г. немецким физиком ***М. Лауэ*** открыто явление дифракции рентгеновских Х-лучей на кристаллах и таким образом доказано атомное строение кристалла.



Макс фон Лауэ (1879-1960)

Лауэ показал, что кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки»

Лауэ выбрал для опытов низкосимметричные кристаллы медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла



Вильям Лоуренс Брэгг (1890-1972)



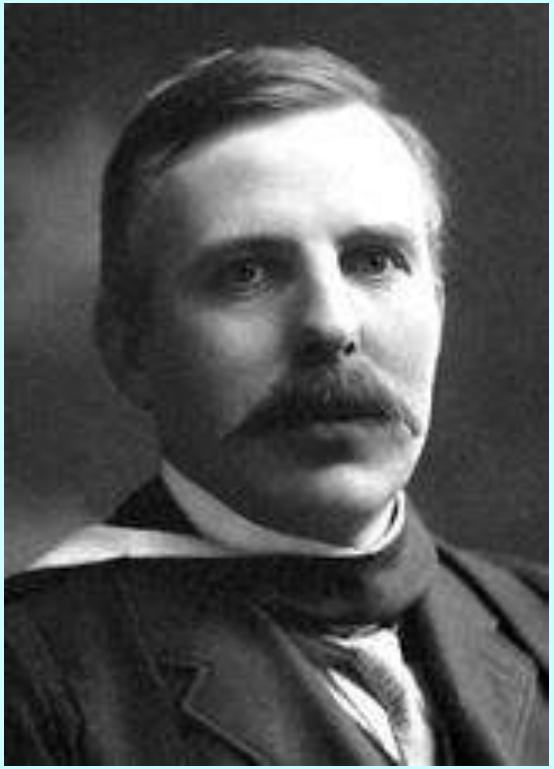
Георгий Викторович Вульф (1863-1925)

В том же 1912 г. У.Л.Брэгг повторил опыт Лауэ, взяв кристаллы высокой симметрии ZnS и NaCl. На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла.

В том же году был определен простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как ***формула Брэгга***. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Г.В.Вульф

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

«All science is either physics or stamp collecting»



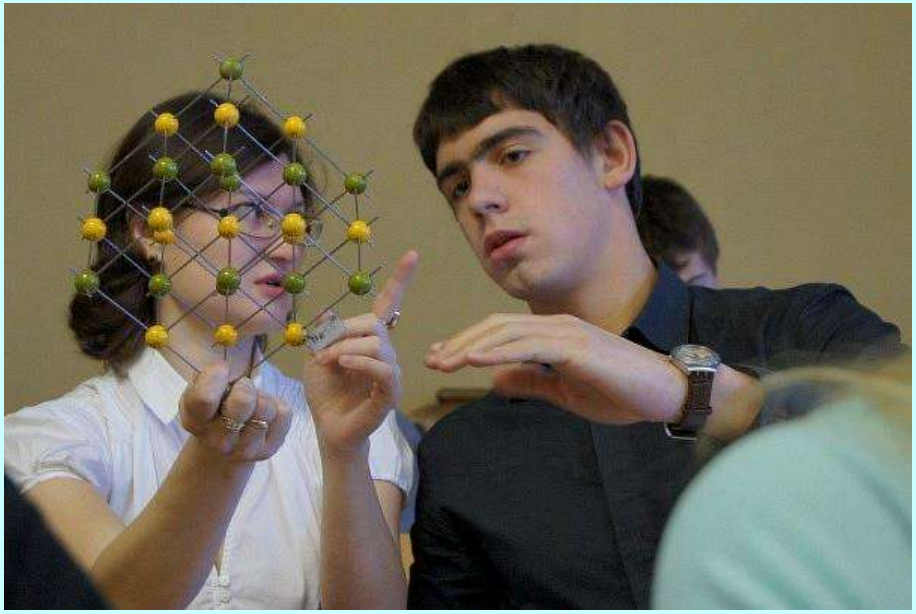


ЛЕКЦИЯ 2

Проецирование кристаллов. Теорема Эйлера

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

(**полный курс** – 1 и 2 семестр)



читается **исключительно** студентам

геохимического потока

Геологического факультета МГУ

Знакомимся:

Лектор:

Профессор РАН, зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, доктор хим. наук

Еремин Николай Николаевич

(+ буду на семинарах)



Преподаватели семинарских занятий:

Ассистент
Еремина Татьяна
Александровна
105 группа



Это первый преподаватель

Ассистент
Гурбанова Ольга
Александровна
112 группа



И вообще, полезно знать кого как зовут
Шпаргалка у 426 на стенде

Расписание занятий 1 курса по кристаллографии на осенний семестр 2019/2020 учебного года

Понедельник	Вторник	Среда	Четверг	Пятница
				9-00 (**803 ауд**) 103 группа **Семинар- краткий курс** ***Кирюхина Г.В.***
			10-50 (**804 ауд**) 105+112 группы **лекция (полный курс)** ***проф. Еремин Н.Н.***	10-50 (**803 ауд**) 101 группа **Семинар-краткий курс** ***Боровикова Е.Ю.***
			10-50 (**801 ауд**) 119 группа **Семинар-краткий курс** ***Копорулина Е.В.***	
15-00 (**415 ауд**) *ч/н. со 2.09* 101+102+103+119 группы **лекция (краткий курс)** ***проф. Еремин Н.Н.*** ***доц. Копорулина Е.В.***	15-00 (**801 ауд**) 102 группа **Семинар-краткий курс** ***Волкова Е.А.***			15-00 (**803 ауд**) 105 группа **Семинар-полный курс** ***Еремина Т.А.***
16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-30 -18-30 консультации факультативно Практикум 4 этаж	16-45 (**803 ауд**) 1125 группа **Семинар-полный курс** ***Гурбанова О.А.***
				18-20 -19-00 консультации факультативно Практикум 4 этаж

ЗНАКОМИМСЯ: ВАШИ ПРЕПОДАВАТЕЛИ И СОТРУДНИКИ УЧЕБН. КАБИНЕТА 426а

								
Еремин Николай Николаевич доктор хим. наук профессор	***Копорулина Елизавета Владимировна*** канд. геол-мин. наук доцент	***Волкова Елена Александровна*** канд. хим. наук доцент	***Гурбанова Ольга Александровна*** канд. хим. наук ассистент	***Еремина Татьяна Александровна*** ассистент	***Боровикова Елена Юрьевна*** канд. геол-мин. наук с.н.с.	***Кирюхина Галина Викторовна*** канд. геол-мин. наук м.н.с.	***Топникова Анастасия Павловна*** канд. хим. наук инженер	***Тарасенкова Ольга Самсоновна*** ведущий инженер

1 семестр :

16 **лекций** (еженедельно)

16 **семинаров** (еженедельно)

зачет (декабрь)







2 семестр :

12 ЛЕКЦИОННО-ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

страшный и лютый экзамен по всему курсу после 2-ого семестра- май-июнь

ПАНИКА!



1) Предмет «геология» не преподается в школе. Отдельные мелкие части разрознены по урокам географии и биологии, физики и математики.

2) Кристаллография – сложная и незнакомая подавляющему большинству из вас изящная и красивая наука, требующая хорошего пространственного воображения и математической подготовки. Она тем более не преподается в школьных курсах

3) На первых порах материал усваивается традиционно тяжело и требует систематических занятий и дополнительных консультаций



Сентябрь – всегда в вечерние часы.
Или в 426 или на столах рядом.
Далее посмотрим.
Если что-то недопонято (а это нормально)
то немедленно туда! Поможем!

Учебники

Егоров-Тисменко Ю. К. «Кристаллография и кристалло-химия» М. Изд-во «Книжный Дом Университет», 2005 г., 587 с. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Егоров-Тисменко Ю. К. «Руководство к практическим занятиям по кристаллографии» М. Изд-во «МГУ», 2010 г. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. «Кристаллография», М. Изд-во МГУ, 1992 г. 288 с.

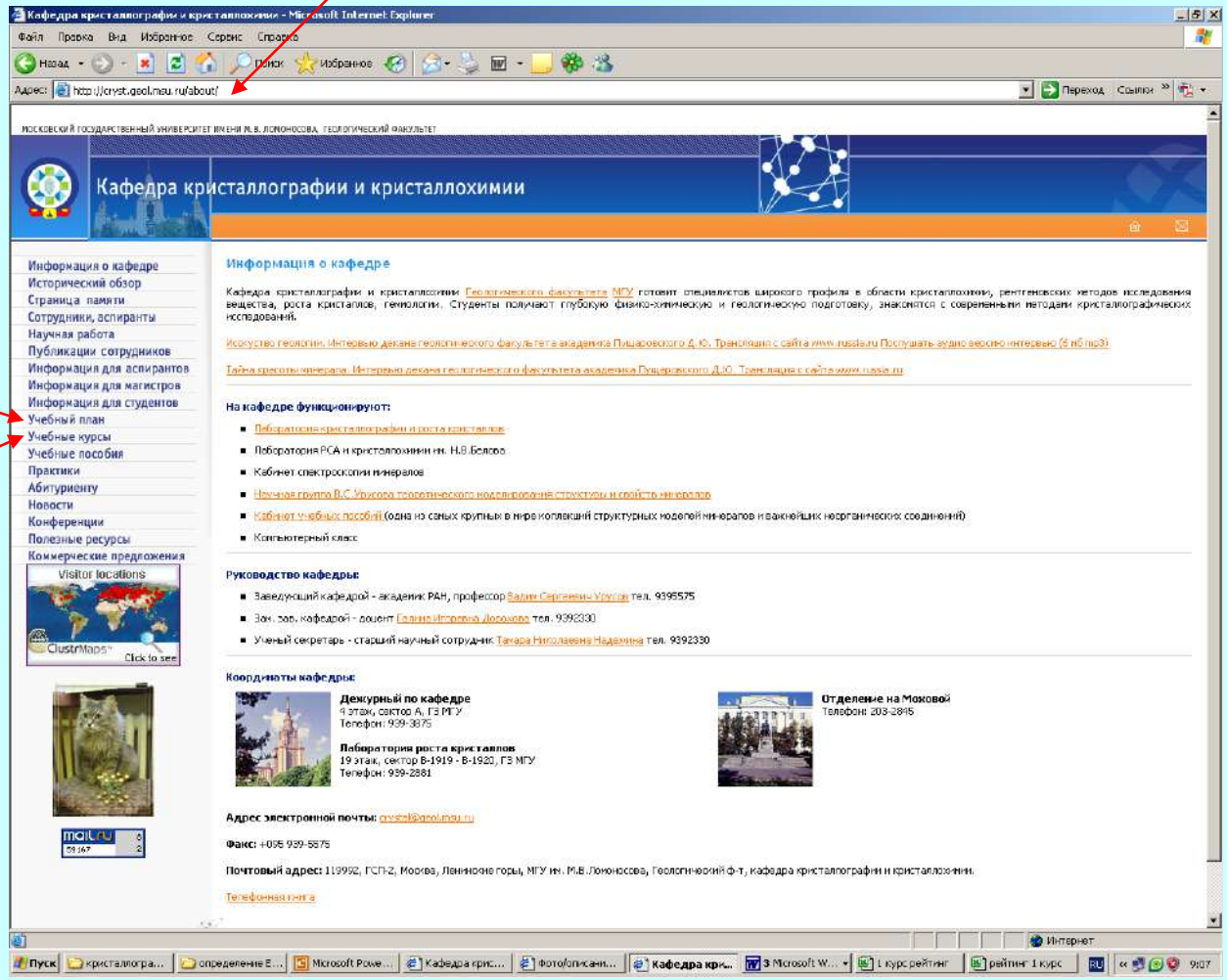


Еремин Н.Н., Еремина Т.А. «Занимательная кристаллография», М. МЦНМО, 2013 г. 150 с. **Продается! (в том числе без наценки в 426)**



Аннотация курса, прочитанные лекции в электронном виде, вопросы к контрольным, справочный материал, текущий рейтинг, информация о допуске на контрольные доступны на сайте кафедры:

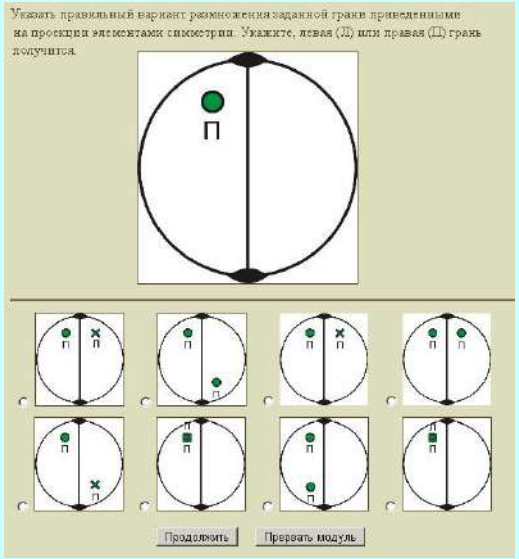
http://cryst.geol.msu.ru



ИНТЕРАКТИВНАЯ САМОПОДГОТОВКА:

http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter

Учитывая тот факт, что успешное изучения данного курса требует еще и хорошего развития пространственного воображения, интерактивные тесты, как показывает практика, позволяют с успехом дополнить очную форму обучения



Интерактивы составляют часть контрольных работ и доступны для прохождения в любое время. Количество попыток неограничено. Интерактив к 1-ой контрольной появится в конце сентября.

Что изучают геологи?



Геос – Земля, Логос – изучаю.
Это - предмет которого нет в школе!

Геология включает в себя более ***40 отдельных наук***, связанных с изучением Земли

Новые предметы в расписании?

Общая геология

Практика

Структурная геология

Историческая геология

Геология России

Кристаллография

Геохимия

Минералогия

Петрология

Геммология

Геохимические практики

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

одна из главных фундаментальных наук о веществе Земли. Это наука не только о кристаллах, но и о процессах их образования, их внешней форме, внутреннем строении и физических свойствах; она затрагивает вопросы о процессах, происходящих в глубинах нашей планеты.

Поэтому именно кристаллография связывает многие разделы геологии со смежными фундаментальными науками, известные школьникам: физикой, химией, геометрией.

Положение современной кристаллографии во многом напоминает роль математики, методы которой используются в многочисленных и разнообразных дисциплинах. Практически все научные и технические достижения последнего времени непосредственно связаны с кристаллографией. Сюда можно отнести компьютерную микроэлектронику, электронную микроскопию, открытие квазикристаллов, явление высокотемпературной сверхпроводимости и т.д.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Организация Объединенных Наций A/RES/66/284

Генеральная Ассамблея

Distr.: General
12 July 2012

Шестьдесят шестая сессия
Пункт 14 повестки дня

Резолюция, принятая Генеральной Ассамблеей

[*без передачи в главные комитеты (A/66/L.51 and Add.1)*]

66/284. Международный год кристаллографии

Генеральная Ассамблея,

ссылаясь на резолюцию 1980/67 Экономического и Социального Совета от 25 июля 1980 года о международных годах и годовщинах и на резолюции Генеральной Ассамблеи 53/199 от 15 декабря 1998 года и 61/185 от 20 декабря 2006 года о провозглашении международных годов,

признавая, что понимание человеком материальной природы окружающего мира основывается, в частности, на нашем знании кристаллографии,

подчеркивая, что изучение и прикладное использование кристаллографии играют исключительно важную роль в борьбе с такими вызовами, как болезни и экологические проблемы, позволяя получить данные о структуре белков и низкомолекулярных соединений, подходящих для разработки лекарственных препаратов, крайне важных для медицины и общественного здравоохранения, а также для решения проблем загрязнения растений и почвы,

признавая, что с кристаллографией мы сталкивается повсеместно в своей повседневной жизни, в разработке современных лекарственных препаратов, в областях нанотехнологии и биотехнологии, и что кристаллография лежит в основе разработки всех новых материалов — от зубной пасты до компонентов самолетов,

принимая во внимание важное значение научных достижений в области кристаллографии, подтвержденное тем, что Нобелевская премия 23 раза присуждалась за исследования в этой области, и то, что кристаллография по-прежнему представляет собой плодородную почву для новых и многообещающих фундаментальных исследований,

принимая также во внимание отмечаемое в 2014 году столетие зарождения современной кристаллографии и признание того, что она является самым действенным инструментом определения структуры вещества,

сознавая, что 2014 год открывает возможности для развития международного сотрудничества в рамках празднования шестьдесят пятой годовщины основания Международного союза кристаллографии,

отмечая, что мировое сообщество кристаллографов с большим удовлетворением восприняло идею провозглашения 2014 года Международным годом кристаллографии,

признавая ведущую роль Международного союза кристаллографии, являющегося членом Международного совета по науке, в координации и содействии развитию деятельности в области кристаллографии на международном, региональном и национальном уровнях во всем мире,

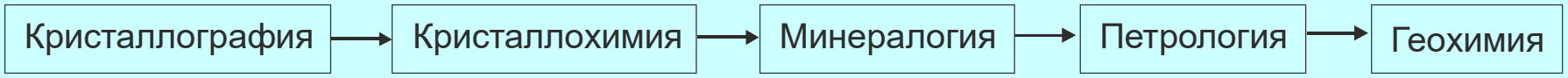
1. *постановляет* провозгласить 2014 год Международным годом кристаллографии;

2. *предлагает* Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры, принимая во внимание положения приложения к резолюции 1980/67 Экономического и Социального Совета, в сотрудничестве с правительствами, Международным союзом кристаллографии и связанными с ним организациями во всем мире, соответствующими организациями системы Организации Объединенных Наций, Международным советом по науке, а также другими соответствующими неправительственными организациями, содействовать проведению Международного года кристаллографии, предлагает также Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры регулярно информировать Генеральную Ассамблею о ходе работы в этой связи и подчеркивает, что расходы на все мероприятия, которые могут возникнуть в связи с осуществлением настоящей резолюции, помимо расходов на мероприятия, предусмотренные в настоящее время мандатом упомянутого учреждения-исполнителя, должны покрываться за счет добровольных взносов, в том числе от частного сектора;

3. *рекомендует* всем государствам-членам, системе Организации Объединенных Наций и всем другим действующим лицам воспользоваться проведением Международного года кристаллографии для содействия принятию на всех уровнях мер, направленных на повышение уровня осведомленности общественности о значимости кристаллографии и поощрения широкомасштабного доступа к новым знаниям и мероприятиям в области кристаллографии.

121-е пленарное заседание,
3 июля 2012 года

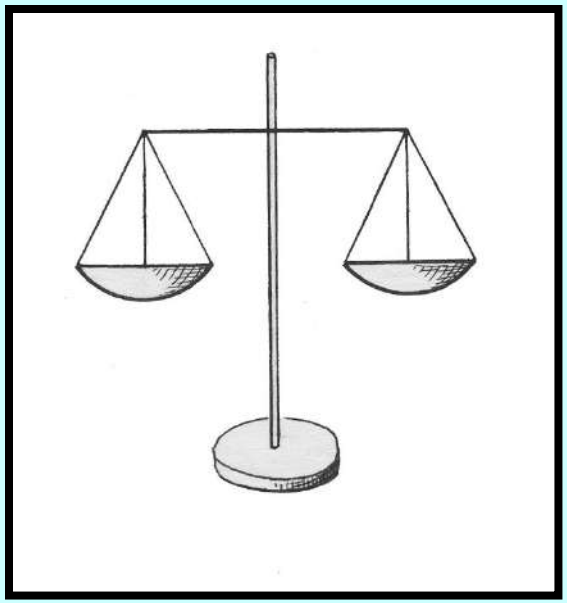
БЕЗ усвоения базовых знаний КРИСТАЛЛОГРАФИИ – бессмысленно двигаться дальше по геохимической цепочке, цикле наук, изучающих ВЕЩЕСТВО.



Кристаллография обладает своим только ей присущим методом – **методом симметрии**.

«Симметрия» - по-гречески – соразмерность.
«Симметрия есть идея, с помощью которой человек веками пытался объяснить и создать порядок, красоту и совершенство» (*Герман Вейль*)

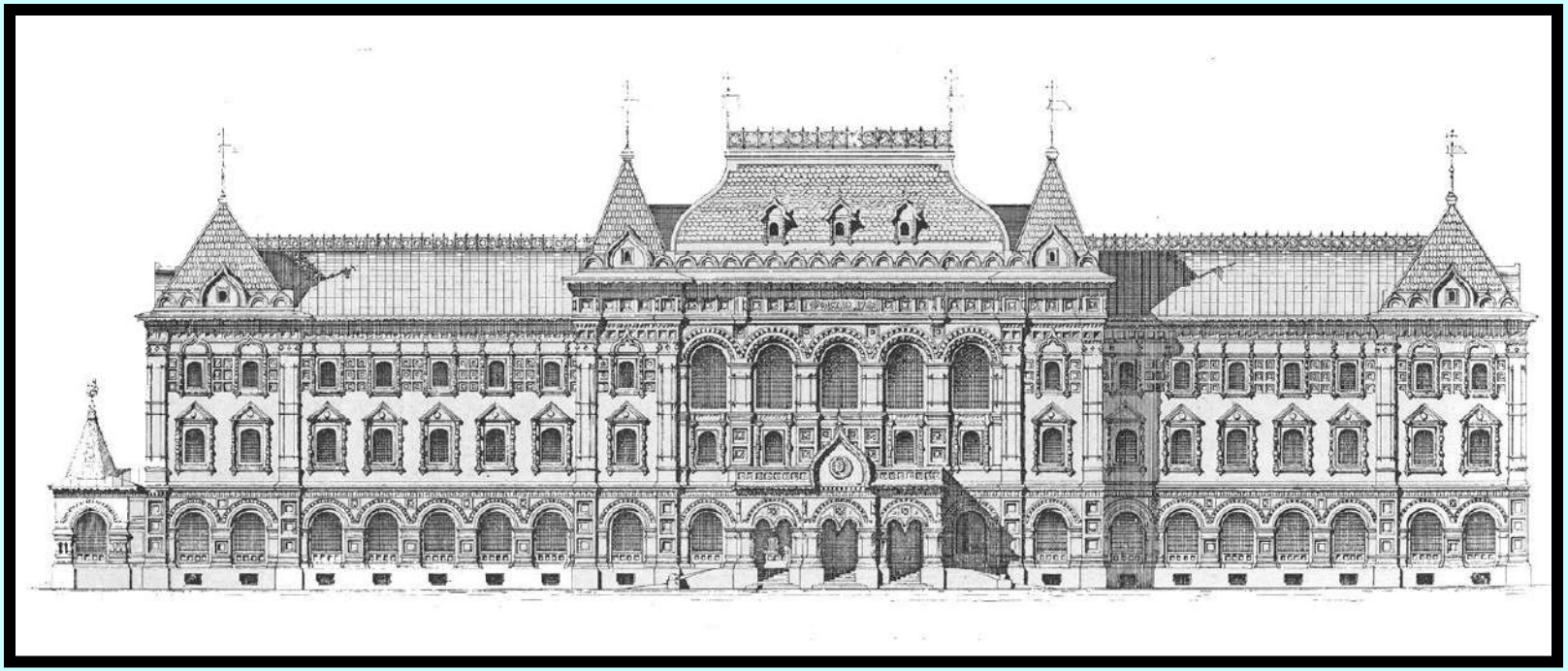
СИММЕТРИЯ ВОКРУГ НАС



Два бытовых значения слова «симметрия»:

1. нечто, обладающее хорошим соотношением пропорций (музыка, архитектура, поэзия, геометрия),
2. зеркальная симметрия (весы)

Фасад здания Городской Думы в Москве обладает зеркальной (билатеральной) симметрией



НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ



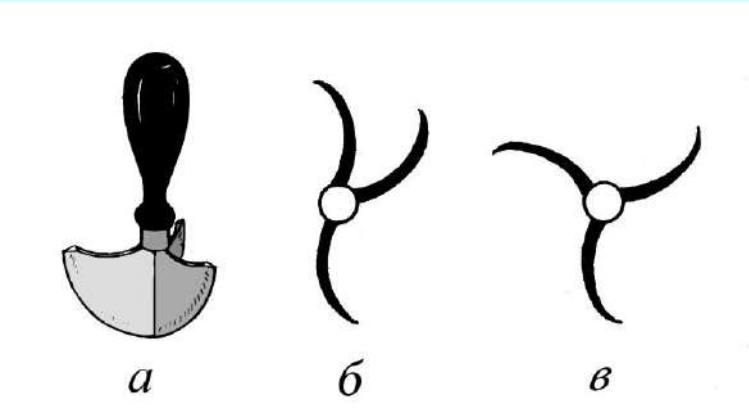
«**Симметрия** – это свойство геометрических тел повторять свои части»

Е.С.Федоров

Симметричная фигура - Объект, который может быть совмещен сам с собой определёнными преобразованиями, например, поворотами или отражениями.

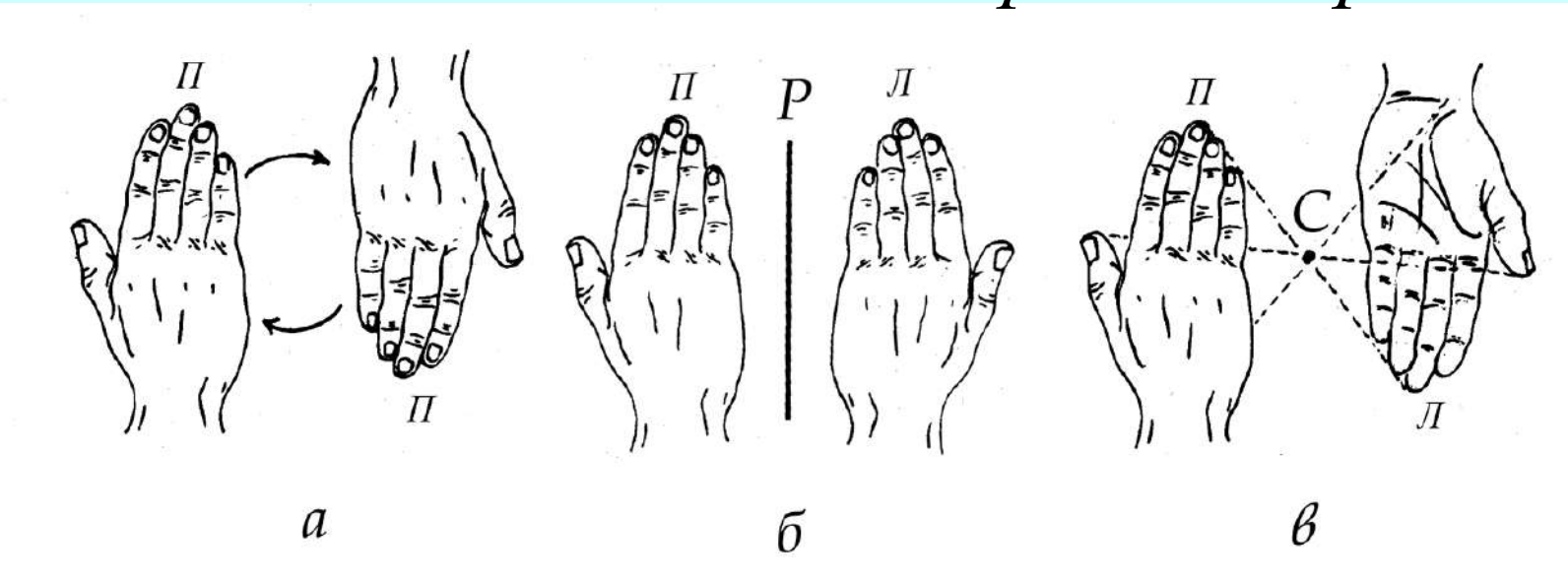
Операция симметрии - Преобразование, совмещающее симметричную фигуру с собой. (Обычно это поворот, или отражение)

Элемент симметрии - Вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигур



а – резак, обладающий поворотной осью 3-го порядка,
б – «несимметричная» фигура с произвольным расположением лопастей,
в – симметричная фигура (лопасти повернуты одна относительно другой на 120°)

В зависимости от характера преобразования различают *элементы симметрии I и II родов.*



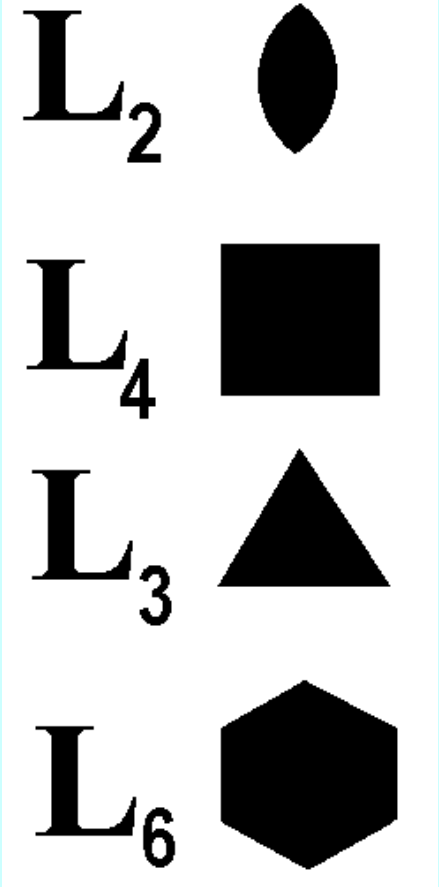
Элементы симметрии I рода *связывают друг с другом* ***конгруэнтно равные*** *фигуры* (греч. *congruens* - совмещающийся), т.е. фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении) – правые (П) с правыми, левые (Л) с левыми.

Элементы симметрии II рода *связывают друг с другом* ***энантиоморфные*** *(греч. enantios – противоположный, morphe – форма), т.е. зеркально равные фигуры или их части – П с Л.*

Операция симметрии - Поворот

Элемент симметрии - Поворотная ось $L_n=360°/\alpha$,
где n – порядок оси, α - элементарный угол поворота

Обозначение

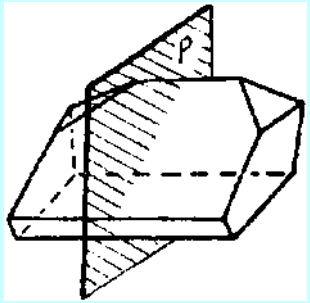


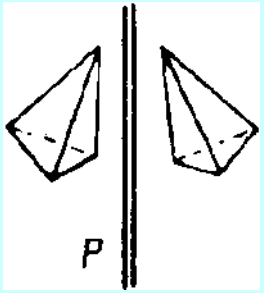
Операция симметрии - Отражение

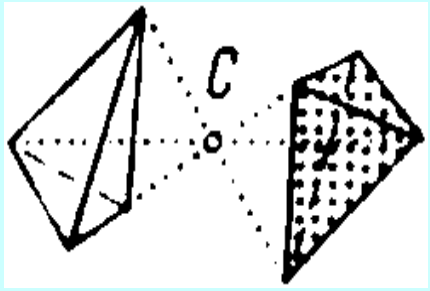
Элемент симметрии –
Зеркальная плоскость
P

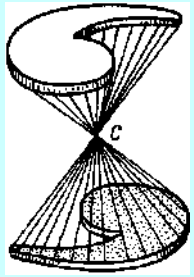
Элемент симметрии –
Центр симметрии =
центр инверсии C

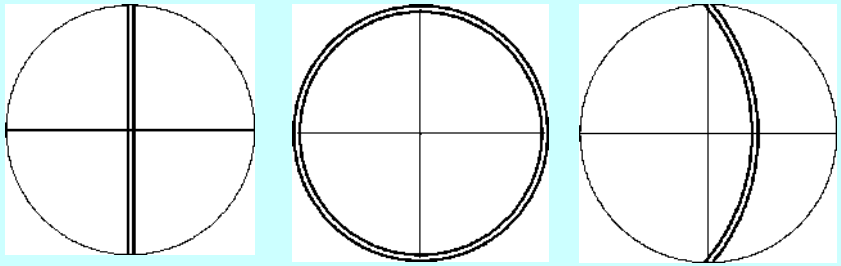
Обозначение









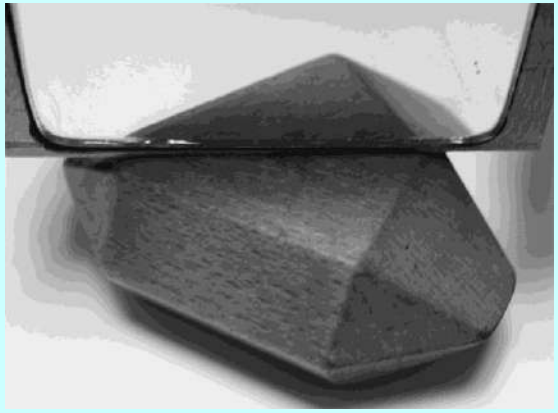




Элемент симметрии – **Зеркальная плоскость**

Объект, обладающий зеркальной плоскостью, разбивается этим элементом симметрии на две зеркально равные – энантиоморфные – части. Для определения наличия зеркальной плоскости в объекте полезно иметь наготове прямоугольное зеркальце. При прикладывании его к объекту отражение должно в точности соответствовать закрываемой части фигуры



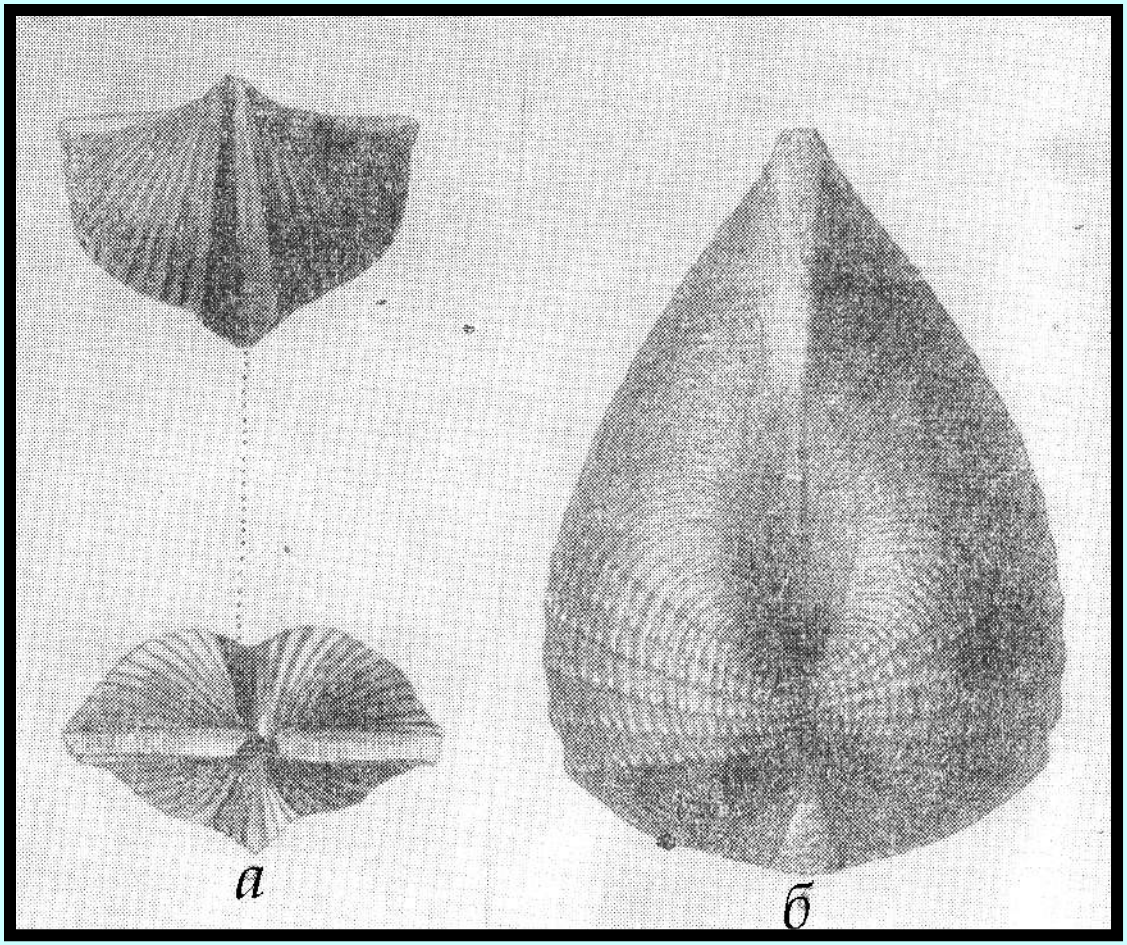


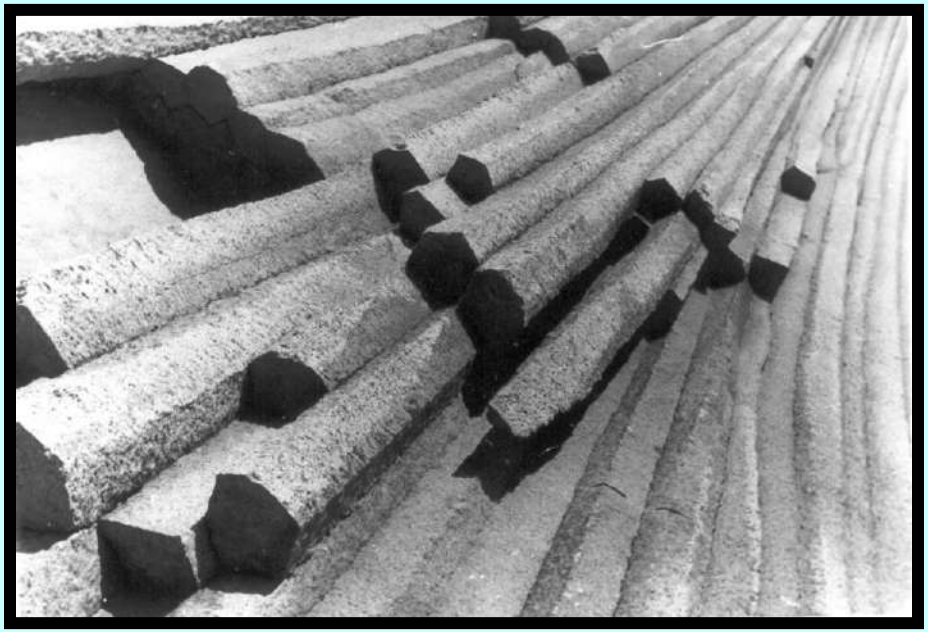
Слева – зеркало приложено правильно и символизирует наличие в этом месте плоскости *P*; *справа* – зеркало приложено неверно, плоскость по этой линии отсутствует

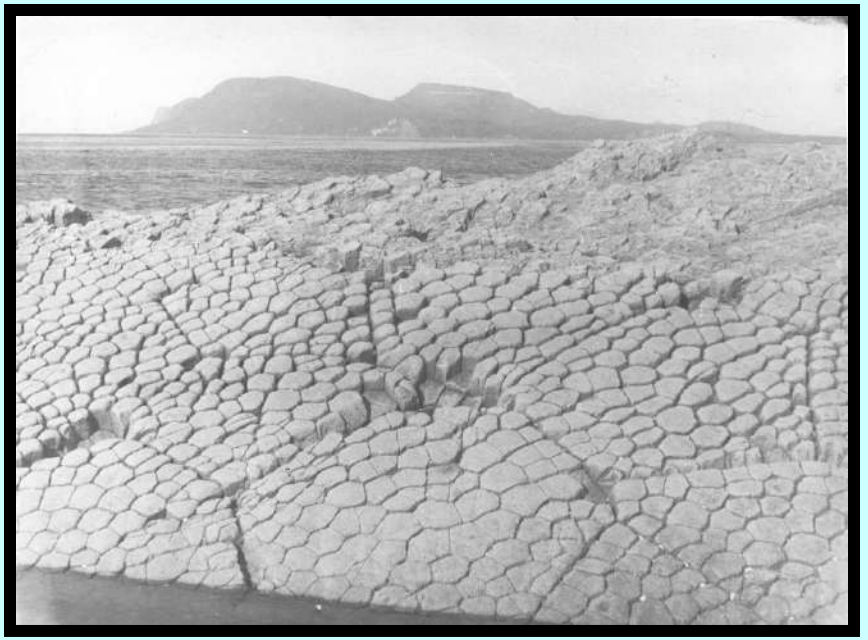
Есть еще элементы..
Но о них не сегодня



Двустворчатые раковины с плоскостью симметрии:
а) перпендикулярной створкам (класс брахиопод),
б) проходящей между створками (класс пелеципод)



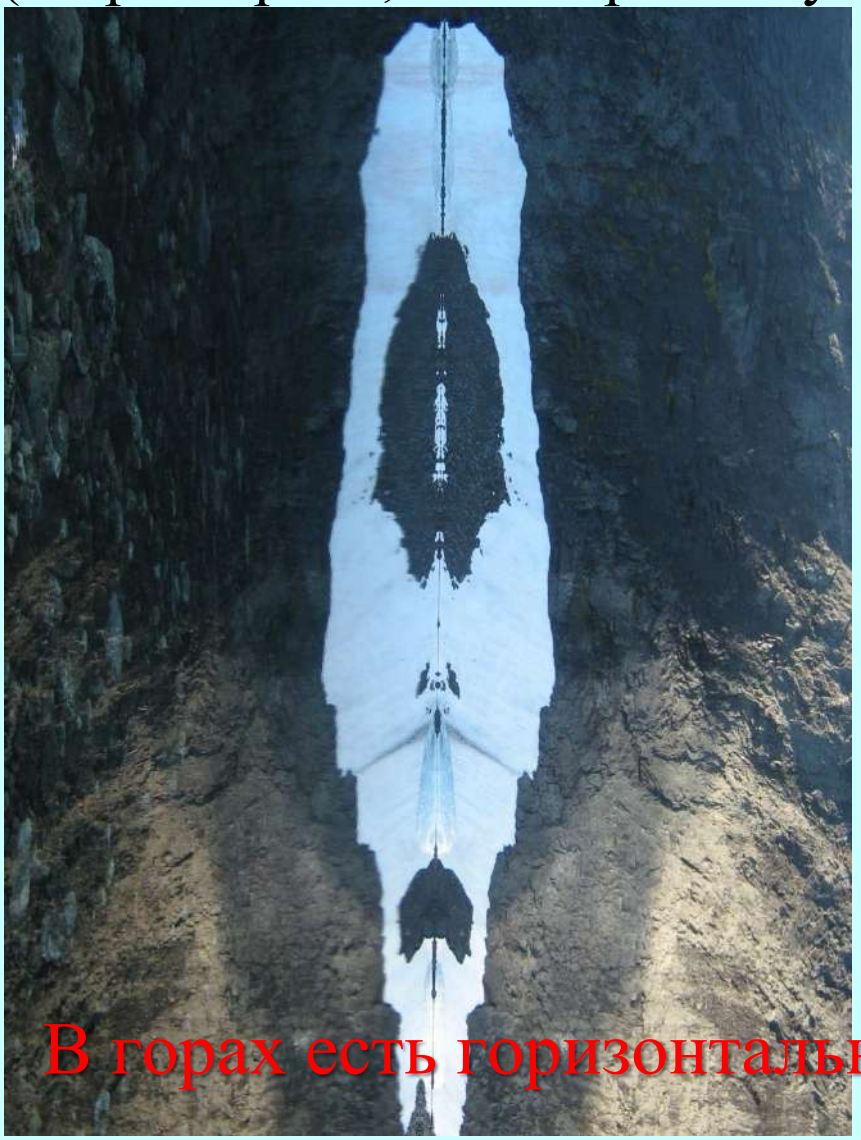




Столбчатая отдельность в базальтах. Остров Кунашир. Мыс Столбчатый

Пример зеркальной симметрии

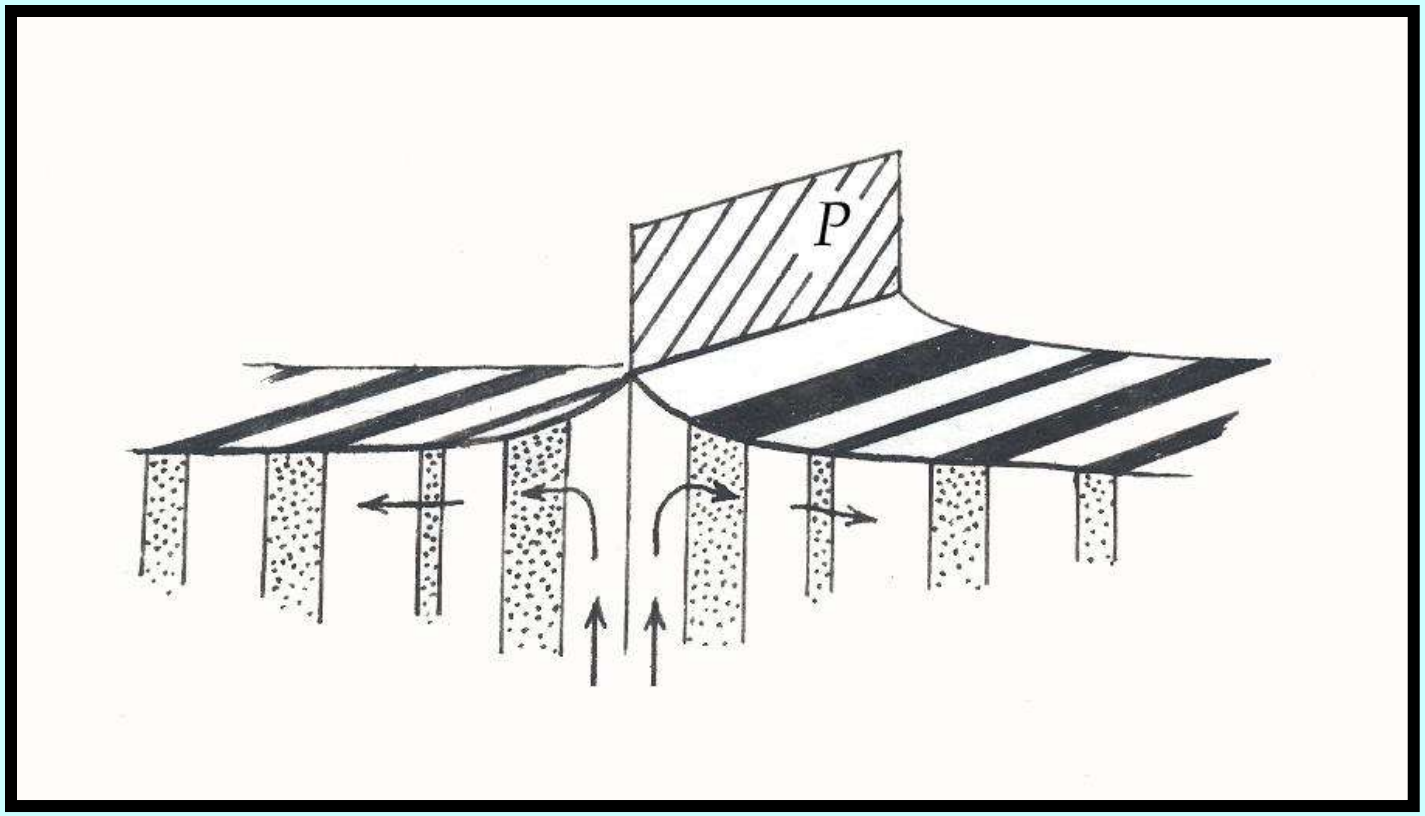
поверхность воды
(озеро Горное, Ловозерские тундры, Кольский полуостров).





В горах есть горизонтальные плоскости!

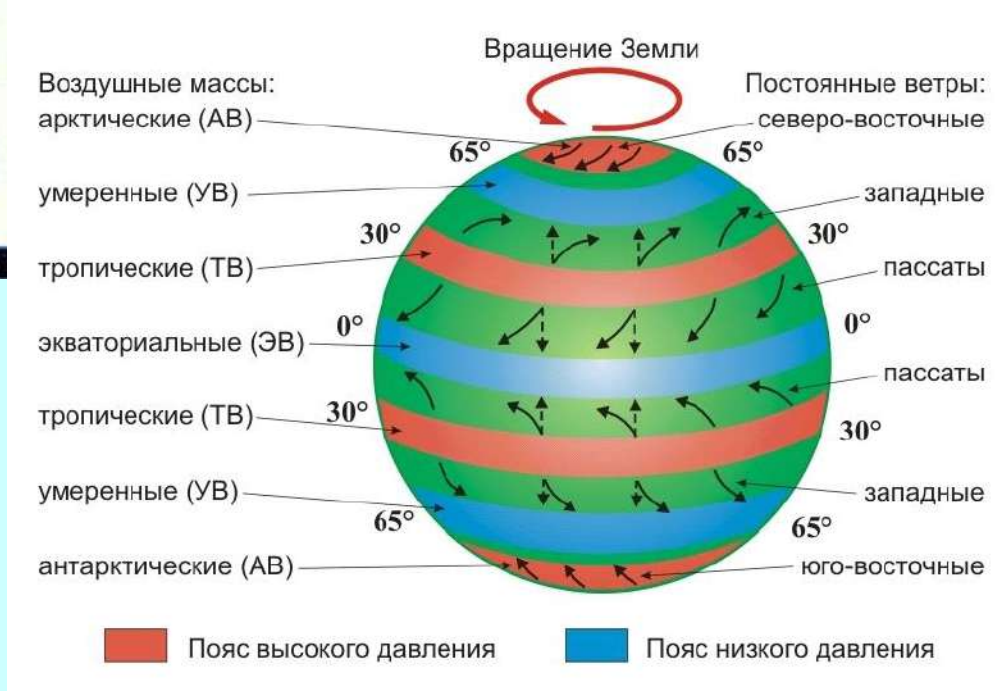
Схема срединно-океанического хребта, через который проходит зеркальная плоскость симметрии (*P*)



Тепловые пояса Земли.



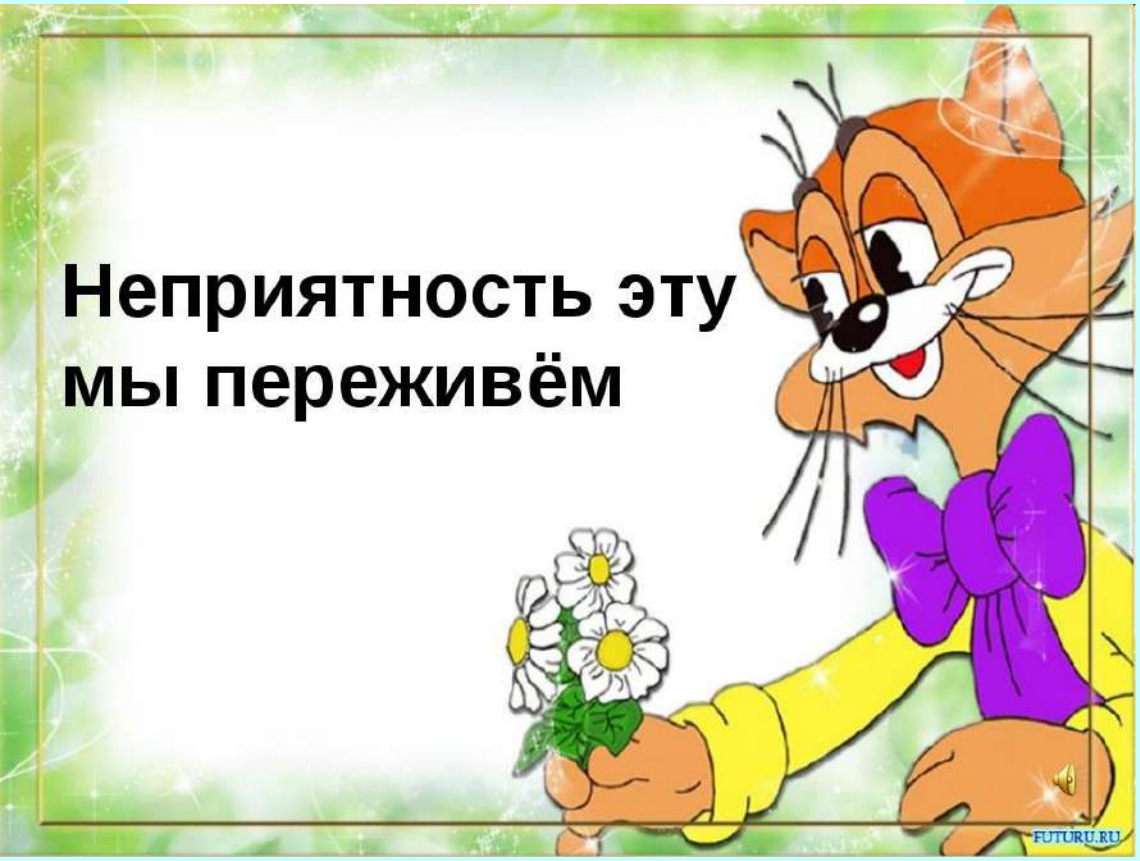
Воздушные массы Земли.





Вулкан – можно провести бесконечное число зеркальных плоскостей

Итого. Сколько всего есть элементов симметрии?



Как то много получается..

Но…

Поиграем



Поиграем



Поиграем



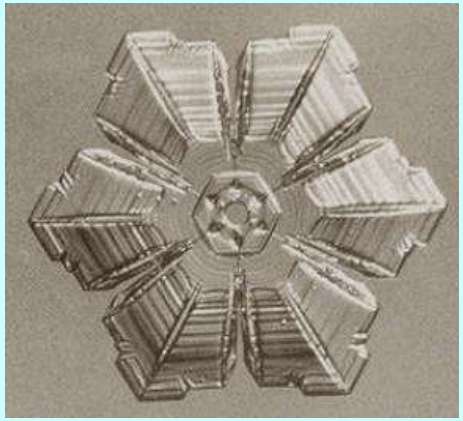
Поиграем

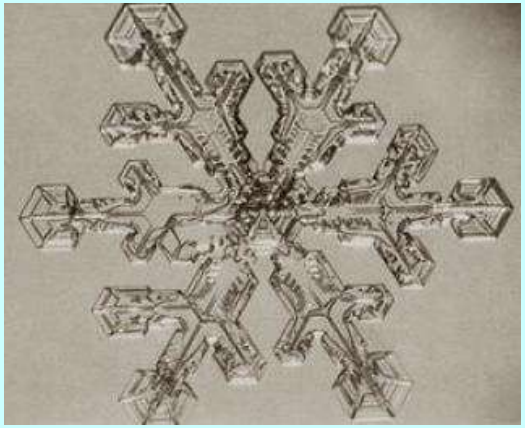


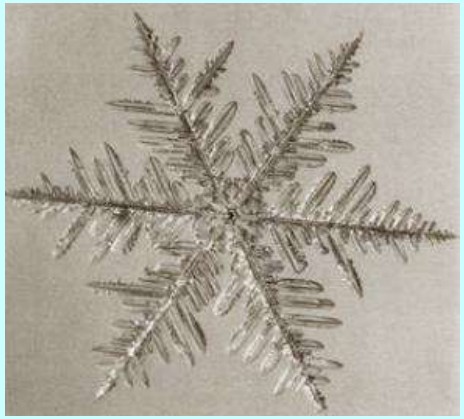
Поиграем



Поиграем







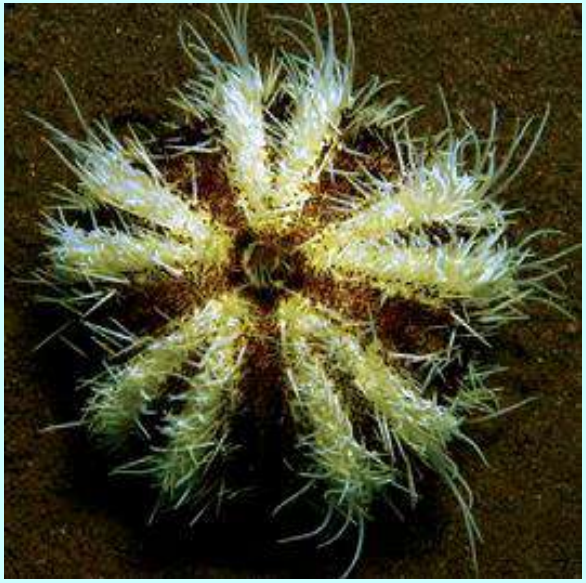


Поиграем









НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Пока выделяют три основных периода в истории развития кристаллографии

- *1-й период* - **эмпирический** (или собирательный) почти **до**
- **начала XIX века** - период постепенного накопления
- фактического материала, выявления и осмысления
- особенностей кристаллов;
- *2-й период* - **теоретический** (или объяснительный) - **XIX век**,
- период интенсивного теоретического исследования форм
- и теоретических законов внутреннего строения кристаллов **(до 1912 года).**
- *3-й современный период* - **экспериментальный** ***с отчетливым прикладным направлением*** **(с 1912 года).**

- *4-й период* – **предсказательный? ~с 2010 года**

Слово “***кристалл***” произошло от греческого (кристаллос), во времена древнегреческого поэта Гомера означавшего “прозрачный лед”.

Демокрит (470 г. до н. э.),
Эпикур (341-270 гг. до н. э.),
Аристотель (384-322 гг. до н. э.),
Плиний Старший (24 - 79 гг. н. э.),
Бируни (973-1050 гг.),
Авиценна (*Ибн Сина*, 980-1037 гг.),
Кардано Джероламо (1501-1576 гг.),
Иоганн Кеплер (1571-1630 гг.).

внесли свой вклад в изучение этих чудесных творений неживой природы

«Она (кристаллография) дает уму некоторое удовлетворение и является в своих частностях столь разнообразной, что может быть названа неиссякаемой, благодаря чему она прочно и надолго захватывает выдающихся людей»

И.В. Гете

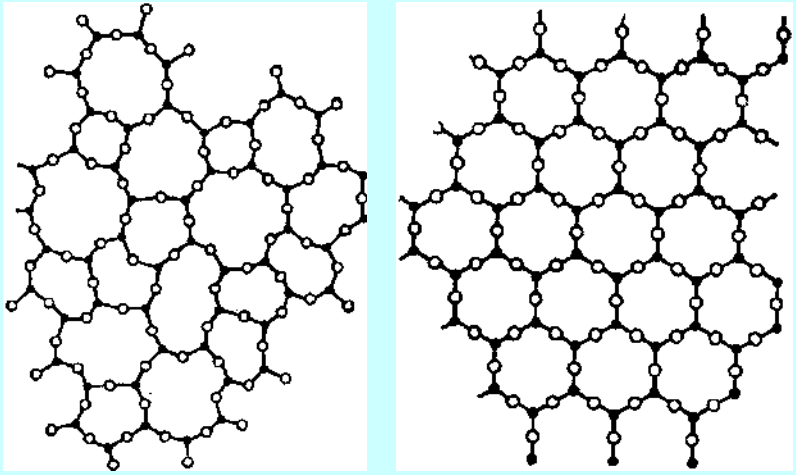


Подробнее можно посмотреть на стенде НА 4-ом этаже

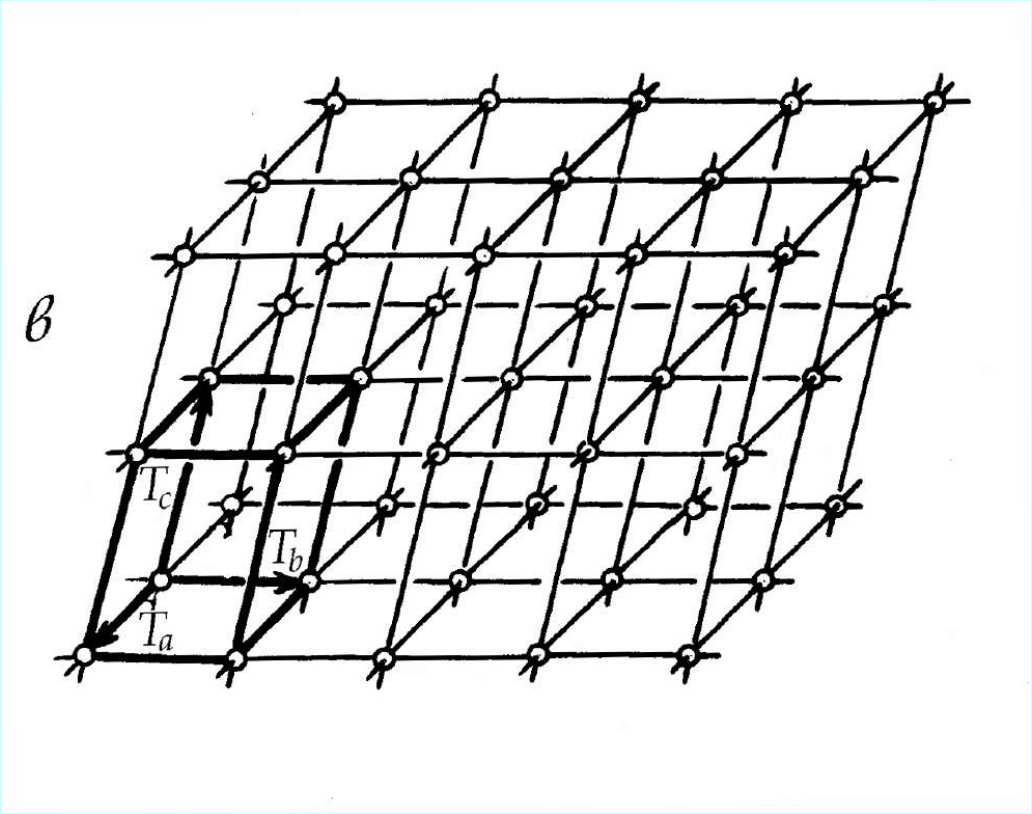


Кристаллы обладают *<u>решетчатым строением</u>* - расположение объектов (атомов) в пространстве, подчиняющееся постоянным параллельным переносам (трансляциям *T*) вдоль трех координатных направлений.

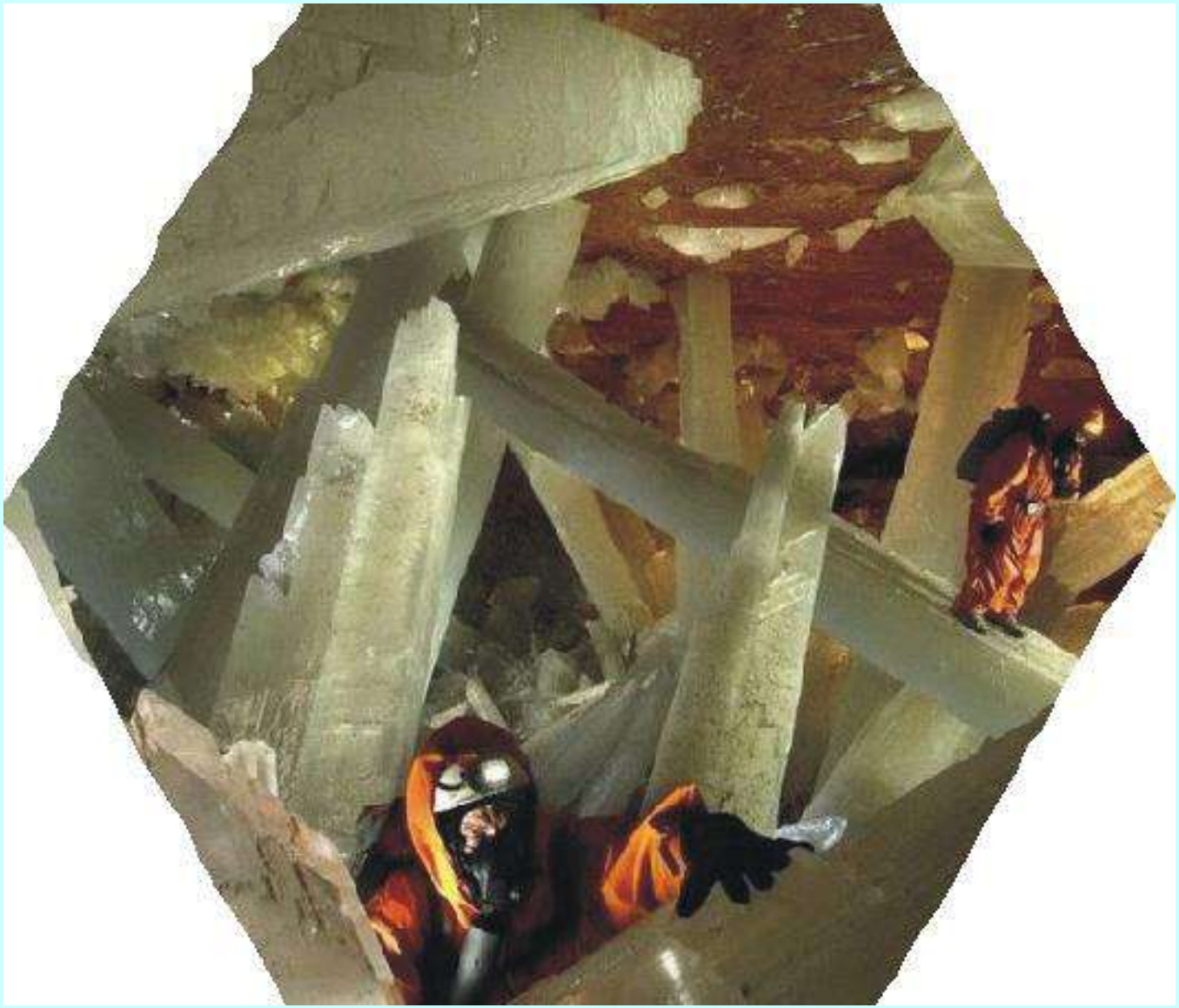
В отличии от аморфного (и недавно открытого квазикристаллического) состояния - кристаллическое состояние характеризуется как ближним, так и дальним порядком в расположении частиц.



Кристаллическая решетка (пространственная решетка) – схема, отражающая закономерность (периодичность) расположения материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллической структуре вещества.

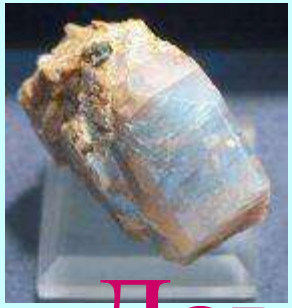


Пещера, обнаруженная в 2000 г в Мексике. Размер кристаллов селенита (разновидность гипса) до 15 м.










Давайте дадим определение,



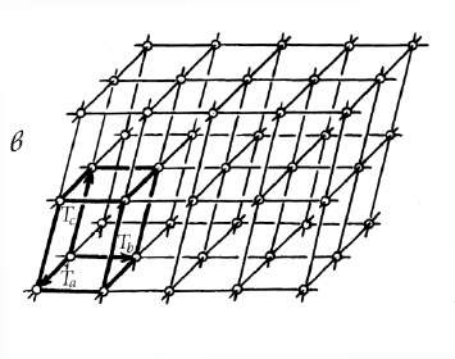




что такое кристалл?

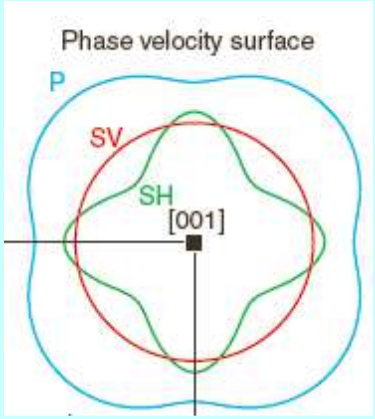
КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Однородность - Под однородным понимают такое тело, каждой точке которого соответствует бесчисленное множество расположенных на конечных расстояниях друг от друга эквивалентных точек не только в физическом, но и в геометрическом смысле. *Кристаллическая решетка – выразитель кристаллического состояния вещества*, так как *любой кристалл, даже лишенный какой-либо внешней симметрии, обладает трехмерной периодичностью, т. е. находится в состоянии решетки*.



КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Анизотропность - это способность кристалла по-разному проявлять одно и тоже свойство в различных направлениях. Поскольку многие физические свойства кристаллов, такие как твердость, теплопроводность, показатели преломления, спайность и др., зависят от межатомных расстояний, а следовательно, от типа и силы химических связей между атомами, то в разных направлениях в кристаллическом веществе они проявляются по-разному.



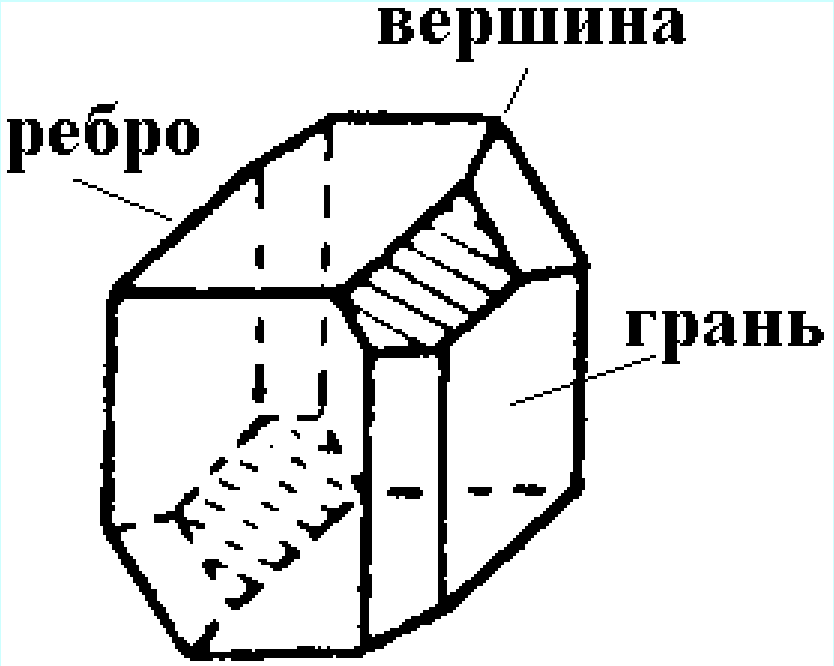
КРИСТАЛЛЫ - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самограняться.

Еще одним важным свойством кристаллического вещества, отличающим его от аморфного, является способность кристалла при определенных условиях принимать естественную многогранную форму, т. е. самограняться.

Любой обломок кристалла, попав в соответствующую среду, например, в пересыщенный раствор того же состава, начнет покрываться гранями, в то время как аморфное вещество останется без изменения.



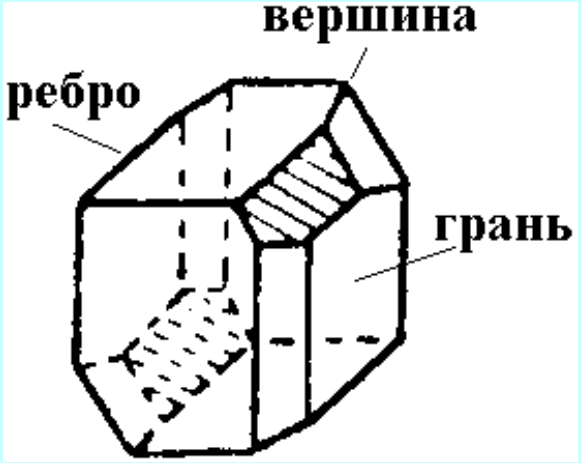
КРИСТАЛЛ (как геометрическая фигура) – выпуклый многогранник элементами которого являются:



*** Грань** - плоская поверхность, ограничивающая кристалл

*** Ребро** - Линия пересечения двух граней кристалла

*** Вершина** - точка пересечения ребер кристалла

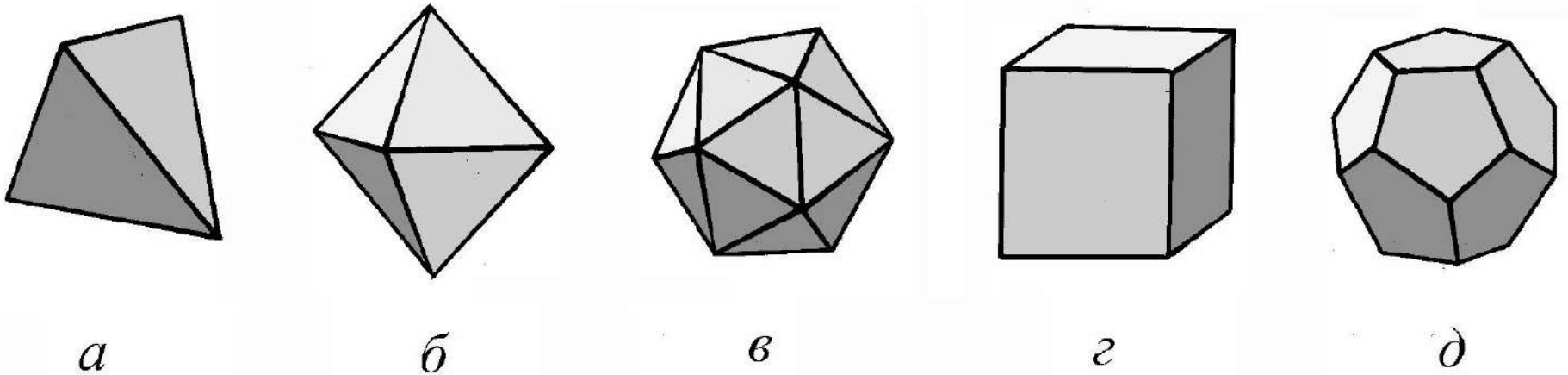


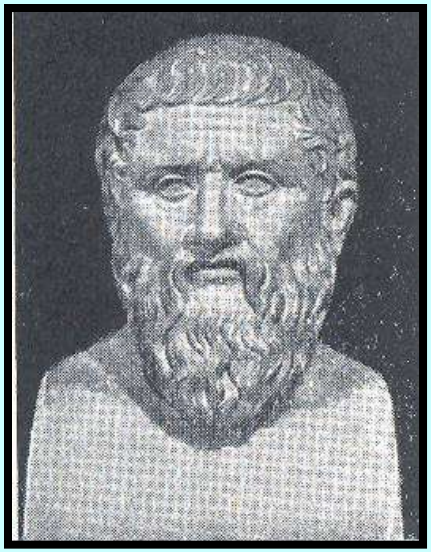
*** Грань** - плоская поверхность, ограничивающая кристалл

*** Ребро** - Линия пересечения двух граней кристалла

*** Вершина** - точка пересечения ребер кристалла

В выпуклом многограннике
сумма чисел его вершин и граней на 2 больше числа его рёбер,
т.е. **В + Г = Р + 2**





Платон (428 – 348 гг. до.н.э)

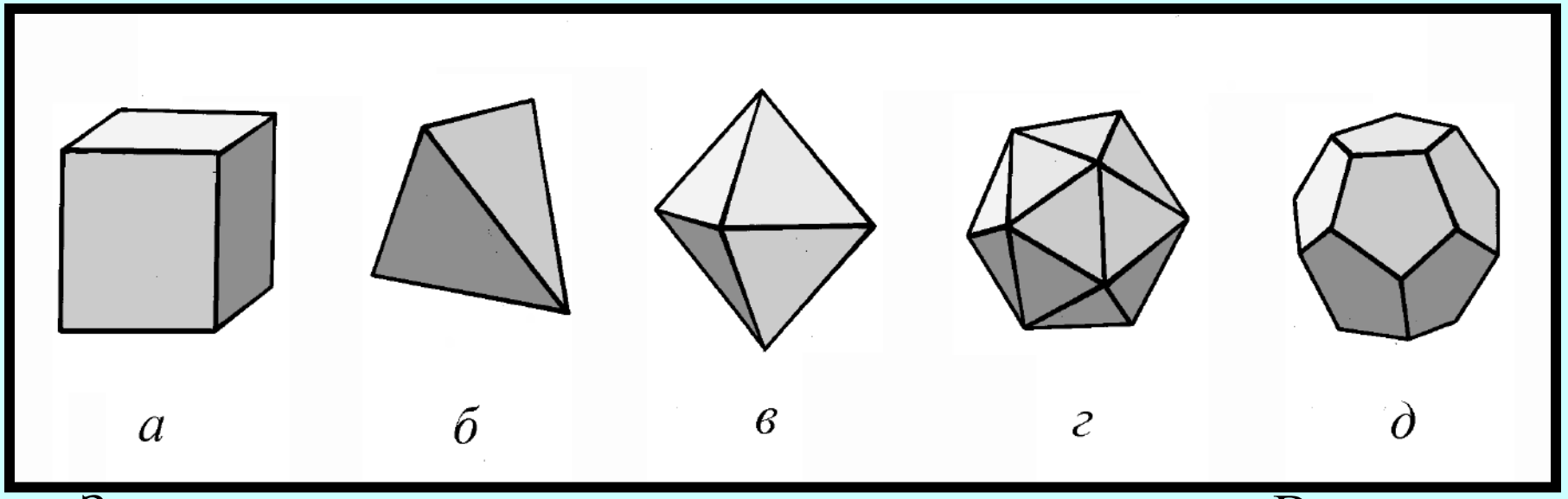
Правильный многогранник **– платоново тело:**

Правильный многогранник

1) выпуклый;

2) все его грани являются равными правильными многоугольниками;

3) в каждой его вершине сходится одинаковое число рёбер

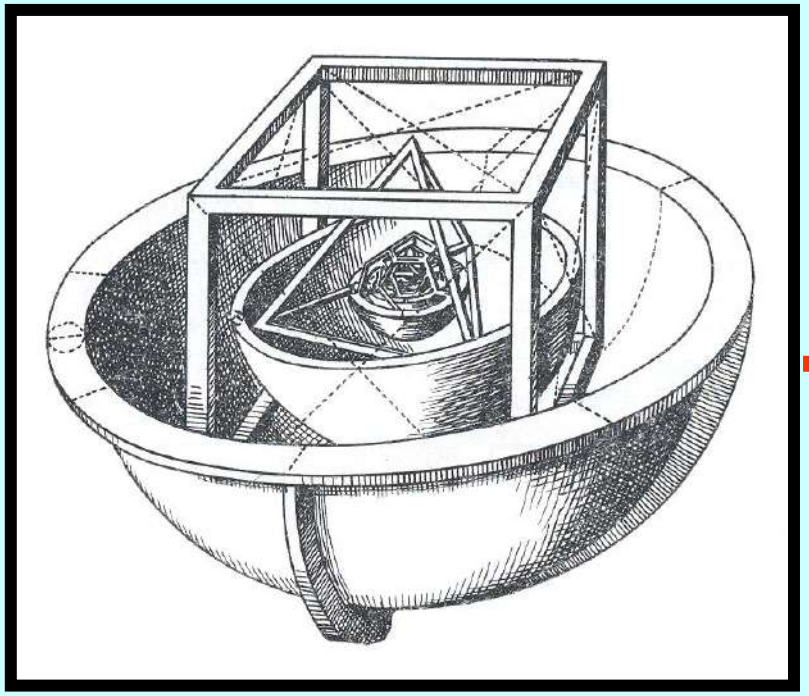


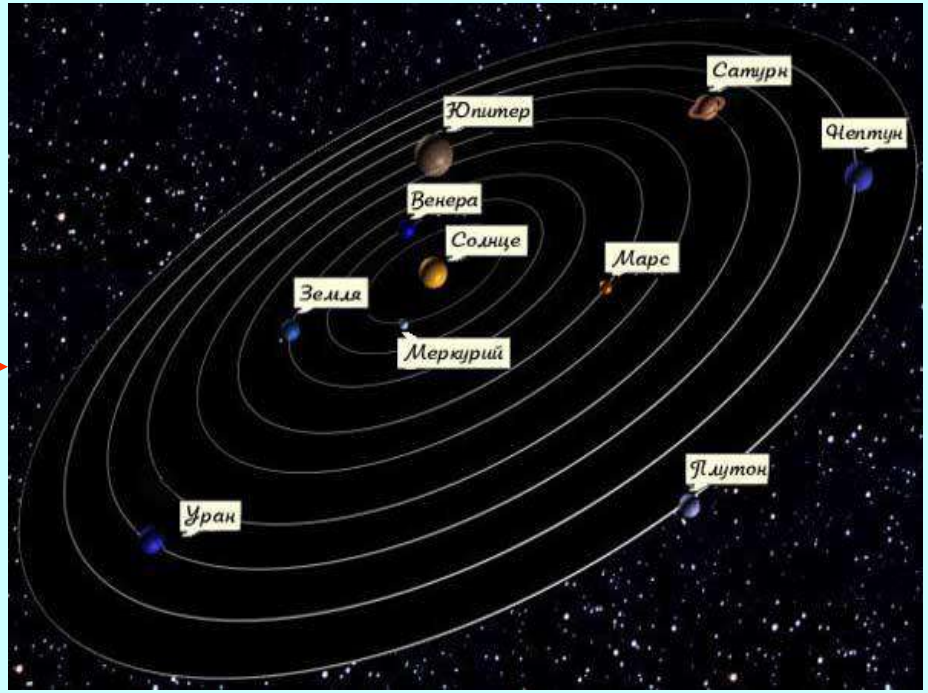
- Земля огонь воздух вода Вселенная

Характеристики правильных выпуклых многогранников

Много гранник	Число вершин	Число граней	Сумма В+Г	Число ребер	Число ребер+2	Встречаемость в кристаллах
тетраэдр	4	4	8	6	8	Да
гексаэдр	8	6	14	12	14	Да
октаэдр	6	8	14	12	14	Да
икосаэдр	12	20	32	30	32	Только в квазикристаллах
додекаэдр	20	12	32	30	32	Только в квазикристаллах

Магия Платоновых тел





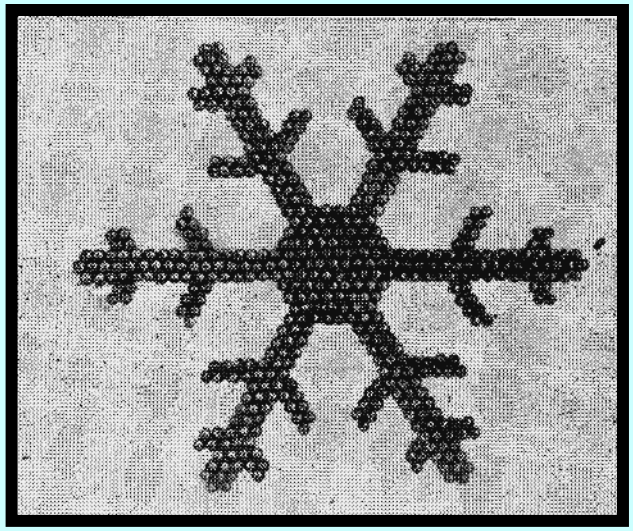
В «Тайне мира», опубликованной в 1596 году, немецкий математик и астроном Кеплер изложил свою модель Солнечной системы.

Построение **И. Кеплера**: шесть сфер, соответствующих орбитам 6 планет – Сатурну, Юпитеру, Марсу, Земле, Венере и Меркурию, разделенные **кубом, тетраэдром, додекаэдром, октаэдром и икосаэдром.** В наличие скрытой математической гармонии Вселенной Кеплер верил до конца жизни



В 1611 г. ***Иоганн Кеплер*** (1571-1630 гг.) в трактате “О шестиугольных снежинках”, подробно описал формы снежинок и высказал предположение о связи правильной шестиугольной формы снежинок с плоскостной укладкой шарообразных частиц вещества. Этим он заложил основы геометрии плотнейших шаровых упаковок.

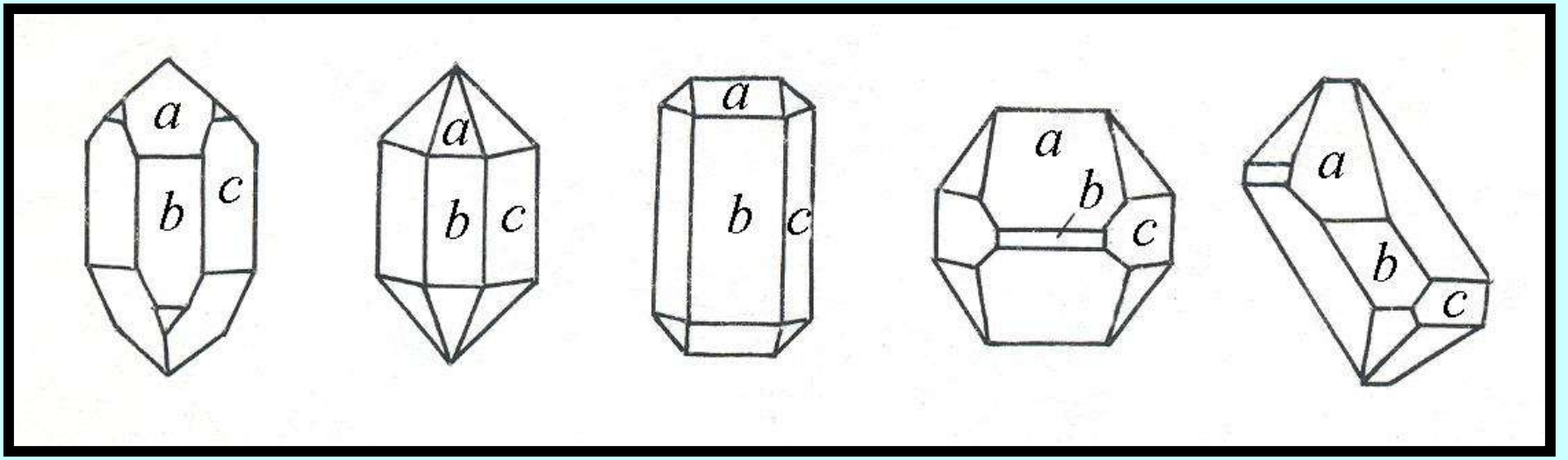






«Человека Кепплера читала»

Волшебство кристаллического мира № 1



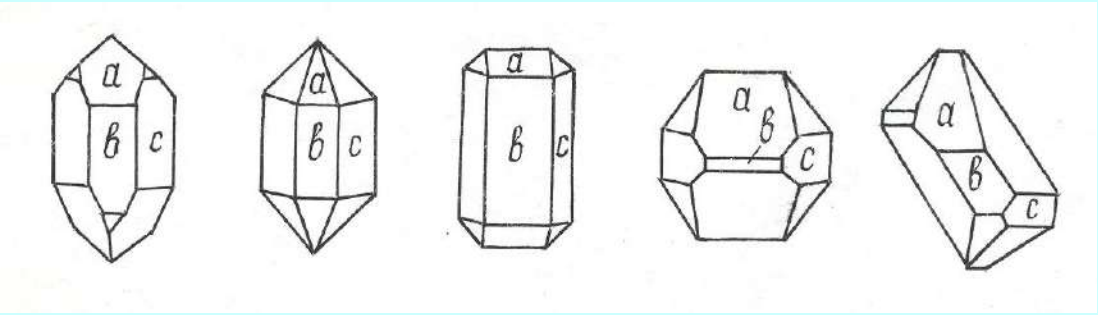
Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

Датский естествоиспытатель ***Николай Стенон*** (*Нильс Стенсен*, 1638-1686 гг.), исследуя кристаллы кварца открыл **основной закон геометрической кристаллографии –**

- *закон постоянства углов*:

Хотя кристаллы одного и того же вещества (минерала) могут иметь разную форму, углы между их соответственными гранями остаются неизменными

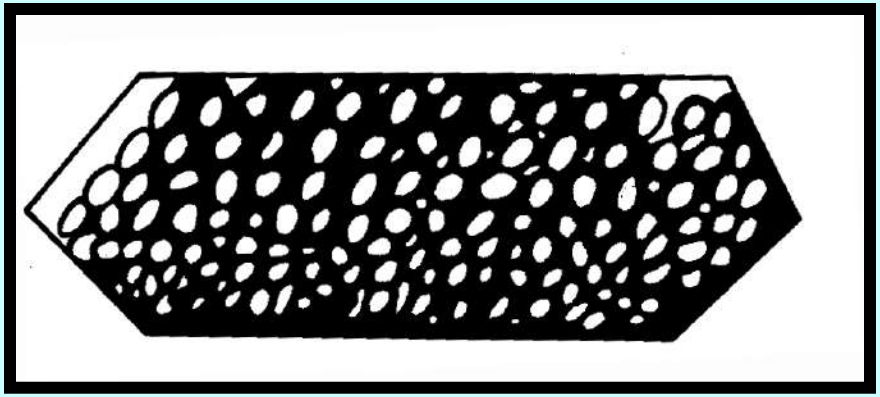




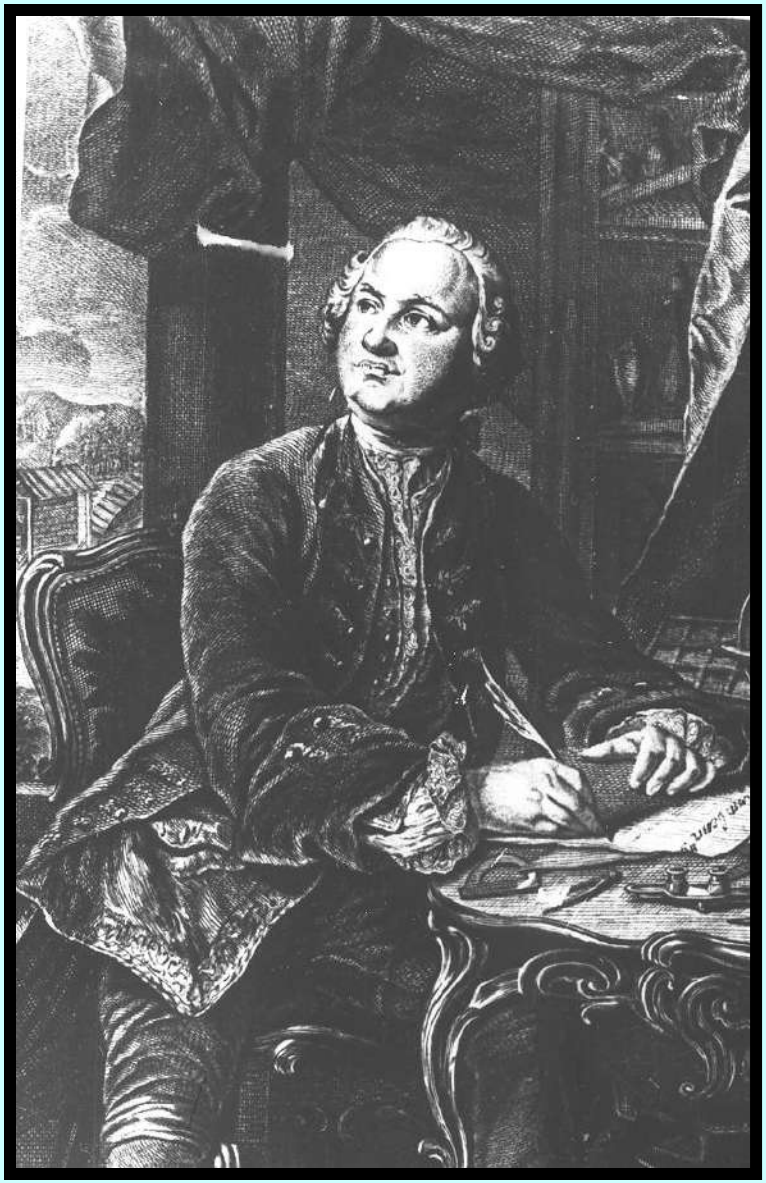
Схема, иллюстрирующая закон постоянства углов

Однако, хотя краткие тезисы Стенона «О твердом, естественно содержащемся в твердом» публиковались при его жизни трижды, они лежали в архивах более ста лет, не оказав практически никакого влияния на развитие науки.

Закон постоянства углов подтвердил ***М. В. Ломоносов*** *(1711-1765 гг.), который в 1749 г. в своей диссертационной работе "О рождении и природе селитры" объяснил этот закон плотнейшей укладкой шарообразных частиц – корпускул).*



Расположение шарообразных частиц (корпускул) в кристалле селитры



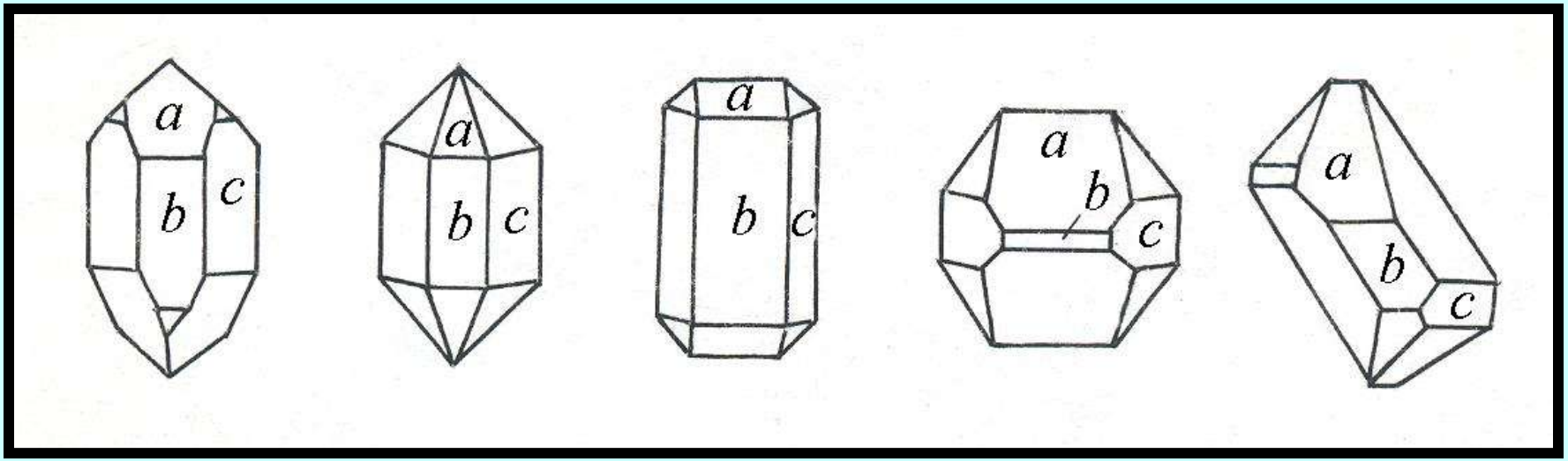
👎 **ТСС…**



В 1783 г. ***Ж. Б. Л. Роме-де-Лиль*** *(1736-1790 гг.) вновь сформулировал* ***закон постоянства углов:***

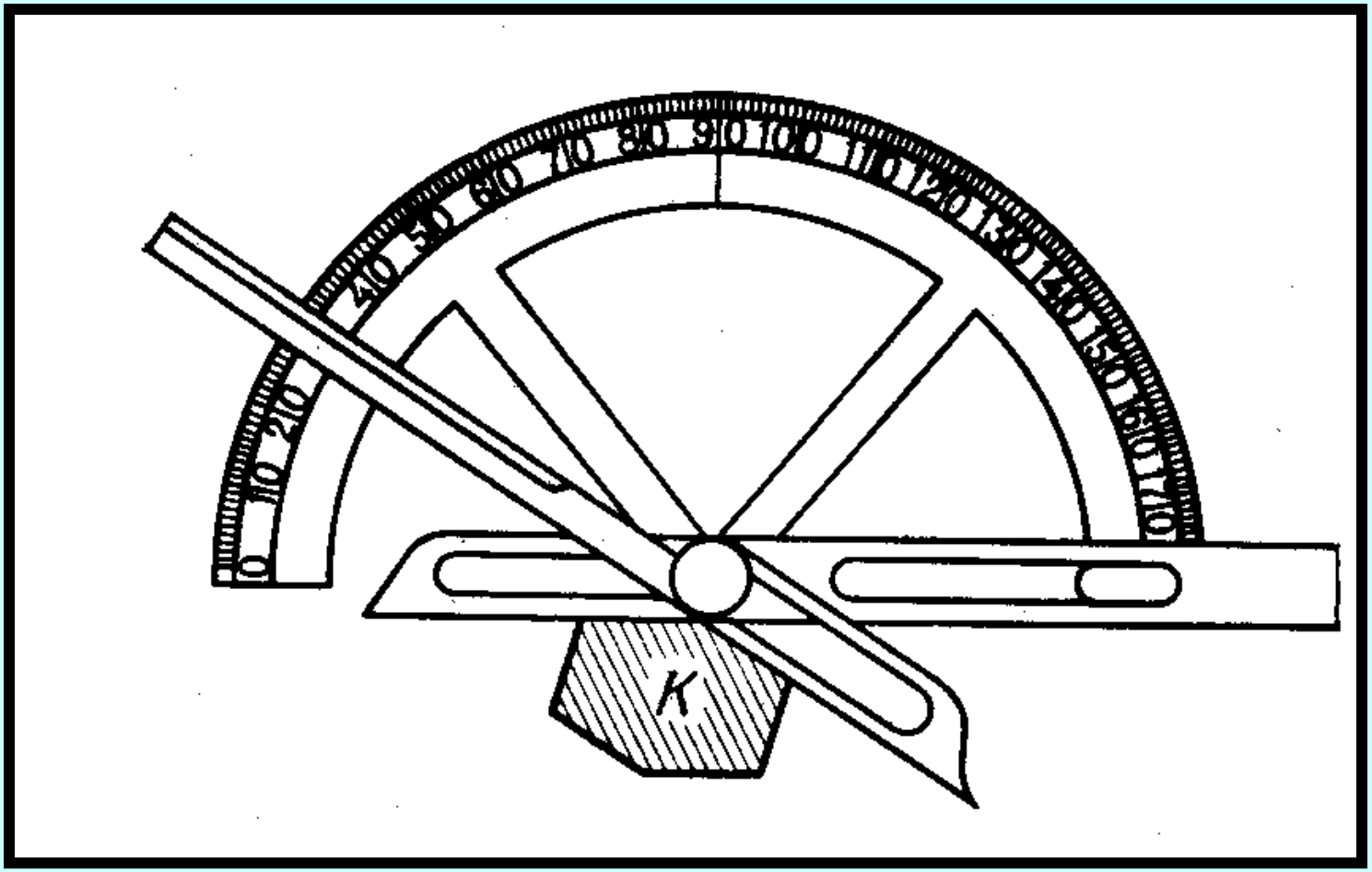
“Грани кристалла могут изменяться по своей форме и относительным размерам, но их взаимные наклоны постоянны и неизменны для каждого рода кристаллов”

Роме-де-Лиль в двух книгах, опубликованных в 1772 и 1783 гг. положил начало химической кристаллографии как самостоятельной науке



Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

В основу своих трудов Ромэ-де-Лиль кладет законы постоянства форм и постоянства углов кристаллов, которые он измерял с помощью прикладного гониометра М. Каранжо



Прикладной гониометр (К – кристалл)

Волшебство кристаллического мира №2

В кристаллах нет осей 5-го и выше 6-го порядков.

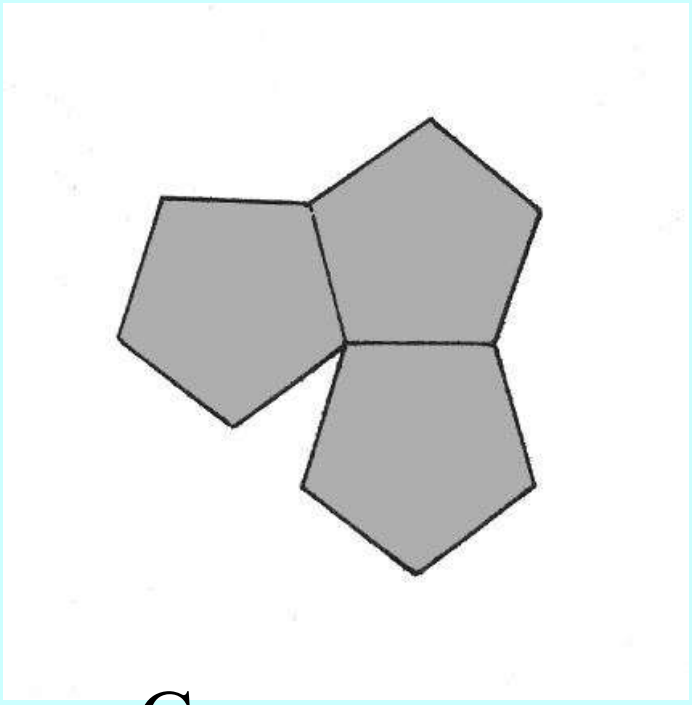
Основной закон симметрии кристаллов, установленный эмпирически, но впоследствии подтвержденный строением кристаллов.

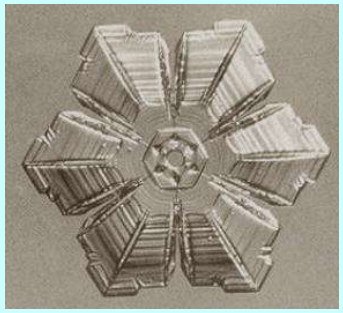
В кристаллических многогранниках порядок осей ограничен числами 1, 2, 3, 4, 6

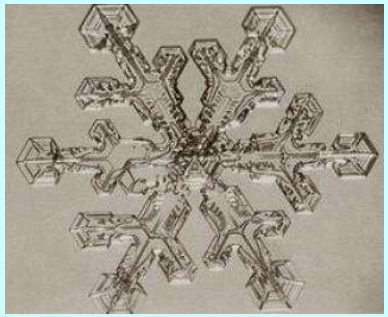


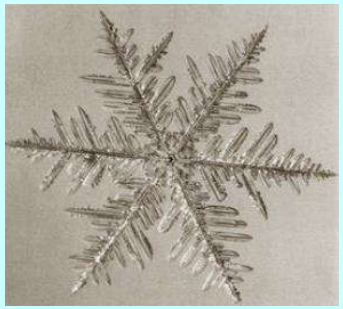
Рене Жюст Гаюи (1743 – 1822 гг.)

Нельзя правильными пяти- или n-угольниками (где $n > 6$) выполнить все двухмерное пространство без остатка







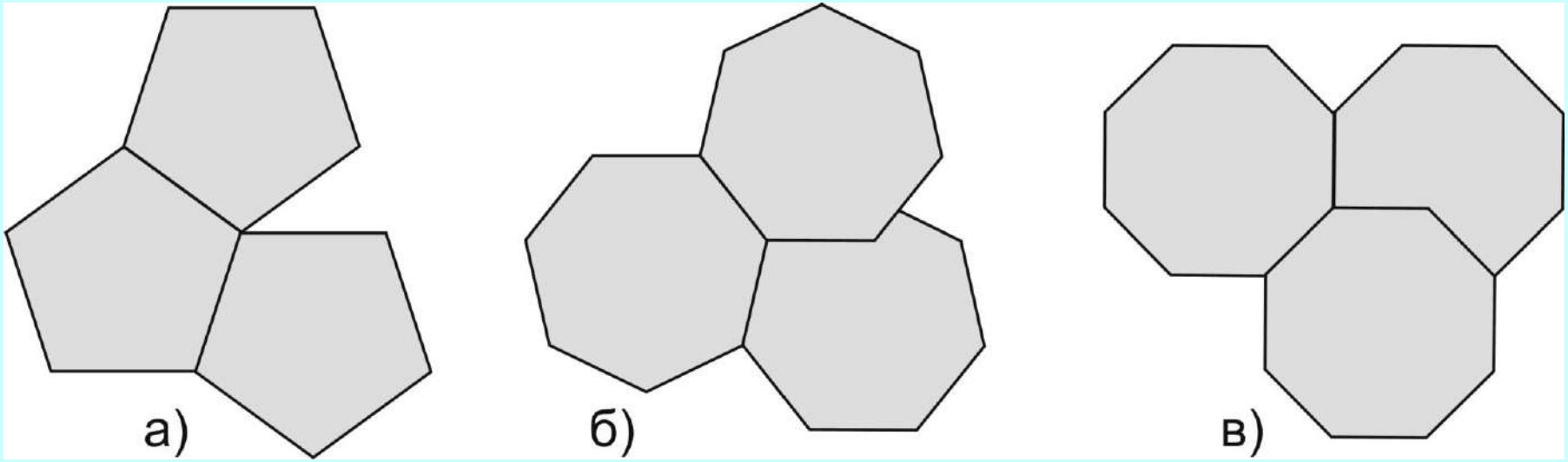




Снежинки всегда 6 лучевые
(а цветы – не всегда!)



Шестиугольниками все двухмерное пространство без остатка заполнить можно!!





(доказано пчелами много миллионов лет назад)

В кристаллах нет осей порядка >6







А В живых организмах ЕСТЬ! N>6







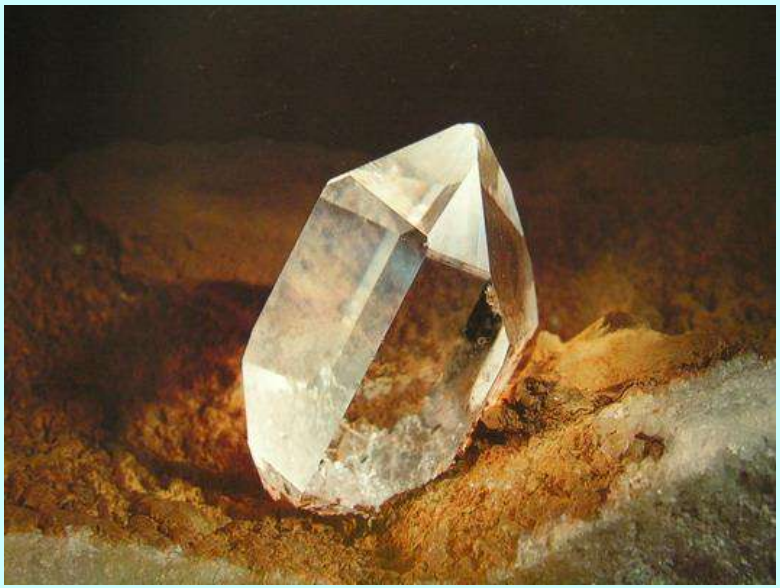


В кристаллах нет осей 5-го порядка









А В живых организмах ЕСТЬ! *N*=5







Живые организмы любят! оси с n=5 и >6



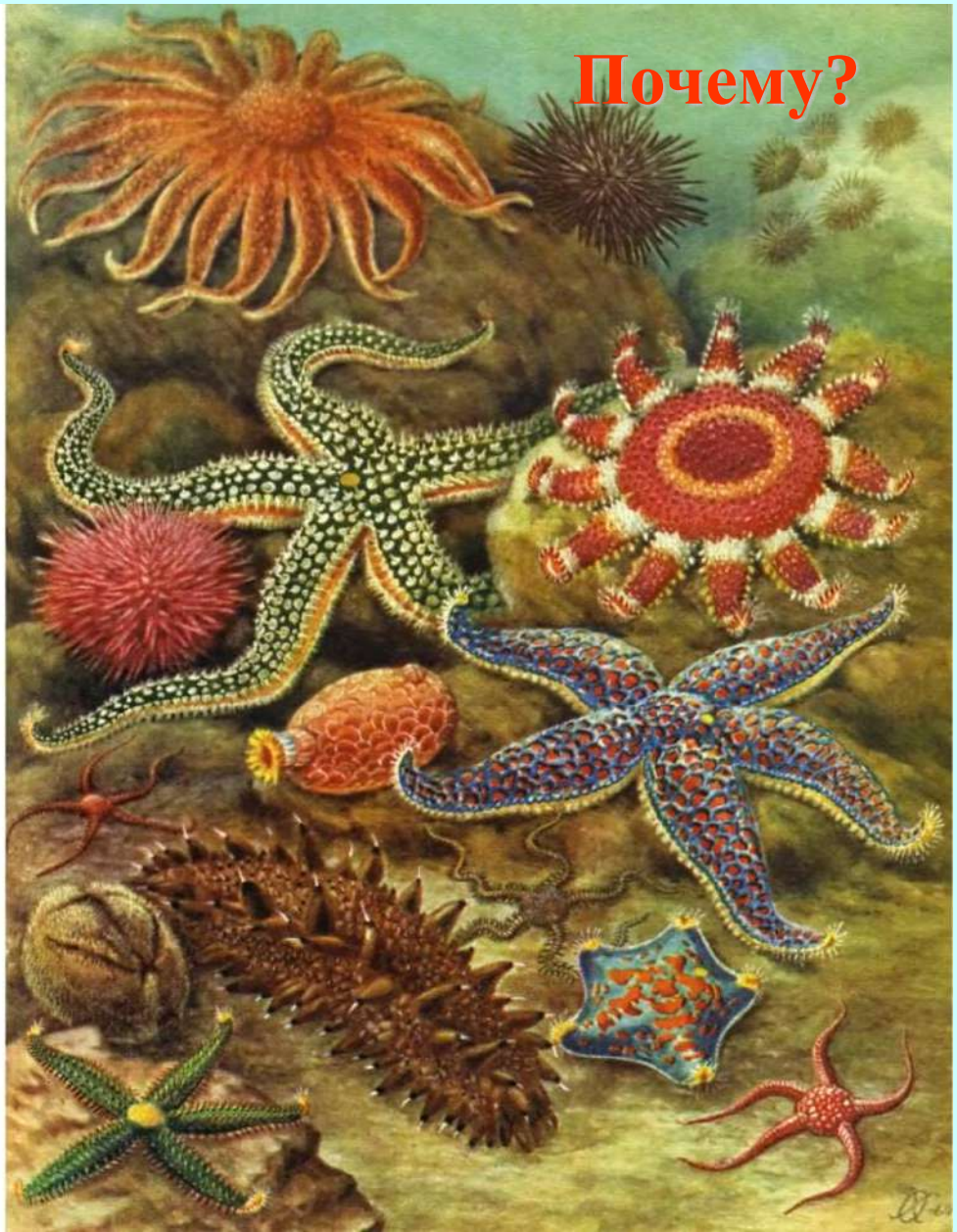
Таблица 25. Иглокожие северной части Тихого океана.

Морские звезды:
1 — Pycnopodia heliantoides;
2 — Strongylocentrotus nudus;
3 — Crossaster papposus;
4 — Distolasterias nipon;
5 — Evasterias retifera;
6 — Patiria pectinifera.

Офиуры:
7 — Strongylocentrotus purpuratus;
8 — Amphiodia rossica;
9 — Psolus chitonoides.

Морские ежи:
10 — Ophiacantha bidentata;
11 — Brisaster townsendi;
12 — Stichopus japonicus.

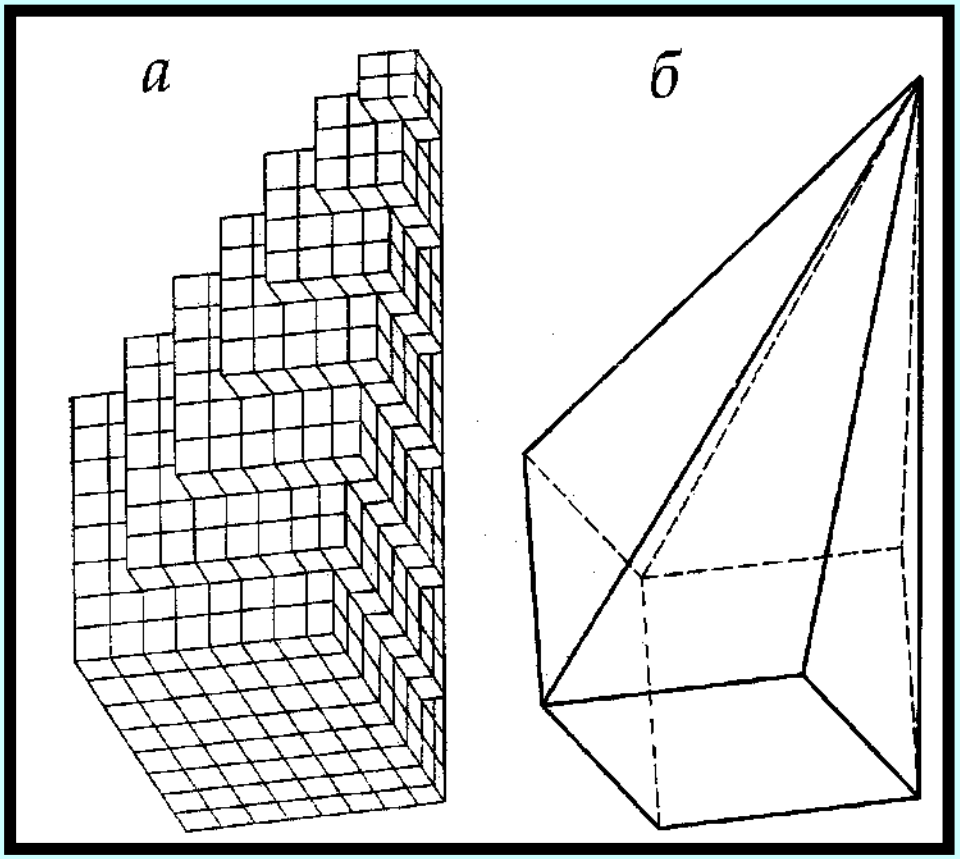
Голотурии:
13 — Astrometis sertulifera;
14 — Amphiophiura ponderosa.



1) Из вредности

2) Страх перед неживой природой

В отличии от своего соотечественника Рене-Жюст Аюи (1743-1822) первым задумался о принципах внутреннего строения кристалла.



Строение кристалла кальцита
из «параллелепипедальных молекул» (*а*)
и образование некоторых граней (б) по ***Гаюи***



Рене Жюст Гаюи
(1743 – 1822 гг.)



Христиан Самуил Вейс (1780-1856)

Х. С. Вейс *(1780 – 1856 гг.) разработал другой важнейший закон кристаллографии -* ***закон зон (поясов)***



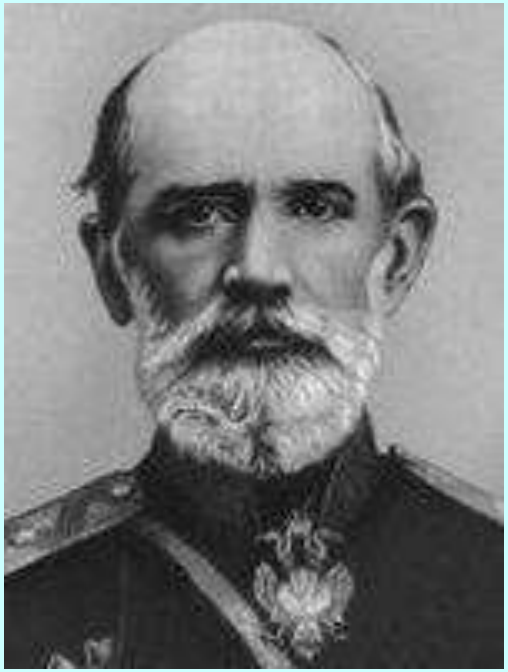
Мориц Людвиг Франкенгейм (1801-1869)

В 1826 г. немецкий кристаллограф ***М. Л. Франкенгейм*** *(1801-1869 гг.) вывел 32 класса симметрии.*



Иоганн Фридрих Христиан Гессель (1796-1872)

И. Ф. Х. Гессель *(1796-1872 гг.) в 1830 г. вывел 32 класса симметрии*



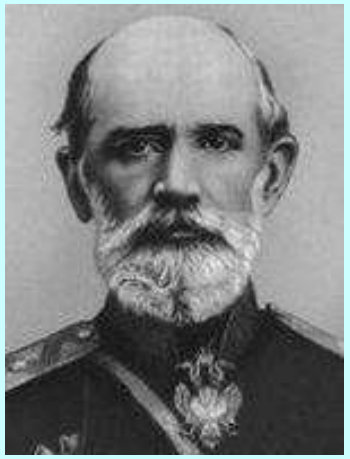
А. В. Гадолин
(1828 - 1892 гг.)

К сожалению, труды Франкенгейма и Гесселя остались незамеченными, причина этому крылась в неподготовленности большинства минералогов того времени к восприятию идей, имеющих математическую природу.

И только в 1867 г. **А. В. Гадолин,** строго выводит 32 группы - совокупности элементов симметрии, которые могут существовать в кристаллических многогранниках, и разбивает их на 6 кристаллографических систем: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, гексагональную и кубическую.

Аксель Вильгельмович Гадолин
(1828-1892)
русский учёный в области артиллерийского вооружения, механической обработки металлов, минералогии и **кристаллографии**, с 1875 года действительный член Петербургской АН, с 1873 г. член-корреспондент, генерал от артиллерии (1890).

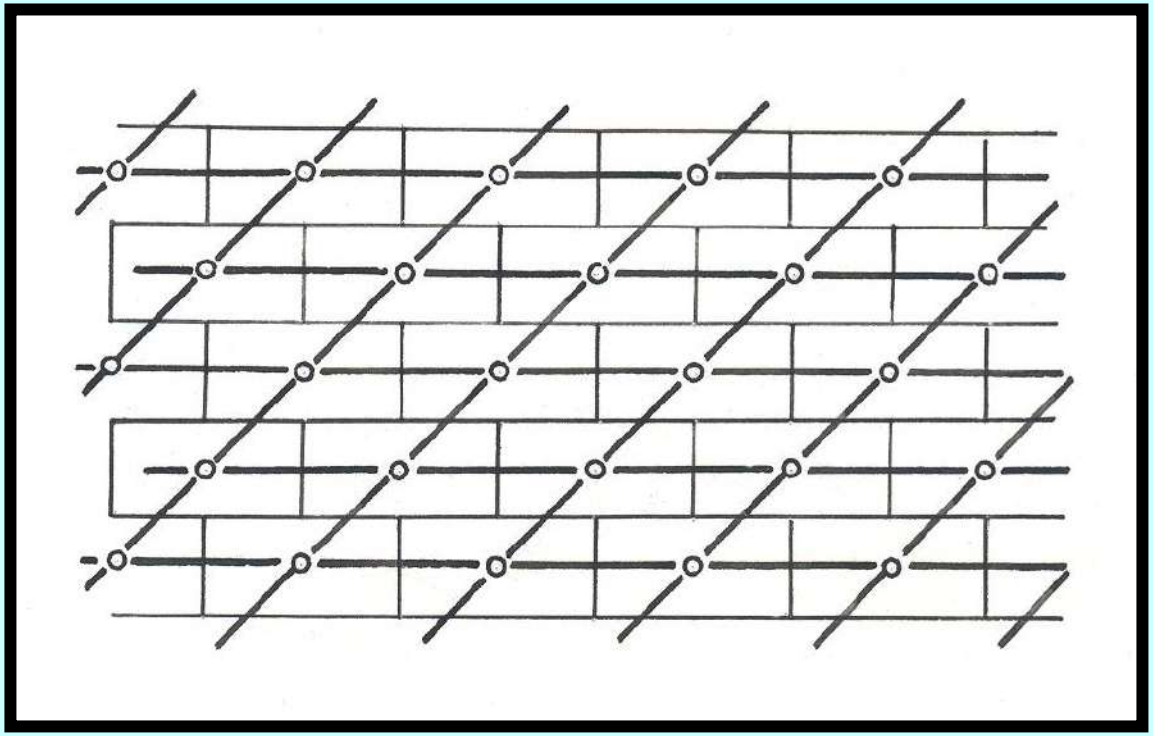
За оказанные военные подвиги 1854-1855 годов награждён орденом св. Георгия 4-й степени.



В 1850 г.французский кристаллограф Огюст Браве издает “Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве”, содержащий классический вывод 14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел.



Огюст Браве (1811-1863 гг.).

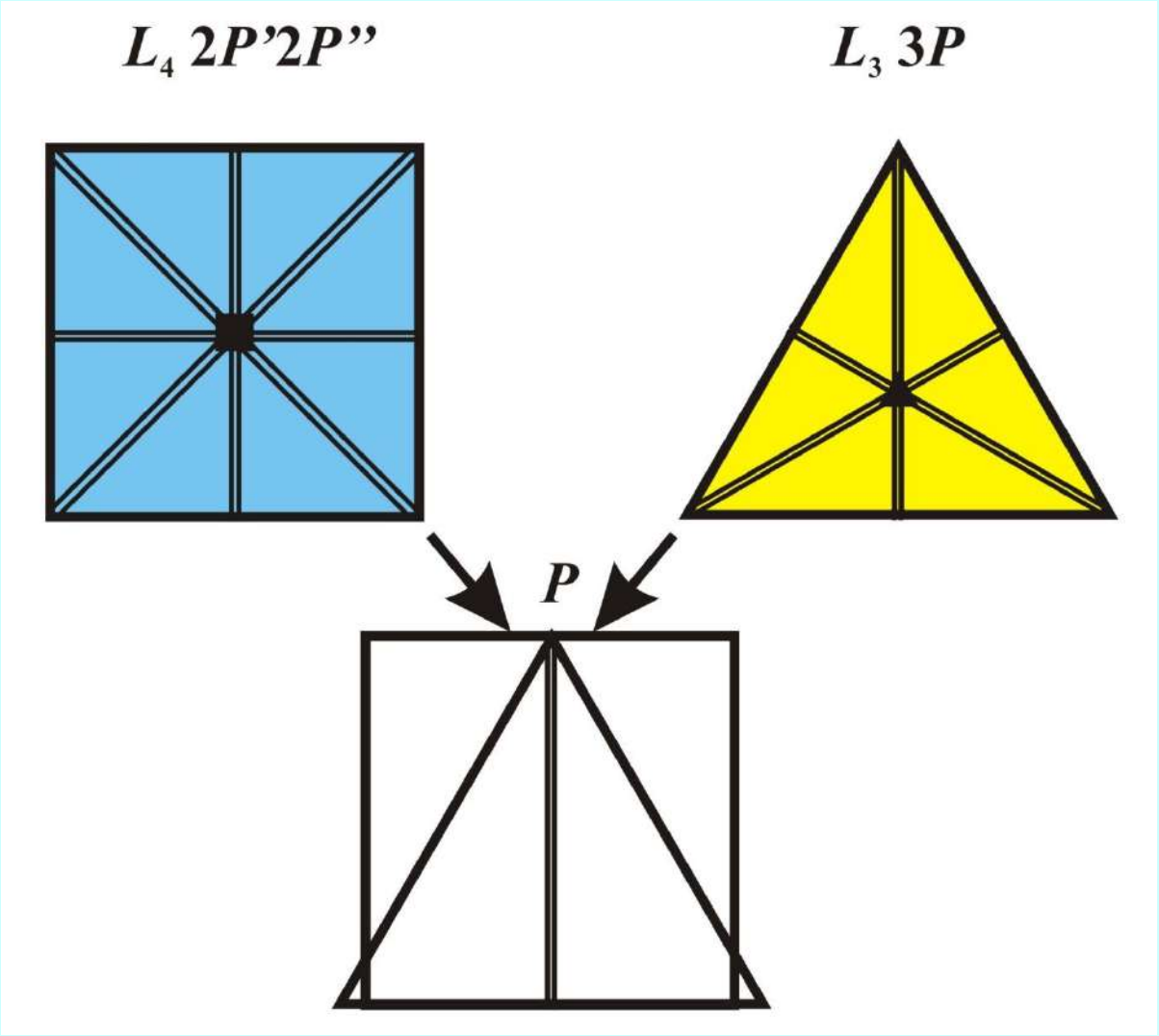


Параллелепипедальная решетка, которой подчиняется кирпичная кладка



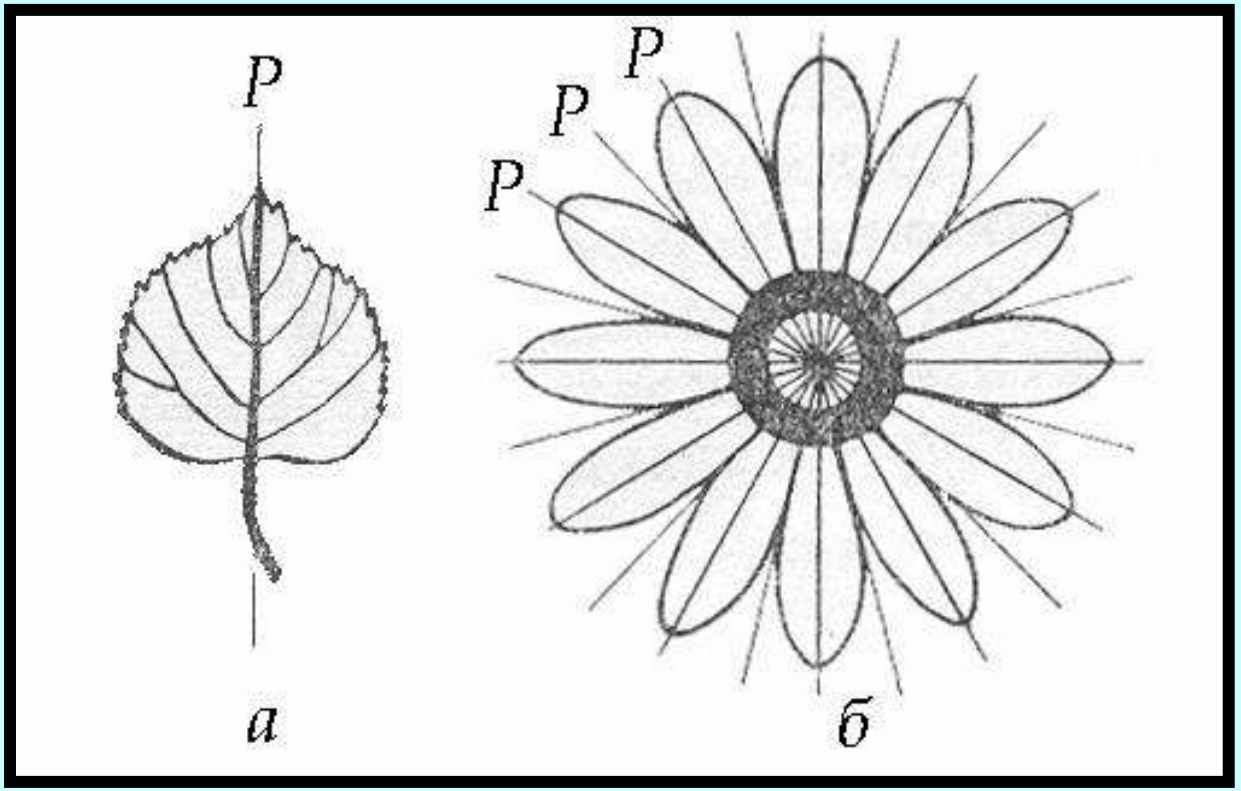
Пьер Кюри
(1859 – 1906)

Пьер Кюри сформулировал ***универсальный закон симметрии (диссимметрии)***:
В результате наложения нескольких явлений различной природы, каждое из которых обладает своей собственной симметрией, в одной и той же системе сохраняются лишь совпадающие элементы симметрии этих явлений.



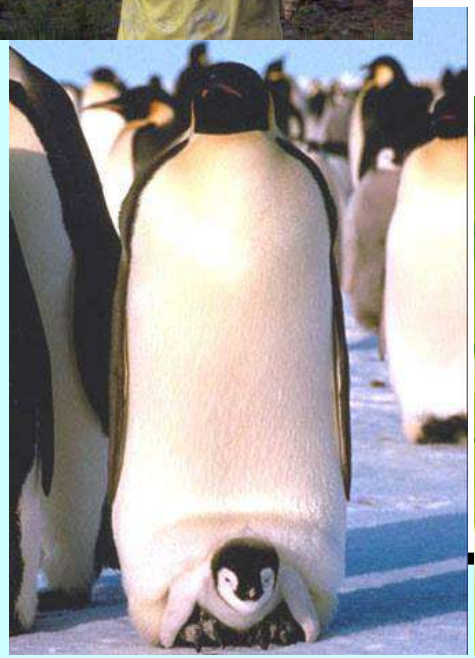
Демонстрация принципа суперпозиции Кюри: в результате наложения двух фигур – квадрата с симметрией $L_4$4P и треугольника с симметрией $L_3$3P остается только общий элемент симметрии – P.

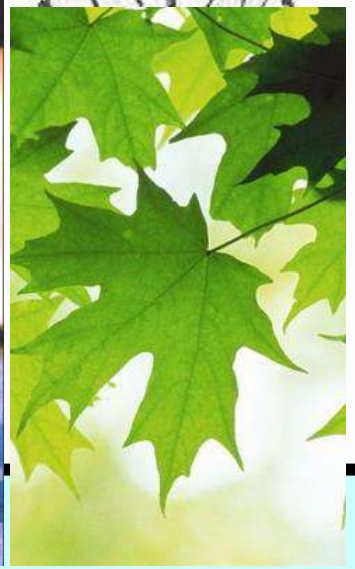
Иллюстрация закона Кюри:
лист обладает одной плоскостью симметрии - *P* (*а*),
цветок – радиально-лучистой симметрией (*б*)

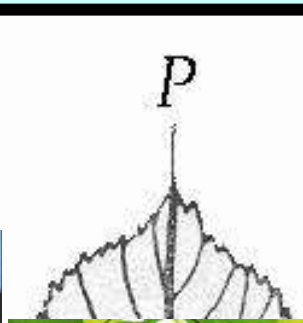


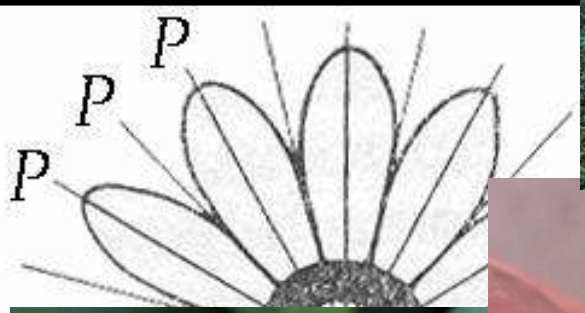
Все, что растет активно движется по горизонтали или косо к земной поверхности, характеризуется симметрией листка (*P*). Все, что растет и движется только по вертикали, имеет симметрию цветка L_nn*P*

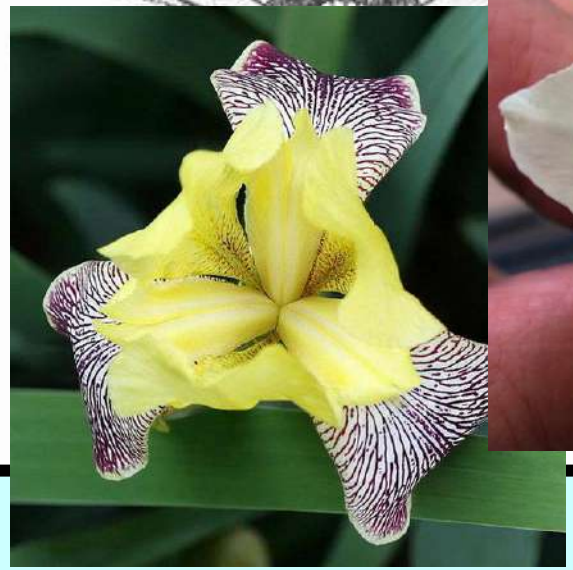







P


P
P
P



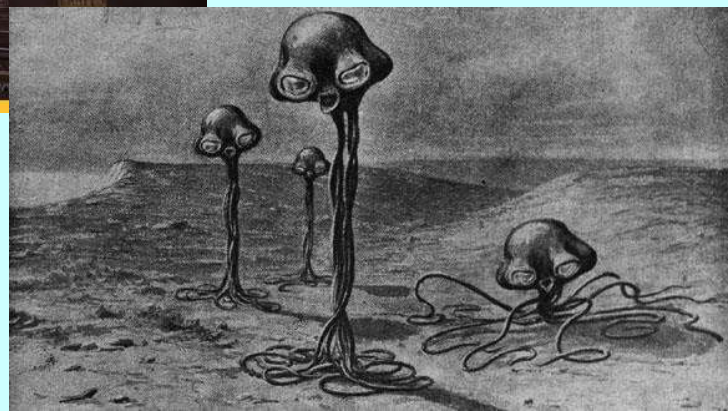




Вывод 1

Герберт Уэллс и иллюстраторы его романа не знали принцип Кюри и кристаллографию, когда писали и оформляли Войну миров





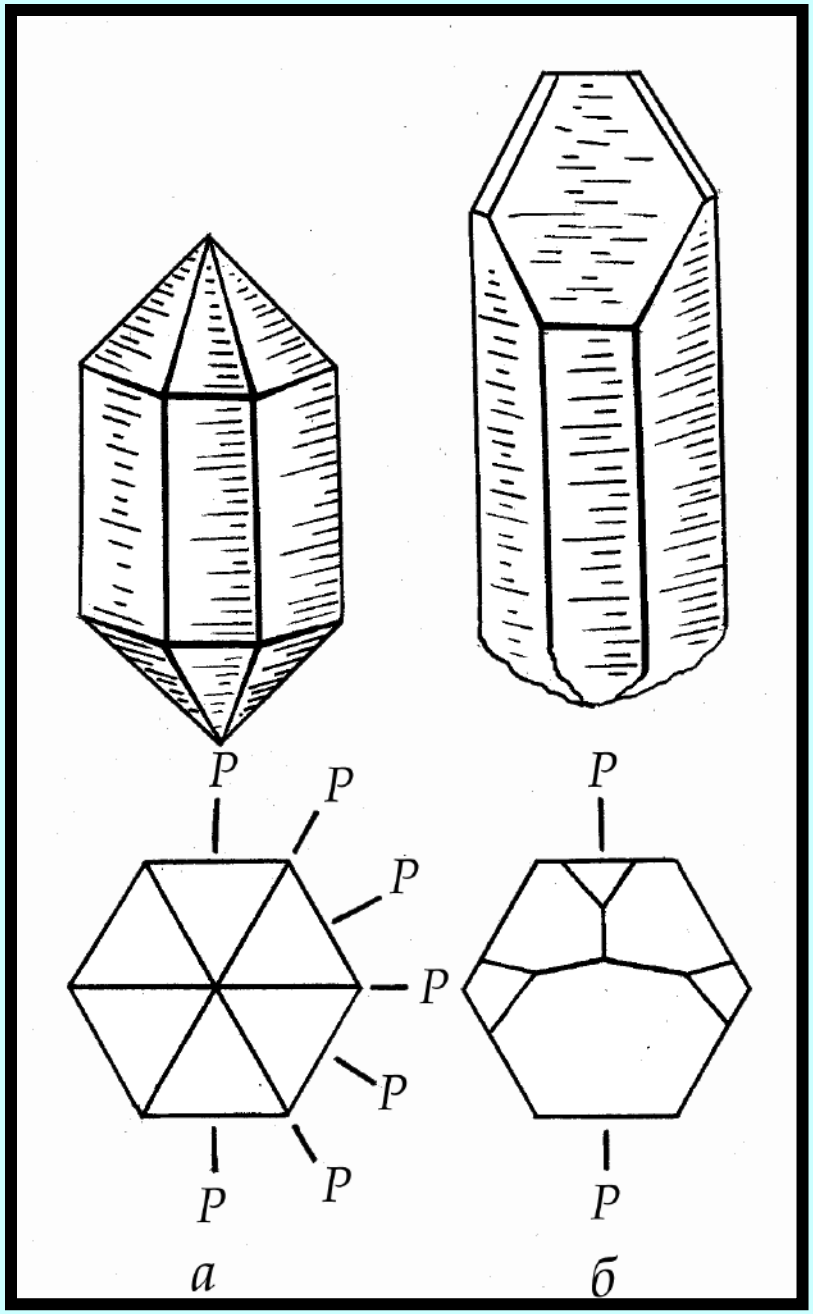
Вывод 2

Георгий Остер и его художник были слегка знакомы с принципом Кюри и кристаллографией, когда создавали Вредный Задачник

Задача 47. Инопланетяне, посетившие школу №141, резко отличаются от жителей Земли. У каждого из них по 4 руки, 4 ноги и 2 совести. На сколько меньше всего перечисленного у ученика этой школы Степана Стульчикова, если известно, что рук и ног у него столько же, сколько у обычного человека, а совести нет совсем?



Неприятный для нас факт



Кристаллы кварца, выросшие с вертикально (*а*) и наклонно (*б*) ориентированной главной осью.

В первом случае направление роста совпадает с направлением вектора силы тяжести, и кристалл приобретает радиально-лучистую симметрию; во втором – векторы роста и силы тяжести не совпадают, и в кристалле реализуется лишь одна плоскость симметрии.

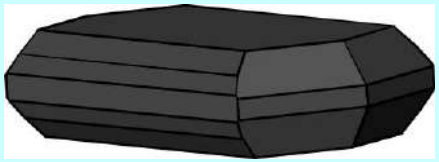
Неприятный для нас факт

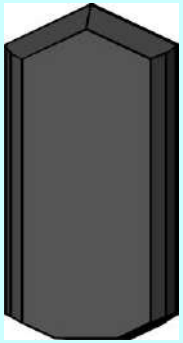
Какой неутешительный вывод приходится сделать? В реальных условиях для выращивания идеальных кристаллов все оказывается достаточно неприятно: симметрия неизбежно понижается, хотя бы под действием закона всемирного тяготения. Не забудем и то, что кристалл растет исключительно медленно и за время его роста условия меняются неоднократно. Неудивительно, что существенное время на орбите международных космических станций космонавты проводят за выращиванием кристаллов в «тепличных условиях».

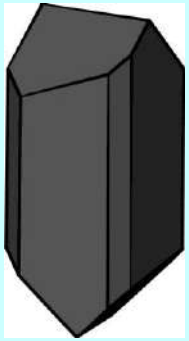
Внешняя среда искусно маскирует истинную симметрию кристалла. Это приводит к тому, одинаковые по своим физическим характеристикам грани могут сильно отличаться в реальном кристалле друг от друга, что может привести к ошибкам в определении симметрии кристалла. В этой связи визуального осмотра образца может оказаться недостаточно, исследователю приходится определять симметрию более строгим образом, а не «на глазок».

Приятные новости!

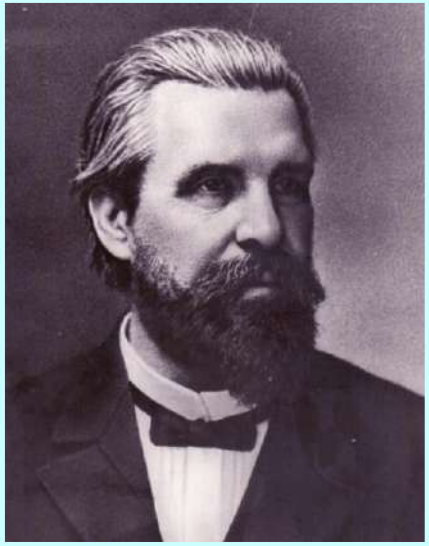








На первых порах работаем с идеализированными деревянными и пластиковыми моделями где все эти гадости выключены



Леонард Зонке (1843-1897)

В 1879 г. Леонард Зонке вводит представление о правильных системах точек, совмещающихся друг с другом не только путем трансляций, как в решетках Браве, но и с помощью поворотов вокруг простых и винтовых осей (последние введены им в теоретическую кристаллографию).

Симметрические преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были приняты во внимание.

Таким образом, Зонке вывел всего 65 групп.

Взаимодействие 32 классов точечной симметрии с 14 решетками Браве приводит к возникновению особых (трансляционных) элементов симметрии и в конечном счете к 230 пространственным группам



В 1890 г. *Великий русский кристаллограф* Евграф Степанович Федоров



и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис вывели 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах.

К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

Большинство крупных кристаллографов были убежденными сторонниками атомистического мировоззрения.

Представление об атомной структуре кристаллов оставалось еще в начале века лишь удобной гипотезой.

Атомистические воззрения, таким образом, вошли в кристаллографию намного раньше, чем в химию, а тем более в физику.

Лишь немногие ученые отстаивали реальность их существования, в том числе ***Людвиг Больцман***

Австрийский физик, член Венской академии наук и многих академий мира. Самыми важными работами Больцмана является классические исследования по кинетической теории газов и статистическому истолкованию второго начала термодинамики



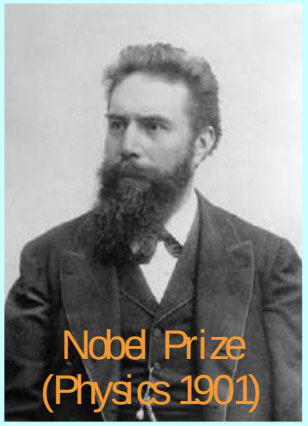
Считая, однако, что это недоказуемо еще примерно 300 лет и что его борьба безуспешна, Больцман покончил с собой в 1906 году ..

Вывод из этой истории



Больцман покончил с собой в 1906 году .. всего за **6 лет** до открытия атомного строения материи.

В. К. Рентген (1845 – 1923 гг.) в 1895 г открыл Х-лучи.



Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923)

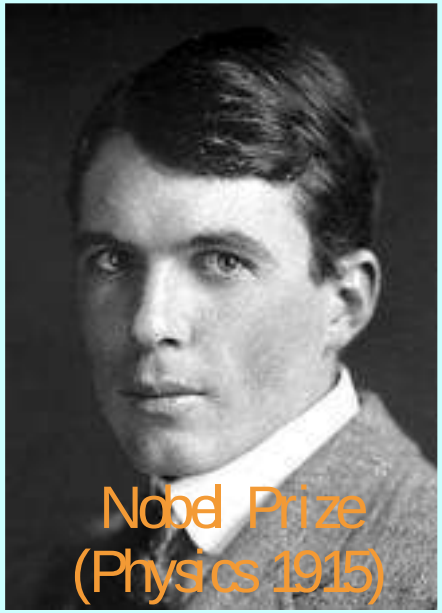
В 1912 г. немецким физиком ***М. Лауэ*** открыто явление дифракции рентгеновских Х-лучей на кристаллах и таким образом доказано атомное строение кристалла.



Макс фон Лауэ (1879-1960)

Лауэ показал, что кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки»

Лауэ выбрал для опытов низкосимметричные кристаллы медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла



Вильям Лоуренс Брэгг (1890-1972)



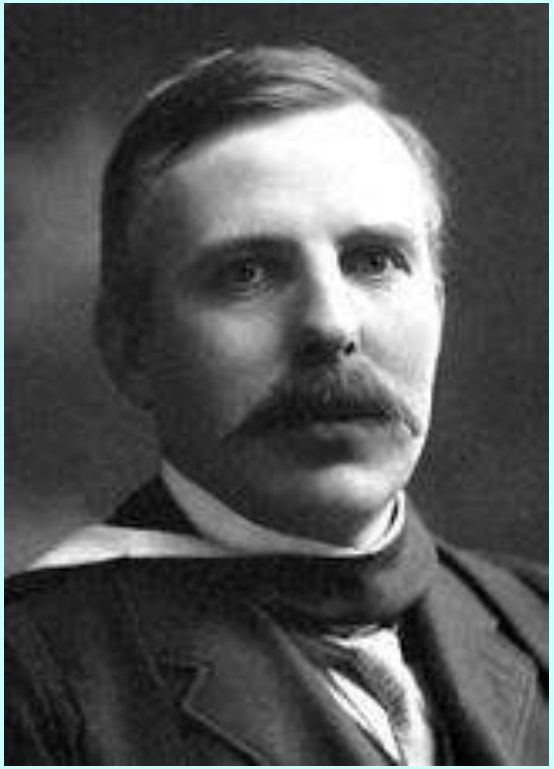
Георгий Викторович Вульф (1863-1925)

В том же 1912 г. У.Л.Брэгг повторил опыт Лауэ, взяв кристаллы высокой симметрии ZnS и NaCl. На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла.

В том же году был определен простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как ***формула Брэгга***. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Г.В.Вульф

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

«All science is either physics or stamp collecting»





ЛЕКЦИЯ 2

Проецирование кристаллов. Теорема Эйлера

ЛЕКЦИЯ 3

Некоторые основы сферической тригонометрии.

Вывод классов симметрии

***А также**: некоторые кристаллографические аспекты войны 1854-1855г. (применительно к кампании на Белом море)*

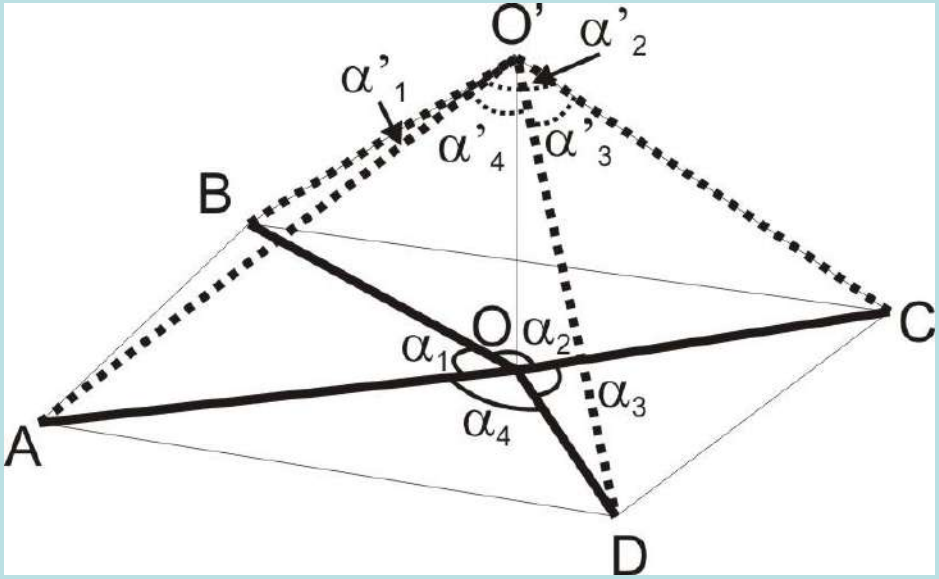
Математическая разминка



Для выпуклых многогранников справедливы следующие высказывания:

1. По теореме Эйлера для выпуклых многогранников В+Г=Р+2

2. В любом ***многограннике*** (в том числе и правильном) сумма всех углов между ребрами, сходящимися в одной вершине, всегда меньше 360°.



Очевидно, что при бесконечно большом расстоянии от плоскости углы а вырождаются в бесконечно малые углы, следовательно, каждый угол α, будет меньше соответствующего угла α.

Таким образом, в вершине могут сходится лишь:

1) 3 равносторонних треугольника с углом 60°. 60°×3 = 180° **тетраэдр**

2) 4 равносторонних треугольника с углом 60°. 60°×4 = 240° **октаэдр**

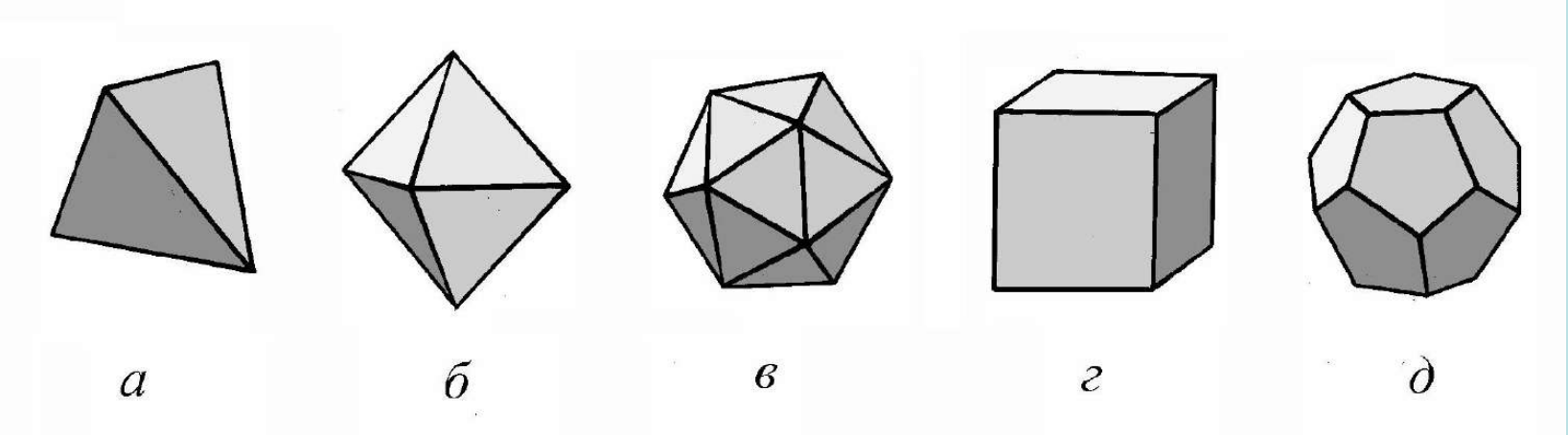
3) 5 равносторонних треугольников с углом 60°. 60°×5 = 300° **икосаэдр**

6 таких треугольников дают уже 60°×6 = 360° - нельзя!

4) 3 квадрата (90°×3 = 270°)
гексаэдр (слово куб оставим для детского сада)

5) 3 правильных пятиугольника (108°×3 = 324°) **додекаэдр** (правильный!)

3 правильных шестиугольника (120°×3 = 360°) –нельзя!



Право же, удивительно, что из пятиугольников тоже можно построить многогранник.

А из шестиугольников нельзя!

И теперь понятно почему.



Леонард Эйлер (1707-1783 гг.)

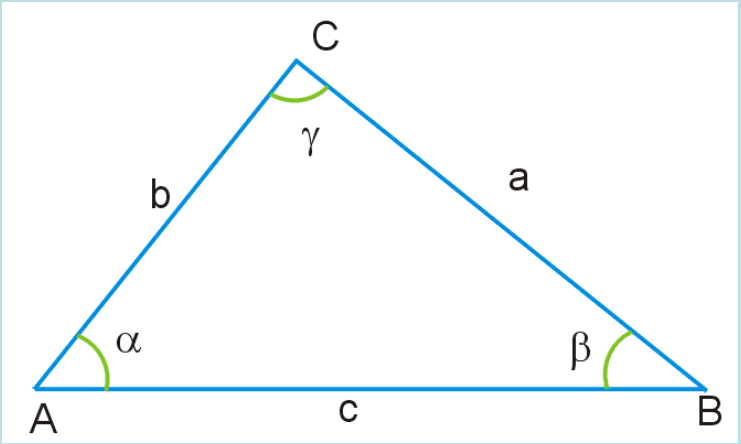
Современный вид **сферической тригонометрии** придал Эйлер - математик, физик, астроном. Швейцарец по происхождению он с 1727 г. работал в России, а с 1741 г. – в Берлине. Автор более 800 работ, оказавших значительное влияние на развитие науки.

ИТОГО.

Геометрия на плоскости и на поверхности сферы разительно отличаются друг от друга

Например.

На плоскости сумма внутренних углов треугольника всегда равна 180 градусам

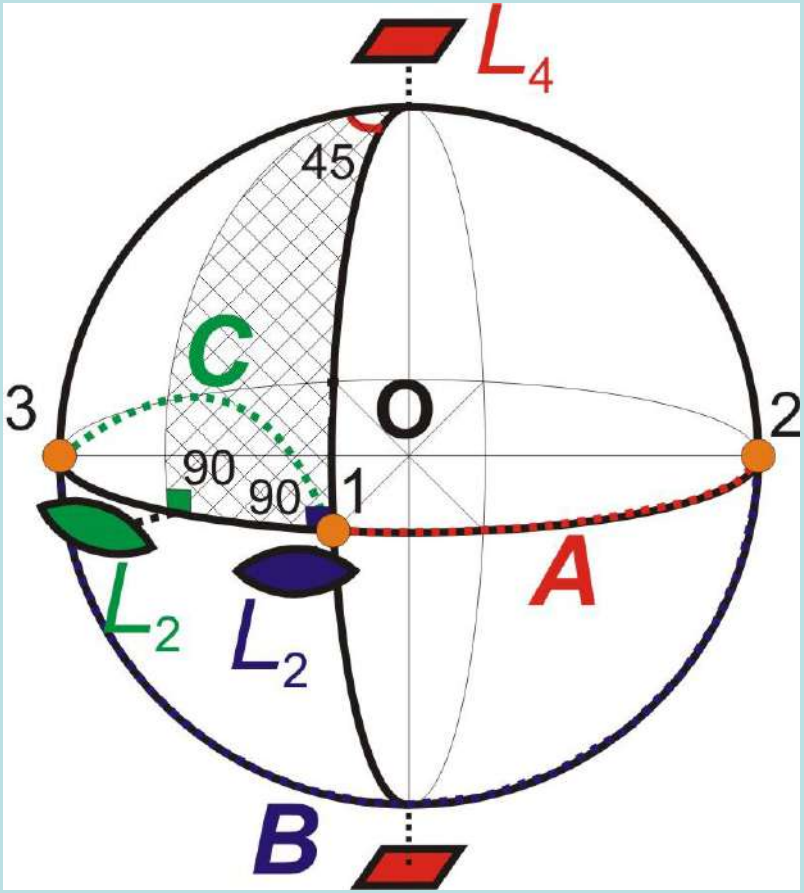


А на сфере – не совсем…..



На прошлой лекции мы не задумывались о величине дуги перемещения *A*, *B* и *C* по поверхности Земли.

Однако, для наличия осей вращения (поворотных или инверсионных) **с целым *n*** на сферический треугольник 1-2-3, символизирующий поездку Москва-Симферополь-Миасс, накладываются определенные дополнительные условия существования.



К взаимосвязи углов поворота осей и перемещения точки по поверхности сферы. ***A***, ***B*** и ***C*** – путь, пройденный точкой в результате последовательного поворота вокруг осей L_4, L_2 и L_2, соответственно.

Сферический треугольник с углами 45˚, 90˚ и 90˚ (сумма внутренних углов 225˚) выделен штриховкой.

Таким образом:

В сферическом треугольнике ABC, углы A, B и C при вершинах равны **ПОЛОВИНАМ** элементарных углов поворота осей, осуществляющих повороты, т. е. $A = \alpha/2$, $B = \beta/2$ и $C = \gamma/2$.





Эйлер также показал, что для сферических треугольников

Сумма углов (S) не должна превышать 540° и должна быть больше 180°

(180° < S ≤ 540°)

+ А так как возможными для кристаллов могут быть лишь оси симметрии порядков 1, 2, 3, 4, 6 т.е. углы между сторонами сферического треугольника могут быть равны соответственно ***половинам элементарных углов поворотов этих осей***: 180°, 90°, 60°, 45° и 30° соответственно.

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов
$L_1\ L_1\ L_1$ оси L_1	540° совсем грустно… одни
$L_2\ L_1\ L_1$	360+90=450° повеселее…
$L_3\ L_1\ L_1$	360+60=420° повеселее…
$L_4\ L_1\ L_1$	360+45=405° повеселее…
$L_6\ L_1\ L_1$	360+30=390° повеселее…

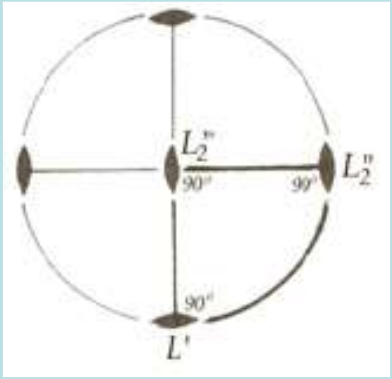
Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей Сумма углов

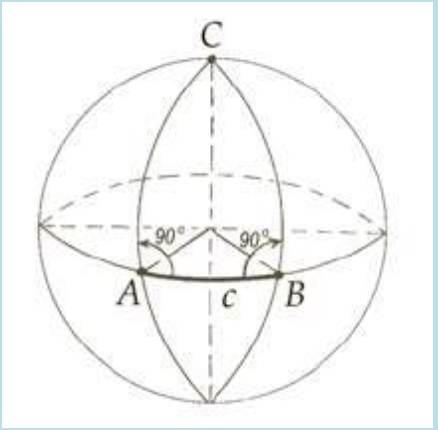
$L_2\ L_2\ L_2$ $90° + 90° + 90° = 270°$

$L_2\ L_2\ L_1$ – *нет!! Понятно почему?*





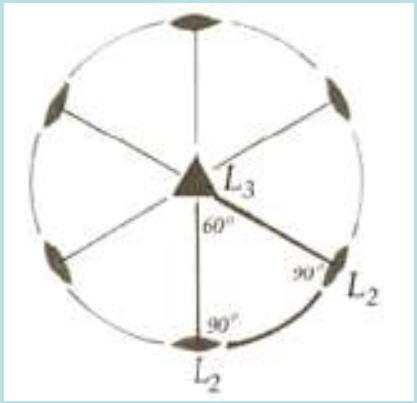
$L_2\,L_2\,L_2$



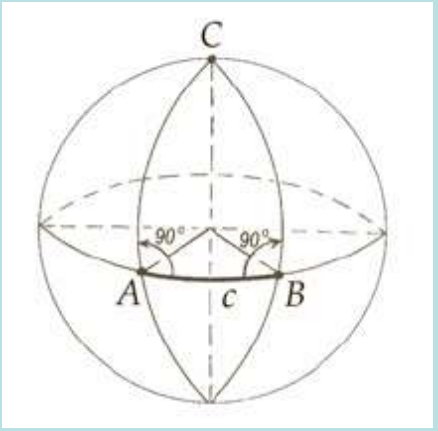
для этого треугольника все углы между осями окажутся равными 90°. Зафиксировав положения этих осей на сфере, можно вычертить и стереографическую проекцию полученного осевого класса симметрии $3L_2$, где все оси 2-го порядка будут неэквивалентны друг другу

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов
$L_2\ L_2\ L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$
$L_3\ L_2\ L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$



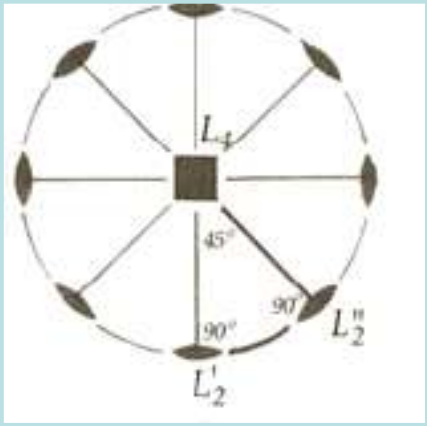
$L_3\,L_2\,L_2$



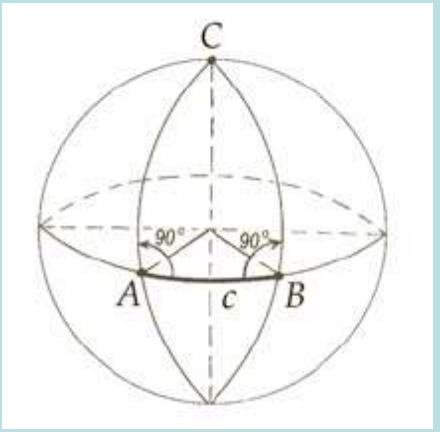
две стороны между осями L_3 - L_2 будут равны 90°, а угол между осями L_2 – L_2 = 60°. Нанеся выходы осей на сферу и построив стереографическую проекцию, получим (после размножения элементов симметрии друг другом) также осевой класс – $L_3 3 L_2$, где все три оси 2-го порядка будут связаны поворотами на 120° вокруг оси L_3, а следовательно, эквивалентны

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов
$L_2\,L_2\,L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$
$L_3\,L_2\,L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$
$L_4\,L_2\,L_2$	$45° + 90° + 90° = 225°$



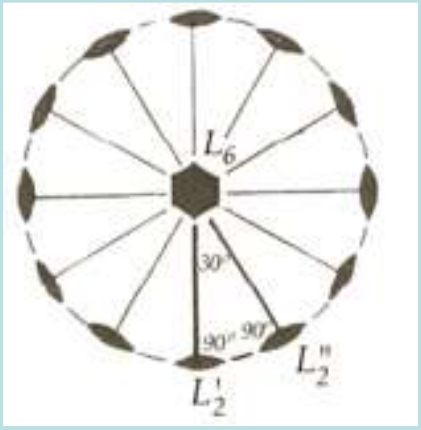
$L_4\,L_2\,L_2$



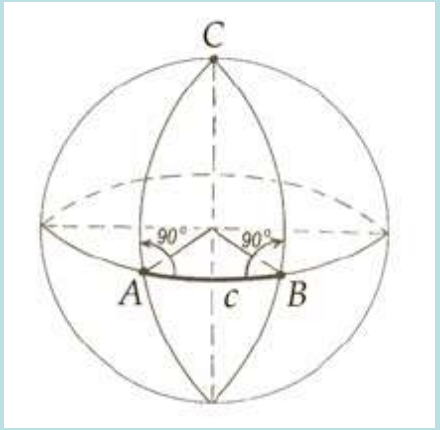
две стороны между осями L_4-L_2 = 90°, сторона L_2-L_2 = 45°. Вычертив этот сферический треугольник и построив стереографическую проекцию, увидим, что получен класс симметрии с одной осью L_4 и четырьмя побочными осями L_2 , разбивающимися на два неэквивалентных между собой семейства – класс $L_4 2L_2 2L_2$

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\ L_2\ L_2$	90° + 90° + 90° = 270°	
$L_3\ L_2\ L_2$	60° + 90° + 90° = 240°	
$L_4\ L_2\ L_2$	45° + 90° + 90° = 225°	
$L_5\ L_2\ L_2$	36 °+ 90° + 90° = 216°	не в кристаллах
$L_6\ L_2\ L_2$	30° + 90° + 90° = 210°	



$L_6\,L_2\,L_2$



две стороны $L_6 - L_2 = 90°$, сторона $L_2 - L_2 = 30°$. В итоге вновь получаем осевой класс – $L_6\,6L_2$ = также с двумя неэквивалентными семействами осей 2-го порядка $L_6 3L_2 3L_2$

Допустимые сочетания углов:

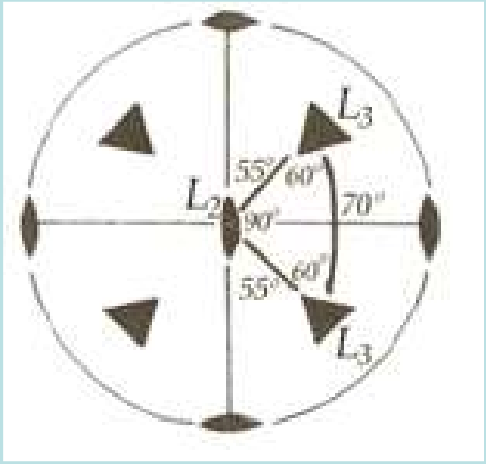
Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\,L_2\,L_2$	90° + 90° + 90° = 270°	
$L_3\,L_2\,L_2$	60° + 90° + 90° = 240°	
$L_4\,L_2\,L_2$	45° + 90° + 90° = 225°	
$L_5\,L_2\,L_2$	36 °+ 90° + 90° = 216°	не в кристаллах
$L_6\,L_2\,L_2$	30° + 90° + 90° = 210°	
L_7-*итд* $L_2\,L_2$	*° + 90° + 90° => 180°	не в кристаллах

$L_3\,L_3\,L_2$ 60° + 60° + 90° = 210°

Допустимые сочетания углов:

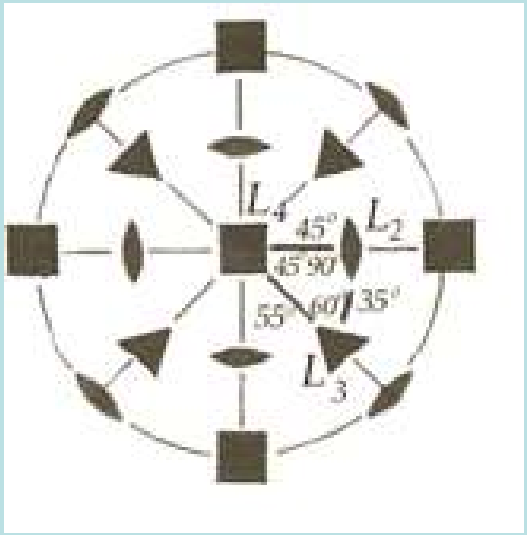
Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\ L_2\ L_2$	90° + 90° + 90° = 270°	
$L_3\ L_2\ L_2$	60° + 90° + 90° = 240°	
$L_4\ L_2\ L_2$	45° + 90° + 90° = 225°	
$L_5\ L_2\ L_2$	36 °+ 90° + 90° = 216°	не в кристаллах
$L_6\ L_2\ L_2$	30° + 90° + 90° = 210°	
L_7-*итд* $L2\ L_2$	*° + 90° + 90° => 180°	не в кристаллах
$L_3\ L_3\ L_2$	60° + 60° + 90° = 210°	
$L_4\ L_3\ L_2$	45° + 60° + 90° = 195°	
$L_6\ L_3\ L_2$	30° + 60° + 90° = 180°	НЕЛЬЗЯ!

Кстати! $L_5\ L_3\ L_2$ 36° + 60° + 90° = 186°> 180° не в кристаллах



$$L_3\,L_3\,L_2$$

Расположив рассчитанный треугольник на сфере и размножив данные элементы симметрии, получим стереографическую проекцию еще одной осевой группы – $3L_2 4L_3$



$L_4\,L_3\,L_2$

Расположив рассчитанный треугольник на сфере и размножив данные элементы симметрии, получим стереографическую проекцию еще одной осевой группы :

$3L_4 4L_3\,6L_2$

Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а закономерным образом. Напомним, что полный набор элементов симметрии строго определенным образом располагающихся по отношению друг к другу называется ***классом симметрии***.

Можно убедиться в том, что сочетания симметрических операций (а, следовательно и элементов симметрии) не случайны, а образуют группы симметрии ***с конечным числом членов***.

Число классов симметрии бесконечно (узнаем позже), но в кристаллах, где могут существовать только оси определенных целочисленных порядков, число классов закономерно сокращается до тридцати двух.



Мориц Людвиг Франкенгейм (1801-1869)

В 1826 г. немецкий кристаллограф ***М. Л. Франкенгейм****(1801-1869 гг.) вывел 32 класса симметрии .*

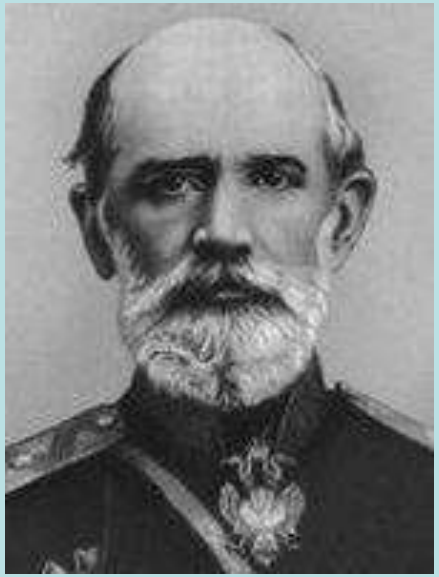


Иоганн Фридрих Христиан Гессель (1796-1872)

И. Ф. Х. Гессель *(1796-1872 гг.) в 1830 г. вывел 32 класса симметрии*

Однако их работы были недопоняты и забыты.

И лишь в 1867 г. Аксель Вильгельмович Гадолин **дал строгий математический вывод** *32 групп симметрии*.
(Петербургская АН в 1868 присудила ему за это Ломоносовскую премию).



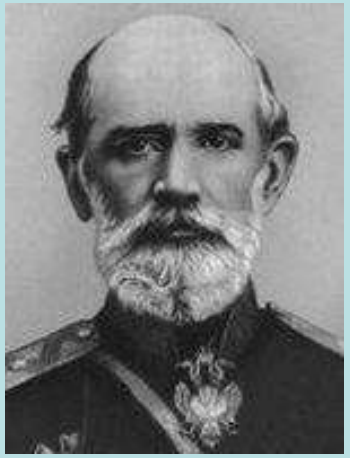
(1828-1892 гг.)

Его награды: (Российской империи):
Орден Святого Георгия 4-й степени (1871) Орден Святой Анны 3-й степени (1859)
Орден Святого Владимира 4-й степени (1862) Орден Святой Анны 2-й степени(1864)
Орден Святого Владимира 3-й степени (1868) Орден Святого Станислава (Российская империя) 1-й степени (1870) Орден Святой Анны 1-й степени (1872)
Орден Святого Владимира 2-й степени (1875) Орден Белого орла (Российская империя) (1879) Орден Святого Александра Невского (1884)
+
Французский Орден Почетного Легиона командорский крест (1867)
Шведский Орден Меча Большой крест (1885)

Аксель Вильгельмович Гадолин
(1828-1892)

русский учёный в области артиллерийского вооружения, механической обработки металлов, минералогии и **кристаллографии**, с 1875 года действительный член Петербургской АН, с 1873 г. член-корреспондент, генерал от артиллерии (1890).

За оказанные военные подвиги 1854-1855 годов награждён орденом св. Георгия 4-й степени (не сразу, а в 1871).





В 1854 г. у Соловков появляются английские пароходофрегаты «Бриск» и «Миранда». Происходит перестрелка с англичанами в гавани Благополучия и обстрел Соловецкого монастыря.





В июне 1855 г. корабли англичан снова появляются у монастыря. Рандеву состоялось 22 июня на нейтральной полосе. Тема переговоров была одна: английский офицер требовал волов. Соловецкий **настоятель** отвечал, что коров они отдать не могут, так как они кормят молоком монахов. Английский офицер пробовал припугнуть собеседника. Он говорил: "Мы отсюда поплывем, а через три недели явится здесь сильный флот, где будет наш главный начальник на таком корабле, что вы от одного взгляда будете страшиться, вы должны к нему с белым флагом прибыть… ". Не подействовало и это средство. Уполномоченный настоятель непоколебимо стоял на своем, заявив, **что коров не даст** (и не дал)**.**

Кстати, мы уже вывели несколько классов симметрии (из 32).

Давайте наведем порядок

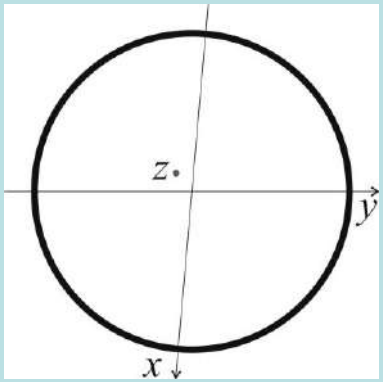
…

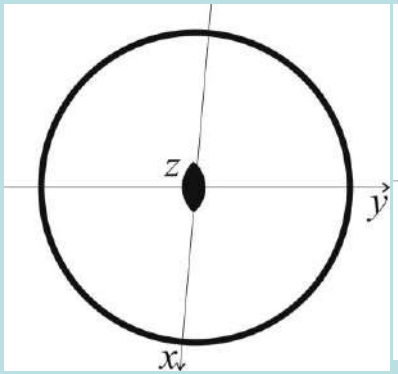
(Фрнакенгейм смог же….)

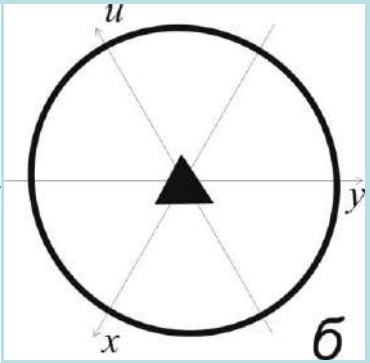
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

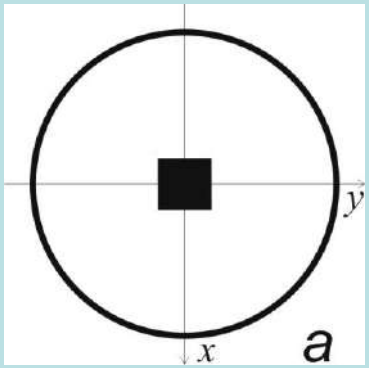
1) За основу вывода можно взять все возможные в кристаллах поворотные оси симметрии. В результате получим 5 исходных классов L_n

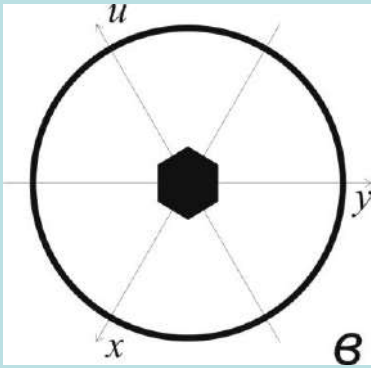
$$L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$$









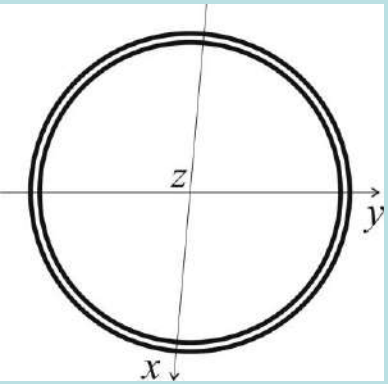


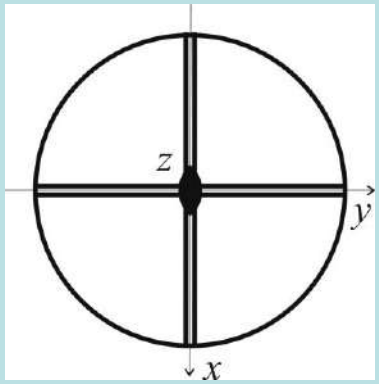
ИТОГО - 5

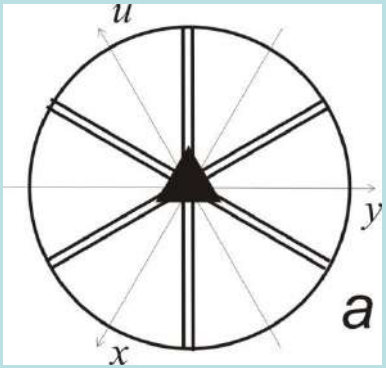
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

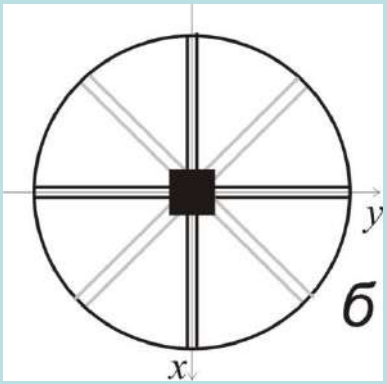
2) Добавляем вертикальную зеркальную плоскость симметрии, проходящую вдоль каждой из осей (P_v)

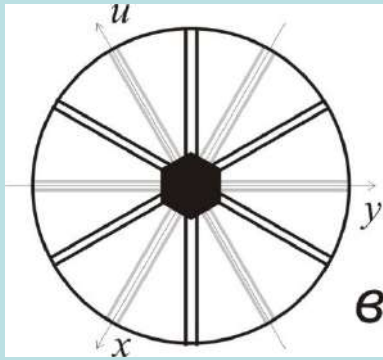
$$L_1 \rightarrow P,\ L_2 \rightarrow L_2 2P,\ L_3 \rightarrow L_3 3P,\ L_4 \rightarrow L_4 4P,\ L_6 \rightarrow L_6 6P$$









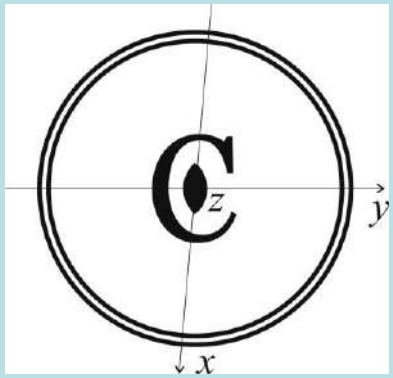


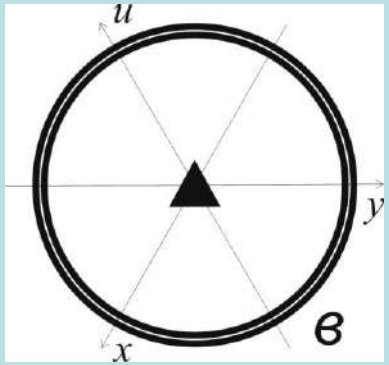
ИТОГО - +5 = 10

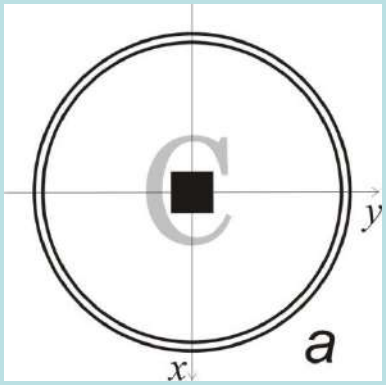
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

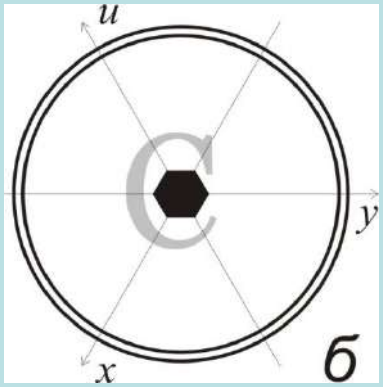
3) Добавляем горизонтальную зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную оси (P_h)

$$L_1 \rightarrow P,\ L_2 \rightarrow L_2PC,\ L_3 \rightarrow Ł_6,\ L_4 \rightarrow L_4PC,\ L_6 \rightarrow L_6PC$$







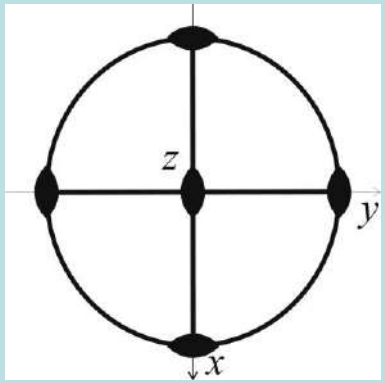


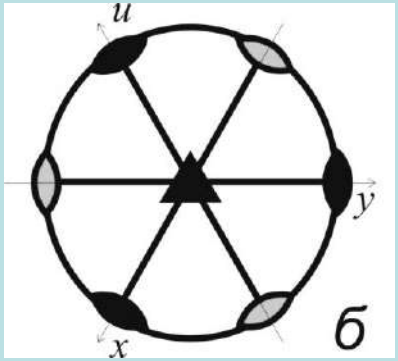
ИТОГО - +4 = 14

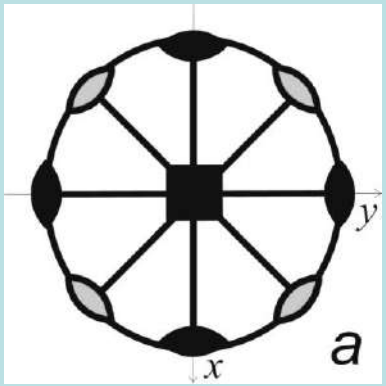
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

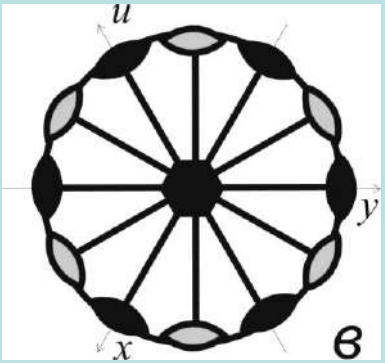
4) Добавляем горизонтальную ось симметрии 2-го порядка, перпендикулярную оси ($L_2 \perp$)

$$L_1 \rightarrow L_2,\ L_2 \rightarrow 3L_2,\ L_3 \rightarrow L_3 3L_2,\ L_4 \rightarrow L_4 4L_2,\ L_6 \rightarrow L_6 6L_2$$







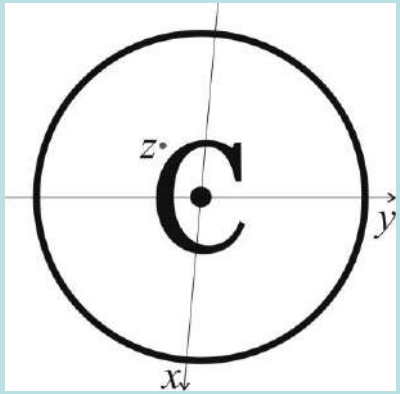


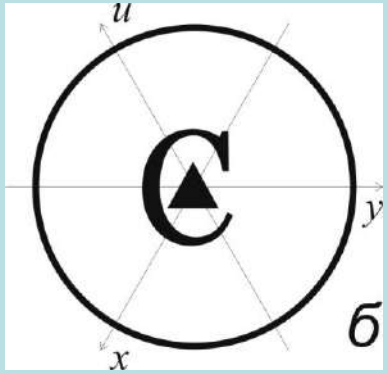
ИТОГО - +4 = 18

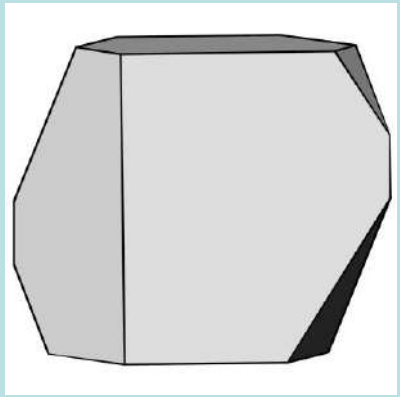
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

5) Добавляем операцию инверсии в точке (***i***), т.е. центр симметрии

$$L_1 \rightarrow C,\ L_2 \rightarrow L_2PC,\ L_3 \rightarrow Ł_3,\ L_4 \rightarrow L_4PC,\ L_6 \rightarrow L_6PC$$





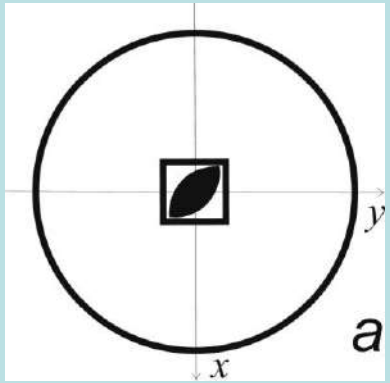


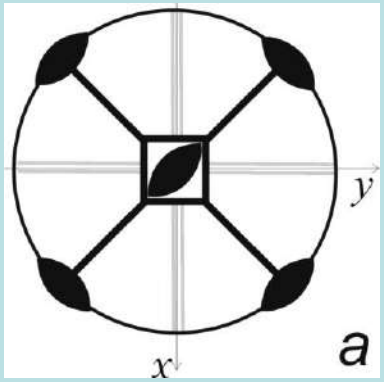
ИТОГО - +2 = 20

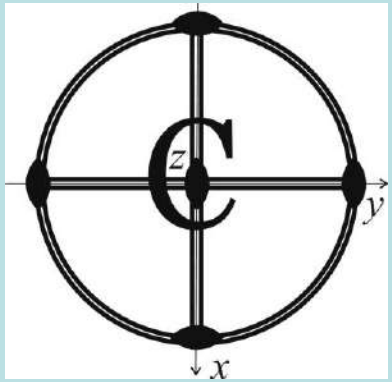
Вывод групп (классов) симметрии в символике Браве

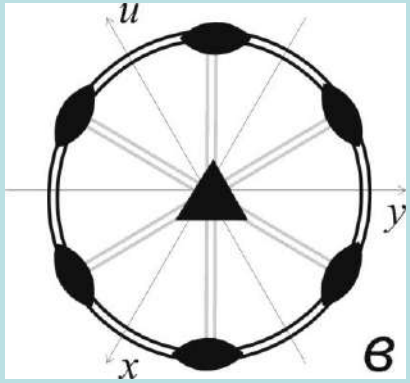
6) Любую комбинацию перечисленных выше элементов симметрии (не забыв про существование инверсионных осей 4-ого порядка)

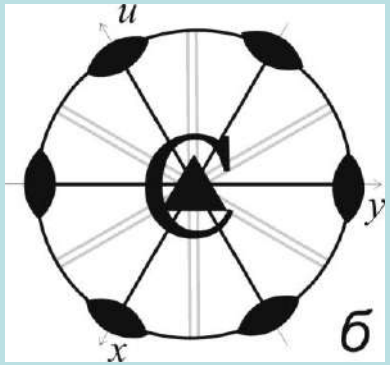
$Ł_4 \rightarrow Ł_4 2L_2 2P$, $L_2 \rightarrow 3L_2 3PC$, $L_3 \rightarrow L_3 3L_2 4P$, $L_3 3L_2 3PC$,
$L_4 \rightarrow L_4 4L_2 5PC$, $L_6 \rightarrow L_6 6L_2 7PC$

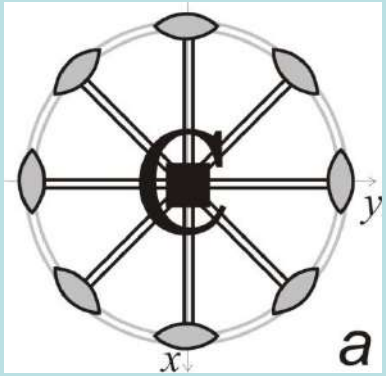


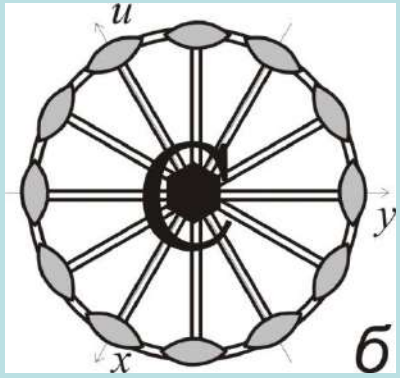






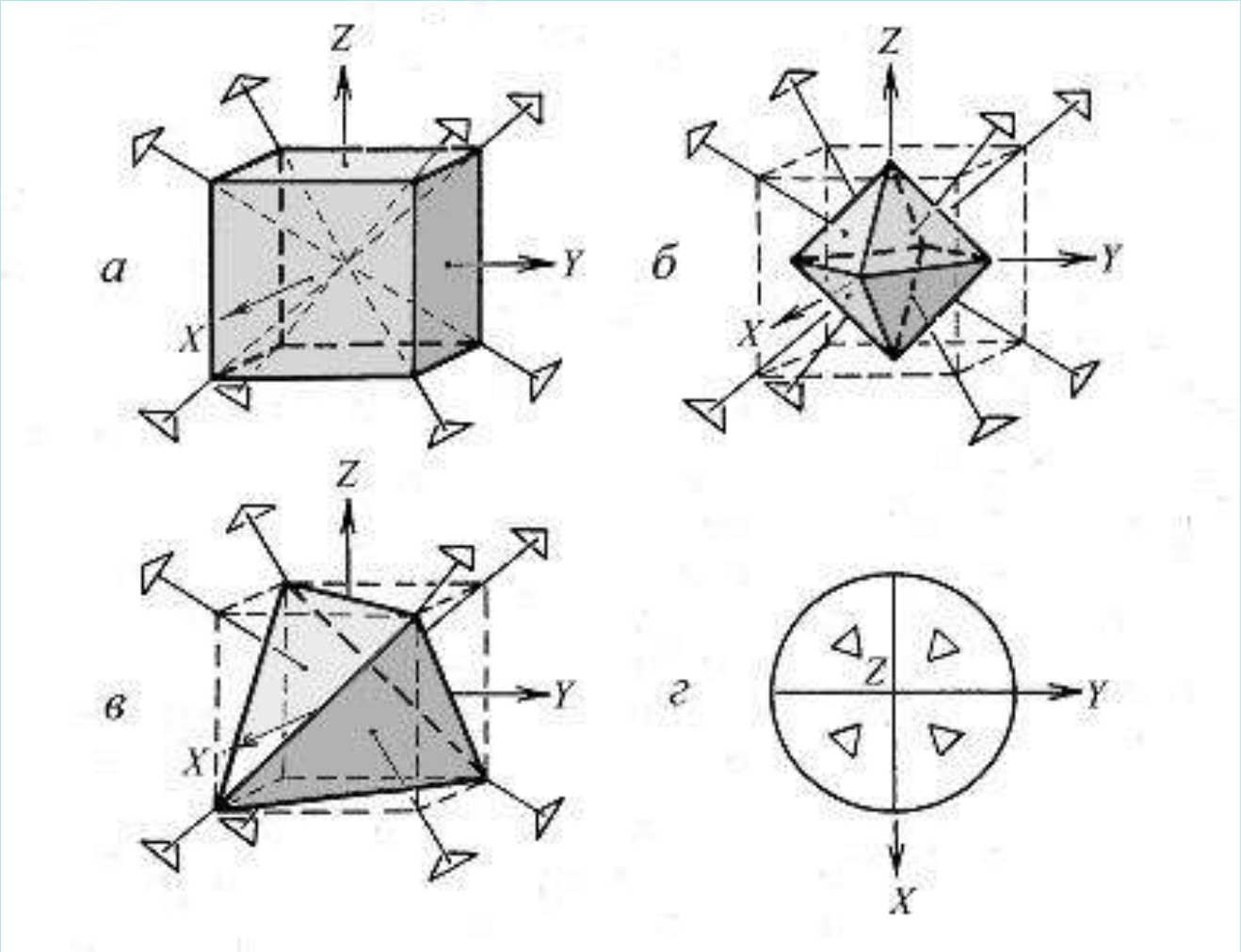






ИТОГО : +7 = 27

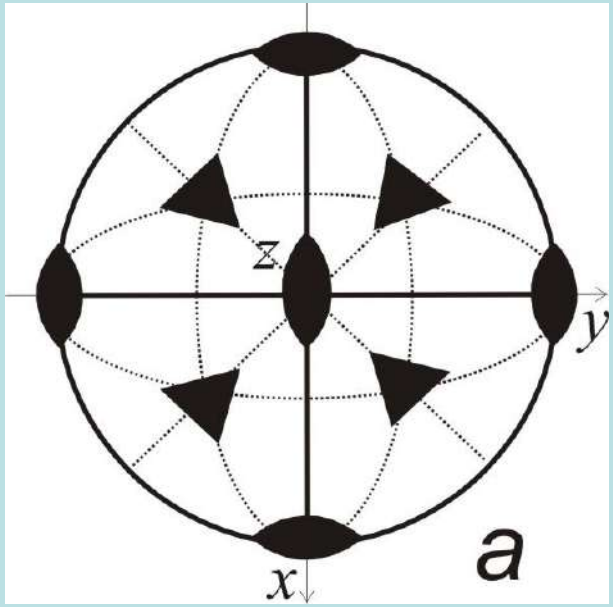
Вывод кубических групп (классов) симметрии



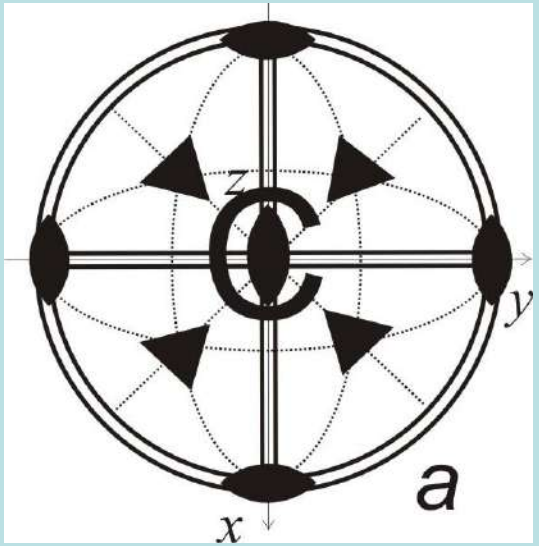
. Расположение координатных направлений X, Y, Z и четырех осей 3-го порядка в кубе (*а*), октаэдре (*б*), тетраэдре (*в*) и стереограмма этих направлений (*г*)

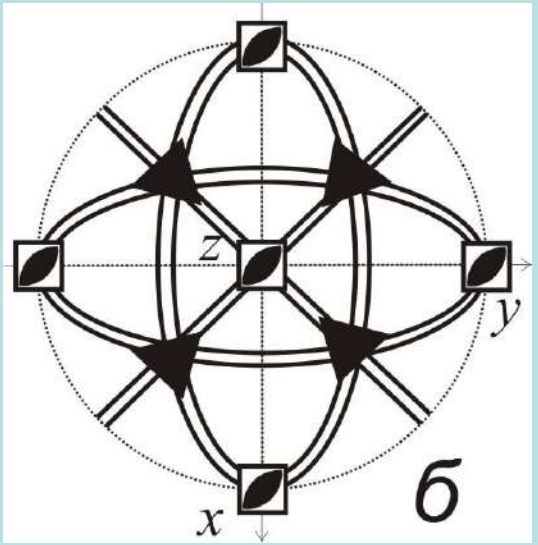
Вывод кубических групп (классов) симметрии

$L_3\,L_3\,L_2$ $60° + 60° + 90° = 210°$



Три веселых друга

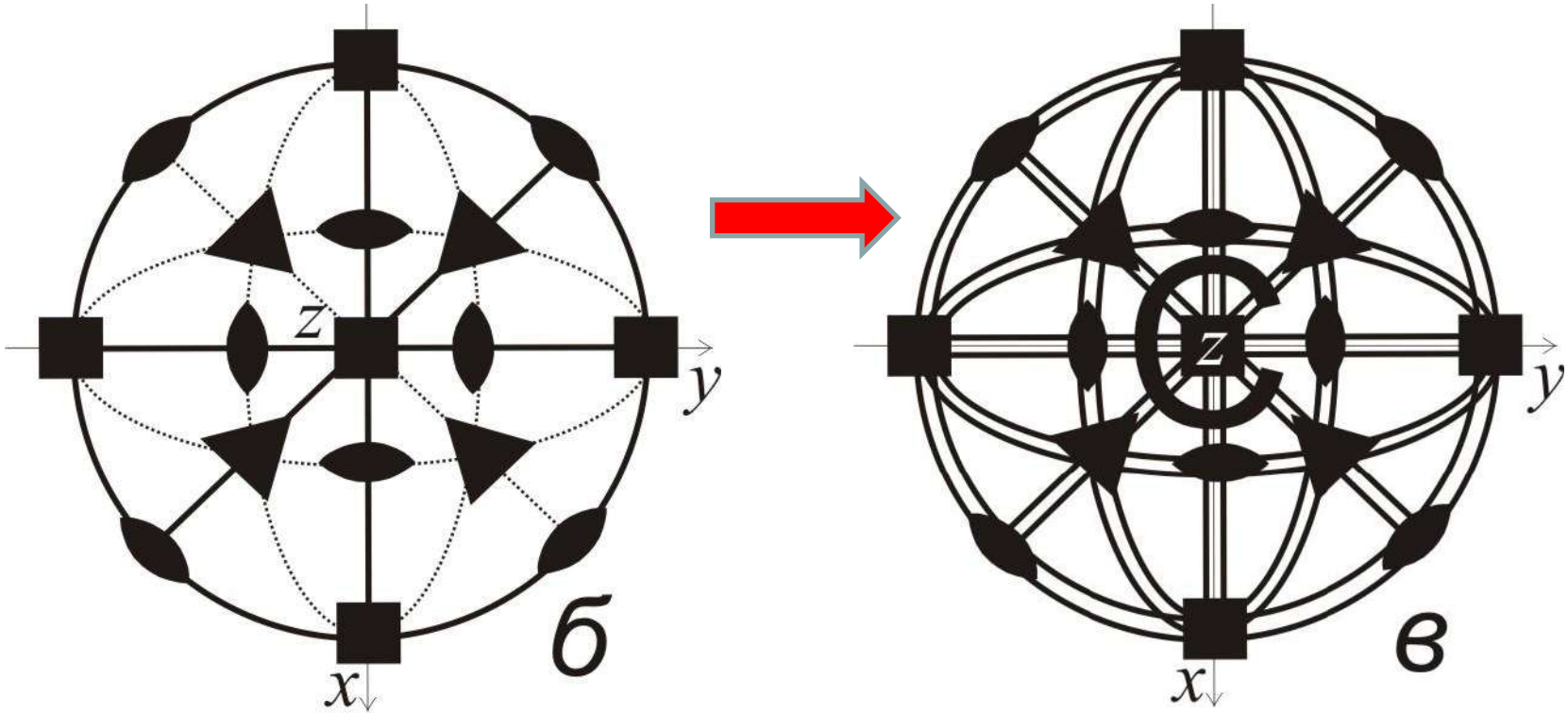




Три класса с тетраэдрическим осевым набором

Вывод кубических групп (классов) симметрии

$L_4\,L_3\,L_2$ $\quad 45° + 60° + 90° = 195°$



Два класса с октаэдрическим осевым набором

В следующий раз

Координатные системы. Категории. Сингонии.



! Материал опять думательный.
Чуть-чуть сложнее сегодняшнего..



В следующий раз

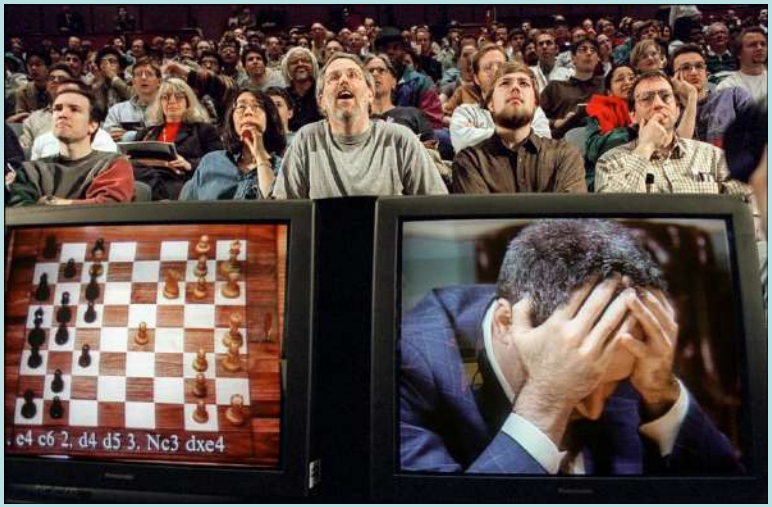
Координатные системы. Категории. Сингонии. Символики Шенфлиса, Германа-Могена – требуют знания теорем взаимодействия



! Материал опять думательный.
Чуть-чуть сложнее сегодняшнего..



1) Следующий кристаллографический уровень



Гарри Каспаров наконец-то выиграл у компьютера, ***и с двумя очками*** ***и тремя жизнями*** *перешел* ***на следующий уровень***.

2) Лектор 26.09 Татьяна Александровна.



ЛЕКЦИЯ 4

Координатные системы. Категории. Сингонии. Символика Шенфлиса, Германа-Могена

Разминка



Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а закономерным образом. Напомним, что полный набор элементов симметрии строго определенным образом располагающихся по отношению друг к другу называется ***классом симметрии***.

Число классов симметрии бесконечно, но в кристаллах, где могут существовать только оси определенных целочисленных порядков, число классов закономерно сокращается до тридцати двух.



Мориц Людвиг Франкенгейм (1801-1869)

В 1826 г. немецкий кристаллограф ***М. Л. Франкенгейм****(1801-1869 гг.) вывел 32 класса симметрии .*

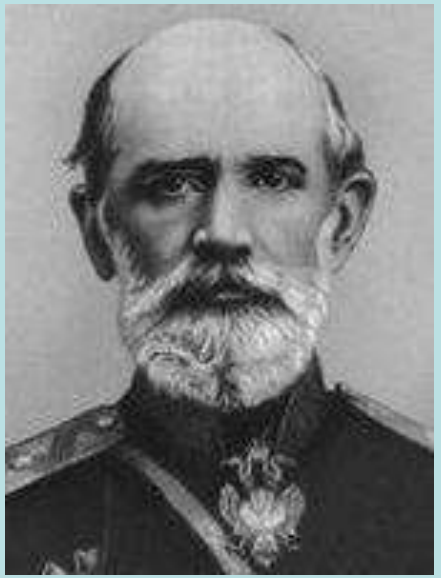


Иоганн Фридрих Христиан Гессель (1796-1872)

И. Ф. Х. Гессель *(1796-1872 гг.) в 1830 г. вывел 32 класса симметрии*

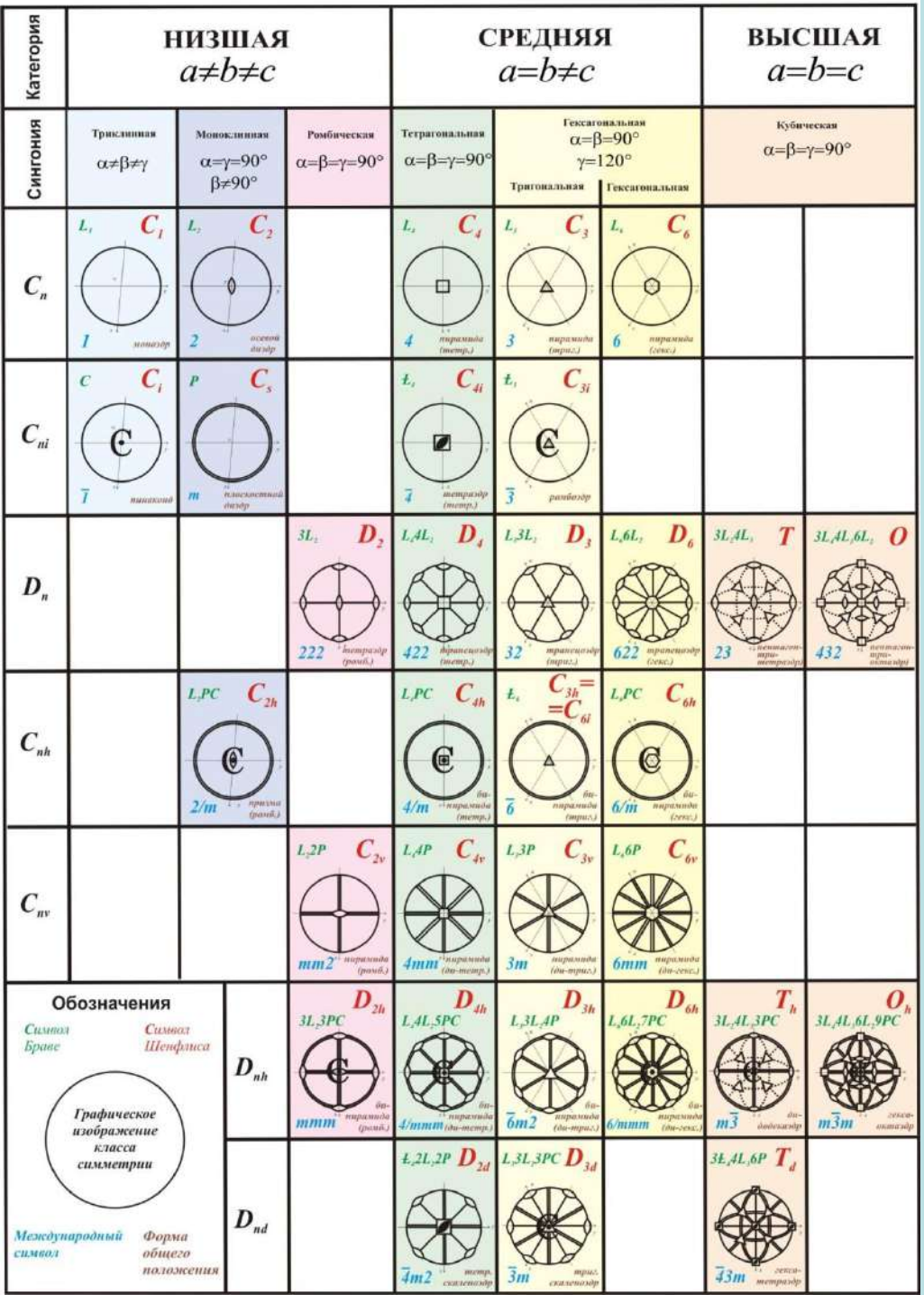
Однако их работы были недопоняты и забыты.

В 1867 г. Аксель Вильгельмович Гадолин **дал строгий математический вывод** *32 групп симметрии*.
(Петербургская АН в 1868 присудила ему за это Ломоносовскую премию).



19 сентября 2018 года **студенты 105 и 112 группы повторили вывод** *32 групп симметрии*.
(Что им зачтется на экзамене в 2020 году, если не забудут к тому времени).



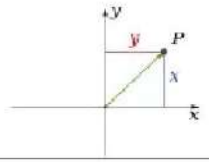


Скачать оригинал этой таблицы в формате А4 можно по гиперссылке http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/32.jpg.

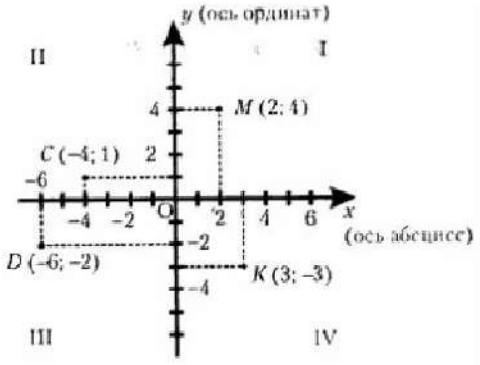
Координатные системы. Категории. Сингонии

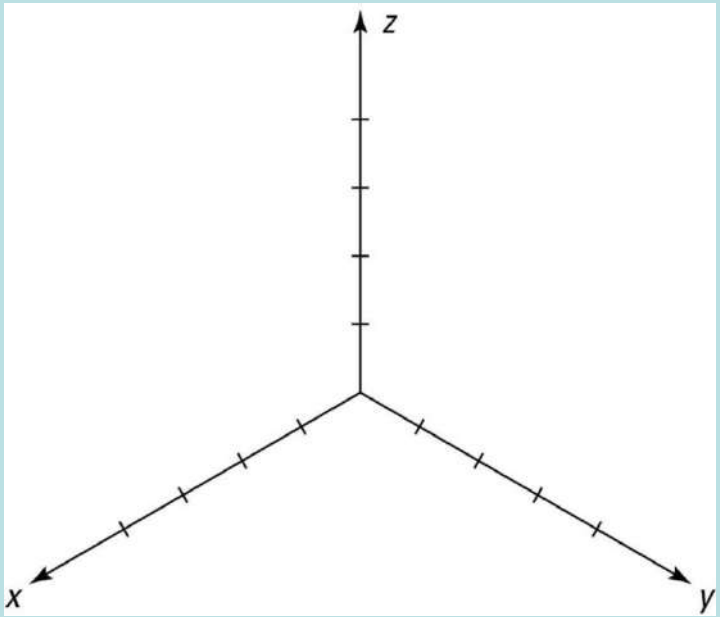
Упорядоченная система двух или трёх пересекающихся перпендикулярных друг другу осей с общим началом отсчёта и ***общей единицей длины*** называется ***декартовой системой координат***. Из математики хорошо известна прямоугольная декартова система.

Рене Декарт
(1596-1659)









В кристаллографии такой координатной системой пользоваться **неудобно**, так как прямоугольная система координат с одинаковыми масштабами по осям часто **не соответствует реальной симметрии кристалла.**

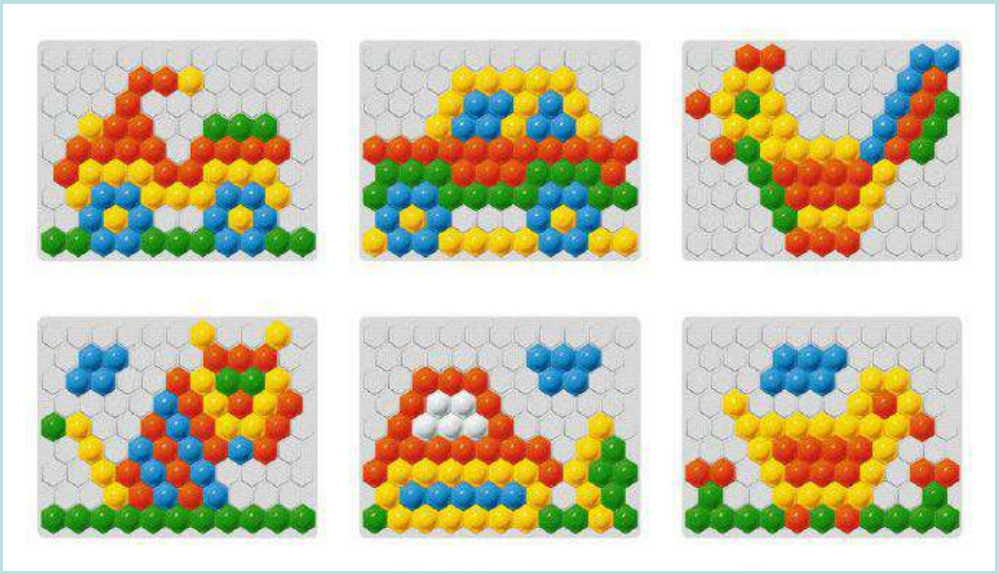


Что бы не было противоречия между координатной системой и симметрией координатные оси выбирают по **особым направлениям** в кристалле











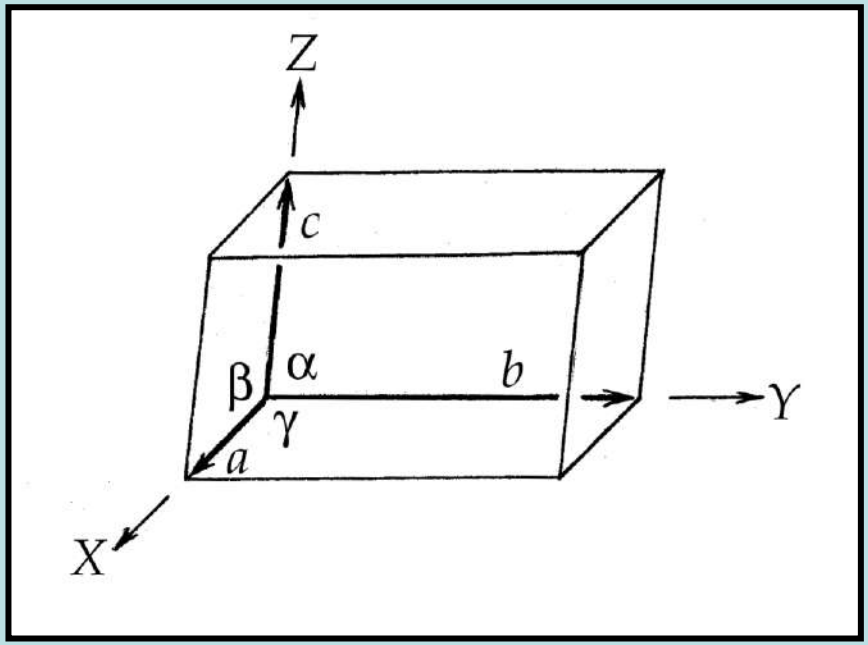
В кристаллографии **координатные оси совмещаются с *особыми направлениями* в кристалле.** При недостаточном их количестве (т.е. меньше трех) координатные оси выбираются по действительным или возможным ребрам кристалла.

Особые направления – оси симметрии (поворотные и инверсионные). Причем предпочтение отдается инверсионным осям.



Единичные направления – особые направления, не повторяющиеся в кристалле

Таким образом, в кристаллографии масштабы и углы между координатными осями ***задают элементы симметрии***



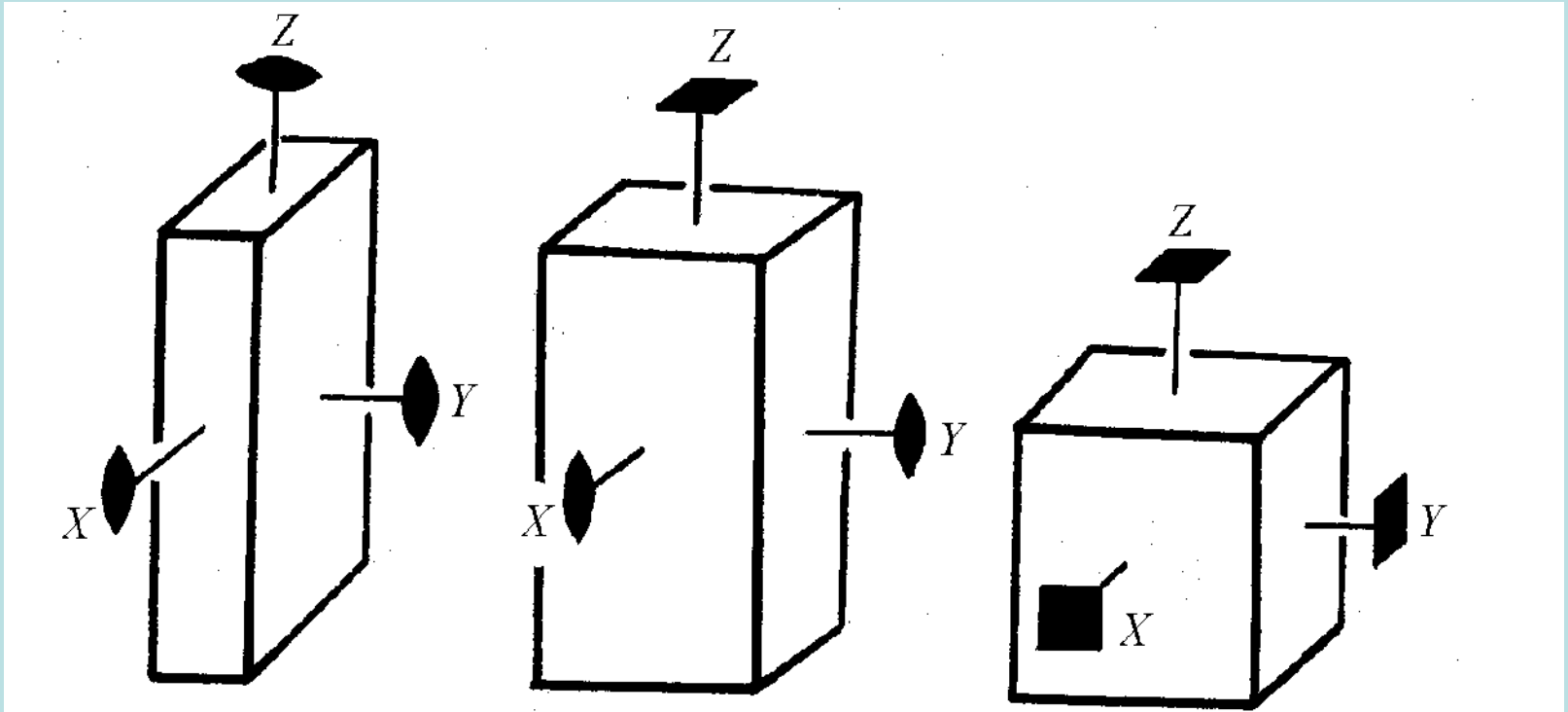
Основные характеристики координатной системы:

Метрические параметры (масштабные отрезки по координатным осям): ***a, b, c***

Угловые параметры (углы между координатными осями) ***α, β, γ***

По степени эквивалентности координатных направлений (условно ***равенство единичных векторов – масштабов a, b, c*** – по соответствующим координатным осям X, Y, Z) все 32 класса симметрии можно разделить на три группы: **3 категории.**

$a \neq b \neq c$ $a = b \neq c$ $a = b = c$



Категория *– объединение классов симметрии по принципу соотношения масштабных отрезков*

1) низшая категория $a \neq b \neq c$

полная неэквивалентность координатных направлений (которая объясняется отсутствием в них ***осей высшего порядка*** (>2)).

2) средняя категория $a = b \neq c$

частичная эквивалентность (присутствие в их группах симметрии одной ***оси высшего порядка***)

3) высшая категория $a = b = c$

полная эквивалентность (несколько ***осей высшего порядка, в т.ч. четыре оси 3-его порядка***)

Категории, в свою очередь, по угловым характеристикам делятся на ***сингонии*** *- семейство классов симметрии* ***с единой координатной системой:*** **всего 6 сингоний.**



Низшая категория a ≠ b ≠ c

1) $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $a \neq b \neq c$

Ромбическая сингония

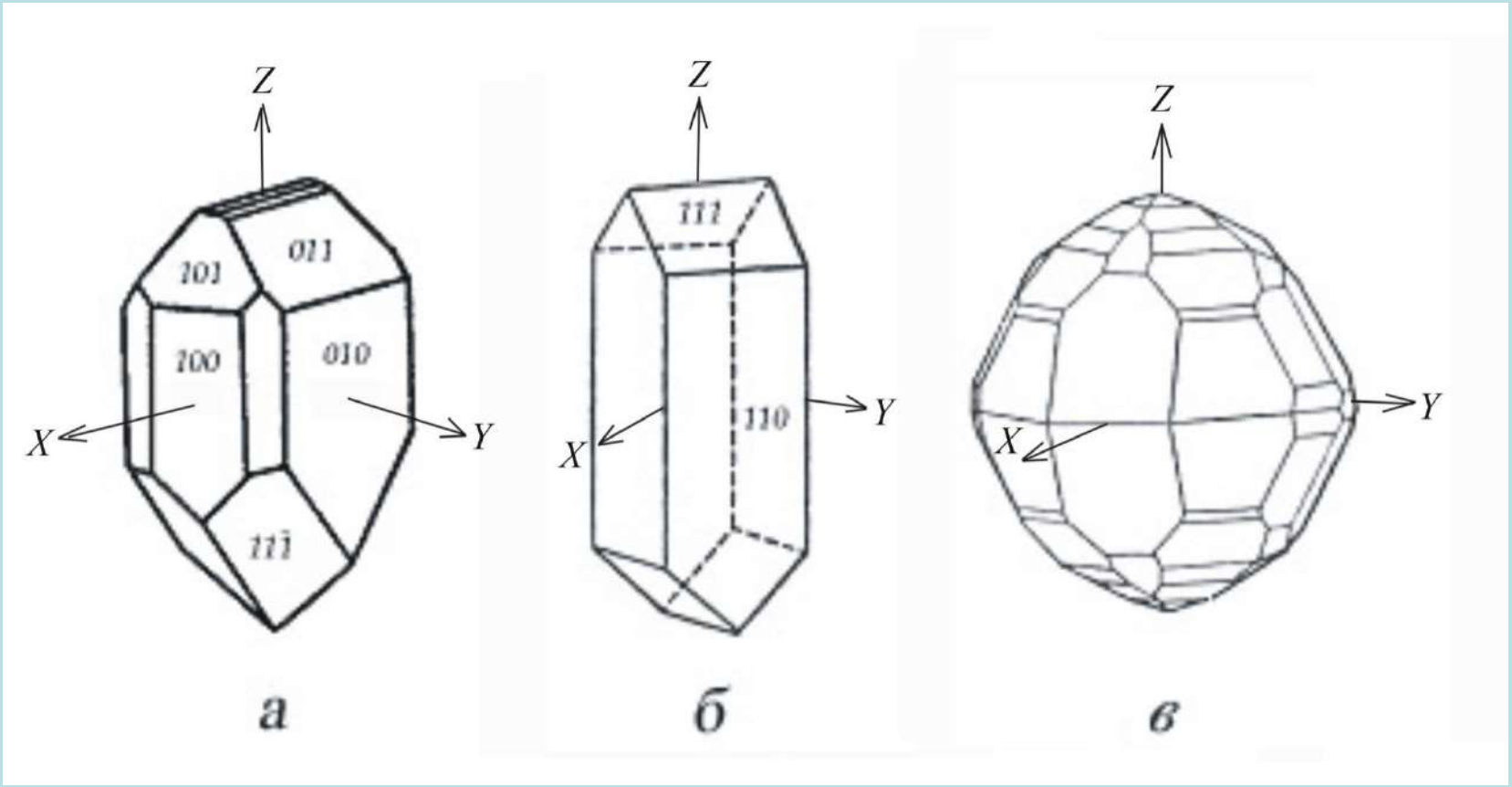
2) $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$ и углом моноклинности $\gamma \neq 90°$

Моноклинная сингония

3) $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

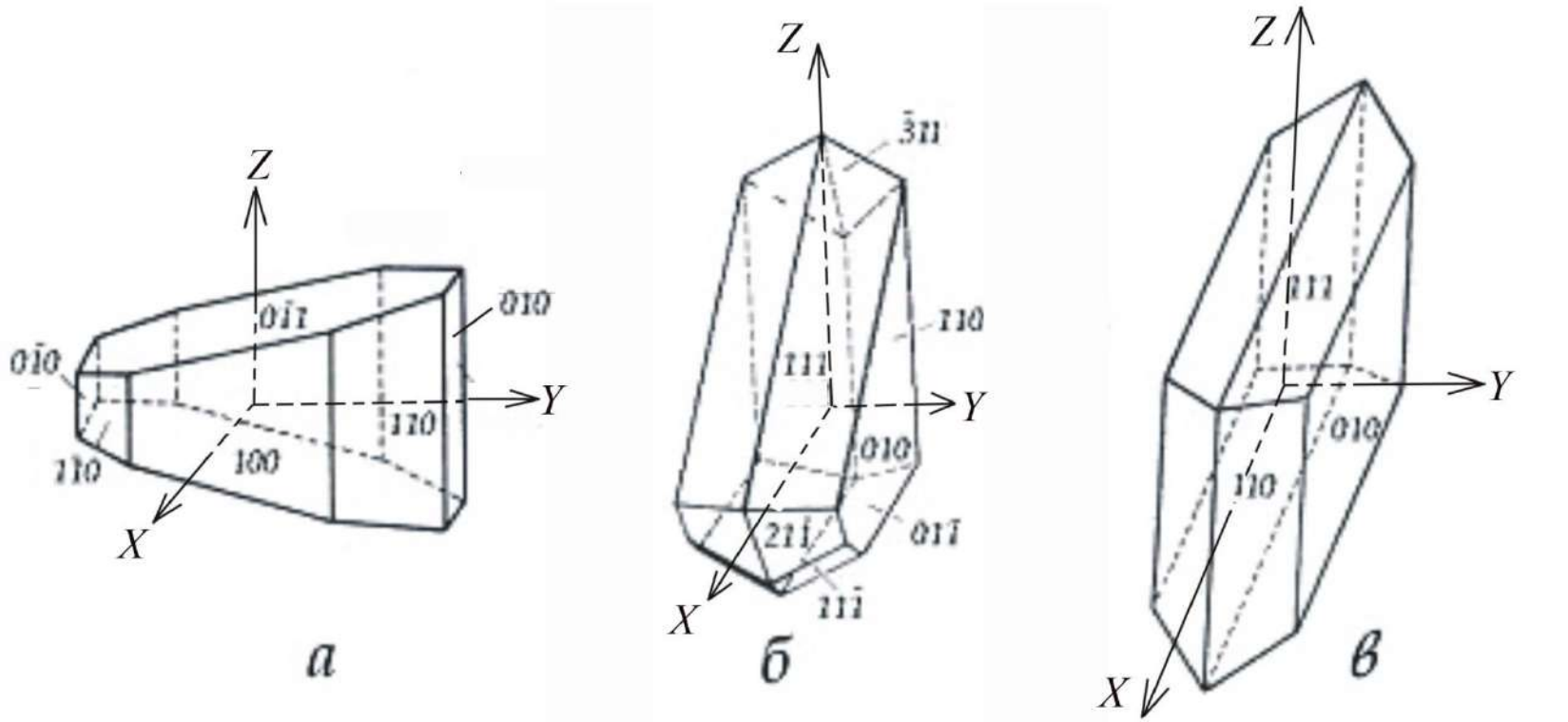
Триклинная сингония

Ромбическая сингония



а) в кристалле с симметрией $L_2 2P$ ось Z выбирается вдоль вертикальной оси 2-го порядка, две другие (X и Y) – по нормалям к плоскостям симметрии;
б) в кристалле с симметрией $3L_2$ все три координатные направления соответствуют трем осям 2-го порядка;
в) в кристалле с симметрией $3L_2 3PC$ координатные направления связаны с направлениями, каждое из которых представлено осью 2-го порядка, совпадающей с нормалью к плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси.

Моноклинная сингония



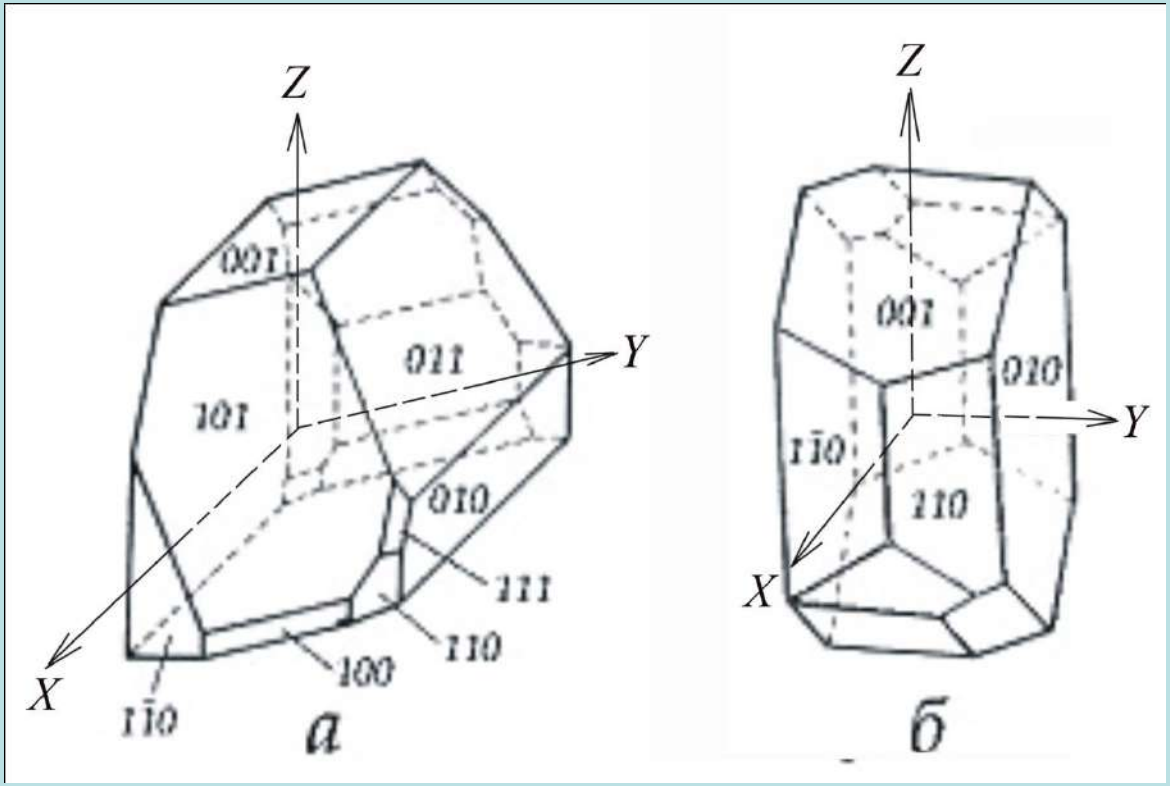
В кристаллах моноклинной сингонии имеется одно особое направление, вдоль которого выбирается одна из координатных осей. Две другие располагаются в плоскости, перпендикулярной особому направлению, и выбираются по возможным или действительным ребрам кристалла.

(*а*) единственное особое направление ось 2-го порядка (вдоль оси Z *Y-минералоги*);

(*б*) – нормаль к плоскости симметрии *P* (*Z*);

(*в*) симметрия L_2PC одна координатная ось (*Z*) совмещается с осью 2-го порядка и нормалью к плоскости, перпендикулярной этой оси

Триклинная сингония



При отсутствии в кристаллах особых направлений (т. е. либо в кристалле вообще нет элементов симметрии, либо есть только центр инверсии - *C*) координатные оси выбирают по действительным или возможным ребрам кристалла, что приводит к координатному реперу самого общего вида

Средняя категория a = b ≠ c

1) ***Тетрагональная сингония***

$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$

2) ***Гексагональная сингония***

$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$

Внутри **гексагональной сингонии** выделяют две подсингонии:

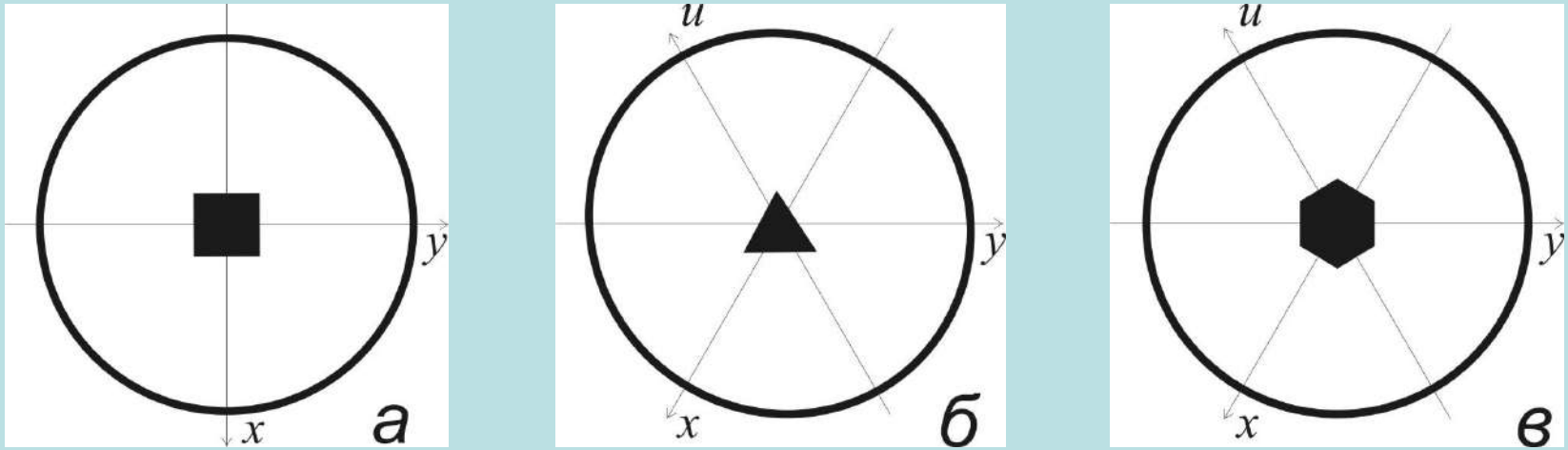
2а) **собственно гексагональную** подсингонию (если порядок главной оси равен 6)

2б) **тригональную** подсингонию (если порядок главной оси равен 3).

Средняя категория a = b ≠ c

Из условия эквивалентности двух горизонтальных координатных направлений ($a = b$) следует, что симметрия кристаллов средней категории описывается группами с единственной осью высшего порядка. С этой осью совмещают координатное направление Z, ориентируя его вертикально. Две другие оси – X и Y – выбирают в плоскости, перпендикулярной главной оси, по осям 2-го порядка или нормалям к плоскостям. Если же горизонтальных особых направлений в кристалле нет, то координатные оси выбирают по ребрам. Угол γ между осями X и Y определяется порядком главной оси и равен 90° в случае присутствия оси 4-го порядка и 120°, если присутствуют оси 3-го и 6-го порядков.

Средняя категория a = b ≠ c



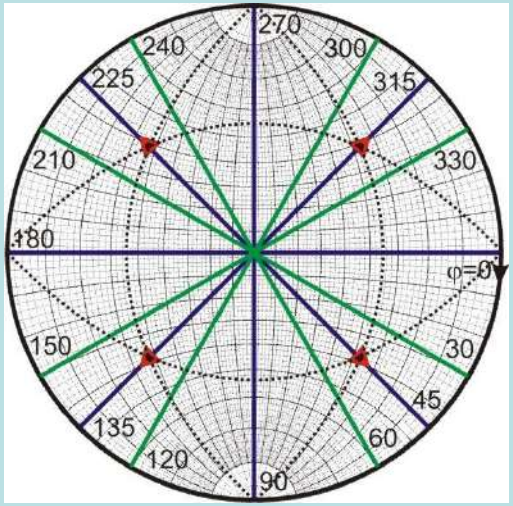
Обратим внимание, что в координатной системе в гексагональной сингонии появляется еще одна ось (*u*) в горизонтальной плоскости, перпендикулярная оси *z*. С осями *x* и *y* эта ось *u* образует угол в 120˚. **На первый взгляд это глупость**: пространство однозначно описывается тремя различными координатными направлениями. Но как выяснится позже, введение этой дополнительной оси **СИЛЬНО** облегчает дальнейшую жизнь в кристаллографии и ее введение просто необходимо.

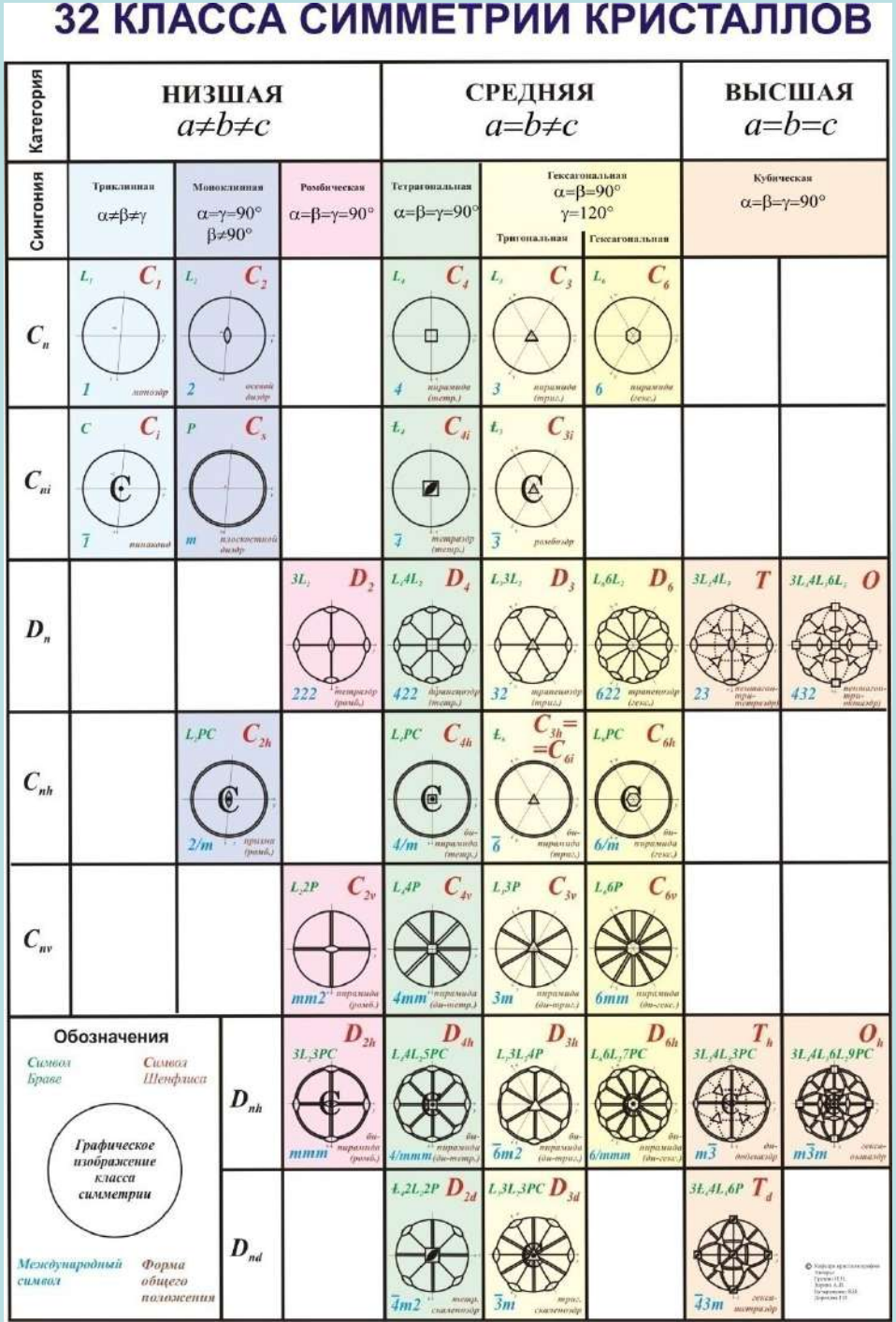
Высшая категория a = b = c

1) ***Кубическая сингония***:

$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Равенство координатных осей приводит к тому, что равнонаклонно к координатным направлениям возникает наклонная ось третьего порядка, Если размножить ее элементами симметрии, находящимися в координатных осях, то получится 4 наклонные оси третьего порядка, **равноудаленных** от различных выходов координатных направлений. На трафарете, эти позиции осей третьего порядка отмечены красными треугольниками. **Ее сферические координаты вы уже умеете находить!**





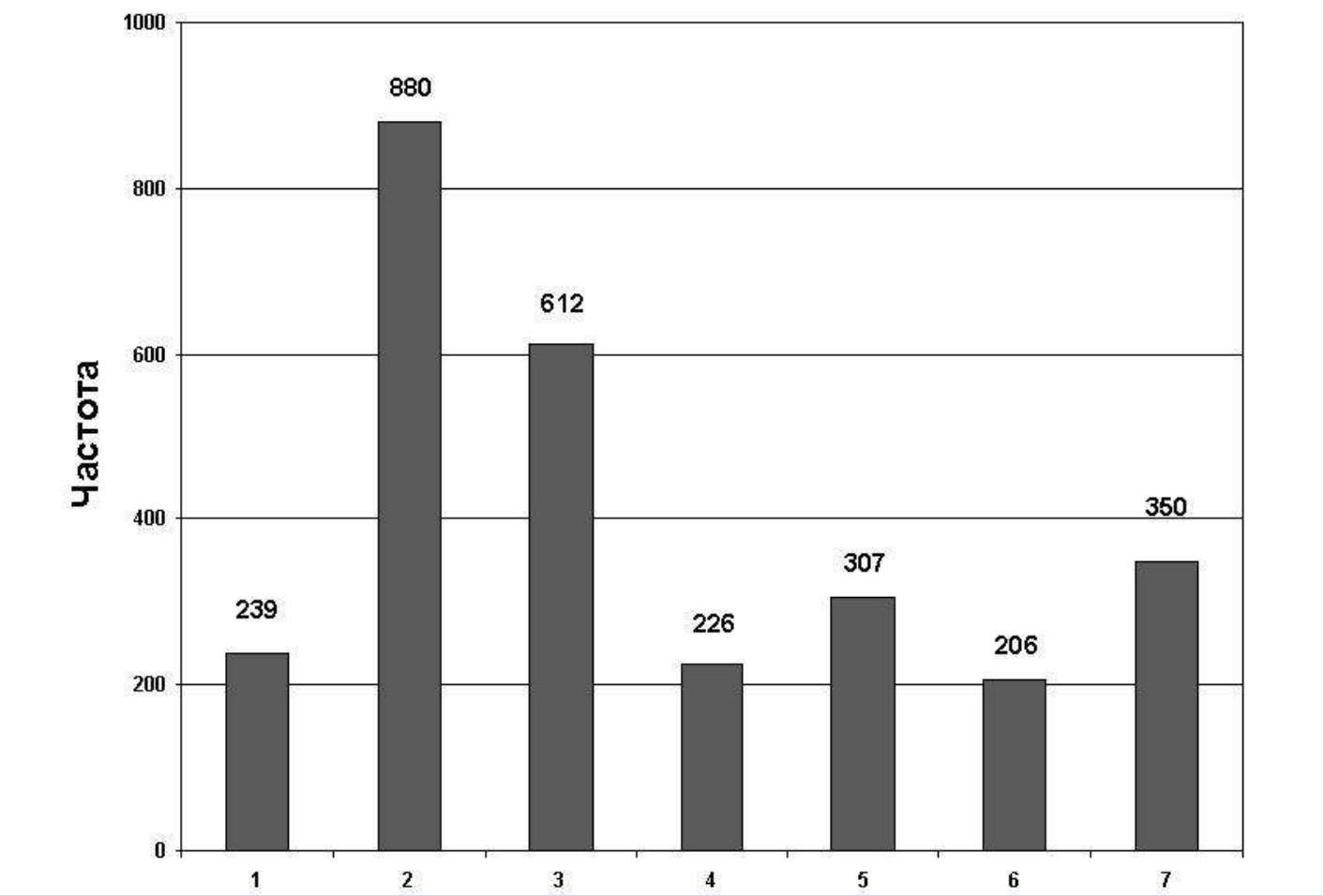
Распределение классов по сингониям

Триклинная – 2
Моноклинная – 3
Ромбическая – 3
Тетрагональная - 7
Гексагональная - 12 (7+5)
Кубическая - 5

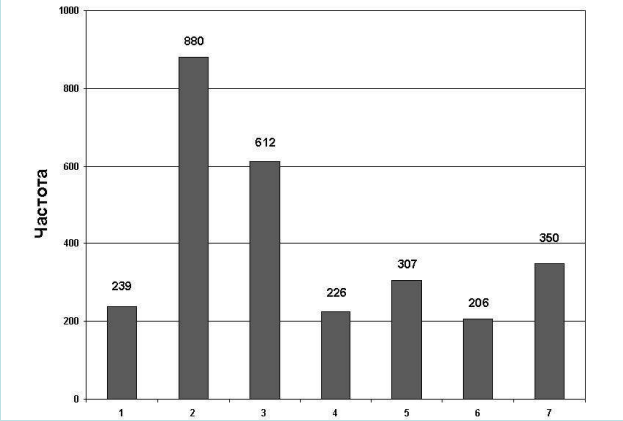
В целом, если говорить о распространенности минералов различных сингоний в природе, то можно отметить следующее. На настоящий момент в природе известно около 5000 минералов.

Среди них резко преобладают кристаллы низшей и средней категорий.

Лидер - моноклинная сингония, намного опережая ромбическую по распространенности.



Распространенность 2900 минералов по сингониям:
1 – триклинная сингония; 2 – моноклинная, 3 – ромбическая,
4 – тригональная *подсингония*; 5 – тетрагональная сингония;
6 – гексагональная *подсингония*, 7 – кубическая





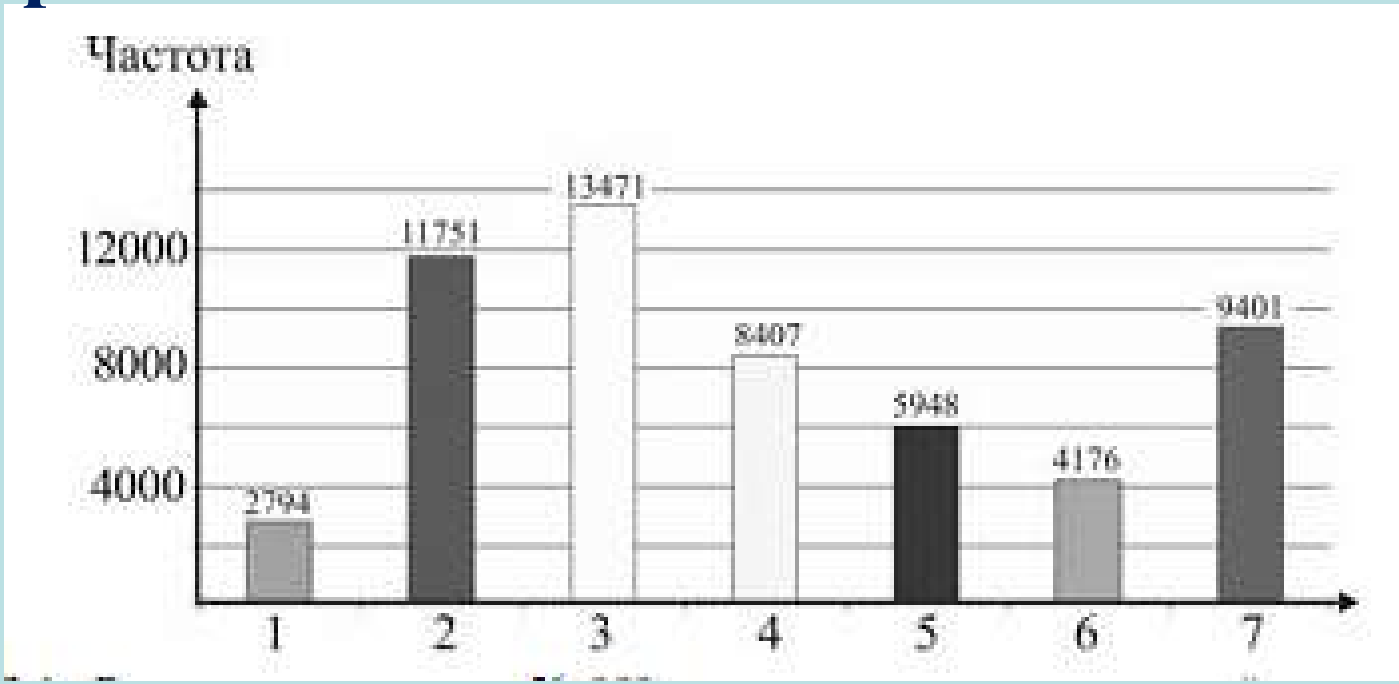
Почему?

Такая неравномерность связана с тем, что большая часть из минеральных видов встречается (находится и изучается) только в самой поверхностной оболочке Земли – Земной коре, образуясь в результате реакций выветривания и изменения горных пород под действием воды, атмосферы и солнечного света.

Поэтому они часто включают в свой состав молекулы воды H_2O, углекислоты CO_2, гидроксил-группу OH- и другие атомные группировки, ***отличающиеся невысокой собственной симметрией***, что приводит к понижению симметрии всего кристалла (принцип Кюри!)

при изучении минералов глубин Земли доля высокосимметричных кристаллов будет расти

Симметрийная статистика минералов и неорганических соединений РАЗЛИЧНА!



Распространенность 56 000 неорганических соединений по сингониям:

1 — триклинная сингония , 2 — моноклинная

3 — ромбическая 4 — ***тригональная***

5 — тетрагональная, 6 — гексагональная, 7— кубическая

Символики

Учебная символика Браве громоздка и не экономна





Учебная символика Браве не несет информации о направлениях, с ней можно легко потеряться



Символика Шенфлиса

Символика точечных групп симметрии, предложенная немецким математиком А. Шенфлисом, позволяет одной буквой с соответствующим нижним индексом не только охарактеризовать весь набор элементов симметрии конкретной точечной группы, но и объединить родственные группы в отдельные семейства.

Для не кубических классов симметрии достаточно всего двух букв: C и D. Подстрочный цифровой индекс указывает на порядок главной оси, а буквенный на расположение плоскостей (при наличии).



Символика Шенфлиса

v (*vertical* – вертикальный) – для плоскостей, расположенных вдоль единственной или главной оси симметрии, которая всегда мыслится вертикальной

h (*horisontal* – горизонтальный) – для плоскости, перпендикулярной к главной оси симметрии

d – (*diagonal* - для вертикальных плоскостей симметрии, делящих пополам угол между побочными осями 2-го порядка – плоскости делители

s (от нем. *spiegel* - зеркало) – для плоскости неопределенной ориентации, т.е. не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии

Символика Шенфлиса

1) Циклические группы – группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии, – обозначаются буквой ***C****, с нижним цифровым индексом* ***n****, соответствующим порядку этой оси (например, класс* C_4 *содержит только ось* L_4 *;* C_1 *– только ось* L_1*).*

2) Группы с единственной инверсионной осью симметрии сопровождаются нижним индексом ***i****, например* C_{3i} = Ł$_{3.}$ *Если же инверсионной оси предпочитают ее зеркальный эквивалент, то группа с такими осями обозначается* S_n

3) Группы симметрии с побочными (горизонтальными) – перпендикулярными главному направлению – осями 2-го порядка обозначаются D_n*, где нижний индекс* ***n*** *соответствует не только порядку главной поворотной оси, но и количеству побочных осей 2-го порядка*

Переход от учебной символики Браве к символам Шенфлиса предполагает владение правилами взаимодействия элементов симметрии. Все сочетания элементов симметрии можно разделить на два типа:

Единственную (или главную) ось Шенфлис всегда мыслил вертикальной.

К этой оси можно добавлять элементы симметрии:

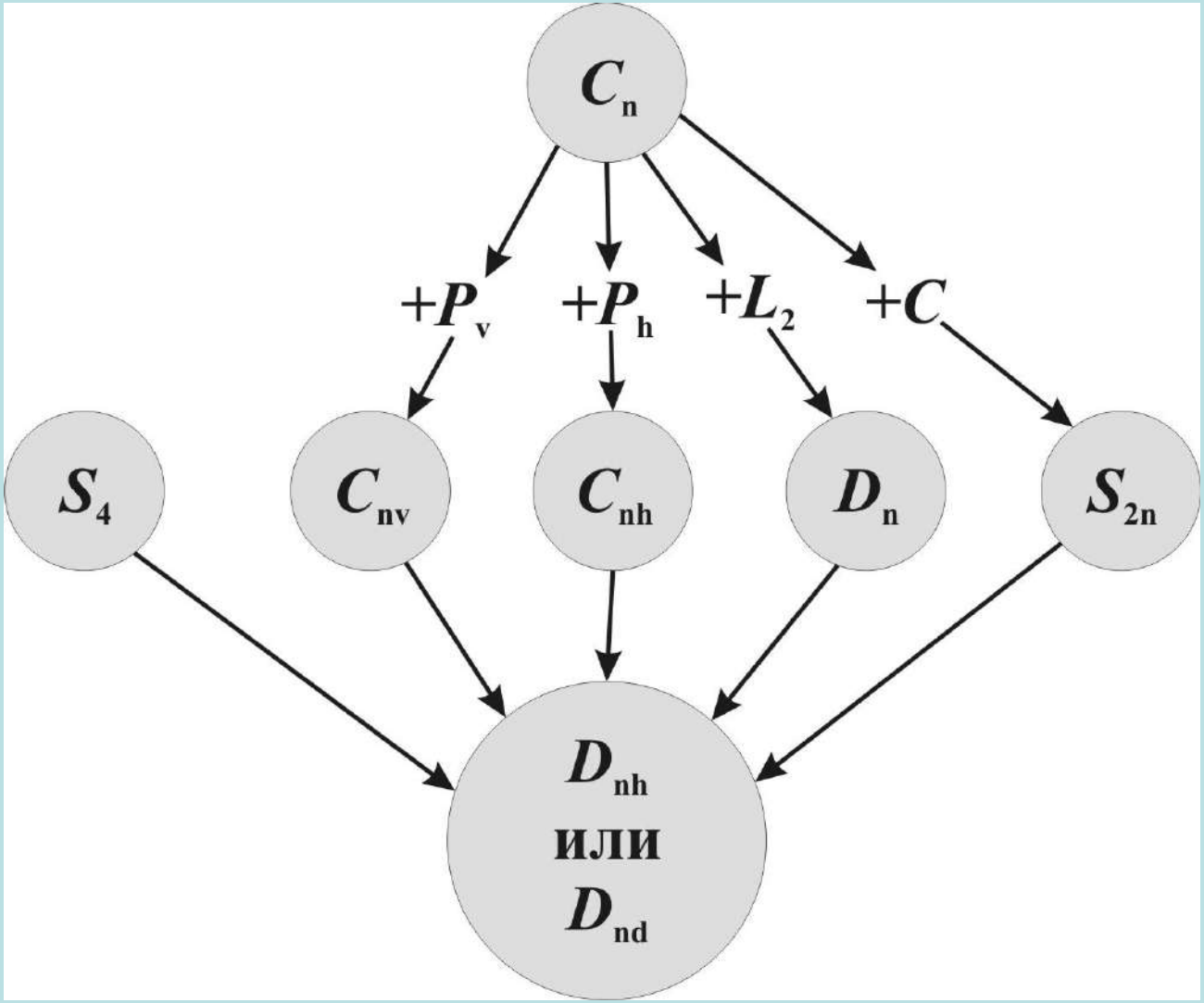
-перпендикулярную плоскость ***P*** – получим классы C_{nh} (при n=2k характер оси не изменится, добавится центр инверсии, а если n=2k +1, то ось станет зеркальной $L_3P_{\perp}$. Шенфлис обозначил такие классы ***Sn***, а соответствующие им инверсионные оси - ***Cni***

-Параллельные плоскости ***P***– получим классы C_{nv}

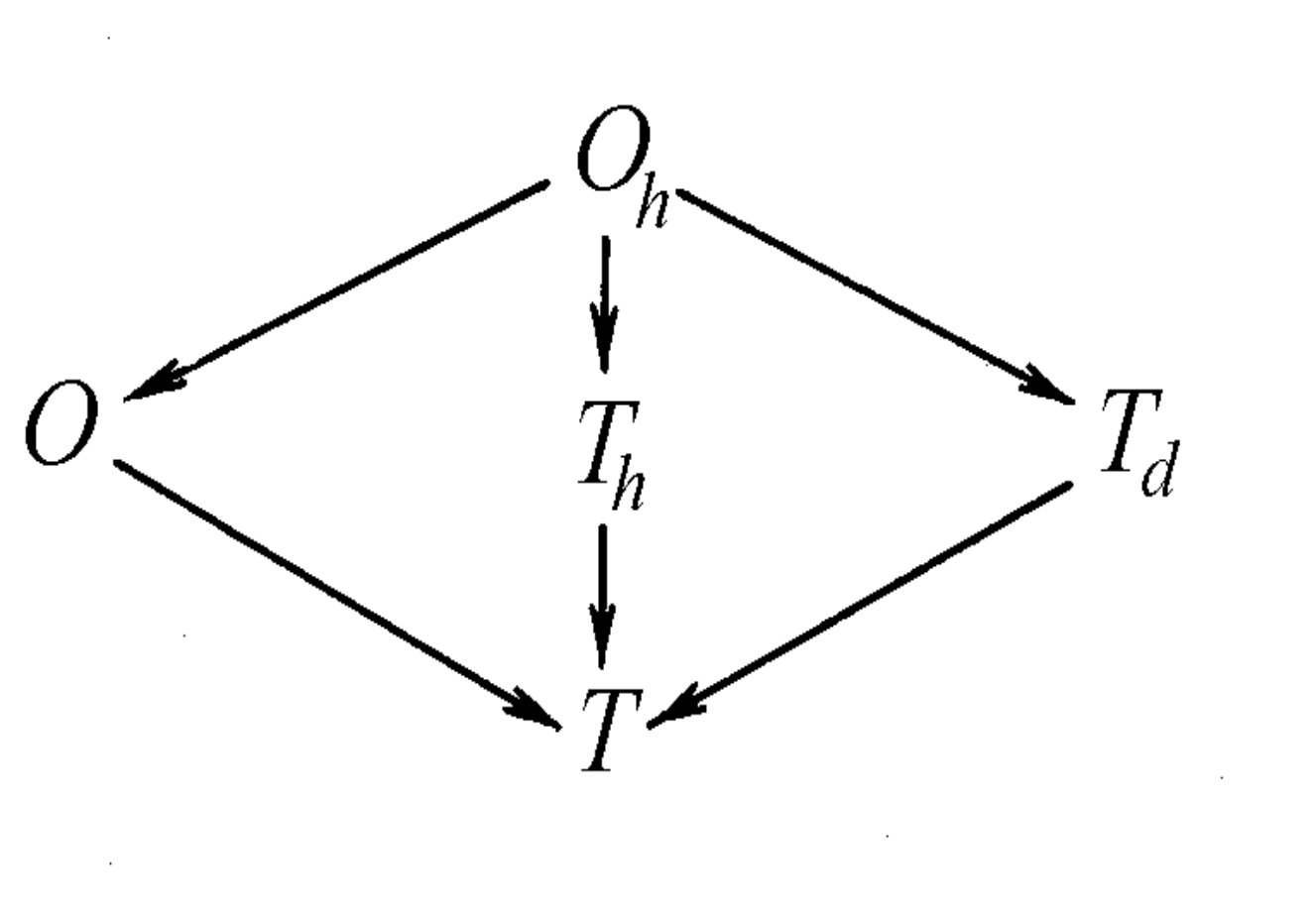
- $C_{1h} = C_{1v} = C_S$

-Перпендикулярные оси L_2 – получим классы D_n

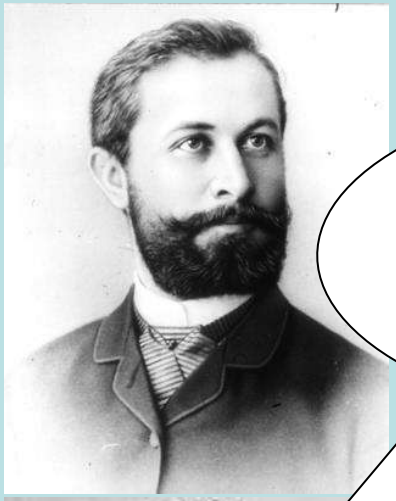
Взаимосвязь классов симметрии с единичным направлением



Для кубических кристаллов используются две буквы: T и O, которые обозначают осевой набор тетраэдра и октаэдра соответственно.



Главный недостаток как символики Шенфлиса, так и учебной символики Браве – *отсутствие привязки к координатной системе*.

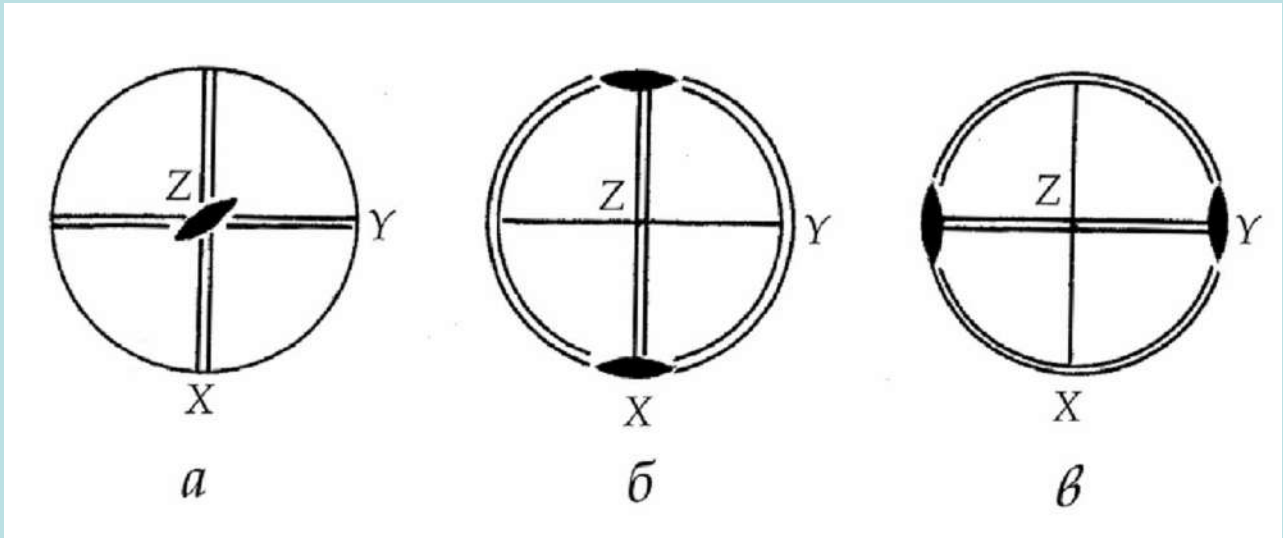




Это, в принципе, одно и тоже!

C_{2v}

L_2PC





Этого недостатка лишена используемая в настоящее время
в кристаллографии

международная символика (***символика Германа – Могена***),

Эта символика практически лишена недостатков: изящна, компактна, однозначно привязана к координатным осям

Символика Германа-Могена (международная)

Была предложена немецким кристаллографом Карлом Германом в 1928 году и модифицированы французским минералогом Шарлем Могеном в 1931 году. Также называются международными символами, поскольку используются в International Tables for Crystallography, начиная с их 1-ого издания в 1935 году.

Международный символ класса также как и символ Шенфлиса, достаточно компактен и предполагает знание теорем взаимодействия элементов симметрии. В отличие от символов Браве и Шенфлиса он четко указывает на ориентацию кристалла относительно выбранных координатных осей.

Международный символ фиксирует элементы симметрии на всех не эквивалентных особых направлениях.

Символика Германа-Могена (международная)

Поворотные оси обозначаются арабскими цифрами: 1, 2, 3, 4, 6

Инверсионные оси - арабскими цифрами с верхним подчеркиванием: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$

Плоскости зеркального отражения обозначаются маленькой латинской буквой ***m*** и **фиксируются нормалью!!!**

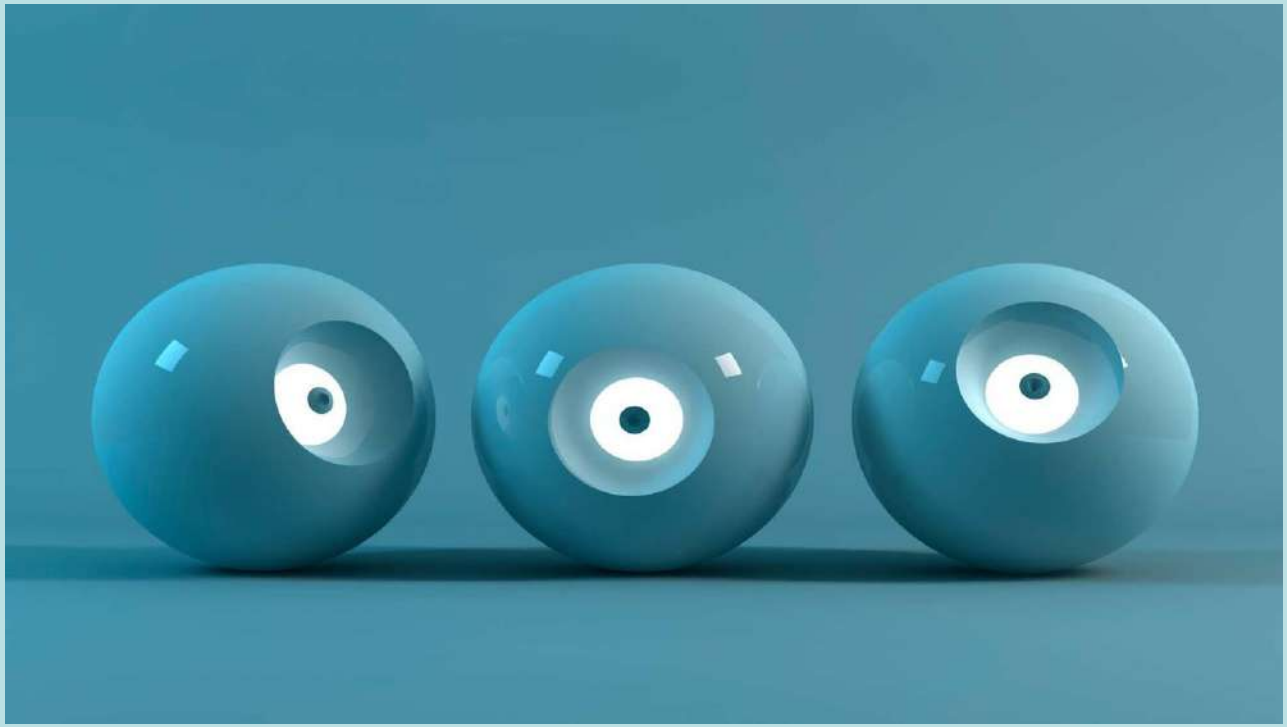
Центр инверсии обозначается как инверсионная ось: $\bar{1}$

Не эквивалентных особых направлений не может быть больше трех

 №1

 №2

 №3



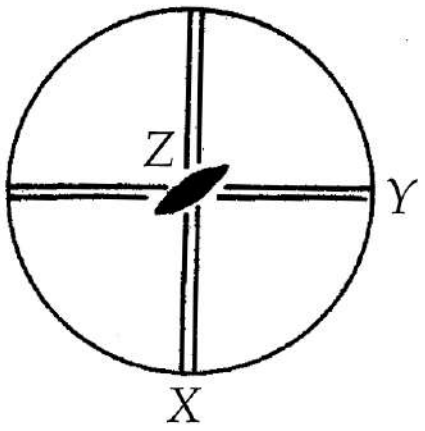
Специальные 3 глаза, которые видят поворотные и инверсионные оси симметрии

Символика Германа-Могена (международная)

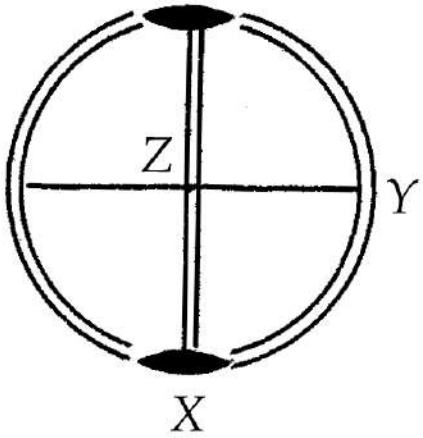
Вид международного символа зависит от категории.

		I позиция ***Глаз 1*** 	II позиция ***Глаз 2*** 	III позиция ***Глаз 3*** 
Низшая категория	$a \neq b \neq c$	X	Y	Z
Средняя категория	$a = b \neq c$	Z	X = Y (=*U*)	α/2
Высшая категория	$a = b = c$	X = Y = Z	З	α/2

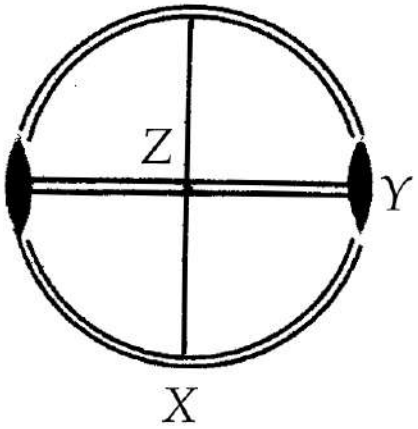
Символика Германа-Могена



а



б



в

Это одно и тоже! C_{2v}!

Это не одно и тоже!



Зависимость международного символа группы симметрии $L_2 2P$ от ее ориентации относительно выбранных координатных осей:

а – ***mm2***, *б* – ***2mm***, *в* – ***m2m***

Символика Германа-Могена (международная)

Если по выбранному направлению располагается и поворотная ось и нормаль к плоскости, то их записывают в виде дроби: в числителе – ось, в знаменателе – нормаль к плоскости

например: $L_2PC = \frac{2}{m}$

Обратим внимание, что центр в записи **отсутствует**. Предполагается, что читатель понимает, что если ось второго порядка перпендикулярна к плоскости, то центр неизменно возникнет ($L_2 – P – C$), то есть центр заложен в записи в неявном, скрытом виде! Опускают в записи так же оси 2, если являются порожденными. Оси высших порядков пишутся **всегда!**

Символика Германа-Могена (международная)

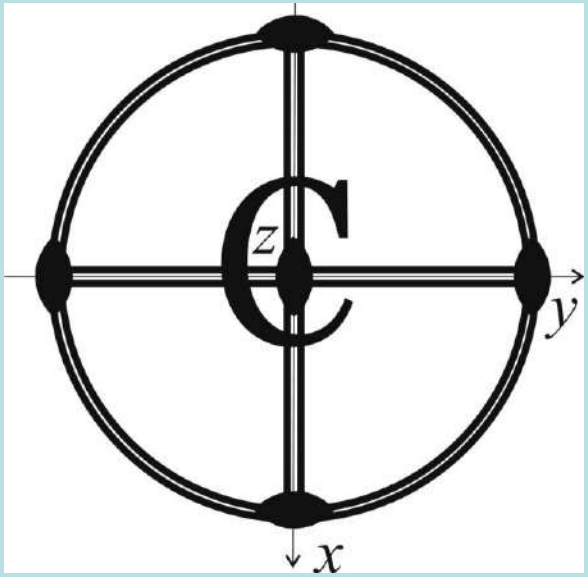
Координатные оси всегда выбираются по перпендикулярам к плоскостям

В случае отсутствия плоскостей – по осям симметрии

При недостатке особых направлений - по реальным ребрам кристалла

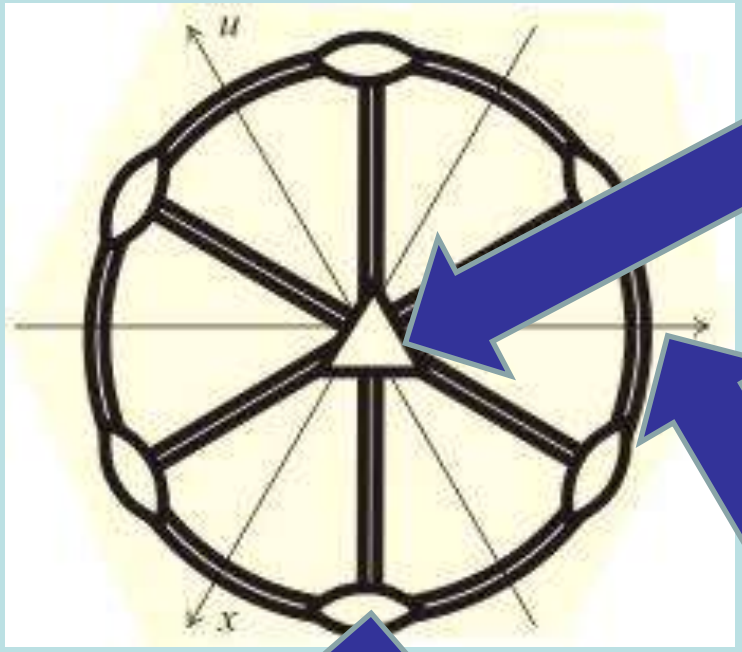
Символика Германа-Могена (международная)

Таким образом, построение международного символа состоит из **двух этапов**: **на первом записываются все элементы симметрии, которые фиксируются по трем особым направлениям**, **а на втором из записи удаляется избыточная информация** о тех элементах, которые могут быть получены путем взаимодействия между собой порождающих элементов, уже присутствующих в символе.



$$\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m} = mmm$$

Потренируемся

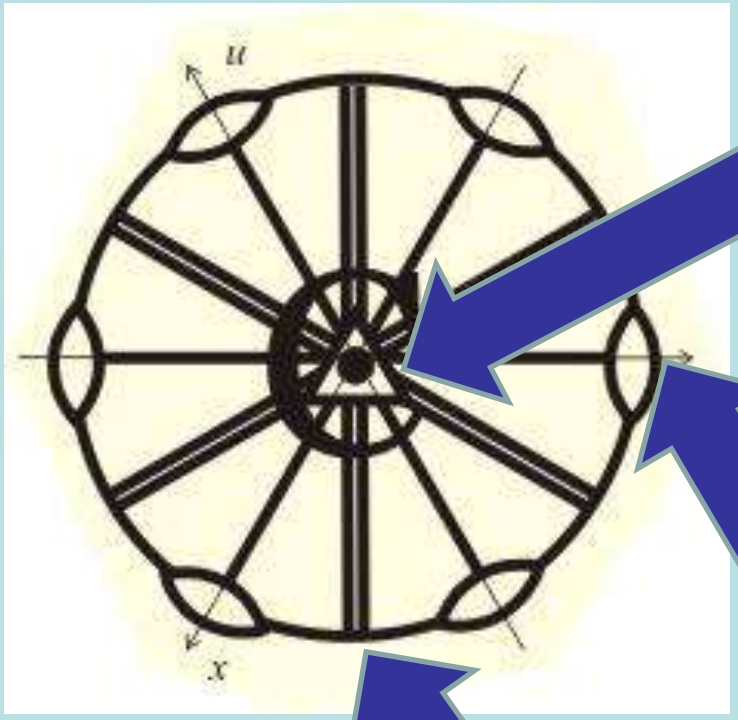


№1

№2

№3

Еще потренируемся



№1

№2

№3



ЛЕКЦИЯ 5

«Матрицы».
Нам это надо?
Кто прав?
Суворов или Фурсенко?



Математику только затем учить надо, что она ум в порядок приводит

(Ломоносов)

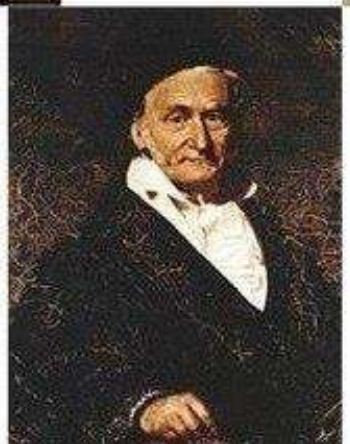


Математика - гимнастика ума

(Суворов)

Наука математика - царица всех наук

(Гаусс)



Высшая математика убивает креативность

(Фурсенко - министр образования и науки РФ)



ЛЕКЦИЯ 5

Различные способы представления симметрических операций - модельный, координатный, матричный
Квадрат Кейли

Различные способы представления симметрических операций

1) Модельный способ

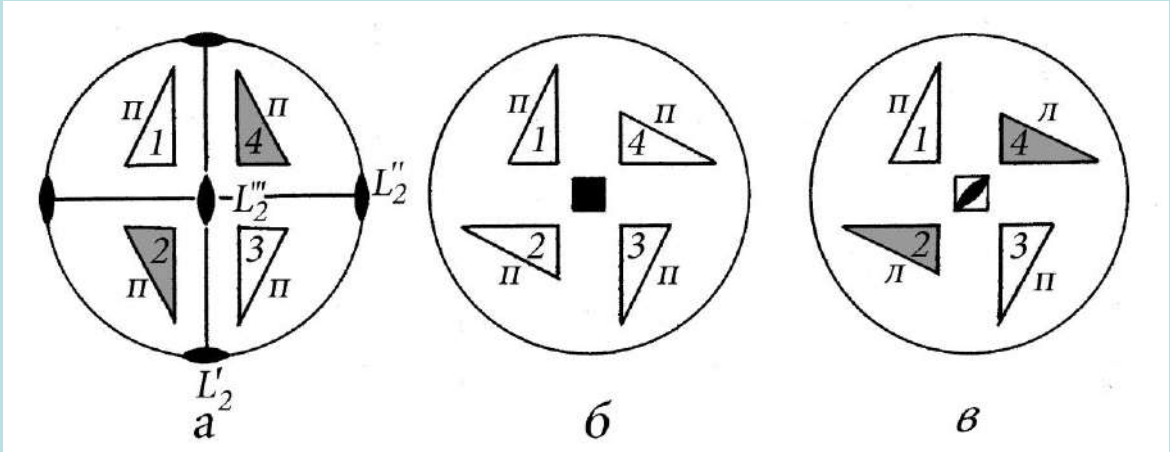
2) Координатный метод

3) Матричный метод

Модельный метод

Наиболее прост и нагляден модельный способ, с помощью которого легко продемонстрировать любые симметрические преобразования.

Чтобы показать действие элементов симметрии, нужно изобразить асимметричную фигурку (точка или кружок слишком симметричны и не позволяют различить П- от Л фигуры)



Модельный метод

Работая с моделями кристалла, можно не только выявить те или иные элементы симметрии, но и подметить некоторую закономерность в их расположении друг относительно друга. Однако модельный способ позволяет решить лишь конкретную задачу – определить наличие и положение элементов симметрии, но

не дает возможности выявить законы взаимодействия симметрических операций в обобщенном виде.

Для выяснения закономерностей в расположении элементов симметрии (или сочетания элементов симметрии, а следовательно, и симметрических операций) полезно обратиться к иным способам представления симметрических операций

Различные способы представления симметрических операций

2) Координатный метод

3) Матричный метод

Нам это надо?
Кто прав?



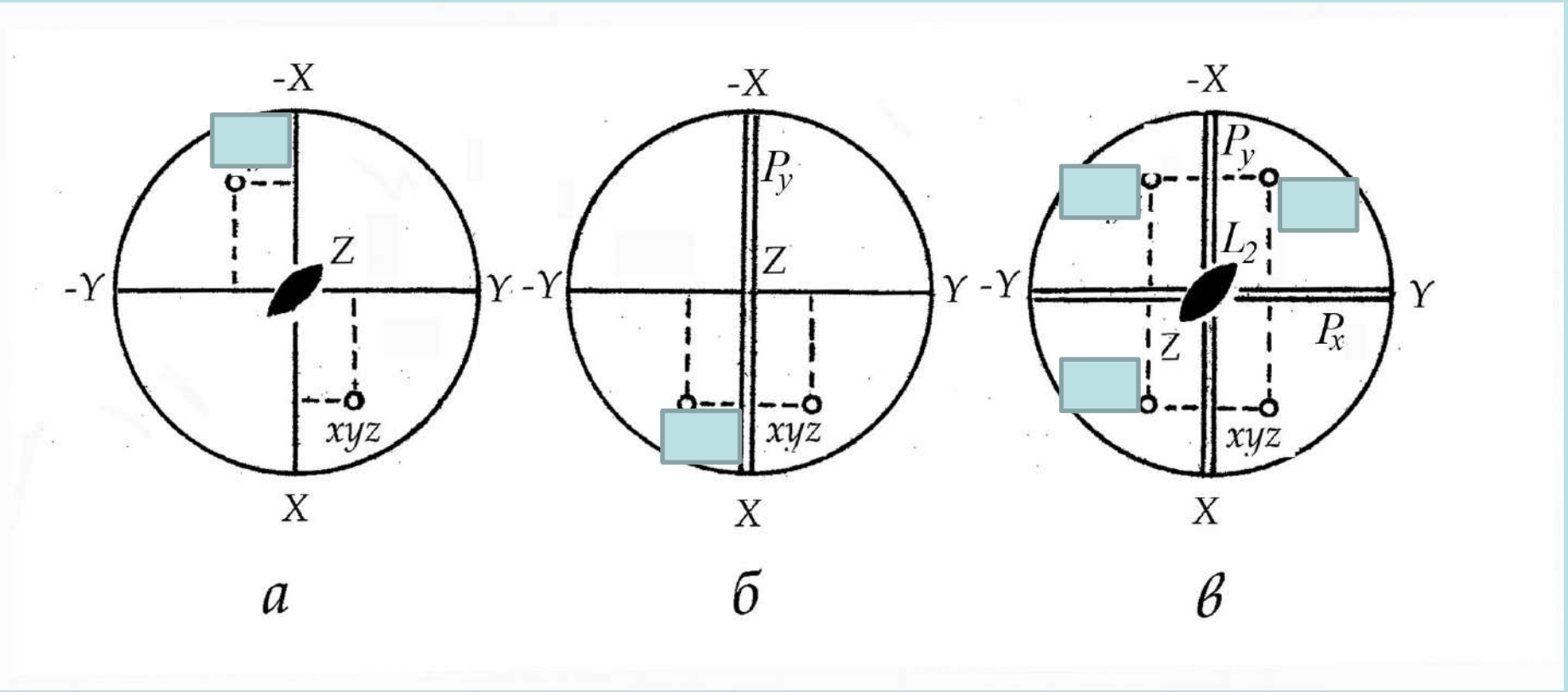
Математику
только
затем учить
надо,
что она ум в
порядок
приводит

(Ломоносов)

Координатный метод

Любое симметрическое преобразование – поворот, отражение или поворот, сопровождающийся отражением в плоскости или центре инверсии, – удобно представить с помощью *координат исходной и преобразованной* симметрической операцией точек. Такой способ носит название ***метода координат***.

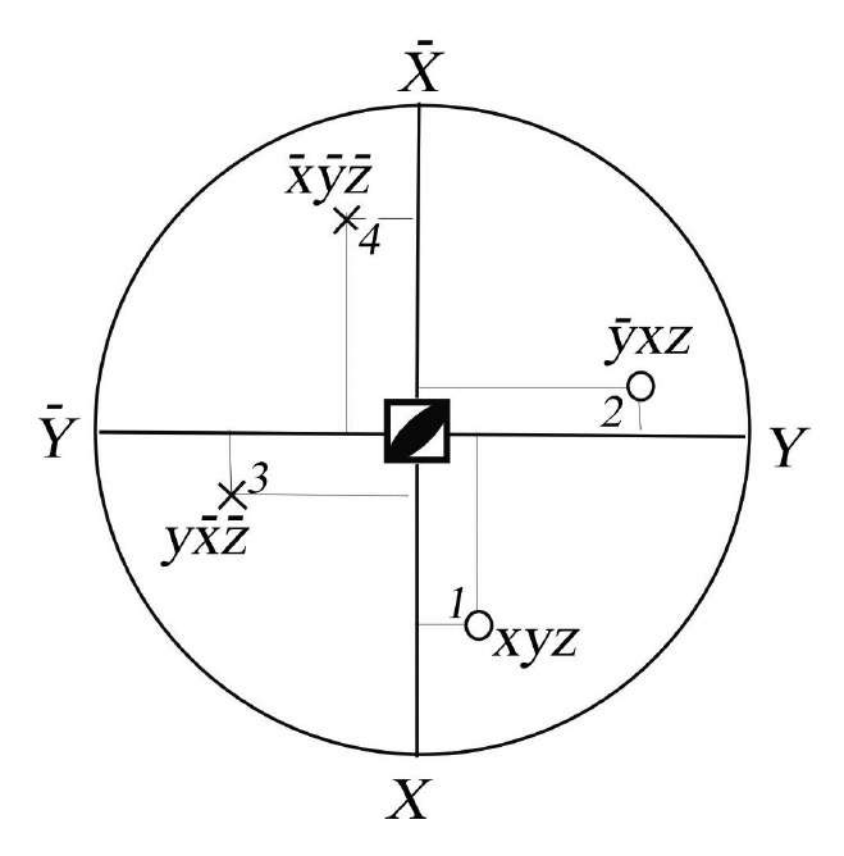
Координатный метод



Изменение координат точки под действием симметрических операций: *а* – поворота вокруг оси 2-го порядка, совмещенной с координатной осью Z ($L_{2(z)}$); *б* - отражения в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси Y ($P_{(y)}$); *в* – отражений сначала в плоскости $P_{(x)}$, а затем в $P_{(y)}$

Координатный метод

Определить координаты, которые приобретет точка с координатами xyz после всех поворотов вокруг инверсионной оси 4-го порядка



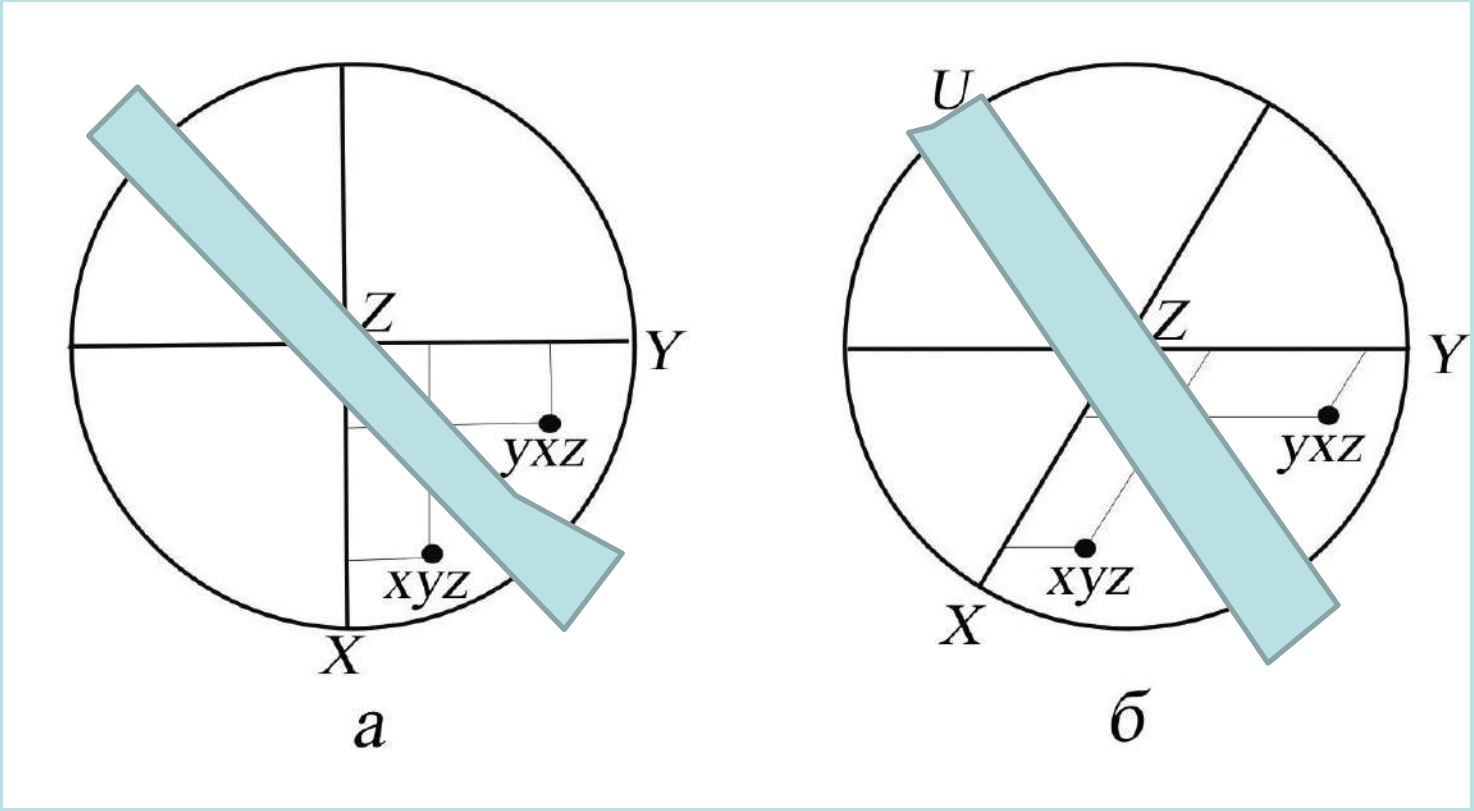
Проверить чертеж и найти ошибки!

Координатный метод

Определить, какая симметрическая операция связывает точки с координатами xyz и yxz

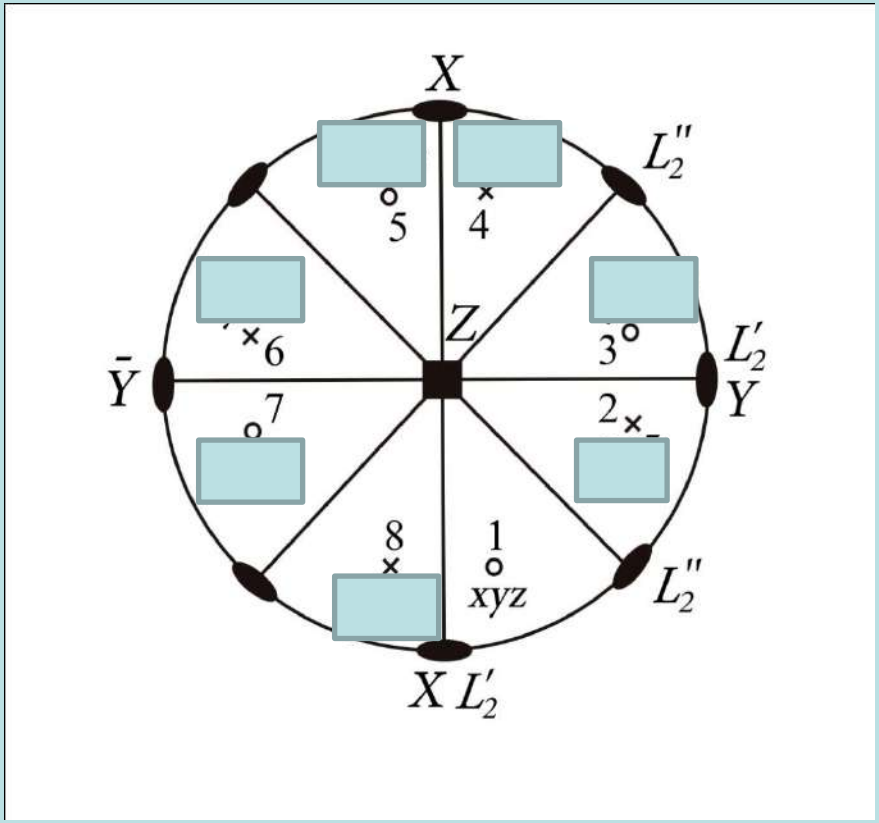
1)90 градусов между x и y

2)120 градусов между x и y

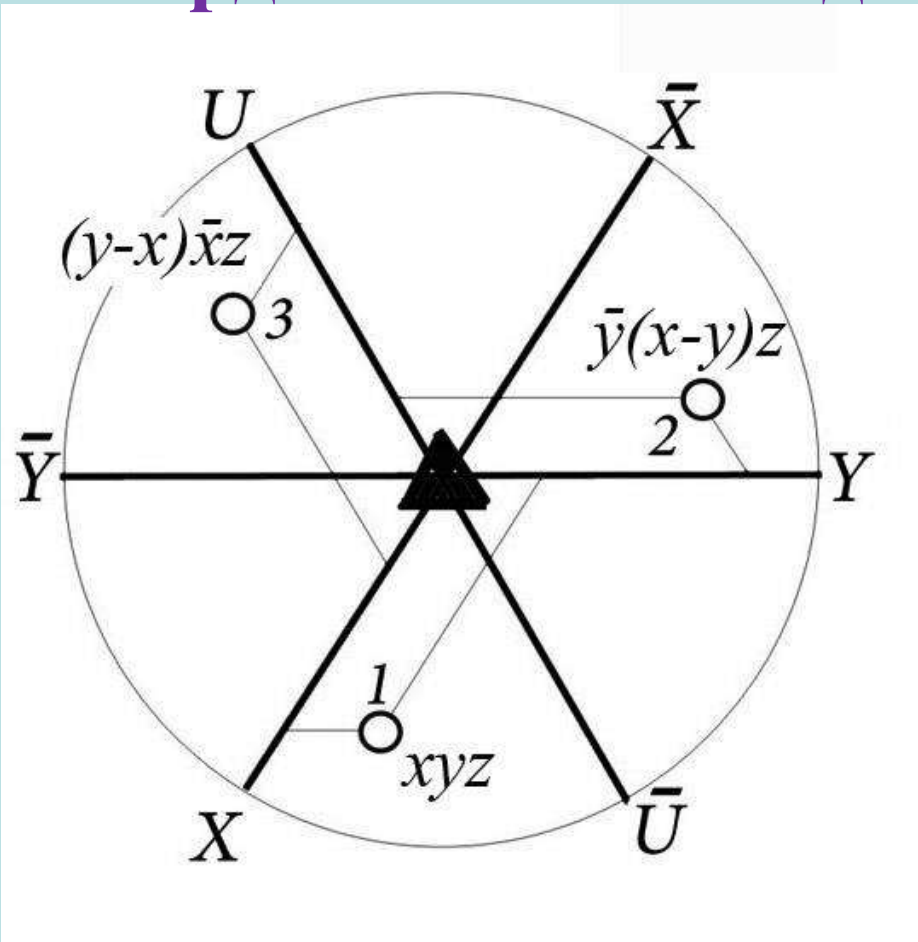


Координатный метод

Записать координаты всех точек, полученных размножением исходной с координатами xyz операциями симметрии класса $L_4 4 L_2$.



Координатный метод

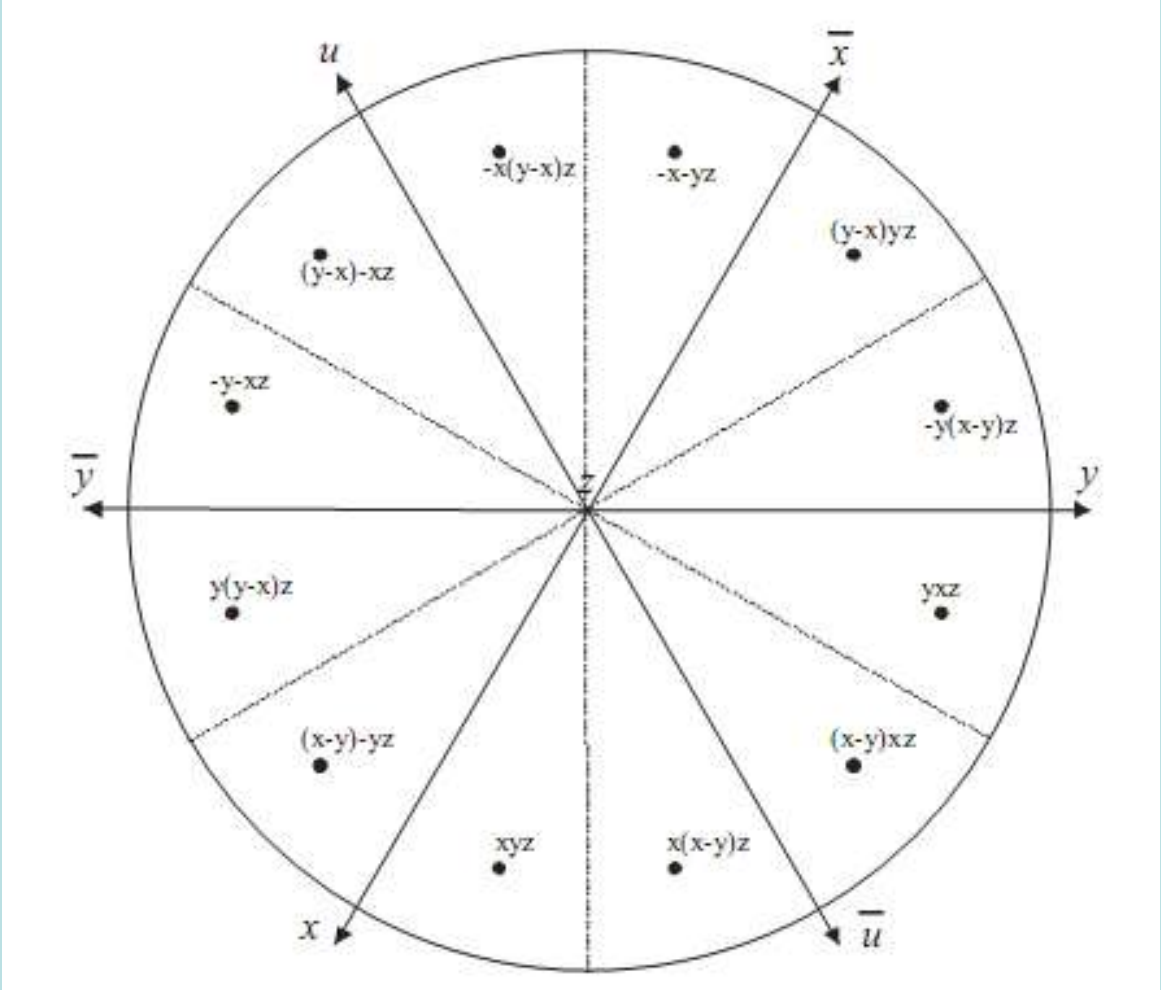


Положения и координаты точек, размноженных осью 3-го порядка

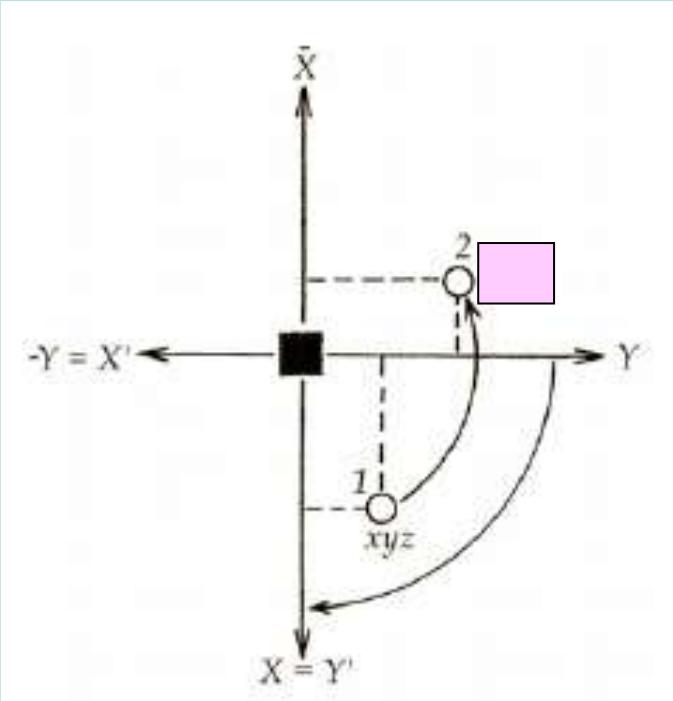
Координатный метод

О гексагональных координатах

http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/hexcor.pdf



В **координатном методе** операция симметрии рассматривалась, как перемещение точек объекта относительно ***фиксированной*** координатной системы. Однако, тот же результат можно получить путем преобразования (движения) координатной системы относительно неподвижной исходной точки. В этом случае операция симметрии будет представлена ***преобразованием координатной системы.***



Вместо поворота исходной точки 1 с координатами *xyz* на 90° против часовой стрелки в положение 2 с координатами *** можно преобразовать координатную систему, повернув ее в обратном направлении (по часовой стрелке) на тот же угол вокруг этой же оси 4-го порядка.

При таком повороте положение оси Z не изменится, местами и знаками поменяются две другие оси: положение старой оси X займет новая Y′, новая же ось X′ окажется в положении старой -Y, т.е.

$$X' = -Y,\quad Y' = X,\quad Z' = Z.$$

$$X' = -Y,\ \ Y' = X,\ \ Z' = Z.$$

Легко увидеть, что координаты исходной точки 1 (*xyz*), выраженные в новых преобразованных осях, не отличаются от координат точки 2, полученной поворотом вокруг оси 4-го порядка

-y,x,z

представим данное преобразование координатного репера в виде системы линейных уравнений.

Для этого выразим единичные векторы новой координатной системы через старые

$$\vec{A} = 0 \cdot \vec{a} - 1 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c}$$

$$\vec{B} = 1 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c}$$

$$\vec{C} = 0 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 1 \cdot \vec{c}$$

систему уравнений можно записать сокращенно в виде таблицы, составленной из этих коэффициентов – *матрицы преобразования координатных осей*

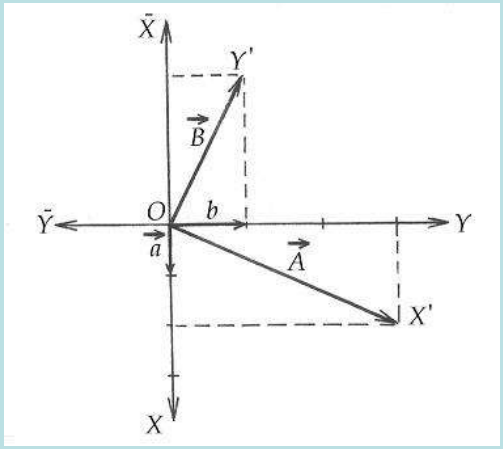
$$(M)_{ст \to нов} = \begin{pmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

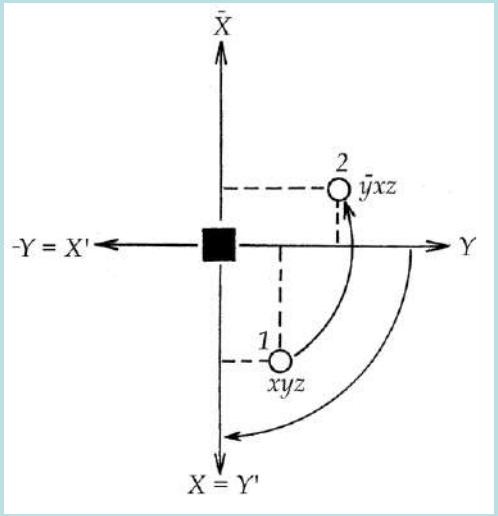
Матрица направляющих косинусов

$$(M)_{ст \to нов} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

где a_{2j} - направляющие косинусы углов между новой осью Y′ и старыми осями X, Y и Z; a_{i3} - направляющие косинусы углов между новыми осями X′, Y′ и Z′ и старой осью Z. Первый подстрочный индекс (i) при символе a_{ij} относится к новым осям, второй (j) – к старым. Девять коэффициентов a_{ij} (где i,j =1,2,3) зависимы друг от друга и в общем случае $a_{ij} \neq a_{ji}$.

Матрица направляющих косинусов





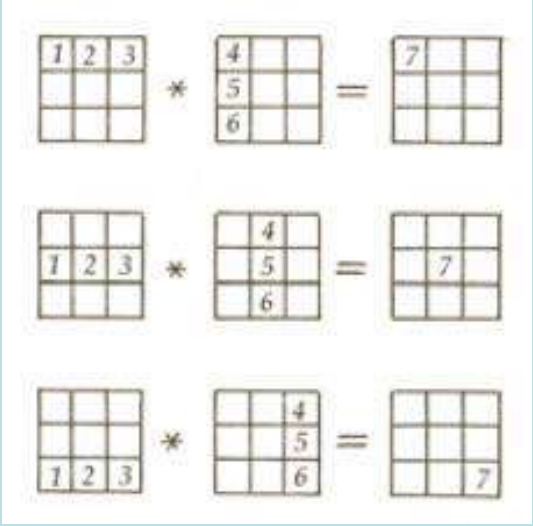
Подставив косинусы углов между соответствующими осями, получим для этого примера систему уравнений в следующем виде:

$$M = \begin{pmatrix} \cos 90^\circ & \cos 180^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 0^\circ & \cos 90^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

Взаимодействие элементов симметрии в матричном представлении

$$L_{2(z)} - \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

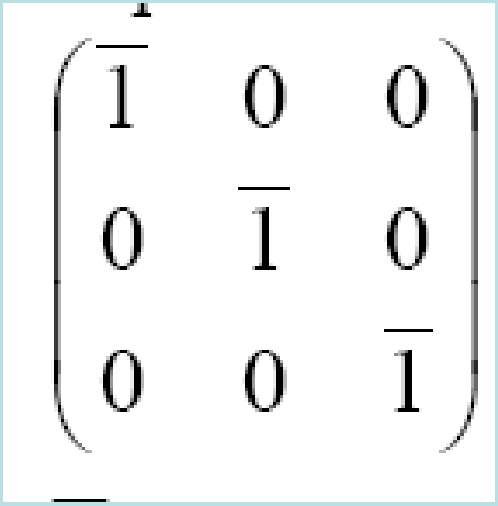
$$P_{(z)} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$



7=1*4+2*5+3*6

чтобы получить искомый член 7 результирующей матрицы 6, находящийся на пересечении *i*-строки одной матрицы с *j*-столбцом другой, следует просуммировать результаты перемножения каждого члена ***i***-строки на соответствующий член *j*- столбца 1

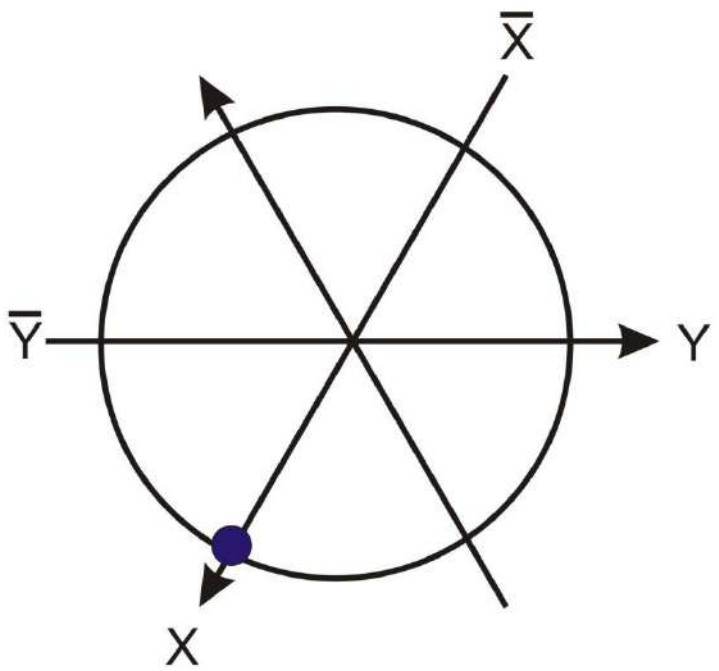
-1*1+0*0+0*0=-1



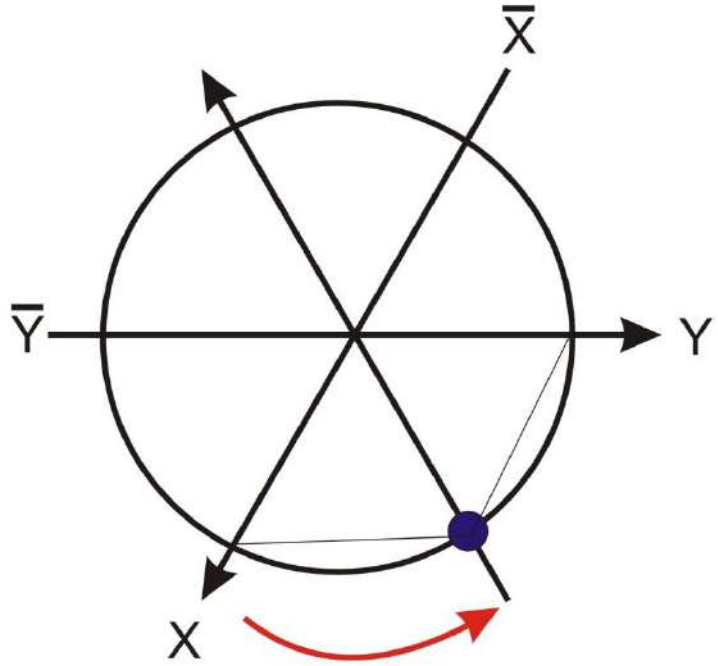
Это кто?

Центр!

О гексагональных матрицах



100



110

Если в матрице в строке есть 2 единицы -
то тут не обошлось без оси 3-его (6-ого порядка)!

Структура конечного класса симметрии, ее порядок выявляется произведением любых пар ее членов, собранных в своеобразную «таблицу умножения», называемую квадратом Кейли

В такой квадратной таблице все операции симметрии, составляющие группу, записываются по горизонтали и вертикали, начиная с единичного члена, произведения же их фиксируются на пересечении вертикального столбца и горизонтальной строки.

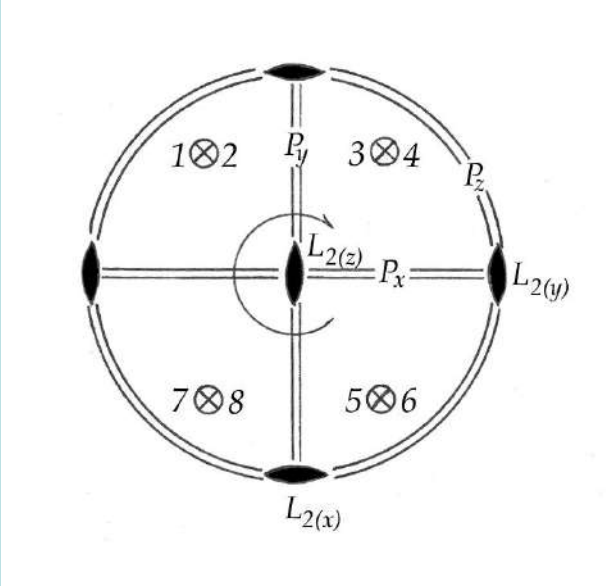
Симметрия фигуры в виде параллелепипеда описывается группой симметрии $3L_2 3PC$, имеющей своими членами следующие симметрические операции: Px, Py, Pz, L_2(x), L_2(y), L_2(z), C, L_1

В такой квадратной таблице все операции симметрии, составляющие группу, записываются по горизонтали и вертикали, начиная с единичного члена; произведения же их фиксируются на пересечении вертикального столбца и горизонтальной строки

Строим таблицу

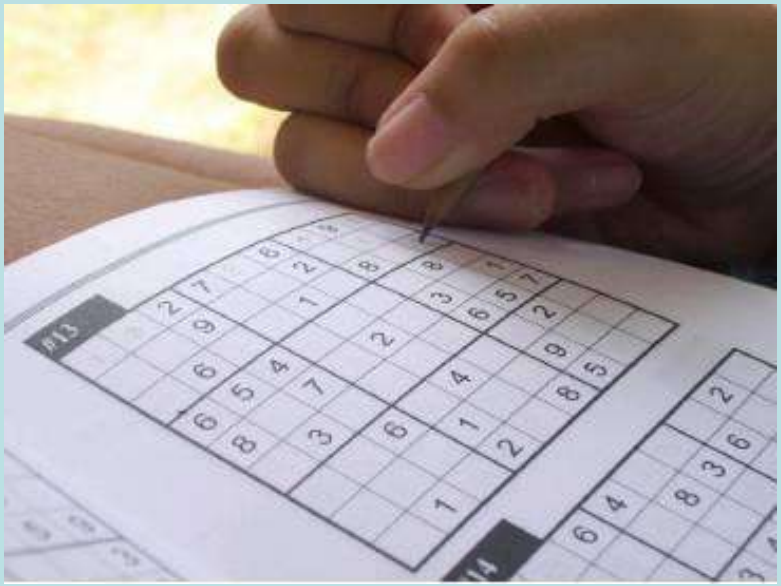
L_1	P_x	P_y	P_z	L_{2x}	L_{2y}	L_{2z}	C
P_x	L_1						
P_y	?	L_1					
P_z			L_1				
L_{2x}				L_1			
L_{2y}					L_1		
L_{2z}						L_1	
C							L_1

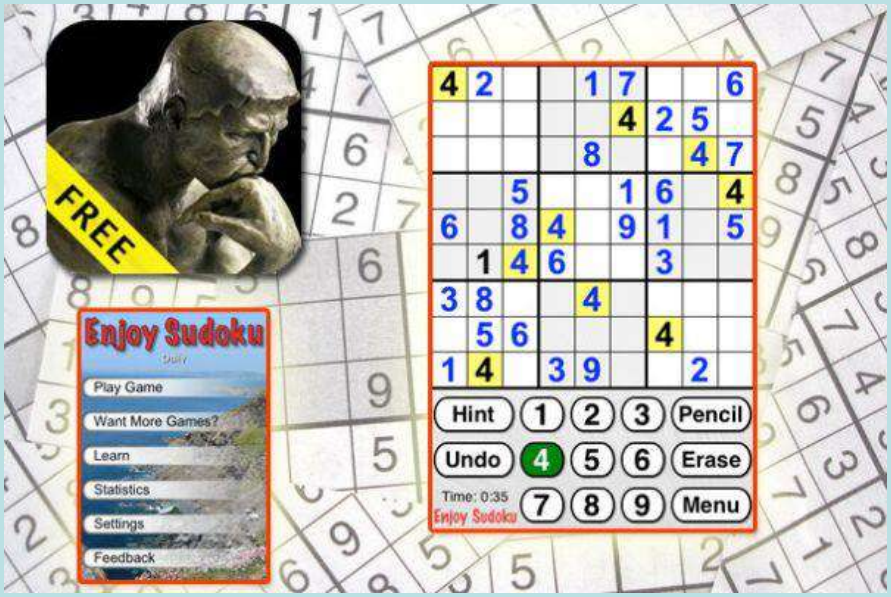
L_1	P_x	P_y	P_z	L_{2x}	L_{2y}	L_{2z}	C
P_x	L_1	L_{2z}	L_{2y}	C	P_z	P_y	L_{2x}
P_y	L_{2z}	L_1	L_{2x}	P_z	C	P_x	L_{2y}
P_z	L_{2y}	P_x	L_1	P_y	P_x	C	L_{2z}
L_{2x}	C	P_z	P_y	L_1	L_{2z}	L_{2y}	P_x
L_{2y}	P_z	C	P_x	L_{2z}	L_1	L_{2x}	P_y
L_{2z}	P_y	P_x	C	L_{2y}	L_{2x}	L_1	P_z
C	L_{2x}	L_{2y}	L_{2z}	P_x	P_y	P_z	L_1



8 точек общего положения связаны между собой восемью операциями симметрии данной группы

Квадрат Кейли – это кристаллографическое СУДОКУ!

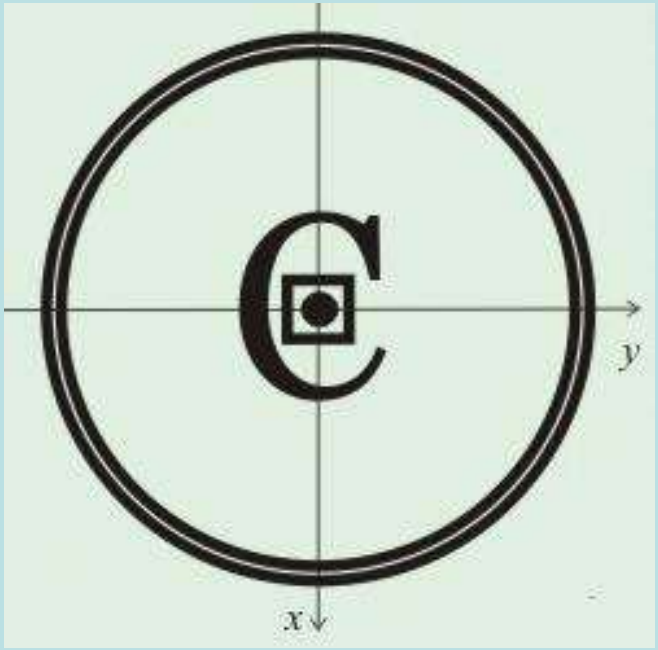




Этот пример приведен в учебнике.

Но он не очень хорош – в нем все элементы удваивающие
и у вас в голове возникает
путаница в понятиях
элемент симметрии
и
операция симметрии.

Давайте вместе разберем квадрат Кейли для класса C_{4h}

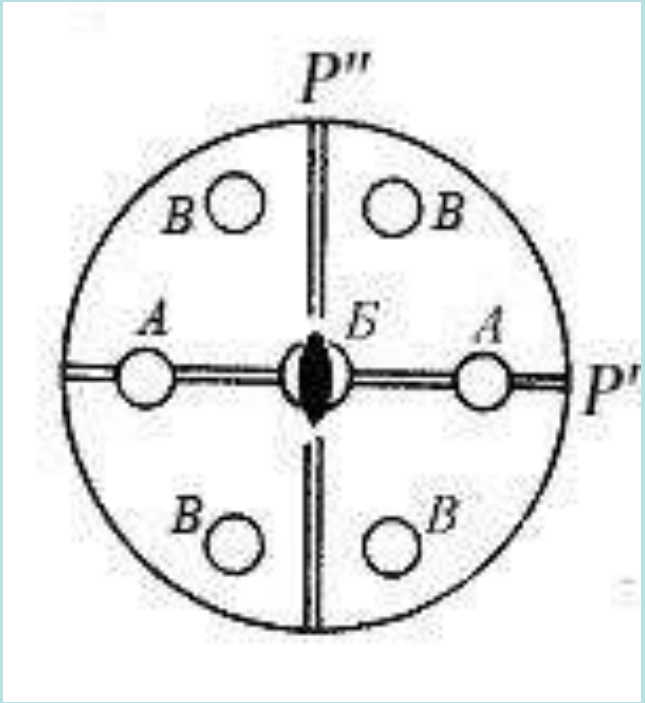


Название класса в других символиках - ?

Размножающая способность класса (число граней общей простой формы) - ?

Если известен **класс симметрии** кристалла и **собственная симметрия грани** данной простой формы, легко вычислить **общее количество граней** (***n***) в этой простой форме:

n* = *величина симметрии класса (группы) :
величина собственной симметрии грани



А – собственная симметрия грани ***m′***,
величина симметрии – **2**,
количество граней – **4 : 2 = 2**

Б – собственная симметрия грани ***mm2***,
величина симметрии – **4**,
количество граней – **4 : 4 = 1**

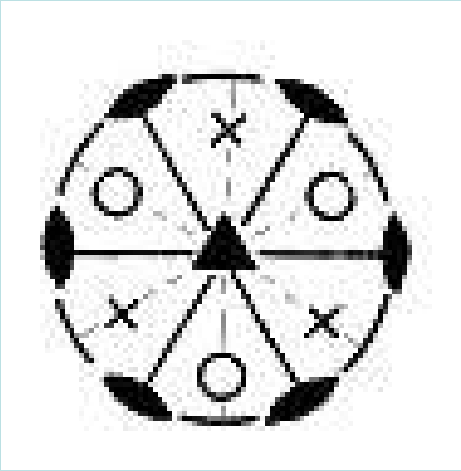
В – собственная симметрия грани **1**,
величина симметрии – **1**,
количество граней – **4 : 1 = 4**

Грань частного положения:

Перпендикулярна **единичному** особому направлению

Параллельна **единичному** особому направлению

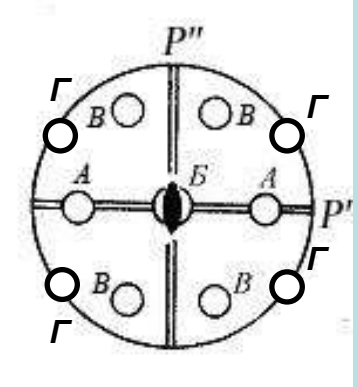
Равнонаклонна к эквивалентным особым направлениям

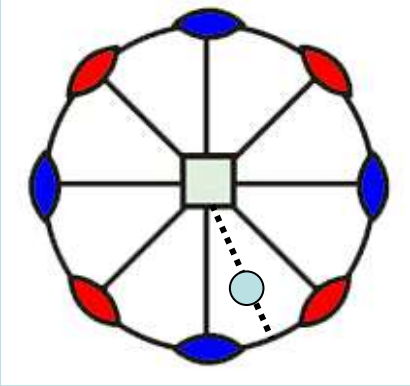


Грань равнонаклонна к эквивалентным осям 2-ого порядка, следовательно, она находится в частном положении

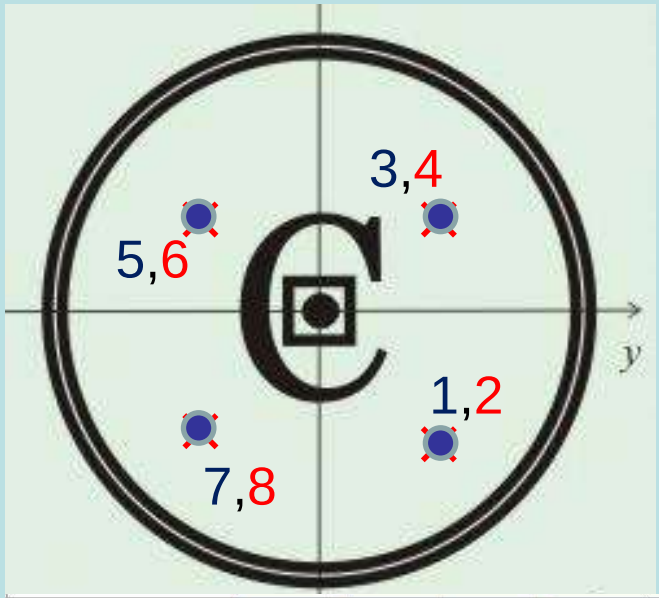
Грань общего положения

подвергается действию всех операций симметрии данной группы. Поэтому число граней общей формы в данной группе максимально и равно числу операций симметрии, составляющих эту группу, т. е. **равно ее порядку (размножающей способности класса)**. Число граней частной простой формы может быть либо **равно, либо меньше** числа граней общей формы, так как элементы симметрии, перпендикулярные к грани, **ее не размножают**.





Грань равнонаклонна к неэквивалентным осям 2-ого порядка, следовательно, она находится **в общем!** положении



Мы – молодцы!

Грани	1	2	3	4	5	6	7	8
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								

В следующий раз:



•….о многомерных пространствах или как найти дом ***флатландского шпиона***



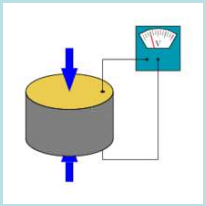
• Предельные группы симметрии





•Принципы Неймана и Фойгта

• Начало разговора о физических свойствах кристаллов



• Энантиоморфизм Пастера применительно к Великой Отечественной Войне 1941-1945.



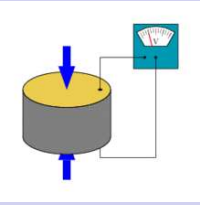


Лекция 6

•….о многомерных пространствах или как найти дом *флатландского шпиона*



• Разговор о физических свойствах кристаллов



• Энантиоморфизм Пастера применительно к Великой Отечественной Войне 1941-1945.





Разминка

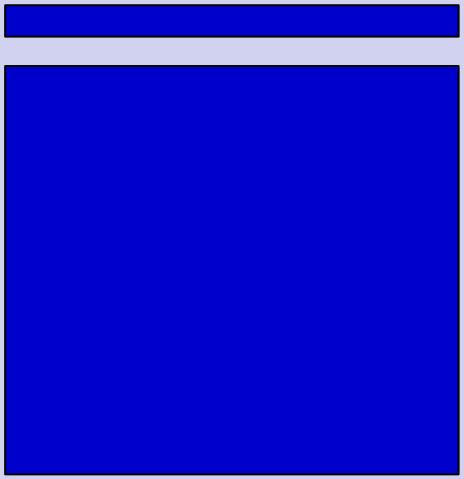


К вопросу о понимании нами многомерных пространств

Мы живем в трехмерном пространстве
и наш мозг с трудом понимает пространства большей размерности

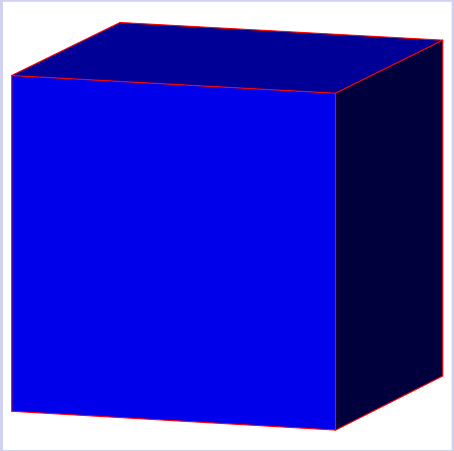


0-мерное пространство – проекция 1-мерного



1-мерное пространство – проекция 2-мерного
Объект – 1 ребро, 2 вершины

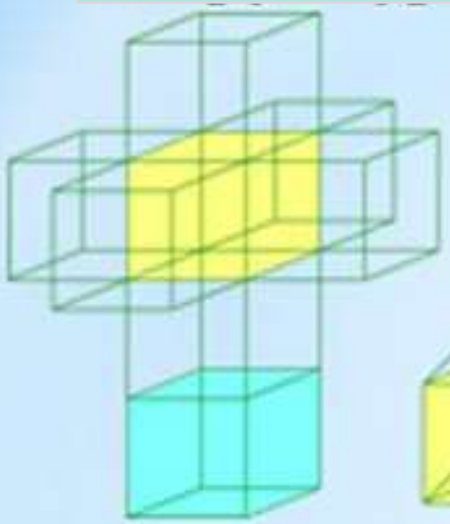
2-мерное пространство – проекция 3-мерного
Объект – 4 ребра, 4 вершины

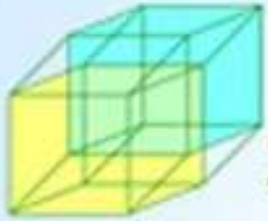


3-мерное пространство – проекция 4-мерного
Объект – 12 ребер, 8 вершин, 6 граней

Уже трудно, да?

Посчитаем вершины, ребра и грани у кубов большей размерности







Трехмерный куб: *8 вершин, 12 ребер,*

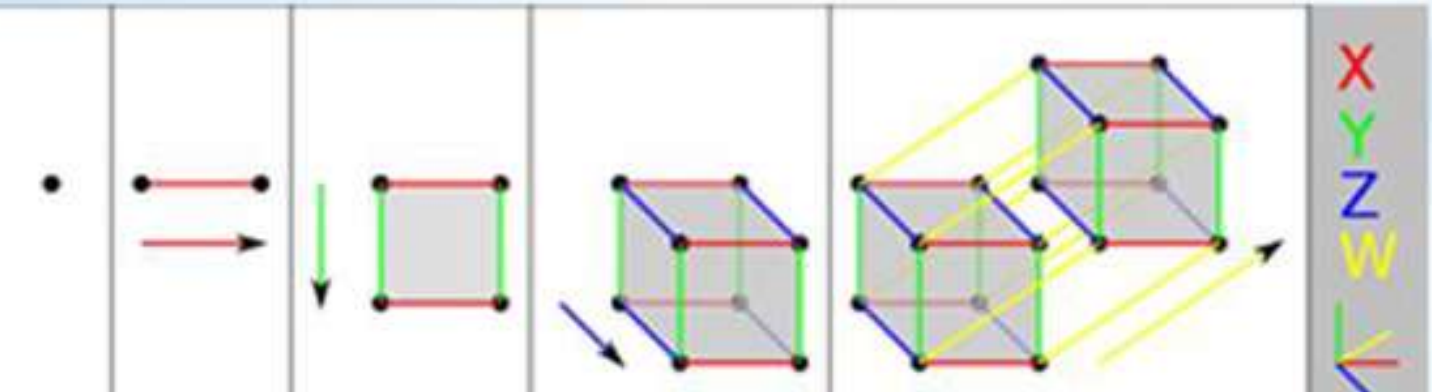
6 граней

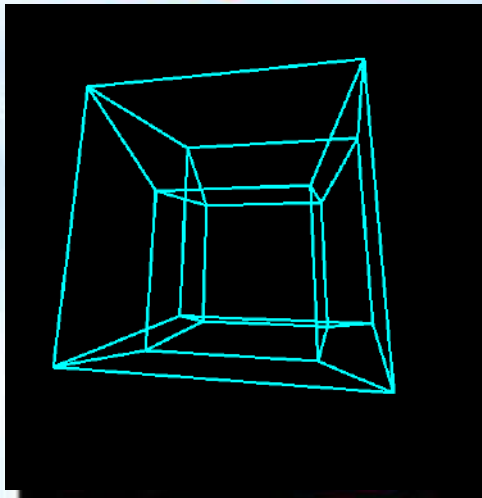
Четырехмерный куб: *16 вершин, 32 ребра*

24 грани, 8 кубов

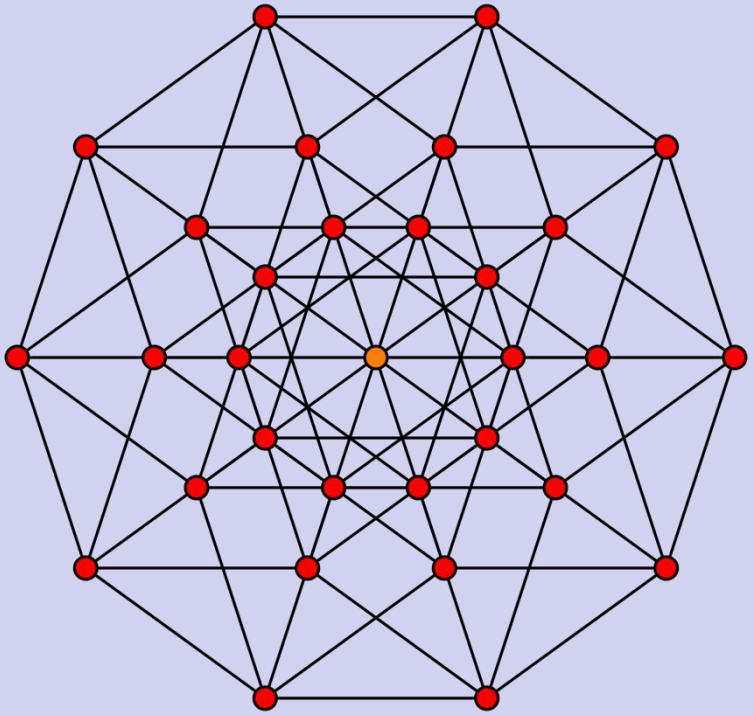
тессеракт





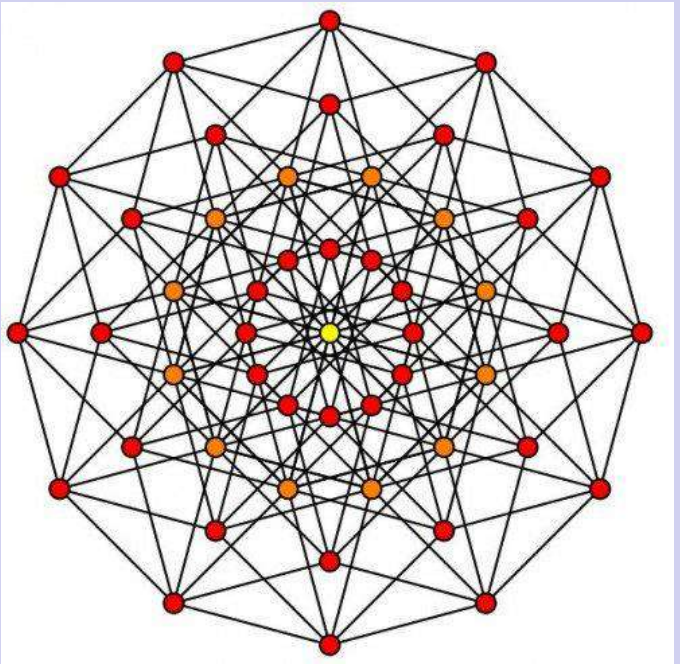


Пятимерный куб:
32 вершины, 80 ребер,
80 квадратов, 40 кубов



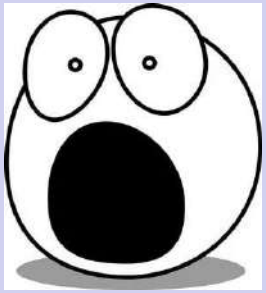
пентеракт

Шестимерный куб:
64 вершины, 192 ребра,
240 граней, 160 кубов



гексеракт

К слову, недавно открытые *квазикристаллы* периодичны только в ***шестимерном*** пространстве….



ЛАЙНЛАНДИЯ И ФЛАТЛАНДИЯ

Поэтам и писателям свойственно фантазировать.
Так, существуют произведения, в которых рисуется жизнь пространстве иных размерностей, в частности, в двумерном пространстве. Обитатель его постиг (в мучениях) тайну третьего измерения



Эдвин Э. Эбботт
ФЛАТЛАНДИЯ

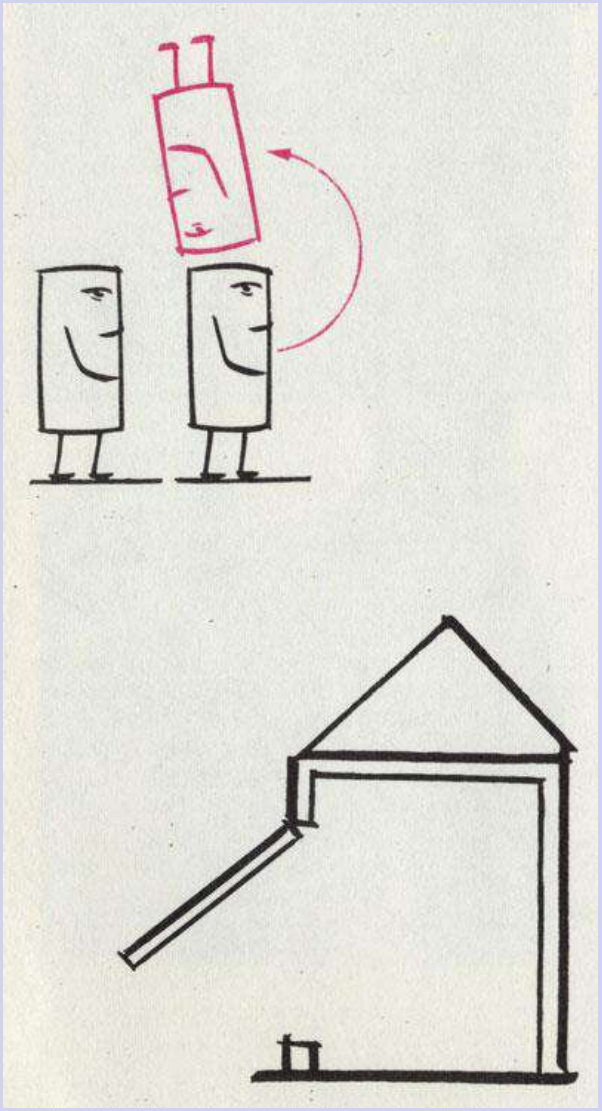
Роман о четвертом измерении с иллюстрациями автора, Квадрата

Посвящение

Всем обитателям Трехмерного Пространства
вообще
и Г. К. в частности
посвящает свой труд
скромный житель Флатландии
в надежде,
что, подобно тому как он смог постичь тайны
Трех Измерений,
хотя до того был знаком
лишь с Двумя,
обитатели небесной области
смогут воспарить еще выше
и постичь тайны Четырех, Пяти и даже Шести
Измерений,
тем самым способствуя
развитию воображения

и распространению
наиболее редкого и превосходного дара
скромности
среди высших рас обитателей
Трехмерия

ФЛАТЛАНДИЯ



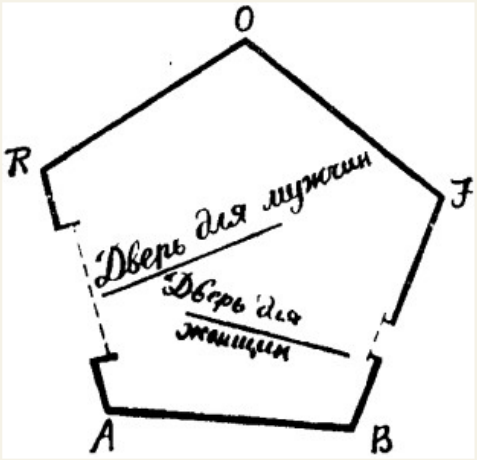
Жители этой страны маленькие прямоугольники с глазом (а глаз у них только один) в одном из углов. Видеть такой прямоугольник может, конечно, только в плоскости, и ему никогда не удается взглянуть на эту плоскость сверху.

Так что ***ни один флатландец никогда не сможет представить себе, как на самом деле он выглядит: для этого уже необходим взгляд из трехмерного пространства***.

2 флатландца смогли бы взглянуть друг на друга лишь в том случае, если бы одному из них удалось встать на голову.

Домики у флатландцев были бы примерно такими, как на детских рисунках. С той разницей, что двери находились бы сбоку и открывались бы только в этой же плоскости. Но вот дверные петли пришлось бы делать вне плоскости, выше или ниже ее.

Вернемся к жилищам флатландцев.



Флатландский дом.

Дома наши чаще всего имеют форму пятиугольника. Две северные стороны RO, OJ образуют крышу, и в них, как правило, не прорезают дверей. В восточной стороне имеется небольшая дверка для женщин, а в западной прорезана дверь гораздо больших размеров — для мужчин. В южной стене (или в полу) дверей обычно не делают.

Строить квадратные или треугольные дома флатландцам не разрешается, и вот почему. Поскольку углы квадрата (а тем более равностороннего Треугольника) гораздо острее, чем углы Пятиугольника, а края неодушевленных предметов (каковыми являются дома) испускают более тусклое свечение, чем края мужчин и женщин, острые вершины квадратных или треугольных домов представляли бы немалую опасность для неосмотрительных или рассеянных путников, которые могли бы внезапно наткнуться на них. Поэтому еще в одиннадцатом веке нашей эры треугольные дома были повсюду запрещены законом. Исключение составляли лишь крепости, пороховые погреба, казармы и другие государственные сооружения, посещение которых без особого разрешения властей было нежелательным.



Дом флатландских шпионов

Механические свойства

способность тел реагировать на механические воздействия – сжатие, растяжение, сдвиг, разрушение.

Твердость

Под твердостью подразумевается степень сопротивления кристалла внешнему воздействию.

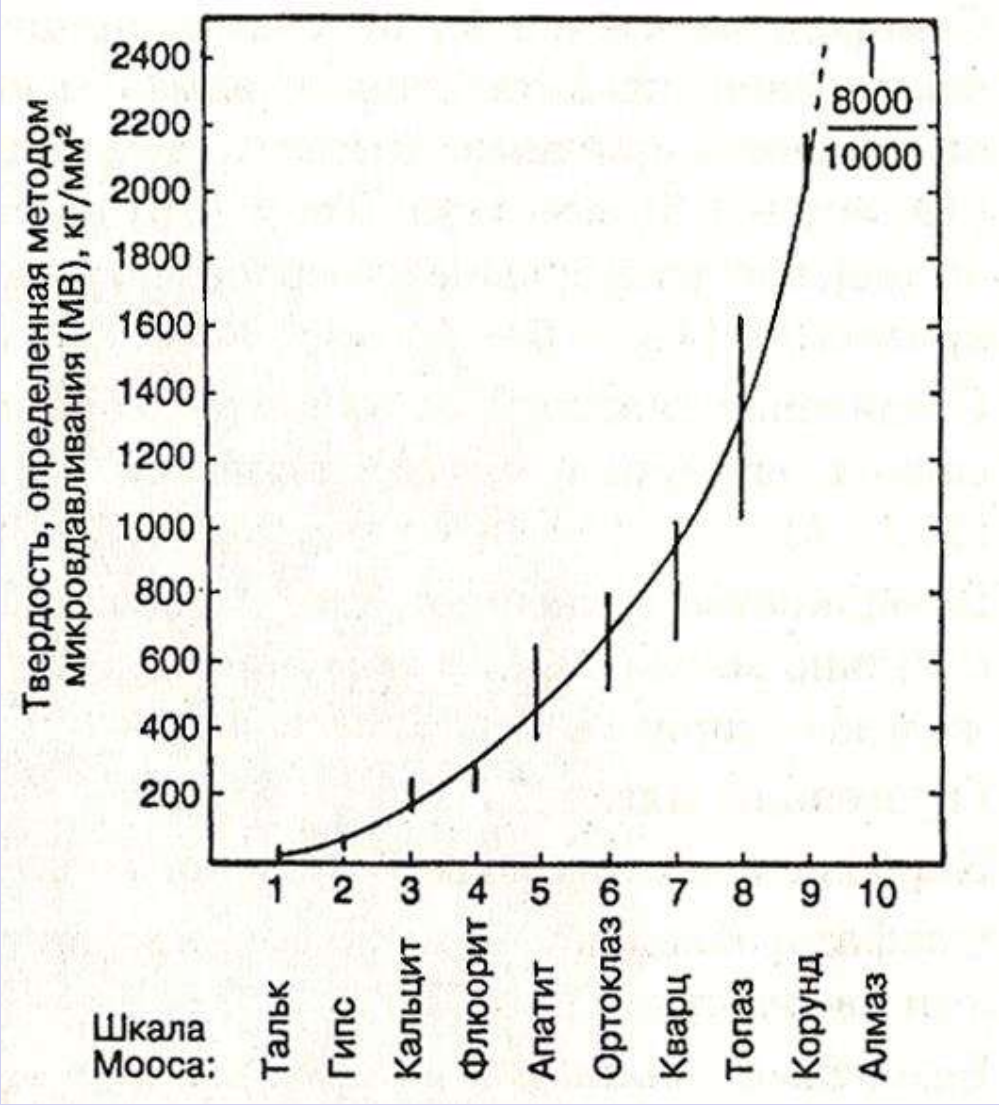


10-бальная шкала Мооса (1811 г.)



Минерал	Относительная твердость по Моосу	Абсолютная твердость ($кг/мм^2$)
Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	1	2,4
Каменная соль $NaCl$	2	36
Кальцит $CaCO_3$	3	109
Флюорит CaF_2	4	189
Апатит $Ca_5[PO_4]_3F$	5	536
Полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$	6	795
Кварц SiO_2	7	1120
Топаз $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$	8	1427
Корунд Al_2O_3	9	2060
Алмаз C	10	10060

Зависимость между шкалой твердости Мооса и результатами, полученными методом микровдавливания



Упругие свойства

Основными понятиями, характеризующими упругость кристалла, являются напряжение (действие любой части тела на соседние части с некоторой силой) и деформация (реакция на прилагаемое воздействие).

Напряжённое состояние в каждой точке упругого тела вполне характеризуется шестью компонентами s_{ij}, и одновременно состояние упругой деформации около той же точки вполне характеризуется шестью компонентами деформации ε_{ij}

Согласно закону Гука при достаточно малых напряжениях деформация пропорциональна величине приложенного напряжения $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$

Упругие свойства

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$$

C_{ijkl} – константы жесткости, характеризующие сопротивляемость материала упругой деформации

Тензоры напряжений и деформации являются тензорами второго ранга и симметричны относительно своей диагонали, поэтому каждый из них полностью характеризуется шестью независимыми компонентами. Как следствие, *тензор упругости* является тензором четвертого ранга и характеризуются $36 = 6^2$ независимыми компонентами.

Матрица тензора симметрична относительно своей диагонали и, соответственно, только 21 из 36 констант являются независимыми.

Упругие свойства

В случае, когда тело обладает какими-либо элементами симметрии, число независимых констант сокращается.

Так, при повышении симметрии до кубической остается только три независимых константы упругости, вследствие равенств: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$, и $C_{44} = C_{55} = C_{66}$.

Для описания механических свойств полностью изотропного вещества требуется определить 2 модуля упругости, для кристаллического вещества с кубической сингонией – 3, тетрагональной – 6 или 7, тригональной и гексагональной – 5, 6 или 7, ромбической – 9, моноклинной – 13, а триклинной - 21

Таблица 9. Матрицы коэффициентов упругости для кристаллов разной симметрии

Группа I. Триклинная сингония, классы 1, $\bar{1}$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{14} & s_{24} & s_{34} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & s_{45} & s_{55} & s_{56} \\ s_{16} & s_{26} & s_{36} & s_{46} & s_{56} & s_{66} \end{pmatrix}$$

Группа II. Моноклинная сингония, классы 2, m, $2/m$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & s_{15} & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & s_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & s_{46} \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{46} & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

Группа III. Ромбическая сингония, классы 222, $mm2$, mmm

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

Группа IV. Тетрагональная сингония, классы 4, $4/m$, 422, $4/mmm$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

Группа V. Тетрагональная сингония, классы $\bar{4}$, $4mm$, $\bar{4}2m$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ c_{16} & -c_{16} & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & -s_{16} \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ s_{16} & -s_{16} & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

Группа VI. Тригональная сингония, классы 3, $\bar{3}$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & -c_{25} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & c_{25} \\ -c_{25} & c_{25} & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & c_{25} & c_{14} & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & s_{25} \\ -s_{25} & s_{25} & 0 & 0 & s_{44} & s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & s_{25} & s_{14} & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{pmatrix}$$

Группа VII. Тригональная сингония, классы 32, $3m$, $\bar{3}m$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{14} & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{pmatrix}$$

Группа VIII. Гексагональная сингония, классы 6, $\bar{6}$, $6/m$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{pmatrix}$$

Группа IX. Кубическая сингония, классы 23, $m3$, 432, $\bar{4}3m$, $m3m$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix}$$

Группа X. Изотропная среда

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{pmatrix}$$

Упругие свойства

Скалярным усреднением тензора упругости являются модуль сдвига G и модуль объемного сжатия K, который существенно проще измерить экспериментально, чем индивидуальные упругие постоянные.

$$K = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}))$$

$$G = \frac{1}{15}((C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}))$$

Усреднение Фойгта дает верхние границы K и G;

Подробное обсуждение различных усреднений и прекрасное введение в теорию упругих свойств кристаллов можно найти в книге Ная [*Най Дж.* (1960)]

Упругие свойства



Отношение нормального стресса к продольной деформации (коэффициент сопротивления материала упругой деформации) называется модулем Юнга *E*:

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)}$$

Здесь λ и μ так называемые константы Ламе

$$\lambda = C_{12}$$

$$\mu = C_{44}$$

$$\lambda + 2\mu = C_{11}$$

Наиболее простой способ определения модуля Юнга изложен в любом школьном учебнике физики: к вертикально закрепленной проволоке прицепляют грузы известной массы, строят зависимость относительного растяжения от напряжения, затем производят линейную аппроксимацию зависимости и находят модуль Юнга.



Модуль Юнга различных материалов

Материал	Модуль Юнга (ГПа)
Мягкий покров самки саранчи	0,0002
Резина	0,007 – 0,1
Пленка скорлупы яйца	0,008
Полиэтилен	0,2
Карбид кремния	450
Карбид вольфрама	450-650
Одностенные углеродные нанотрубки	1000
Алмаз	1050 - 1200

Упругие свойства



Коэффициент Пуассона ν – это отрицательное отношение поперечной деформации к продольной. Он характеризует изменение площади сечения образца в процессе сжатия – растяжения

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}} \quad \text{где} \quad S_{12} = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}.$$

Акустические свойства

Исследование упругих свойств Земли является важнейшим способом проанализировать минеральный состав земных недр.

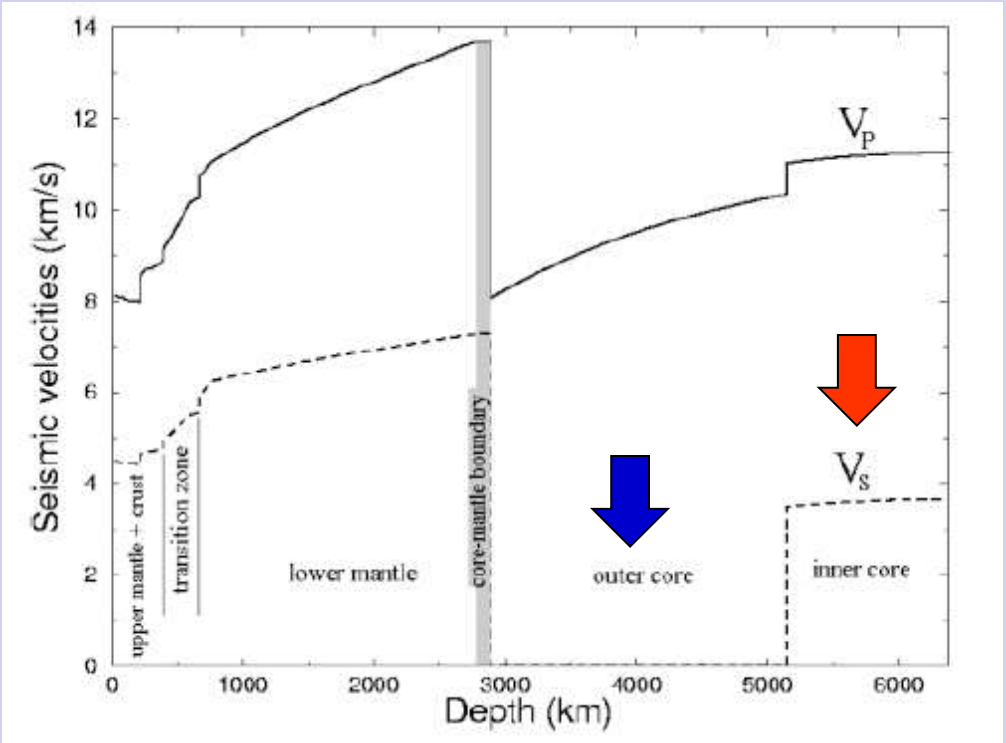
В геофизике упругие константы используются для характеристики таких важнейших геофизических параметров, помогающих интерпретировать сейсмические данные, как скорость прохождения акустических колебаний. C_l и C_t – ***средние*** скорости продольных и поперечных звуковых волн, которые измеряются в геофизических экспериментах

$$C_l = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}}$$

$$C_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

Сейсмические данные





Продольная волна - это волна сжатия и растяжения, в поперечная - это волна сдвига. Поэтому в жидкостях могут передаваться только продольные волны, а поперечные - нет, потому что сдвиг слоя жидкости не вызывает деформацию. В твёрдых телах может передаваться как деформация сжатия, так и деформация сдвига. Поэтому твёрдые тела могут передавать и те, и другие волны.

Внешнее ядро – **жидкое**, а внутреннее – **твердое**!

Оптические свойства кристаллов (курс минералогии и петрографии)

1.Преломление, двулучепреломление, дисперсия света

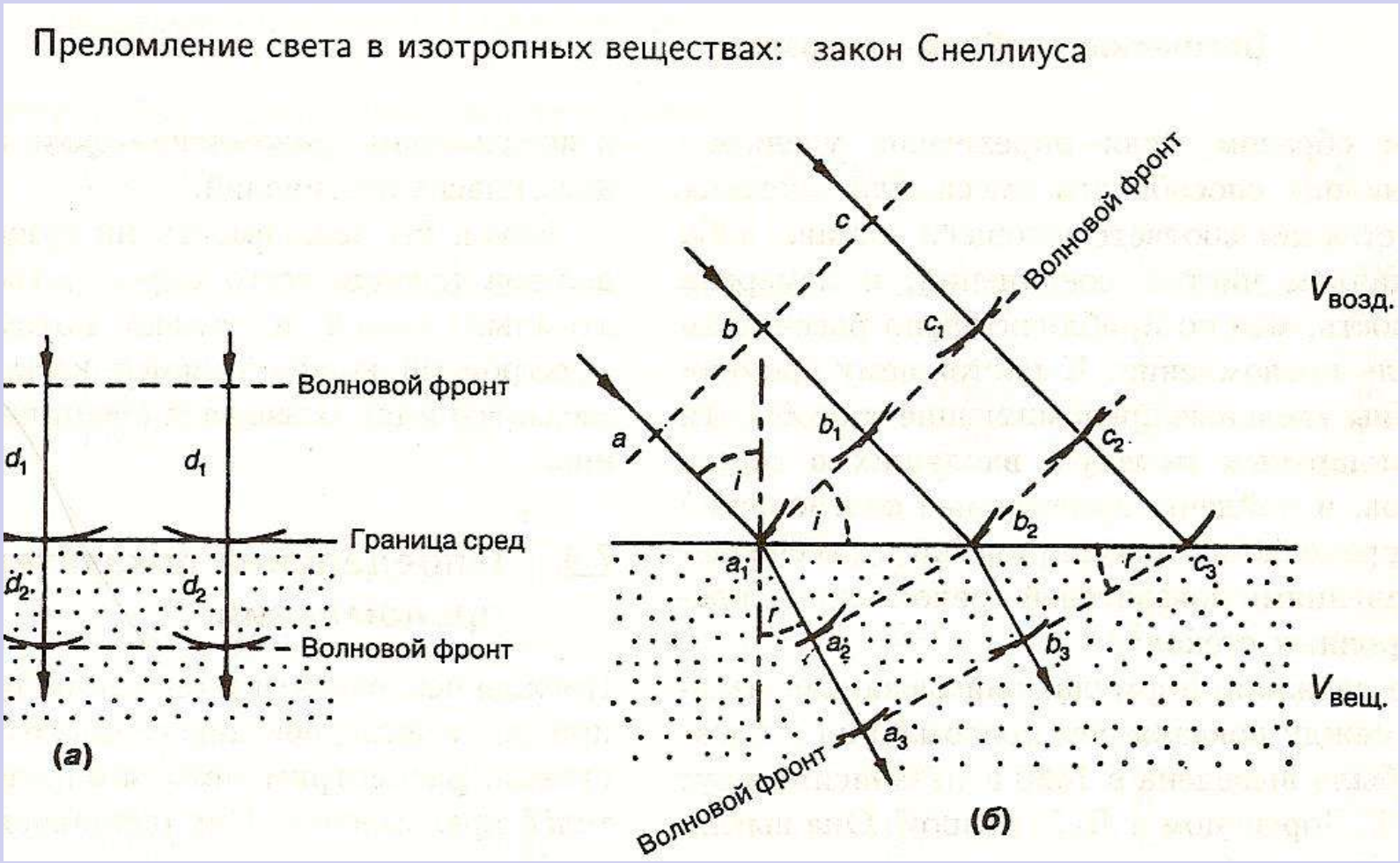
2. Отражение (блеск)

3.Светопроницаемость (прозрачность)

4. Цвет и черта

5.Люминесценция

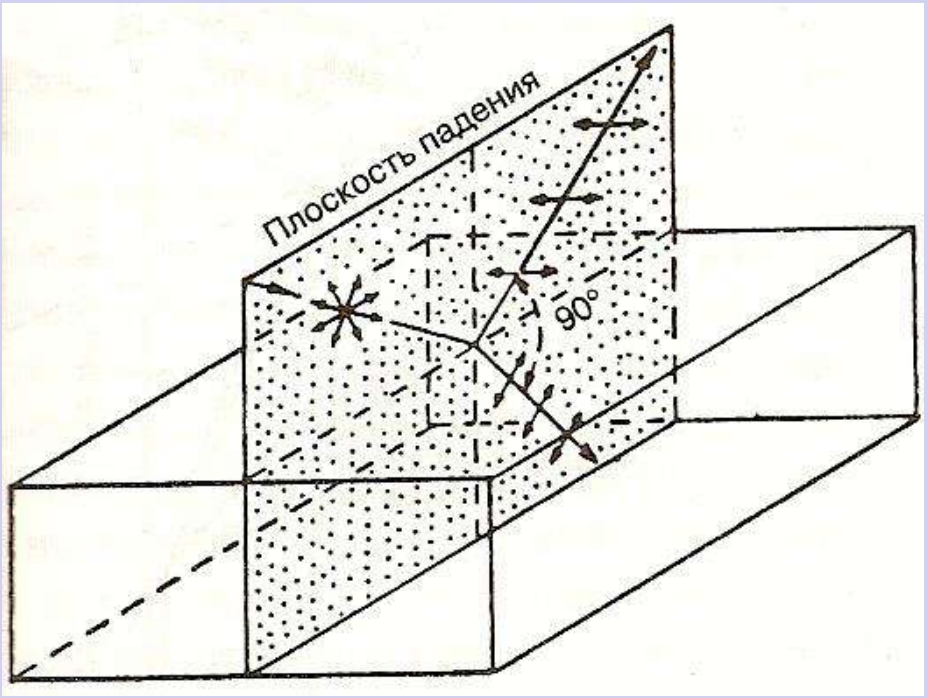
Оптические свойства - преломление



•***Показатель преломления*** **показывает во сколько раз скорость света в одной среде отличается от скорости света в другой. Если одна из сред – вакуум, то такая величина называется *абсолютным показателем преломления* (n).**

$$n = \sin i / \sin r$$

Оптические свойства
двулучепреломление





Свет, перпендикулярно падающий на *анизотропный* кристалл, распадается на два луча, только один из которых преломляется – он называется необыкновенным лучом (*е-луч*), луч, который не испытывает преломления, называется обыкновенным (*о-луч*).

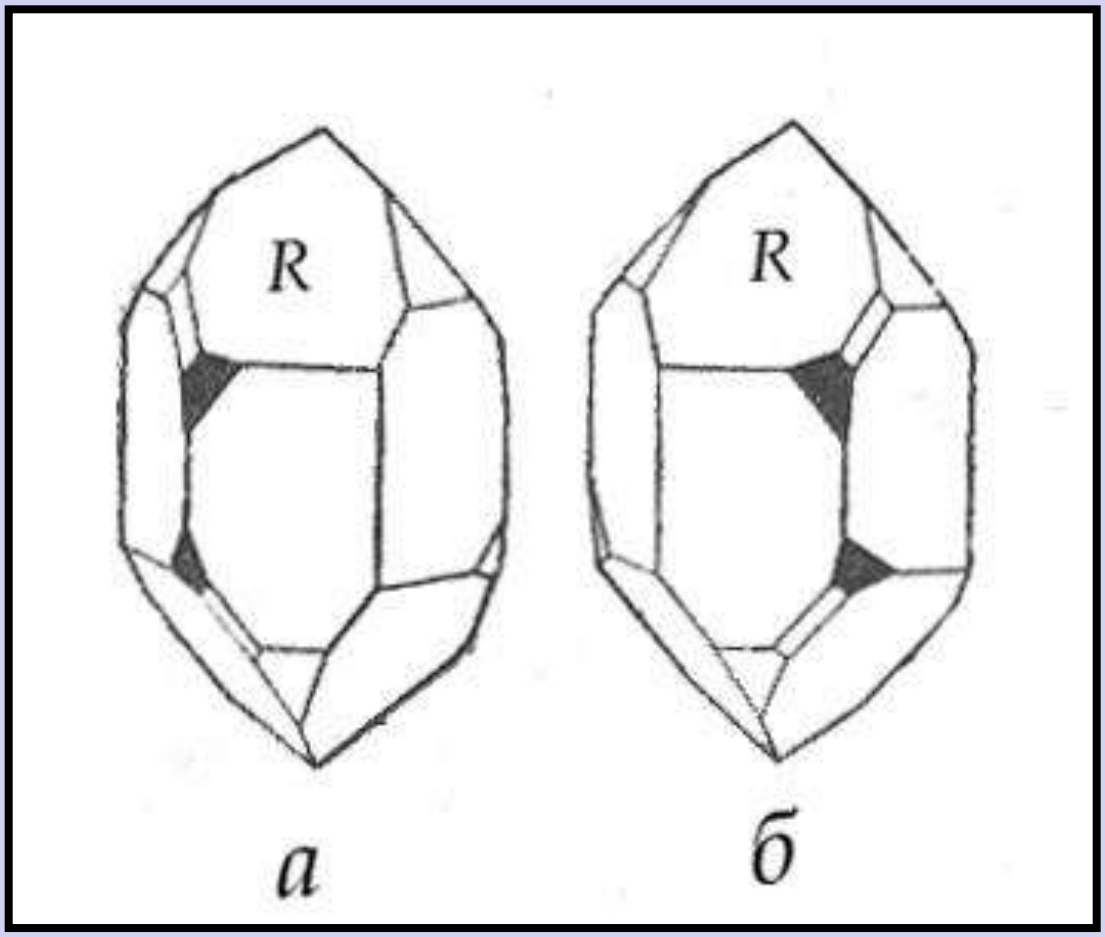
Оптически активные кристаллы

Оптическая активность - способность среды вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через неё оптического излучения (света).

Кристаллы оптически-активных кристаллов всегда существуют в двух формах — правой и левой; при этом они ***энантиоморфны.***

Симметрия оптически активных кристаллов описывается 11 точечными энантиоморфными группами, не содержащими элементы симметрии 2-го рода:

1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432.

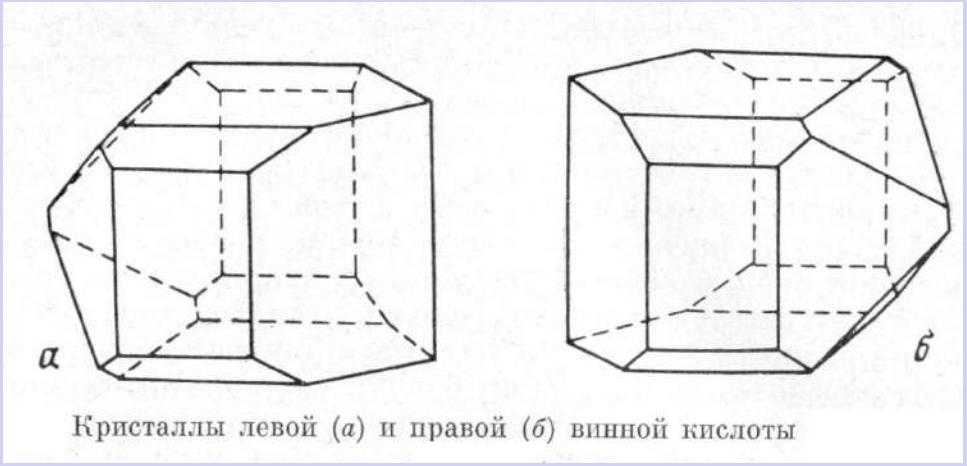


Энантиоморфные кристаллы кварца: в левом кварце (*а*) ближайшие грани определенной простой формы (зачернены) располагаются слева от грани *R*, в правом (*б*) - справа



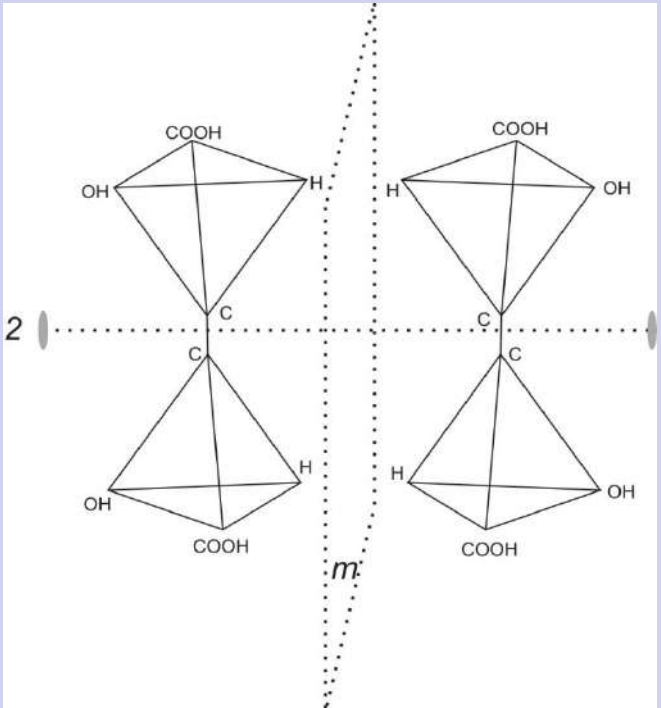
Л. Пастер,
1822-1895

Энантиоморфизм



Кристаллы левой (*а*) и правой (*б*) винной кислоты

Хиральность

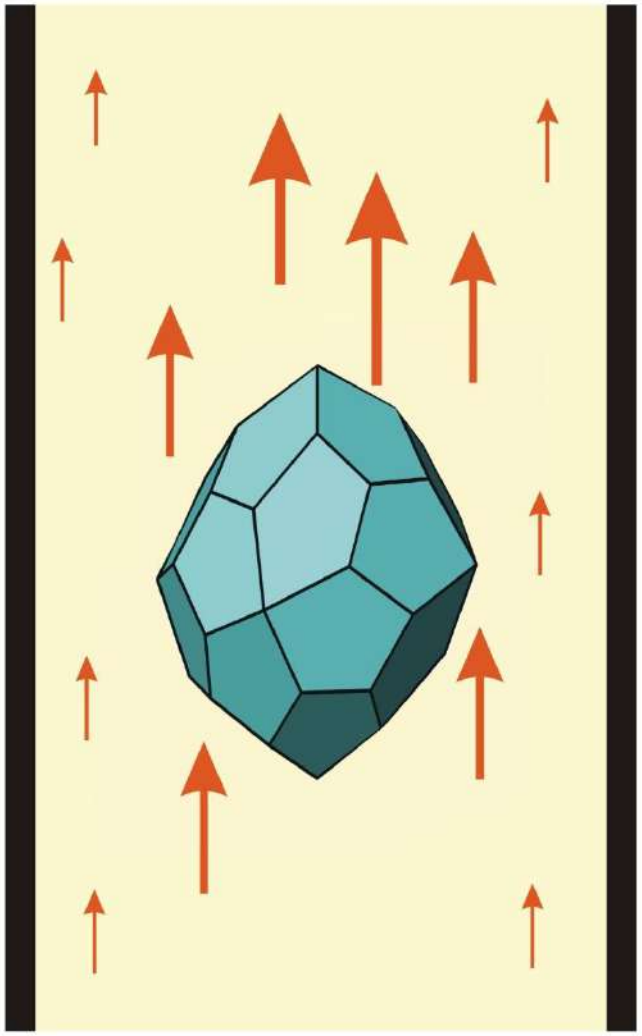


Молекулы правой и левой винной кислоты

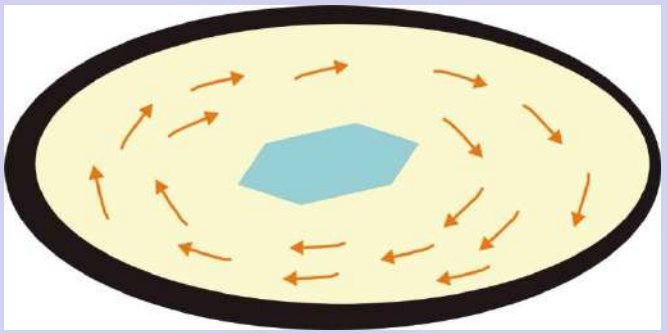
Относительная распространенность правого и левого кварца (Дэна и др., 1966)

Количество изученных кристаллов	Левый, %	Правый, %	Районы
4442	50,05	49,95	Бразилия
2415	50,68	49,32	Колумбия
1811	50,6	49,4	Швейцария
6404	50,61	49,39	СССР
298 (несдвойникованные)	50,7	49,3	США, Аляска
383 (дофинейские двойники)	50,1	49,9	США, Аляска
214 (несдвойникованные)	52,3	47,7	Австрия
840 (дофинейские двойники)	50,7	49,3	Австрия
Всего 16807	50,5	49,5	

Рост кристаллов и концентрационные потоки в гравитационном поле



Вид сбоку



Вид сверху



Полезные советы заблудившимся в лесу



Если вы заблудились в лесу, то нужно не паниковать, а посмотреть с какой стороны на деревьях растет мох. Говорят, вид мха успокаивает



Если вы заблудились в лесу, чтобы сориентироваться, осмотрите ближайшее дерево со всех сторон:

если это пальма - вы на Юге!



Если вы заблудились в лесу, а компаса под рукой нет, дождитесь осени — птицы полетят на юг.

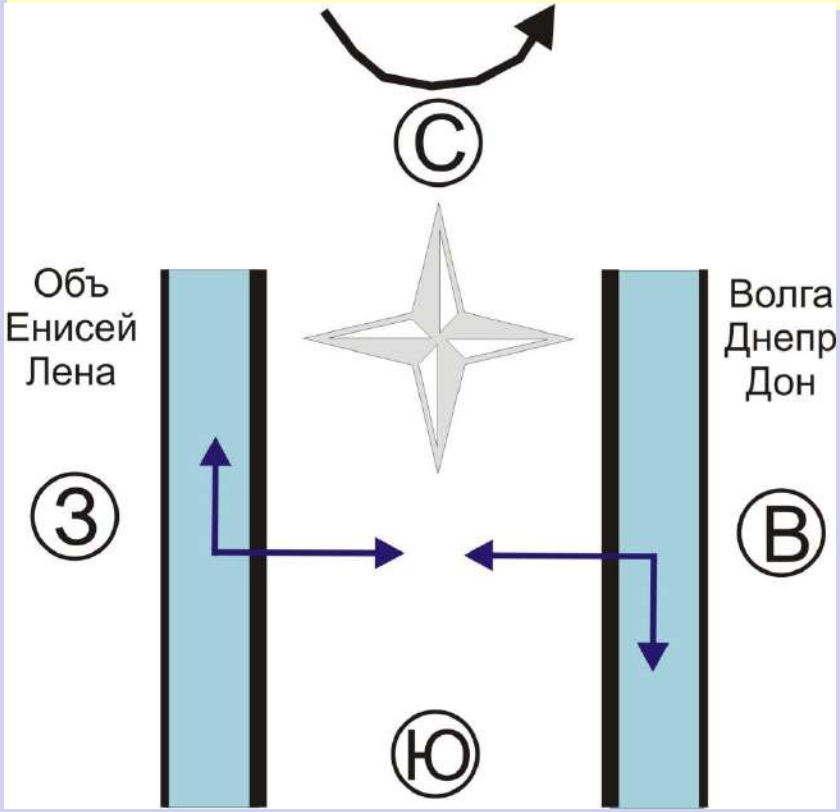


Что делать, если вы заблудились в лесу:

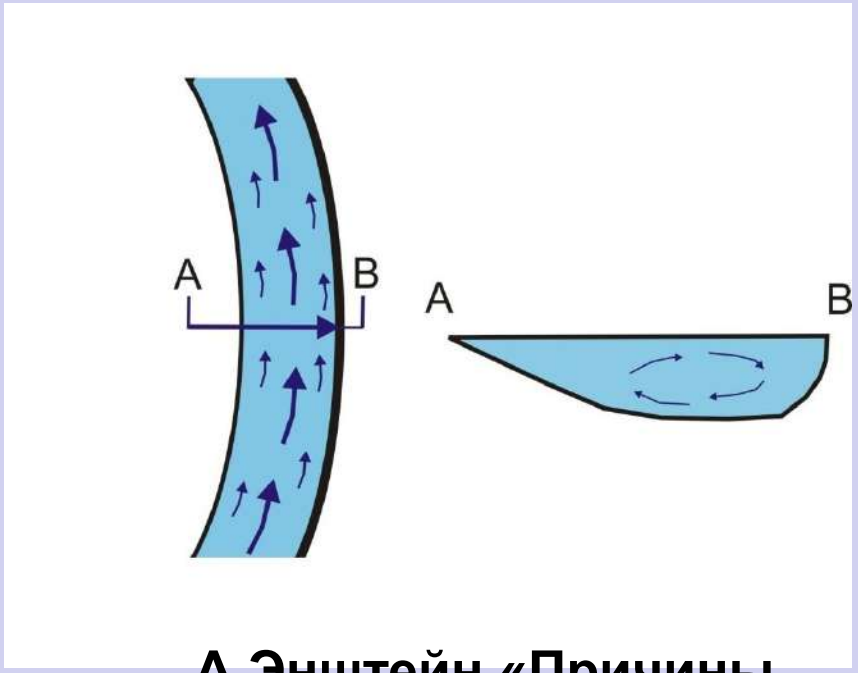
1 - Постарайтесь поймать интернет
2 - Репостните экстремистский пост
3 - Ждите.., вас найдут непременно



Вращение Земли и закон Бэра



В южном полушарии реки ведут себя противоположным образом



А.Энштейн «Причины образования извилин в руслах рек и так называемый закон Бэра». 1926 г.

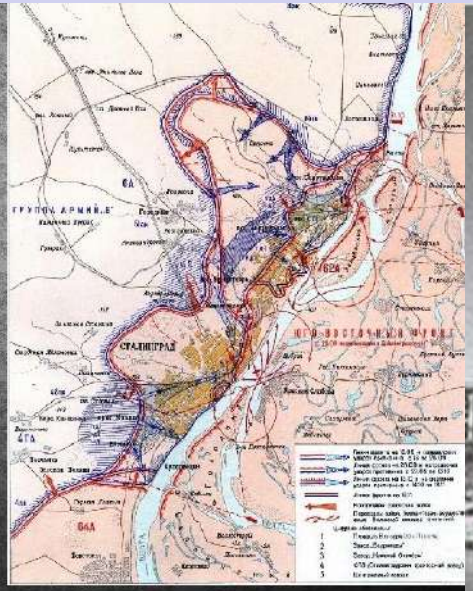
«Относительно небольшие постоянно действующие причины способны оказывать значительное влияние» А.Энштейн. 1926 г.

Вращение Земли и закон Бэра

Сталинградская битва (**17 июля 1942 — 2 февраля 1943**).
Является крупнейшей сухопутной битвой в истории человечества.

Наступательная операция светских войск "Уран" под Сталинградом
19 ноября 1942 года началось наступление Красной Армии в рамках операции «Уран».

Операция «Кольцо»
Всего в ходе операции «Кольцо» в плен были взяты более 2500 офицеров и 24 генерала 6-й армии. Всего же были взяты в плен свыше 91 тысячи солдат и офицеров вермахта.





Сталинград. Западный берег Волги. 1942.





Вращение Земли и закон Бэра



Киев. Западный берег Днепра. 1943.







Цвет кристалла

Цвет предмета определяется поглощением (абсорбцией) некоторой части естественного спектра, при этом

цвет соответствует не поглощенной части спектра.

Классификация цветов кристалла по происхождению

1. *Идиохроматическая окраска*. Связана с внутренним строением кристалла
2. *Аллохроматическая окраска*. Определяется окрашенными примесями — хромофорами (ионами или более крупными частицами).
3. *Псевдохроматическая окраска*. Возникает при дифракции света, при рассеянии, преломлении, и т.д.

Цвет кристалла

Цвет предмета определяется поглощением (абсорбцией) некоторой части естественного спектра, при этом

цвет соответствует не поглощенной части спектра.

Золото и серебро





Идиохроматическая окраска - примеры

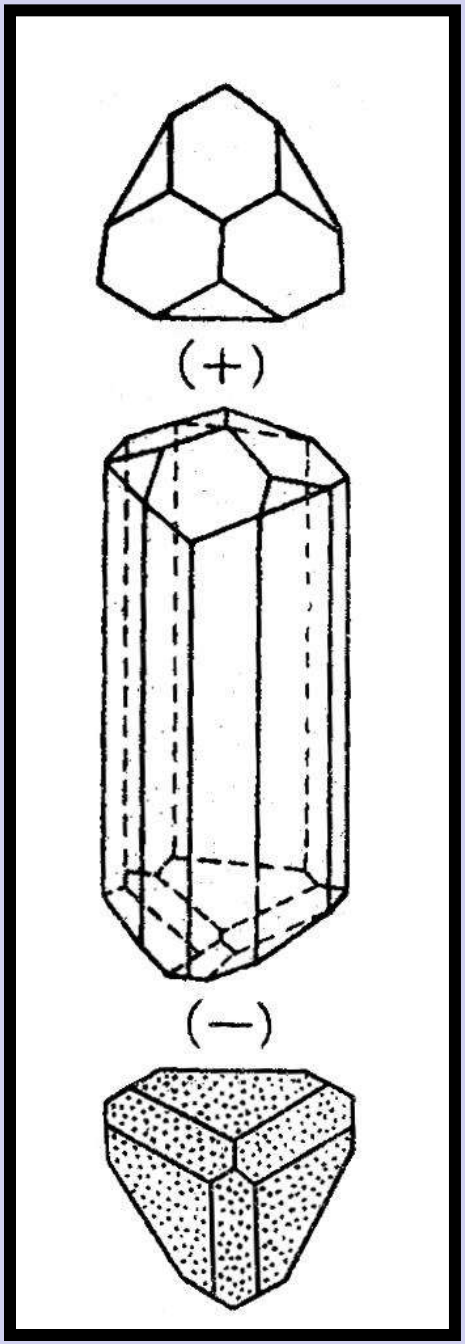
При поглощении атомом металла фотона определенной длины волны, один из его электронов переходит с *d*-орбитали на *s*-орбиталь.

У серебра энергетическая разница между этими орбиталями довольно велика, так что подобный переход могут вызвать только фотоны с ультрафиолетовой длиной волны (менее 3800 Å, что соответствует энергиям фотонов более 3,25 эВ). Фотоны видимого диапазона меньшей энергии отражаются от атома (именно поэтому из серебра можно изготавливать зеркала отличного качества).

Что же касается золота, то релятивистские эффекты приводят к уменьшению энергии его *s*-орбиталей и к повышению энергии *d*-орбиталей. Поэтому величина энергетического зазора между ними сужается по сравнению с серебром, и для перехода электрона с *d* на *s* орбиталь золота достаточно уже энергии фотона от 2,6 эВ, что соответствует «синей» длине волны (4400-4850 Å). Фотоны всех других цветов с меньшей энергией отражаются от поверхности металла, и мы можем наблюдать типичный для золота желтый цвет (желтый = белый - синий).







Пироэлектрический эффект -

возникновение разноименных зарядов на противоположных концах кристалла под действием температуры.

Пироэлектрический эффект - векторное свойство, может возникнуть лишь в диэлектрических кристаллах с единственным полярным направлением - направлением, противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии, т. е. в кристаллах, относящихся к одному из

10-ти полярных классов симметрии:

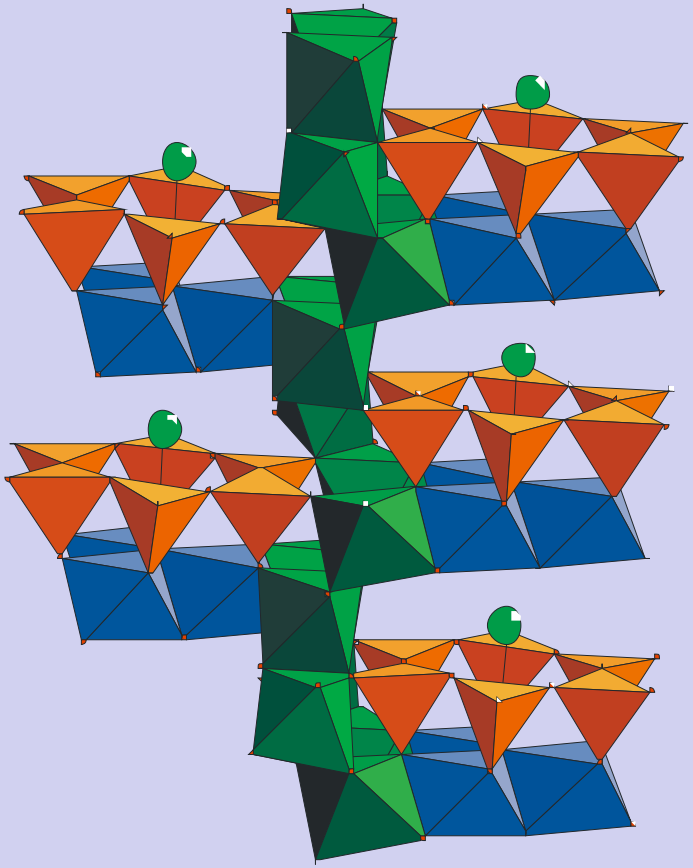
1, 2, 3, 4, 6, *m*, *mm*2, 3*m*, 4*mm*, 6*mm*.

Турмалины (их много разных)

$(Na,Ca)(Li,Mg,Al)(Al,Fe,Mn)_6\,(BO_3)_3\,[Si_6O_{18}]\,(OH)_4$



В структуре турмалина полярные кольца Si_6O_{18} (симметрия кольца $6mm$), ориентированы все в одну сторону, что приводит к появлению пироэффекта



Турмалинщики

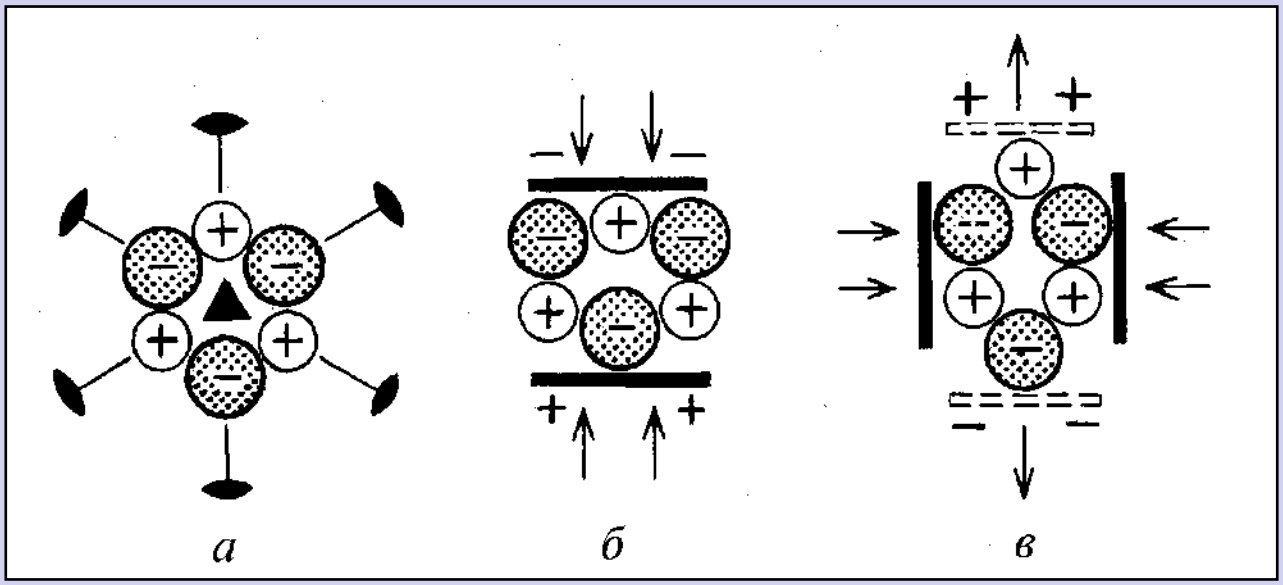


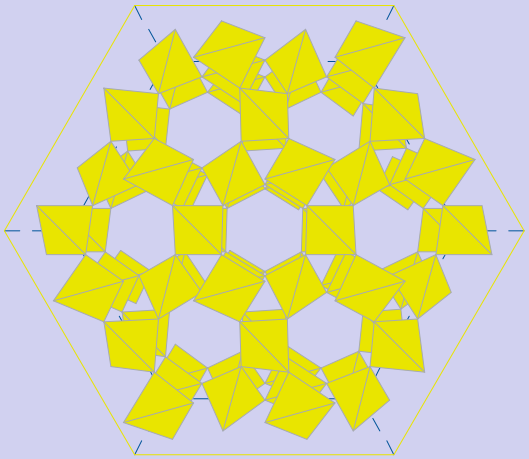
Есть люди, изучающие турмалины всю жизнь.. Это своеобразный закрытый минералогический мировой кружок по интересам, где все друг друга знают.

Пьезоэлектрический эффект

возникновение электрической поляризации под действием механических напряжений, и обратное явление – деформация кристалла под действием электрического поля. Это свойство возникает только в кристаллах, лишенных центра инверсии, т.е. имеющих полярные направления и принадлежащих к одному из 20-ти ацентричных классов симметрии

1, 2, 3, 4, 6, *m*, *mm*2, 3*m*, 4*mm*, 6*mm*,
222,4, 422, -4*m*2, -6, 622, -6*m*2, 32, -43*m*, -3





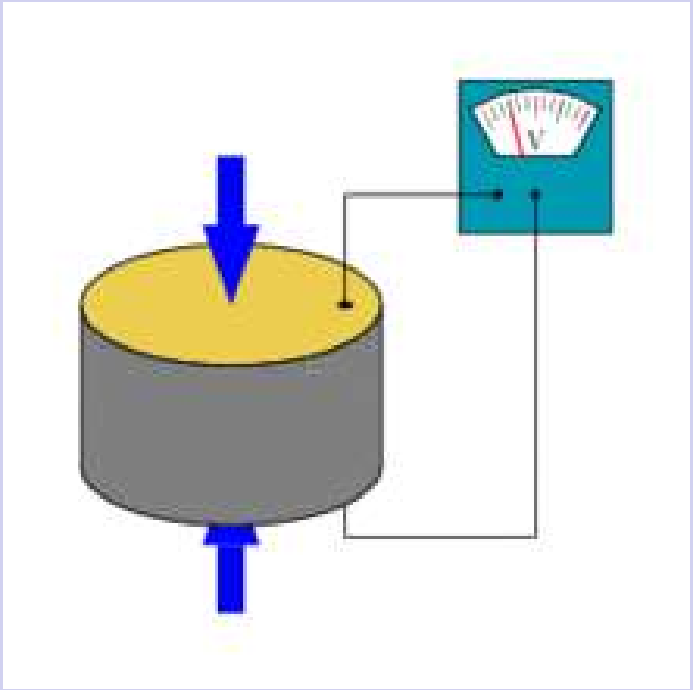


Схема появления пьезо-электрического эффекта при сжатии (б) и растяжении (в) фрагмента структуры кварца (а) вдоль одной из полярных осей 2-го порядка

Во время Второй Мировой Войны существовала огромная потребность в кварце для использования в военных радио- и других приборах Для изготовления пьезокварцевых пластинок пригодны только такие части кристаллов, которые не имеют двойников, трещин, включений и других дефектов.

Острая потребность в незамедлительном производстве большого количества пьезокварцевых пластинок и *низкий уровень кристаллографических знаний*, характерные для военного периода, привели к возникновению ужасающего количества отбросов кристаллосырья







Пьезо- или пиро- кристаллы надеется найти капитан Алехин в этом вещевом мешке?



(Вопрос для не читавших книжку Богомолова «Момент истины» или кино «В августе 44-ого»)







Высокий уровень кристаллографических знаний в СССР в послевоенные годы позволил создать промышленное производство синтетического кварца высочайшего качества.

Одного этого золота достаточно было бы для того, чтобы сжечь вас на костре! — завопил он. Это дьявольское золото! Человеческие руки не в силах изготовить металл такой чистоты!

Да, подумал Румата, это он молодец. Этого мы, пожалуй, недодумали.

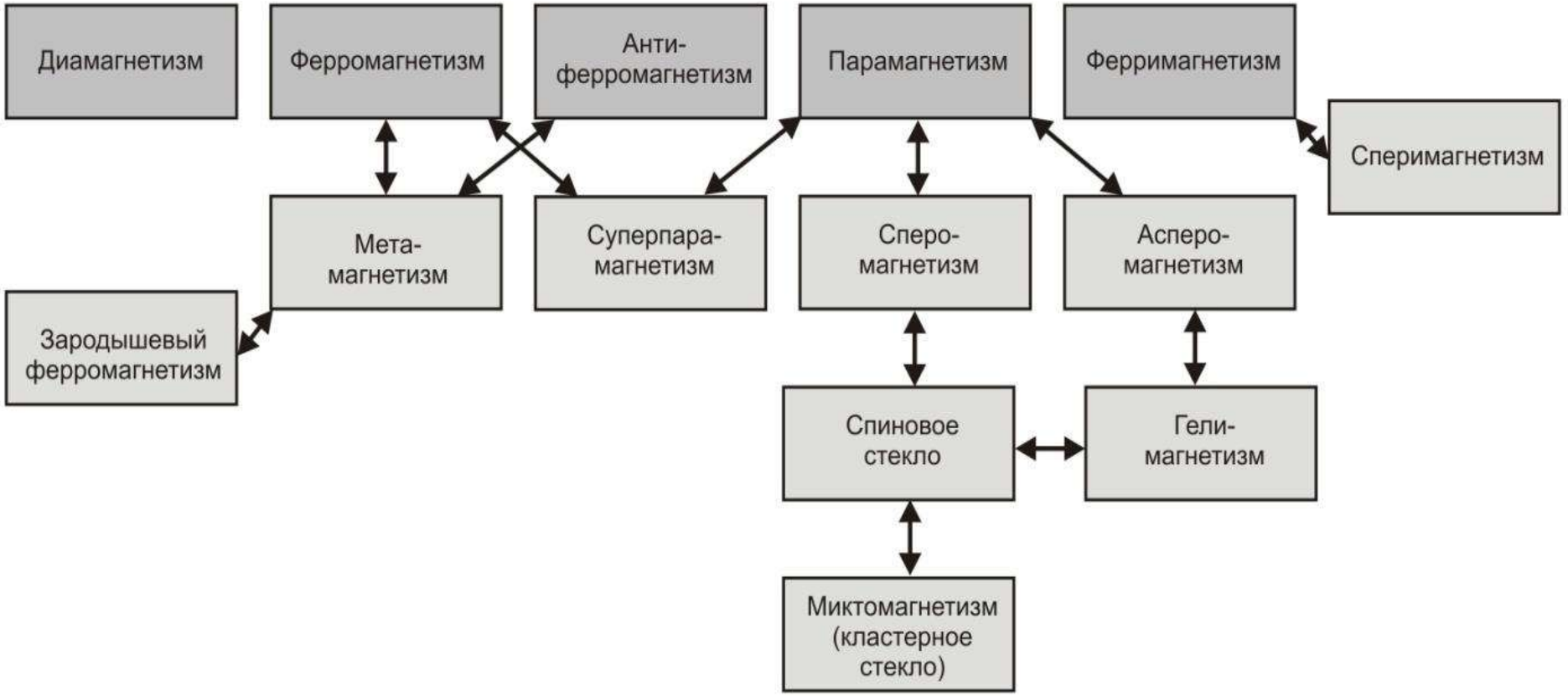


Магнитные свойства



Магнитные свойства – это способность тел взаимодействовать с магнитным полем, т.е. намагничиваться при помещении их в магнитное поле. Мерой намагниченного состояния вещества служит ***магнитный момент***.

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все кристаллы можно подразделить на «пять» групп: ***диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики***.



Подробнее об этом поговорим в курсе Кристаллохимия (2-3 семестр)

Магнитные свойства описывают в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии)

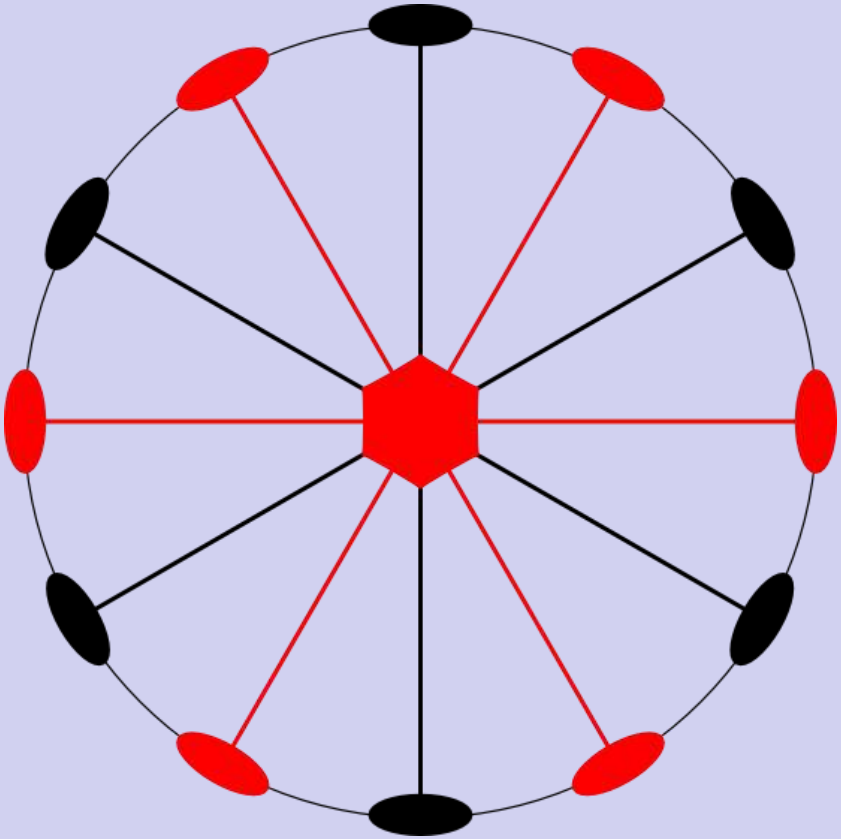


Группа антисимметрии — группа, состоящая из преобразований, которые могут менять не только геометрическое положение объекта,
но также его некоторую двухзначную характеристику.
Такой двухзначной характеристикой может быть, например:

заряд (плюс-минус),
цвет (чёрный-белый),
направление спина или магнитного момента.

Группы антисимметрии называются также группами магнитной симметрии, а также группами чёрно-белой симметрии.

Магнитные свойства описываются в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии)



Проекция группы 622

Чёрным цветом обозначены элементы обычной симметрии. Красным - элементы антисимметрии

Существует:
58 чёрно-белых класса,
32 «серых» класса.

Ну и + 32 обычных.

Итого, 122 точечных групп (классов) антисимметрии.

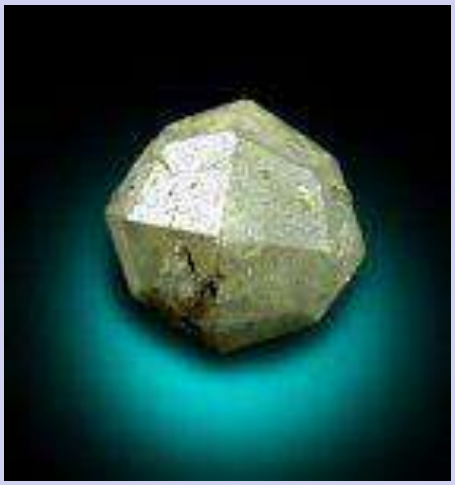


В следующий раз (для тех кто переживет контрольную работу):

ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ
(пока только низшей и средней категории, их немного, якобы 32…)

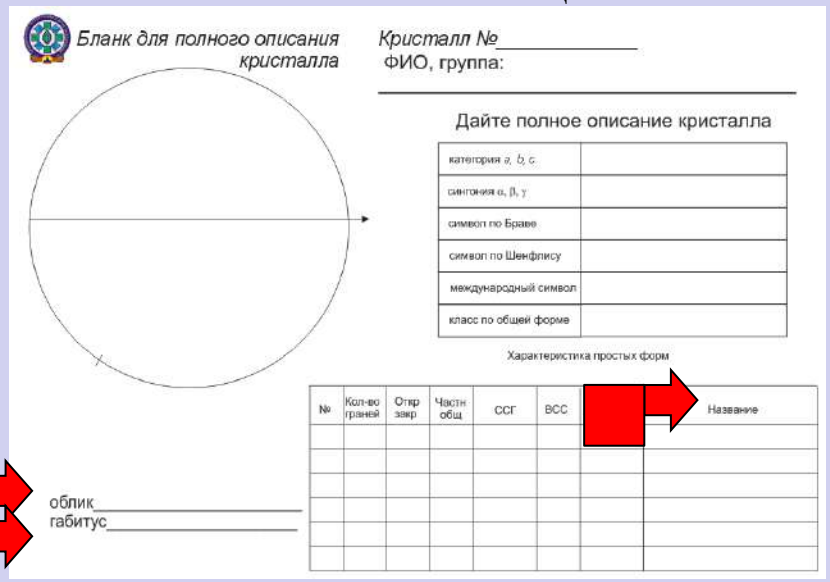
ОБЛИК – что это?

ГАБИТУС – а это еще что??









ЛЕКЦИЯ 7
ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ





Разминка



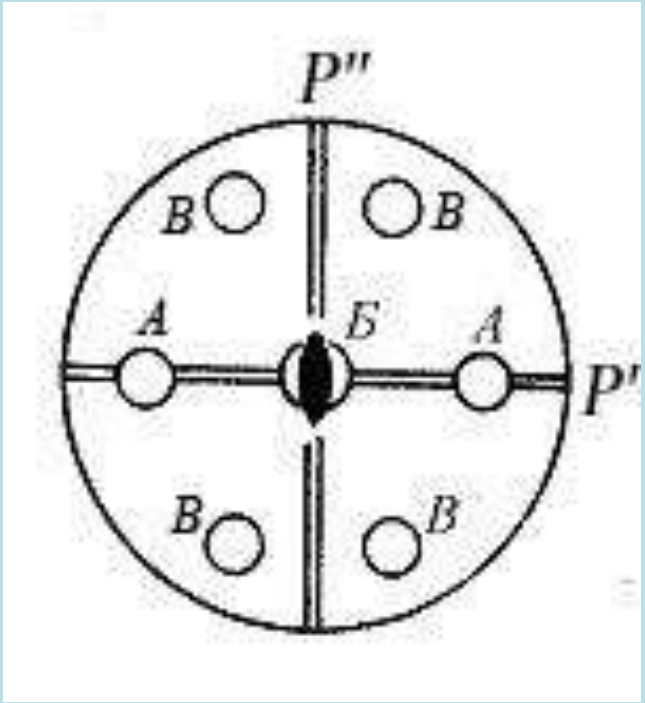
Немного повторим

Семейство граней, взаимосвязанных всеми симметрическими операциями точечной группы (класса) симметрии называют простой формой кристалла.

Грани, принадлежащие одной простой форме, равны не только внешне геометрически (увы, в основном, в идеальных, но не реальных условиях роста), **но также по своим физическим и химическим свойствам**

Если известен **класс симметрии** кристалла и **собственная симметрия грани** данной простой формы, легко вычислить **общее количество граней** (***n***) в этой простой форме:

n* = *величина симметрии класса (группы) :
величина собственной симметрии грани



А – собственная симметрия грани ***m′***,
величина симметрии – **2**,
количество граней – **4 : 2 = 2**

Б – собственная симметрия грани ***mm2***,
величина симметрии – **4**,
количество граней – **4 : 4 = 1**

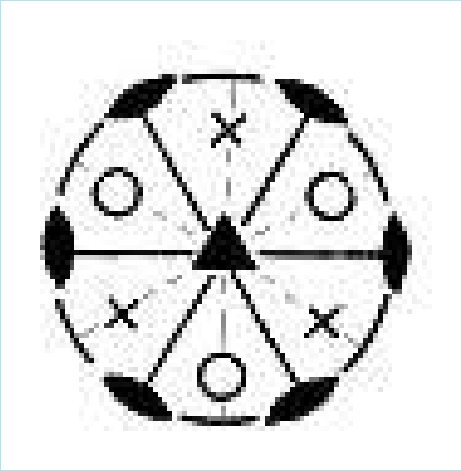
В – собственная симметрия грани **1**,
величина симметрии – **1**,
количество граней – **4 : 1 = 4**

Грань частного положения:

Перпендикулярна **единичному** особому направлению

Параллельна **единичному** особому направлению

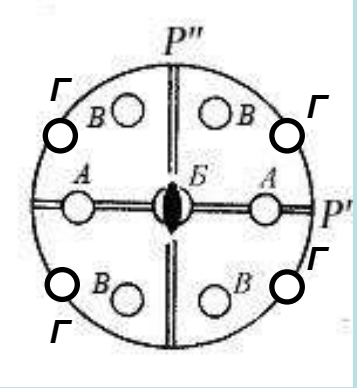
Равнонаклонна к эквивалентным особым направлениям

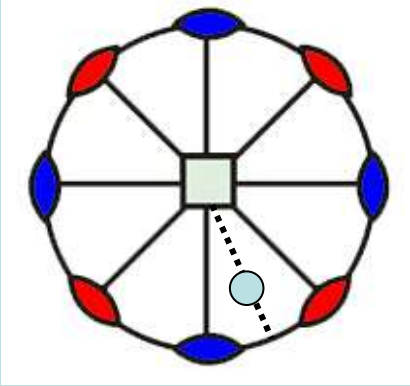


Грань равнонаклонна к эквивалентным осям 2-ого порядка, следовательно, она находится в частном положении

Грань общего положения

подвергается действию всех операций симметрии данной группы. Поэтому число граней общей формы в данной группе максимально и равно числу операций симметрии, составляющих эту группу, т. е. **равно ее порядку (размножающей способности класса)**. Число граней частной простой формы может быть либо **равно, либо меньше** числа граней общей формы, так как элементы симметрии, перпендикулярные к грани, **ее не размножают**.





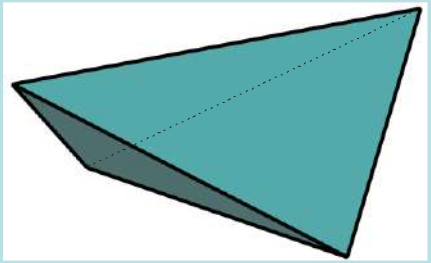
Грань равнонаклонна к неэквивалентным осям 2-ого порядка, следовательно, она находится **в общем!** положении

Понятия «***открытая***» и «***закрытая***» простая форма.

Если совокупность граней одной простой формы полностью замыкает заключенное между ними пространство, то ***она считается закрытой*** .

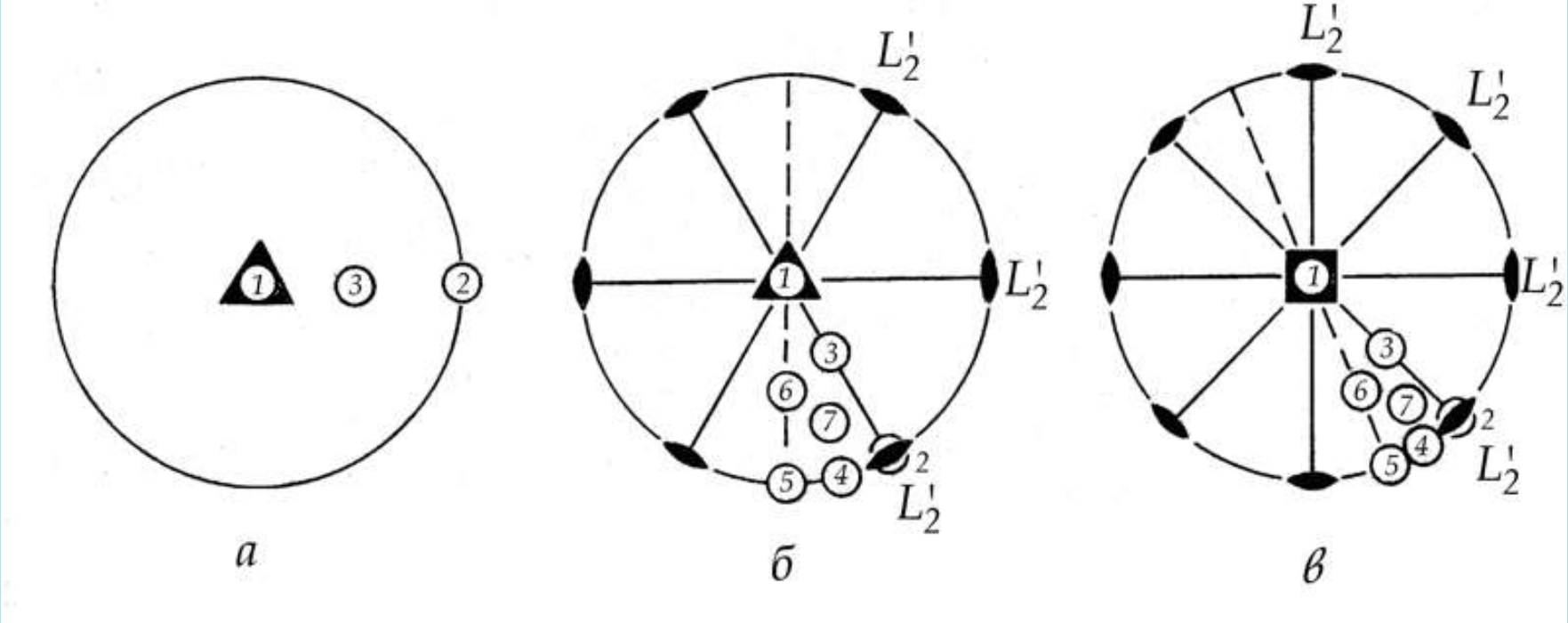
Если совокупность граней одной простой формы не замыкает заключенное между ними пространство, то ***она считается открытой*** .

Минимальное число граней для замыкания пространства – ***4***.



Открытые формы встречаются в кристаллах низшей и средней категорий, но ***не возможны в кристаллах кубической сингонии***

Принципиально различные позиции граней

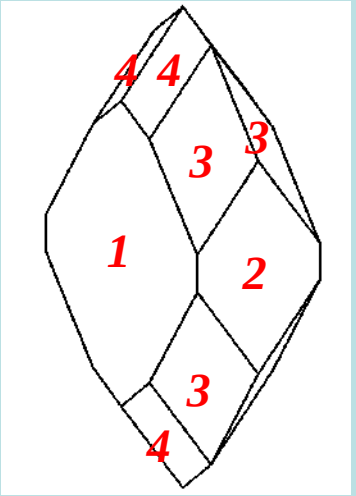


а – с единственным особым направлением (3 – общее положение)

б - с эквивалентными побочными направлениями (6 – частное, 7 – общего положения);

в – с неэквивалентными побочными направлениями (6 и 7 – общее положение).

В огранке кристалла могут участвовать грани либо одной простой формы (закрытой), либо нескольких, образуя *комбинационные многогранники*.

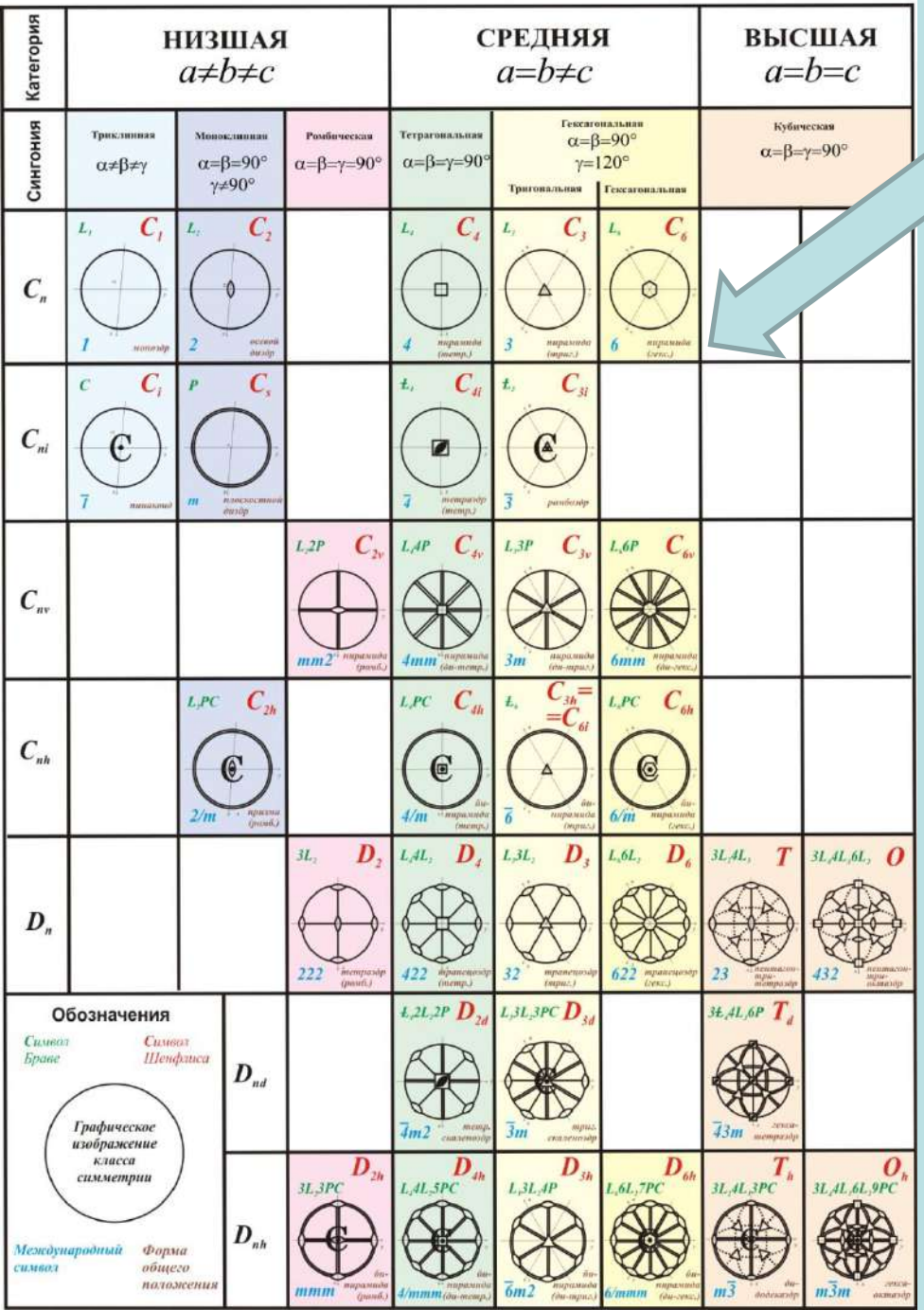


В одном классе может быть несколько принципиально разных частных положений и **только одно общее.** Общие формы в 32 классах НЕ ПОВТОРЯЮТСЯ

Поэтому общая простая форма служит характеристикой данного класса симметрии, ***передавая ему свое название***.

Число простых форм кристаллов конечно и якобы «равно **47»** (***32***+***15***).

32 КЛАССА СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ





Шубников Алексей Васильевич (1887—1970) советский кристаллограф, кристаллофизик. Академик АН СССР. Герой Социалистического Труда.

Внёс значительный вклад в физику твёрдого тела. Основные труды посвящены теории симметрии и теории роста кристаллов. Развив учение об антисимметрии, вывел 58 точечных кристаллографических групп антисимметрии (шубниковские группы).

Его имя носит Институт кристаллографии РАН



в

НИЗШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ

32

ПРОСТЫЕ ФОРМЫ

(по названию)

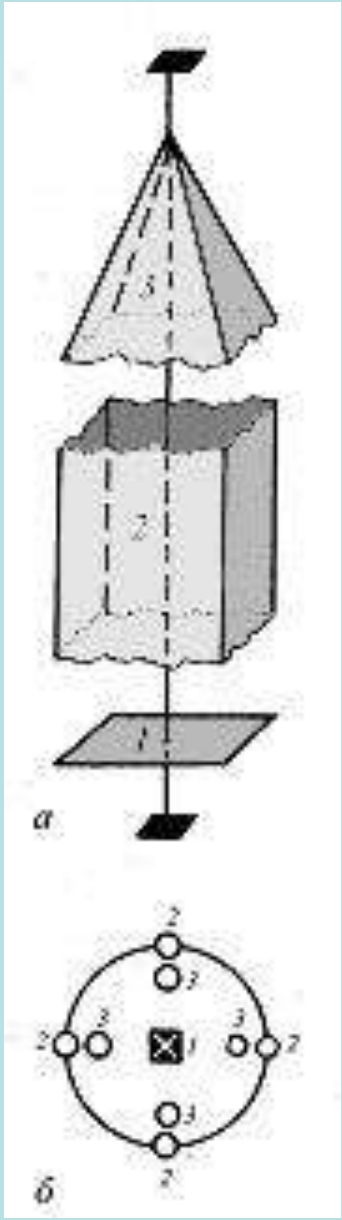
В основу названий простых форм положены греческие слова

μονο –	моно	один,
δι –	ди	два
τρι –	три	три
τετρα –	тетра	четыре
πεντα –	пента	пять
εξα –	гекса	шесть
οκτα –	окта	восемь
δεκα –	дека	десять,
δωδεκα –	додека	двенадцать,
εδρα –	эдра	грань,
τραπεξιον	трапеца	4-угольник с двумя неравными и двумя равными сторонами,
πρισμα	призма	призма
πυραμιζ	пирамида	пирамида
πινακοειδηζ	пинакоид	имеющий вид доски,
σκαληνοζ	скалена	косоугольный треугольник

Простые формы кристаллов в классах C_n

Грань 1, перпендикулярная расположенной вертикально поворотной оси *Ln*, не размножается этой осью. Такая одногранная форма независимо от порядка оси называется ***моноэдром*** (от греч. *моно* (ονομ) – один, *эдра* (αρδε) – грань)

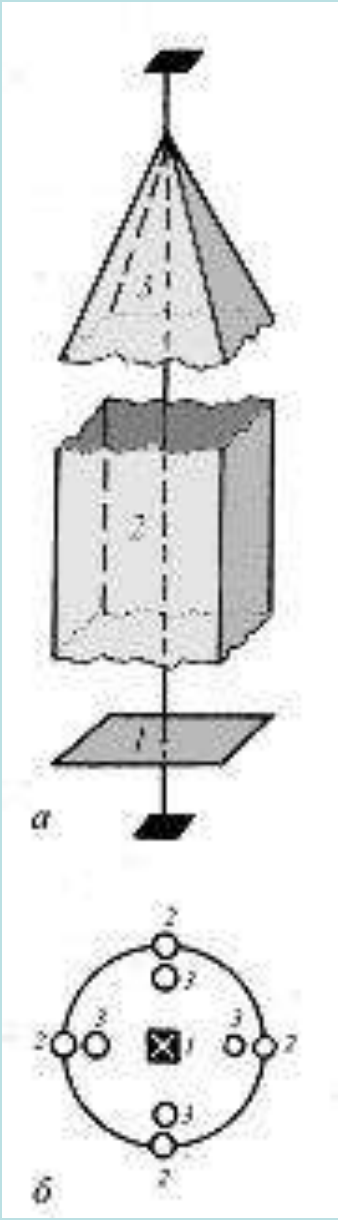
Грань 2, параллельная оси L_n, размножаясь этой осью, создает простую форму, грани которой пересекаются по параллельным ребрам, – ***n-гональную призму*** с правильным *n*-угольником в перпендикулярном этой оси сечении. ***n*-гональные** призмы в зависимости от порядка главной оси могут быть ***гексагональными, тетрагональными, тригональными***.

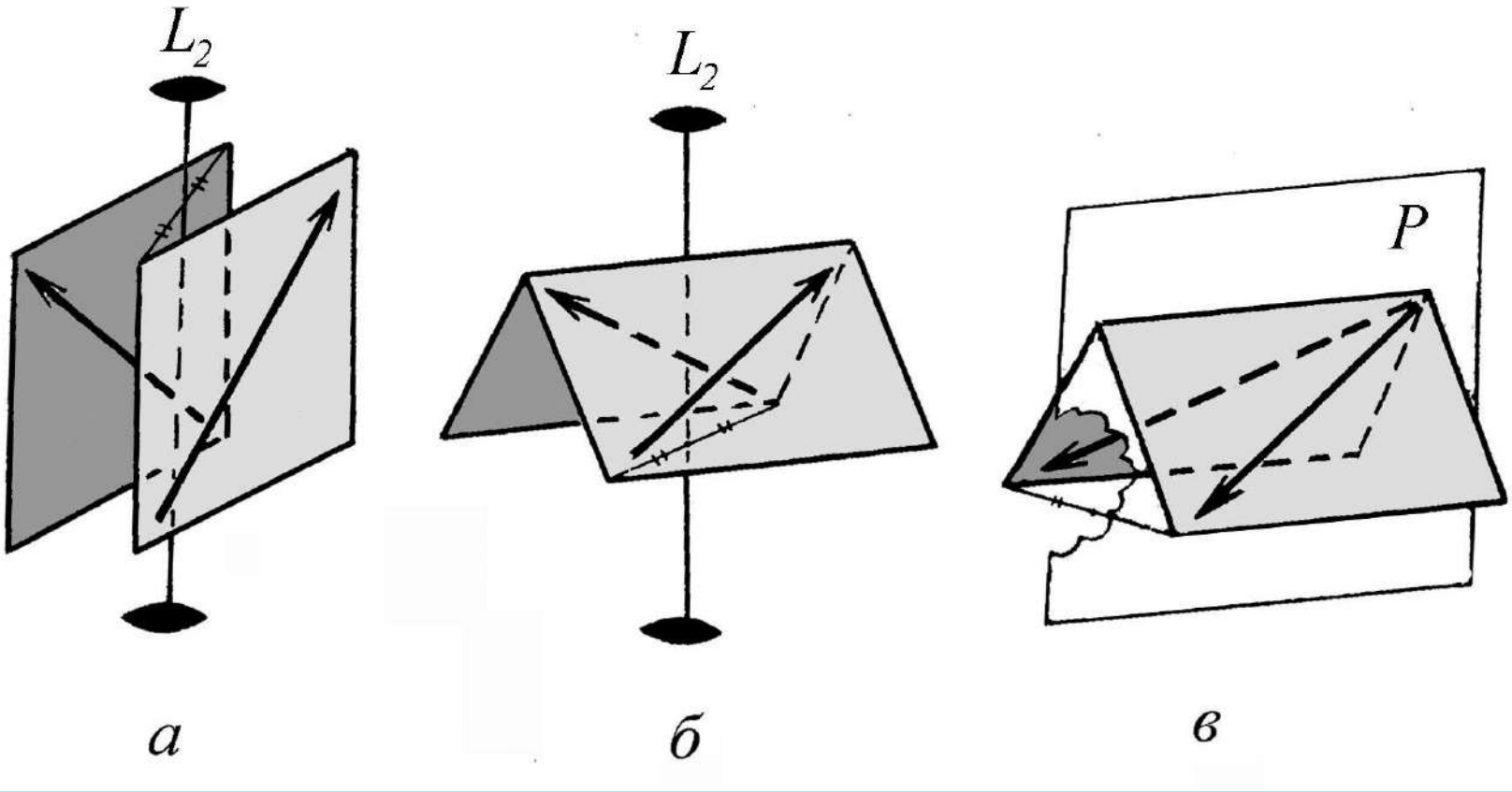


Простые формы кристаллов в классах C_n

В случае вертикальной оси 2-го порядка (класс C_2) получаем две параллельные грани – «вырожденную» двугранную ***дигональную*** призму, называемую ***пинакоидом*** (от греч. ***пинакс*** (ξανιπ) – дощечка).

Грань 3, расположенная под косым углом к оси L_n, размножаясь ею, образует форму – ***n-гональную пирамиду***. Так же как и *n*-гональные призмы, *n*-гональные пирамиды различаются своими сечениями, перпендикулярными главной оси *Ln*: ***гексагональная пирамида, тетрагональная, тригональная***. Если главная ось 2-го порядка, то ***дигональная*** пирамида вырождается в форму из двух наклонных пересекающихся граней, напоминающую косую «крышу» и называемую ***осевым диэдром*** (греч. *ди* (ιδ) – дважды)

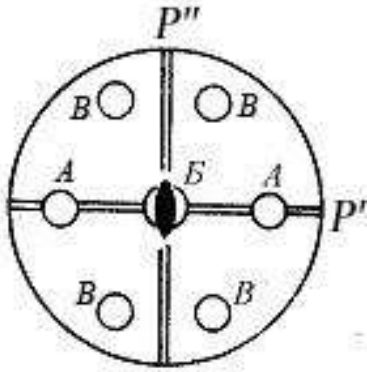


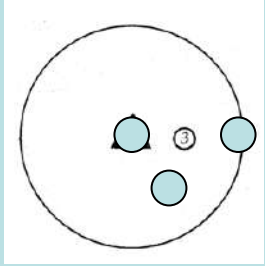


Пинакоид осевой и плоскостной диэдр

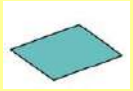
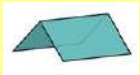
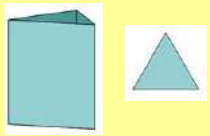
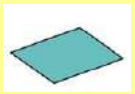
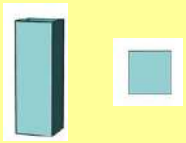
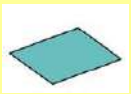
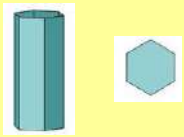


Совет – нанимайте бригаду, которая умеет строить крыши типа «А» (***симметризованный диэдр***)





Классы с единственным особым направлением C_n

	Класс	1	2	3	Название по общей форме
1	C_1				*моноэдрический*
2	C_2		 пинакоид	 диэдр (ос.)	*диэдрический осевой*
3	C_3				*тригонально-пирамидальный*
4	C_4				*тетрагонально-пирамидальный*
5	C_6				*гексагонально-пирамидальный*

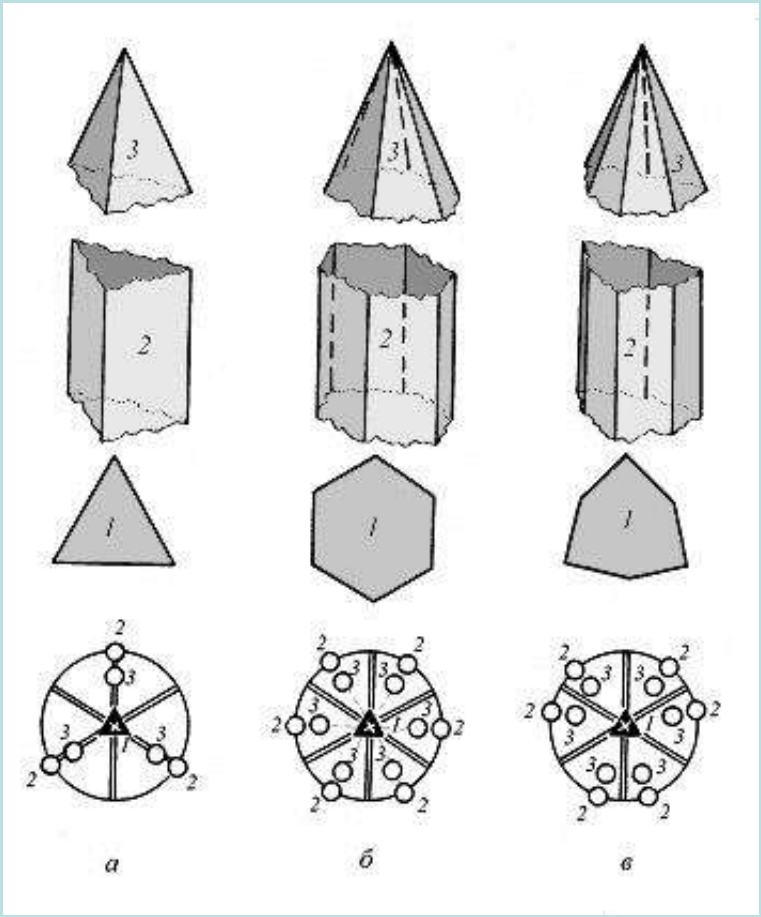
моноэдр

n-гональная призма

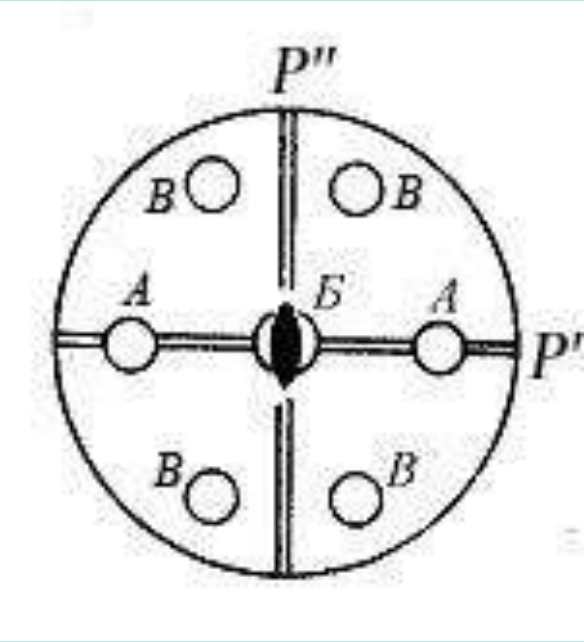
n-гональная пирамида

Простые формы кристаллов в классах C_{nv}

Помимо призм и пирамид с ***n*-гональными** сечениями в указанных классах есть простые формы, образованные гранями, расположенными под произвольными углами к эквивалентным плоскостям симметрии. В главных сечениях таких форм при равных сторонах углы равны через один – это так называемые ***ди-n-гональные*** сечения. Отсюда и названия образованных такими гранями простых форм – ***ди-n-гональные призмы*** (частные пр. ф.) и ***ди-n-гональные пирамиды*** (общие пр. ф.).

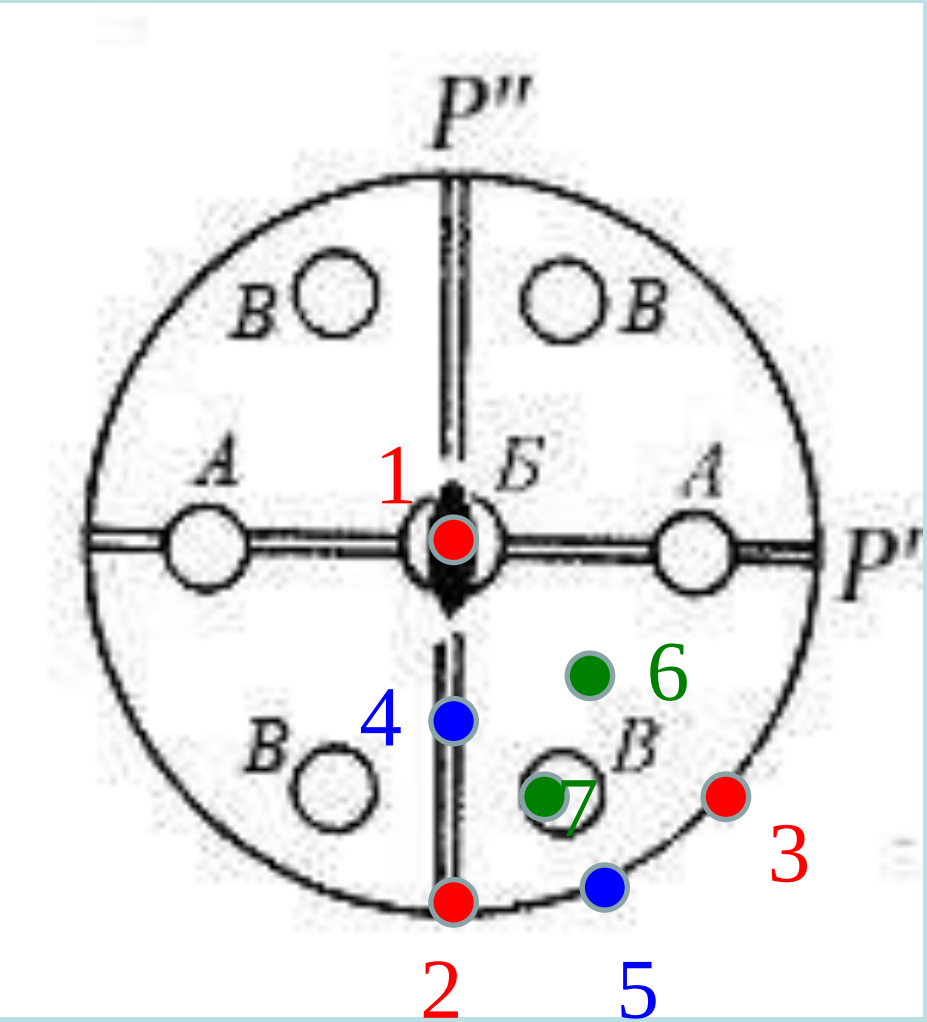


В классе C_{2v} грани, параллельные одной из плоскостей и перпендикулярные другой, образуют ***пинакоид*** (вырожденную двухгранную призму), а расположенные наклонно к плоскостям симметрии образуют в перпендикулярном оси L_2 сечении ромб. Отсюда частная простая форма, образованная гранями, параллельными оси L_2, называется ***ромбической призмой***, а общая (В), образованная наклонными - ***ромбической пирамидой***.

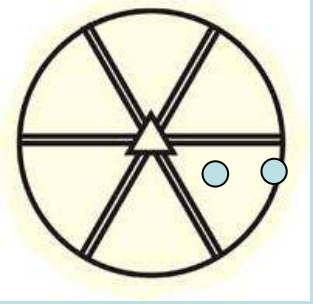


В классе $C_s = P$ грани размножаются лишь отражением в единственной плоскости симметрии, и новой будет лишь общая простая форма, образованная двумя наклонными к плоскости гранями – «прямая крыша», – *диэдр плоскостной*.

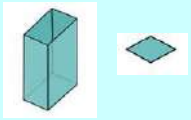
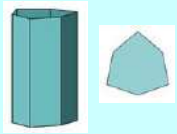
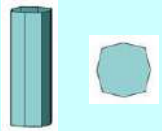
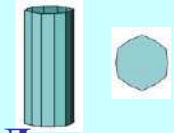
Давайте разберем mm2 класс, уж больно интересно



1
2
3
4
5
6
7

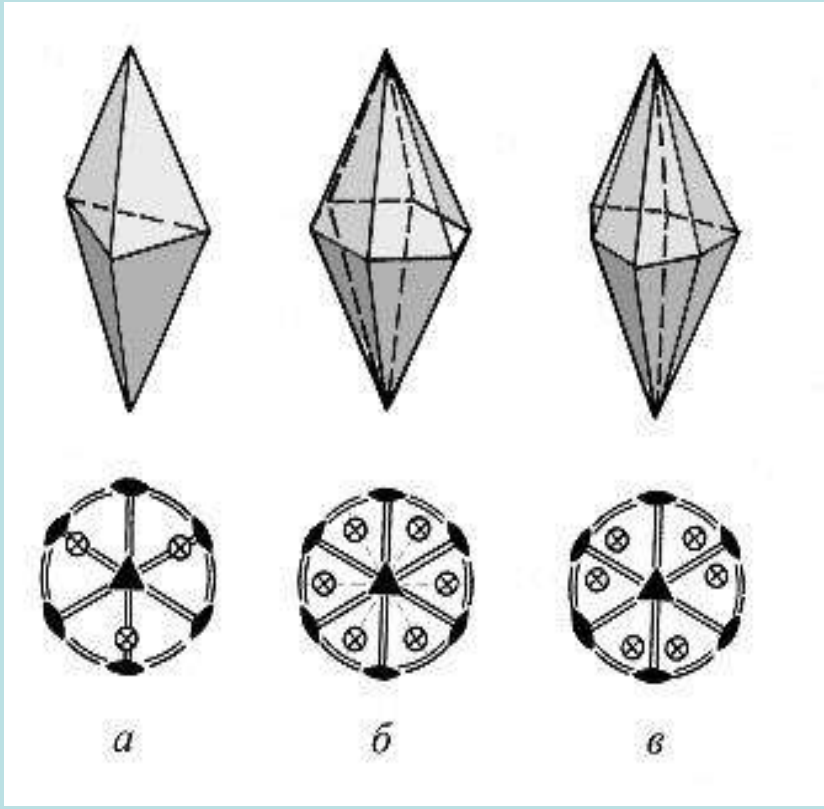


Классы C_{nv}

Класс	1-3	4	5	6	7	Название по общей форме
$C_{1v}= C_{1h}= P$	*Пов-тор*	 диэдр (пл.)			 диэдр (пл.)	*диэдрический плоскостной*
C_{2v}						*ромбо-пирамидальный*
C_{3v}						*дитригонально-пирамидальный*
C_{4v}						*дитетрагонально-пирамидальный*
C_{6v}		 Ди-*n*-гональная призма			 Ди-*n*-гональная пирамида	*дигексагонально-пирамидальный*

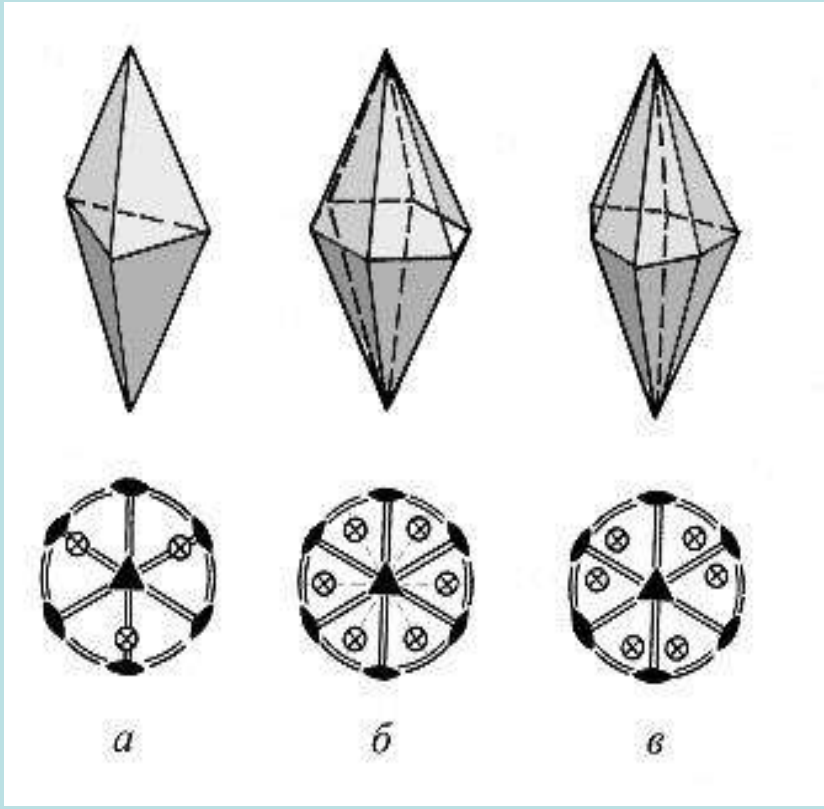
Простые формы кристаллов в классах C_{nh} и D_{nh}

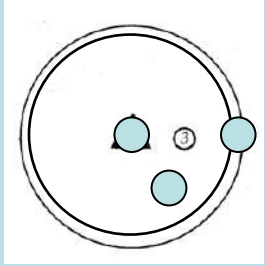
Неизменными в классах C_{nh} и D_{nh} останутся лишь призматические формы – ***n-гональные*** **и** ***ди-n-гональные призмы.*** Остальные простые формы получаются отражением выведенных ранее в классах C_n и C_{nv} простых форм в горизонтальной плоскости симметрии P_h, перпендикулярной главной оси:



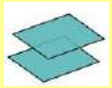
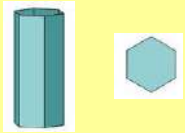
Простые формы кристаллов в классах C_{nh} и D_{nh}

Моноэдры при этом превратятся в ***пинакоиды***;
пирамиды создадут новые, но уже закрытые простые формы – ***n-гональные и ди-n-гональные бипирамиды***.
Диэдры из классов L_2 и $L_2 2P$ превратятся в простую форму из четырех попарно параллельных граней, т. е. призму с ромбическим сечением – ***ромбическую призму*** (лежащую на боку), геометрически подобную выведенной ранее в классе ***C2v***





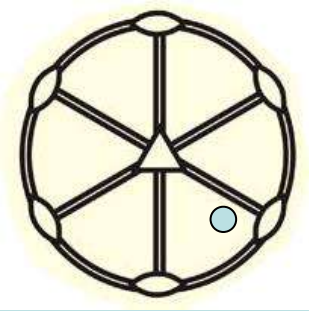
Классы с единственным особым направлением C_{nh}

Класс	1	2	3	Название по общей форме
C_{2h}		 пинакоид	 Ромб. призма	*ромбо-призматический*
C_{3h}		 призмы неизменны		*тригонально-бипирамидальный*
C_{4h}				*тетрагонально-бипирамидальный*
C_{6h}				*гексагонально-бипирамидальный*

моноэдры станут пинакоидами

n-гональная призма

n-гональная бипирамида



Классы D_{nh}

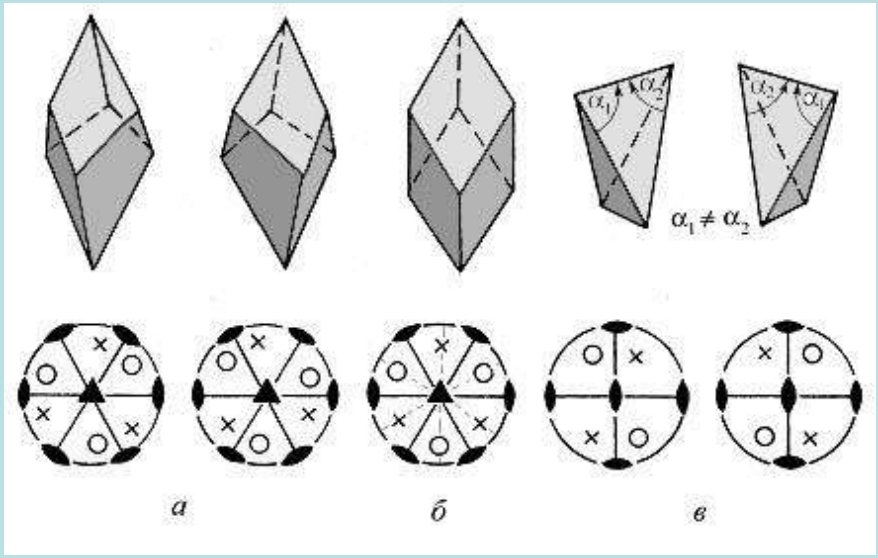
Класс	1-3	4	5	6	7	Название по общей форме
D_{2h}						*ромбо-бипирамидальный*
D_{3h}						*дитригонально-бипирамидальный*
D_{4h}						*дитетрагонально-бипирамидальный*
D_{6h}						*дигексагонально-бипирамидальный*

Ди-*n*-гональная бипирамида

Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n nL_2$

Без изменений из бипирамидальных классов C_{nh} и D_{nh} в группы D_n переходят такие формы, грани которых либо перпендикулярны, либо параллельны главной оси симметрии, – это ***пинакоиды*** и ***n-гональные*** или ***ди-n-гональные призмы***. Наклонные грани дадут уже выведенные ранее формы – ***n-гональные бипирамиды***.

Однако «удвоение» граней пирамид происходит в классах D_n не за счет отражения в горизонтальной плоскости симметрии, как в

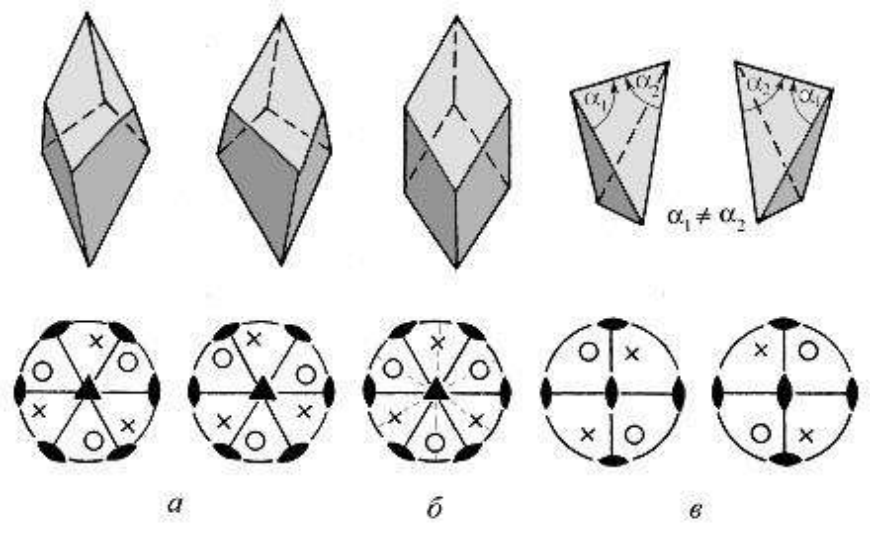


классах C_{nh} и D_{nh}, а за счет поворота вокруг горизонтальной оси L_2.

В классе $D_2 = 3L_2$ подобная грань даст также уже выведенную в классах C_{2h} и D_{2h} простую форму – ***ромбическую призму***.

Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n n L_2$

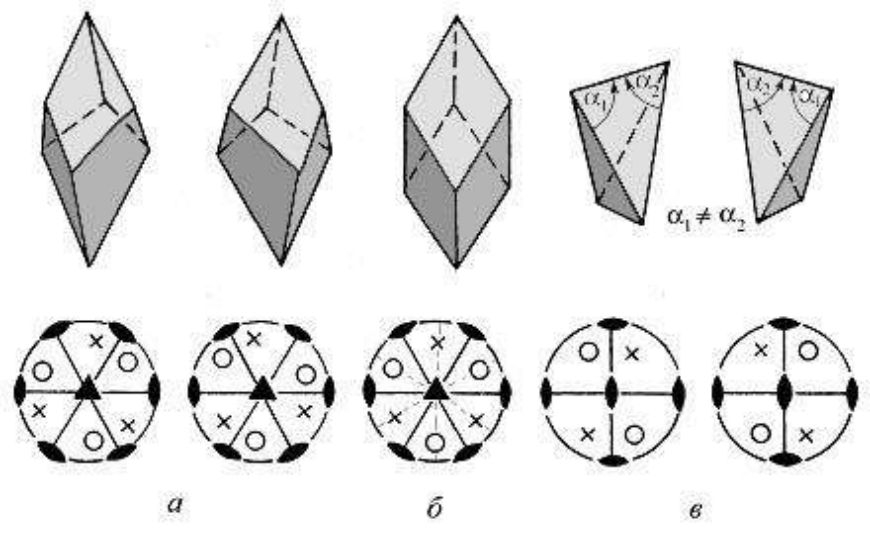
Новые простые формы в классах D_n дадут грани общего положения – это ***n-гональные трапецоэдры*** с гранями в форме неправильных четырехугольников (греч. ***трапеца*** (τραπεζα) – столешница, неправильный четырехугольник).



В соответствии с названиями общих простых форм классы D_n называют ***n-гонально-трапецоэдрическими.*** Класс D_2 называют ***ромбо-тетраэдрическим.***

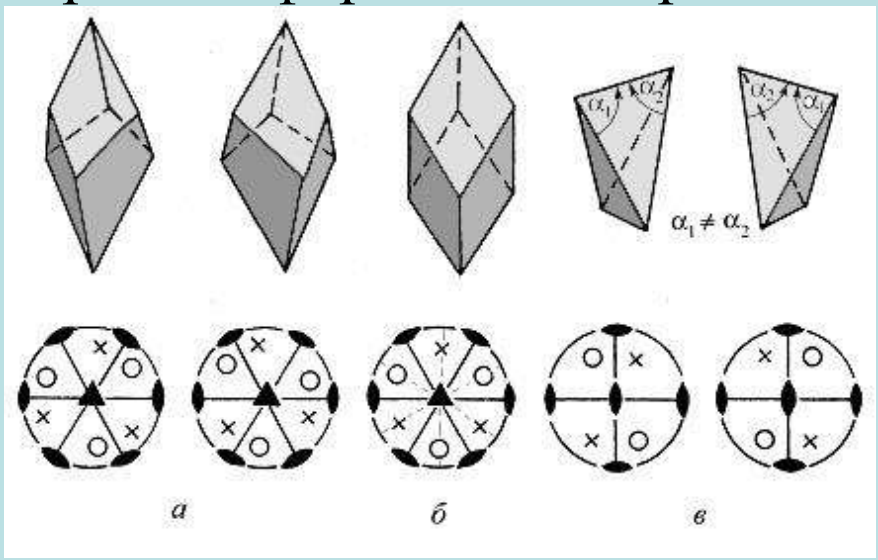
Простые формы кристаллов в классах $D_n = L_n n L_2$

Верхняя пирамида многогранника в классах $\boldsymbol{D_n}$ может быть повернута относительно нижней по часовой стрелке или в противоположном направлении, отсюда и трапецоэдры соответственно могут быть «правыми» и «левыми», т. е. ***энантиоморфными***. Такие простые формы встречаются лишь в осевых классах, не содержащих операций симметрии II-го рода.

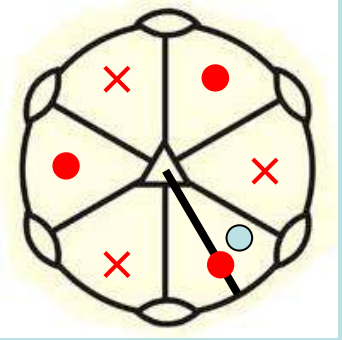


Простые формы кристаллов в классах D_n

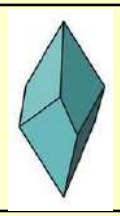
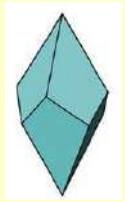
В классе D_3 с нечетным порядком главной оси кроме ***тригональных бипирамиды*** и ***трапецоэдра*** появляется новая простая форма, образованная гранями, равнонаклонными к эквивалентным горизонтальным осям L_2, где каждая верхняя грань расположена симметрично относительно двух нижних граней. Такая частная простая форма **“симметризированный трапецоэдр”**– носит название ***ромбоэдр***, (форма граней этой простой формы в виде ромбов.



В классах D_4 и D_6 грани, расположенные симметрично относительно двух нижних, оказываются гранями **общего положения** (равнонаклонны к неэквивалентным осям) названия образованных такими гранями общих простых форм – ***трапецоэдры тетрагональный*** и ***гексагональный***.

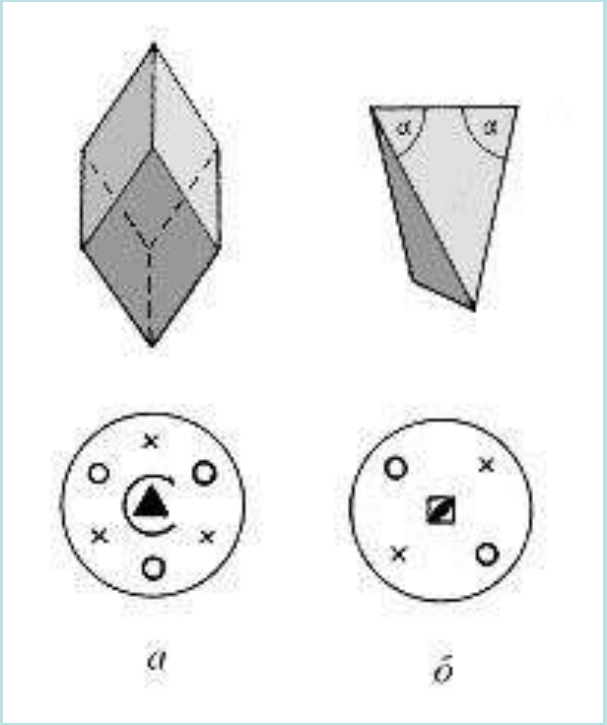


Классы D_n

Класс	1	2	3	4	5	6	7	Название по общей форме
D_2	Пинакоиды	*n*-гональные Призмы	*n*-гональные бипирамиды	Ди-*n*-гональные призмы				*ромбо-тетраэдрический*
D_3								*тригонально-трапецоэдрический*
D_4					Ромбоэдр			*тетрагонально-трапецоэдрический*
D_6								*гексагонально-трапецоэдрический*

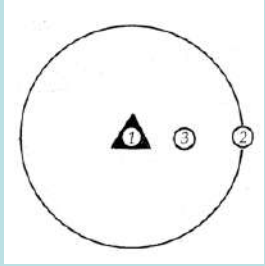
n-гональный трапецоэдр

Простые формы кристаллов в классах S_{2n}

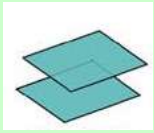


Новые простые формы в классах S_4 и $S_6 = L_3C$ будут образованы лишь гранями общего положения. Зеркальный поворот располагает верхние грани симметрично относительно нижних. В классе S_6 - это ***ромбоэдр***, выведенный ранее как частная форма в классе D_3. В классе S_4 получаем четырехгранник, в котором две верхние грани развернуты относительно двух нижних на 90°, – ***тетрагональный тетраэдр***; его грани – равнобедренные треугольники.

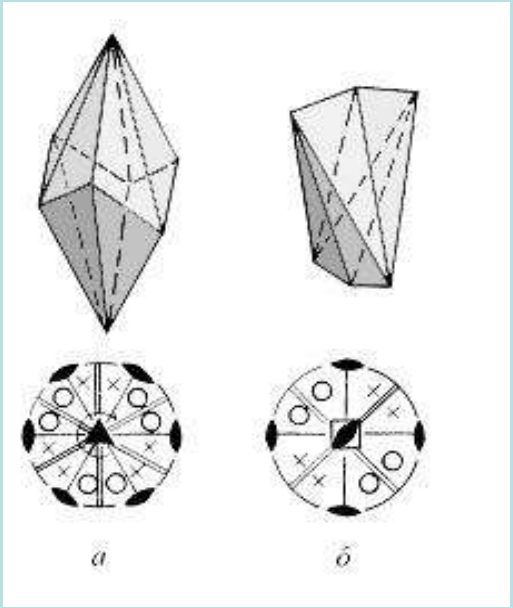
В центросимметричном классе $S_2 = C$ имеются только общие простые формы – ***пинакоиды***, образованные двумя параллельными гранями.



Классы с единственным особым направлением S_{2n} 2, 4, 6

Класс	1	2	3	Название по общей форме
$S_2 = C$				*пинакоидальный*
S_4				*тетрагонально-тетраэдрический*
$S_6 = L_3C$				*ромбоэдрический*

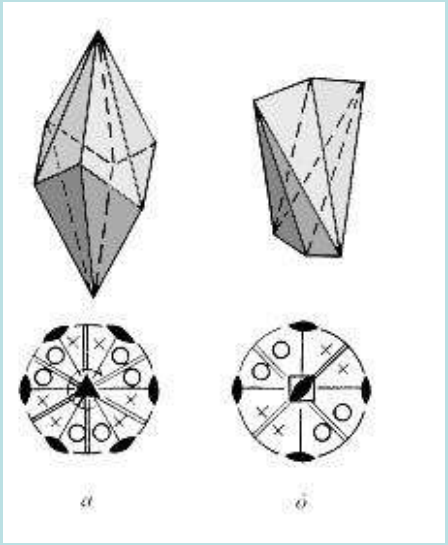
Простые формы кристаллов в классах D_{nd}



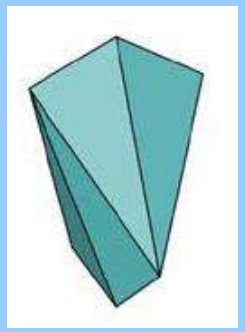
Ромбоэдр в классе D_{3d} и ***тетрагональный тетраэдр*** в классе D_{2d} - частные простые формы (грани перпендикулярны плоскостям симметрии). В общем положении грани этих простых форм удваиваются – преломляются, образуя новые простые формы – ***n-гональные скаленоэдры*** (греч. ***скаленос*** (σκαληνοζ) – разносторонний треугольник). Каждая пара верхних граней расположена симметрично между двумя парами нижних граней.

В кристаллах возможны лишь две скаленоэдрические формы: ***тригональный скаленоэдр*** (преломленный ромбоэдр) (в классе D_{3d}) и ***тетрагональный скаленоэдр*** (преломленный тетрагональный тетраэдр) (в классе D_{2d}).

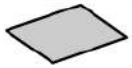
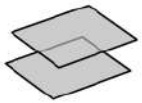
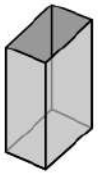
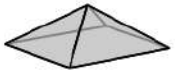
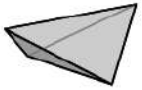
Классы D_{nd} называют ***n-гонально-скаленоэдрическими***.

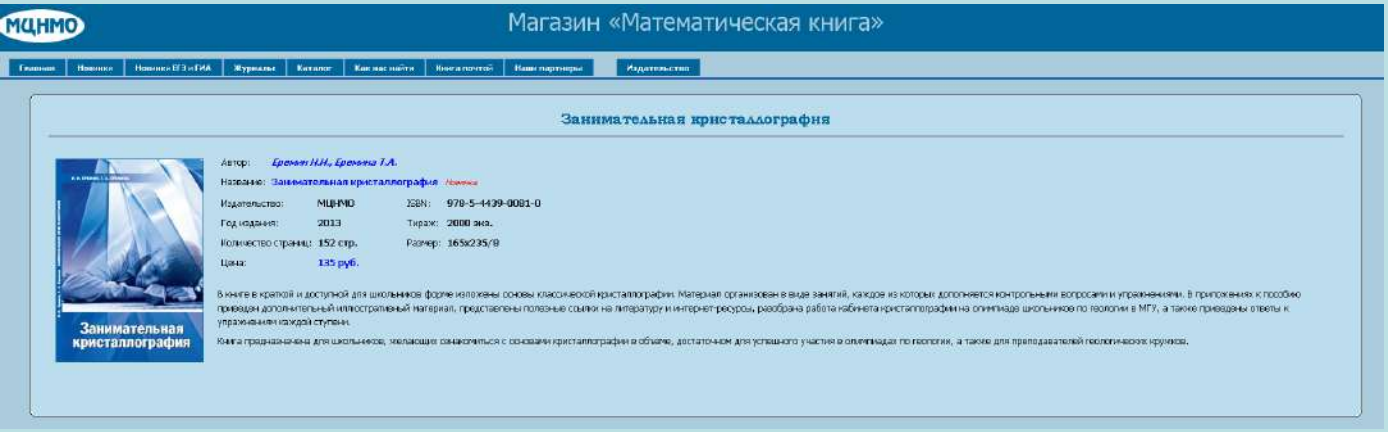


Классы D_{nd}

Класс	7	Название по общей форме
D_{2d}		*тетрагонально-скаленоэдрический*
D_{3d}		*тригонально-скаленоэдрический*

Простые формы низшей категории

Название формы	Изображение	Число граней	Закрытая или открытая	В каких классах встречается
моноэдр		1	открытая	L_1L_2P, L_22P
пинакоид		2	открытая	C, P, L_2L_2PC, $3L_2$, $3L_23PC$
диэдр		2	открытая	P, L_2, L_22P
ромбическая призма		4	открытая	L_2PC, $3L_2$, L_22P, $3L_23PC$
ромбическая пирамида		4	открытая	L_22P
ромбический тетраэдр		4	закрытая	$3L_2$
ромбическая бипирамида		8	закрытая	$3L_23PC$



http://biblio.mccme.ru/node/2823/shop

Простые формы средней категории

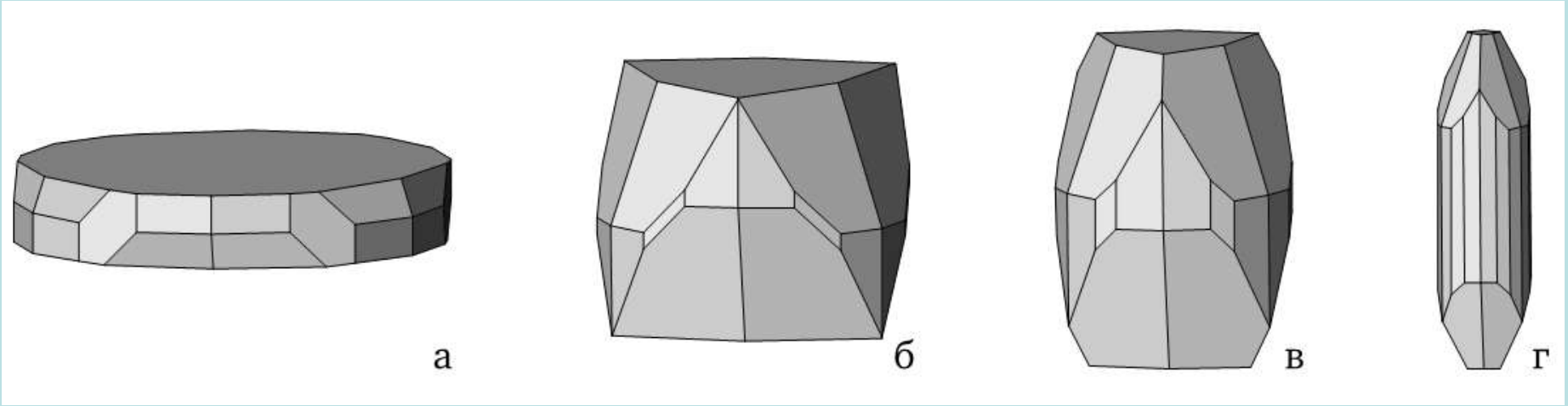
Название	Внешний вид	Число граней	Закрытая/ открытая	В каких классах встречается	Общая форма для класса
моноэдр		1	открытая	L_3, L_4, L_6, $L_3 3P$, $L_4 4P$, $L_6 6P$	L_1
пинакоид		2	открытая	$Ł_4$, $L_3 C$, $L_3 P$, $L_4 4L_2$, $L_3 3L_2$, $L_6 6L_2$, $Ł_4 2L_2 2P$, $L_3 3L_2 3PC$, $L_3 3L_2 4P$, $L_4 PC$, $L_6 PC$, $L_4 4L_2 5PC$, $L_6 6L_2 7PC$	C
тригональная пирамида		3	открытая	L_3, $L_3 3P$	L_3
тригональная призма		3	открытая	L_3, $L_3 3L_2 4P$, $L_3 3P$	нет
тетрагональная пирамида		4	открытая	L_4, $L_4 4P$	L_4
тетрагональная призма		4	открытая	L_4, $Ł_4 2L_2 2P$, $L_4 PC$, $L_4 4P$, $L_4 4L_2 5PC$	нет
тетрагональный тетраэдр		4	закрытая	$Ł_4$, $Ł_4 2L_2 2P$	$Ł_4$
гексагональная пирамида		6	открытая	L_6, $L_6 6P$, $L_3 3P$	L_6
гексагональная призма		6	открытая	L_6, $L_3 3L_2$, $L_3 3L_2 3PC$, $L_3 3L_2 4P$, $L_6 PC$, $L_6 6P$, $L_3 3P$, $L_6 6L_2 7PC$	нет

дигексагональная пирамида		12	открытая	$L_6 6P$	$L_6 6P$
дигексагональная призма		12	открытая	$L_6 6L_2$, $L_3 3L_2 3PC$, $L_6 6P$, $L_6 6L_2 7PC$	Нет
дитригональная бипирамида		12	закрытая	$L_3 3L_2 4P$	$L_3 3L_2 4P$
тригональный скаленоэдр		12	закрытая	$L_3 3L_2 3PC$	$L_3 3L_2 3PC$
дитетрагональная бипирамида		16	закрытая	$L_4 4L_2 5PC$	$L_4 4L_2 5PC$
дигексагональная бипирамида		24	закрытая	$L_6 6L_2 7PC$	$L_6 6L_2 7PC$

дитригональная пирамида		6	открытая	$L_3 3P$	$L_3 3P$
дитригональная призма		6	открытая	$L_3 3L_2$, $L_3 3L_2 4P$, $L_3 3P$	нет
ромбоэдр		6	закрытая	$L_3 C$, $L_3 3L_2$, $L_3 3L_2 3PC$	$L_3 C$
тригональная бипирамида		6	закрытая	$L_3 P$, $L_3 3L_2 4P$, $L_3 3L_2$	$L_3 P$
тригональный трапецоэдр		6	закрытая	$L_3 3L_2$	$L_3 3L_2$
дитетрагональная пирамида		8	открытая	$L_4 4P$	$L_4 4P$
дитетрагональная призма		8	открытая	$L_4 4L_2$, $Ł_4 2L_2 2P$, $L_4 4P$, $L_4 4L_2 5PC$	Нет
тетрагональная бипирамида		8	закрытая	$L_4 4L_2$, $Ł_4 2L_2 2P$, $L_4 PC$, $L_4 4L_2 5PC$	$L_4 PC$
тетрагональный скаленоэдр		8	закрытая	$Ł_4 2L_2 2P$	$Ł_4 2L_2 2P$
тетрагональный трапецоэдр		8	закрытая	$L_4 4L_2$	$L_4 4L_2$
гексагональная бипирамида		12	закрытая	$L_6 6L_2$, $L_3 3L_2 3PC$, $L_3 3L_2 4P$, $L_6 PC$, $L_6 6L_2 7PC$	$L_6 PC$
гексагональный трапецоэдр		12	закрытая	$L_6 6L_2$	$L_6 6L_2$

ОБЛИК И ГАБИТУС

Даже описав класс симметрии и те простые формы, которые встречены в огранке, мы не сможем донести до читателя однозначно его характеристические особенности: насколько он неодинаков по разным координатным направлениям, какие формы «главенствуют» в огранке и т.д.



Четыре кристалла имеют одинаковый набор простых форм и одинаковый набор элементов симметрии (класс D_{3d}), однако различная степень развития простых форм, участвующих в огранке делает их совершенно не похожими друг на друга

ОБЛИК

Облик – Термин используется в минералогии и кристаллографии при описании внешнего вида кристаллов и ***характеризует размеры кристалла в различных направлениях***. Например, кристаллы алмаза, пирита, гранатов и других минералов имеют **изометричный** облик, т. е. одинаковые размеры во всех направлениях. Неизометричные кристаллы таких минералов как эгирин, турмалин, берилл и др. могут быть игольчатого, **столбчатого**, нитевидного облика (т. е. вытянутыми в одном направлении), либо таблитчатыми, пластинчатыми, листоватыми – **уплощенного** облика (например, кристаллы гематита, биотита и др.).





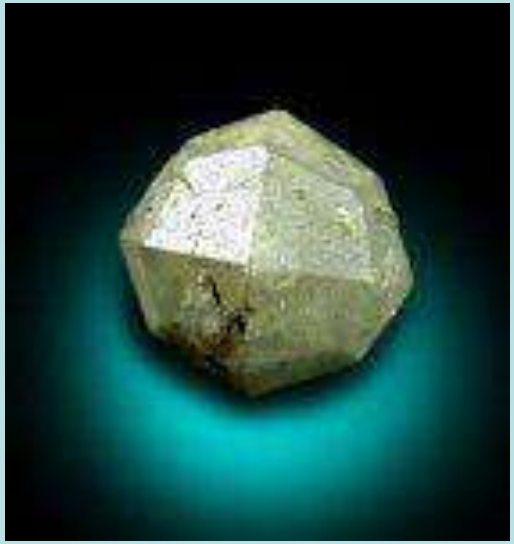


ОБЛИК

«Степень изометричности кристалла»



столбчатый



изометричный



уплощенный

Термин «***габитус***» используется для более детальной характеристики внешней формы кристаллов, отражая преобладание в их огранке тех или иных простых форм (например, призматический, бипирамидальный, кубический габитус и т. д.). При этом кристаллы минералов одного и того же облика (например, столбчатого) могут иметь различный габитус.





Габитус кристаллов является важным диагностическим признаком минералов.

ГАБИТУС

«Описание степени развития простых форм, участвующих в огранке данного кристалла»



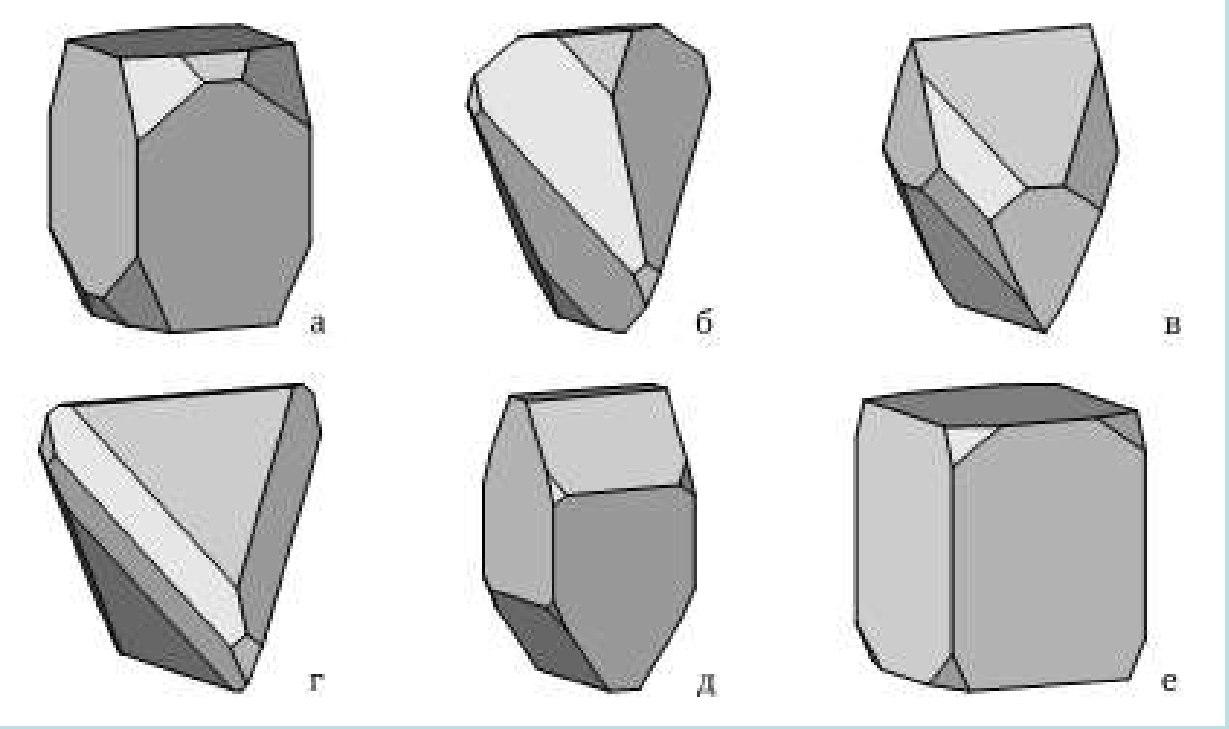
Пинакодально гексагонально призматический



Гексагонально призматически ромбоэдрический

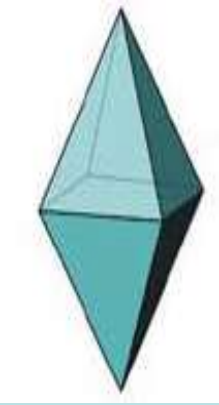


Тригонально скаленоэдрически ромбоэдрически призматический



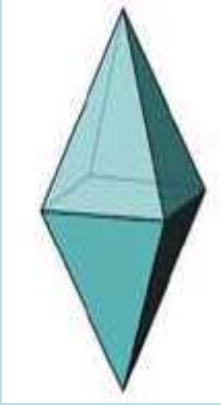
Разберем кристалл класса D_{2d} удлиненного облика, относящегося к тетрагональной сингонии

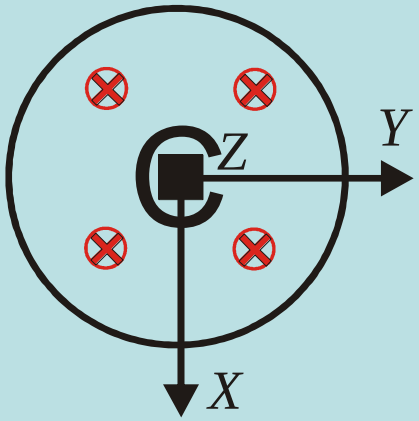
Как теперь будем описывать кристалл



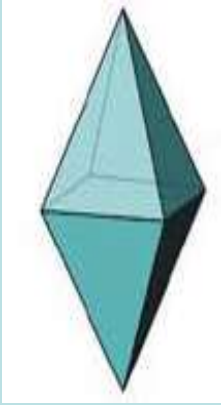
категория	Средняя ($a=b\neq c$)
сингония	Тетрагональная ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)
класс по Г-М	$4/m$
класс по Ш	C_{4h}
класс по Браве	L_4PC
класс по общей форме	тетрагонально-бипирамидальный
величина симметрии класса (ВСК)	4*2 = 8

Как теперь будем описывать кристалл





№	1
символ простой формы	**Еще не знаем!**
собственная симметрия грани (ССГ)	1
величина собственной симметрии (ВСС)	1
число граней	8 (= ВСК/ВСС)
открытая – закрытая	закрытая
общая - частная	общая
название	тетрагональная бипирамида



Как будем описывать кристалл
на 2ой контрольной

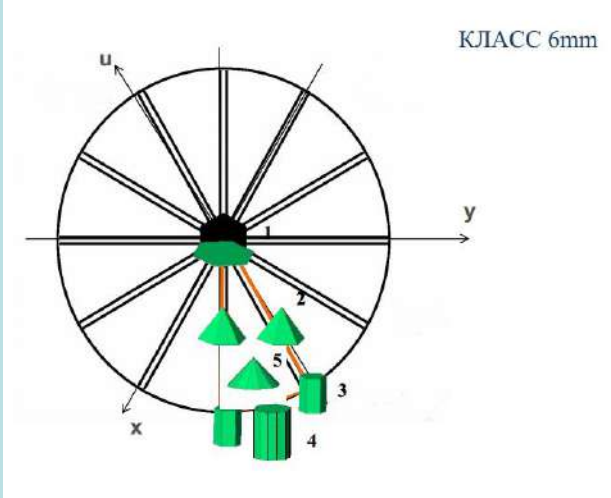
Облик	удлиненный
Габитус	Тетрагонально-бипирамидальный

Для закрепления материала

http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/forms/main.html Низшая категория

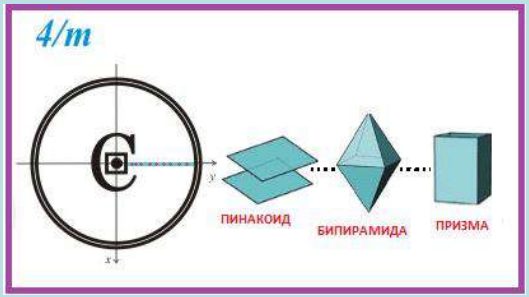


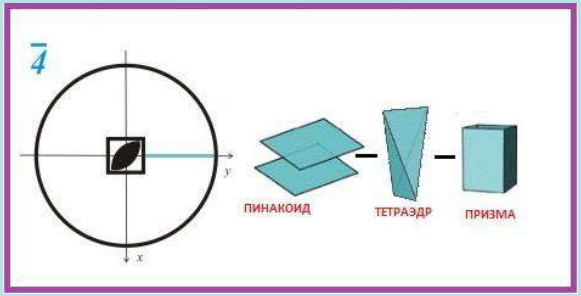
http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/hex_forms.ppsx

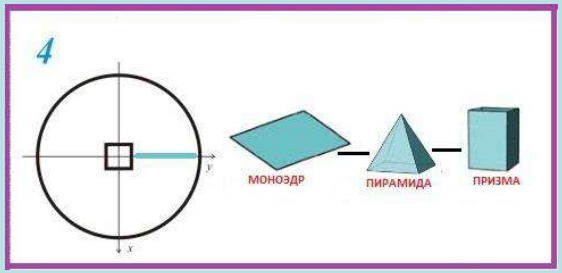


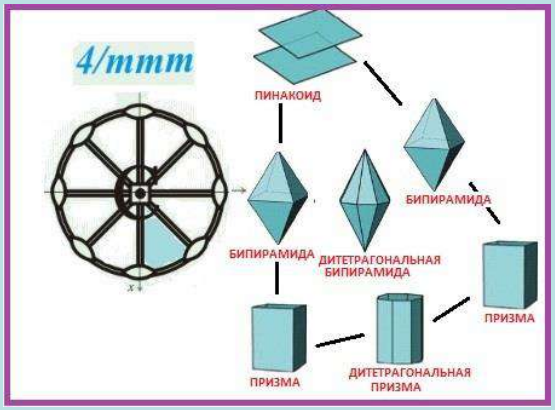
http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/tetragonal.pps

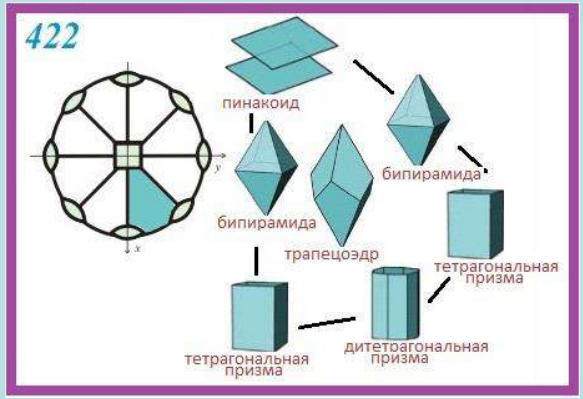
Простые формы классов тетрагональной сингонии

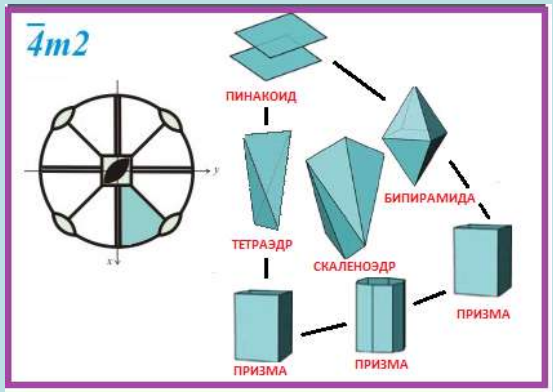


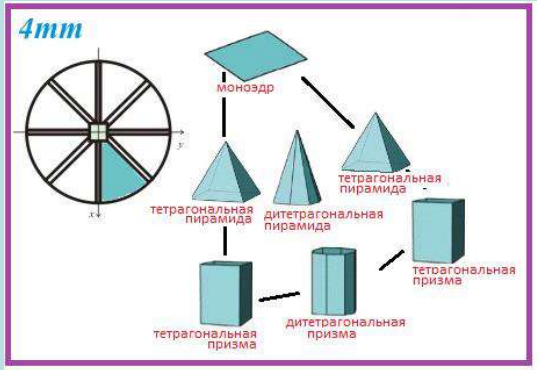




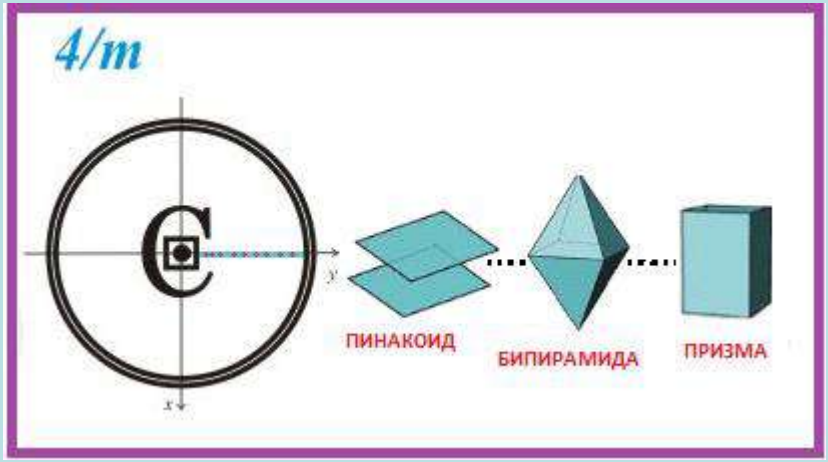


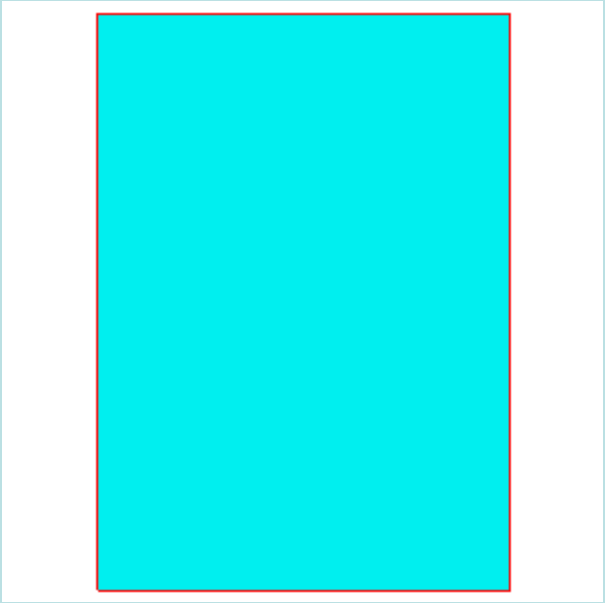






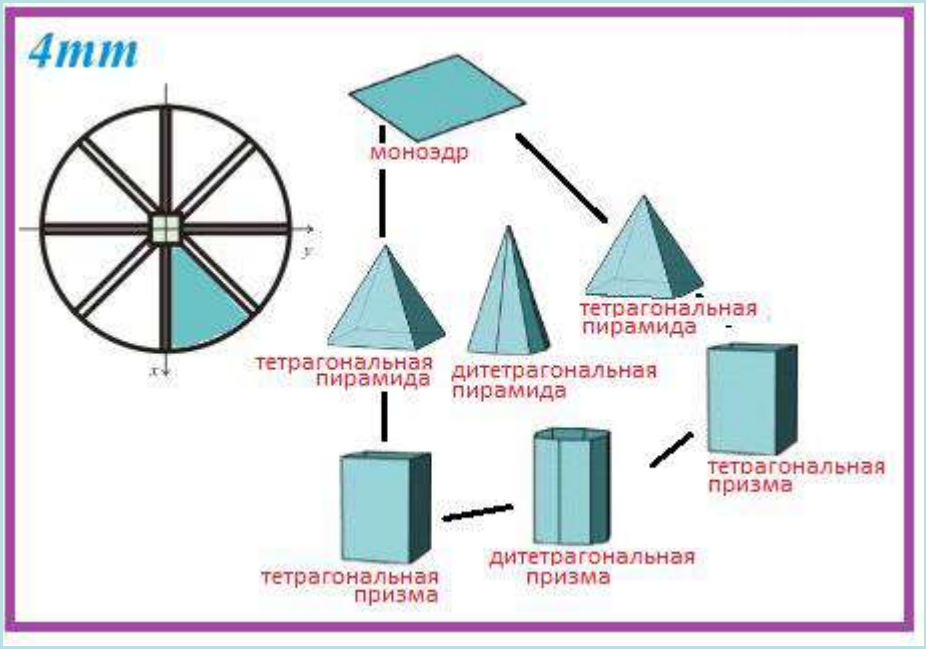
Простые формы класса 4/m

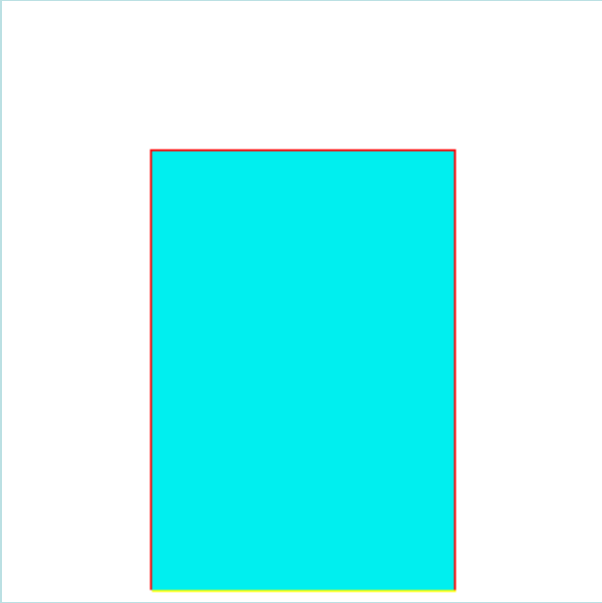




Возврат к списку классов

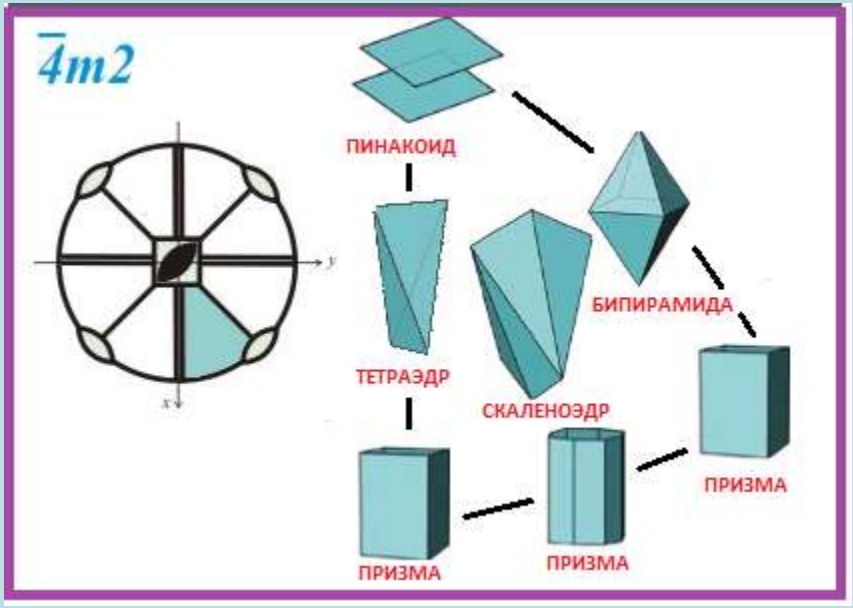
Простые формы класса 4mm

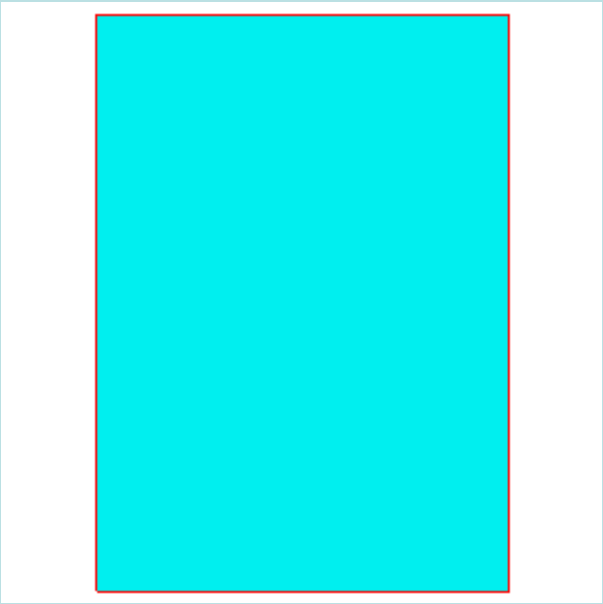




[Возврат к списку классов]

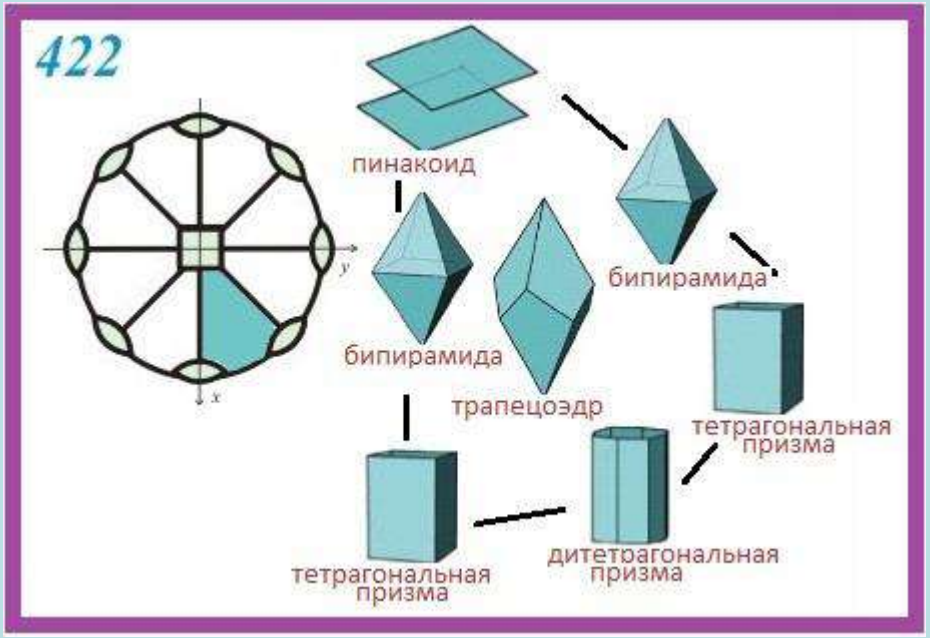
Простые формы класса -4m2

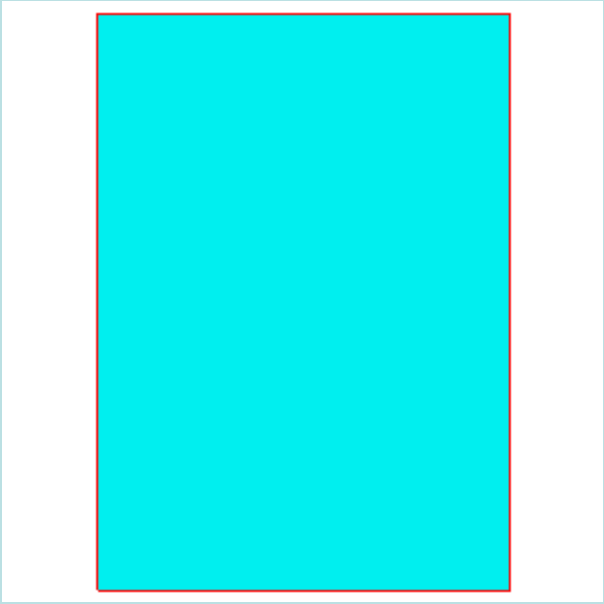




Возврат к списку классов

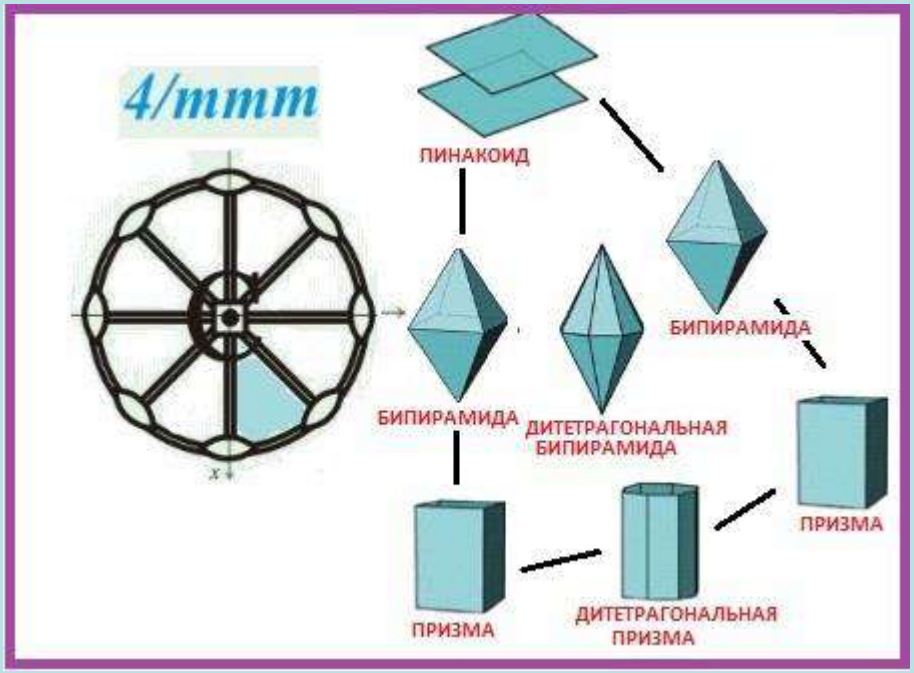
Простые формы класса 422

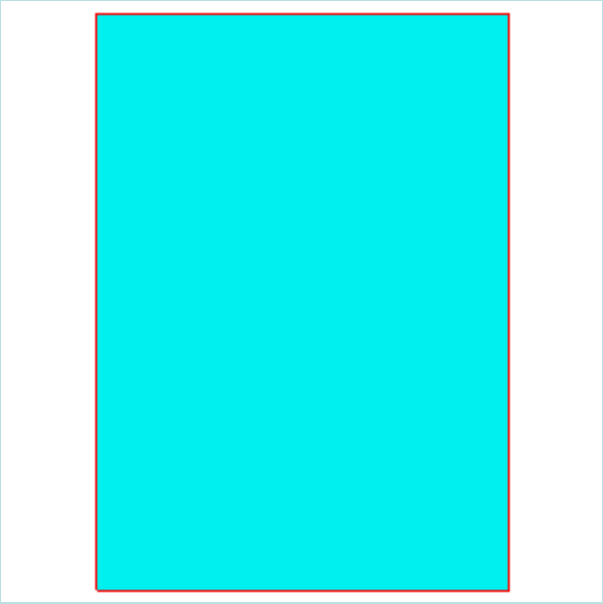




Возврат к списку классов

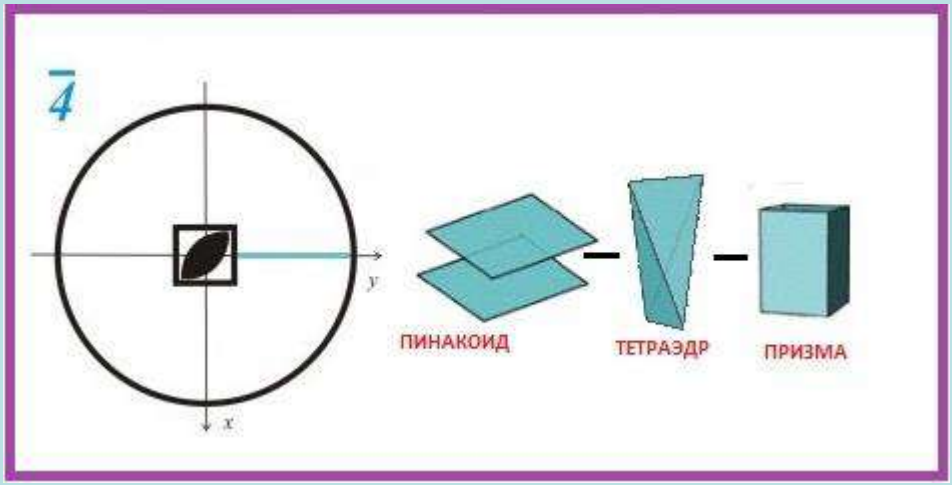
Простые формы класса 4/mmm

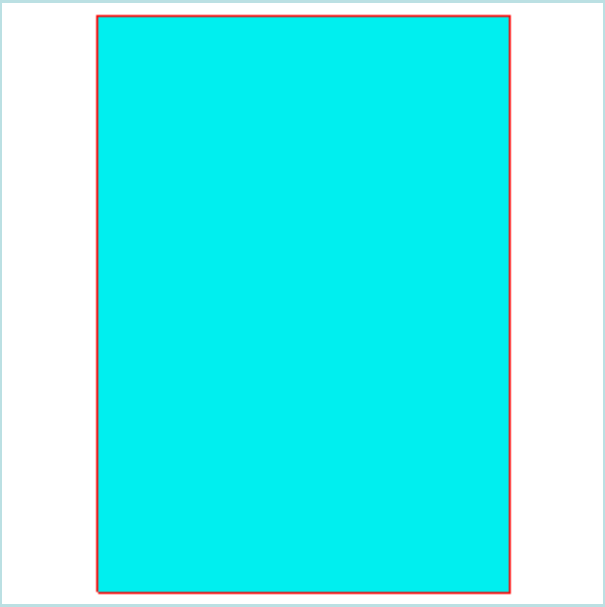




Возврат к списку классов

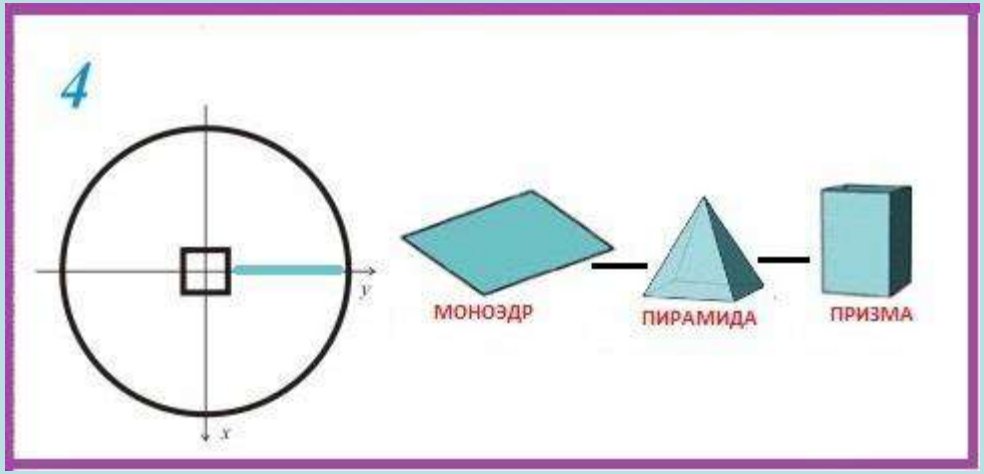
Простые формы класса -4

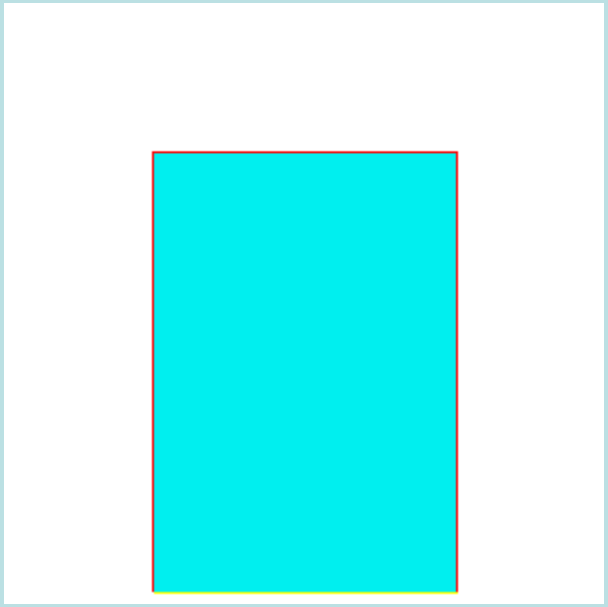




Возврат к списку классов

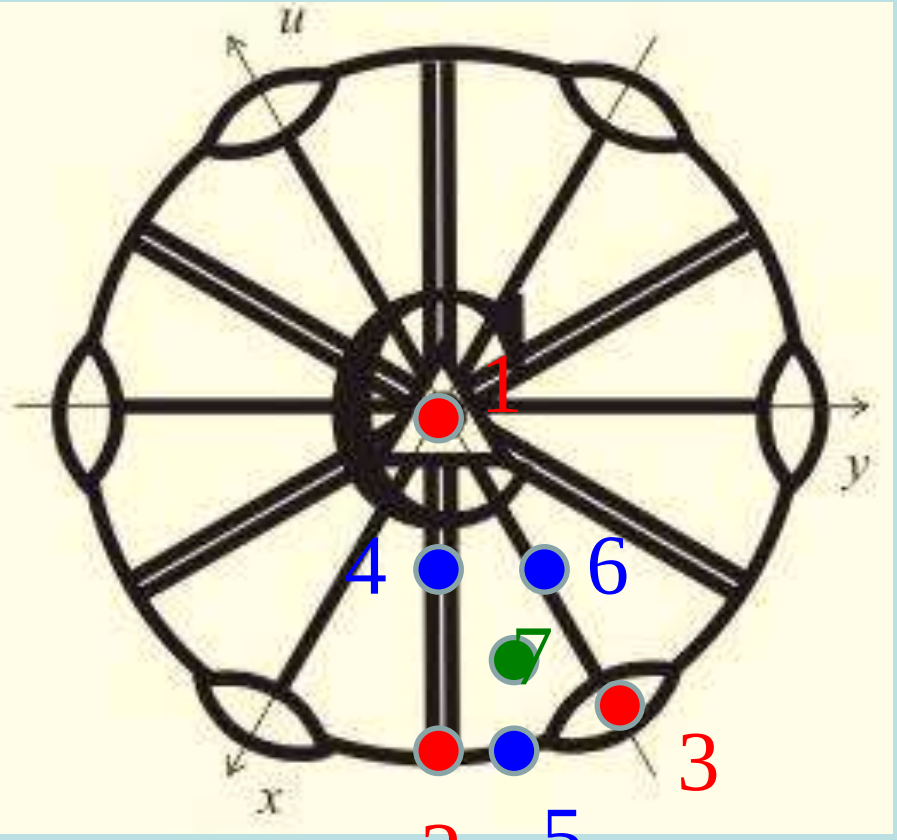
Простые формы класса 4





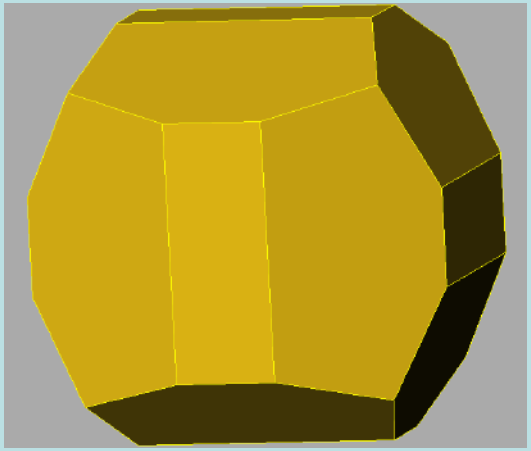
Возврат к списку классов

Давайте разберем класс



1
2
3
4
5
6
7

Следующая лекция



?

Что общего



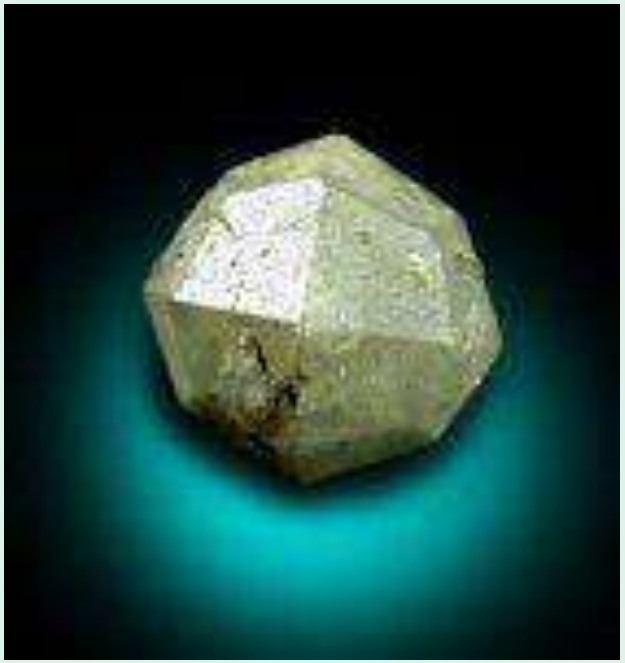
Кубические простые формы

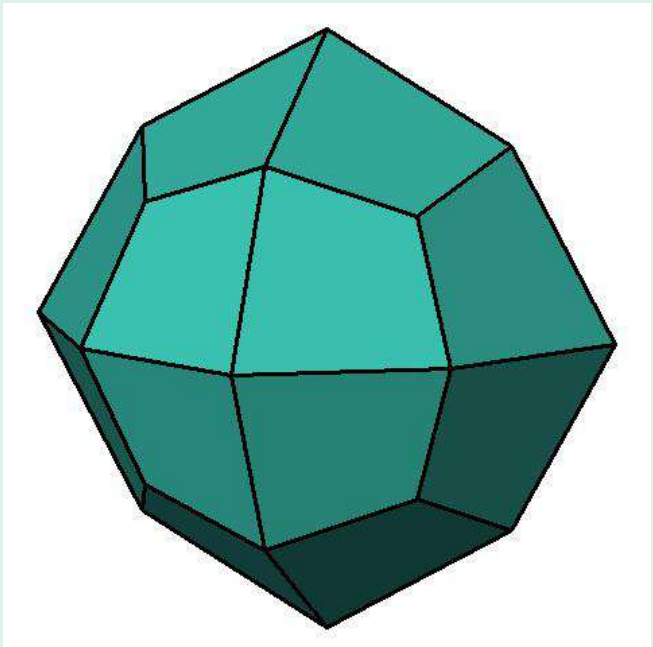


Самое длинное ругательное слово в мире

Первомайская демонстрация 1937 года

Лекция 8
ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ





Разминка



Немного повторим

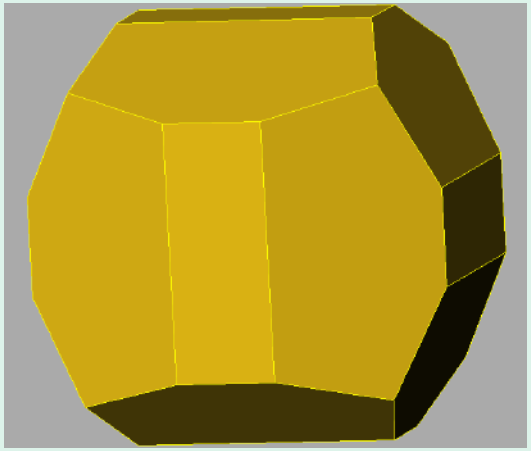
Число простых форм кристаллов конечно и якобы (по названию) «равно **47»** (***32***+***15***).

В одном классе может быть несколько принципиально разных частных положений и **только одно общее.** Общие формы в 32 классах НЕ ПОВТОРЯЮТСЯ

Открытые формы ***невозможны в кристаллах кубической сингонии***

В независимом сферическом треугольнике 7 принципиально разных позиций для простых форм

Взаимосвязь



?

Что общего



Кубические простые формы

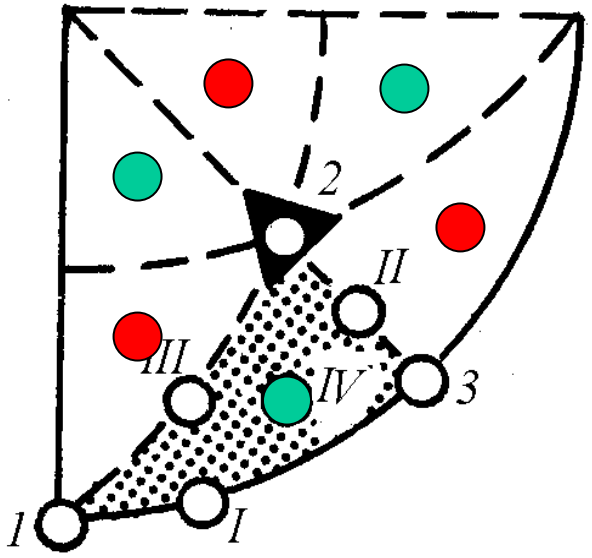


Самое длинное ругательное слово в мире

Первомайская демонстрация 1937 года

«ЯКОБЫ 15»
ПРОСТЫХ ФОРМ ВЫСШЕЙ КАТЕГОРИИ

Различные позиции граней на стереограмме кубических классов симметрии.



Грани основных простых форм:
1 – (выход координатных осей),
2 – (выход осей 3-его порядка)
3 – (диагональное направление);
грани производных форм:
I – (параллельно оси z),
II – (равнонаклонно к осям x и y),
III – (равнонаклонно к осям z и y)},
IV – Общая форма

ИТОГО: в каждом кубическом классе
7 различных по названию простых форм

Способ Н. В. Белова - вывод простых форм кристаллов кубической сингонии как производных от простейших основных форм

Основные простые формы кубический кристаллов – это простейшие кристаллографические фигуры с несколькими осями высшего порядка.

Грани этих простых форм занимают строго фиксированное положение, как бы подчеркивая основные особые направления классов кубической сингонии – три координатные оси симметрии, четыре равно наклонные к ним оси 3-го порядка и шесть диагональных особых направлений.

Названия большинства производных простых форм кристаллов кубической сингонии строятся по следующей схеме:

1. Характеристика формы грани:

тригон (греч. ***три*** (**τρι**) - три, ***гониа*** **(γωνια)** – угол) – треугольная,

тетрагон (греч. ***тетра*** **(τετρα)** – четыре) – четырехугольная,

пентагон (греч. ***пента*** **(πεντα)** – пять) – пятиугольная;



2. *Количество граней*,
заменивших исходную грань основной простой формы;

3. *Название простой формы, на основе которой выводится полученная производная форма*.

Например, ***тригон-тетрагексаэдр*** (Δ-4x6) – простая форма с гранями треугольной формы, грань исходной формы – ***гексаэдра*** – учетверилась.

ИТОГО
проговариваем для себя (на греческом)

КТО
/
СКОЛЬКО ШТУК
/
НА КОМ ВЫРОСЛО

(петрагон-три-октаэдр)

на грани октаэдра выросло три пентагона



7 форм

5 классов

7×5 = 35 ?

НЕТ!







Историческая параллель – первомайские демонстрации 1937-1941 годов





Мавзолей Ленина стал трибуной
для руководителей государства.





Место в первом ряду строго регламентировано и соответствовало текущей иерархии (ежегодно были обновления – ***это базовые простые формы***)

Обязательно звали одного представителя народа (каждый год новый) *Кривонос*, *Стаханов*, *Ангелина* и т. д. – ***Общая простая форма***

Частные простые формы в вершинах треугольника

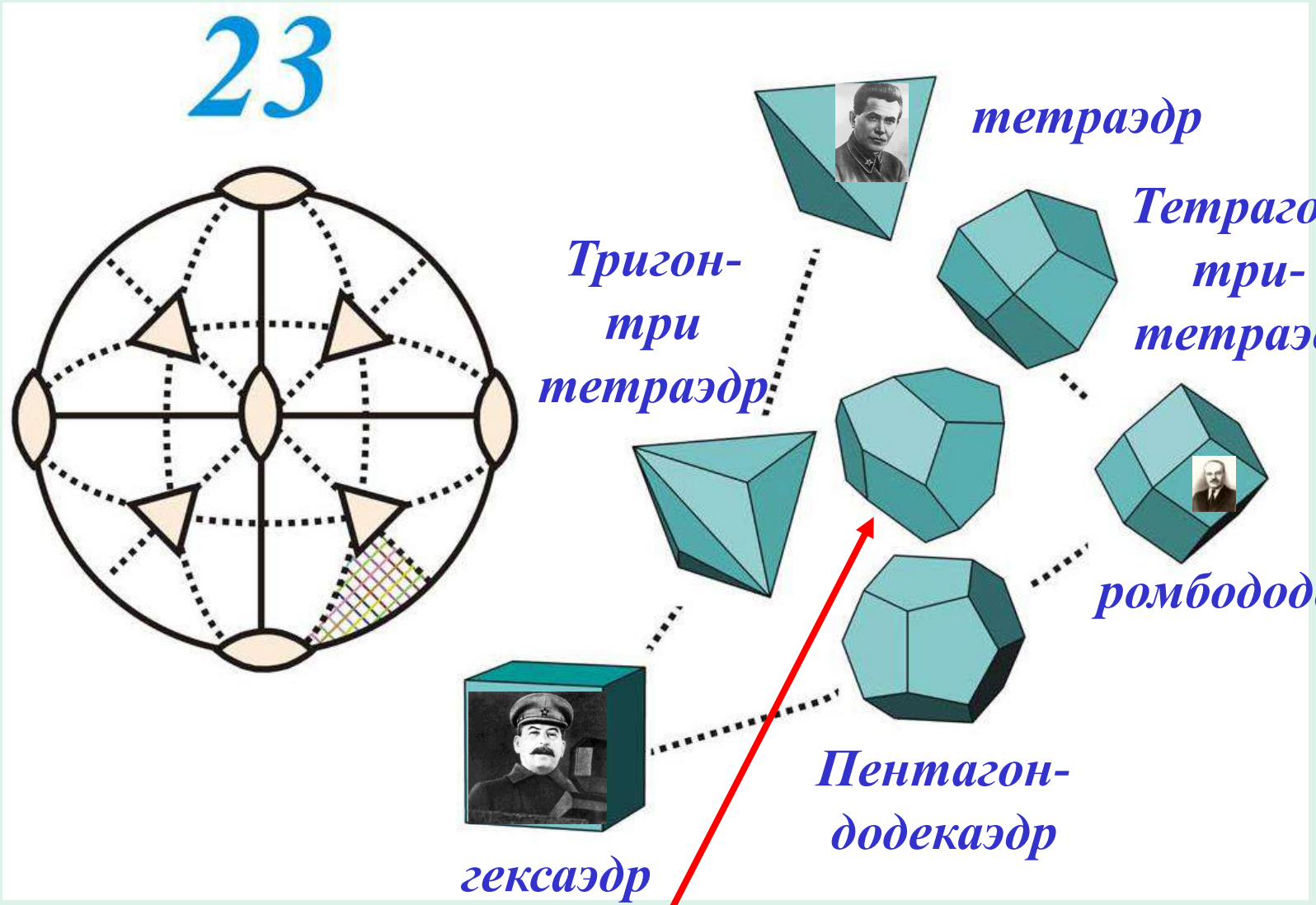
2 незыблемы во всех классах

Это гексаэдр (Сталин) и



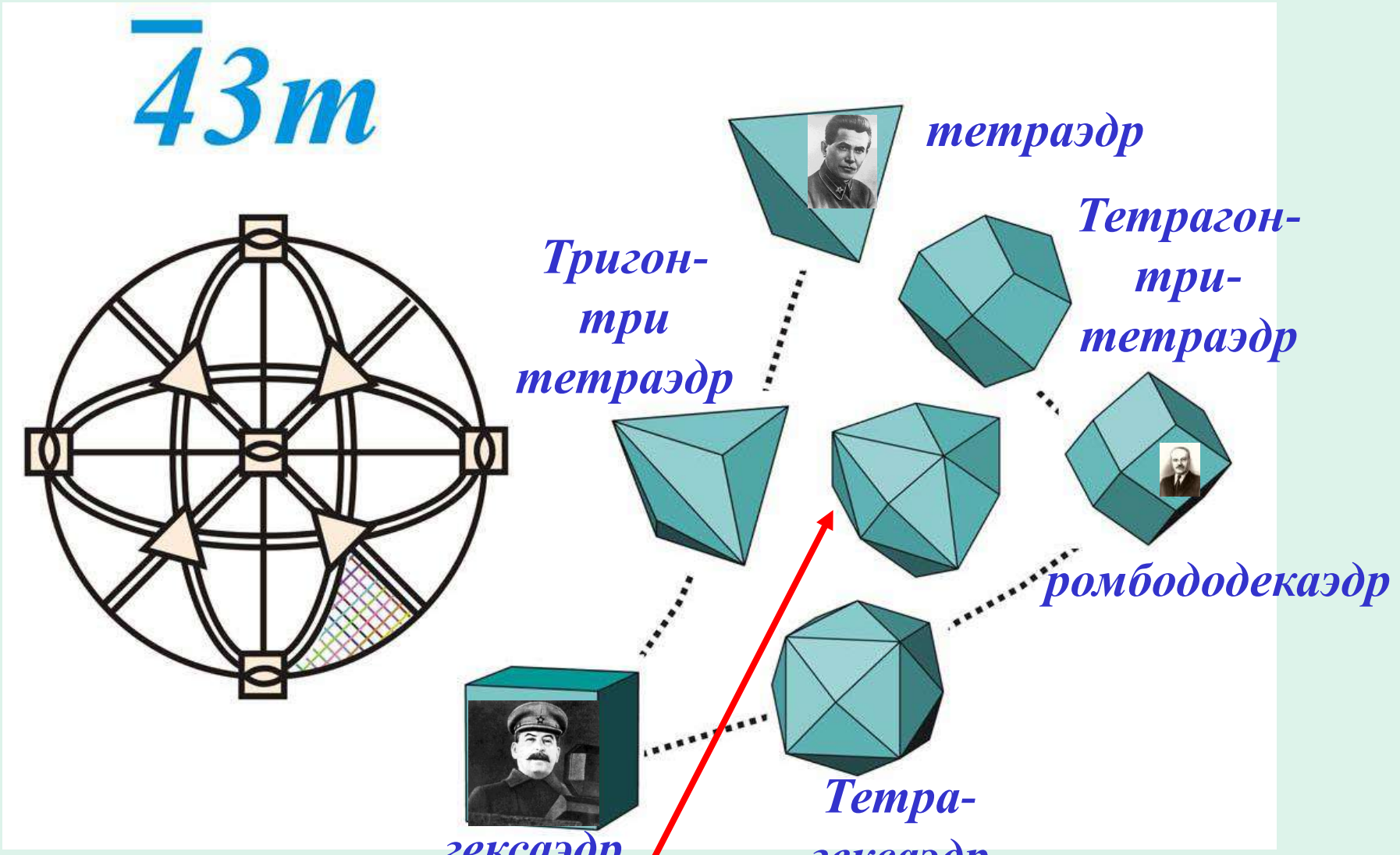
Ромбододекаэдр (Вячеслав Михайлович Молотов)

1937 год. Размножающая способность класса =12

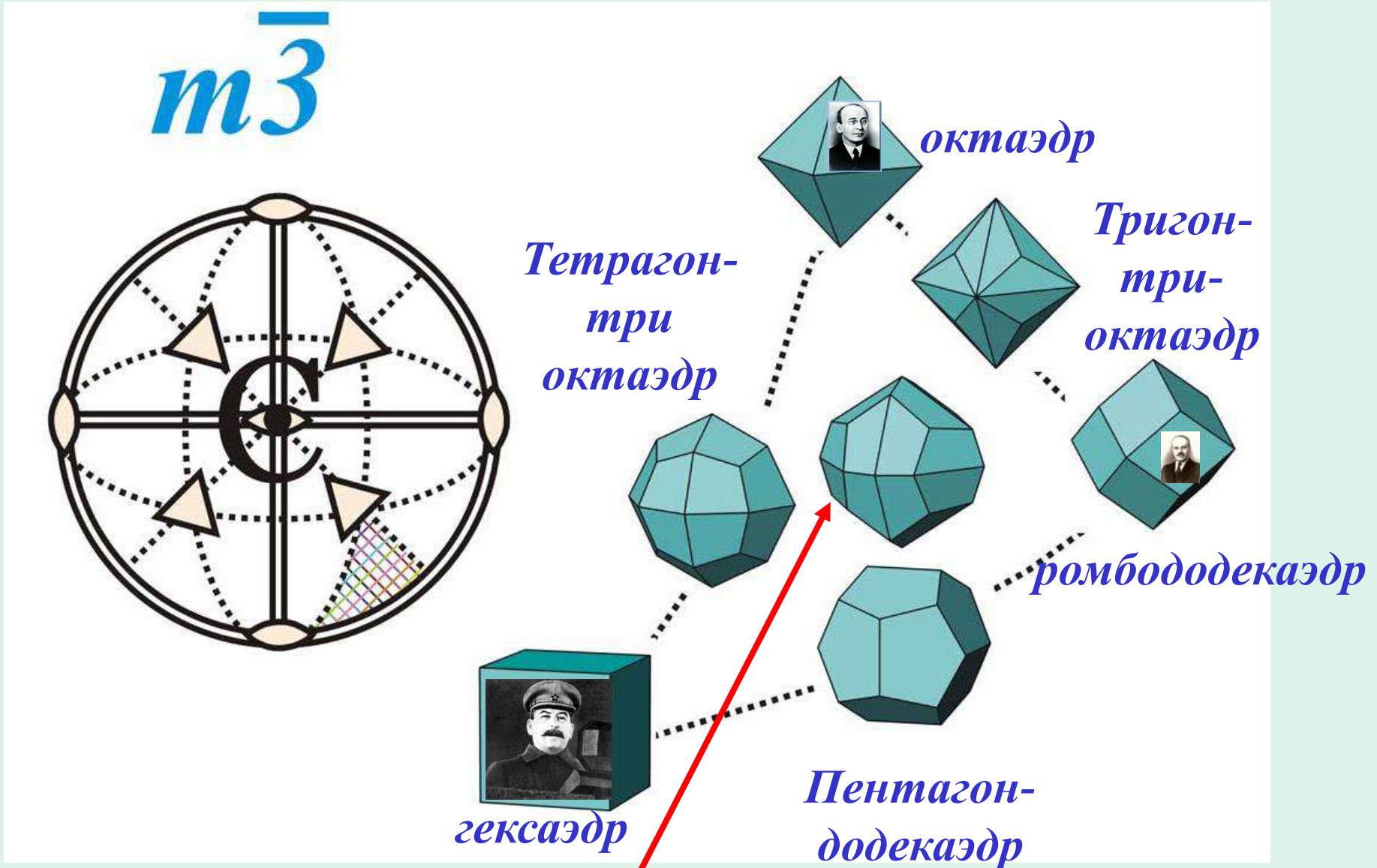


Пентагон-три-тетраэдр (12 граней)

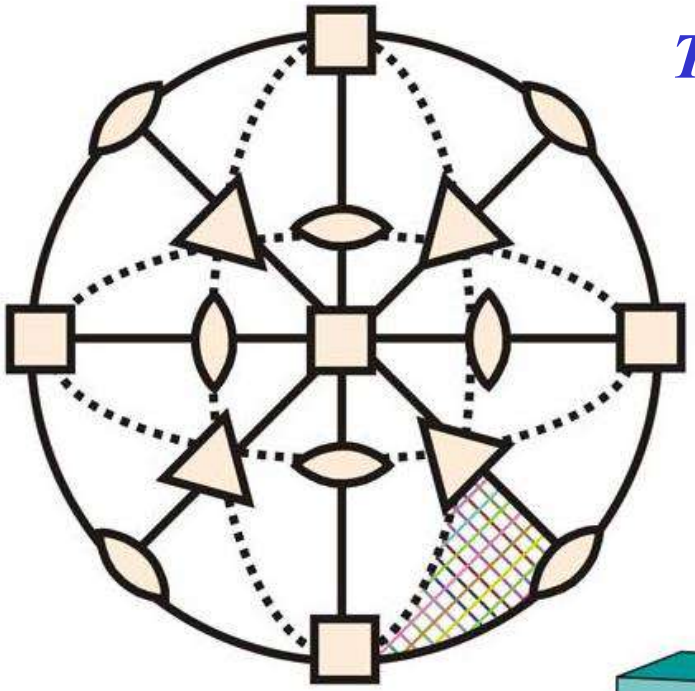
1938 год. Размножающая способность класса =24

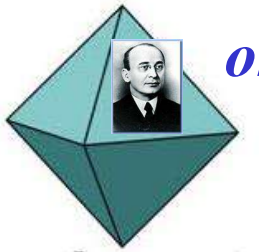


1939 год. Размножающая способность класса =24



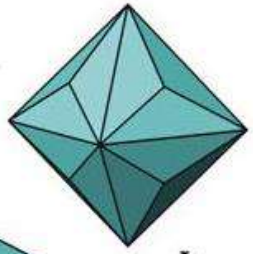
1940 год. Размножающая способность класса =24





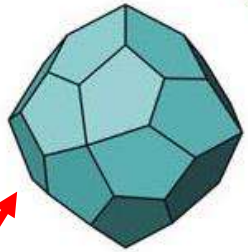
октаэдр

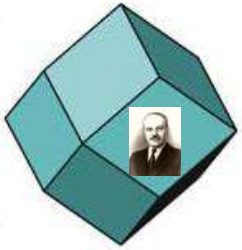
Тетрагон-три-октаэдр



Тригон-три-октаэдр







Ромбо додекаэдр



Тетра-гексаэдр

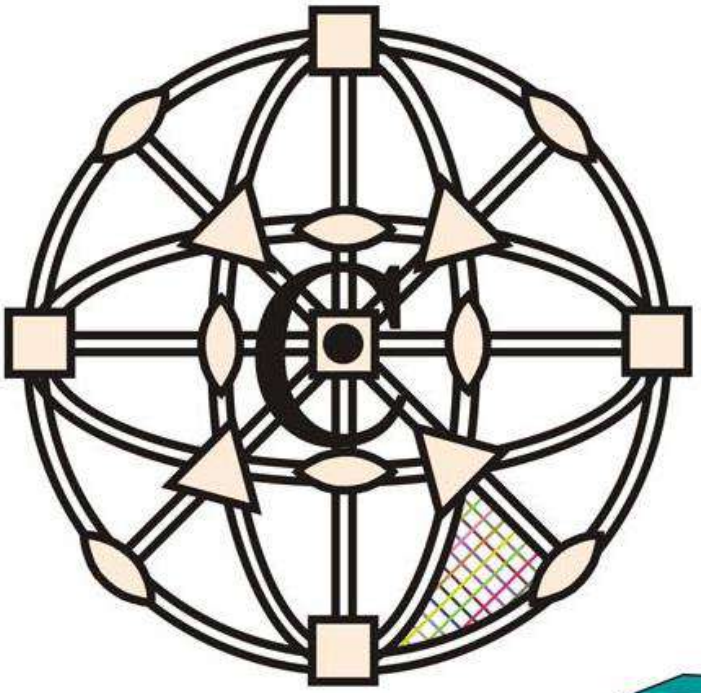


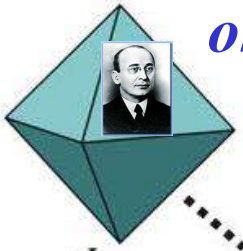
гексаэдр

Пентагон-три-октаэдр (24 грани)

1941 год. Размножающая способность класса =48

$m\bar{3}m$





октаэдр

Тригон-
три-
октаэдр

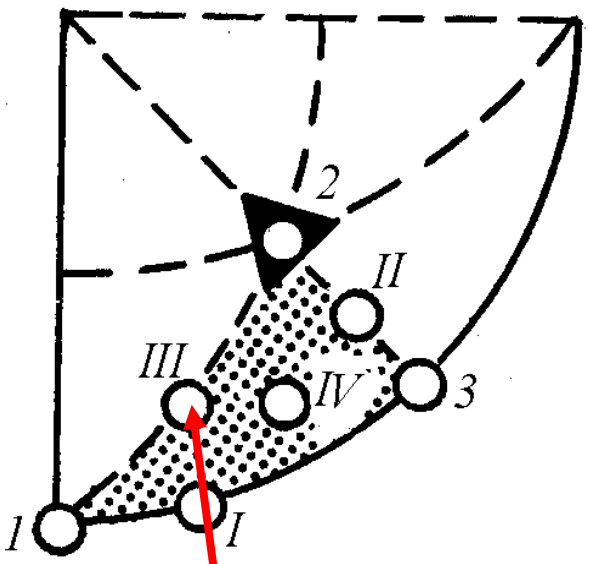
Тетрагон-
три-
октаэдр

Ромбо
додекаэдр

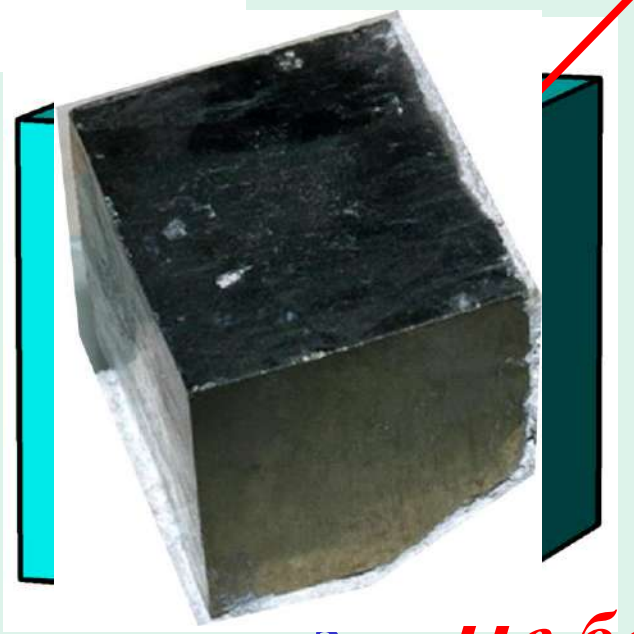
Тетра-
гексаэдр

гексаэдр

Гекса-октаэдр (48 граней)

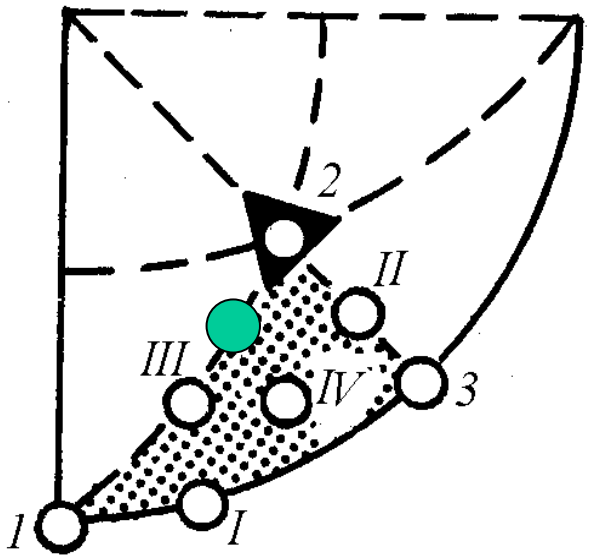


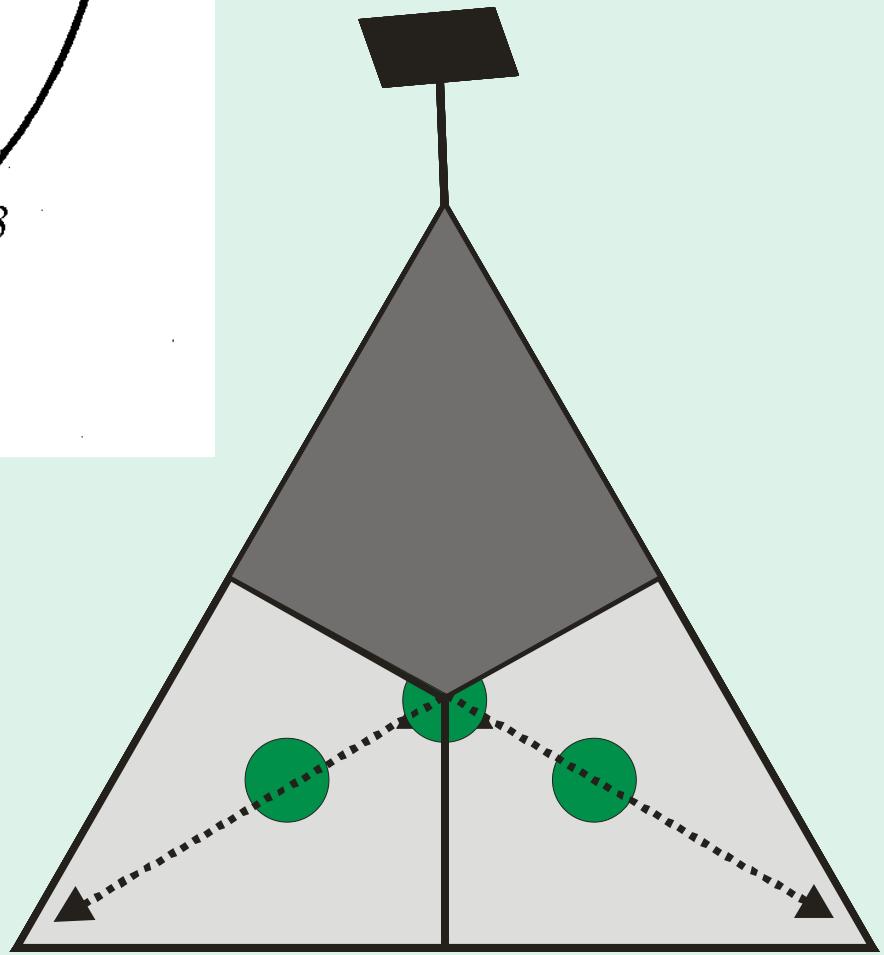




Забыли кто тут живет?

Не беда! Вычислим!



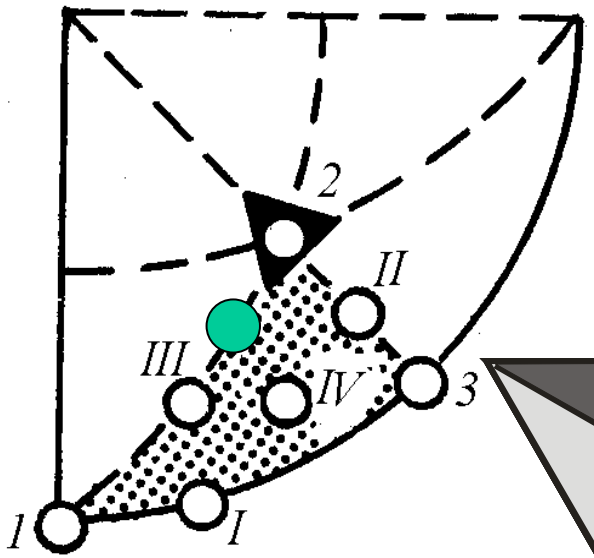


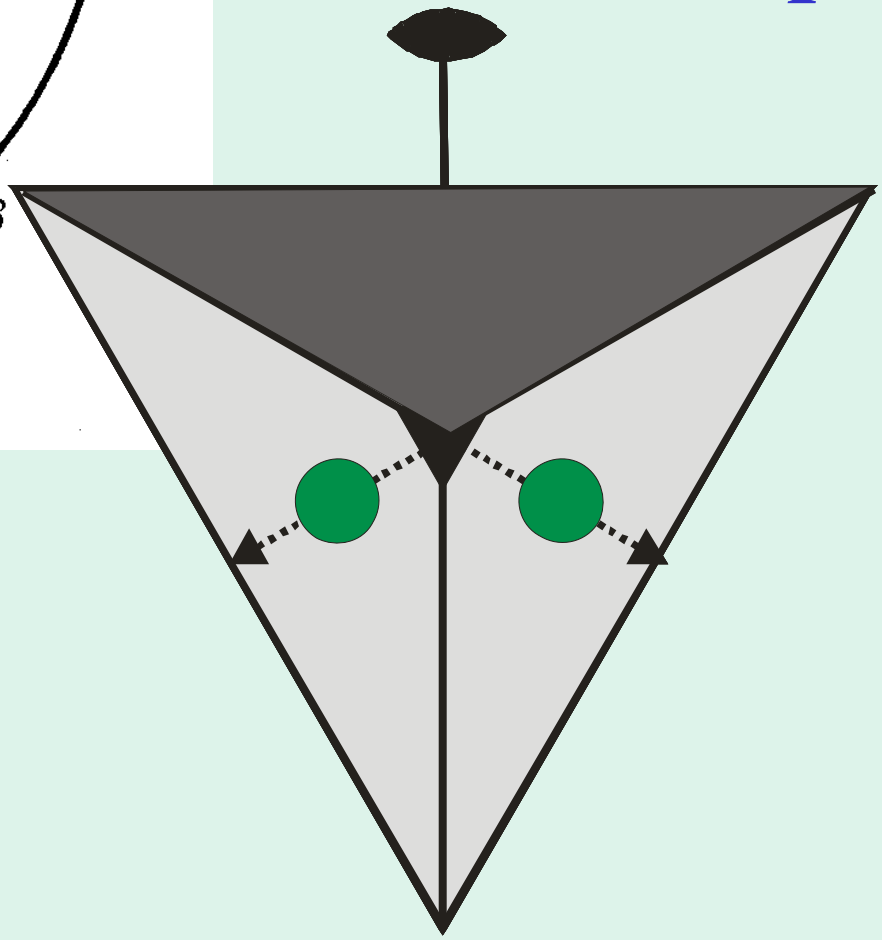
Тетрагон

три

октаэдр







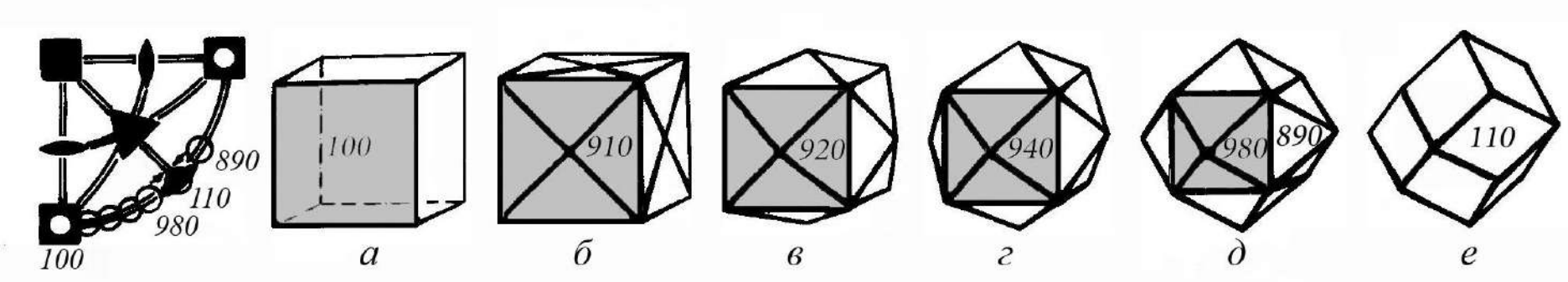
Тригон

три

тетраэдр



Путешествия по сферическому треугольнику
Сначала статические картинки.
И атавизмы названий

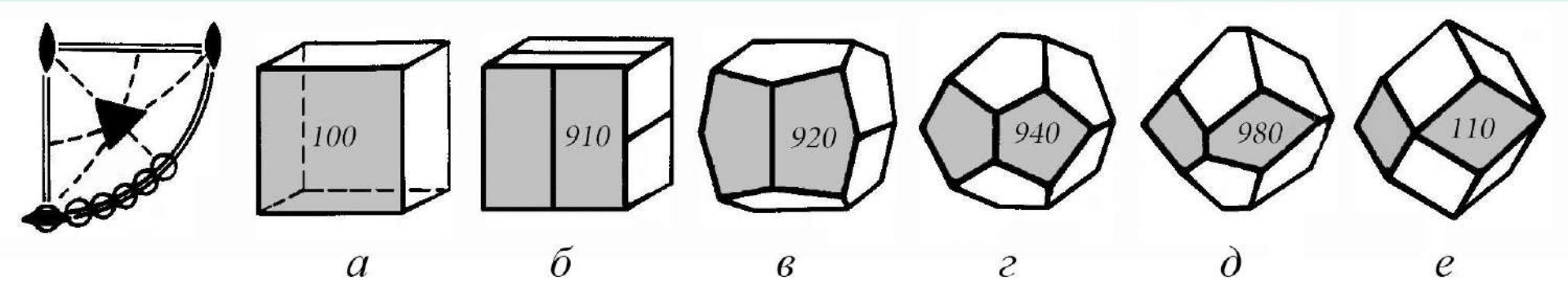


В классах $m\bar{3}m, 432, \bar{4}3m$ вместо каждой квадратной грани гексаэдра (куба) появится четырехгранная пирамида.

Такая двадцатичетырехгранная форма называется ***тригон-тетрагексаэдром***. Выразительно ее классическое название – ***пирамидальный куб***.

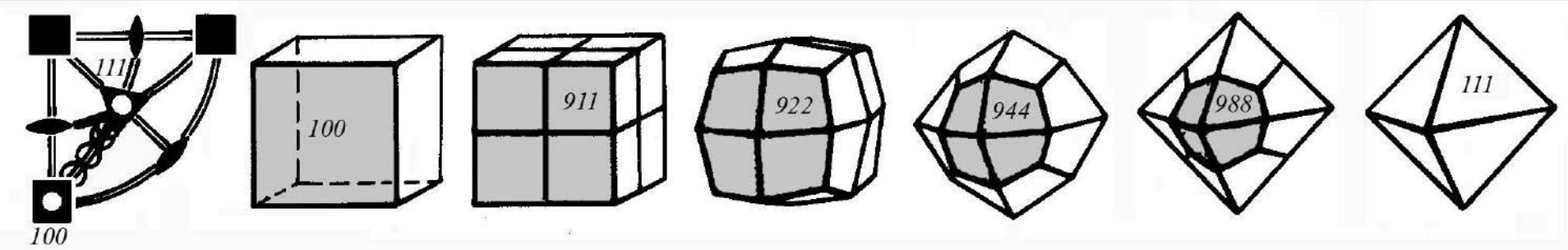
Завершает этот ряд ромбододекаэдр (историческое название - *гранатоэдр*).

Простые формы– производные куба (гексаэдра)

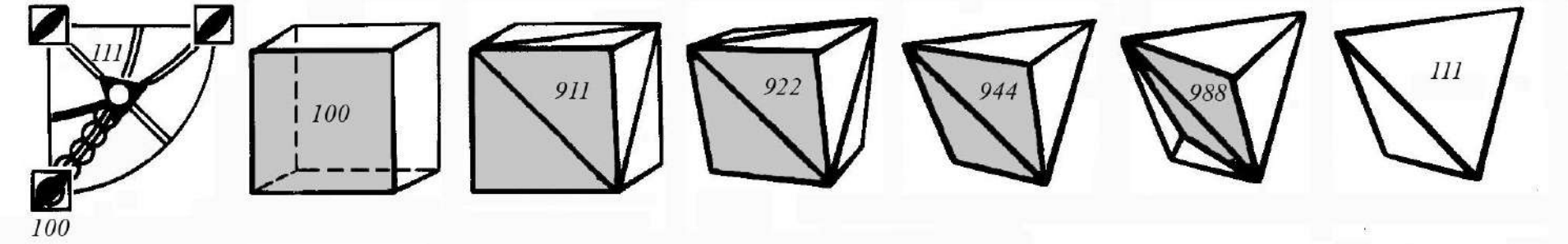


- В классах $m\bar{3}$ и *23* грань куба «ломается» с образованием двух граней в форме неправильных пятиугольников. Такая двенадцатигранная форма названа ***пентагон-додекаэдром*** *(историческое название –* ***пиритоэдр****)*.

Простые формы
производные октаэдра (тетраэдра) или гексаэдра

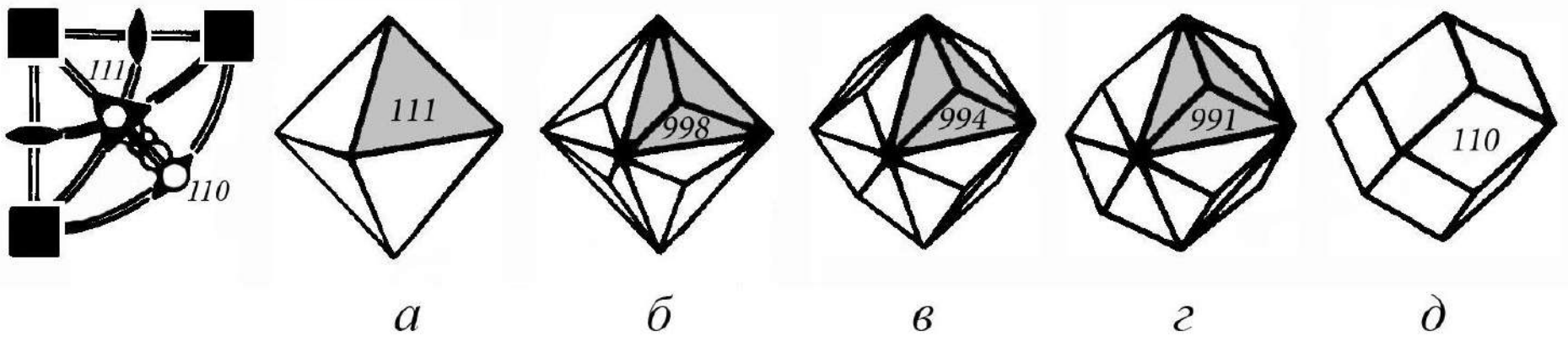


Тетрагон-триоктаэдр (□ - 3 × 8) и его генезис от октаэдра и куба в классе $m\bar{3}m$ (***24-гранный дельтоэдр***).

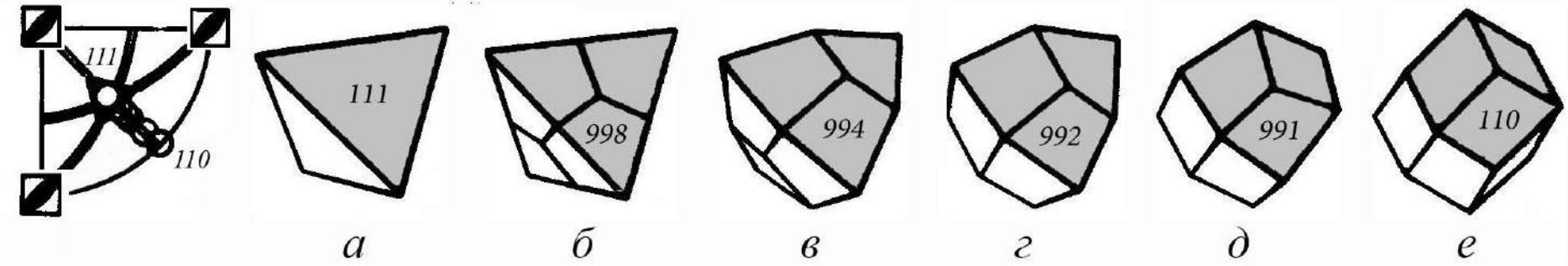


Тригон-тритетраэдр (Δ – 3 × 4) и его генезис от куба и тетраэдра в классе $\bar{4}3m$

Простые формы
производные октаэдра и тетраэдра

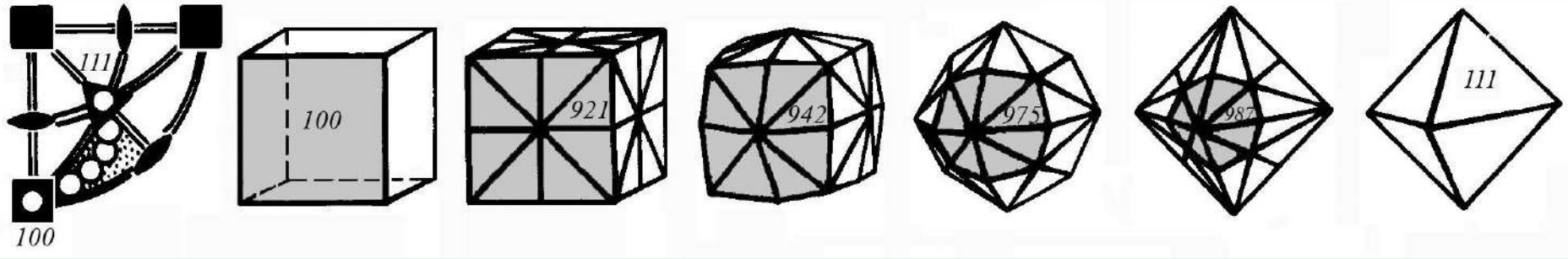


Тригон-триоктаэдр (Δ – 3 ×8) и его генезис в классе $m\bar{3}m$

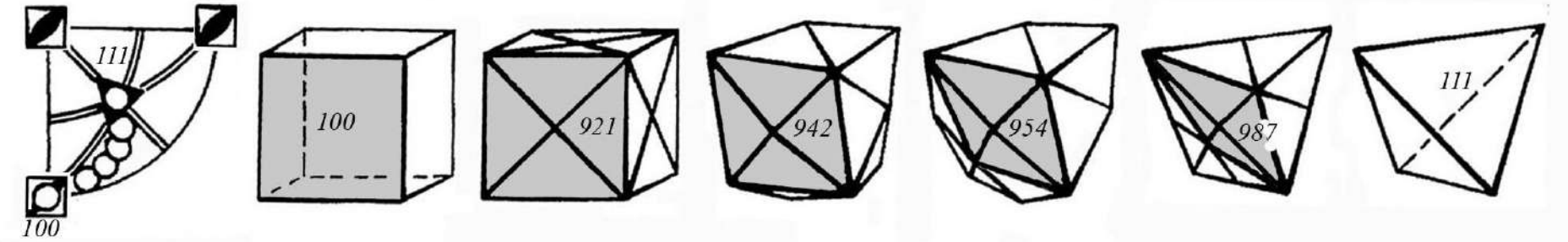


Тетрагон-тритетраэдр (□ - 3 × 4) и его генезис в классе $\bar{4}3m$

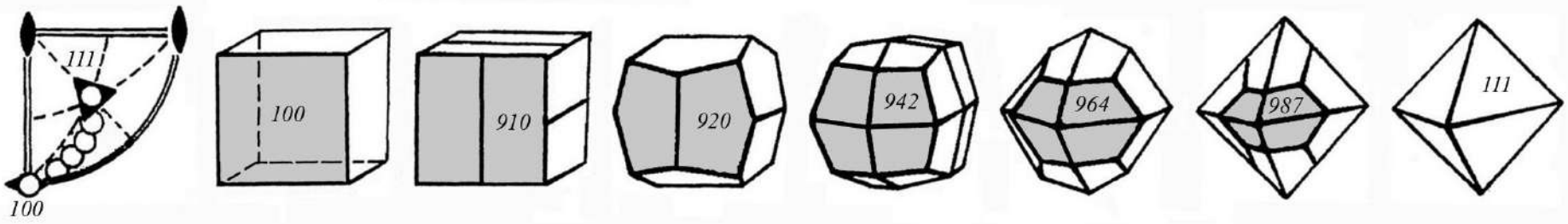
Общие простые формы кристаллов кубической сингонии



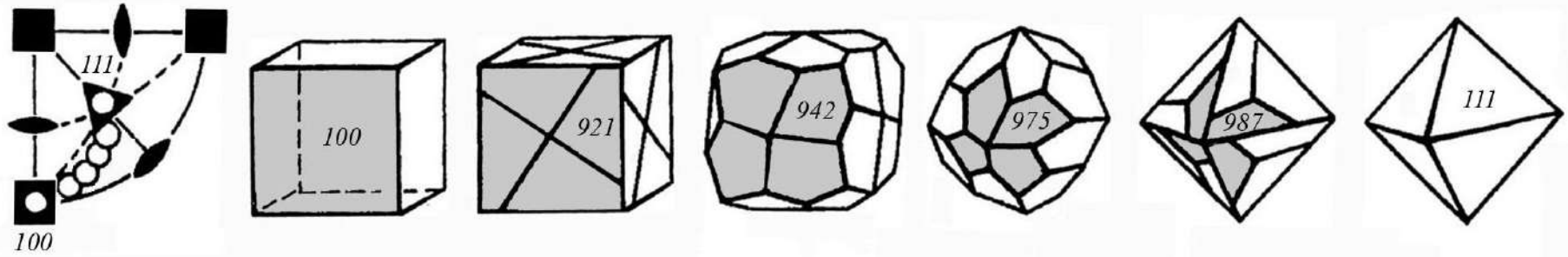
Общая форма в классе $m\bar{3}m$ - ***гексаоктаэдр*** = ***октагексаэдр*** – сорокавосьмигранник ($\Delta - 6 \times 8$ или $\Delta - 8 \times 6$)



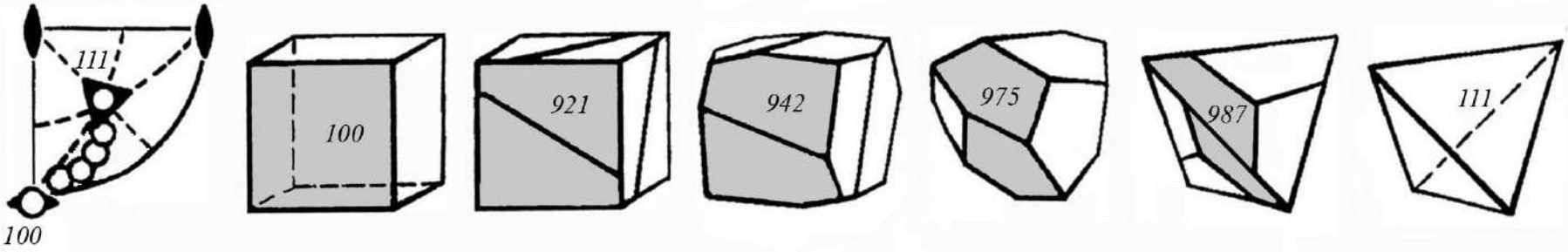
Общая простая форма в классе $\bar{4}3m$ - ***гексатетраэдр*** ($\Delta - 6 \times 4$)



Общая простая форма класса $m\bar{3}$ – ***дидодекаэдр***



Общая простая форма класса *432* – ***пентагон-триоктаэдр***
(***24-гранный гироэдр*** **или** ***осевик*****, от греч.** ***гира*** **– ось)**



Общая простая форма класса *23* – ***пентагон-тритетраэдр***
(***12-гранный осевик***)

На 5 вещей можно смотреть вечно:

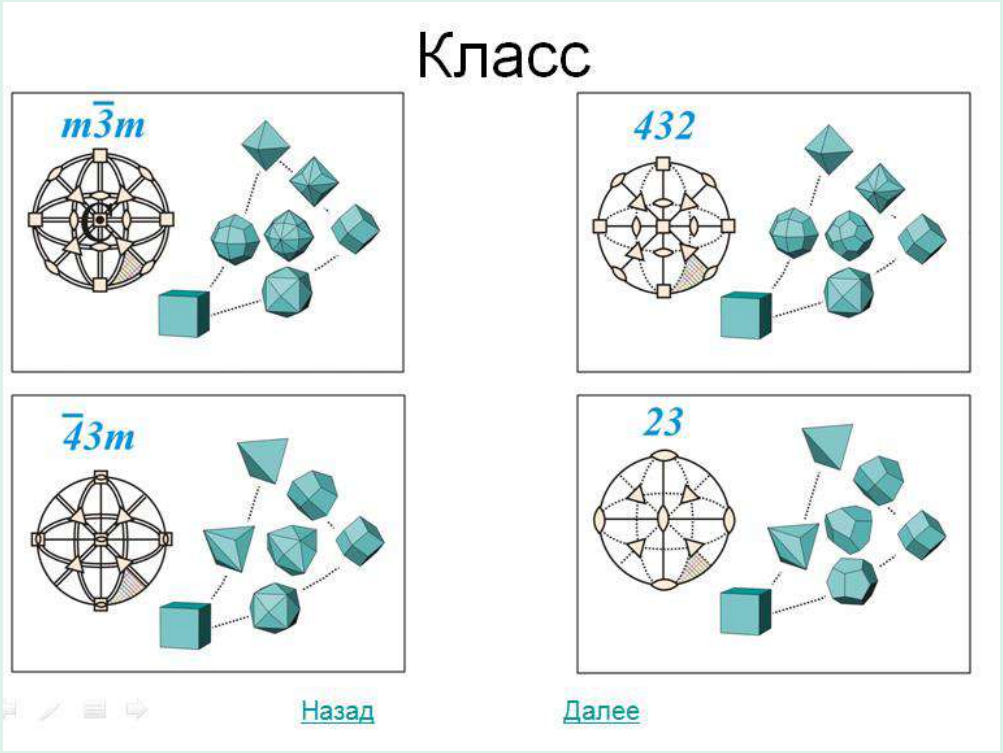


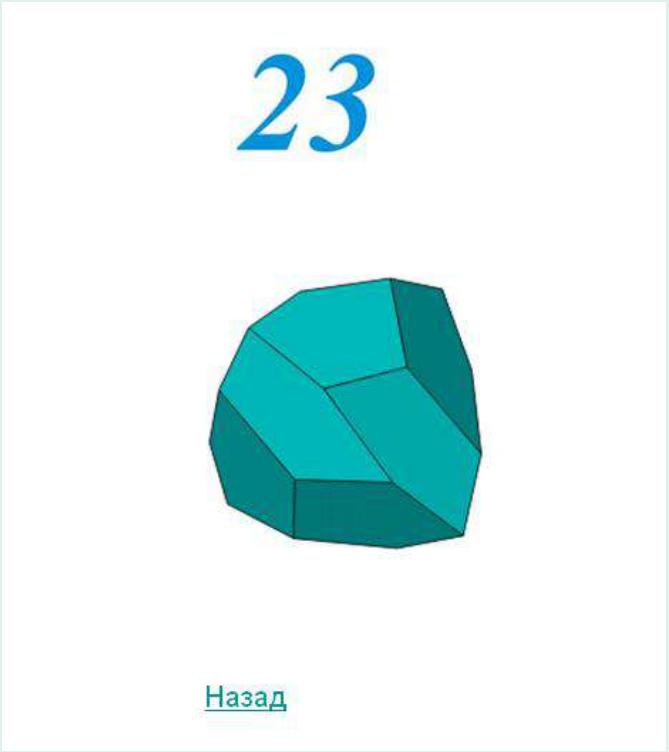
1) Как бежит вода
2) Как горит огонь
3) Как работает человек
4) Как печатает 3D-принтер
5) Как переходят друг в друга простые формы (особенно, если они кубические)

Мультик тут:

http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_01_volkov_demo.pps

Для закрепления материала





По форме грани в комбинационном многограннике

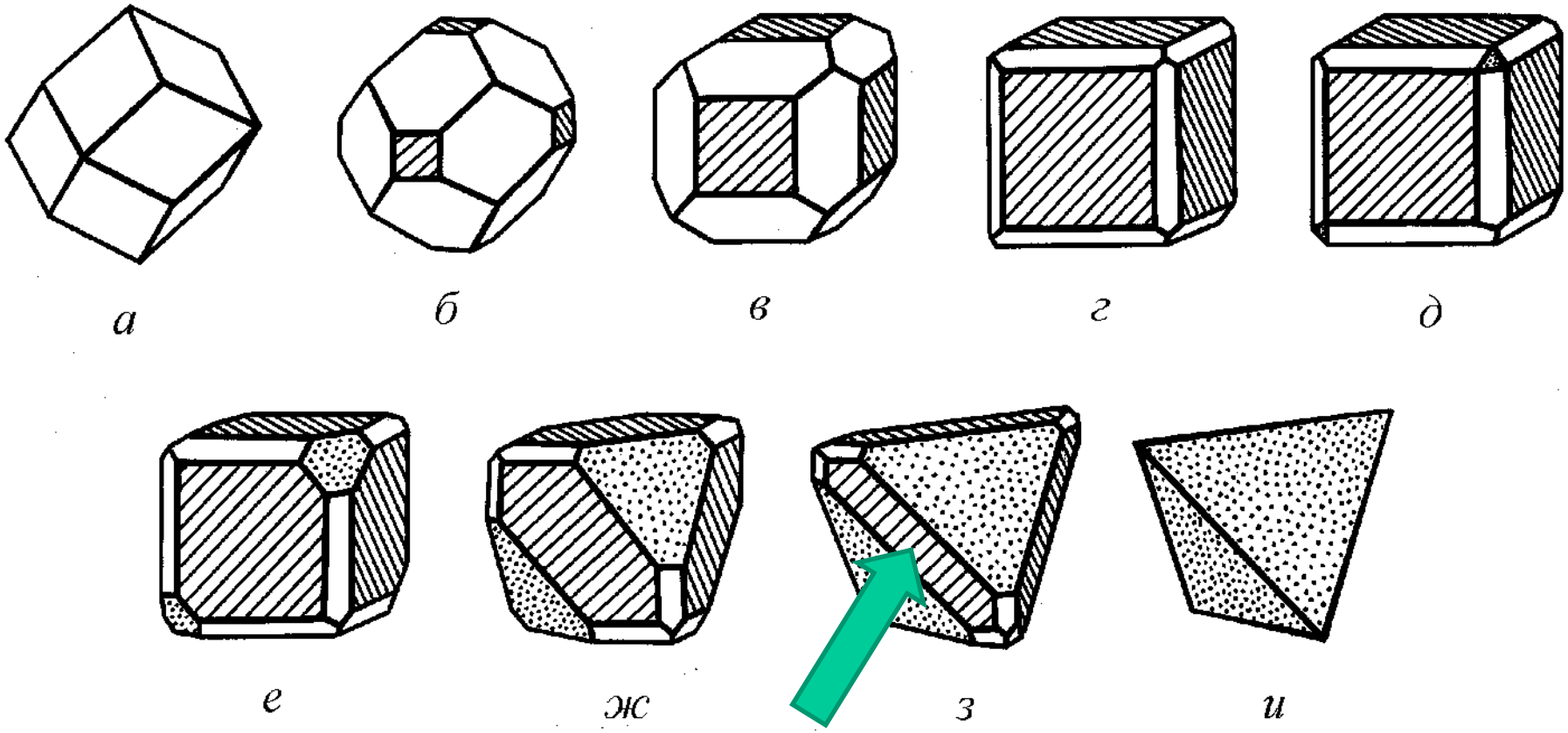
НИКОГДА

не пытайтесь назвать простую форму!!!



Посмотрите где она находится на проекции!

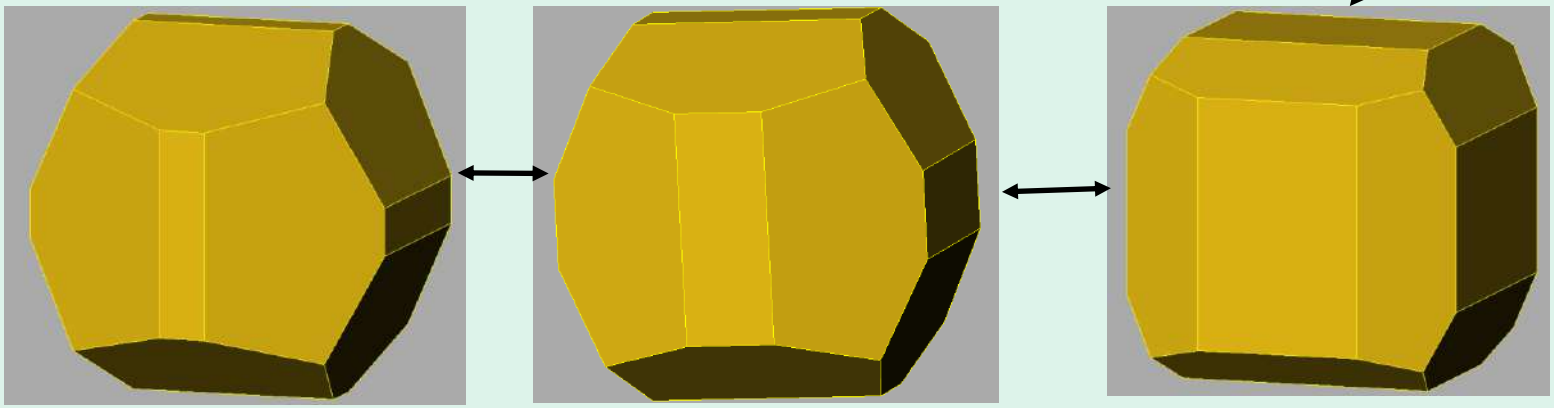
Это гексаэдр!!!



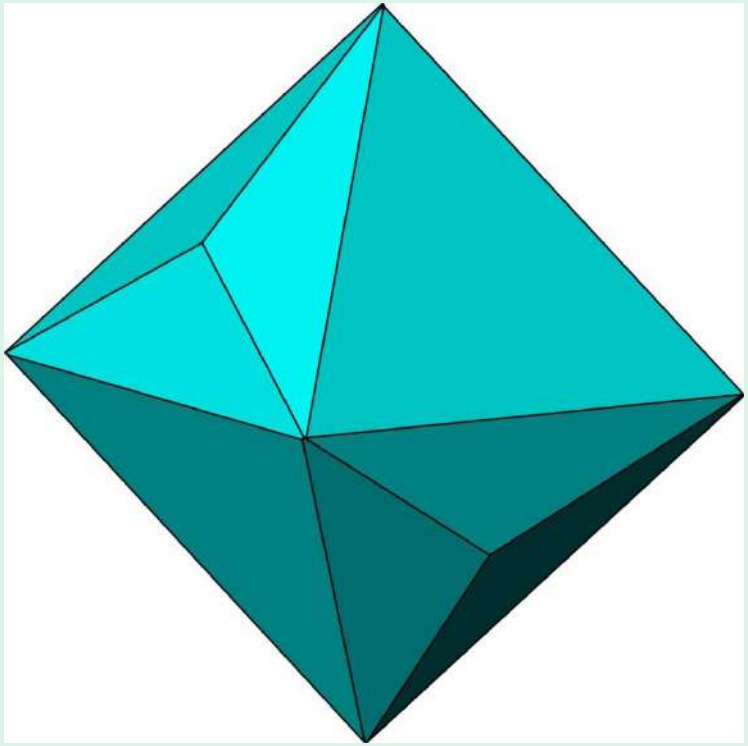
Изменение габитуса кристалла от ромбододекаэдрического (а), через гексаэдрически-ромбододекаэдрический (в) и через гексаэдрически-тетраэдрически-ромбододекаэдрический (е,ж) до тетраэдрического.

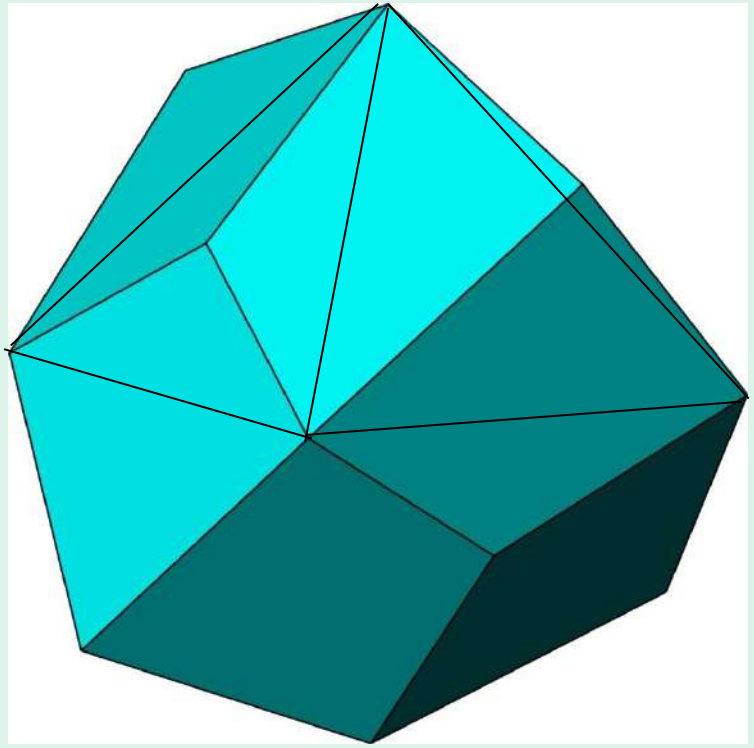




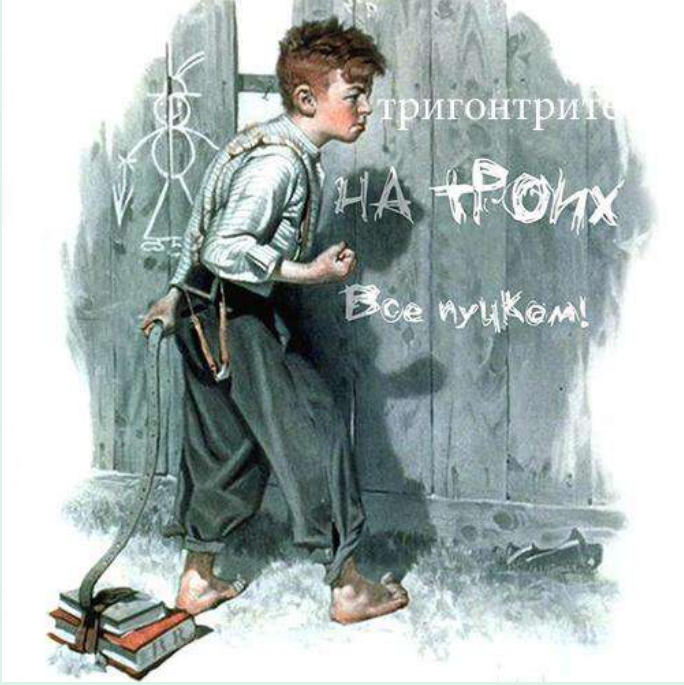



ОПАСНОСТЬ
DANGER





Задача по высшей математике



Мальчик написал на заборе ***габитус комбинационного многогранника класса*** O_h ***представленного всеми простыми формами.***

Рассчитайте длину забора, необходимого для надписи этого слова, если известно, что на каждую букву мальчик тратит 30 см длины забора.

Одно из самых длинных ругательств в мире

Ты –

Гексаэдрически

тетрагонтриоктаэдрически

октаэдрически

тригонтриоктаэдрически

ромбододекаэдрически

тетрагексаэдрически

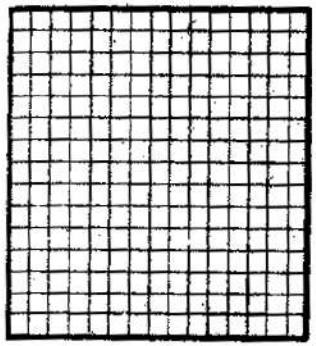
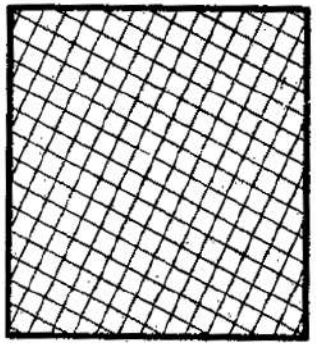
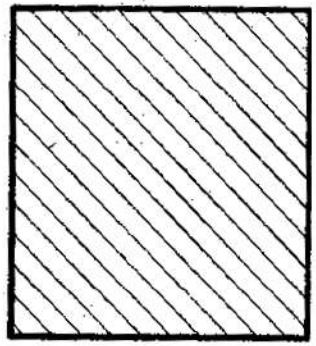
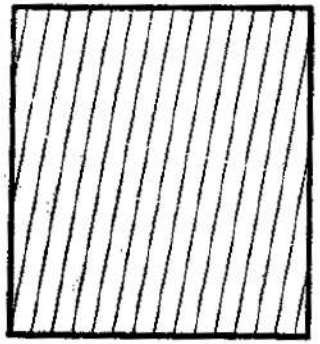
гексаоктаэдрический

габитус!

Ответ : 39метров
30 см.

ПОЧЕМУ ЖЕ ИХ НЕ 15???



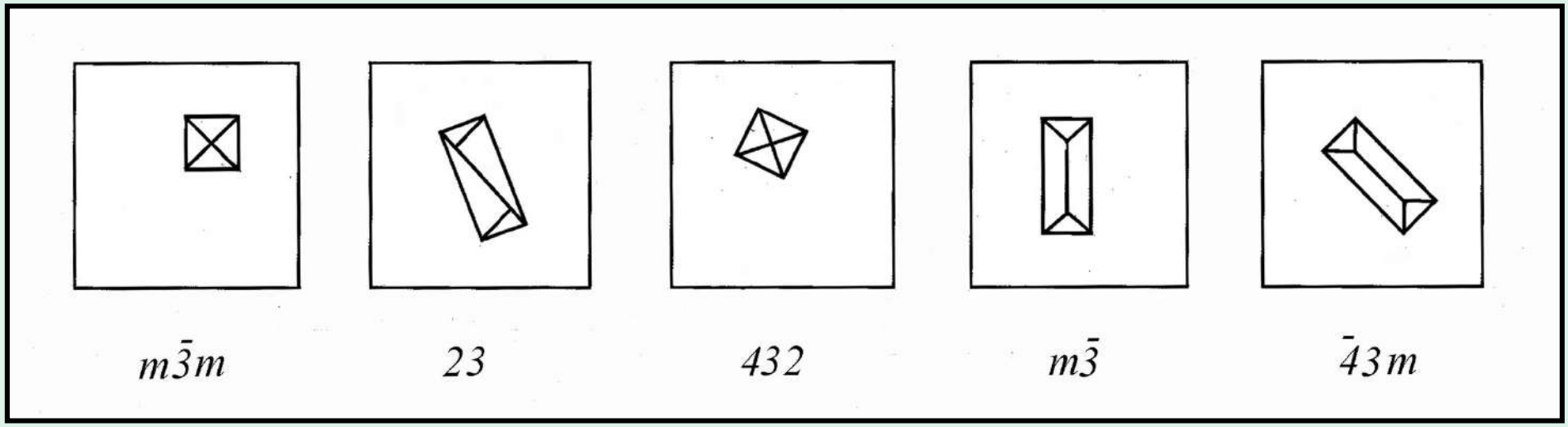
ВСК=48	ВСК=24	ВСК=24	ВСК=24	ВСК=12
				
$m\bar{3}m$	432	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	23
4mm	***4***	***mm2***	***(mm2)***	***2***
ВСС=8	***ВСС=4***	***ВСС=4***	***ВСС=4***	***ВСС=2***
48/8 = 6	***24/4 = 6***	***24/4 = 6***	***24/4 = 6***	***12/2 = 6***

Гексаэдров – ПЯТЬ РАЗНЫХ!

Собственная симметрия граней **пяти разновидностей гексаэдра**, принадлежащих пяти классам кубической сингонии (по А. В. Шубникову)



Реальную симметрию кристаллов можно выявить не только по фигурам роста, но и по ***фигурам растворения***, образующимся под действием природных растворов. Кроме того, подобрав соответствующий растворитель и нанеся его капли на разные по симметрии грани кристалла, получим, как результат растворения поверхности кристалла, фигуры травления, отличающиеся по форме и указывающие на их истинную симметрию



Фигуры травления на гранях куба различной симметрии

Учет симметрии простых форм, а следовательно, и их физических свойств, позволило член-корреспонденту РАН, первому основателю кафедры кристаллографии и кристаллохимии **Г.Б. Бокию** (1909-2002 г.г.) увеличить общее число физически различных простых форм с **47** до **146**



при учете энантиоморфных пар – получается **193**

Если же учесть тот факт, что в классах с полярными направлениями параллельные друг другу грани в верхней и нижней полусфере не выводятся друг из друга операциями симметрии класса и образуют так называемые ***положительные*** **и** ***отрицательные*** формы (например, кристалл из двух разных тетраэдров в классе *23*), то число простых форм будет





318

В следующий раз
СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ И РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ



Без документа
даже граням жить
неудобно



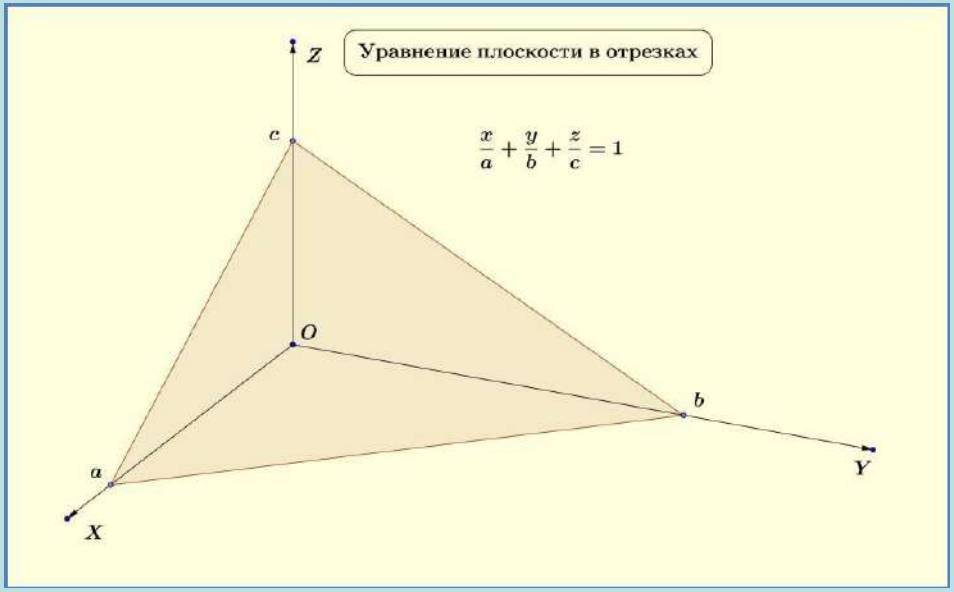
Отдайте наши грани!
h, k , i* и *l
вот мои документы!!

СИМВОЛЫ ГРАНЕЙ И РЕБЕР КРИСТАЛЛОВ

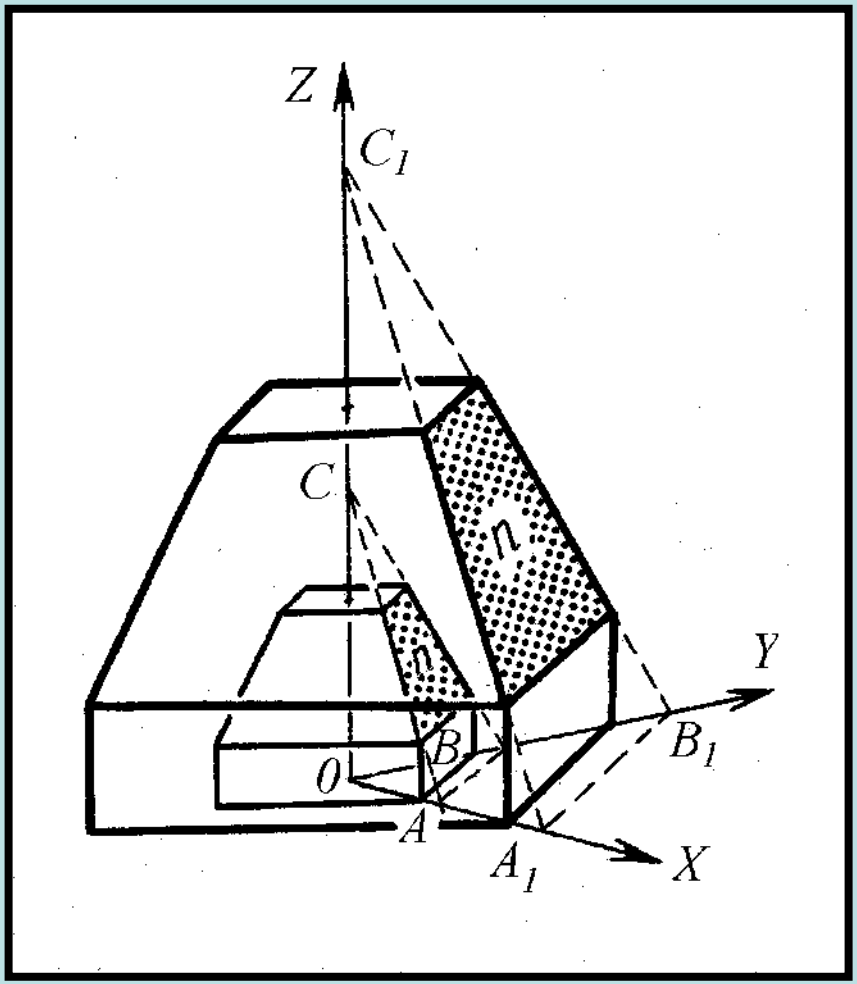
Из геометрии известно, что любую плоскость можно описать уравнением:

$Ax + By + Cz = D.$

Для нас наиболее подходящим оказывается уравнение плоскости в отрезках:



a, в, c – отрезки, отсекаемые плоскостью на соответствующих осях, называемые ***параметрами грани***.



- При росте кристалла абсолютные значения a, b, c изменяются. Но благодаря тому, что грань (*n*) перемещается параллельно самой себе, отношение параметров остается постоянным:
-
- $a : b : c = \text{const}$

Это хорошо, но не достаточно!

Закон рациональности отношений параметров граней кристалла:



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



Христиан Самуил Вейс (1780-1856)

Открытие этого закона позволило другому кристаллографу, Х. Вейссу, ввести понятие индексов как характеристики любой грани кристалла:

$$p_1 : q_1 : r_1 = \frac{a_1}{a} : \frac{b_1}{b} : \frac{c_1}{c},$$

где a_1, b_1, c_1 – параметры определяемой грани, а a, b, c – параметры другой грани того же самого кристалла.

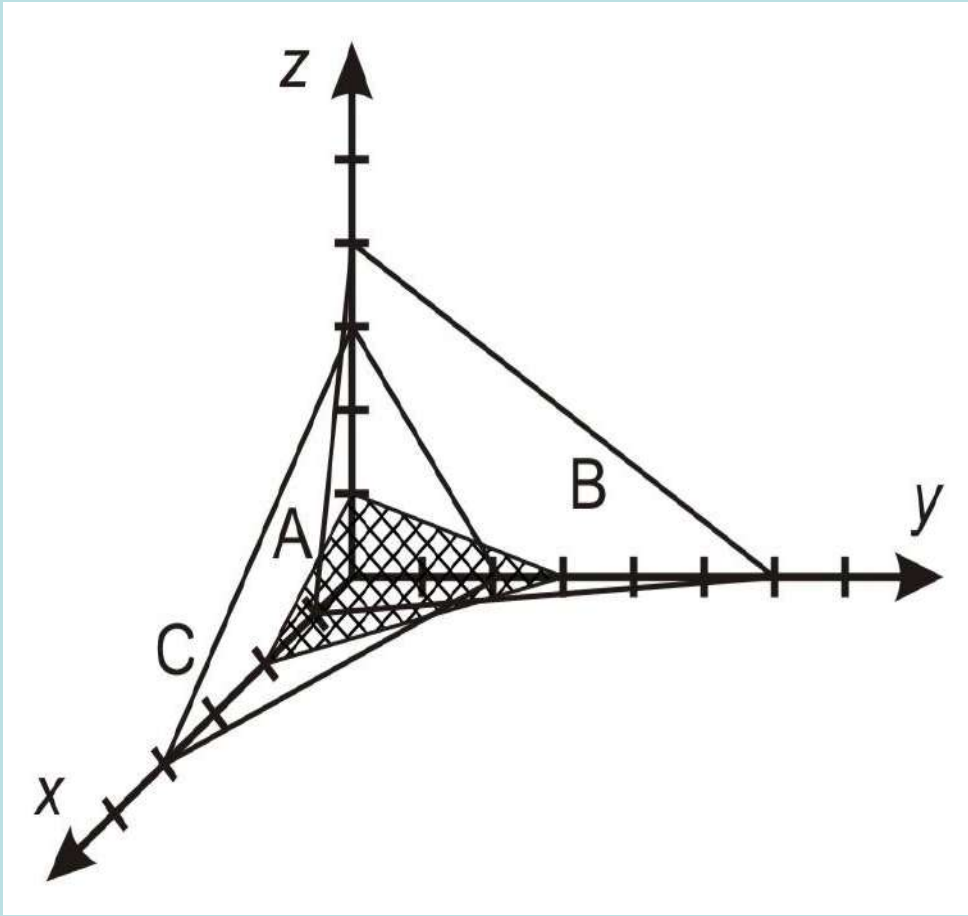
Основной принцип индицирования заключается в том, параметры всех граней измеряются относительно параметров одной специально выбранной грани.

a_A=2 см, b_A=3 см, c_A=1 см;
a_B=1 см, b_B=6 см, c_B=4 см;
a_C=4 см, b_C=2 см, c_C=3 см.

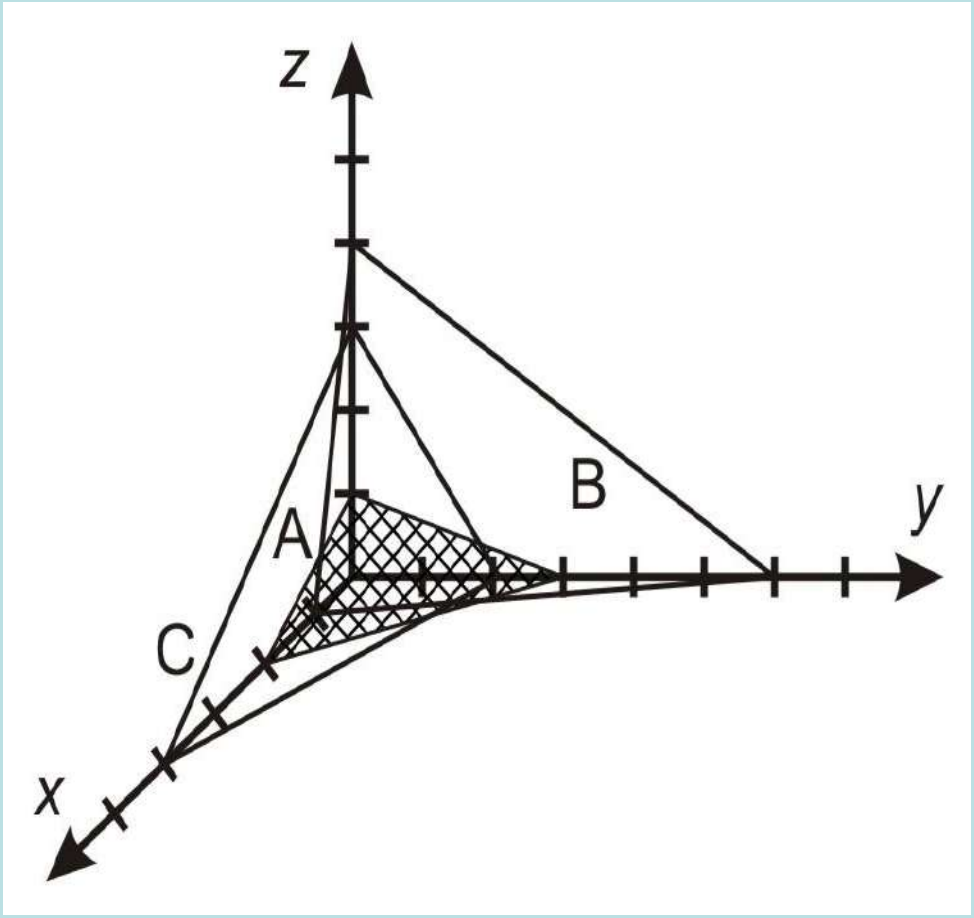
$$(p_A q_A r_A) = p_A : q_A : r_A = \frac{a_A}{a_A} : \frac{b_A}{b_A} : \frac{c_A}{c_A}$$

$$(p_B q_B r_B) = p_B : q_B : r_B = \frac{a_B}{a_A} : \frac{b_B}{b_A} : \frac{c_B}{c_A}$$

$$(p_C q_C r_C) = p_C : q_C : r_C = \frac{a_C}{a_A} : \frac{b_C}{b_A} : \frac{c_C}{c_A}$$



a_A=2 см, b_A=3 см, c_A=1 см;
a_B=1 см, b_B=6 см, c_B=4 см;
a_C=4 см, b_C=2 см, c_C=3 см.

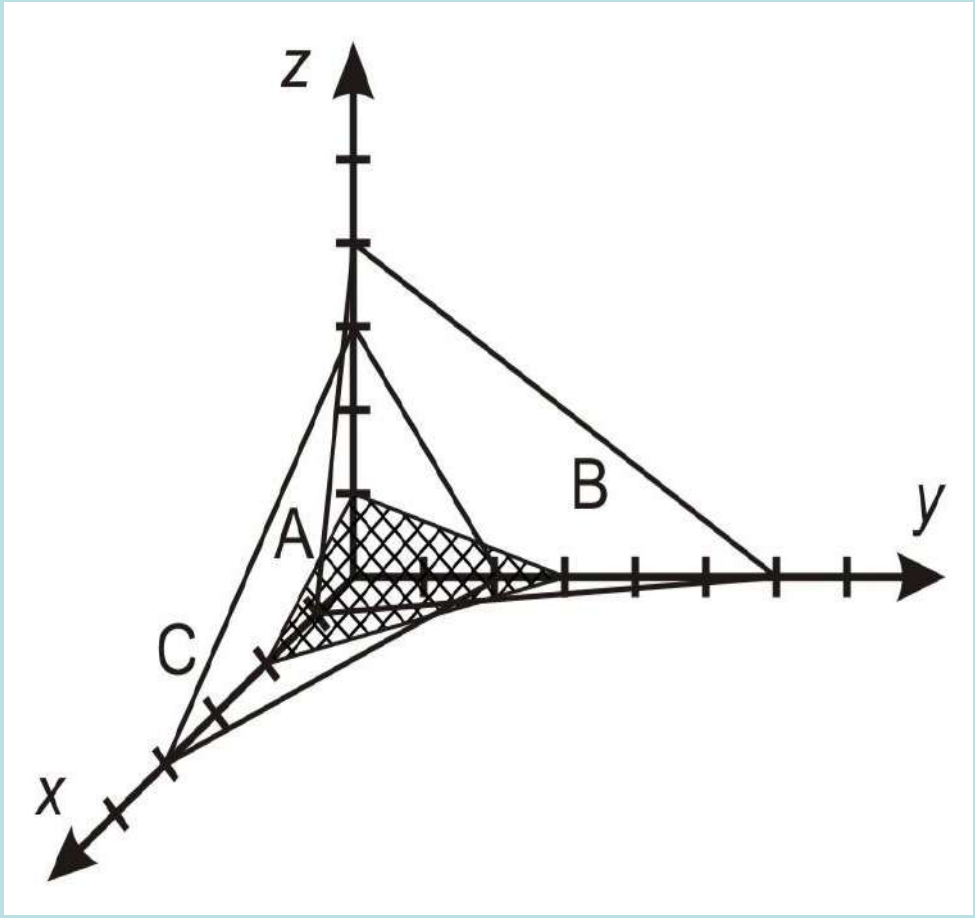


$$(p_A q_A r_A) = p_A : q_A : r_A = \frac{a_A}{a_A} : \frac{b_A}{b_A} : \frac{c_A}{c_A} = \frac{2}{2} : \frac{3}{3} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 = (111)$$

$$(p_B q_B r_B) = p_B : q_B : r_B = \frac{a_B}{a_A} : \frac{b_B}{b_A} : \frac{c_B}{c_A}$$

$$(p_C q_C r_C) = p_C : q_C : r_C = \frac{a_C}{a_A} : \frac{b_C}{b_A} : \frac{c_C}{c_A}.$$

a_A=2 см, b_A=3 см, c_A=1 см;
a_B=1 см, b_B=6 см, c_B=4 см;
a_C=4 см, b_C=2 см, c_C=3 см.

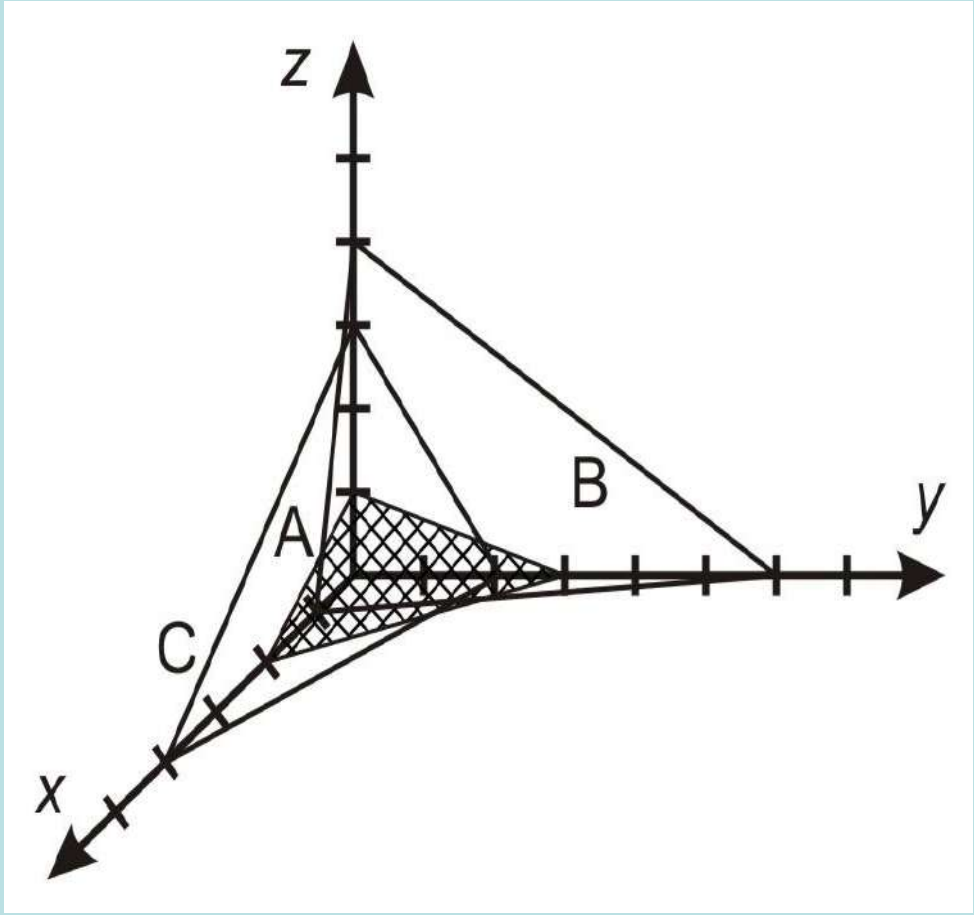


$$(p_A q_A r_A) = p_A : q_A : r_A = \frac{a_A}{a_A} : \frac{b_A}{b_A} : \frac{c_A}{c_A} = \frac{2}{2} : \frac{3}{3} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 = (111)$$

$$(p_B q_B r_B) = p_B : q_B : r_B = \frac{a_B}{a_A} : \frac{b_B}{b_A} : \frac{c_B}{c_A} = \frac{1}{2} : \frac{6}{3} : \frac{4}{1} = 1 : 4 : 8 = (148)$$

$$(p_C q_C r_C) = p_C : q_C : r_C = \frac{a_C}{a_A} : \frac{b_C}{b_A} : \frac{c_C}{c_A}.$$

a_A=2 см, b_A=3 см, c_A=1 см;
a_B=1 см, b_B=6 см, c_B=4 см;
a_C=4 см, b_C=2 см, c_C=3 см.



$$(p_A q_A r_A) = p_A : q_A : r_A = \frac{a_A}{a_A} : \frac{b_A}{b_A} : \frac{c_A}{c_A} = \frac{2}{2} : \frac{3}{3} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 = (111)$$

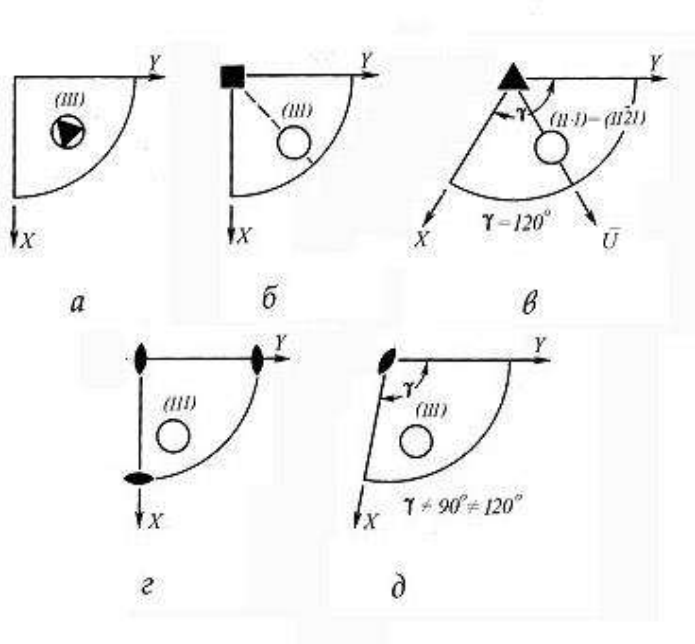
$$(p_B q_B r_B) = p_B : q_B : r_B = \frac{a_B}{a_A} : \frac{b_B}{b_A} : \frac{c_B}{c_A} = \frac{1}{2} : \frac{6}{3} : \frac{4}{1} = 1 : 4 : 8 = (148)$$

$$(p_C q_C r_C) = p_C : q_C : r_C = \frac{a_C}{a_A} : \frac{b_C}{b_A} : \frac{c_C}{c_A} = \frac{4}{2} : \frac{2}{3} : \frac{3}{1} = 6 : 2 : 9 = (629).$$

Правила выбора единичной грани

1. Грань должна пересекать *все координатные оси* в соответствии с категорией

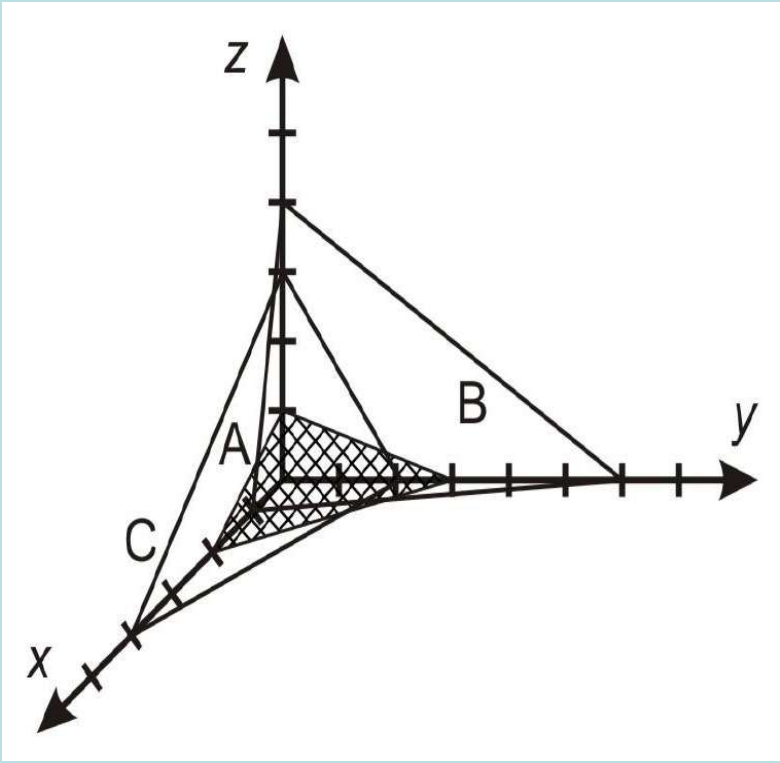
а – кубическая, *б* – тетрагональная,
в – гексагональная, *г* – ромбическая,
д – моноклинная



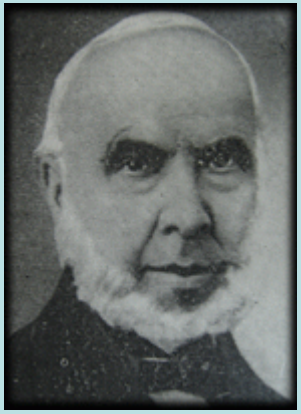
2. Грань должна быть максимально развита

3. Грань должна находится на пересечении как можно большего количества зон.

Увеличение индекса сопровождается уменьшением угла между гранью и данной координатной осью. Если грань параллельна оси, соответствующий индекс - равен бесконечности ∞, что неудобно при расчетах.



Поэтому английский минералог В. Миллер предложил использовать в качестве индексов граней обратные величины:



Вильям Холлоуз Миллер (1801-1880)

$$(hkl) = h:k:l = \frac{a_e}{a}:\frac{b_e}{b}:\frac{c_e}{c}.$$



Минерал миллерит NiS

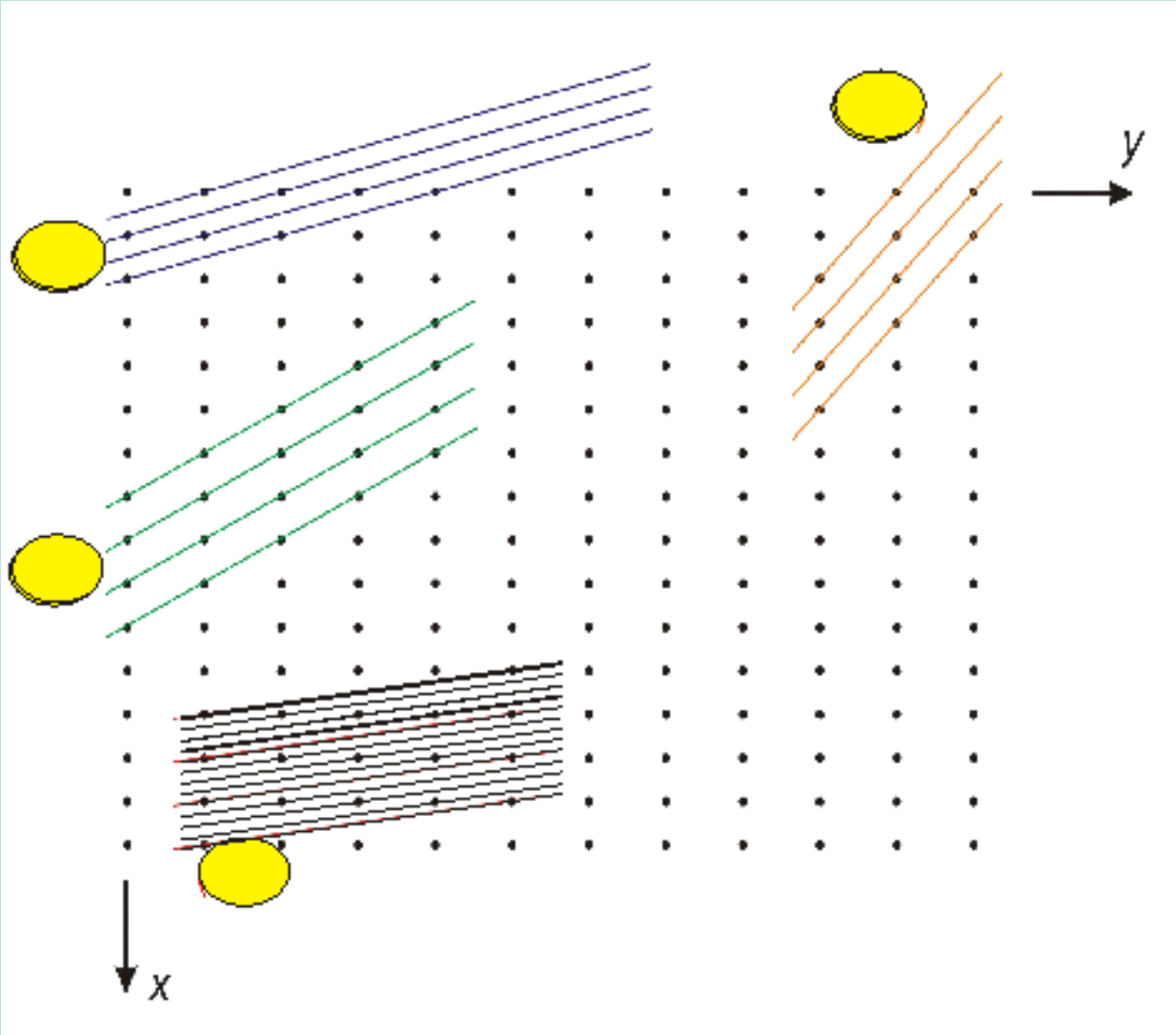
Индексы Миллера *h*, *k*, *l*, заключенные в круглые скобки (*hkl*) без знаков отношения (которые подразумеваются!), составляют *символ грани кристалла*.

Каждой индивидуальной грани – свой собственный индекс!

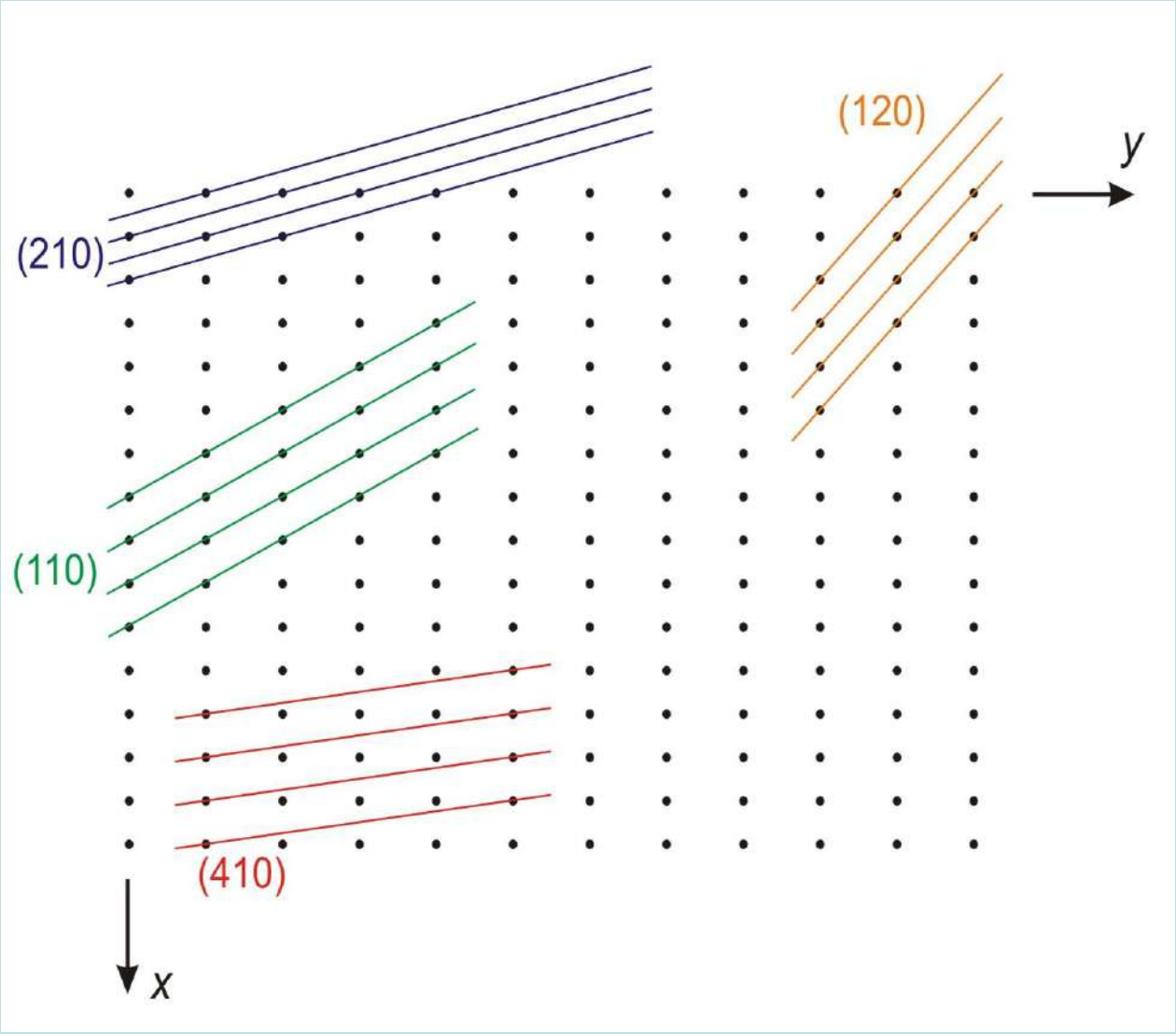


Отдайте нашу посылку!

***h*, *k* , *i* и *l* – вот мои документы!**



Закон рациональных отношений носит фундаментальный характер



Закон рациональных отношений носит фундаментальный характер

Если за единичную принять грань A:

$$(h_A k_A l_A) = h_A : k_A : l_A = \frac{a_e}{a_A} : \frac{b_e}{b_A} : \frac{c_e}{c_A} = \frac{2}{2} : \frac{3}{3} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 = (111)$$

$$(h_B k_B l_B) = h_B : k_B : l_B = \frac{a_e}{a_B} : \frac{b_e}{b_B} : \frac{c_e}{c_B} = \frac{2}{1} : \frac{3}{6} : \frac{1}{4} = 8 : 2 : 1 = (821)$$

$$(h_C k_C l_C) = h_C : k_C : lr_C = \frac{a_e}{a_C} : \frac{b_e}{b_C} : \frac{c_e}{c_C} = \frac{2}{4} : \frac{3}{2} : \frac{1}{3} = 3 : 9 : 2 = (392).$$

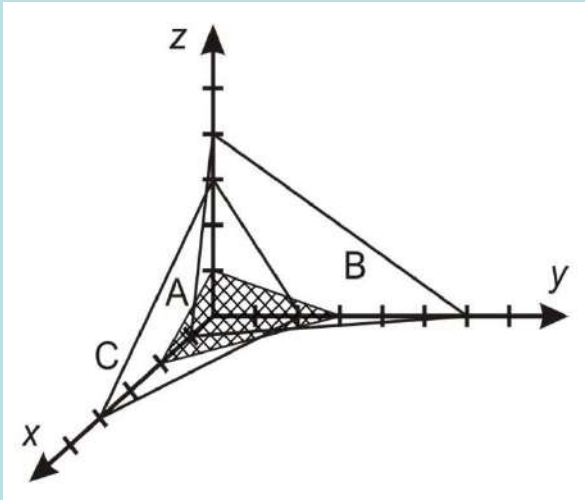
Если за единичную принять грань B:

$$(h_A k_A l_A) = h_A : k_A : l_A = \frac{a_e}{a_A} : \frac{b_e}{b_A} : \frac{c_e}{c_A} = \frac{1}{2} : \frac{6}{3} : \frac{4}{1} = 1 : 4 : 8 = (148)$$

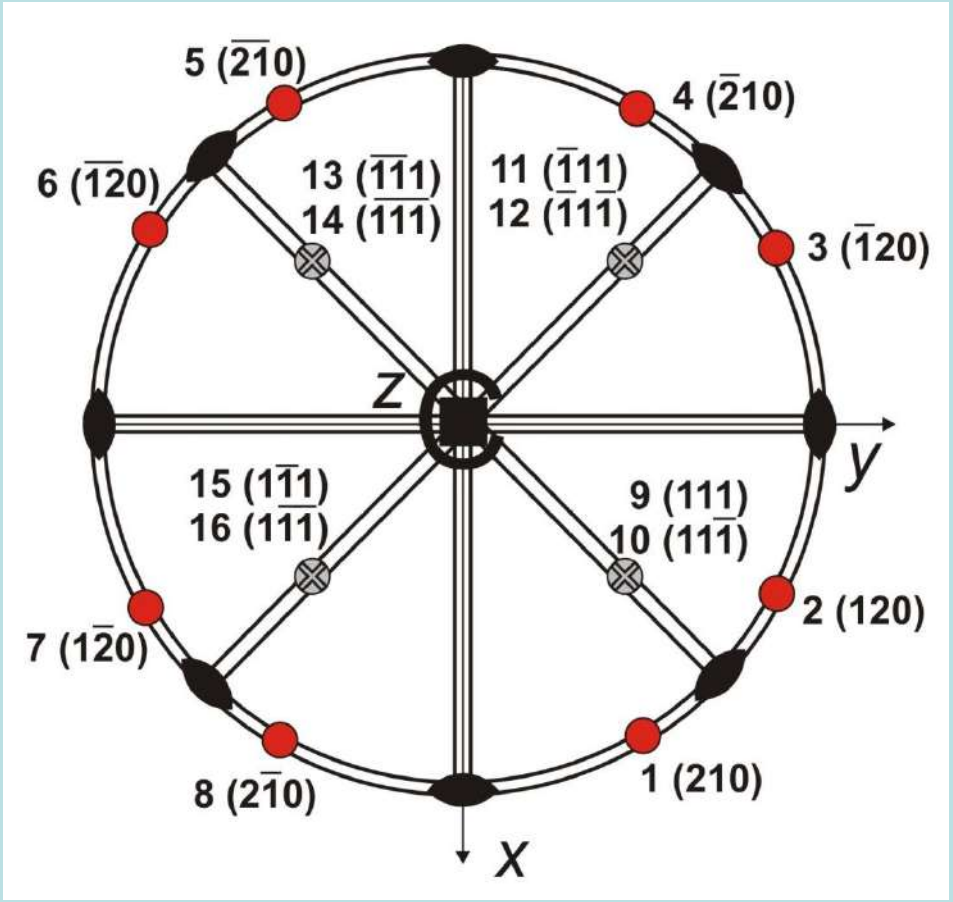
$$(h_B k_B l_B) = h_B : k_B : l_B = \frac{a_e}{a_B} : \frac{b_e}{b_B} : \frac{c_e}{c_B} = \frac{1}{1} : \frac{6}{6} : \frac{4}{4} = 1 : 1 : 1 = (111)$$

$$(h_C k_C l_C) = h_C : k_C : lr_C = \frac{a_e}{a_C} : \frac{b_e}{b_C} : \frac{c_e}{c_C} = \frac{1}{4} : \frac{6}{2} : \frac{4}{3} = 3 : 36 : 16 = (3\ 36\ 16).$$

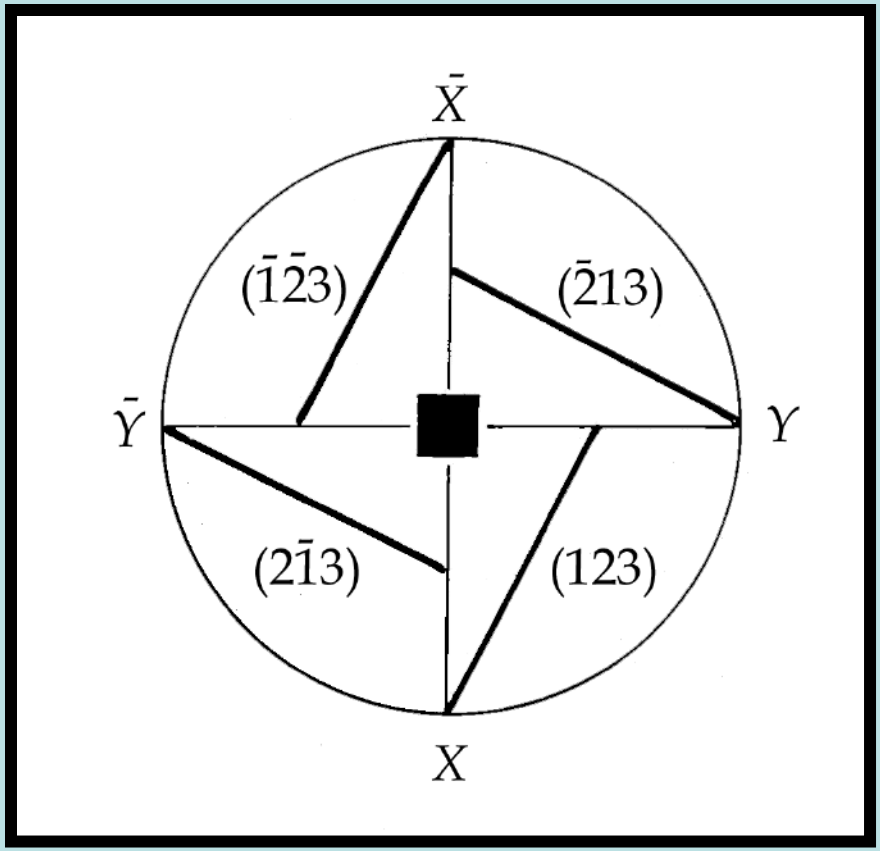
Расчет индексов Миллера для граней в вышеприведенном примере



Чрезвычайно удобны индексы в плане размножения граней элементами симметрии



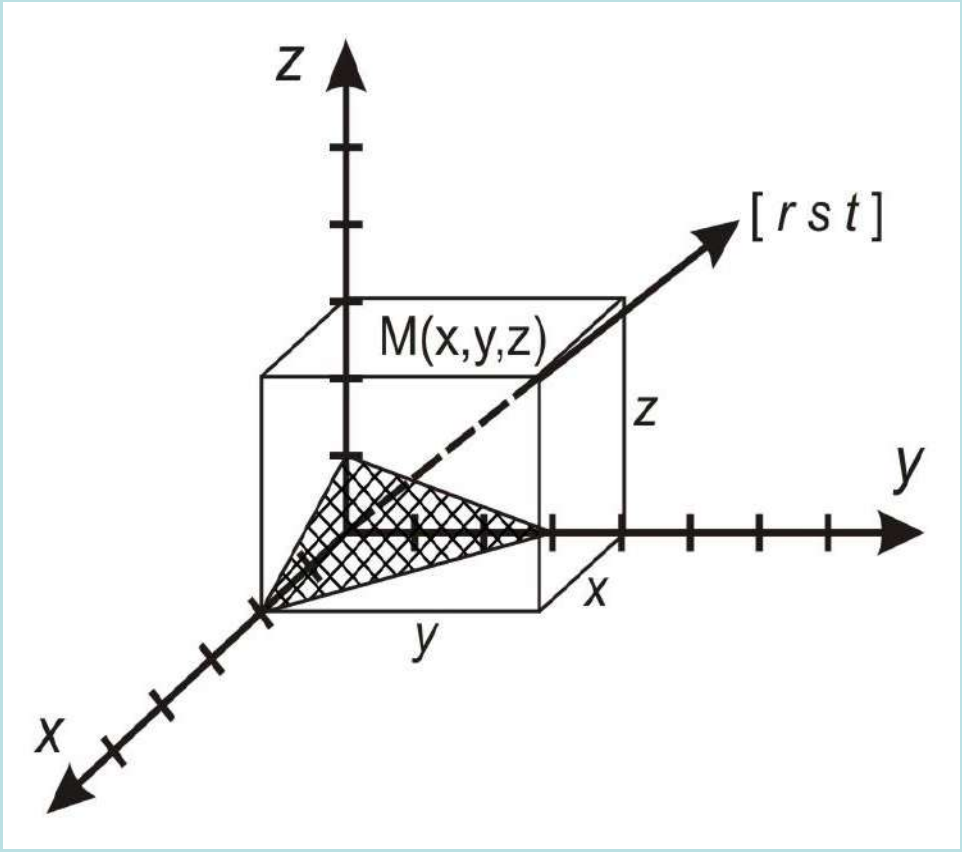
Символы граней, связанных элементами симметрии содержат одни и те же цифры в качестве индексов, изменяются только их порядок следования и знаки.



Изменение символов граней тетрагонального Кристалла при повороте вокруг вертикальной оси 4-го порядка

По аналогии с индексами граней, индекс направления:

$$[rst] = r:s:t = \frac{x}{a_e}:\frac{y}{b_e}:\frac{z}{c_e},$$



Для направлений используются символы Вейса

$$[rst] = r:s:t = \frac{x}{a_e}:\frac{y}{a_e}:\frac{z}{a_e}$$
$$= \frac{2}{2}:\frac{4}{3}:\frac{3}{1} = 3:4:9$$
$$= [349].$$

Если величины a/a_e, b/b_e, c/c_e считать параметрами грани, измеренными в кристаллографических единицах, уравнение плоскости в отрезках через индексы Миллера можно записать в следующем виде:

$$hx + ky + lz = 0.$$

Кристаллографическое прочтение уравнения плоскости:

в виде грани кристалла может реализоваться только такая плоскость, коэффициенты при текущих координатах которой представлены рациональными, взаимно простыми, сравнительно небольшими числами.

Связь между индексом грани и индексом принадлежащего ей ребра

Поскольку индекс ребра может быть координатой точки, принадлежащей ему, выражение $hx + ky + lz = 0$

можно записать как

$$hr + ks + lt = 0$$

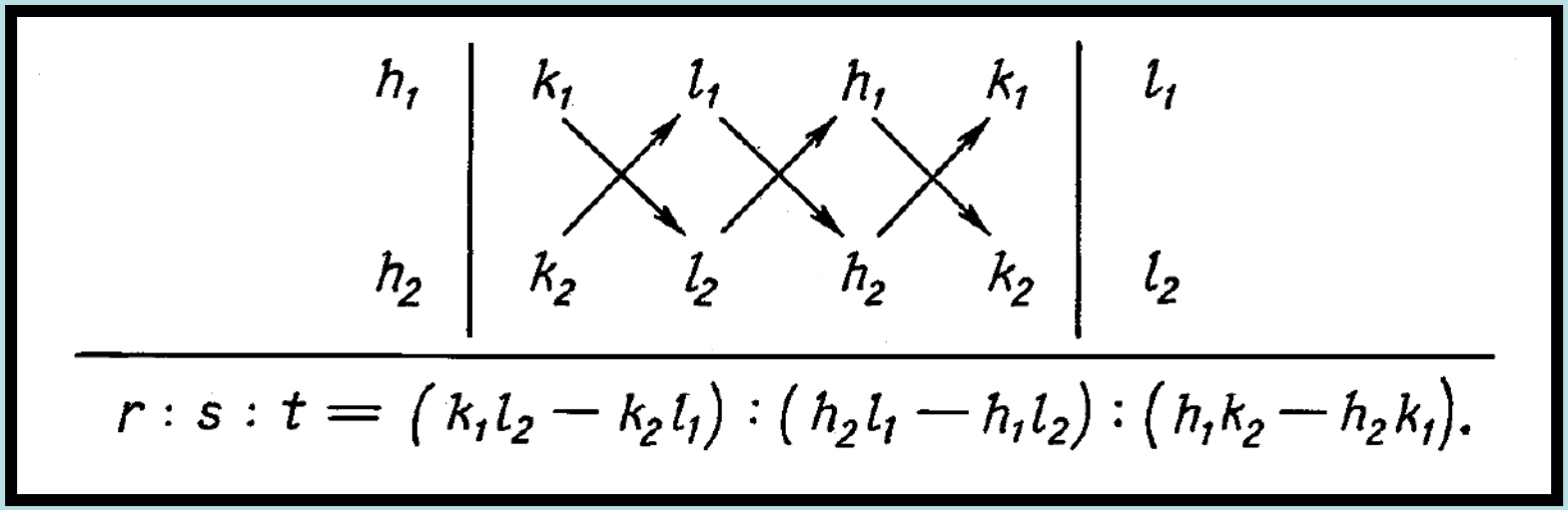
Это фундаментальное уравнение геометрической кристаллографии было выведено Вейссом.

Вывод из уравнения Вейсса : зная символы двух граней ($h_1k_1l_1$) и ($h_2k_2l_2$), можно определить символ ребра [rst], по которому они пересекаются.

Для 1-й грани – $h_1r + k_1s + l_1t = 0$

Для 2-й грани – $h_2r + k_2s + l_2t = 0$

Такие системы удобно решать с помощью мнемонического правила перекрестного умножения:

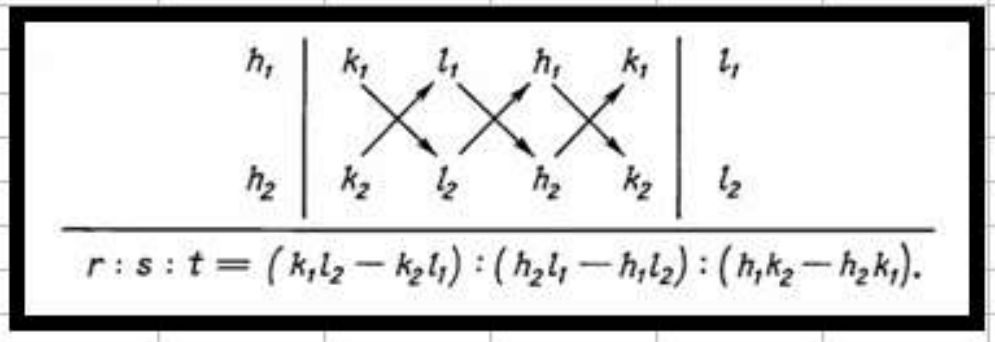


$$r : s : t = (k_1l_2 - k_2l_1) : (h_2l_1 - h_1l_2) : (h_1k_2 - h_2k_1).$$

Пример :

Грань 1	
h1	1
k1	1
l1	1

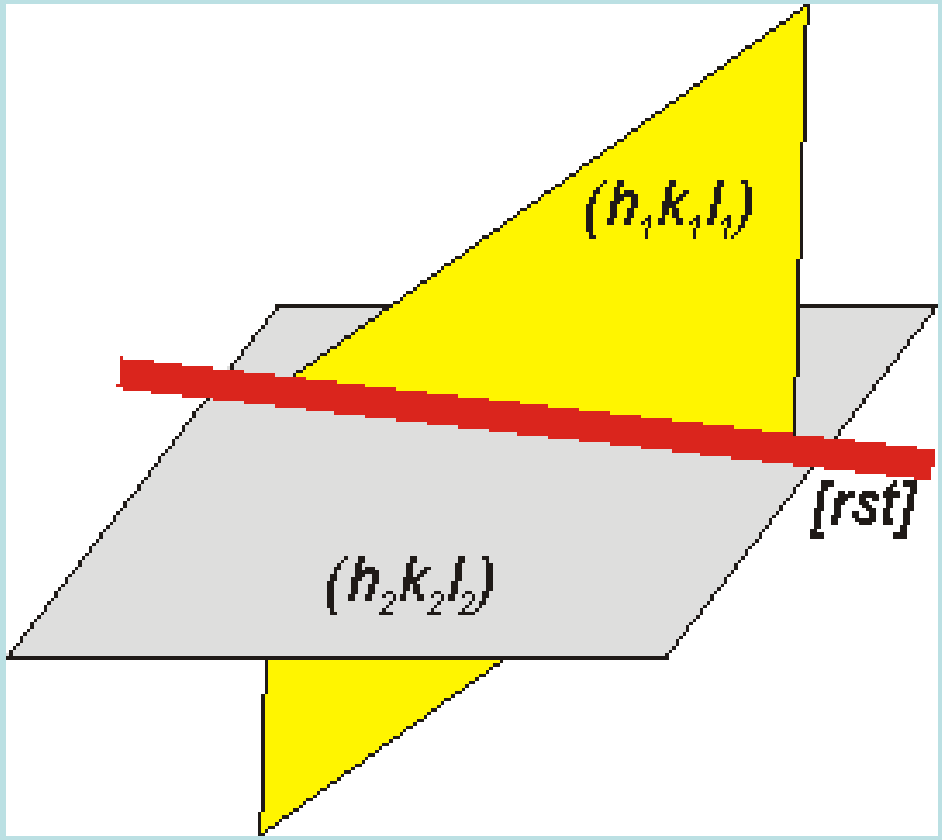
Грань 2	
h2	0
k2	0
l2	1

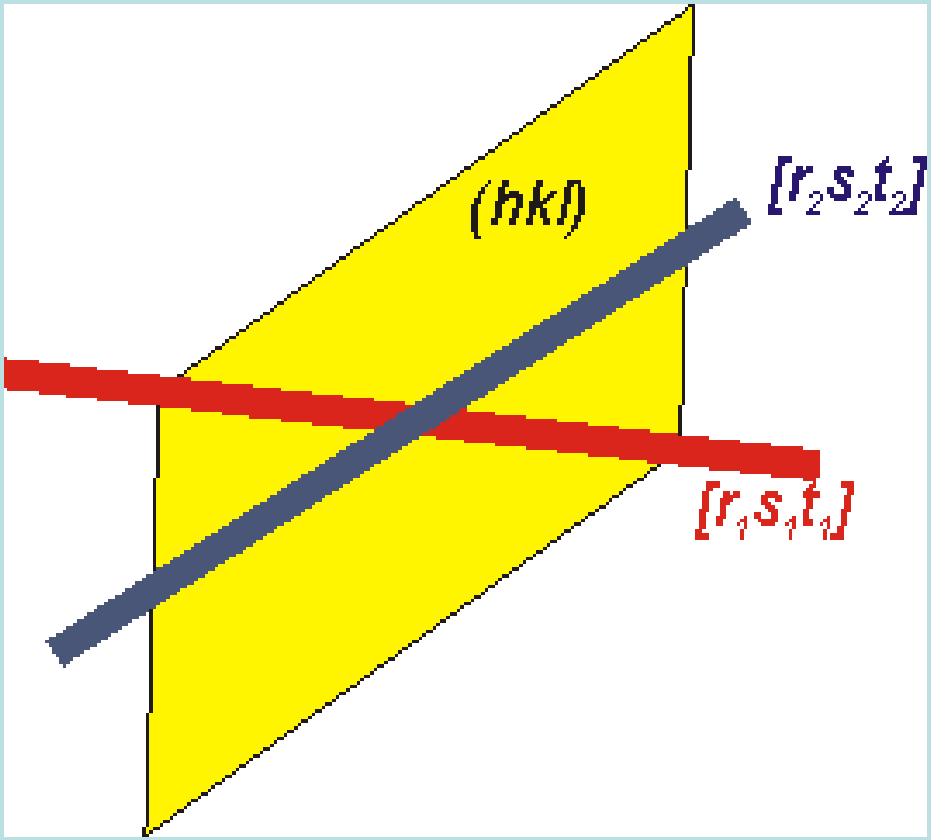


h1	k1	l1	h1	k1	l1
1	1	1	1	1	1
0	0	1	0	0	1
h2	k2	l2	h2	k2	l2

r
:
s
:
t

Две грани определяют реальное или возможное ребро (ось зоны) кристалла.

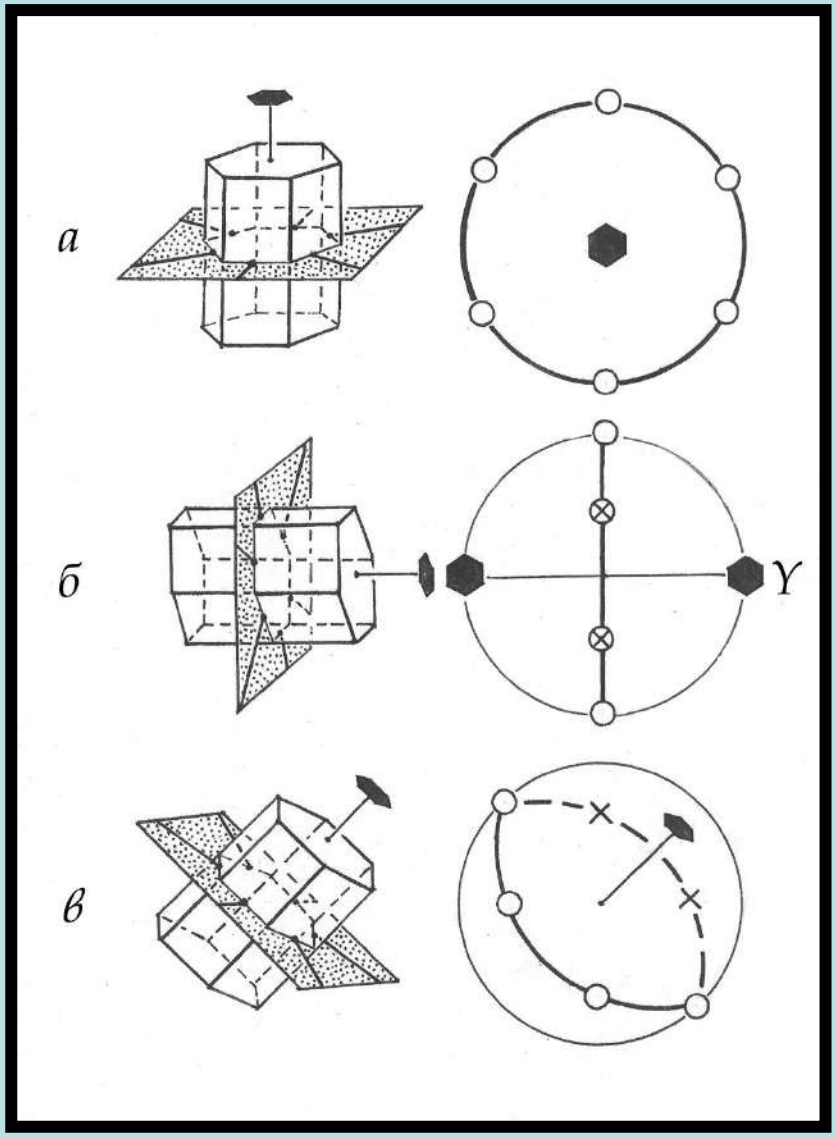




Два ребра определяют реальную или возможную грань кристалла

Сущность закона Вейсса - - закона поясов (зон):

всякая плоскость, параллельная двум пересекающимся ребрам кристалла (принадлежащая двум его зонам), представляет собой возможную грань кристалла, а всякое направление, параллельное линии пересечения двух граней кристалла, - его возможное ребро.

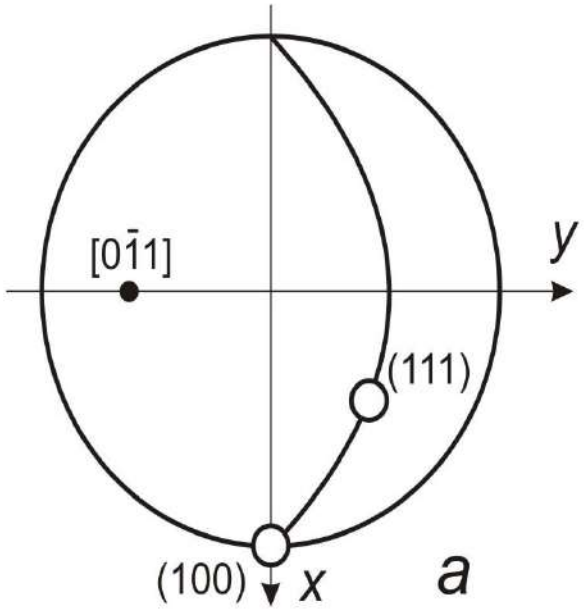


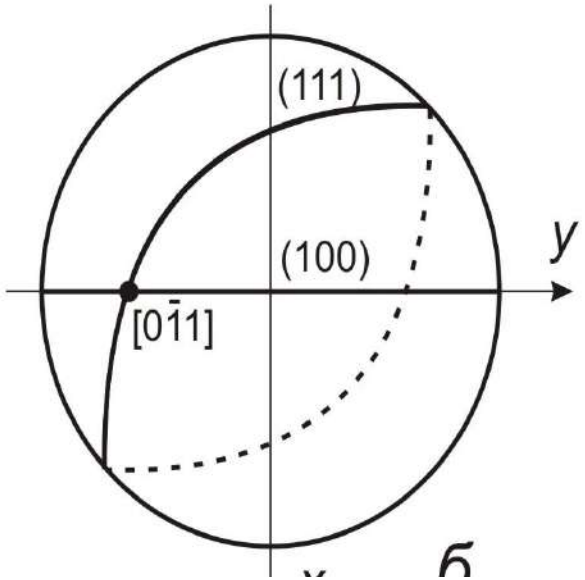
Проекция таутозональных граней, связанных осью 6-го порядка, являющейся осью зоны.

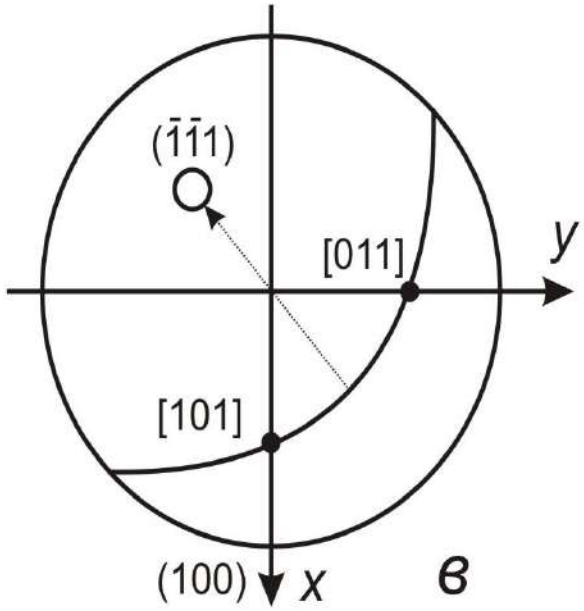
Зоной (поясом) кристалла - это совокупность граней (***таутозональных граней)***, нормали которых лежат в одной плоскости. Это означает, что они пересекаются по по параллельным ребрам.

Зная символы пересекающихся граней, можно рассчитать символ ребра, по которому они пересекаются, т.е. определить ***символ зоны.***

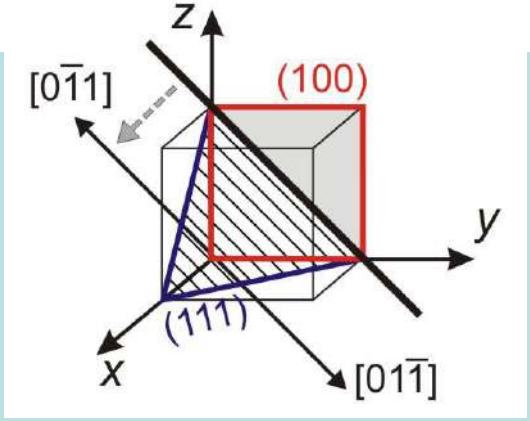
Графическое определение символа ребра, являющегося пересечением граней (100) и (111) (*а-б*); (*в*) – графическое определение символа грани, в которой лежат ребра [101] и [011].







1	1	1	1	1	1
1	0	0	1	0	0



1	0	1	1	0	1
0	1	1	0	1	1

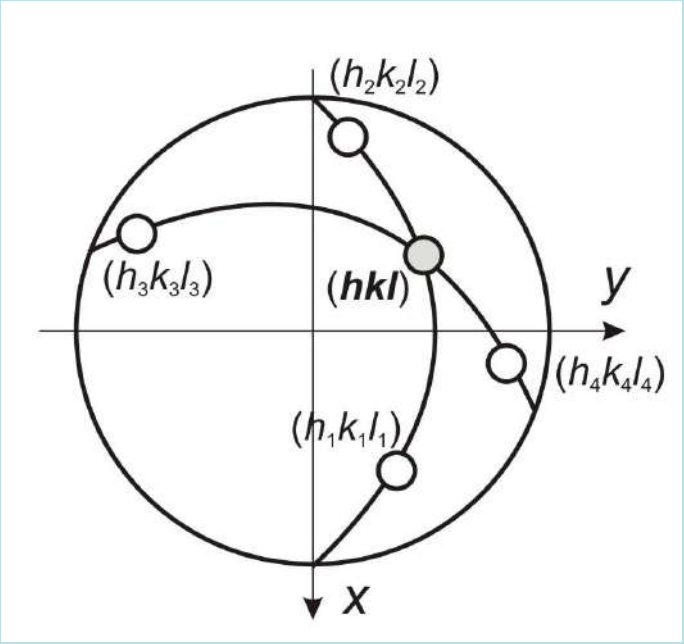
Метод развития зон (поясов), или метод Вейса (графическое получение возможных граней и ребер кристалла).

Некоторые следствия из соотношения $hr + ks + lt = 0$**:**

В символе любой параллельной координатной оси грани, индекс, соответствующий этой оси, равен нулю. Например, в символах граней, параллельных оси X, h = 0. Действительно, символ оси X – [100], следовательно, $h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0 = 0$*, откуда* $h = 0$.

Для всех граней, принадлежащих любой из проходящей через грань (001) зон, кроме самой грани (001), постоянно отношение $h : k = const$.

Для символов таутозональных граней (*hkl*), ($h_1k_1l_1$), ($h_2k_2l_2$) существует следующая зависимость:.

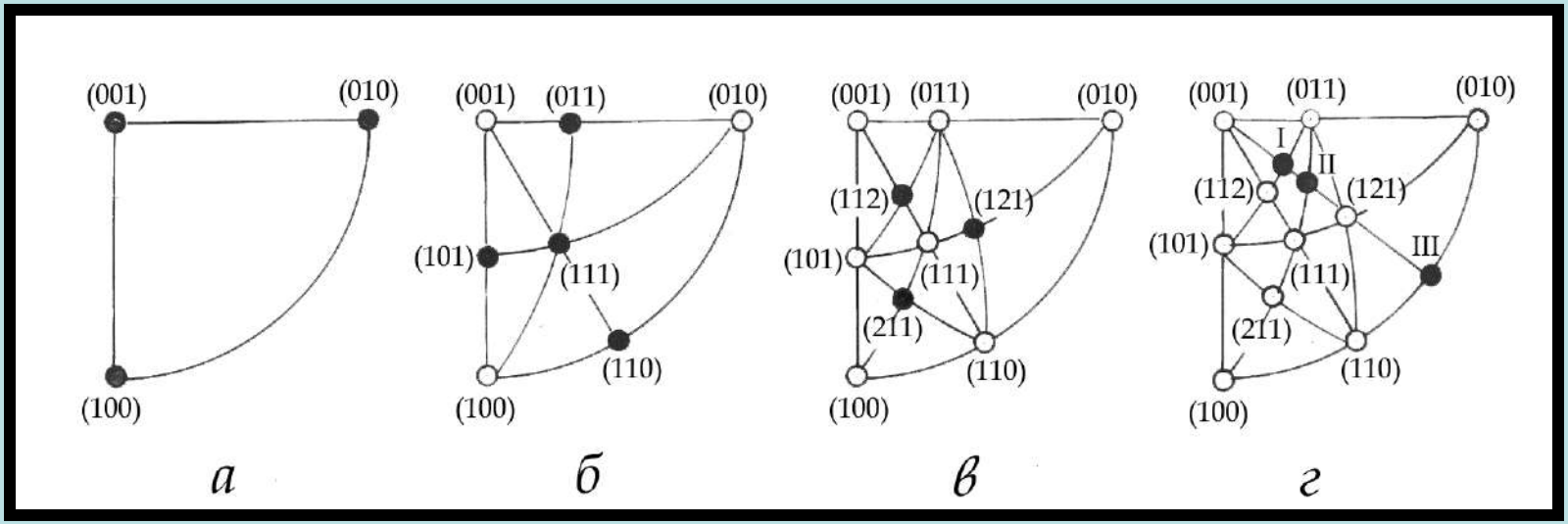


грань, символ которой получен простым почленным сложением индексов двух других граней, принадлежит этой же зоне

Например, $(h_1 + h_2)r : (k_1 + k_2)s : (l_1 + l_2)t = (hkl)$,

Метод развития зон.

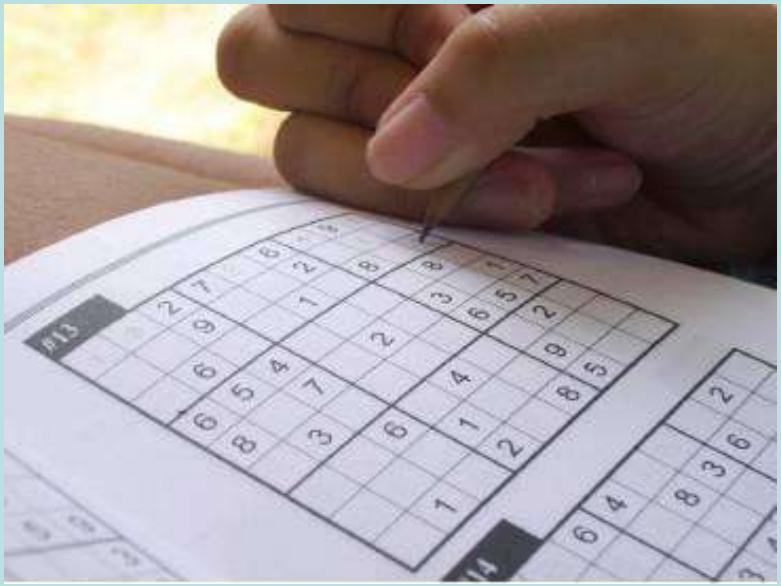
С помощью этого метода можно, не прибегая к промежуточным расчетам, получить все возможные грани. Для этого необходимы 3 координатные грани, с известными символами (100), (010), (001) и предварительно выбранная единичная – (111)



Зоны рекомендуется проводить в следующей последовательности:

1. через координатные грани – получим зоны координатных осей;
2. через единичную и координатные грани – получим двуединичные грани (011), (101), (110);
3. через двуединичные грани – получим грани с символами (112) = (111) + (001), (121) = (111) + (010), (211) = (111) + (100) и т.д .

Метод зон – кристаллографическое СУДОКУ!



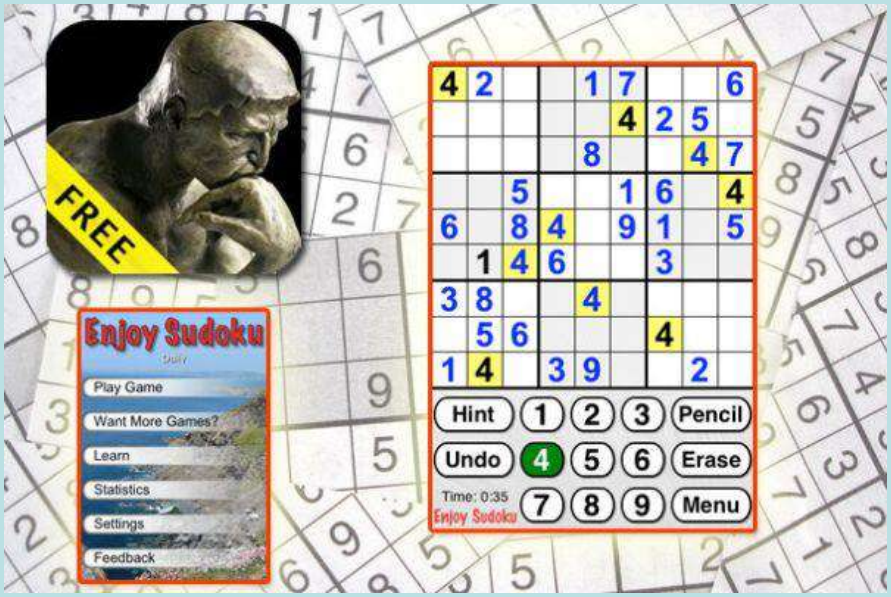
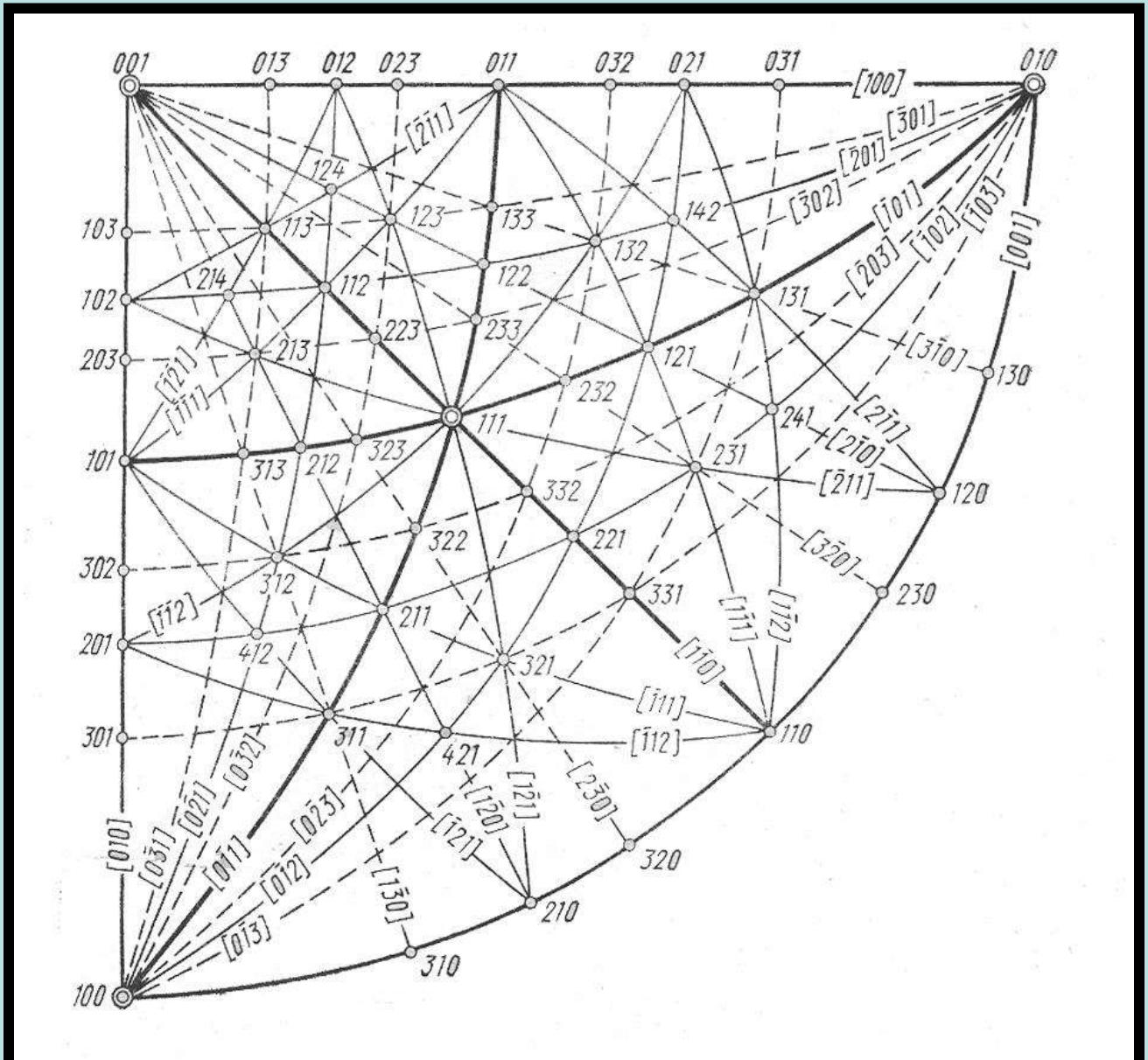


Схема получения возможных граней кубического кристалла методом развития зон (поясов)



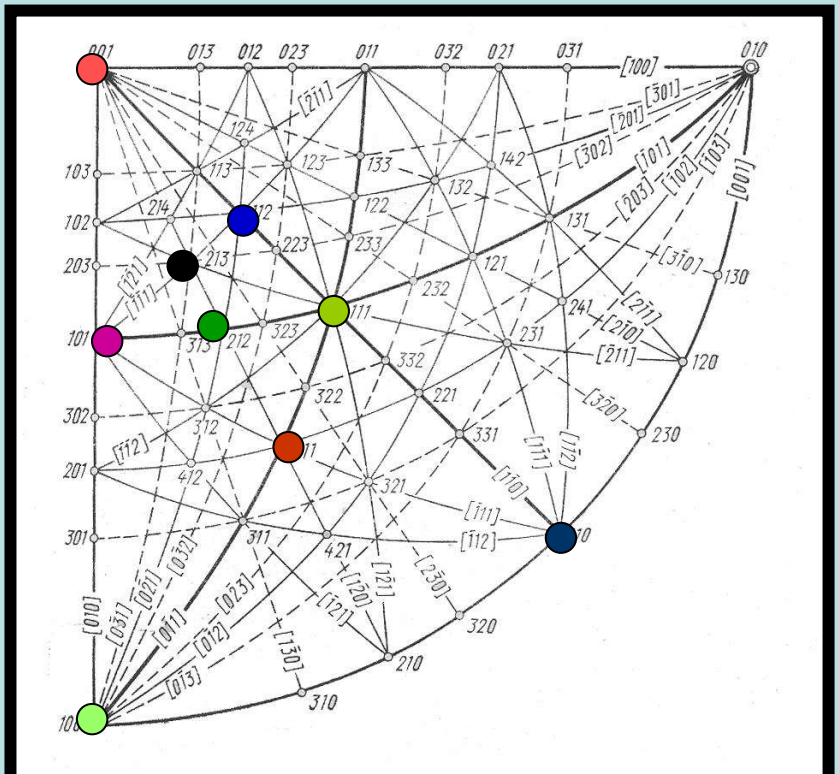
Как найти положение грани с заданным символом?

Грань с символом ***(213)*** в ромбическом кристалле. Положение единичной грани фиксируется координатами φ° и ρ°. Символ грани следует представить как сумму символов различных пар (обратная задача к сложению символов).

Расщепив символ ***(213)*** двумя способами, найдем две такие зоны: (101) – (112) и (001) – (212), на пересечении которых находится искомая грань.

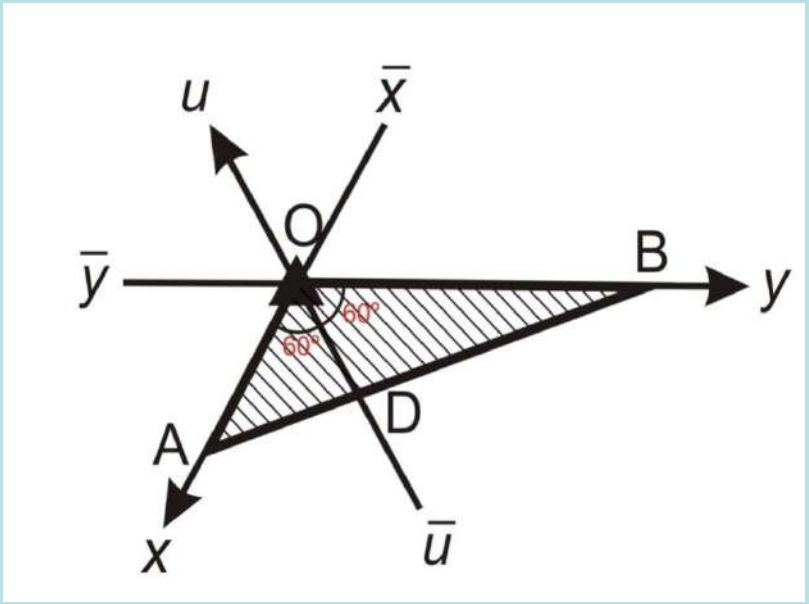
(112) = (111) – (001),
(212) = (211) – (001).

(211) = (100) – (111)
и (101) – (110).



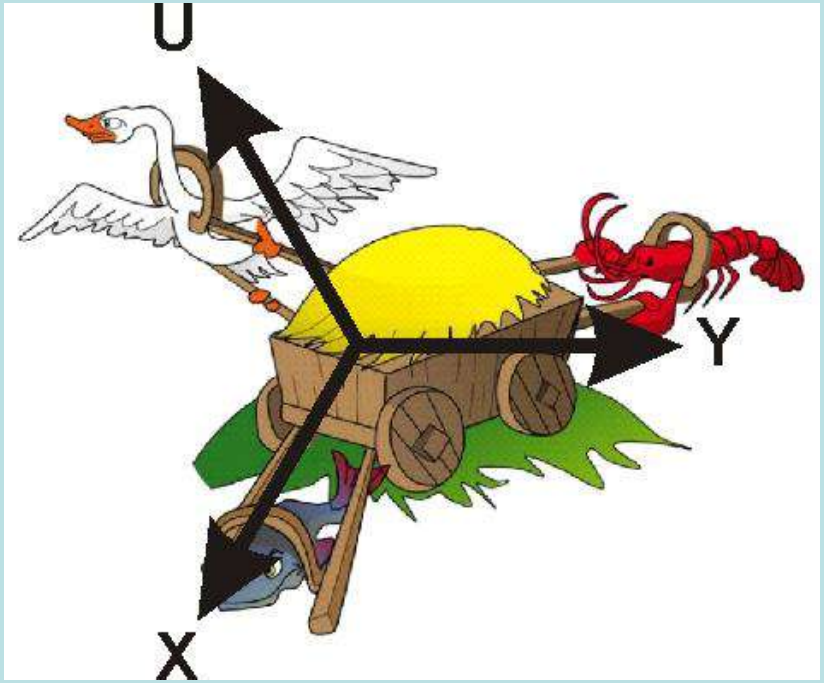
Индицирование гексагональных кристаллов

Особенности индицирования гексагональных кристаллов обусловлены принятой для описания гексагональных кристаллов четырехосной системой координат. Обязательное присутствие оси третьего или шестого порядков в этой сингонии ведет к появлению еще одной горизонтальной оси. «Лишняя» ось *U* полностью эквивалентна осям *X* и *Y*.

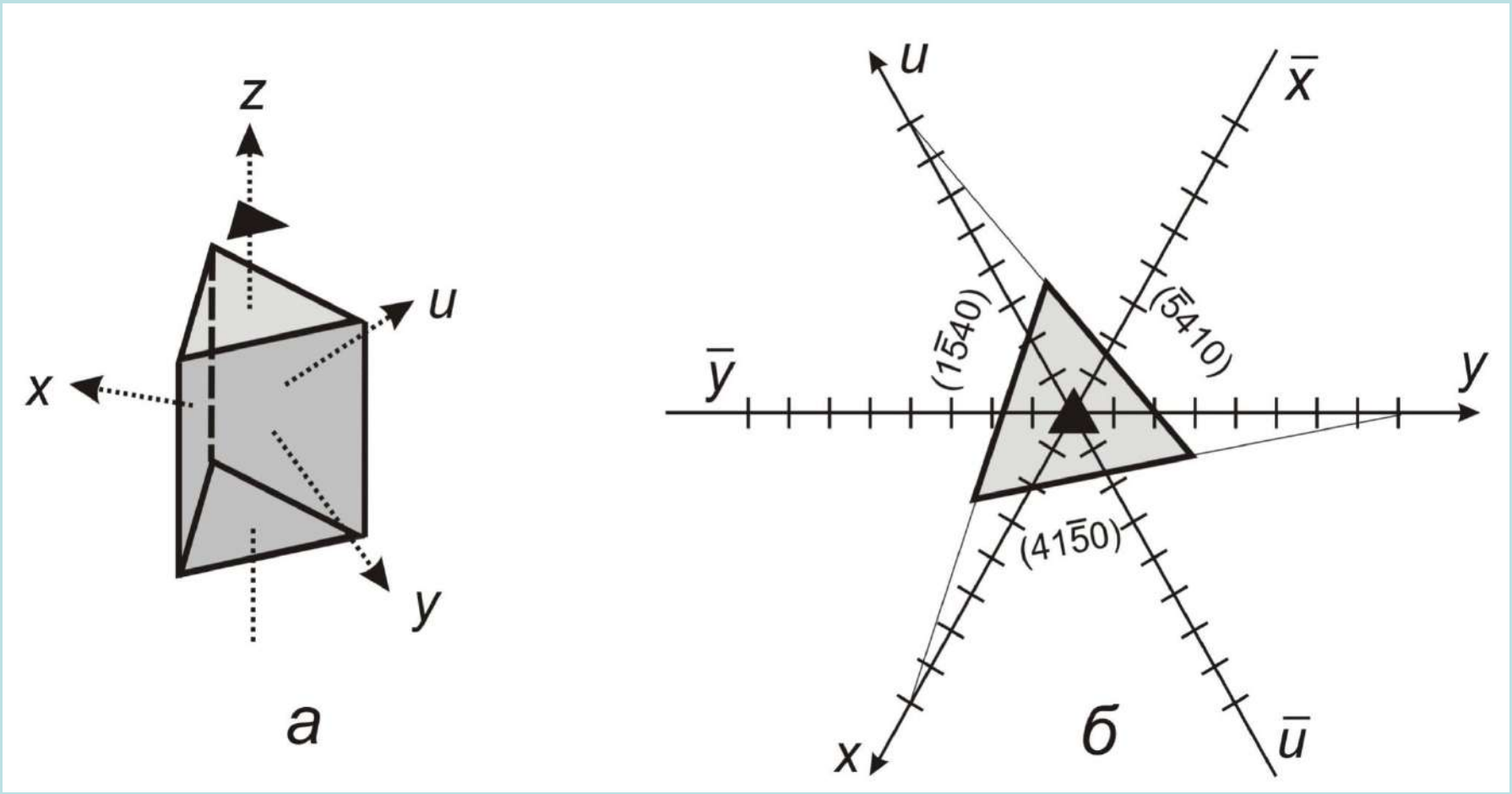


Наличие трех осей в одной плоскости, другими словами в двумерном пространстве, делает параметр по третьей оси зависимым от двух остальных:

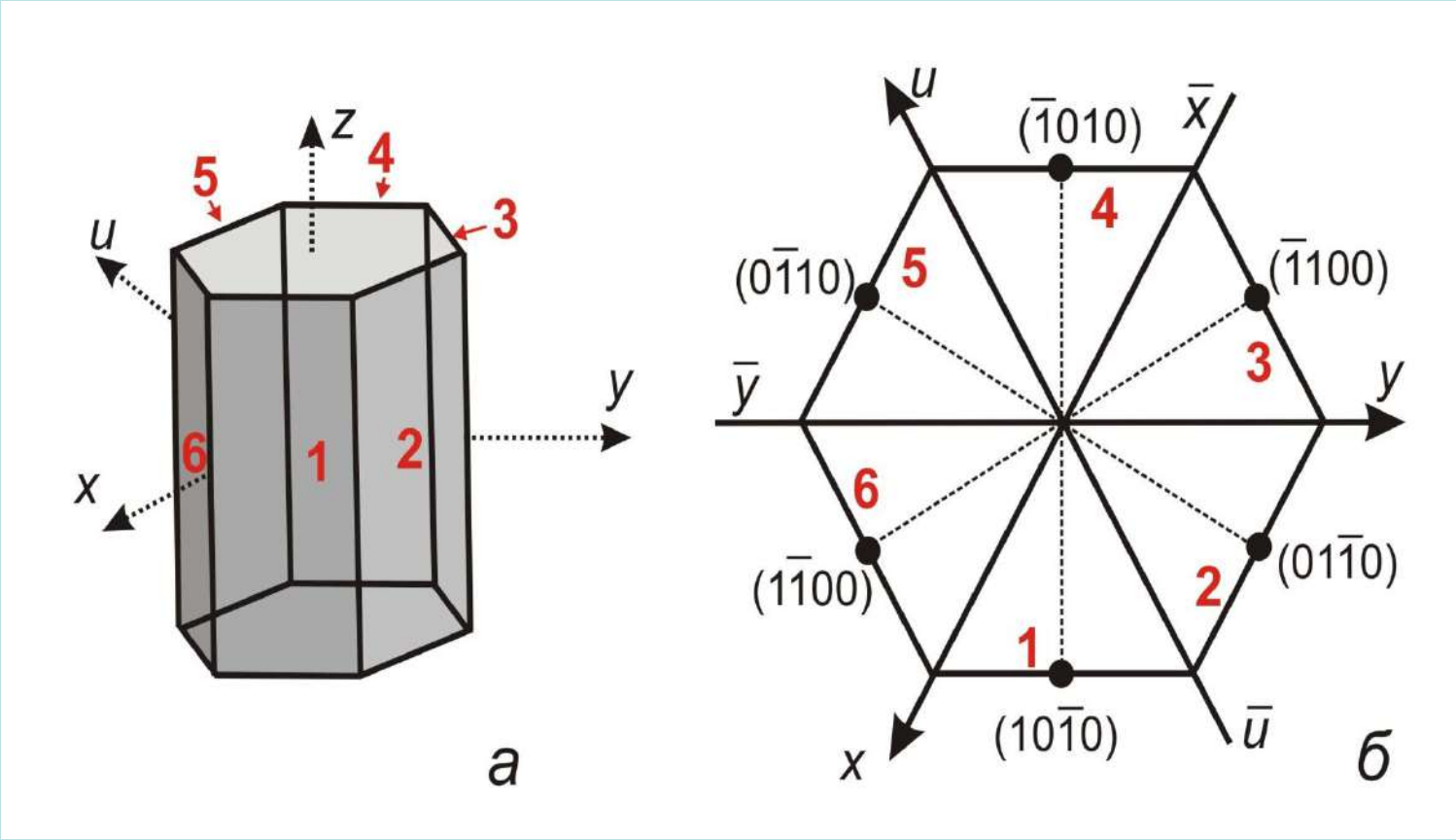
$$h + k + i = 0$$



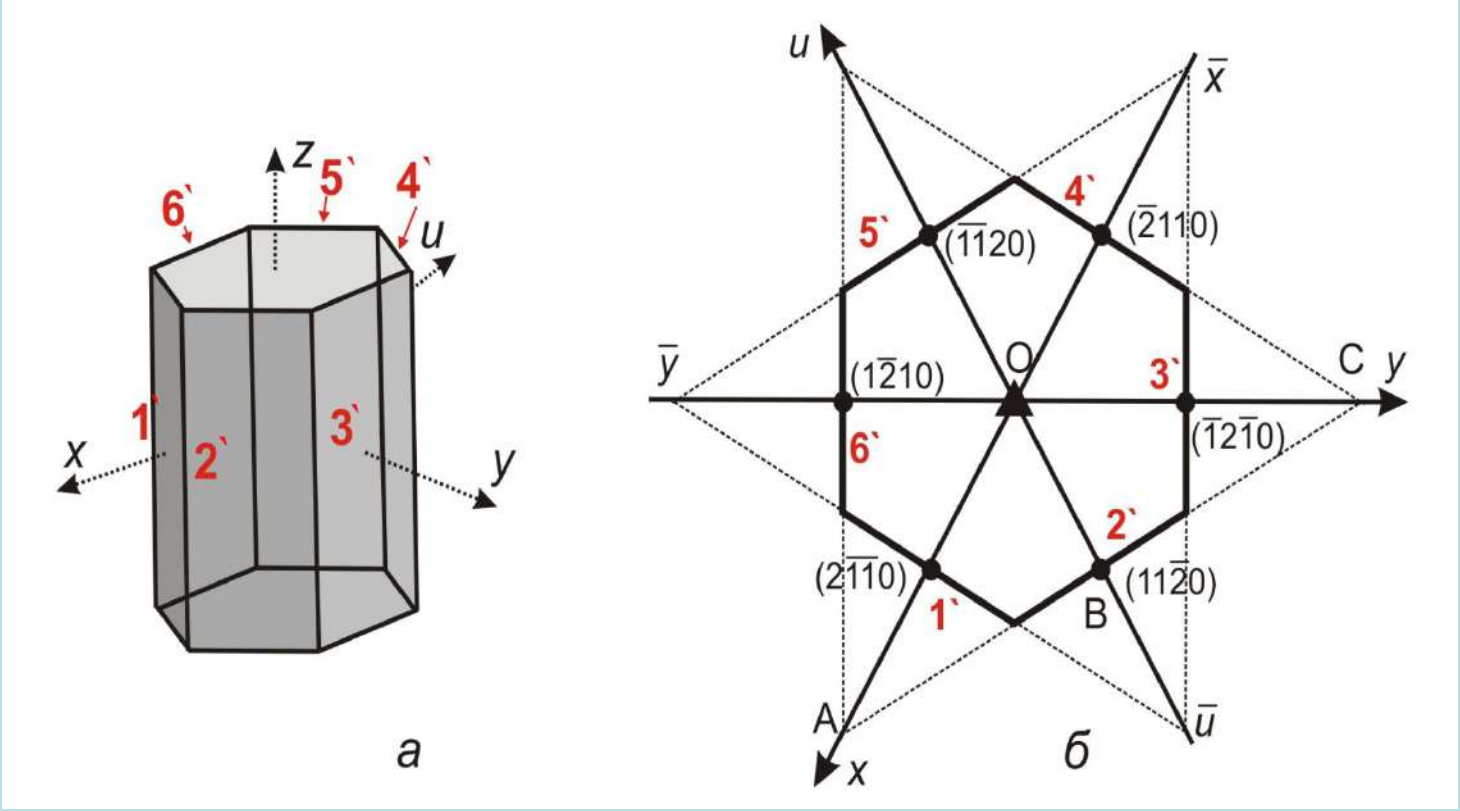
Четырехпозиционные индексы граней, связанных осью третьего или шестого порядка в явном виде демонстрируют их однотипность.



Индицирование граней гексагональной призмы {10$\bar{1}$0}.



Индицирование граней гексагональной призмы $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$.



Индицирование граней дигексагональной призмы **{21$\bar{3}$0}**.

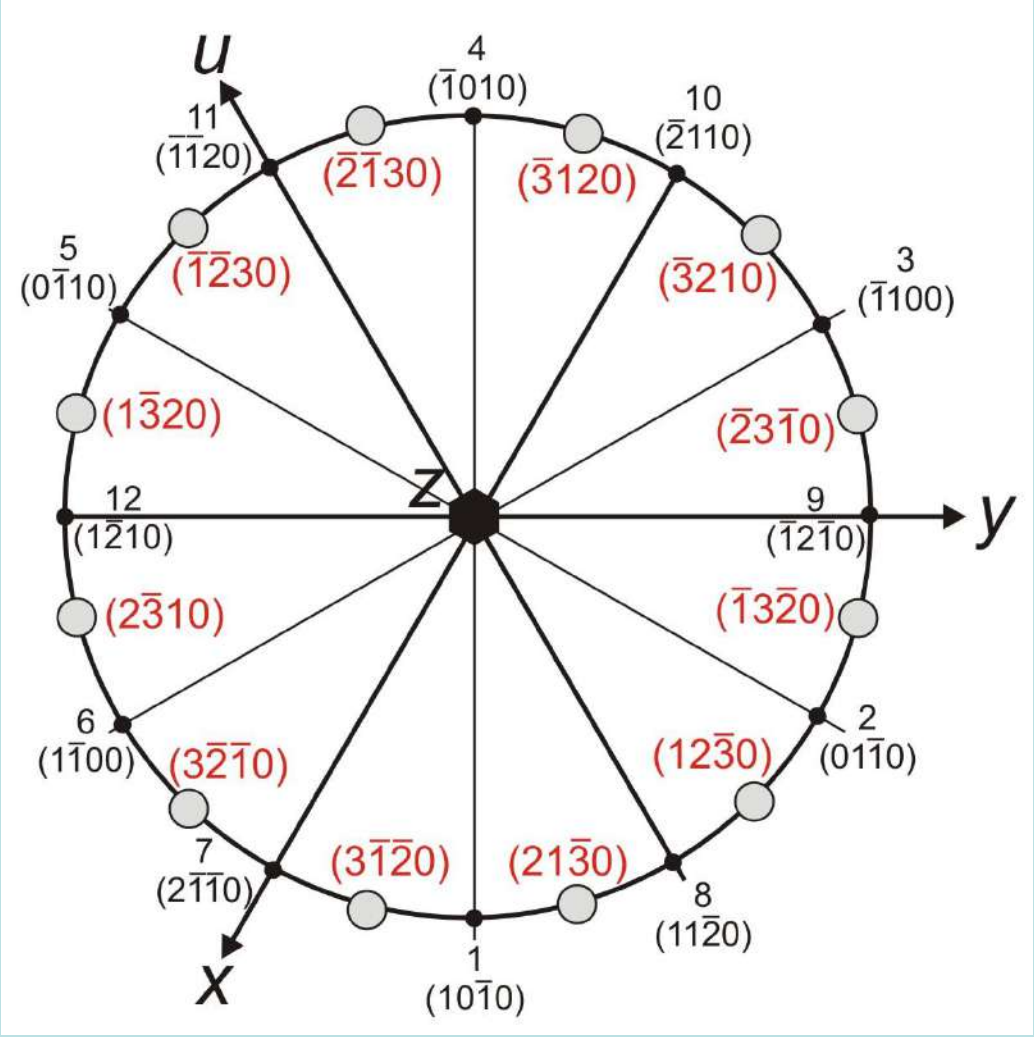
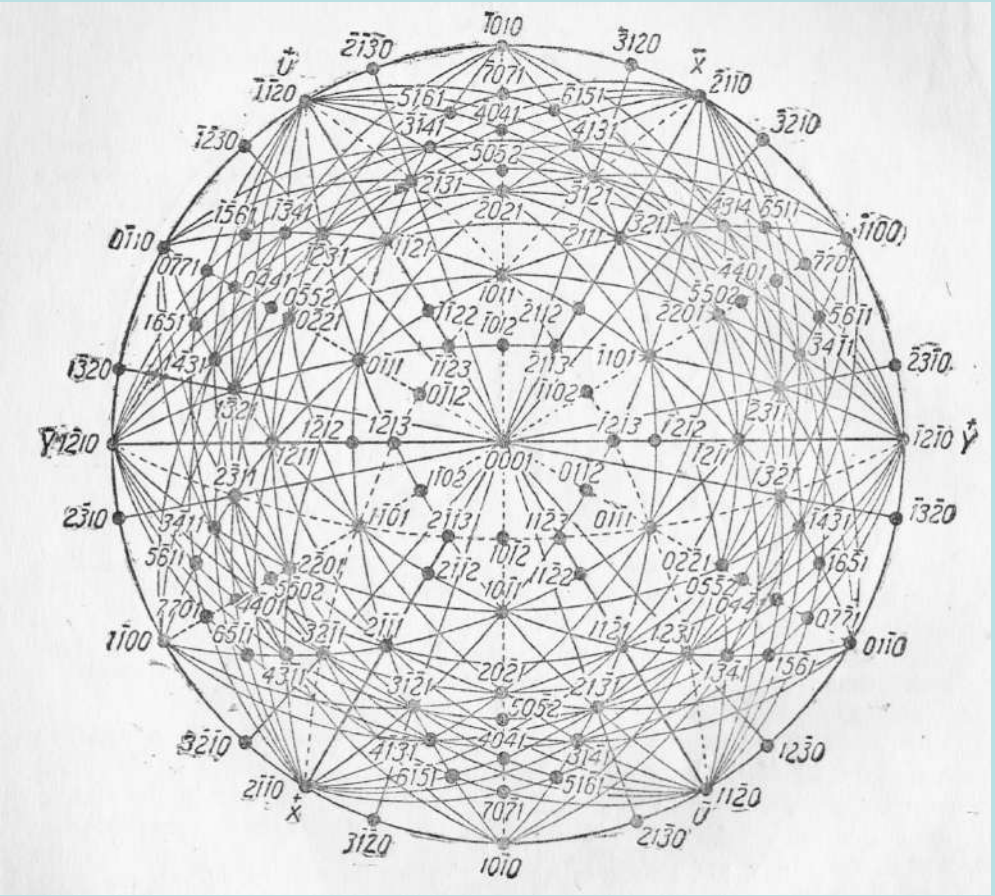


Схема зон гексагонального кристалла.



Оригинал можно скачать по гиперссылке: http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/h_zones.jpg

Символы направлений и граней, несмотря на свою внешнюю простоту обладают множеством поразительных достоинств:

1. Позволяют определить с математической точностью пространственное расположение как относительно координатных осей, так и относительно других элементов кристалла (граней, ребер и т. д.).

2. Отличать по внешнему виду наиболее плотноупакованные грани кристалла, соответствующие узловым плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью.

3. Выделять эквивалентные атомные ряды или плоскости, обладающие одинаковой структурой и физическими свойствами.

4. Характеризовать анизотропию кристалла и его симметрию.

5. Рассчитывать углы между гранями и ребрами кристалла.

Уникальное достоинство этих весьма простых и компактных кристаллографических символов благодаря учету закономерностей периодического атомного строения и соблюдению четких правил индицирования граней кристалла, заключается в поразительном сочетании математической точности и кристаллографической ёмкости.

Широкое распространение символов в кристаллографии не ограничивается индицированием в морфологическом аспекте. Система индексов плоскостей и направлений оказалась широко востребованной в микрокристаллографии в качестве основного геометрического инструмента рентгеноструктурного анализа и других методов расшифровки структур.

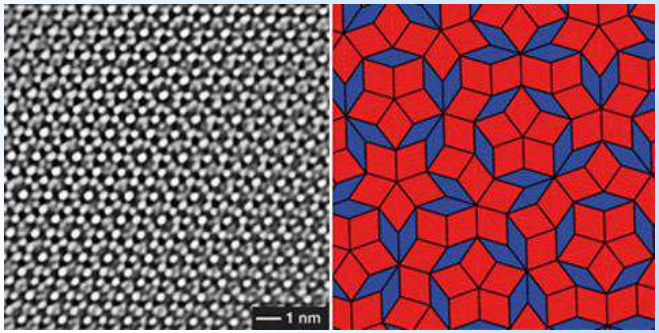
Лекция
Икосаэдрические группы симметрии

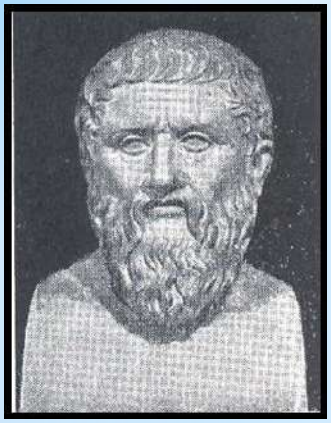
Содержание

- *Все про L_5*
- *Красота икосаэдрических групп*
- *Простые формы икосаэдрической симметрии*
- *Зачем это нам?*









Пятерные оси существуют среди платоновых тел (правильных многогранников).



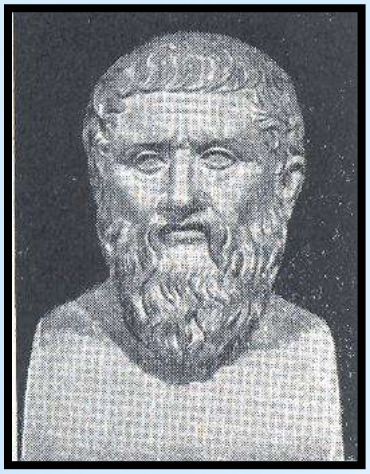
У правильных многогранников

все вершины и грани одинаковы

все грани – правильные многоугольники

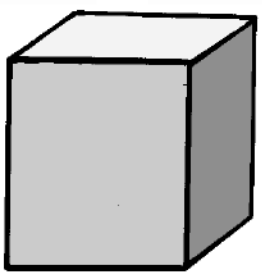
Легко вывести все возможные правильные многогранники, учитывая, что сформировать вершину могут не меньше трех граней, а сумма углов при вершине не превышает 360°:

- **3 равносторонних треугольника с углом 60°. 60° × 3 = 180°** *тетраэдр*
- **4 равносторонних треугольника с углом 60°. 60° × 4 = 240°** *октаэдр*
- **5 равносторонних треугольников с углом 60°. 60° × 5 = 300°** *икосаэдр*
- 6 таких треугольников дают уже 60° × 6 = 360° - нельзя!
- **3 квадрата (90° × 3 = 270°)** *гексаэдр*
- **3 правильных пятиугольника (108° × 3 = 324°)** *додекаэдр*
- 3 правильных шестиугольника (120° × 3 = 360°) –нельзя!

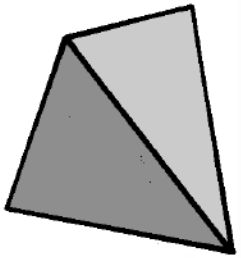


Платон
(428 – 348 гг. до.н.э)

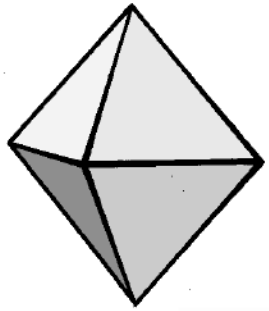
Из 5 платоновых тел в кристаллах встречаются только 3: гексаэдр, тетраэдр и октаэдр



а

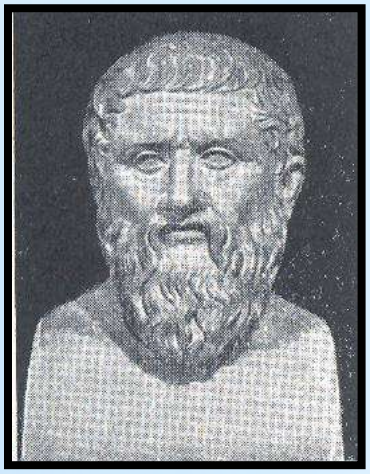


б



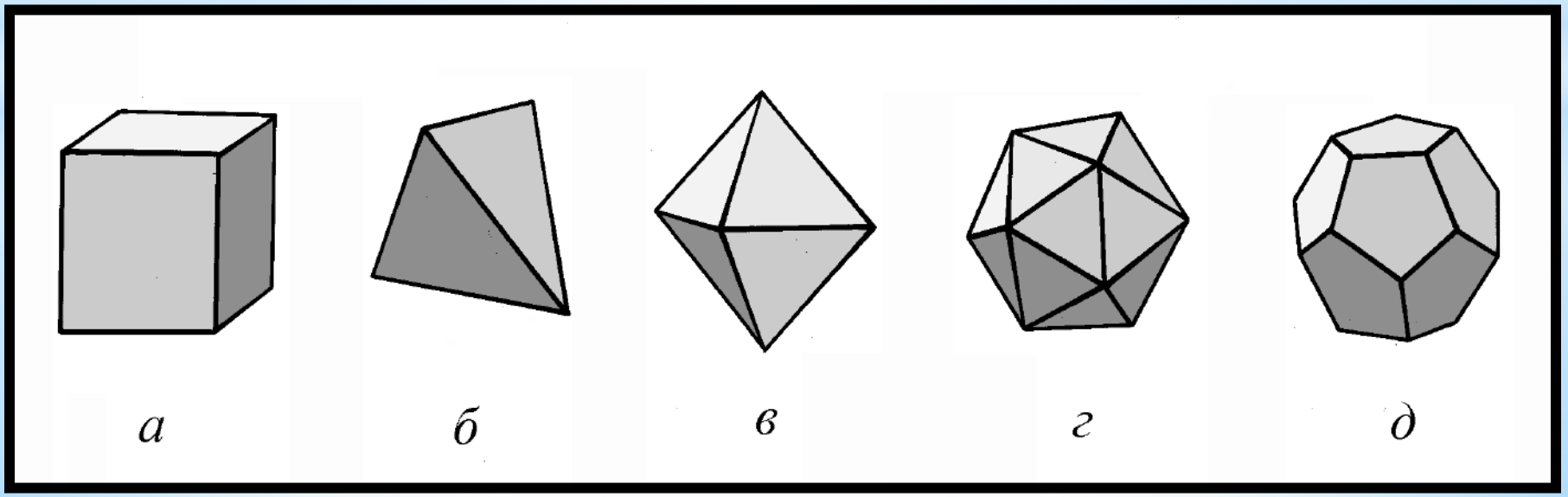
в

В «изгои» попали правильный пентагон-додекаэдр и икосаэдр, что связано с наличием в их классах симметрии осей пятого порядка, которые до недавних пор считались запрещенными в объектах с дальним порядком.



Платон
(428 – 348 гг. до.н.э)

5 платоновых тел – 5 правильных многогранников



Формула Эйлера (Декарта): ***В+Г=Р+2***

	В	Г	В+Г	Р	Р+2
тетраэдр	4	4	8	6	8
гексаэдр	8	6	14	12	14
октаэдр	6	8	14	12	14
икосаэдр	**12**	**20**	**32**	**30**	**32**
додекаэдр	**20**	**12**	**32**	**30**	**32**

Додекаэдр - двенадцатигранник, выпуклый объем которого ограничен в пространстве двенадцатью равносторонними и равными пятиугольниками. В каждой вершине соединяются три ***пятиугольника***.

Икосаэдр - двадцатигранник, выпуклая поверхность которого, составлена двадцатью равносторонними и равными треугольниками. При вершинах соединяются по ***пять*** треугольников.

Право же, удивительно, что правильные многоугольники так отличаются по свойствам

Если шестиугольники выложить на стол, станет ясно, что они покрывают плоскость без зазоров (пчелы!). Это свойственно также треугольникам и квадратам.

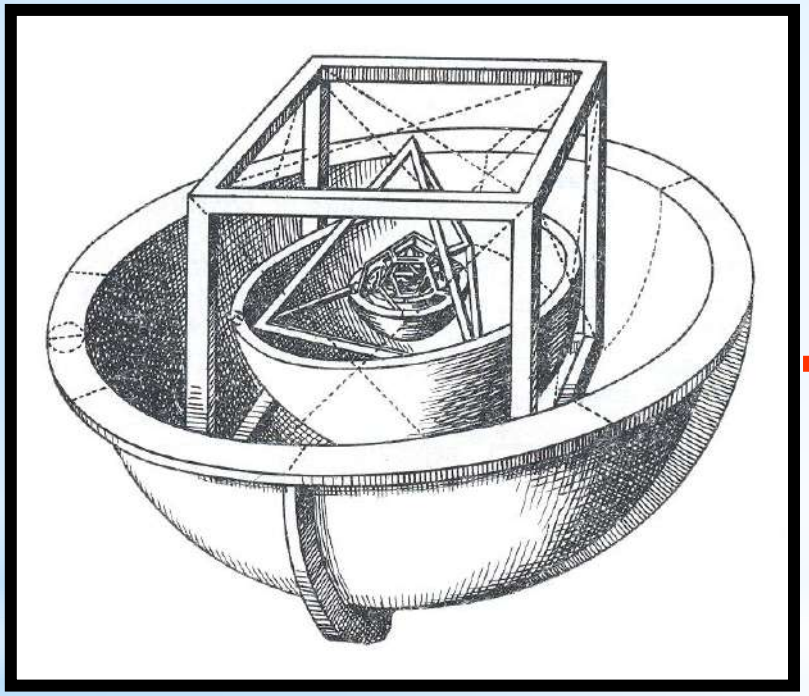


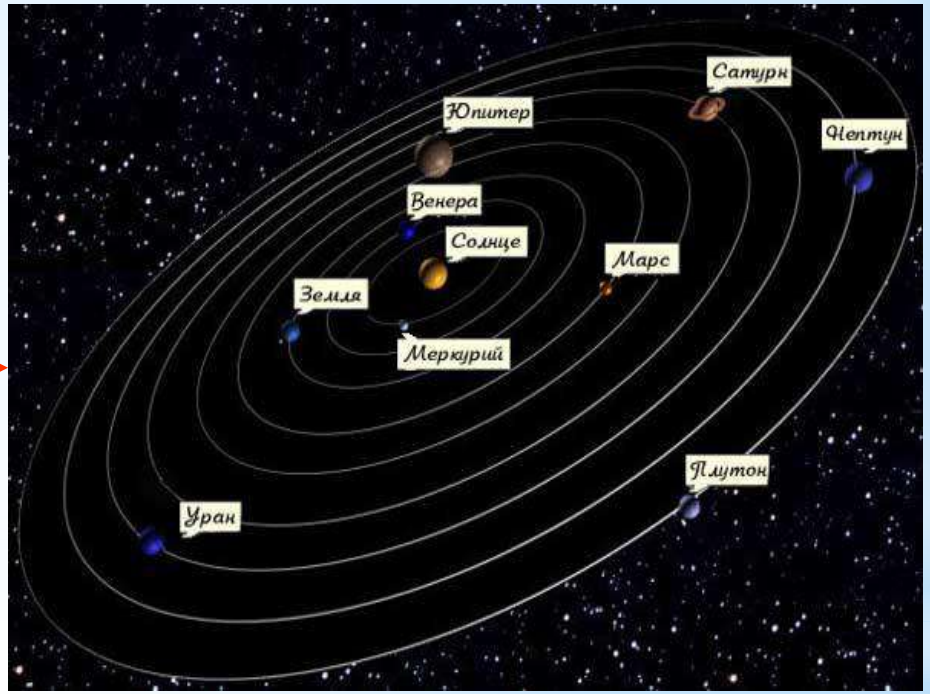
Последние наряду с пятиугольниками могут образовывать объемные тела. ***А вот сложить из шестиугольников, не деформировав их, объемное тело, невозможно****. (3 правильных шестиугольника (120° × 3 = 360°) – нельзя!)*

Поэтому пчелам, как большим любителям шестиугольников для построения объемных сот приходится «выкручиваться»

объемная форма сот - ромбододекаэдр

Магия Платоновых тел





Построение ***И. Кеплера***: шесть сфер, соответствующих орбитам 6 планет – Сатурну, Юпитеру, Марсу, Земле, Венере и Меркурию, разделенные кубом, тетраэдром, ***додекаэдром***, октаэдром и ***икосаэдром***. В наличие скрытой математической гармонии Вселенной Кеплер верил до конца жизни

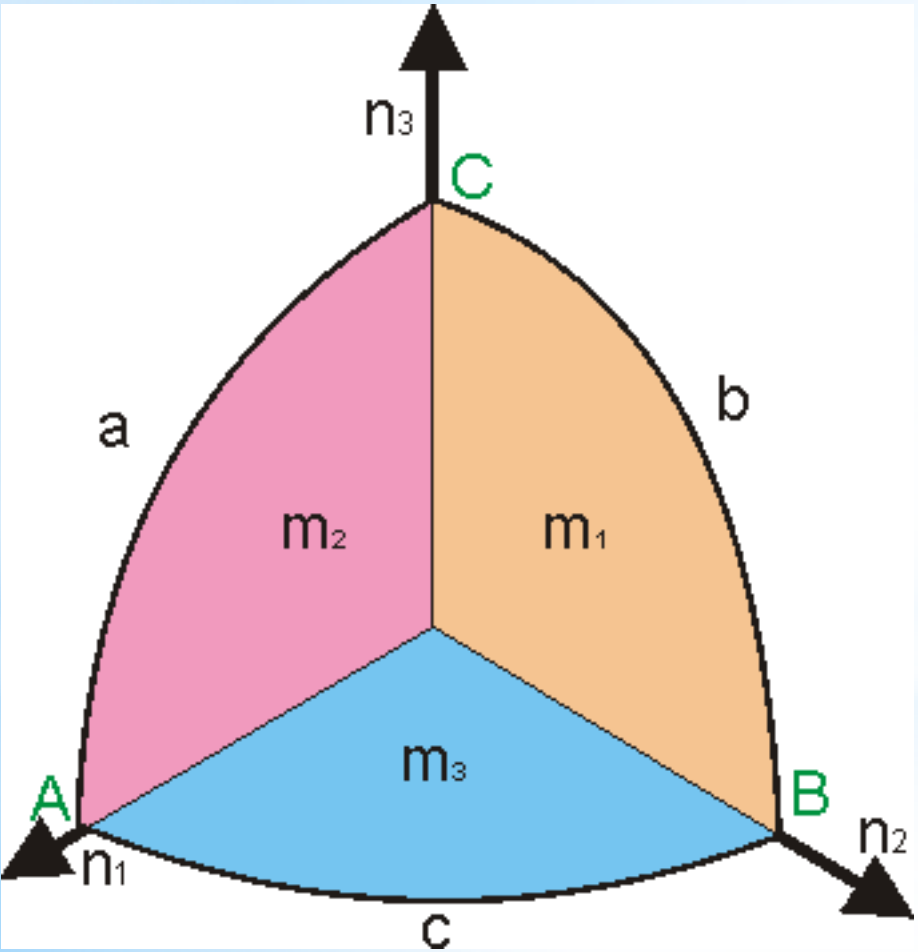


Теорема Эйлера

(о пересечении) осей высших порядков

Сумма углов треугольника в «сферическом» мире:

$$180° < A + B + C < 540°$$



$$180^\circ < 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 < 540^\circ.$$

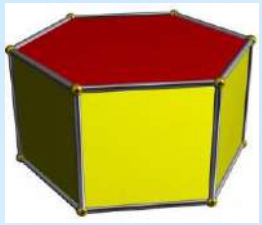
Учитывая, что $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$

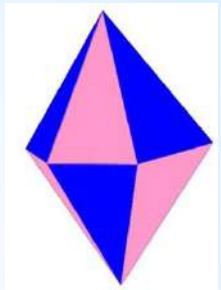
$$180^\circ < \frac{360^\circ}{2n1} + \frac{360^\circ}{2n2} + \frac{360^\circ}{2n3} < 540^\circ$$

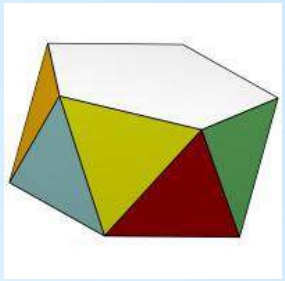
$$1 < \frac{1}{n1} + \frac{1}{n2} + \frac{1}{n3} < 3$$

Возможные комбинации осей для всех многогранников

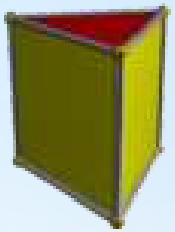
Комбинация Осей	Неравенство Эйлера	Примеры многогранников
2, 2, 2	$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1{,}5\ >1$	Параллелепипеды, ромбические тетраэдры, бипирамиды, призмы
3, 2, 2	$\frac{1}{3}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1{,}33\ >1$	Тригональные призмы, трапецоэдры,бипирамиды, скаленоэдры, ромбоэдр
4, 2, 2	$\frac{1}{4}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1{,}25\ >1$	Тетрагональные призмы, тетраэдры, бипирамиды, трапецоэдры,
5, 2, 2	$\frac{1}{5}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1{,}2\ >1$	Пентагональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапецоэдры
6, 2, 2	$\frac{1}{6}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1{,}17\ >1$	Гексагональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапецоэдры
N, 2, 2	$\frac{1}{N}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1+\cdots\ >1$	N-гональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапецоэдры

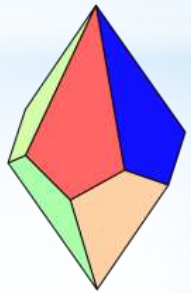


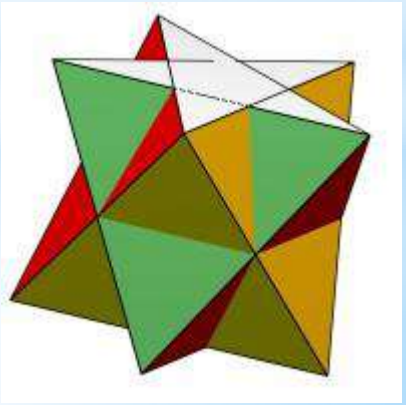






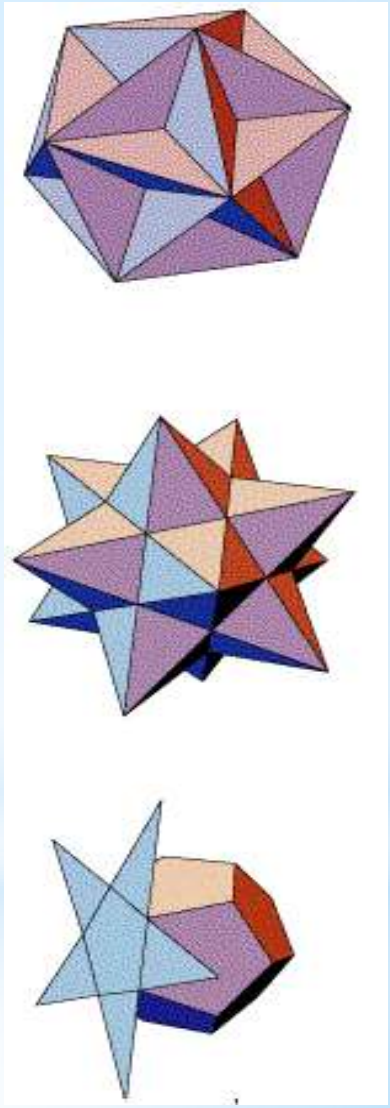


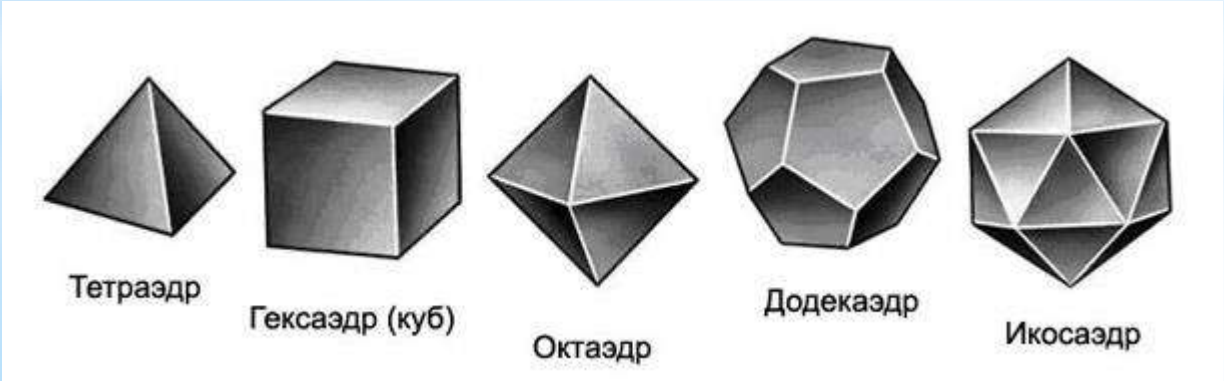




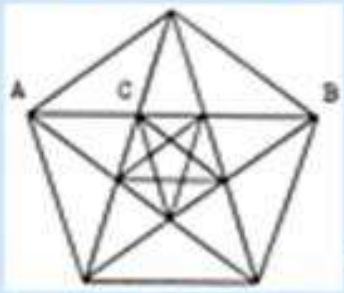
Возможные комбинации осей для всех многогранников

Комбинация осей	Неравенство Эйлера	Примеры многогранников
332	$\frac{1}{3}+\frac{1}{3}+\frac{1}{2}=1{,}17\ >1$	Тетраэдры, пентагон-додекаэдры (кубические), тригон-три-тетраэдры, тетрагон-три тетраэдры, пентагон-три тетраэдры
333	$\frac{1}{3}+\frac{1}{3}+\frac{1}{3}=1!$	Не существуют
432	$\frac{1}{4}+\frac{1}{3}+\frac{1}{2}=1{,}46>1$	Кубы, октаэдры, и др
532	$\frac{1}{5}+\frac{1}{3}+\frac{1}{2}=1{,}03\ >1$	Пентагондодекаэдры (платоновы), икосаэдры и др
632	$\frac{1}{6}+\frac{1}{3}+\frac{1}{2}=0{,}997<1$	Не существуют
542	$\frac{1}{5}+\frac{1}{4}+\frac{1}{2}=0{,}95\ <1$	Не существуют





Пентаграмма – это, пожалуй, самый и мистический и противоречивый символ



Символ пифагорейцев























Незаконченная пентаграмма



Пример такой пентаграммы

У немецкого поэта Гёте в трагедии «Фауст», описывается случай, когда дьявол Мефистофель проник в жилище учёного Фауста, потому что пентаграмма на его доме была плохо начерчена, и промежуток в уголке остался:

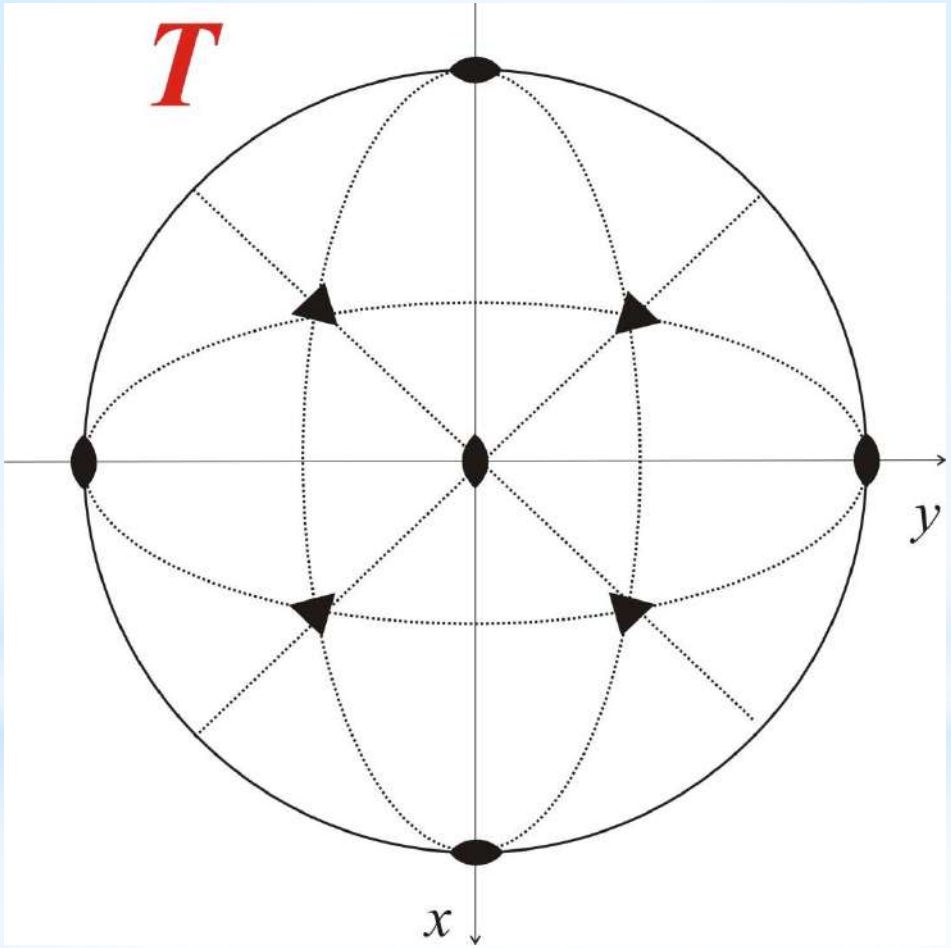
Мефистофель: Нет, трудновато выйти мне теперь, Тут кое-что мешает мне немного: Волшебный знак у вашего порога.

Фауст: Не пентаграмма ль этому виной? Но как же, бес, пробрался ты за мной? Каким путем впросак попался?

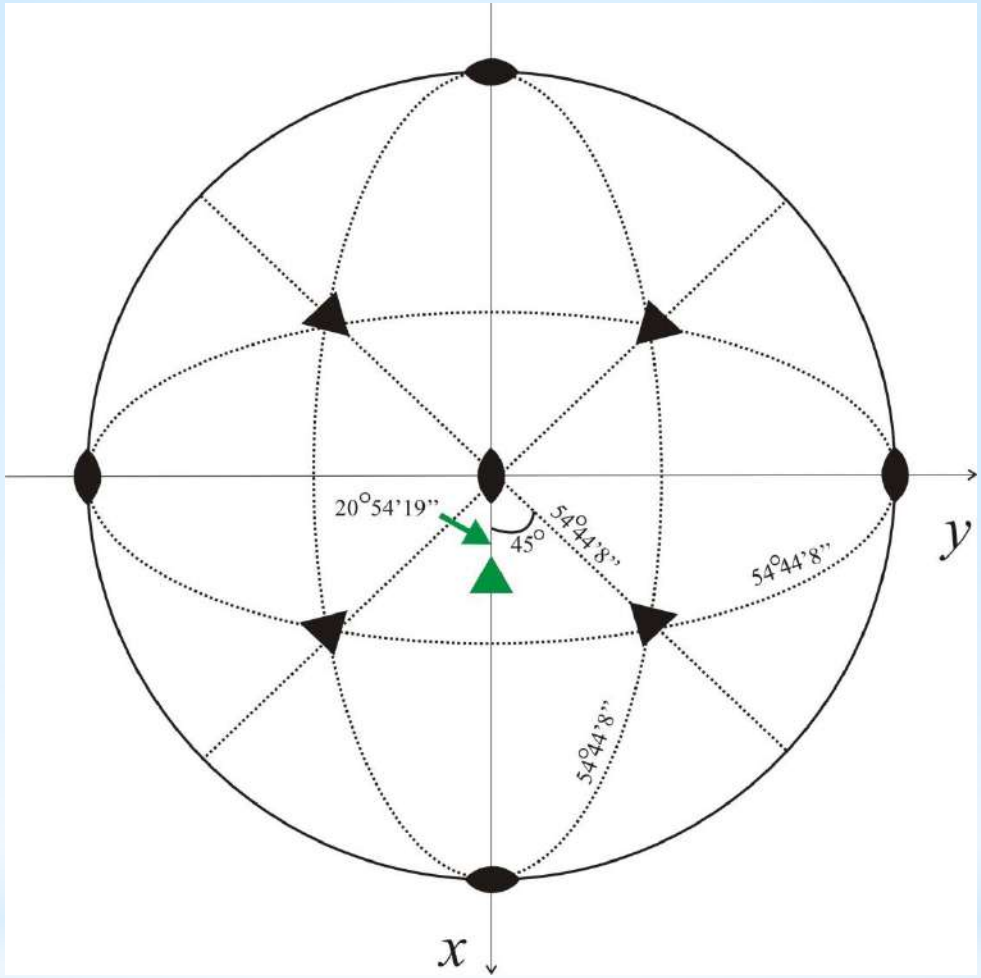
Мефистофель: Изволили её вы плохо начертить, И промежуток в уголке остался, Там, у дверей, и я свободно мог вскочить.

MyShared

Вариант L_5 - L_3 - L_2 разрешает существование многогранников, причем высокосимметричных! Давайте попробуем разобраться в этом сочетании осей.



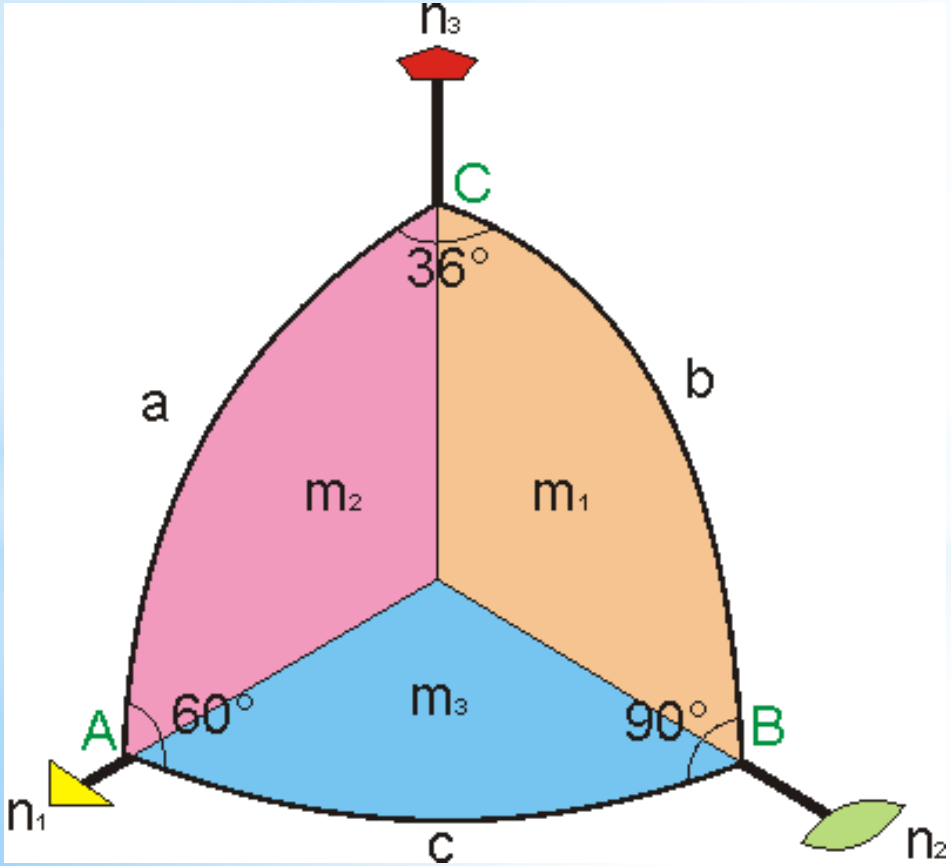
Для этого возьмем за основу известный нам класс T



Введем еще одну ось третьего порядка в строго определенном месте!

Теорема косинусов в «сферическом» мире выглядит так **cos A = cosB cosC + sinB sinC cosa**

Позволяет найти сторону по трем известным углам при его вершинах.

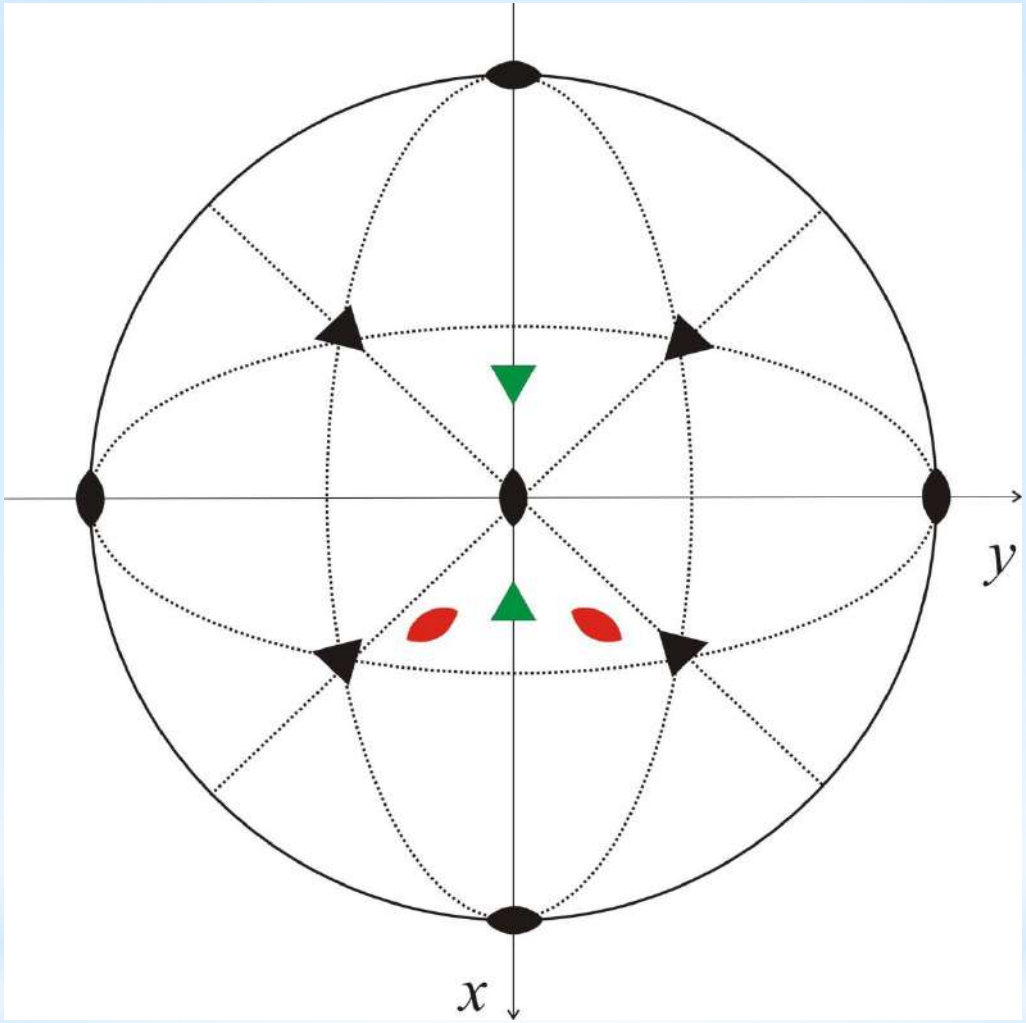


* $$cosa = \frac{cosA - cosB\ cosC}{sinB\ sinC}$$

$a \approx 37^\circ 22' 29''$

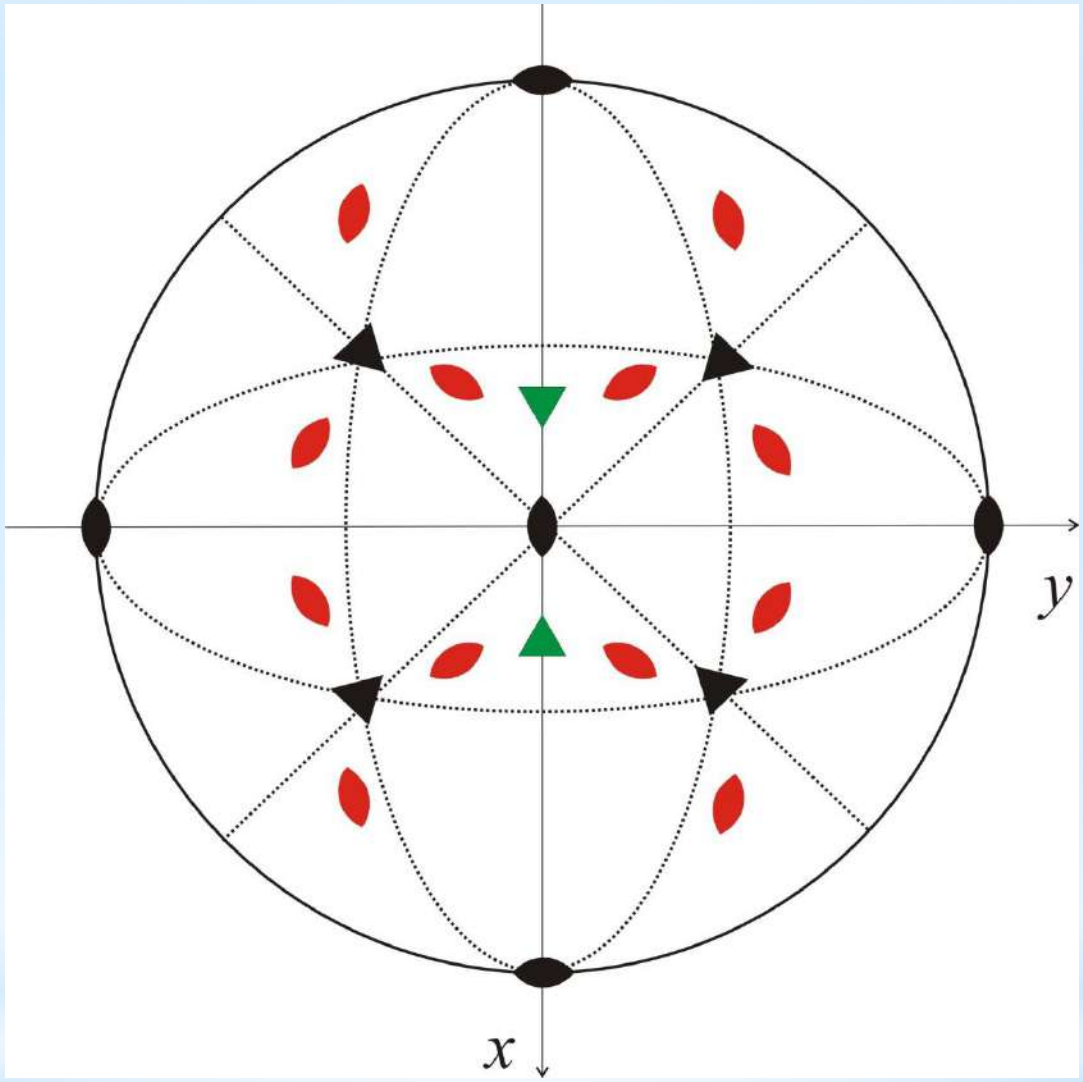
$b \approx 31^\circ 43' 3''$

$c \approx 20^\circ 54' 19''$

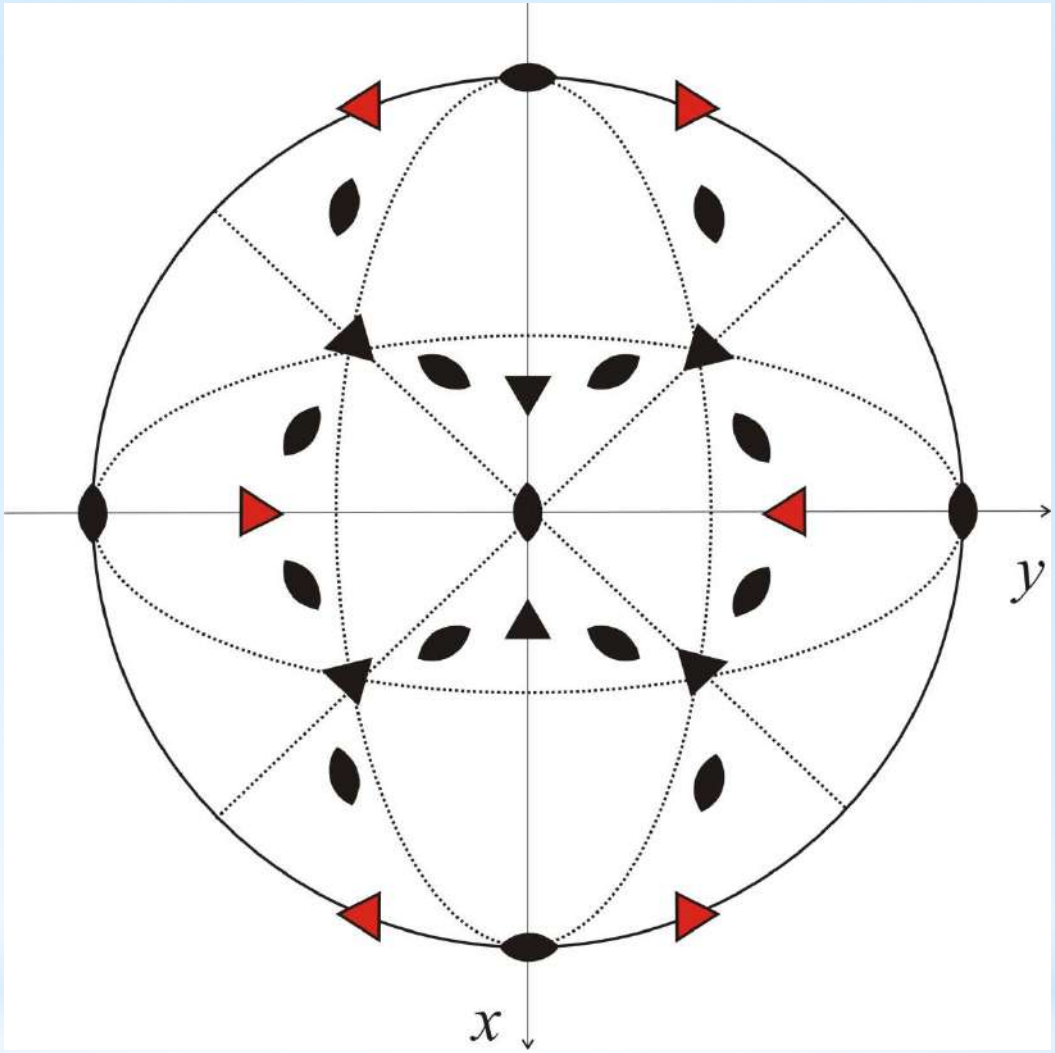


1) Размножим ее осью 2_z, получим еще одну ось 3

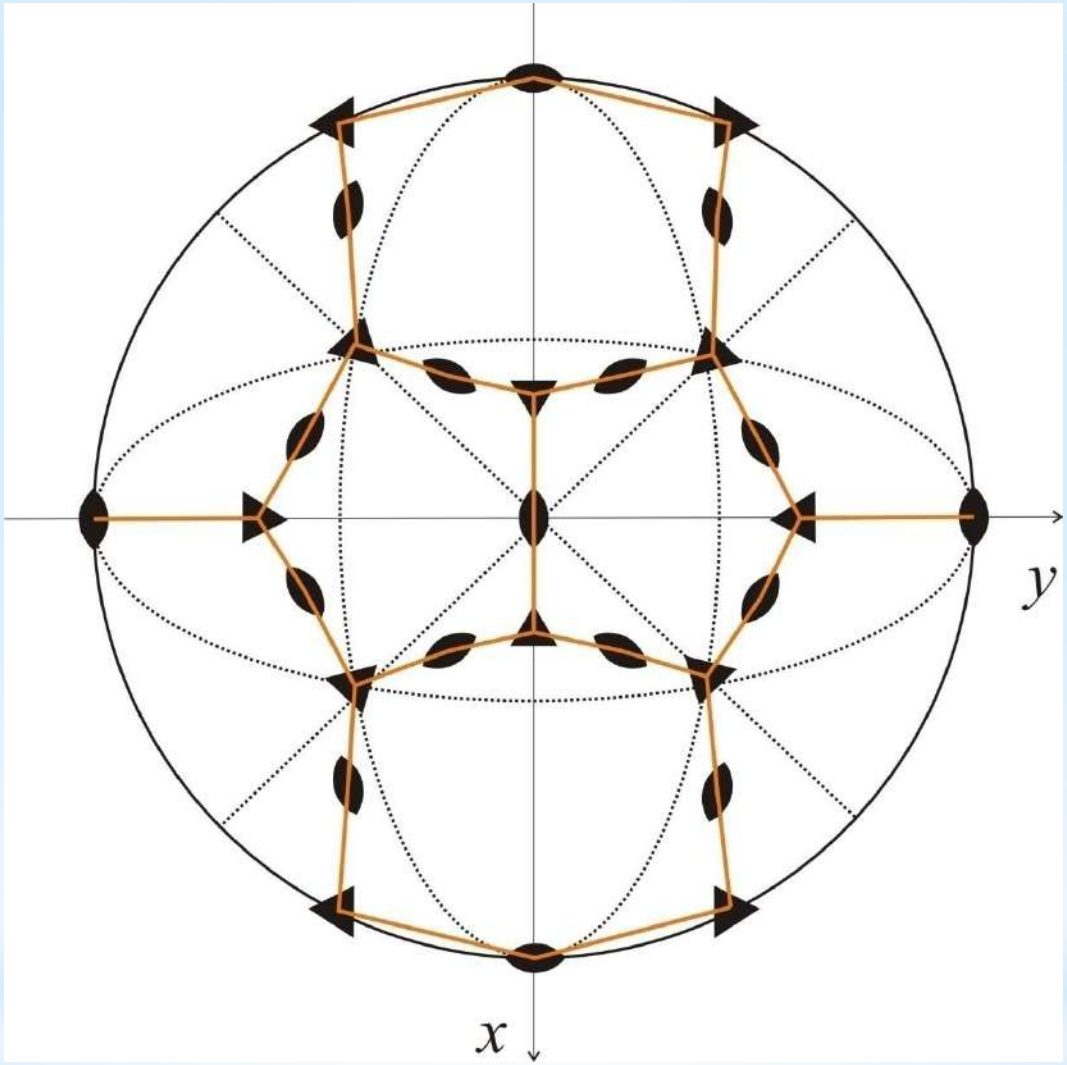
2) Подействуем зеленой L_3 на L_{2z} и с удивлением обнаружим, что размноженные оси второго порядка равноудалены от «черной» и «зеленой оси L_3



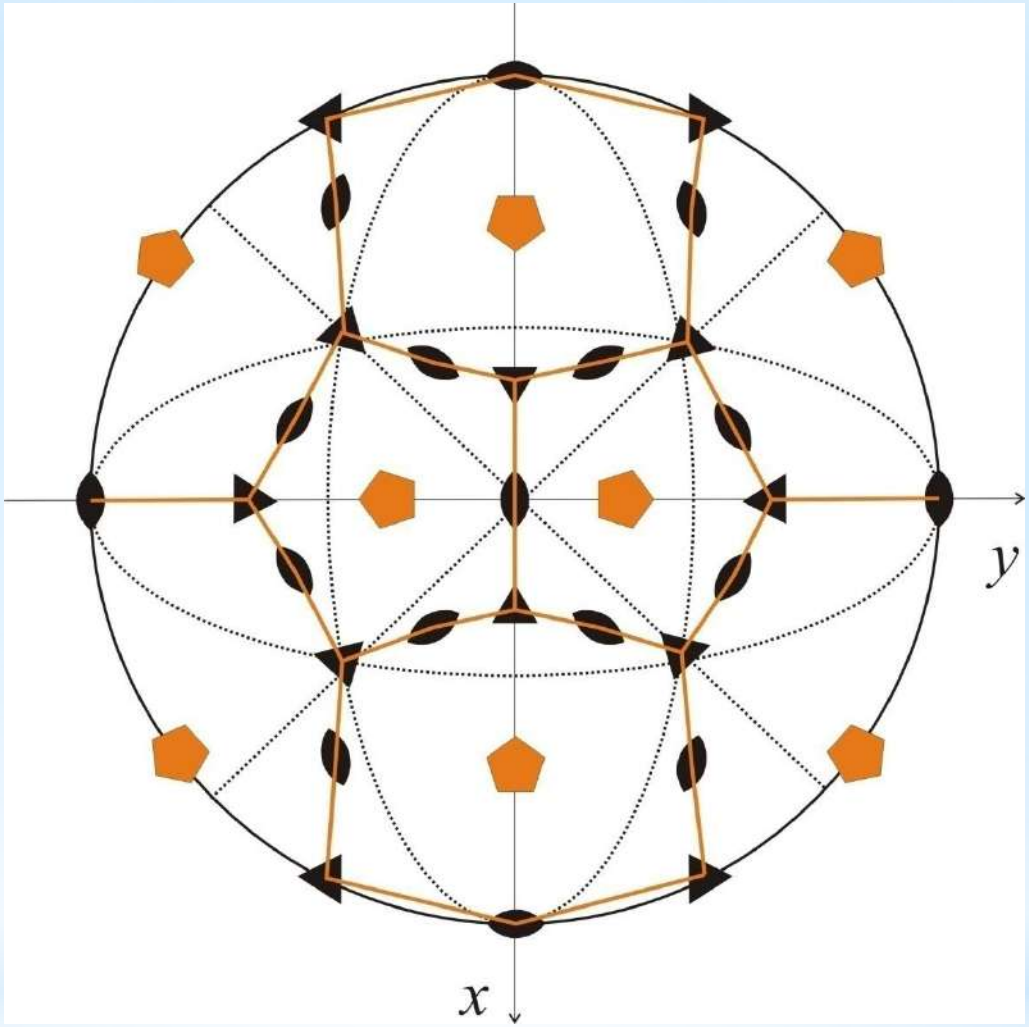
Размножаем с помощью зеленых и черных L_3 оси L_2 получим всего 12 новых осей второго порядка, показанных на рисунке красным цветом



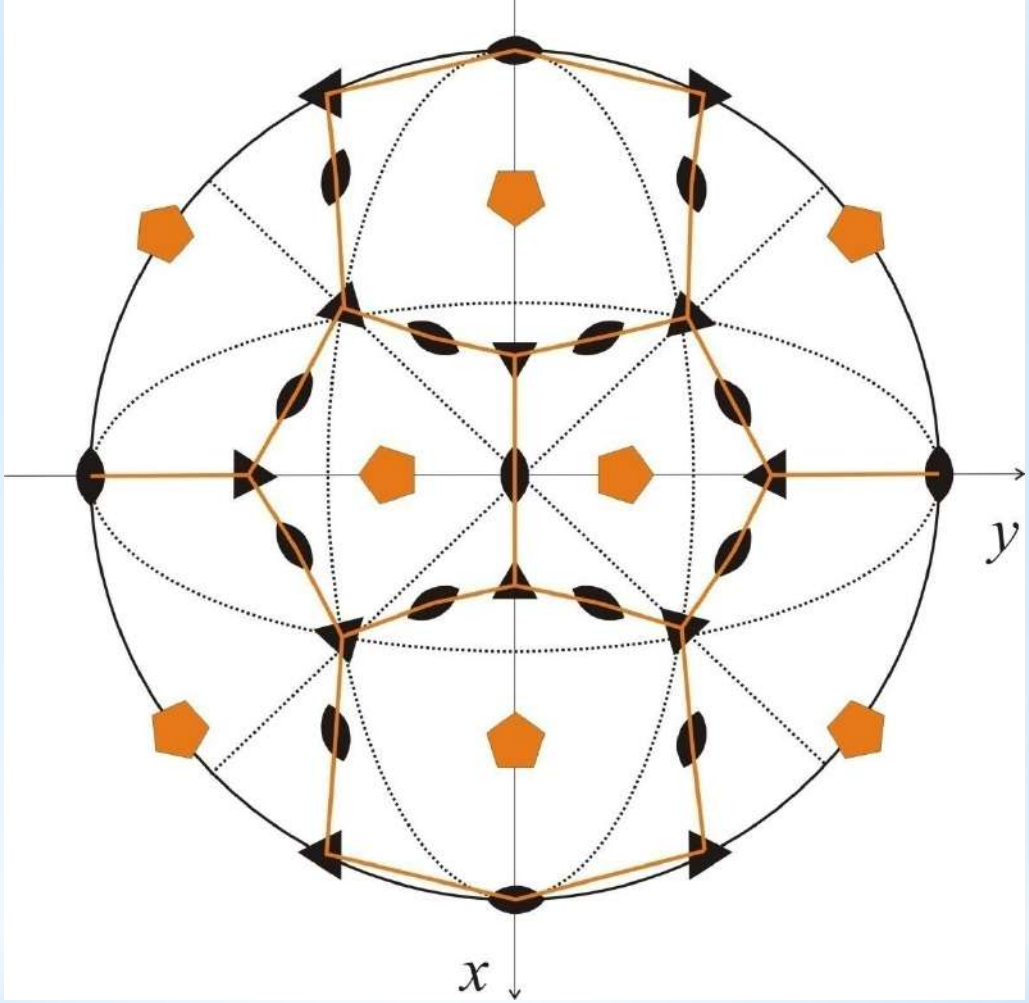
Доразмножаем с помощью осей L_2 оси L_3 получим еще 4! (значков 6, но некоторые на экваторе и отмечаются оба выхода) новых оси третьего порядка, показанных на рисунке красным цветом. Итого всего на чертеже $10L_3$



Обнаруживаем, что сфера проекций разделилась на 12 секторов, оконтуренных чередующимися осями L_3 и L_2. Если соединить выходы осей L_3 прямыми отрезками (ребрами) получим правильный додекаэдр!

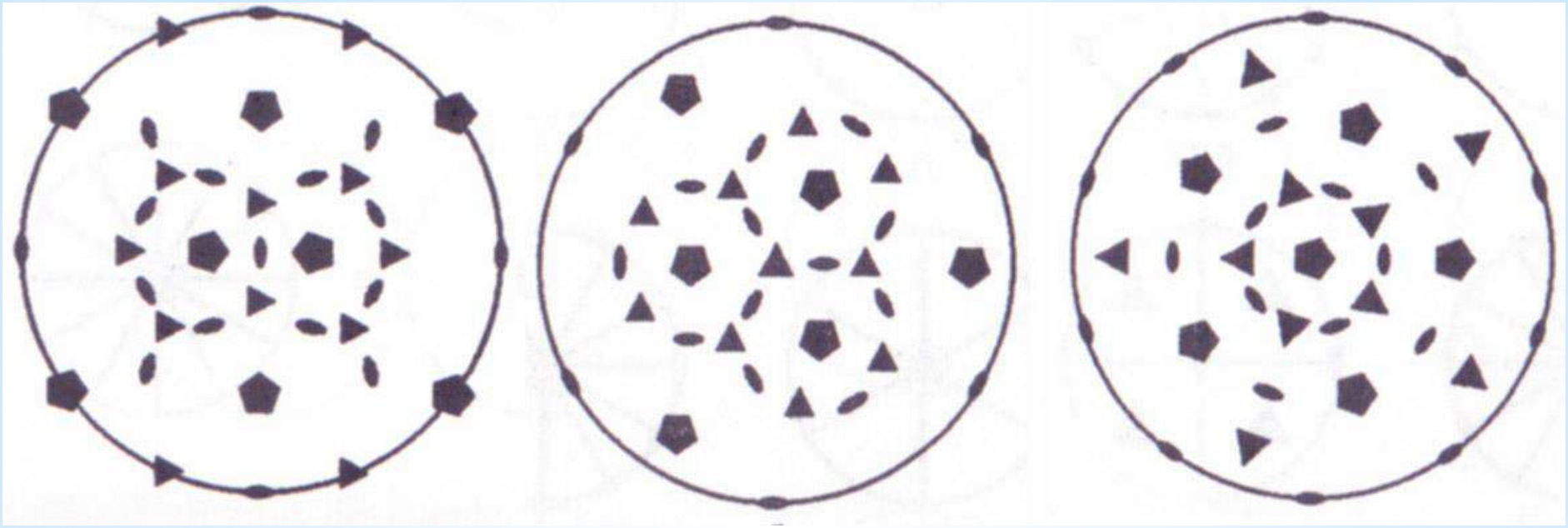


В центре сектора возникнут оси L_5 (в количестве 6)
Дальнейшие размножения не приводят к появлению новых осей симметрии. Давайте подсчитаем сколько.

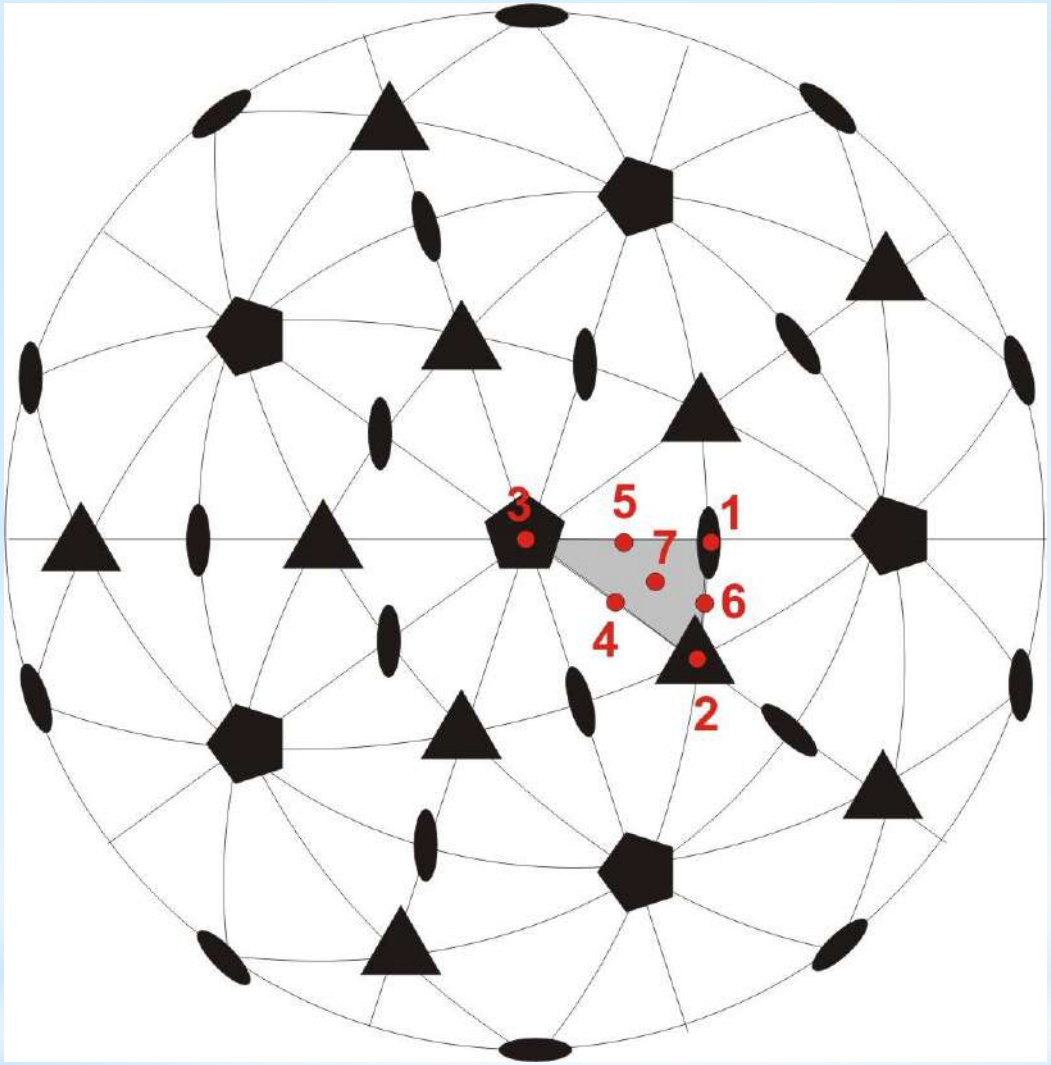


Группа Y: $6L_5 10L_3 15L_2$ с порядком группы 60 (5*3*2*2)

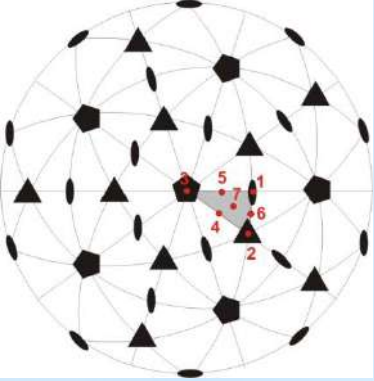
(самый высокосимметричный из 32 классов симметрии кристаллических многогранников обладает размножающей способностью всего лишь 48).

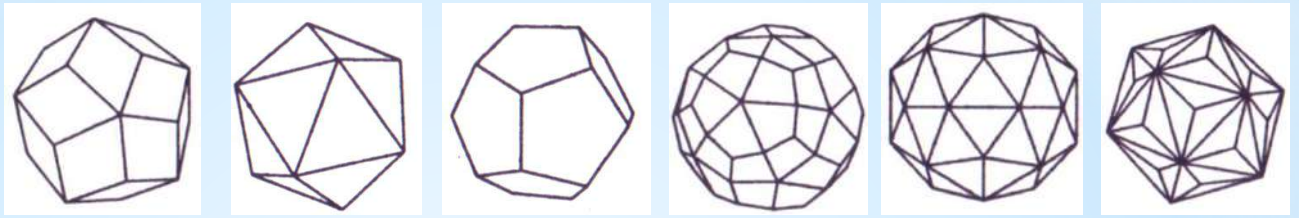


Эту группу часто рисуют, выбирая направление экваториальной плоскости перпендикулярно не L_2, а L_3 или L_5.
Красиво во всех вариантах, не так ли?



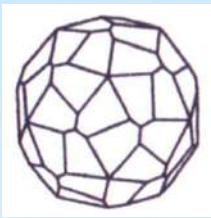
Условно независимый сферический треугольник оконтурен осями L_2, L_3 и L_5, следовательно число простых форм будет равно 7

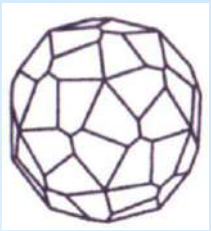




1 2 3 4 5 6

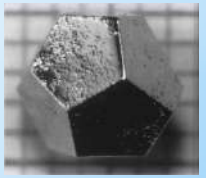
№	Число	О/Ч	ССГ	Название	Название учебное
1	30	частн	L_2	ромбический триаконтаэдр	Триаконтаэдр
2	20	частн	L_3	икосаэдр	Икосаэдр
3	12	частн	L_5	***Правильный*** пентагондодекаэдр	правильный пентагондодекаэдр
4	60	частн	*1*	Триаксис-икосаэдр	Тетрагон-три-икосаэдр
5	60	частн	*1*	Пирамидальный додекаэдр	Тригон-пента-додекаэдр
6	60	частн	*1*	Пирамидальный икосаэдр	Тригон-три-икосаэдр
7	60	общ	*1*	Пентагональный пентагон-изоэдр	Пентагон-пента-додекаэдр



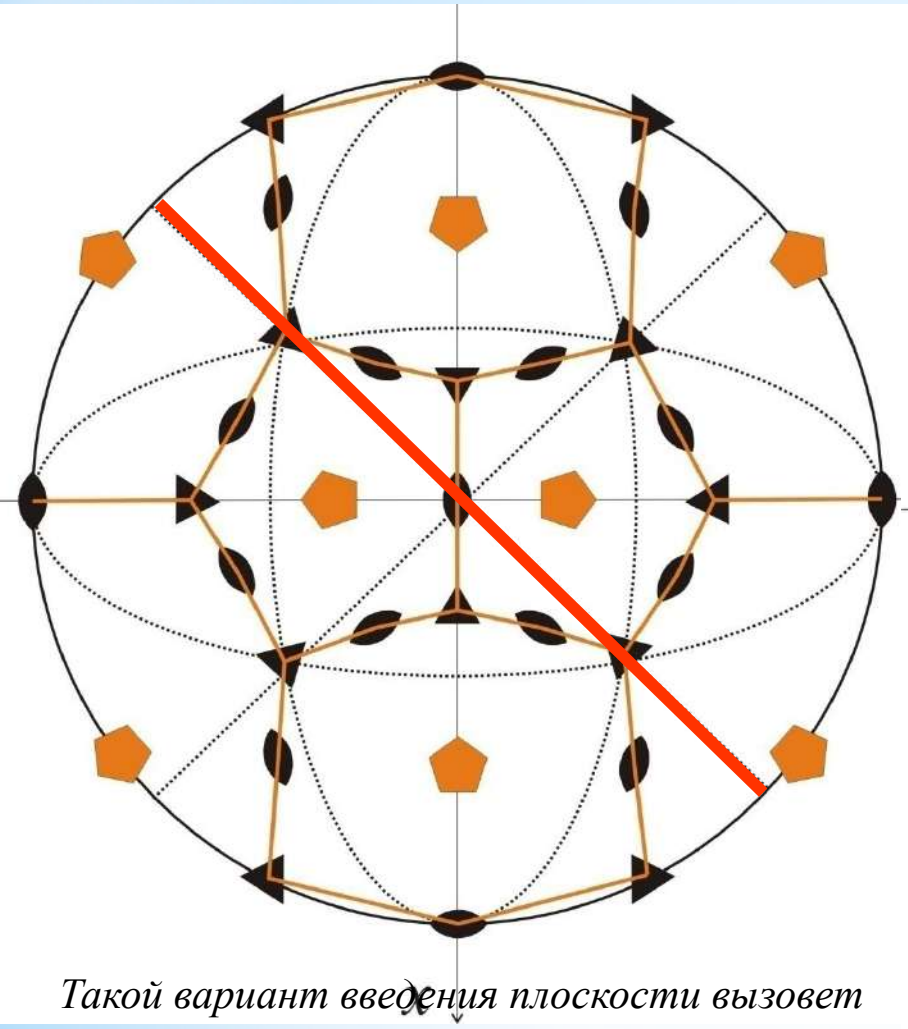


7

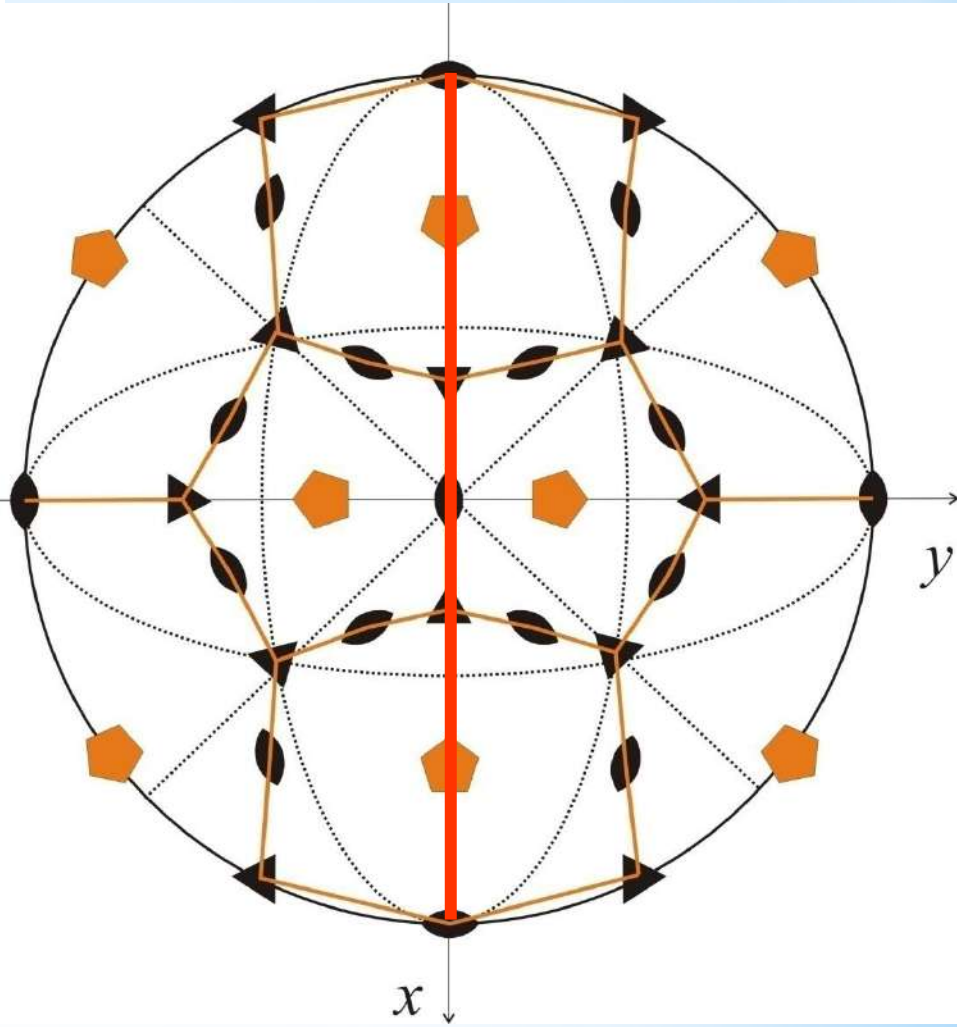




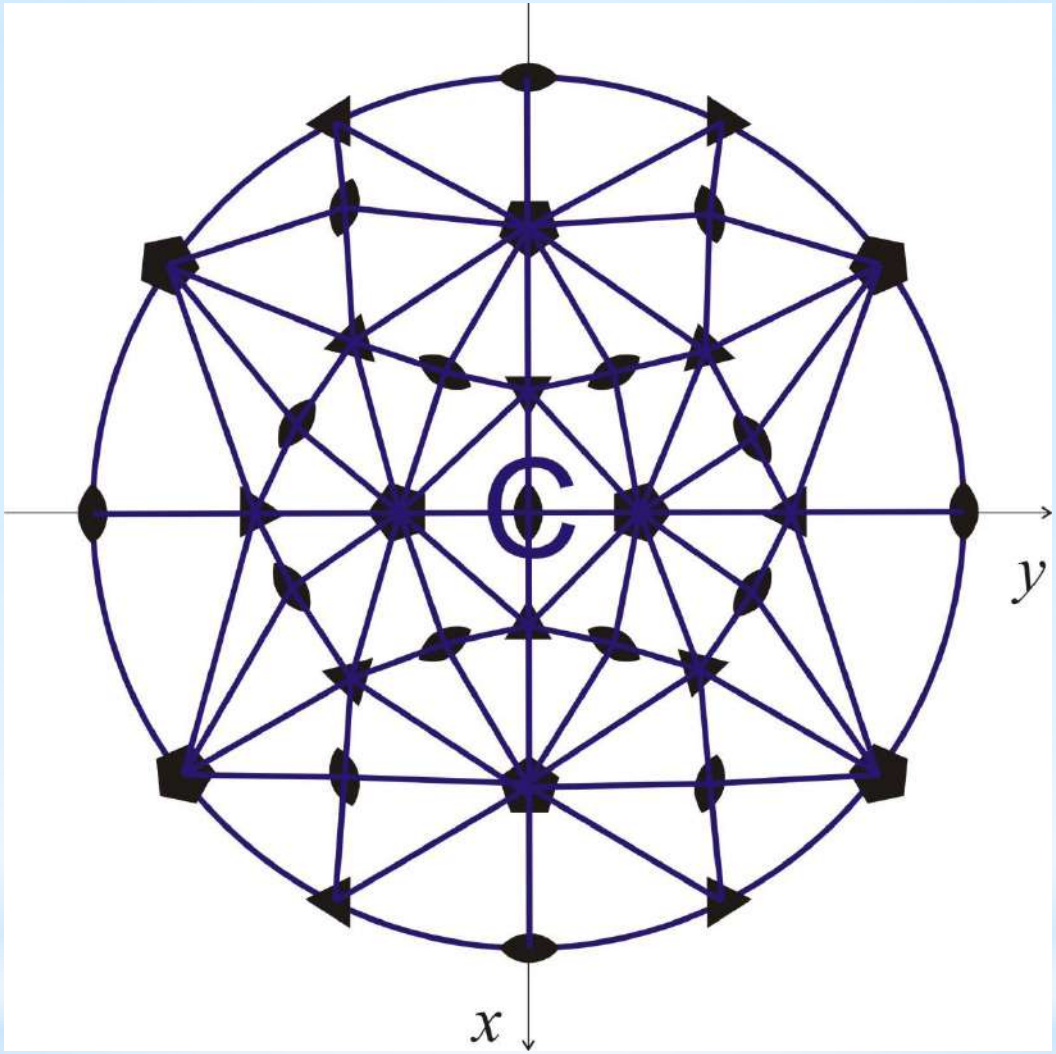
На основании осевого класса I можно вывести ещеодин икосаэдрический точечный класс путем введения плоскости в единственно возможное положение, при котором не происходит размножение осевого комплекса.



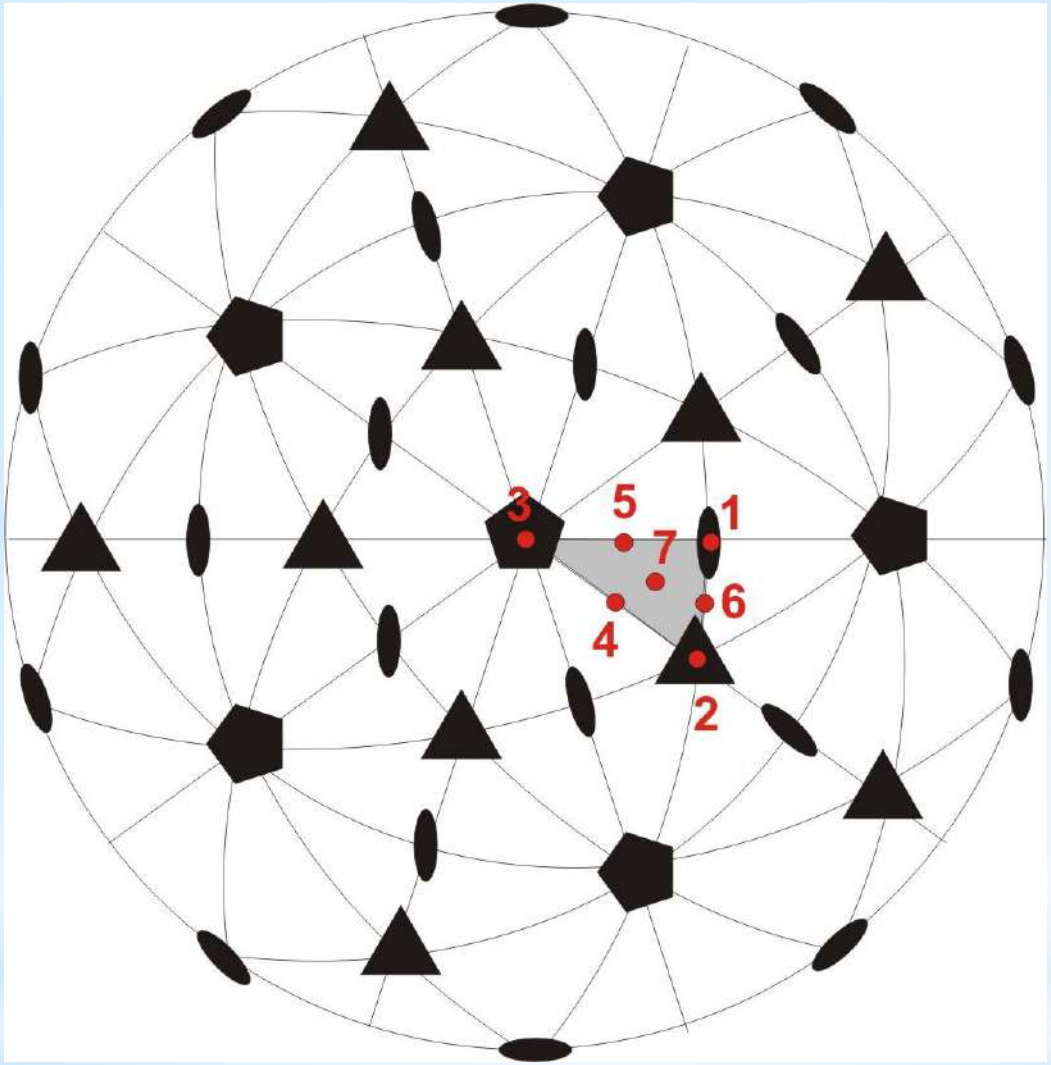
Такой вариант введения плоскости вызовет «симметрийную катастрофу». Лавинообразное саморазмножение элементов симметрии приведет к точечной группе с символом: ∞/∞m).



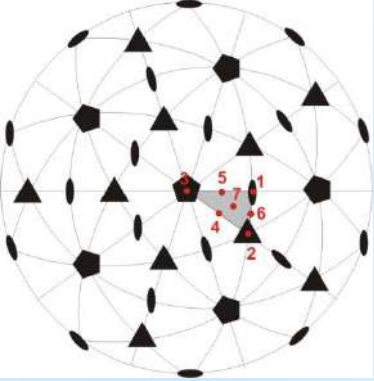
Введение координатной m (или C) не приводит к возникновению запрещенного сочетания углов сферического треугольника

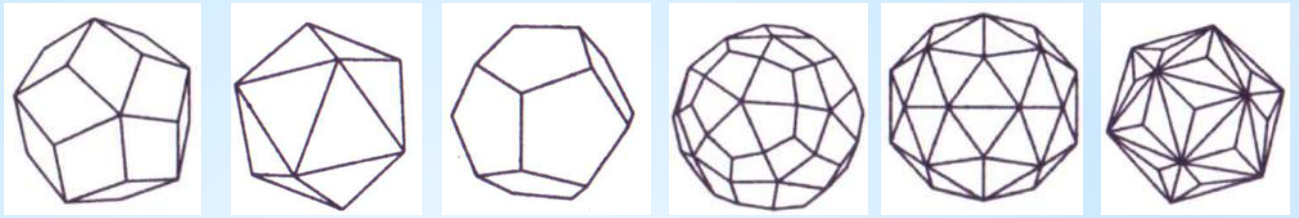


Порядок класса симметрии Y_h : $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$ имеет порядком группы 120 (5*3*2*2*2)



Независимый сферический треугольник опять оконтурен осями L_2, L_3 и L_5, следовательно число простых форм будет равно 7 как и в классе Y. Все частные формы лежат на плоскостях и ими не размножаются, следовательно, сохраняют свои названия.



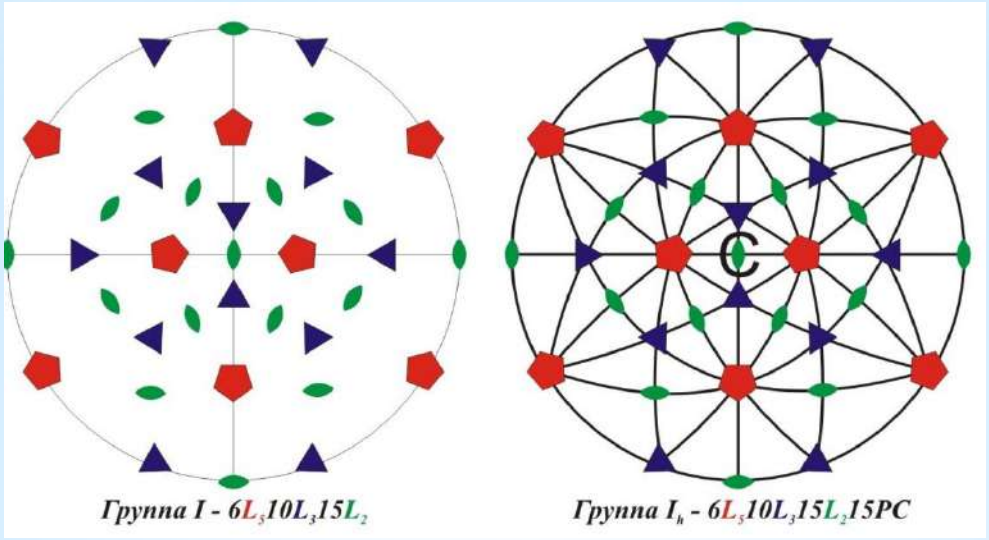


1 2 3 4 5 6

№	Число	О/Ч	ССГ	Название	Название учебное
1	30	частн	$L_2 2P$	ромбический триаконтаэдр	(триаконтаэдр)
2	20	частн	$L_3 3P$	икосаэдр	икосаэдр
3	12	частн	$L_5 5P$	***Правильный*** пентагондодекаэдр	правильный пентагондодекаэдр
4	60	частн	P	Триаксис-икосаэдр	Тетрагон-три-икосаэдр
5	60	частн	P	Пирамидальный додекаэдр	Тригон-пента-додекаэдр
6	60	частн	P	Приамидальный икосаэдр	Тригон-три-икосаэдр
7	120	общ	*1*	Гексаксис-икосаэдр	Тригон-дека-додекаэдр



7



Группа I - $6L_5 10L_3 15L_2$ *Группа I_h - $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$*

1	2	3	4	5	6	7	8
Правильный пентагондодекаэдр	Ромбический триаконтаэдр	Икосаэдр	Пирамидальный икосаэдр (тригон-три-икосаэдр)	Пирамидальный додекаэдр (тригон-пента-додекаэдр)	Триаксис-икосаэдр (тетрагон-три-икосаэдр) (тетрагон-пента-додекаэдр)	Пентагональный пентагон-изоэдр (левый - правый) (пентагон-пента-додекаэдр)	Гексаксис-икосаэдр (тригон-дека-додекаэдр)
12 граней ССГ - L_5 (I) ССГ -$L_5 5P$ (I_h)	30 граней ССГ - L_2 (I) ССГ -$L_2 2P$ (I_h)	20 граней ССГ - L_3 (I) ССГ -$L_3 3P$ (I_h)	60 граней ССГ - 1 (I) ССГ - P (I_h)	60 граней ССГ - 1 (I) ССГ - P (I_h)	60 граней ССГ - 1 (I) ССГ - P (I_h)	60 граней общая форма класса I	120 граней общая форма класса I_h

© 2011 г. МГУ им. М.В.Ломоносова. Геологический ф-т, кафедра кристаллографии и кристаллохимии. Автор: Еремин Н.Н.

Хорошо. Такие группы есть.
Группы «некристаллографичны».
Может быть неинтересны?
Где встречаются?

1. Квазикристаллы

В ноябре 1984 года интернациональная группа ученых, Д Шехтман, Я. Блех (Израиль), Д Гратиас (Франция), Дж. Кан (США), сообщили о новом сплаве алюминия и марганца $Al_{86}Mn_{14}$ с чрезвычайно интересными свойствами.

Открытие квазикристаллов явилось революцией в теории симметрии высокоорганизованной неживой материи, так как экспериментально доказало существование закономерно построенных, но не периодических структур.

Квазикристалл *— одна из форм организации твердых тел, наряду с кристаллами и аморфными телами (стёклами), характеризующаяся с одной стороны запрещенной в классической кристаллографии симметрией, с другой стороны -* ***наличием дальнего порядка****.*

Но путь к признанию у квазикристаллов был не быстр и тернист. Только в 2011 году была присуждена ***Нобелевская премия*** *за это открытие.*

Nobelprize.org
The Official Web Site of the Nobel Prize



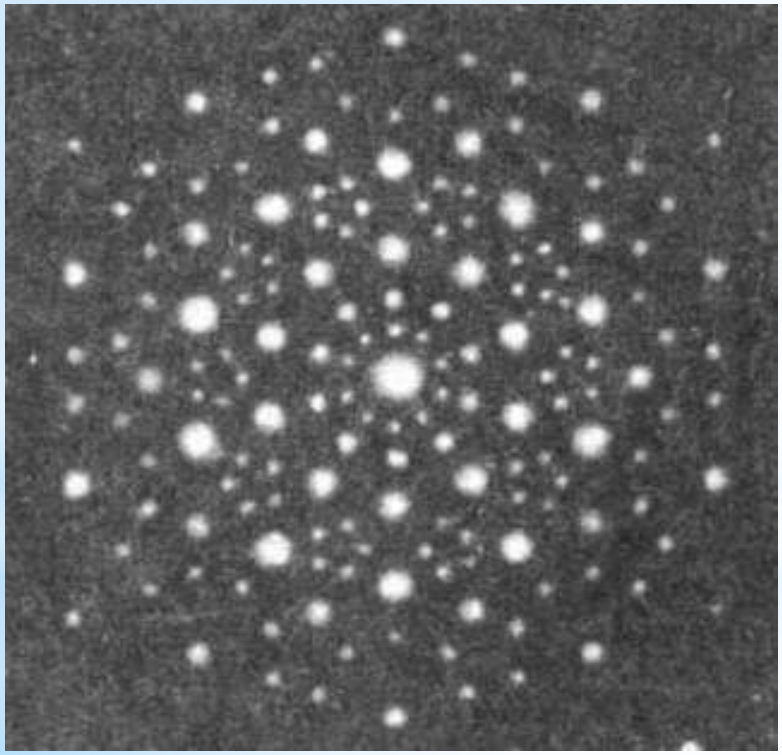
The Nobel Prize in Chemistry 2011 was awarded to Dan Shechtman "for the discovery of quasicrystals".



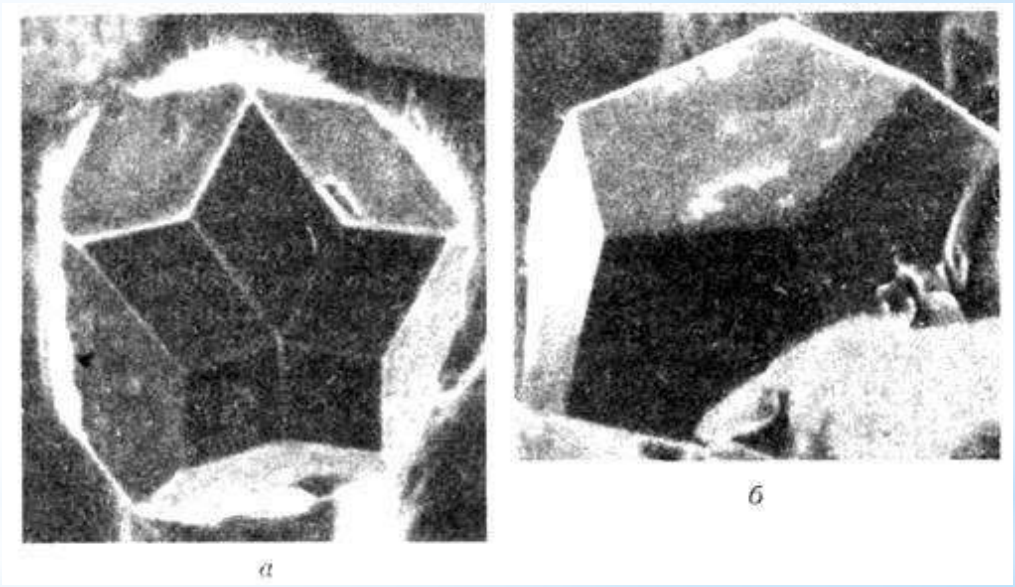


Первые квазикристаллы были получены напылением на быстро вращающемся диске с понижением температуры около 1000 000 000 градусов в секунду .

Таким образом весьма неравновесные. Сейчас существует большое количество равновесных квазикристаллов, полученных в результате медленного охлаждения.

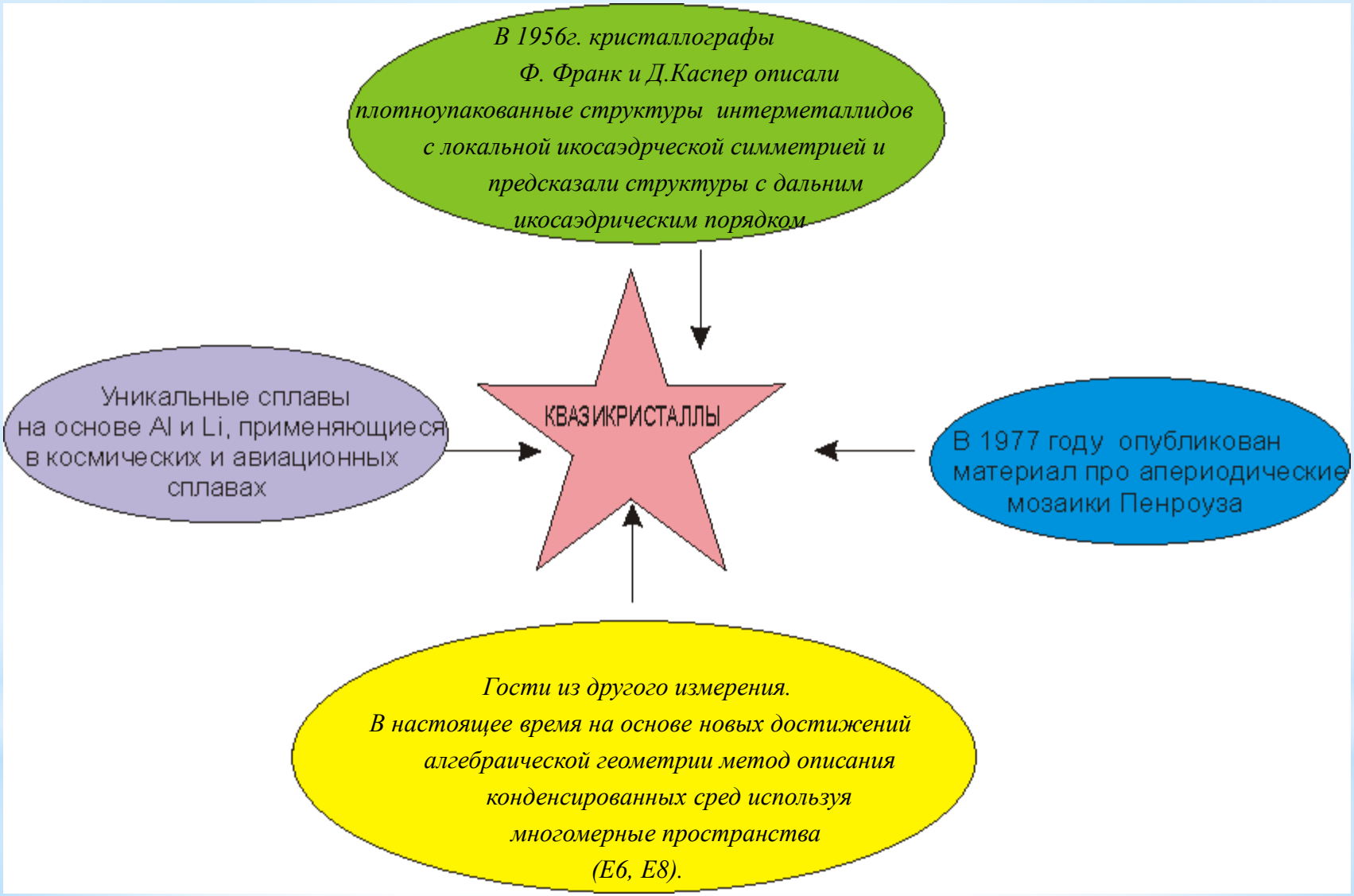


Электронограмма квазикристалла Al_6Mn.



а) Al_6CuLi_3-триаконтаэдрическая огранка монокристаллического зерна

б) AlCuFe додекаэдрическая огранка монокристаллического зерна


В 1956г. кристаллографы
Ф. Франк и Д.Каспер описали
плотноупакованные структуры интерметаллидов
с локальной икосаэдрческой симметрией и
предсказали структуры с дальним
икосаэдрическим порядком
Уникальные сплавы
на основе Al и Li, применяющиеся
в космических и авиационных
сплавах
КВАЗИКРИСТАЛЛЫ
В 1977 году опубликован
материал про апериодические
мозаики Пенроуза
Гости из другого измерения.
В настоящее время на основе новых достижений
алгебраической геометрии метод описания
конденсированных сред используя
многомерные пространства
(E6, E8).

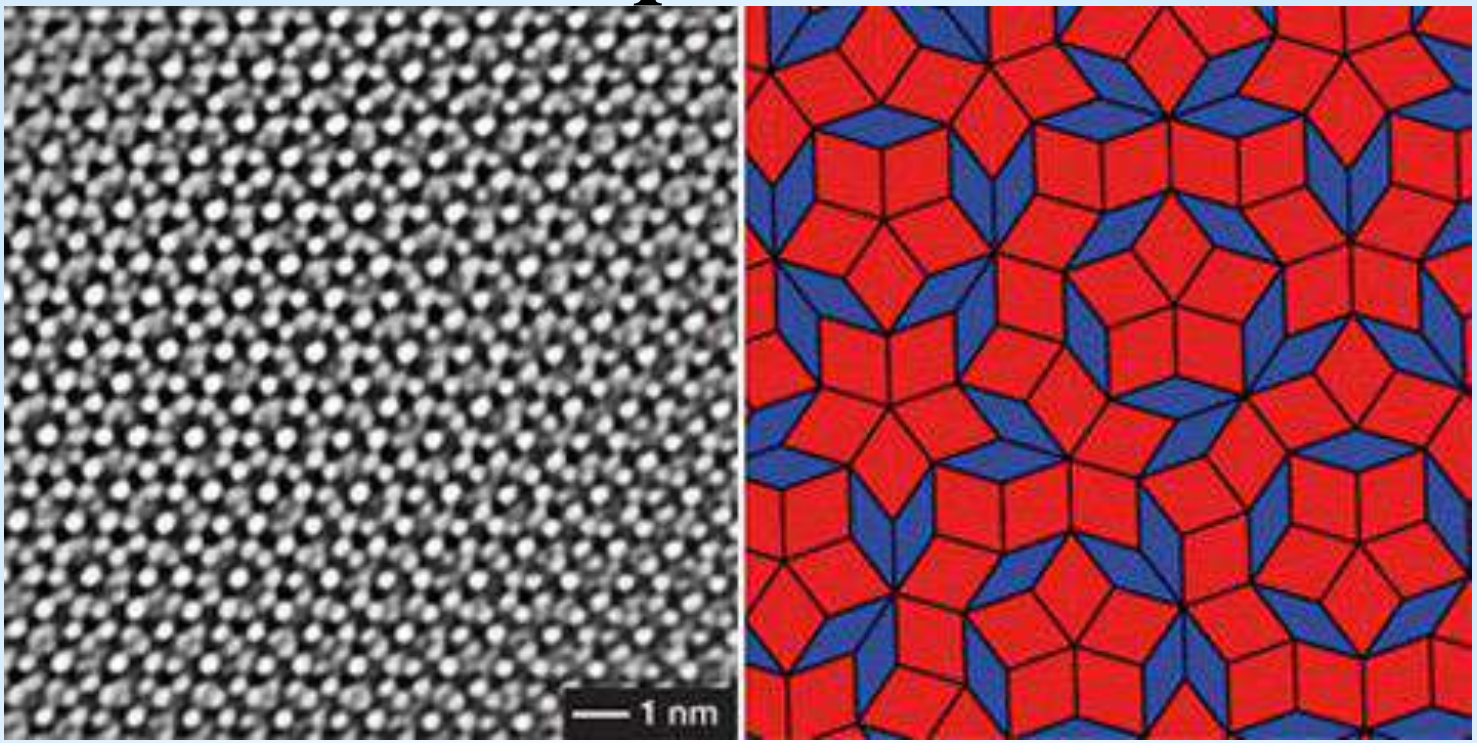
Как же устроены квазикристаллы?

Для объяснения структуры квазикристаллов необходимо отказаться от кристаллической решетки в ее обычной форме. Существует две. модели представления строение квазикристаллов:

1. Представление структуры квазикристаллов в виде трансляционной шестимерной решетки,

2. Аппроксимация структуры квазикристаллов апериодическими трехмерными мозаиками, построенными по принципу двумерной мозаики Пенроуза.

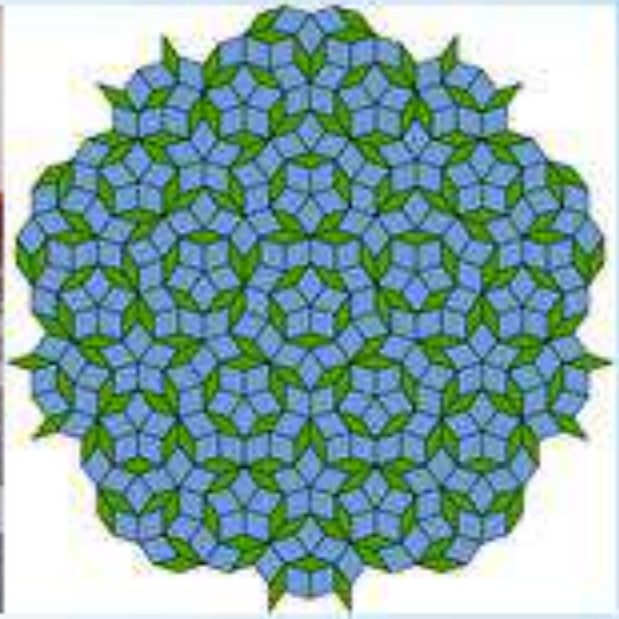
Квазикристаллы



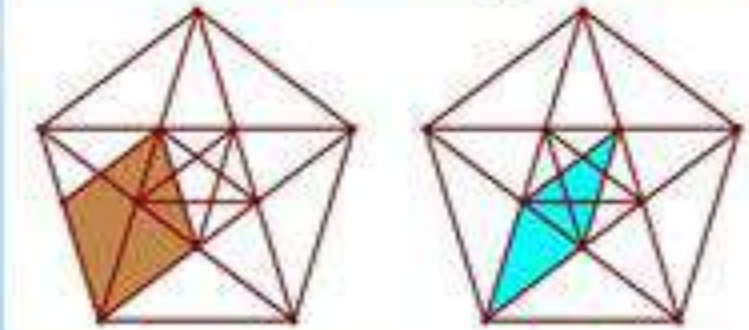
«Невозможно идеальной» называют решётку квазикристалла учёные. Слева показан снимок одного из найденных зёрен, полученный с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM). Справа: мозаика Пенроуза. Не правда ли похоже? (фото Science/AAAS)

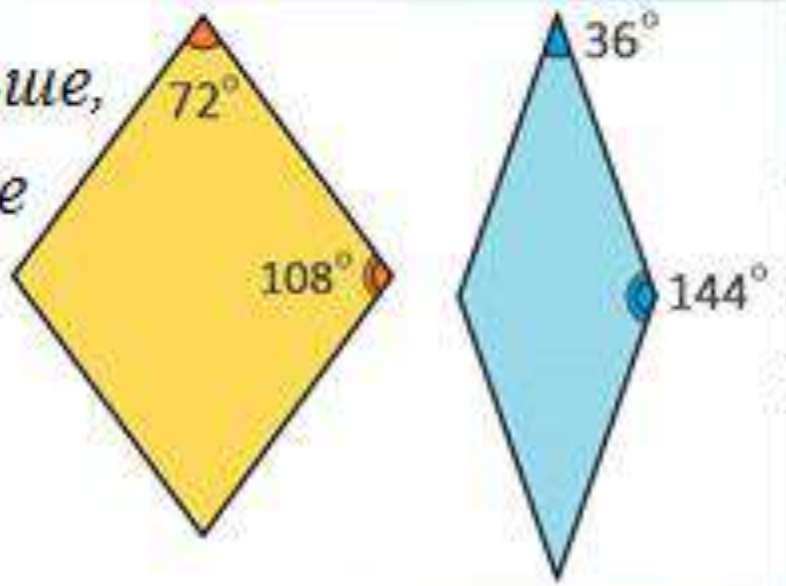
Мозаика Пенроуза
состоит
из ромбов двух типов:
тонкого и толстого





«Толстых» ромбов в τ раз больше,
чем тонкихромбов в мозаике

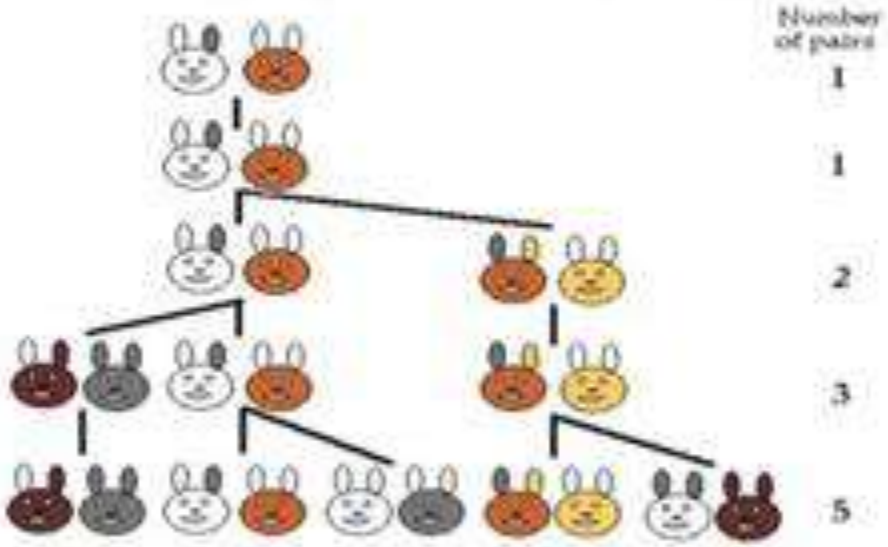




Последовательность Фибоначчи

В январе Саше подарили пару новорождённых кроликов. Через два месяца они дали первый приплод - новую пару кроликов, а затем давали приплод по паре кроликов каждый месяц.

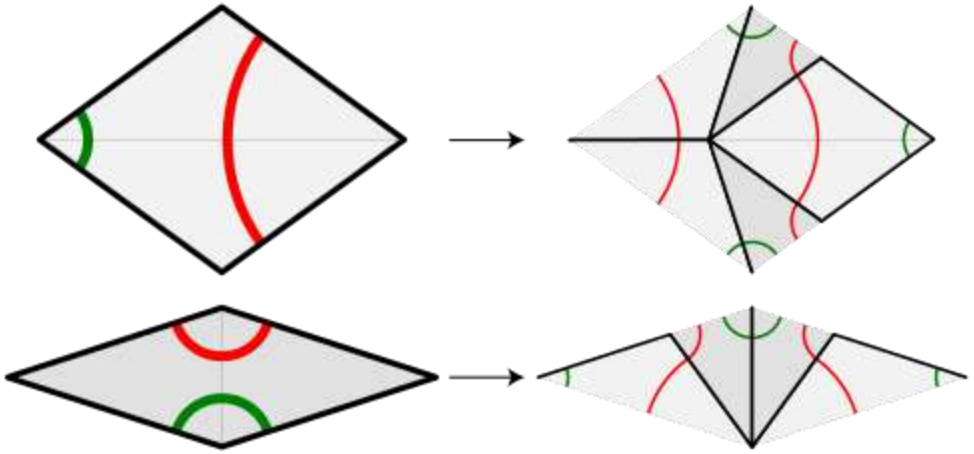
Каждая новая пара также даёт первый приплод (пару кроликов) через два месяца, а затем - по паре кроликов каждый месяц. Сколько пар кроликов будет у Саши в декабре?

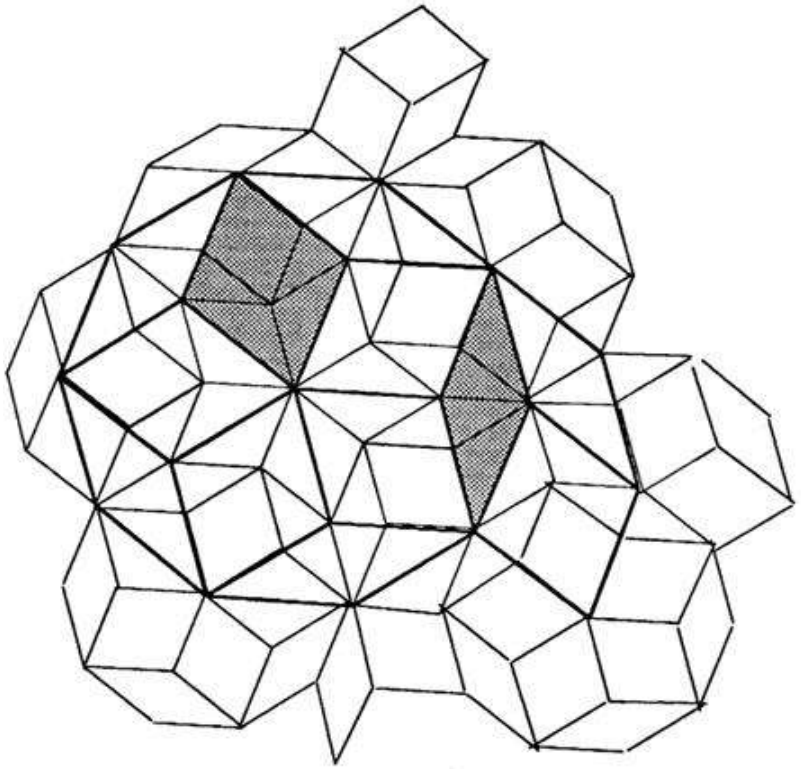


Числа 1, 1, 2, 3, 5, 8, ... образуют так называемую **последовательность Фибоначчи**, названную в честь итальянского математика, впервые решившего соответствующую задачу ещё в начале XIII века.

MyShared

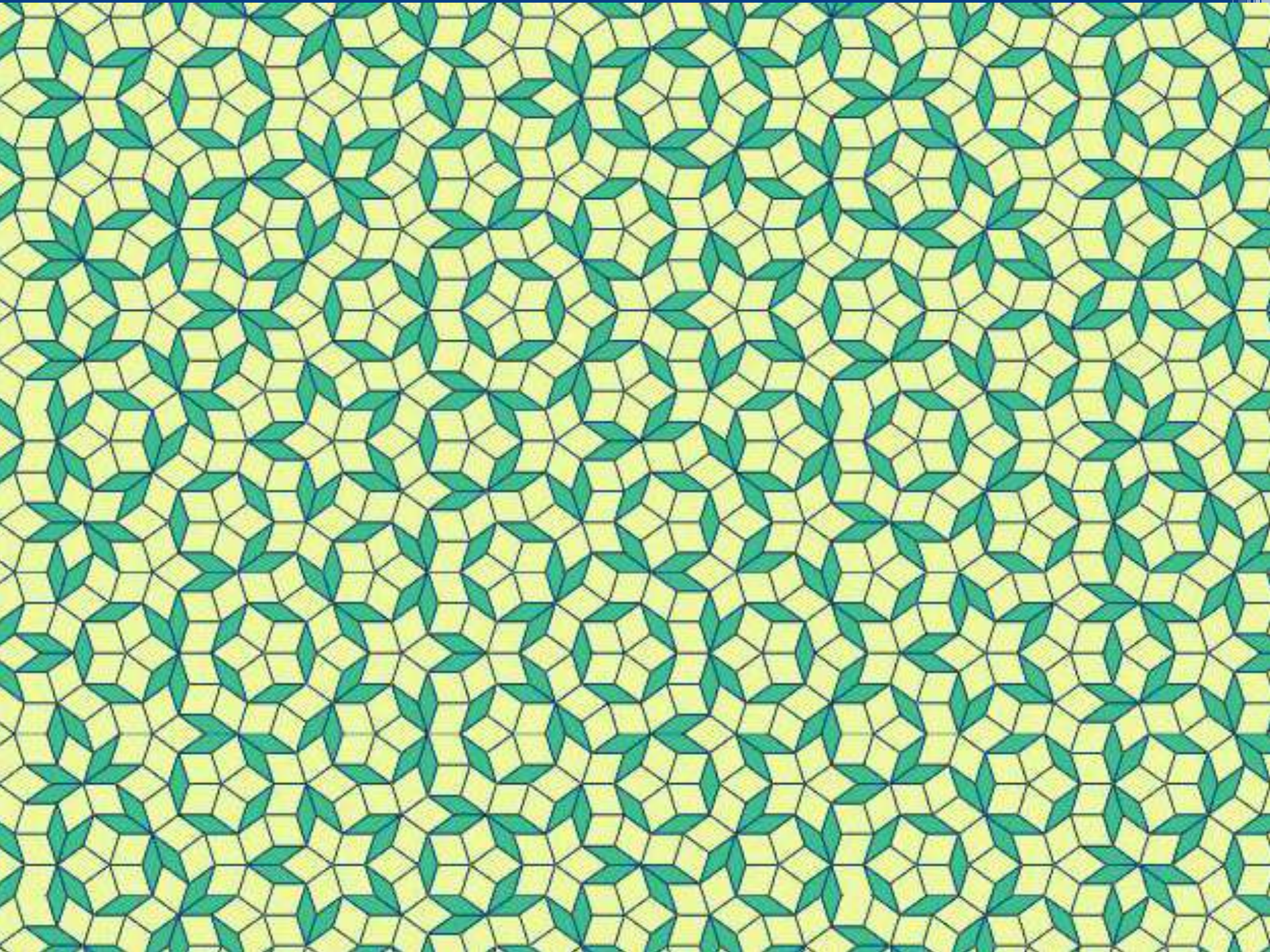
Свойства мозаик Пенроуза (самоподобие)





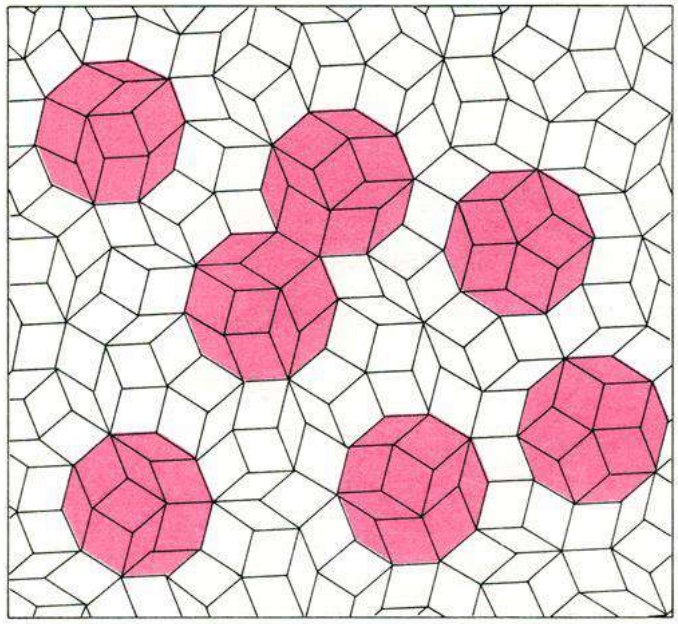
Правила разбиения ромбов для наблюдения ***дефляции*** *мозаики Пенроуза*

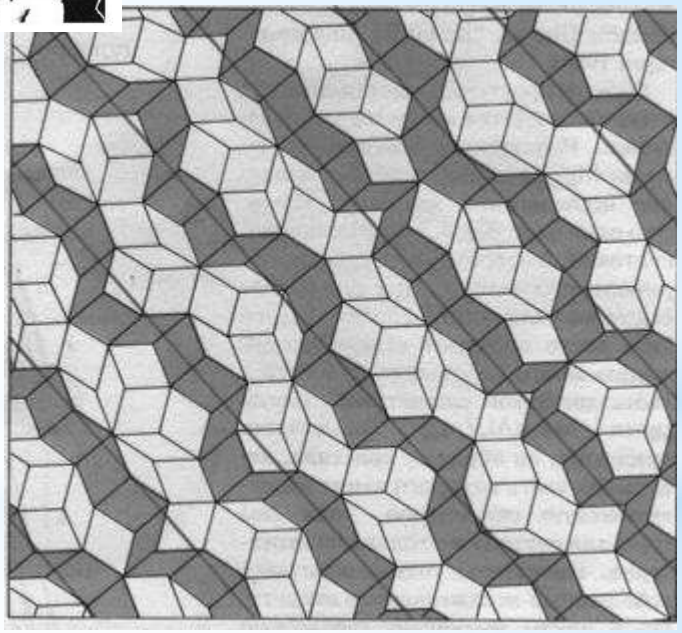
Инфляция *(расширение) мозаики Пенроуза*





Мозаики Пенроуза как модель двумерного квазикристала



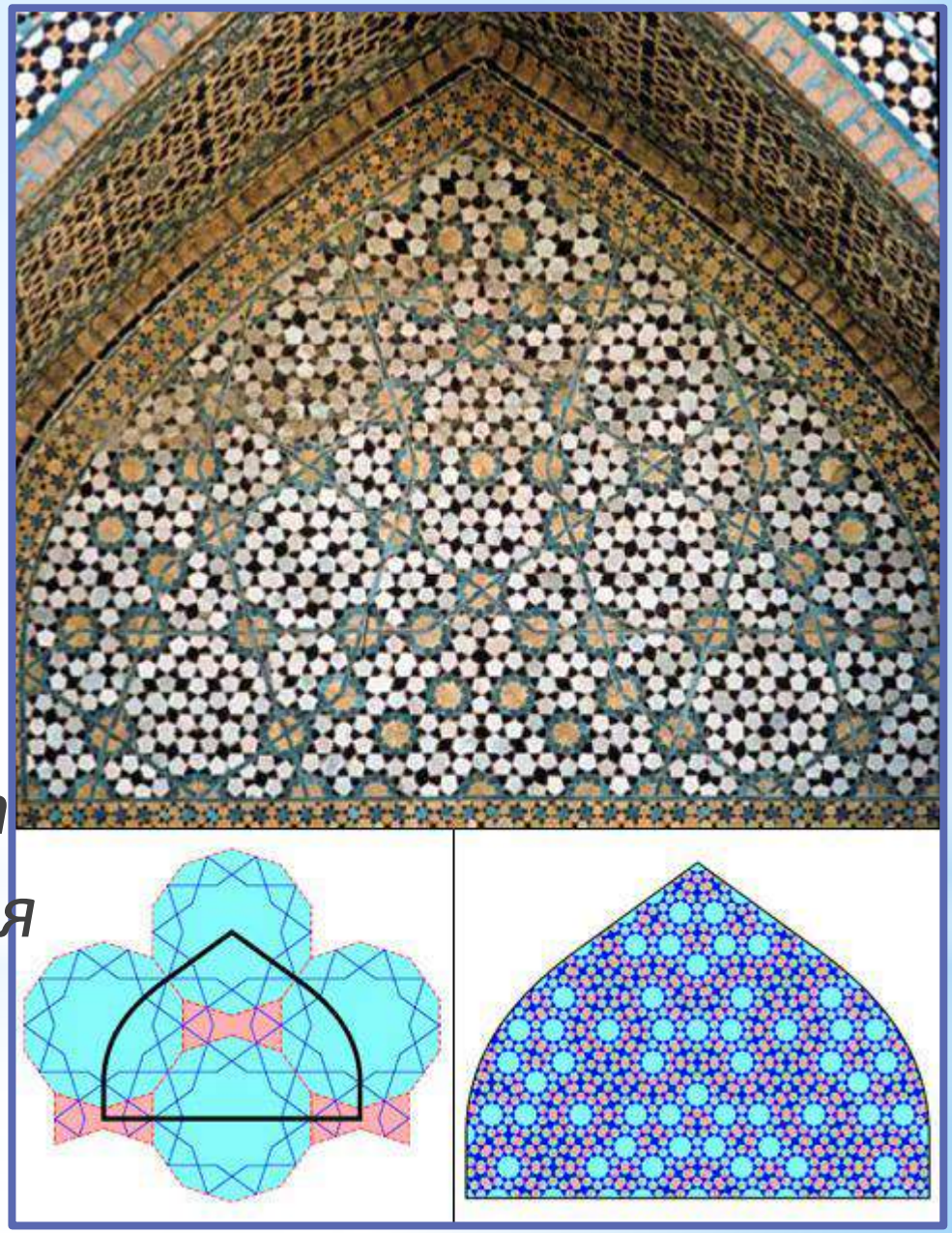


«Ориентационный» порядок и «Трансляционный» порядок

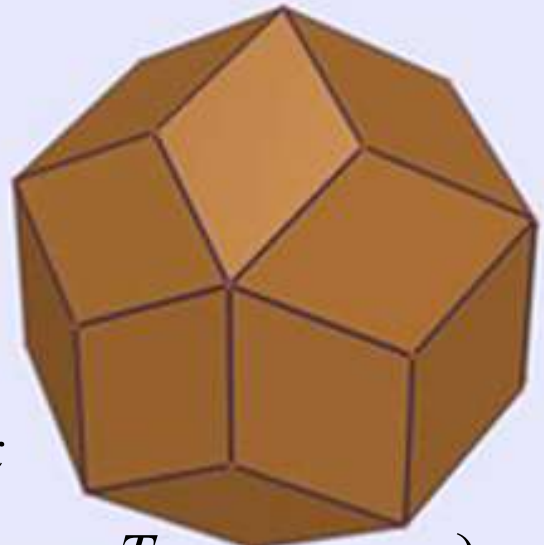
В периодических и квазипериодических структурах

Апериодические плоские узоры часто использовались в росписи древних арабских храмов, так как создают эффект «разбегающегося пространства».

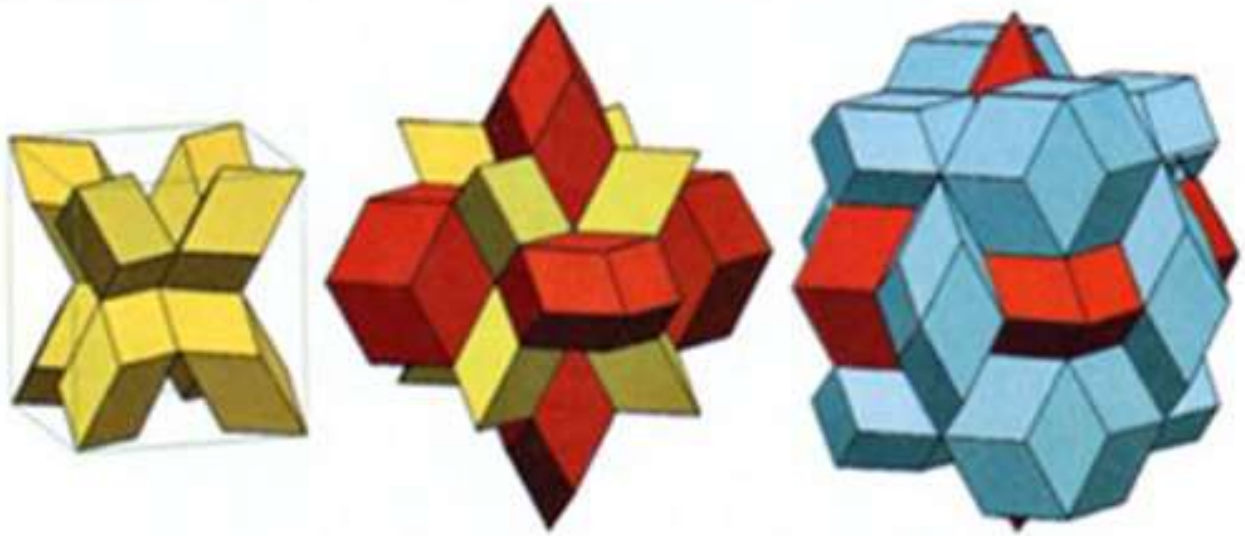
Портал мечети в Иране



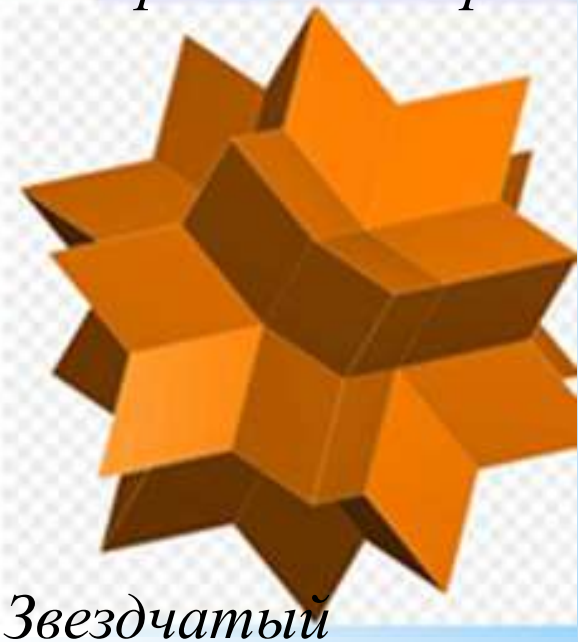
В трехмерном варианте ромбы мозаики Пенроуза превращаются в ромбоэдры (ромбоэдры Аммана или Ковалевского), грани которых - ромбы Пенроуза. Структуру квазикристаллов можно представить их совокупностьюв которой атомы занимают позиции в вершинах, на ребрах или внутри таких ромбов.



Триаконтаэдр

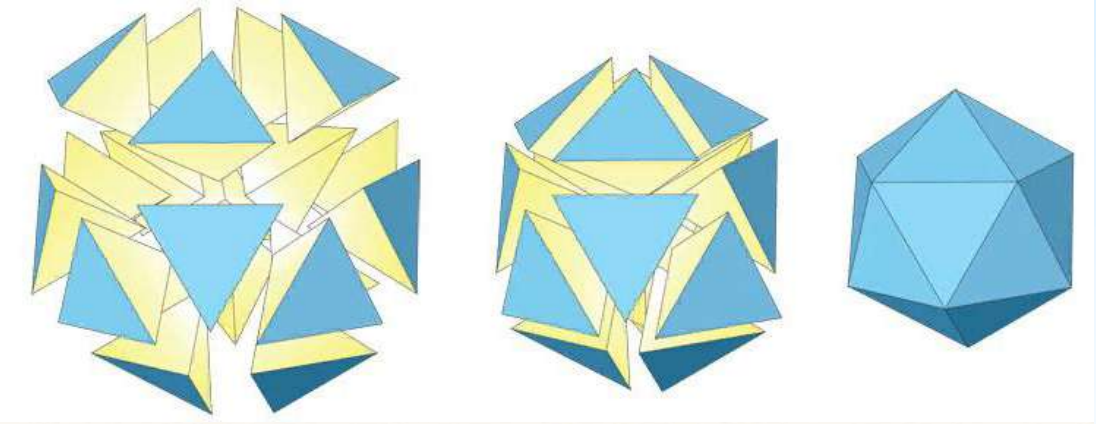


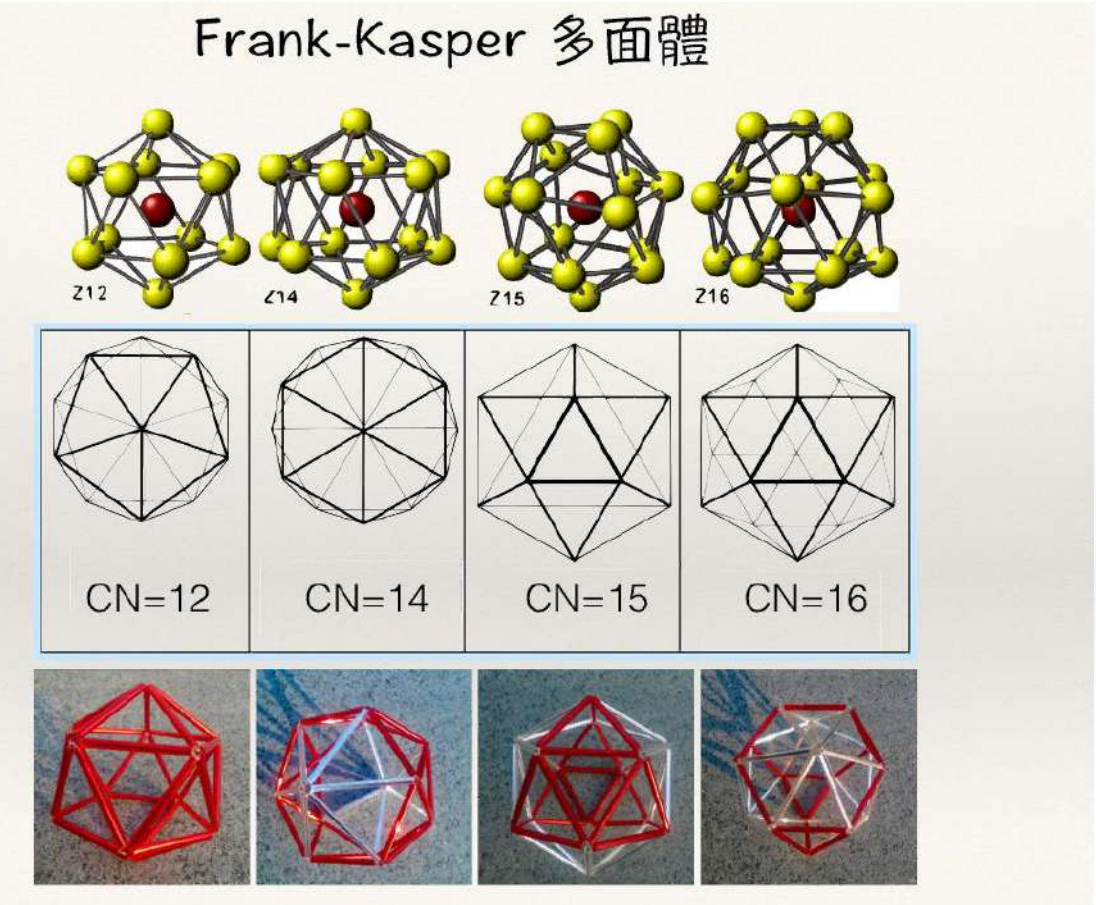
Периодическая упаковка «вытянутых» ромбоэдров и ромбических додекаэдров



Звездчатый многогранник

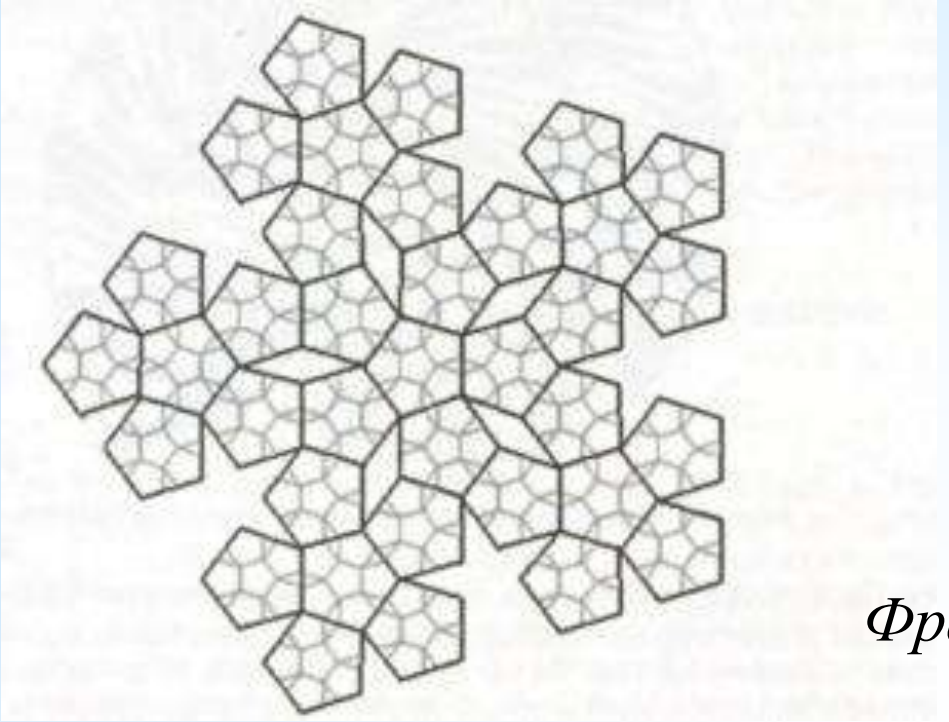
Кластерный подход к квазикристаллам.

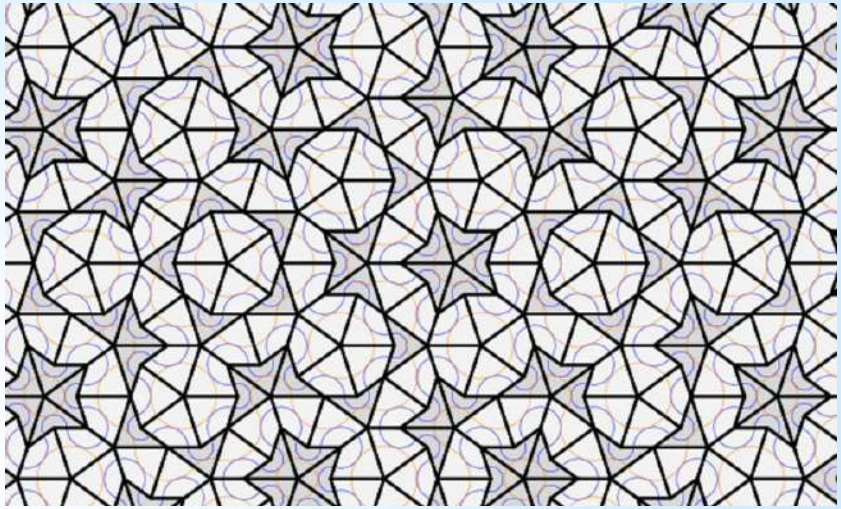




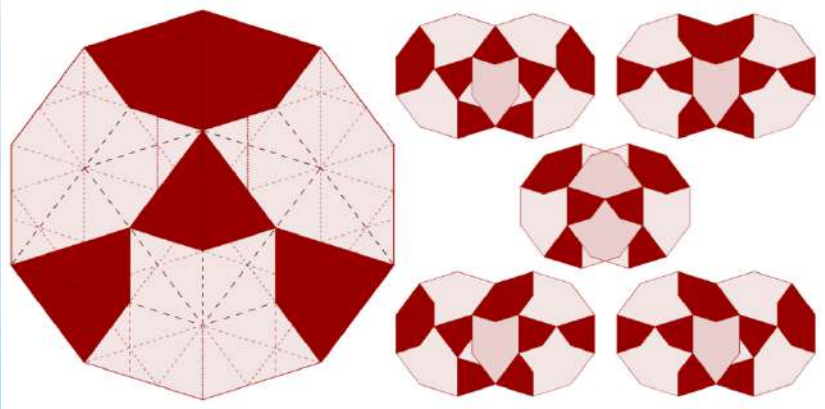
Фазы Франка –Каспера как промежуточные структуры между кристаллическим квазикристаллическим состоянием вещества.

Апериодическое накрытие Гуммельта как двумерный аналог взаимопроникающих полиэдров Франка-Каспера

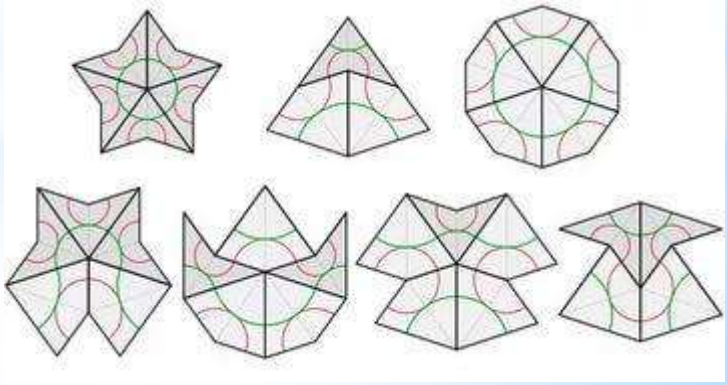




Фрагмент мозаики Пенроуза Звезда



Десятиугольники Гуммельта

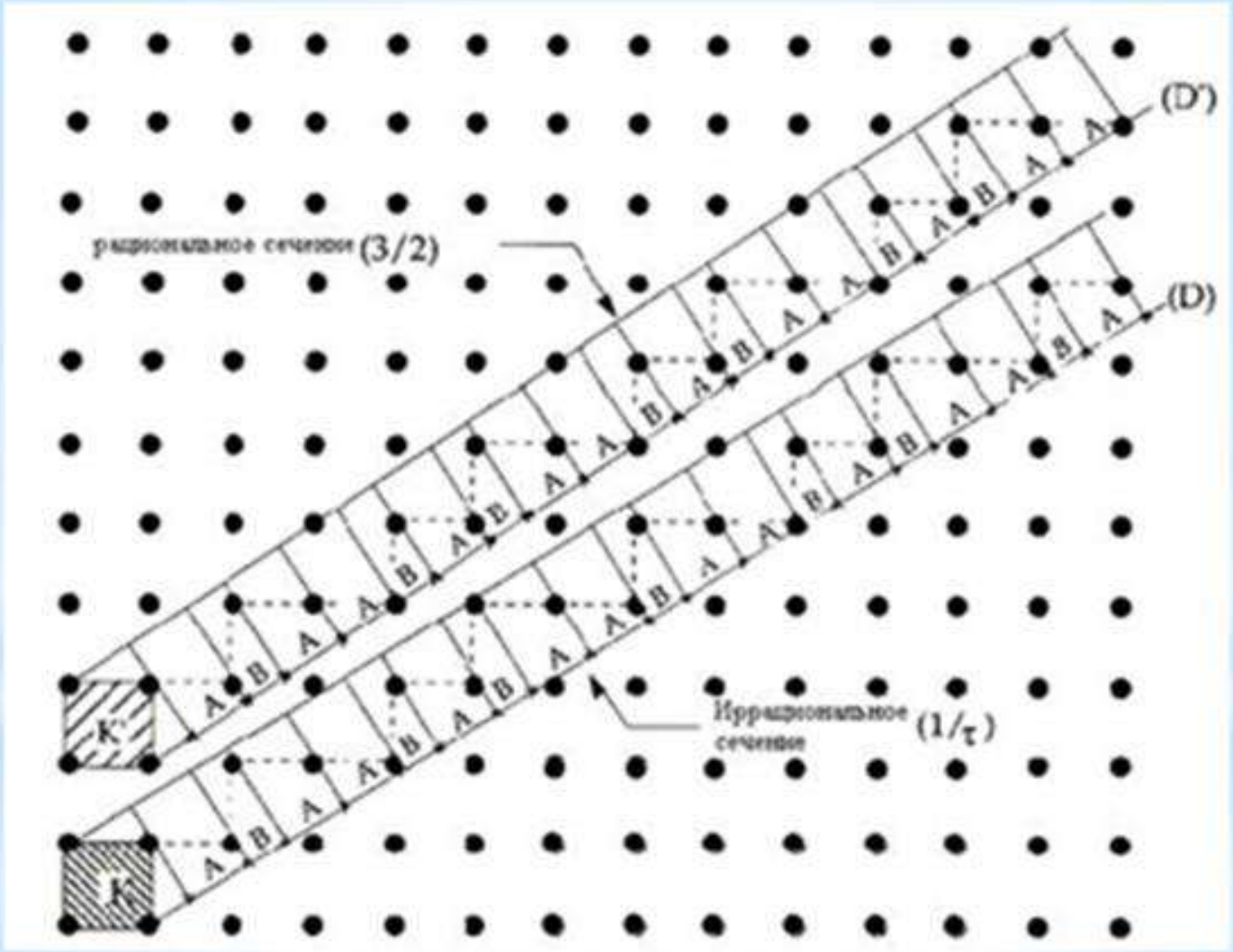


Квазикристаллы как проекции шестимерного пространства на трехмерное.

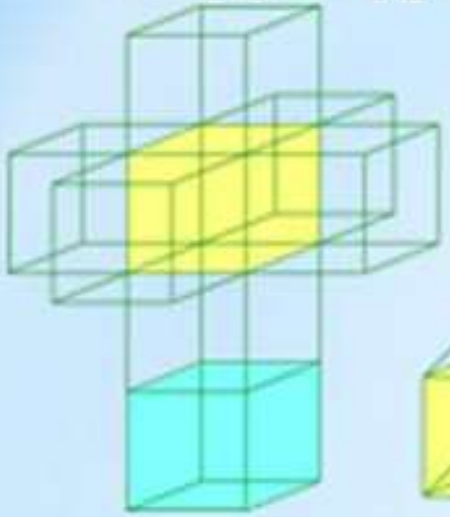
Метод описания структуры икосаэдричических квазикристаллов основан на том, что группа икосаэдра содержится в группе симметрии ***шестимерного гиперкуба***, которая совместима с трансляционной инвариантностью в шестимерном пространстве. Координатные оси направлены по осям пятого порядка.

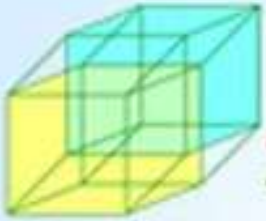
Произвольный шестимерный периодический кристалл с такой симметрией может быть использован для построения трёхмерной структуры. Для этого трёхмерное пространство рассматривается как гиперплоскость в шестимерном и часть атомов шестимерного кристалла, близкая к ней, проектируется на гиперплоскость. Таким образом, можно получить различные трёхмерные структуры и, в частности, узор Пенроуза. ***Выбор пространства др. размерности и гиперплоскости в нём позволяет описать структуры с произвольными симметриями.***

Проецирование двумерной периодической решетки на одномерную.



Структуры квазикристаллов как шестимерная периодическая решетка





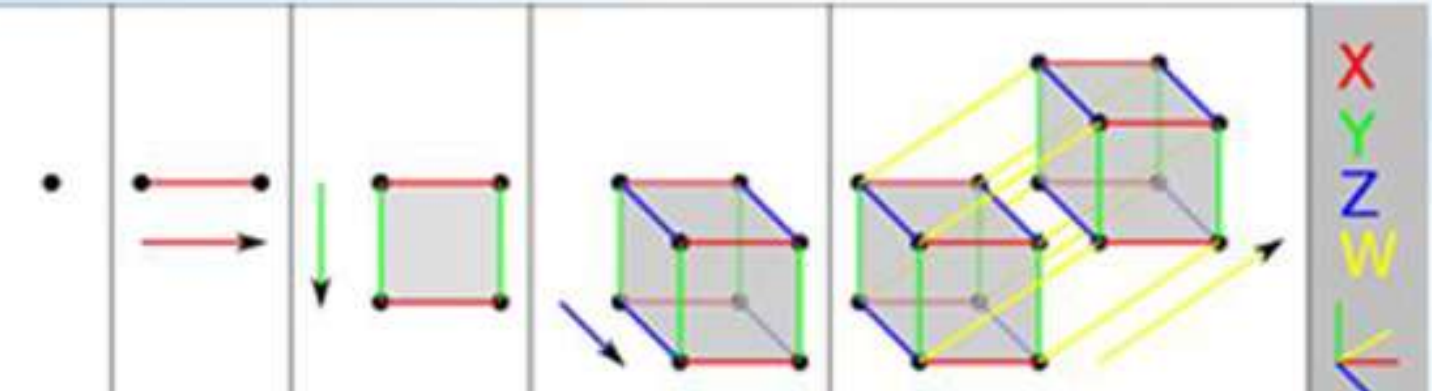


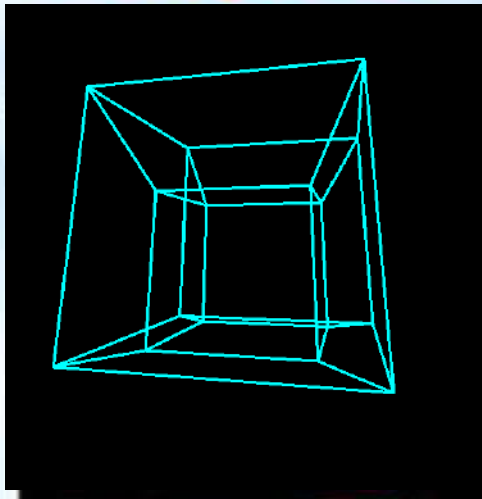
Трехмерный куб: 8 вершин, 12 ребер, 6 граней

Четырехмерный куб: 16 вершин, 32 ребра 24 грани, 8 кубов

тессеракт





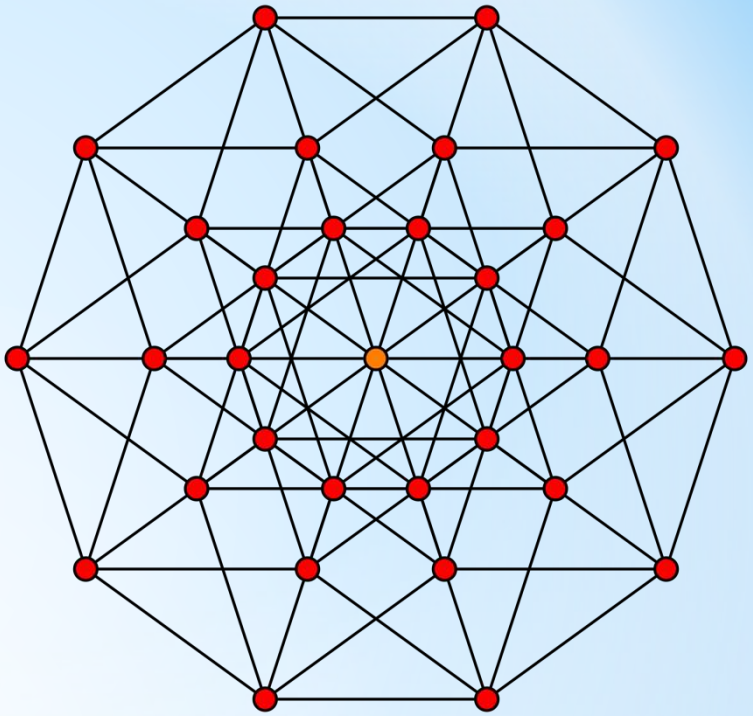


Пятимерный куб:

32 вершины, 80 ребер,

80 квадратов, 40 кубов

пентеракт

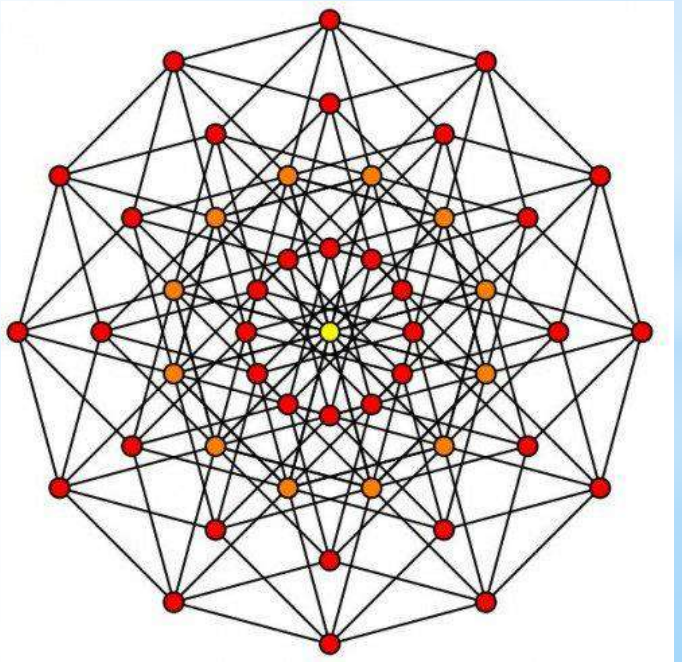


Шестимерный куб:

64 вершины, 192 ребра,

240 граней, 160 кубов

хексеракт



Для описания перехода квазикристалл-кристалл было успешно применено проецирование фрагментов 8-мерной решетки E8 в трехмерное пространство.



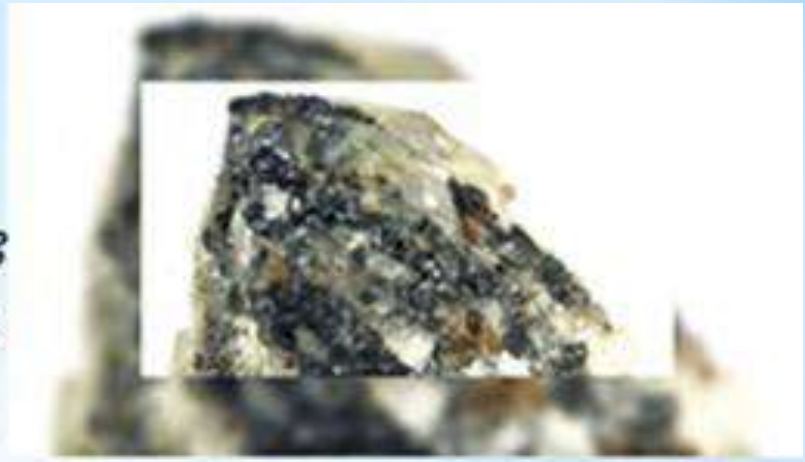
Эту чудовищно симметричную решетку в 1877 году придумали российские математики Коркин и Золотарев. Она состоит из векторов, все координаты которых целые числа, а их сумма — четная. У такой решетки за вычетом сдвигов 696 729 600 преобразований. Первая координационная сфера в этой размерности содержит 240 узлов и представляет собой 2 вложенных друг в друга четырехмерных икосаэдра. Проецирование вдоль различных элементов симметрии позволяет получить структуры конденсированных фаз и, соответственно, описать переходы между ними.

В настоящее время известны сотни видов квазикристаллов, имеющих точечную симметрию икосаэдра, а также с осями 10-ого, 8-ого и 12-ого порядка). Причем среди них есть и такие, которые являются апериодическими только в одном направлении.

Сейчас квазикристаллы уже нашли широкое технологическое применение. Перспективным является направление увеличения механической прочности сплавов, содержащих квазикристаллы – ведь они абсолютно изотропны к механическим воздействиям (проявляют одинаковые упругие свойства во всех направлениях).

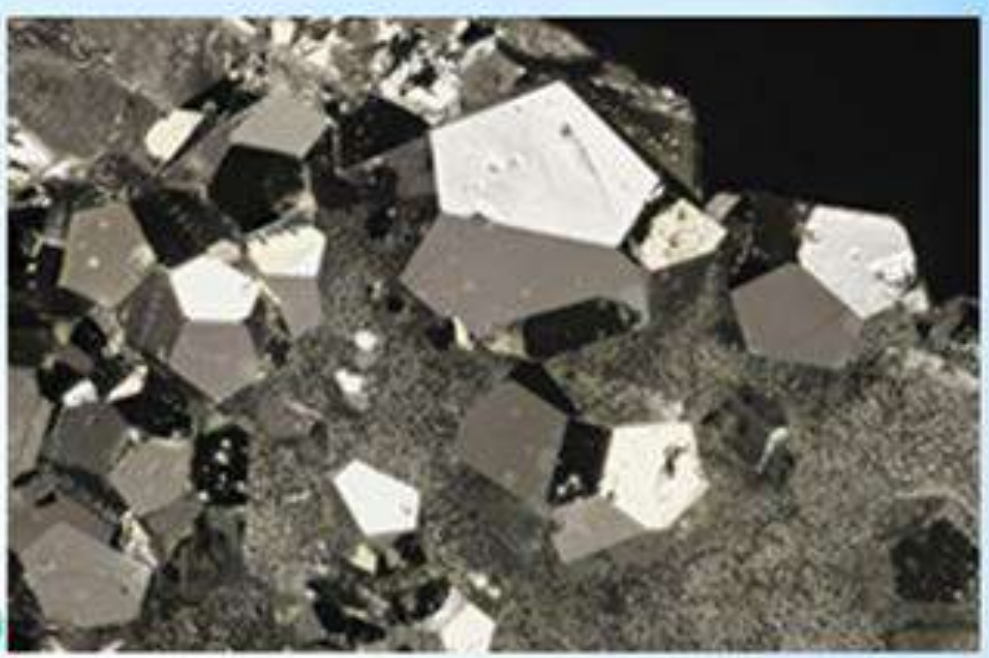
Применение	Свойства	КК сплавы
Дисперсно-упрочняющие частицы в алюминиевых сплавах и сталях	Твердость и высокие механические свойства при повышенных температурах	Системы на основе Al—Fe—Cr, мартенситно-стареющие стали
Термические барьеры в турбинах и двигателях внутреннего сгорания	Низкая теплопроводность	Al—Co—Cr—Fe, Al—Cu—Fe
Аккумулирование водорода	Высокая адсорбирующая способность к водороду	КК на основе Ti
Непригорающие покрытия для посуды и защитные покрытия в химически активных средах	Сопротивление коррозии, высокая твердость, низкая поверхностная энергия	Al—Cu—Fe—Cr

В 2009 году впервые удалось обнаружить квазикристаллические минералы в природе. Они состоят из атомов железа, меди и алюминия и были найдены у нас, в России.



Группа итальянских ученых, исследуя минерал хатыркит, найденный пока только на Корякском нагорье на Чукотке обнаружила в нем крохотные включения другого металлического немагнитного минерала с составом 63% алюминия, 24% меди и 13% железа, с икосаэдрической структурой. Его назвали икосаэдрит. Как выяснили ученые, эти природные квазикристаллы – осколки древнего метеорита, возраст которого свыше 4,5 миллиардов лет!

Существует сообщение, что западные ученые в структуре Челябинского метеорита обнаружили второй квазикристалл с уникальным для планеты Земля набором элементов



https://vistanews.ru/nauka/1650

Пока квазиминерал не имеет собственного названия, его внутренняя структура предполагает несколько двусторонних плоских дисков, сложенных столбцами. Ученые отмечают, в условиях нашей планеты данная структура образоваться просто не смогла бы. Дело в том, что в составе данного квазикристалла присутствуют алюминий, никель и железо, которые не могут соединяться в одном минерале на Земле из-за особого взаимодействия с кислородом.

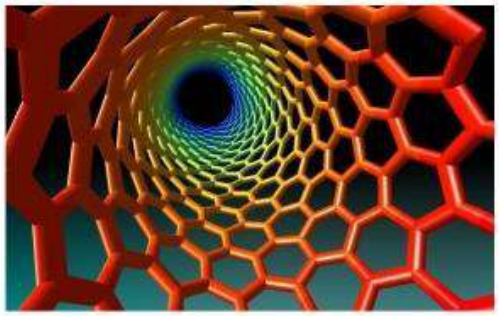
Икосаэдрическая симметрия присутствует

-в нанотрубках *(углеродных цилиндрах толщиной в один атом) и*

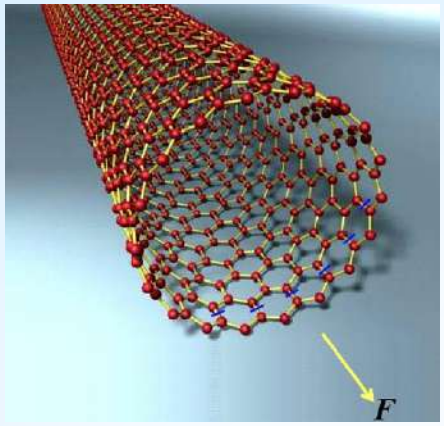
-в фуллеренах *(стабильных каркасных молекулах углерода, состоящих из четного количества атомов).*

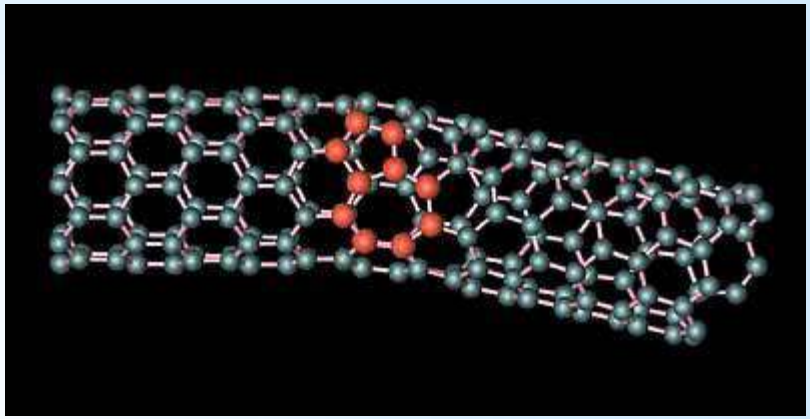
-в отдельных молекулах и атомных кластерах

Углеродные нанотрубки



изображение нанотрубки





Углеродные нанотрубки являются относительно молодым открытием. Наука имеет дело с ними с 1991 года. Однако за это время удалось их достаточно изучить, чтобы не удивляться уникальным свойствам. Известные распространенные формы углерода: графит и алмаз - дали собрату свои лучшие свойства, но усиленные в десятки и сотни раз. С одной стороны, это проводимость превышающая проводимость меди, с другой – прочность намного большая чем у лучших сортов стали.

Нанотрубки используются человечеством около тысячи лет



Дамасская сталь



В романе В. Скотта «Талисман» Ричарда Львиное Сердце и султан Саладин расхваливали друг перед другом достоинства своего оружия. Ричард одним ударом разрубил рукоять стальной булавы, а Саладин - поставленную на ребро шелковую подушку. А так же рассек в воздухе мягкий вуалевый платок .

«Лезвие сабли скользнуло так молниеносно и легко, что подушка, казалось, сама разделилась на две половины, а не была разрезана».

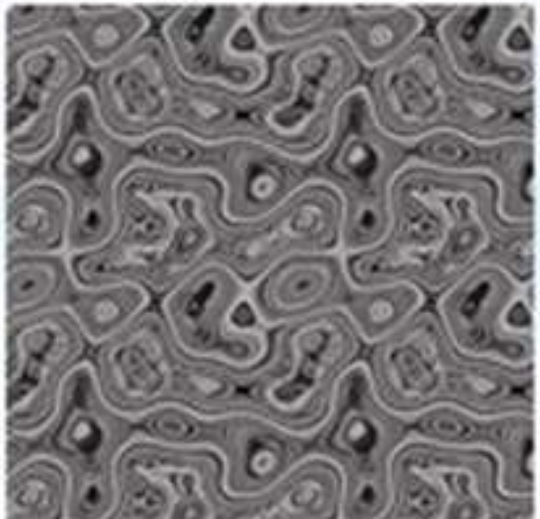


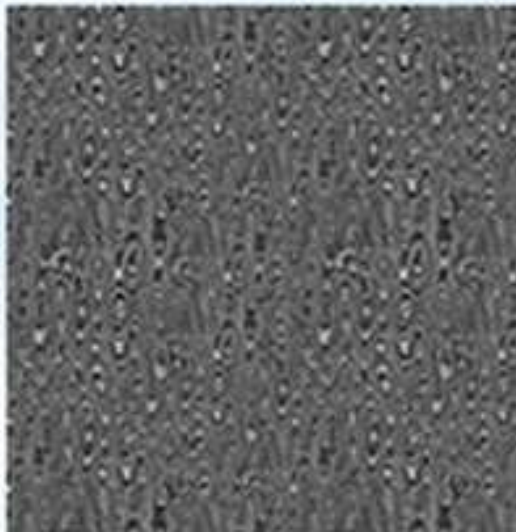


Ближе всех к раскрытию секрета дамасской стали, похоже подошли немецкие ученые-кристаллографы из Дрезденского технического университета. Изучив молекулярную структуру сабли XVII века под электронным микроскопом, они обнаружили в лезвии углеродные нанотрубки и нановолокна из цементита (карбида железа).

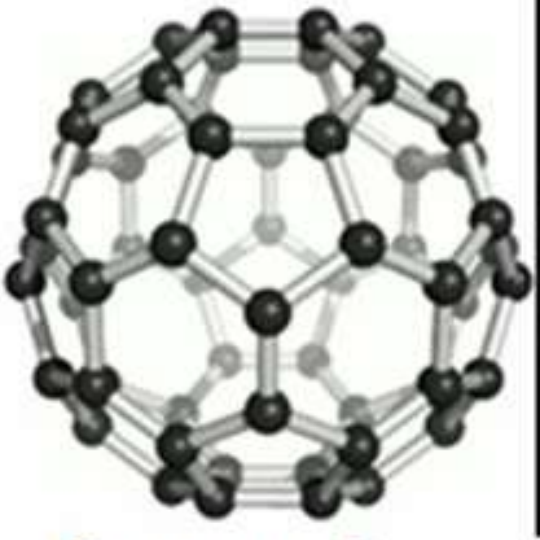




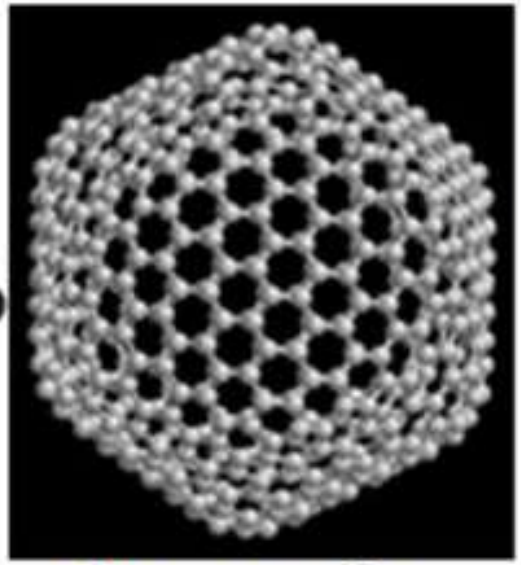




уллере́ны - *молекулярные соединения углерода*
редставляющие собой выпуклые замкнутые многогранники,
ставленные из чётного числа трёхкоординированных
томов углерода.



Фуллерен C_{60}



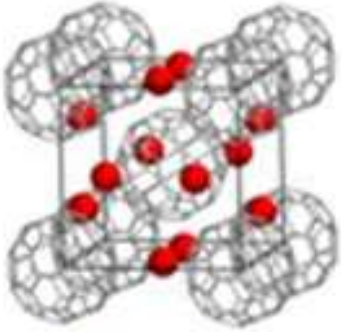
Фуллерен C_{540}

Р. Б. Фуллер

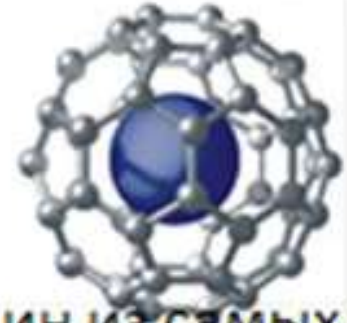


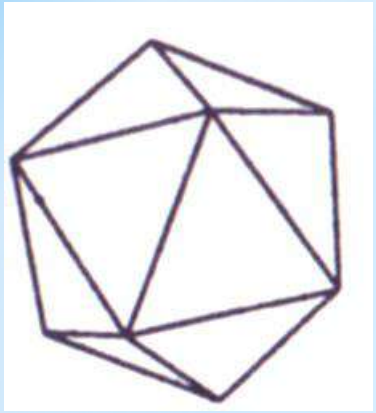
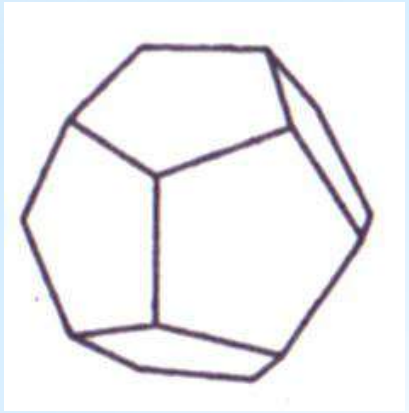
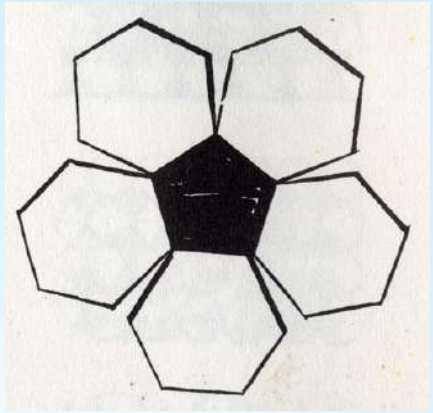


Монреальская биосфера – один из самых известных геодезических куполов



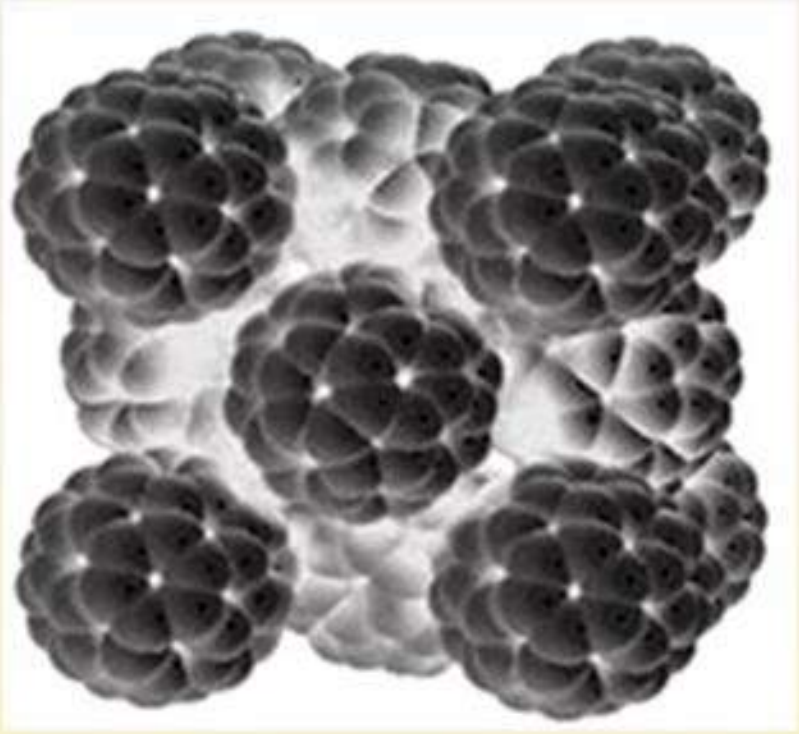
Фуллерид




У большинства современных мячей покрышка состоит из изогнутых многоугольников. Она весит около 300 г при окружности мяча около 64 см и составляется из 12 черных и 20 белых «полей». Ребро каждого многоугольника независимо от числа его углов имеет в длину 4,3 см.

Таким образом футбольный мяч представляет собой усеченный икосаэдр или, с точки зрения простых форм, ***комбинацию икосаэдра и додекаэдра****. Одновременно он же – модель фуллерена* C_{60}.



Кристаллическая структура фуллерита

ФУЛЛЕРИТ

Кристалл, образованный молекулами фуллерена, получил название **фуллерит.**

Это **молекулярный кристалл**, т.е. минимальным элементом его структуры является не атом, а молекула углерода.

Он относится к веществам, являющимся связующим звеном между органическими и неорганическими веществами..

Чистый фуллерит необходимо **хранить в темноте**, т.к. под влиянием света он разлагается.

Фуллерит имеет **плотность 1,7 г/см ^{3}**, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см^3) и алмаза (3,5 г/см^3).

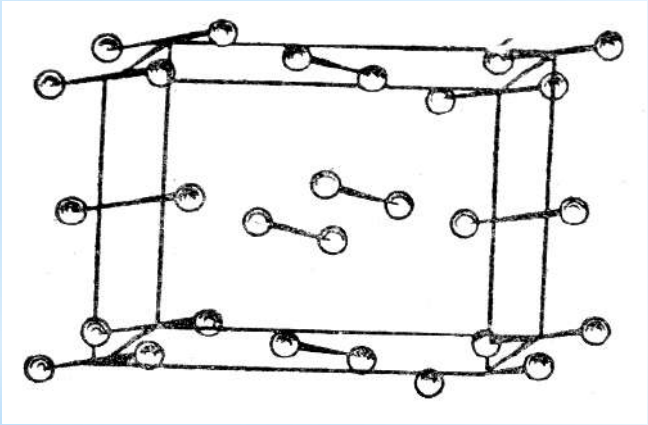
По электрическим свойствам он **является полупроводником.**

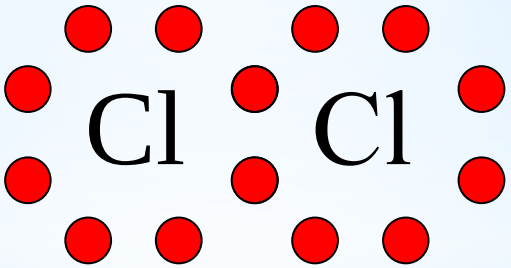
MyShared

Икосаэдрическая симметрия присутствует внутри кристаллических структур

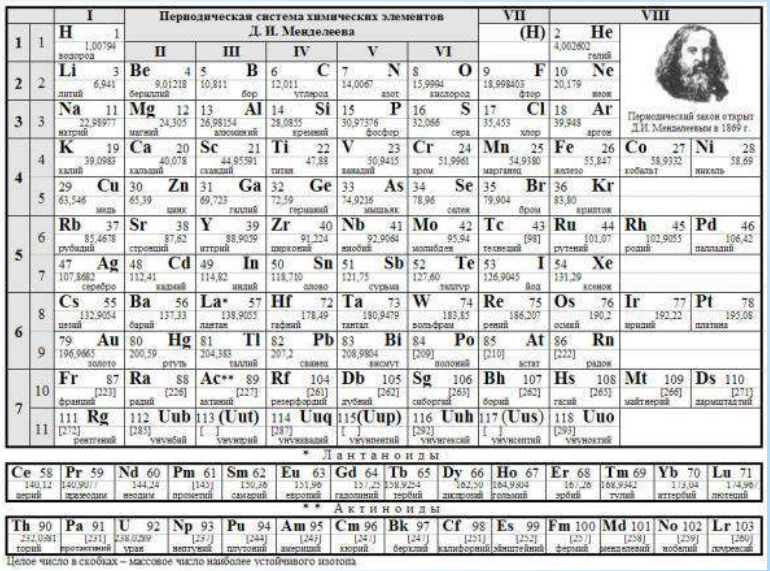
(кластеры атомов)

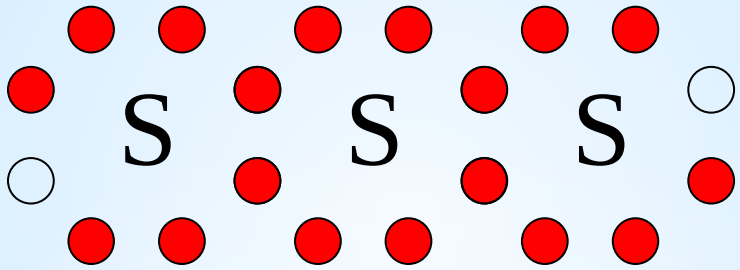
Правило Юма-Розери, согласно которому К.Ч в структурах простых ковалентных веществ (IV-VII группы Периодической системы) равно 8 - *N*, где *N* - номер группы.





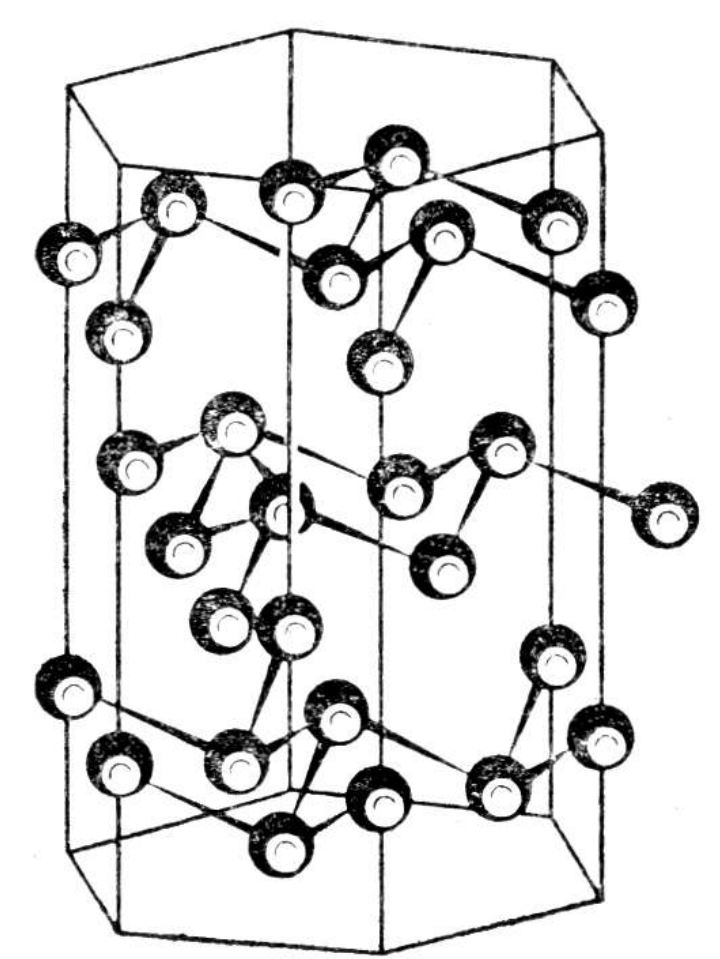
У атома Cl $7e$ → ему необходим 1 электрон, чтобы путем обобществления его достроить свою оболочку до завершенной → если сосед тоже Cl (простые в-ва) то сосед нужен 1



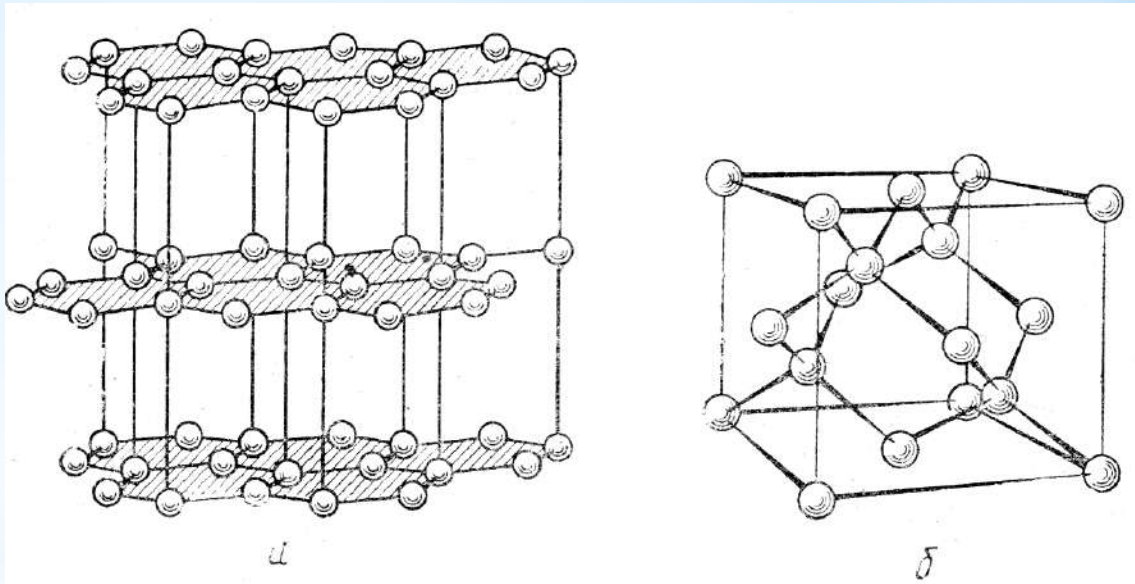


У атома S 6*e* → ему необходимо 2 электрона, чтобы путем обобществления их достроить свою оболочку до завершенной → если сосед тоже S (простые в-ва) то соседей надо 2 → КЧ цепь или кольцо

Правило Юм-Розери:
(простые вещества с ковалентной связью)
Число ближайших соседей
КЧ= 8 – N



Структура ***мышьяка*** (N=5; КЧ=3)

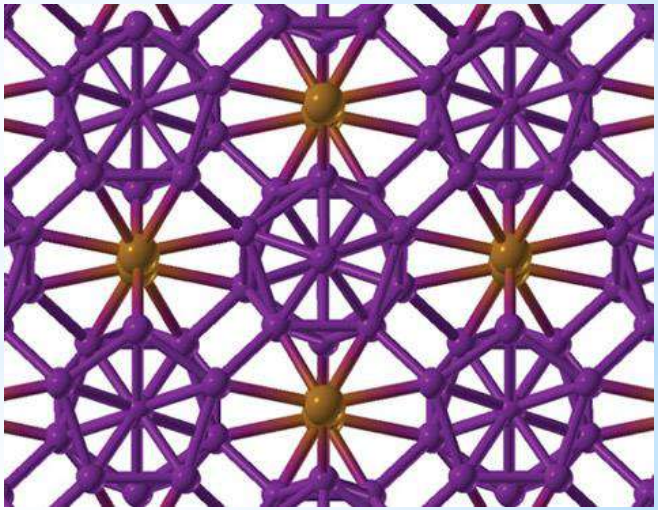


Структура ***графита*** (*а*), структура ***алмаза*** (*б*) (N=4; КЧ=4)

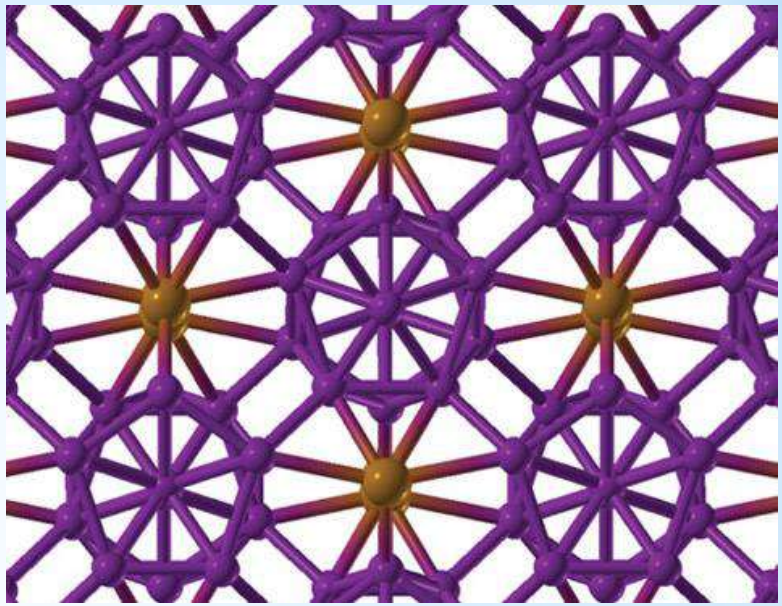
Есть еще неметалл в 3 группе В…. Итак, 5 соседей? L_5?

Соединение, устроенное и ведущее себя будто сложное (то есть "собранное" из разных элементов), но на деле состоящее всего из одного элемента периодической таблицы, синтезировала и изучила международная группа специалистов из России, США, Италии и Китая под руководством Артёма Оганова

Новое соединение — это борид бора. Его химическая формула — B_{28}, а существует оно только при очень высоких давлениях и температуре (свыше 190 тысяч атмосфер и 1400 градусов Цельсия).



В отличие от известных крупных молекул из одного элемента (например фуллеренов), где все атомы равноправны, здесь имеются две отличные структурные единицы: икосаэдрический кластер B_{12} и кластер B_2, которые, чередуясь, формируют кристаллическую решётку, схожую по форме с таковой у хлорида натрия. Одна ячейка такой системы насчитывает в сумме 28 атомов бора — отсюда и формула



Новое состояние бора авторы работы называют частично ионизированной фазой, поясняя, что у кластеров B_{12} и B_2 — различные электронные свойства, так что в общей структуре между ними происходит перенос заряда, как это было бы между двумя разными химическими элементами.

При этом такое перераспределение влияет на свойства получающегося вещества — его диэлектрическую константу, степень поглощения инфракрасного излучения и так далее.

http://www.nature.com/nature/journal/v457/n7231/full/nature07736.html

Икосаэдрическая симметрия

в живых организмах

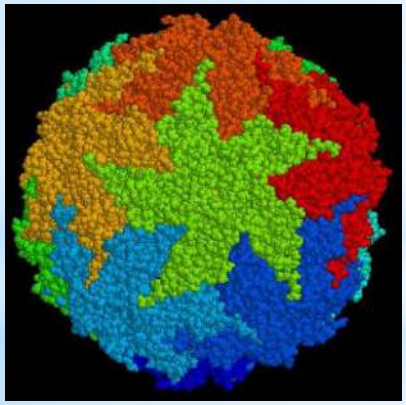


Морские звезды и медузы и … вирусы!

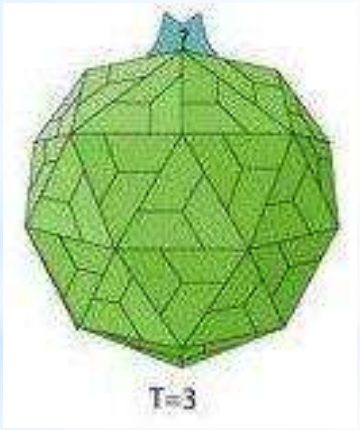


Капсид (от лат. capsa – ящик)– это белковая оболочка, в которую упакована вирусная нуклеиновая кислота. Капсид защищает вирусный геном от воздействия внешних факторов, а у безоболочечных вирусов обеспечивает его проникновение в клетку.

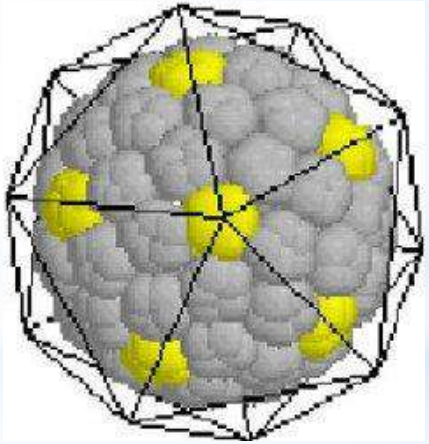
При увеличении числа белковых субъединиц, образующих капсид, связи между ними перестают быть эквивалентными, и субъединицы начинают группироваться с образованием морфологических структур - капсомеров, хорошо различимых в электронном микроскопе: в вершинах икосаэдра группируется по 5 структурных субъединиц (пентоны), а на гранях - по 6 структурных субъединиц (гексоны)



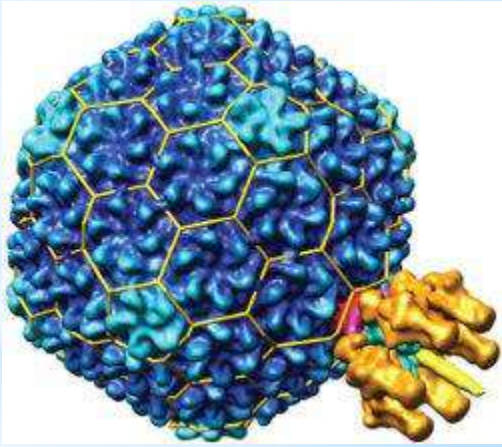
Капсид вируса-саттелита вируса мозаики проса



Икосаэдрический капсид бактериофага MS2, состоящий из 180 структурных субъединиц.

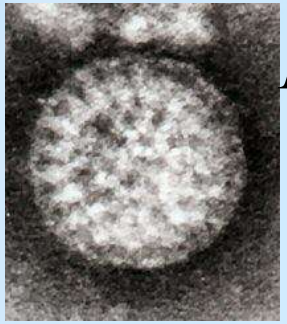


Модель капсида вируса SV-40. Желтым цветом выделены пентоны, серым – гексоны



Икосаэдрический капсид, в котором из структурных субъединиц формируются пентоны (выделены голубым) и гексоны (выделены синим).

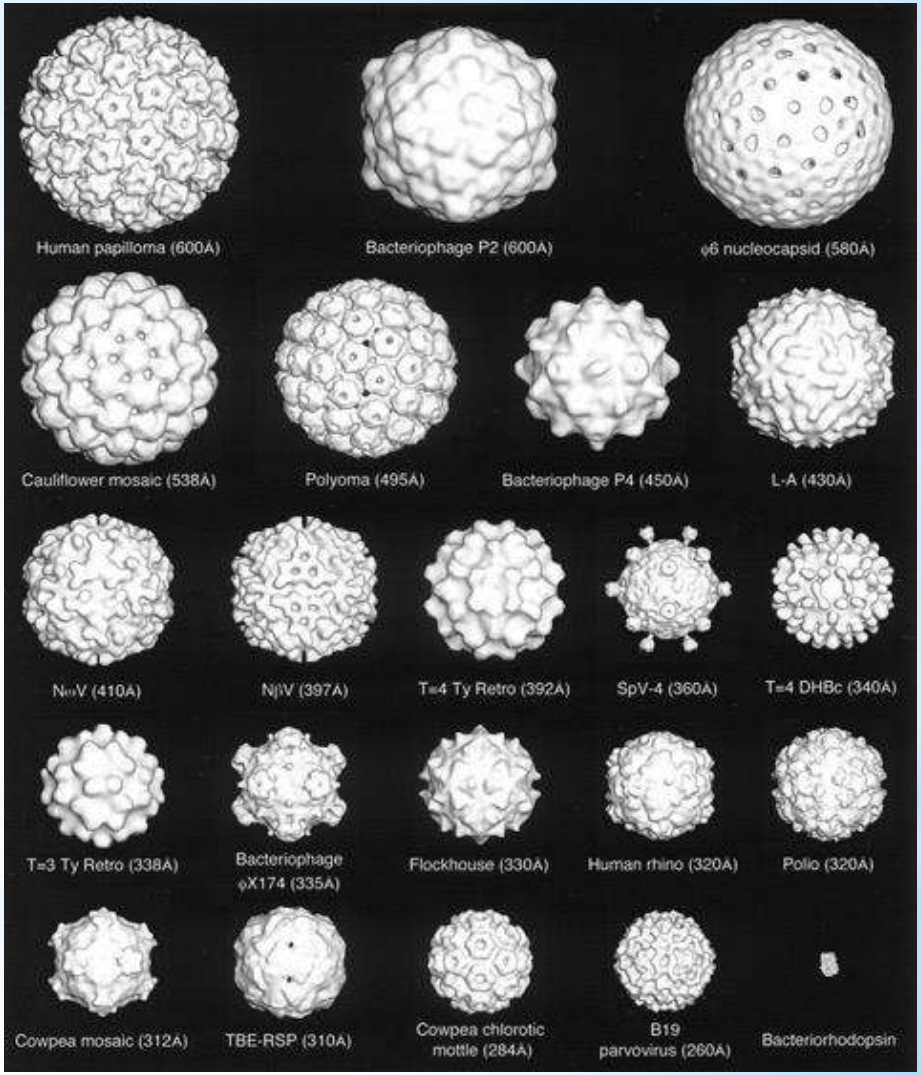
Почему же вирусам так нравятся икосаэдры?



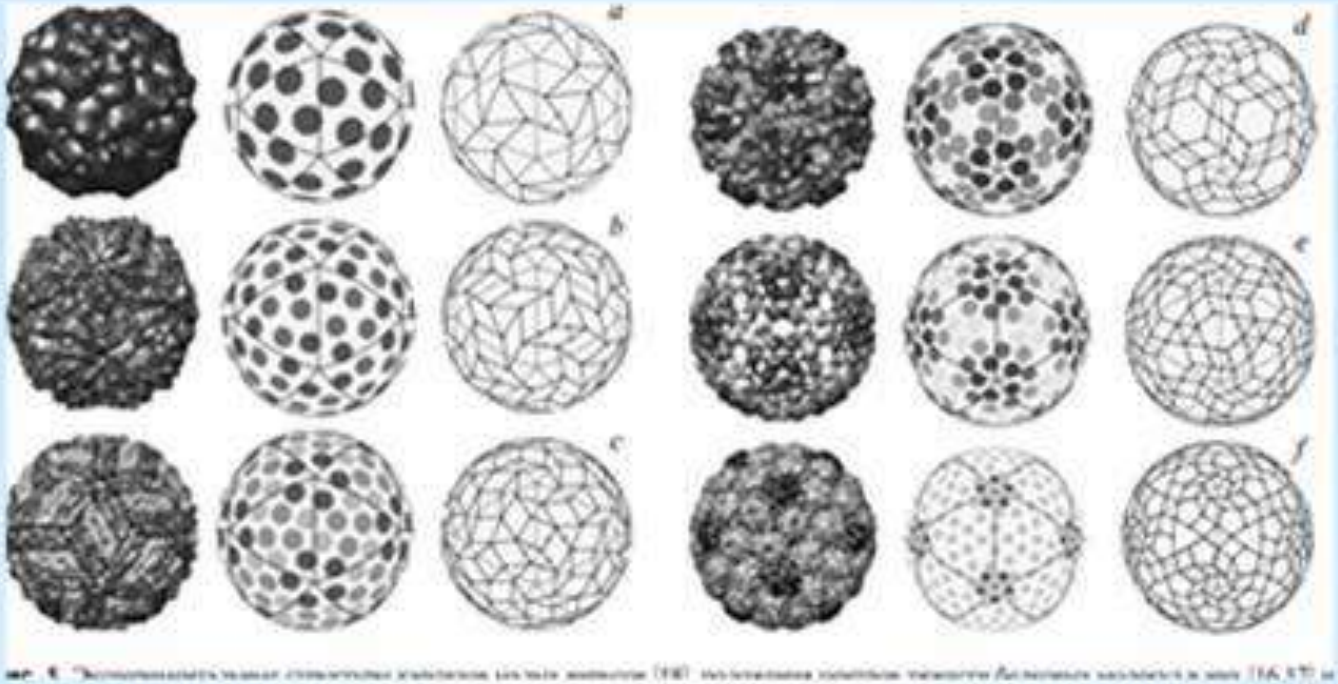


Вирус ротавирусной инфекции («кишечный грипп») под электронным микроскопом и его компьютерная реконструкция

Икосаэдр имеет минимальную площадь поверхности при заданном объеме



Капсиды различных вирусов

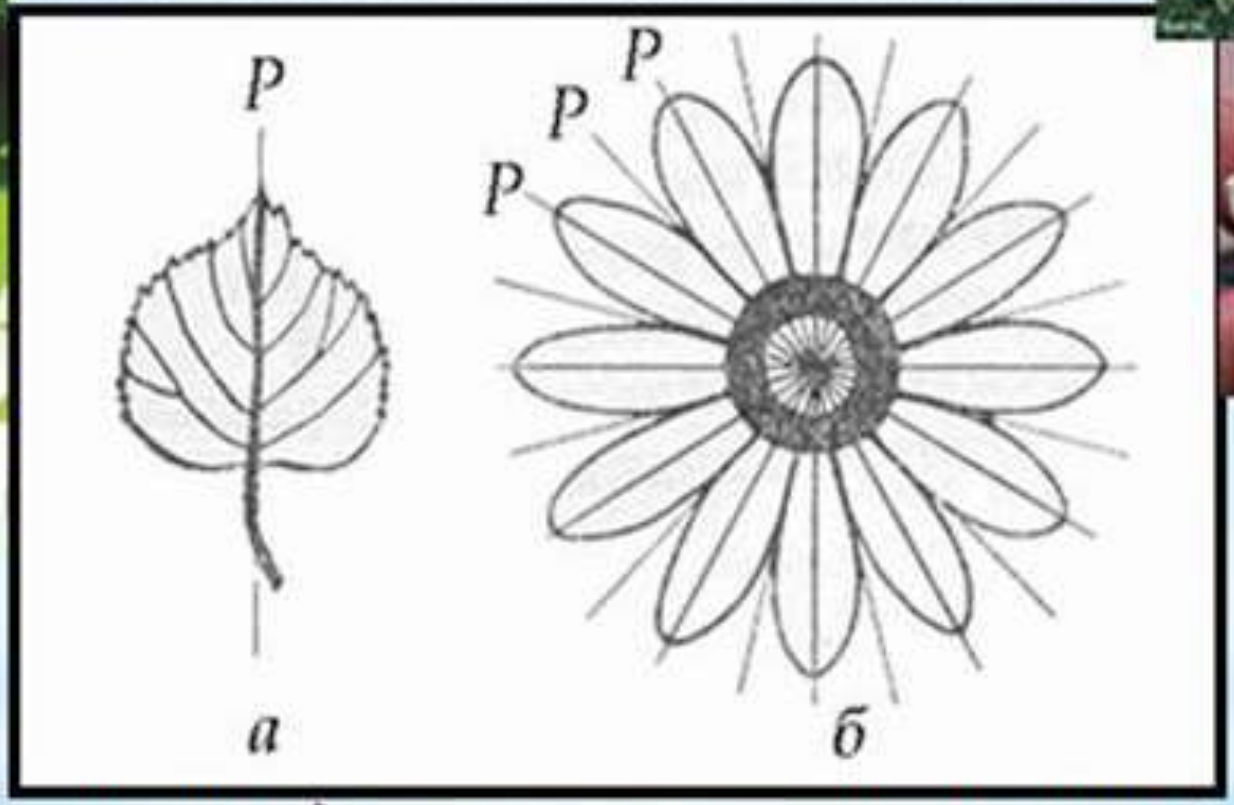


Каждая из пятиугольных граней капсида декорирована хиральным образом перестроенной пентагональной квазирешеткой Пенроуза. При этом протеины располагались в вершинах разбиения, состоящего из трех типов плиток — пятиугольников, узких и широких ромбов.

Иллюстрация закона Кюри: лист обладает одной плоскостью симметрии - Р (а), цветок – радиально-лучистой симметрией (б)











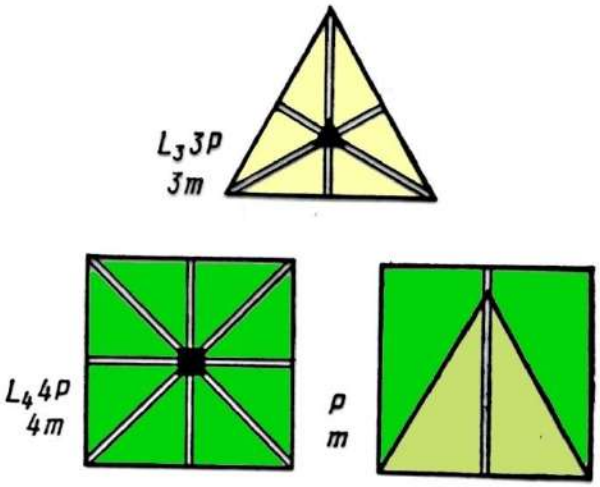
Все, что растет и движется по горизонтали или косо к земной поверхности, характеризуется симметрией листка. Все, что растет и движется по вертикали, имеет симметрию цветка

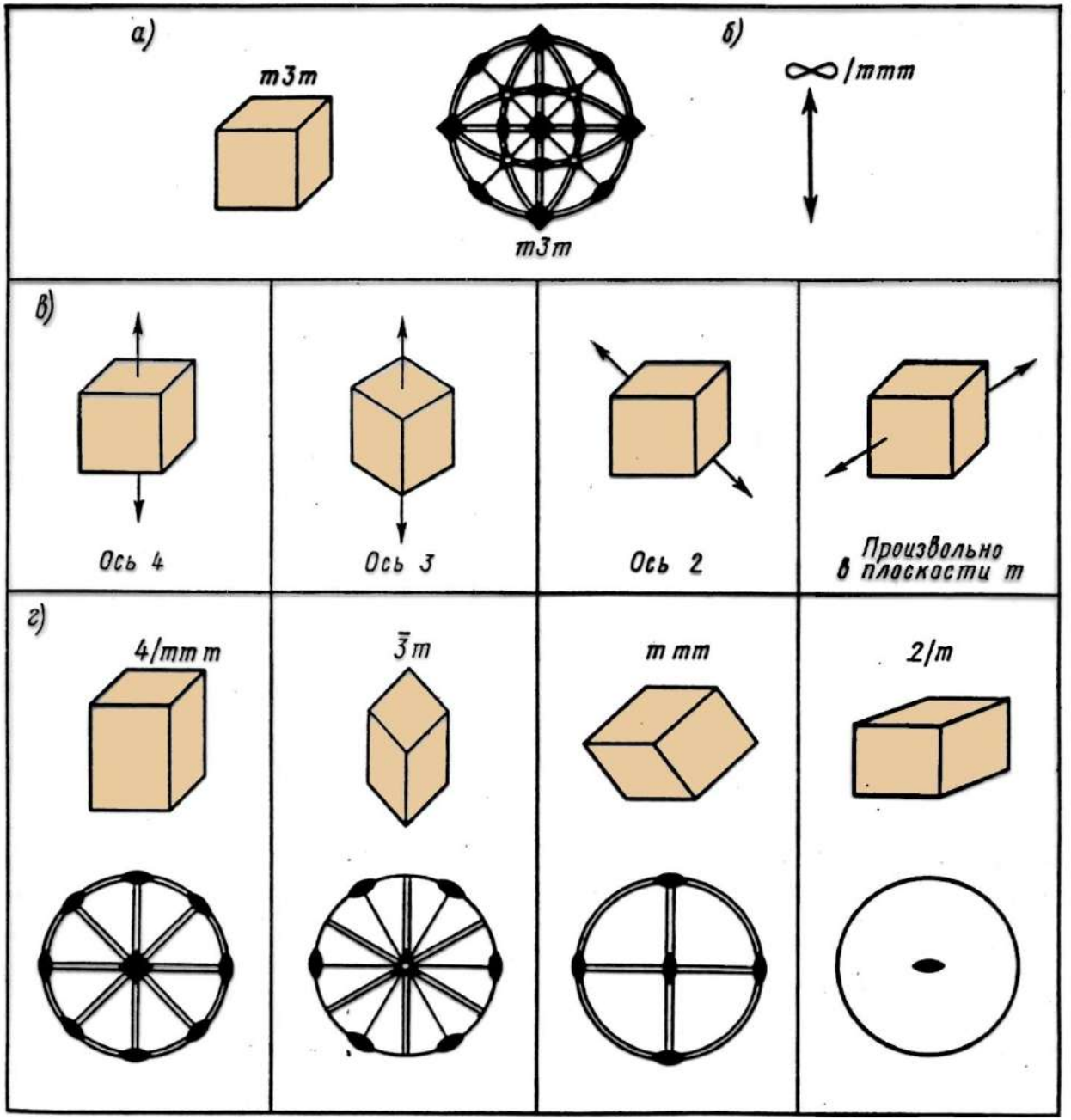
Пьер Кюри сформулировал универсальный закон симметрии (диссимметрии)- принцип суперпозиции



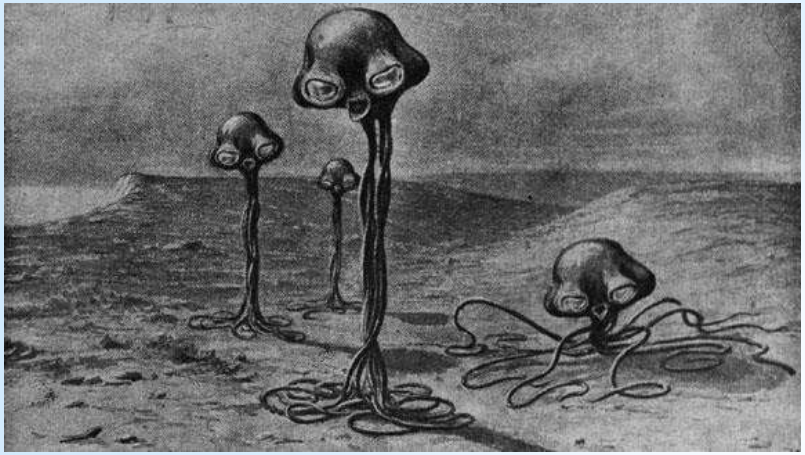
Пьер Кюри
(1859 – 1906)

В результате наложения нескольких явлений различной природы, каждое из которых обладает своей собственной симметрией, в одной и той же системе сохраняются лишь совпадающие элементы симметрии этих явлений.


$L_3 3P$
3m
$L_4 4P$
4m
P
m


а)
m3m
m3m
б)
∞/mmm
в)
Ось 4
Ось 3
Ось 2
Произвольно в плоскости m
г)
4/mm m
3̄m
m mm
2/m

* Война миров. Уэллс



Учил ли Герберт Уэллс кристаллографию?

Учил ли Григорий Остер кристаллографию?



Инопланетяне, посетившие школу 141, резко отличаются от жителей Земли. У каждого из них по 4 руки, 4 ноги и по 2 совести. На сколько меньше всего перечисленного у ученика этой школы Степана Стульчикова, если известно, что рук и ног у него столько же, сколько у обычного человека, а совести нет совсем?

Что еще почитать:



Э.Э.Лорд, А.Л.Маккей,С.Ранганатан //

Новая геометрия для новых материалов,2010

П.Н.Дьячков // Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века Природа. 2000. №11

М. Гарднер // От мозаики Пенроуза к надежным шифрам

Тихонова М.С. ***Магическое число "5" в живой и неживой природе. Курсовая работа 2012г.***

http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2012_01_tikhonova.pdf



Методы исследования внутреннего строения кристаллов

Физические свойства кристаллов определяются:

1) природой химических элементов, входящих в их состав;

2) взаимным расположением атомов в кристаллической структуре;

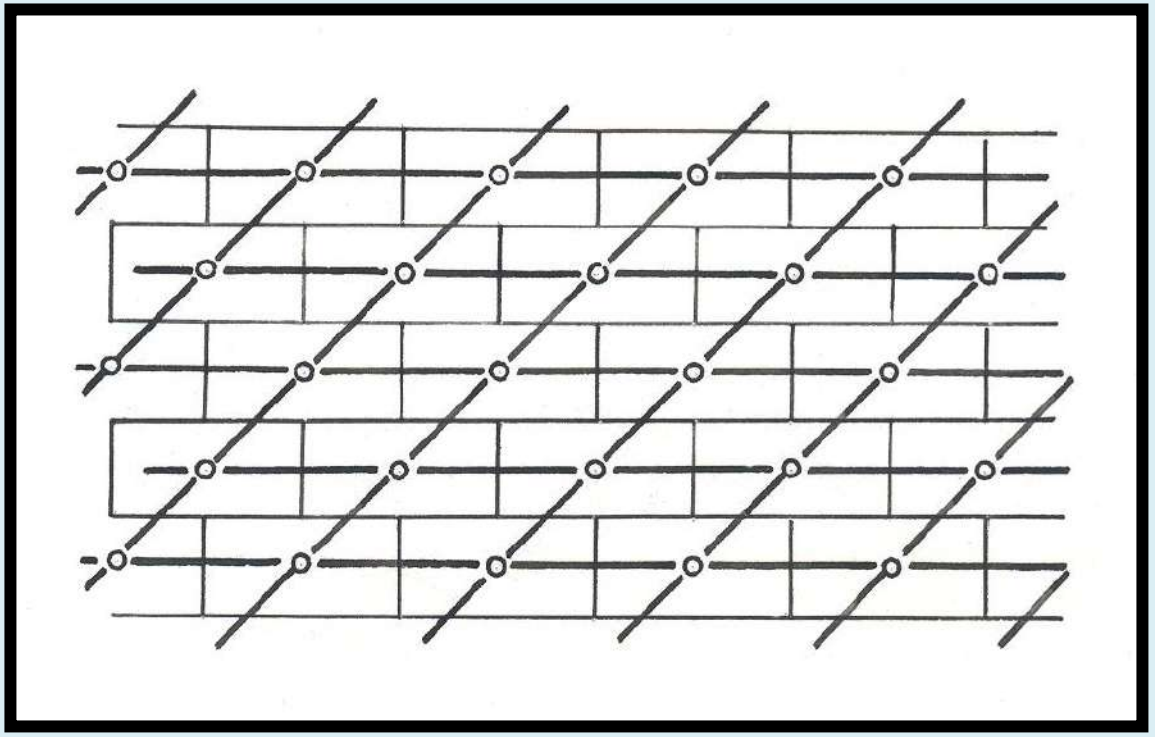
3) несовершенствами структур реальных кристаллов;

4) Размерными характеристиками образца (нано- макро- в 1, 2, 3 направлениях).

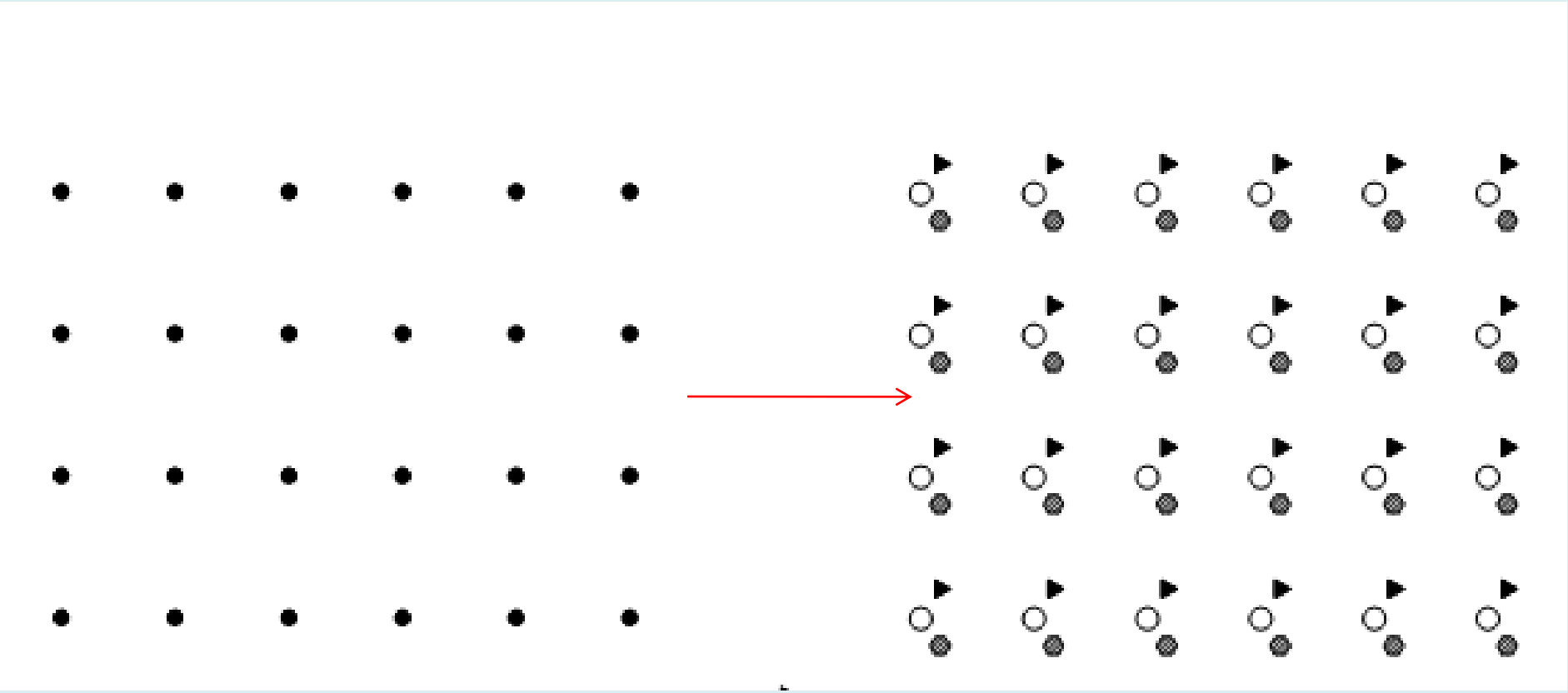
В 1850 г.французский кристаллограф Огюст Браве издает “Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве”, содержащий классический вывод
14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел.



Огюст Браве (1811-1863 гг.).



Параллелепипедальная решетка, которой подчиняется кирпичная кладка



Решетка + Базис  = Кристаллическая структура

Внутреннее строение кристаллов описывается 230 пространственными группами симметрии



В 1890 г. *Великий русский кристаллограф* Евграф Степанович Федоров



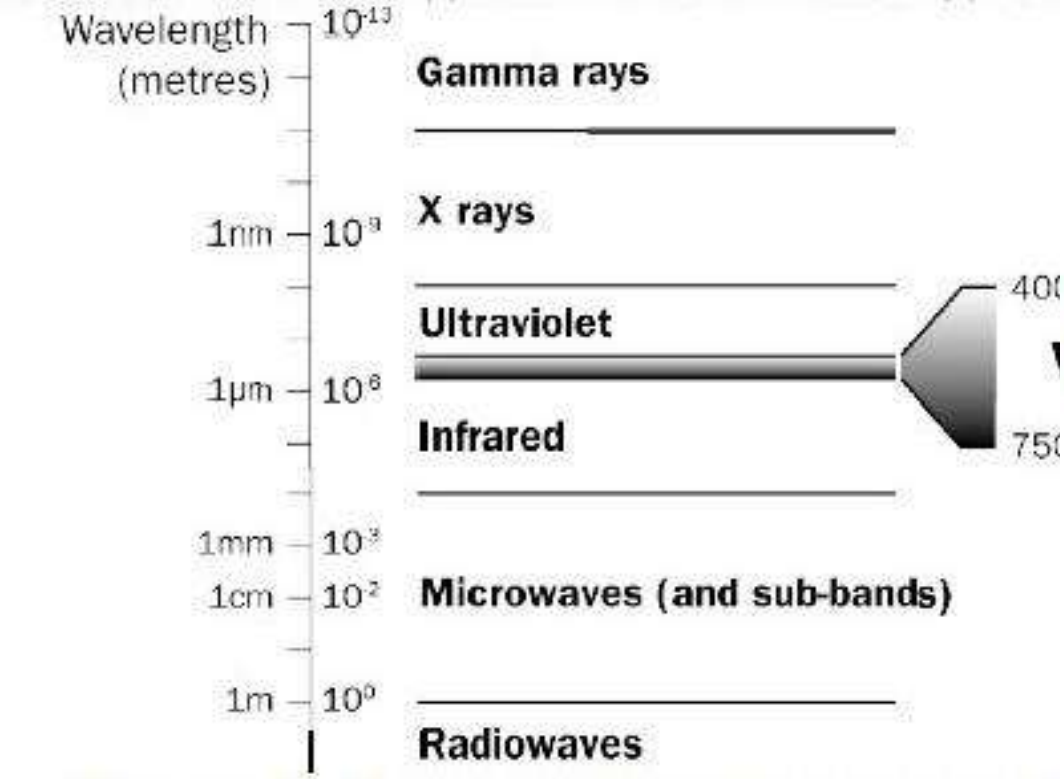
и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис вывели 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах.

К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

Сведения об атомной структуре кристаллов дают – *дифракционные, спектроскопические* и теоретические *методы*

Дифракционные методы наиболее распространены:
рентгеноструктурный,
рентгенофазовый,
нейтронографический
электронографический.

Методы спектроскопии:
электронный парамагнитный резонанс (ЭПР),
ядерный магнитный резонанс (ЯМР),
инфракрасной спектроскопии (ИКС),
ядерный гамма-резонанс (ЯГР) – эффект Мессбауэра,
методы комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), и др.





Длины электромагнитных волн

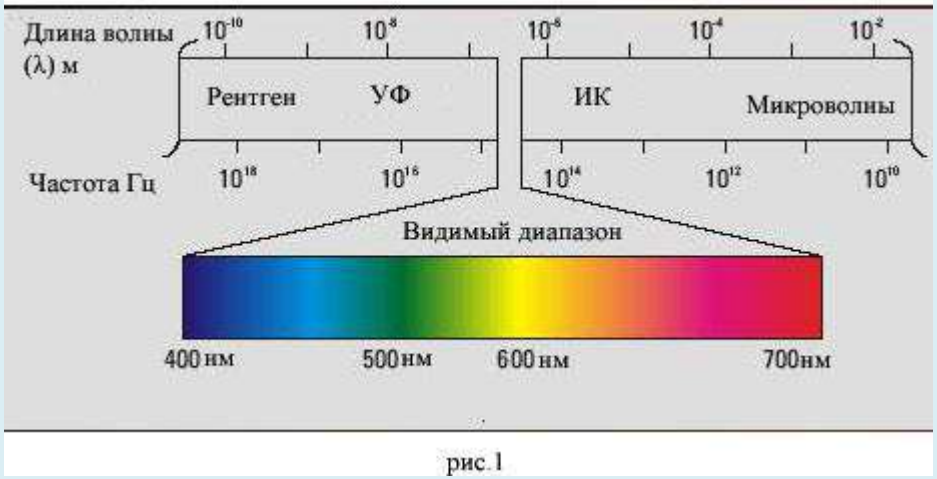


рис.1

Дифракционные методы исследования вещества

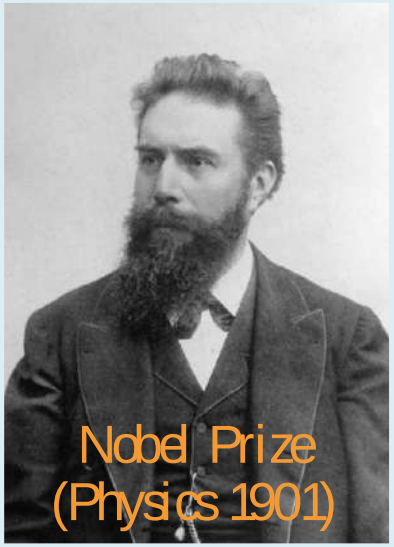
Рентгеновские методы

В 1895 г. немецкий физик

Вильгельм Конрад Рентген

(1845 - 1923)

открыл Х-лучи.



Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923)

В 1912 г. под руководством немецкого физика ***Макса Лауэ*** ученики В. Рентгена ***П. Фридрих и В. Книппинг*** зарегистрировали дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Исследование строения кристаллов с помощью рентгеновских лучей названо ***рентгеновским анализом.***

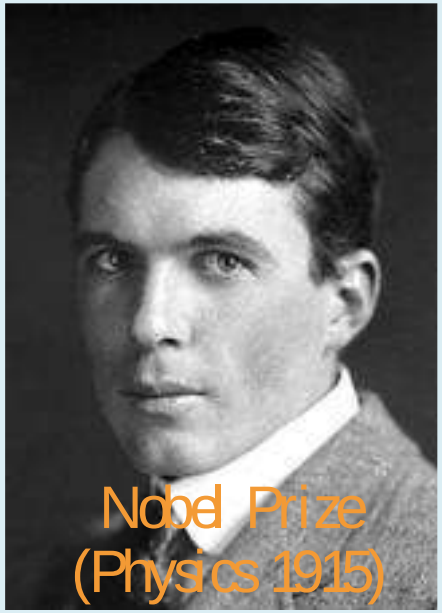


1914

Макс фон Лауэ (1879-1960)

Лауэ показал, что кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки» (П.Грот).

Лауэ выбрал для опытов низко-симметричные кристаллы медного купороса $CuSO_4 \bullet 5H_2O$. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла



Вильям Лоуренс Брэгг (1890-1972)



Георгий Викторович Вульф (1863-1925)

В том же 1912 г. У.Л.Брэгг повторил опыт Лауэ, взяв для экспериментов в том числе кристаллы высокой симметрии ZnS и NaCl. На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла.

В том же году был определен простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как ***формула Брэгга***. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Г.В.Вульф

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

Structure is the basis for understanding materials and their properties

The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"



Max von Laue

The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



Sir William Henry Bragg



William Lawrence Bragg

The Nobel Prize in Chemistry 1985

"for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"

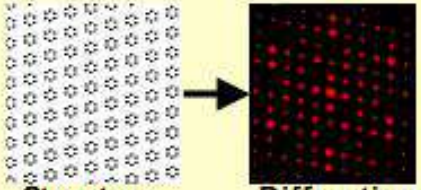


Herbert A. Hauptman



Jerome Karle

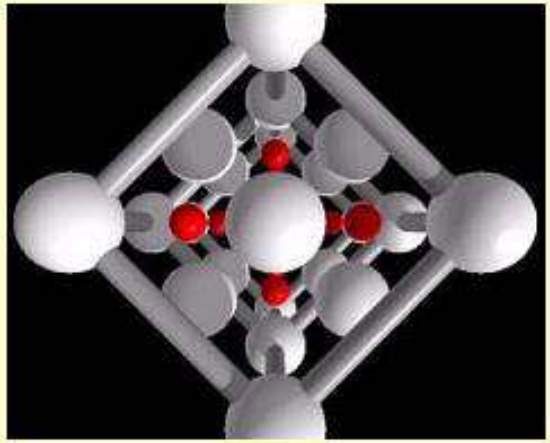
(from http://nobelprize.org)



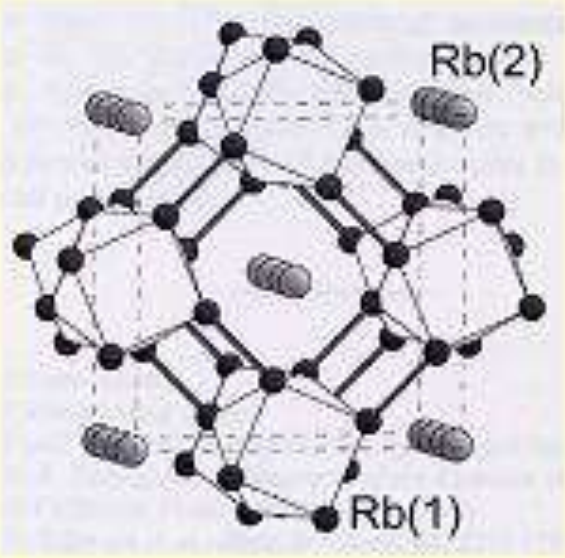


Zincblende ZnS.

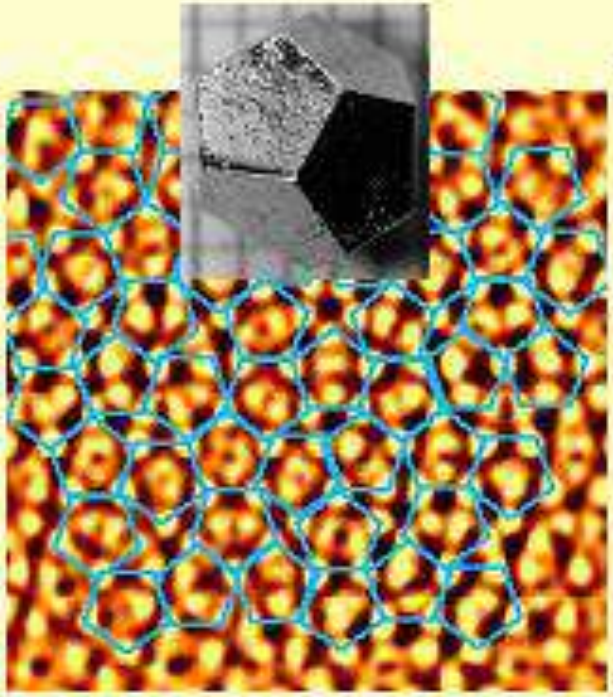
One of the first structures solved by Braggs in 1913.



With time, incredibly complex structures were discovered



Host-guest elements
(Rb-IV phase, U.Schwarz'99)



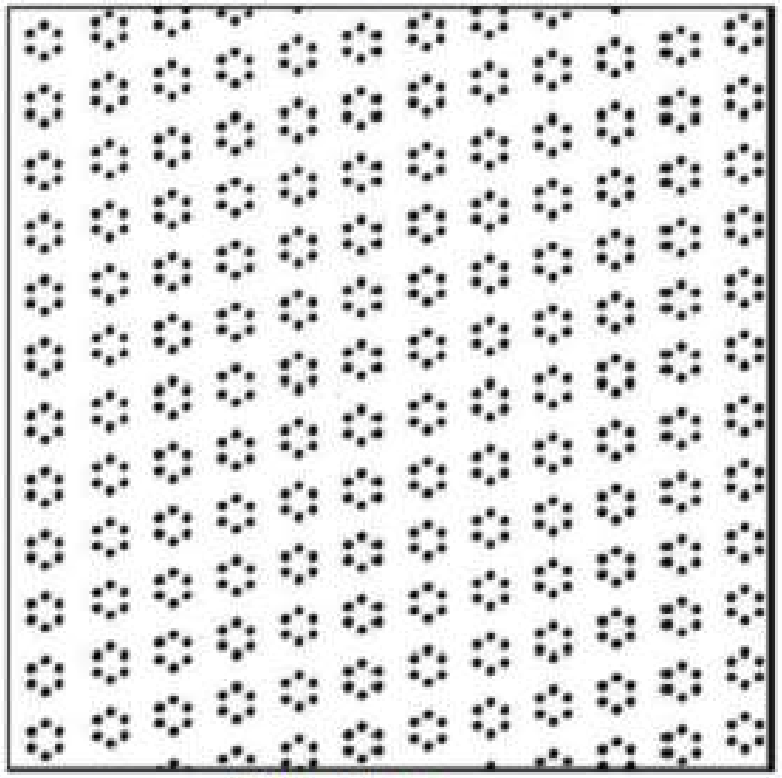
Quasicrystals

New state of matter discovered in lab in 1984. In nature found only in 2009!

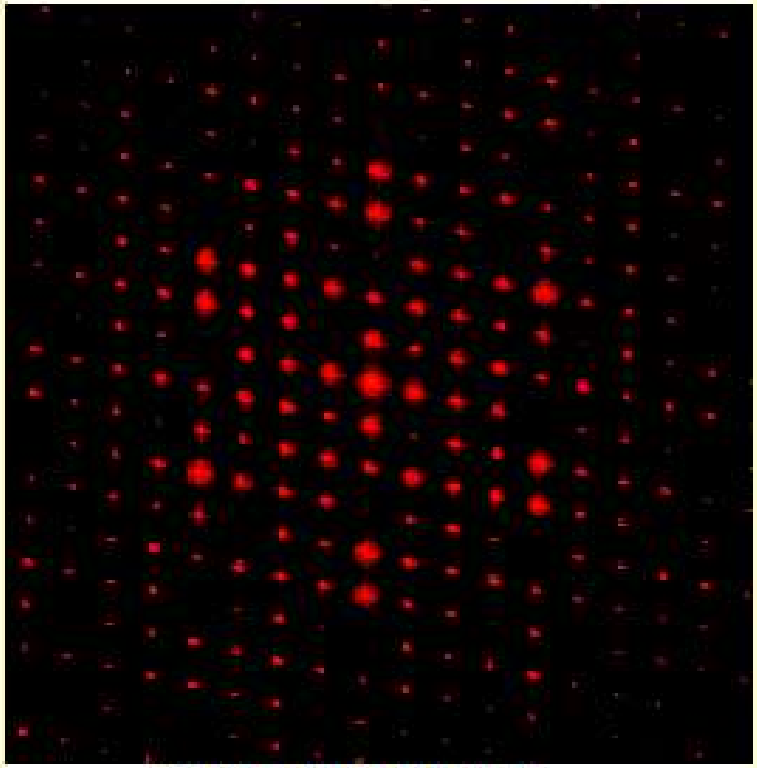


Proteins

X-ray diffraction is the main method for experimental crystal structure determination

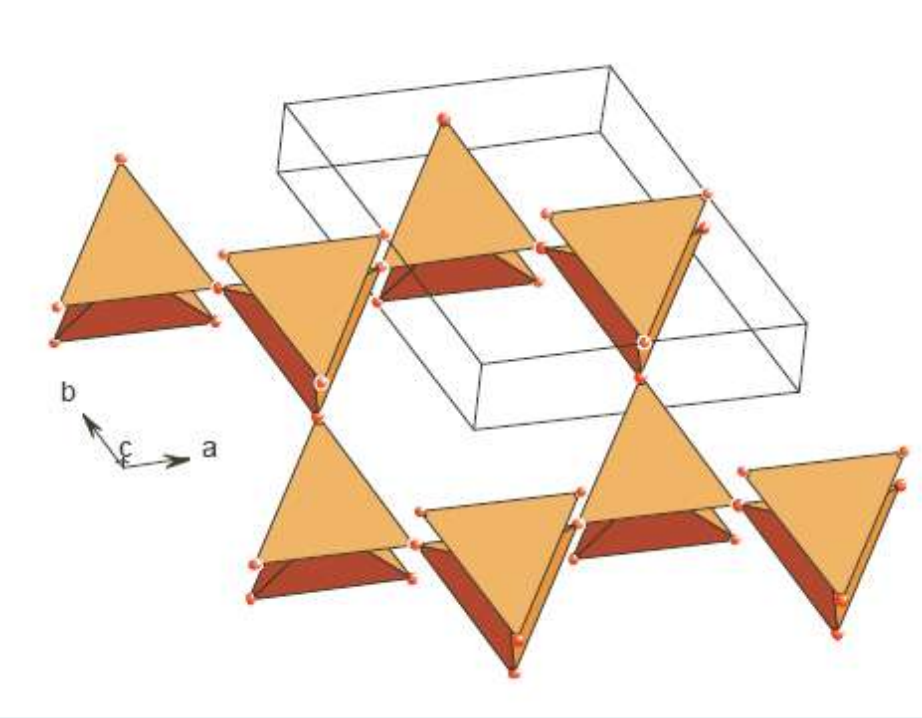


Structure

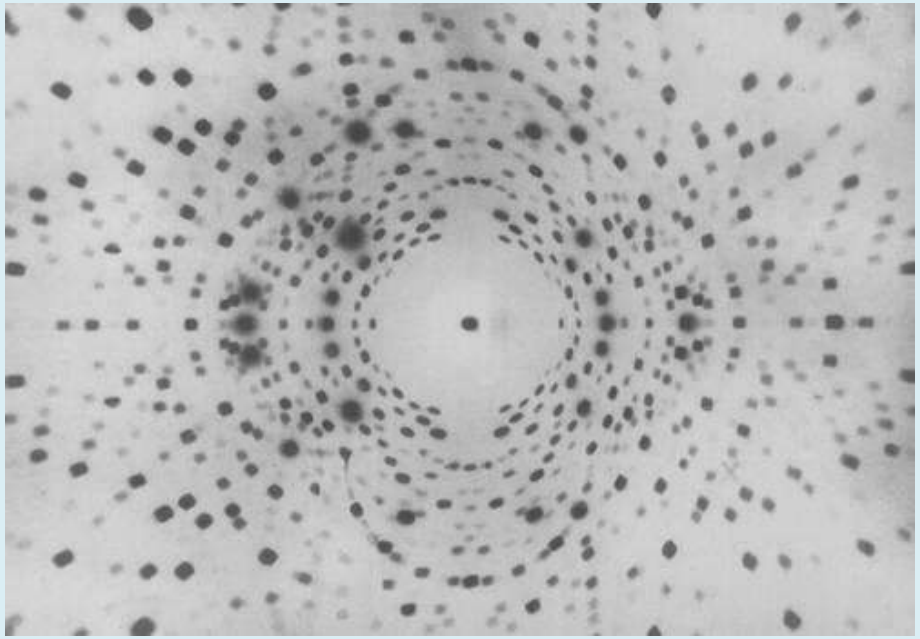


Diffraction pattern

Пространство прямое и обратное

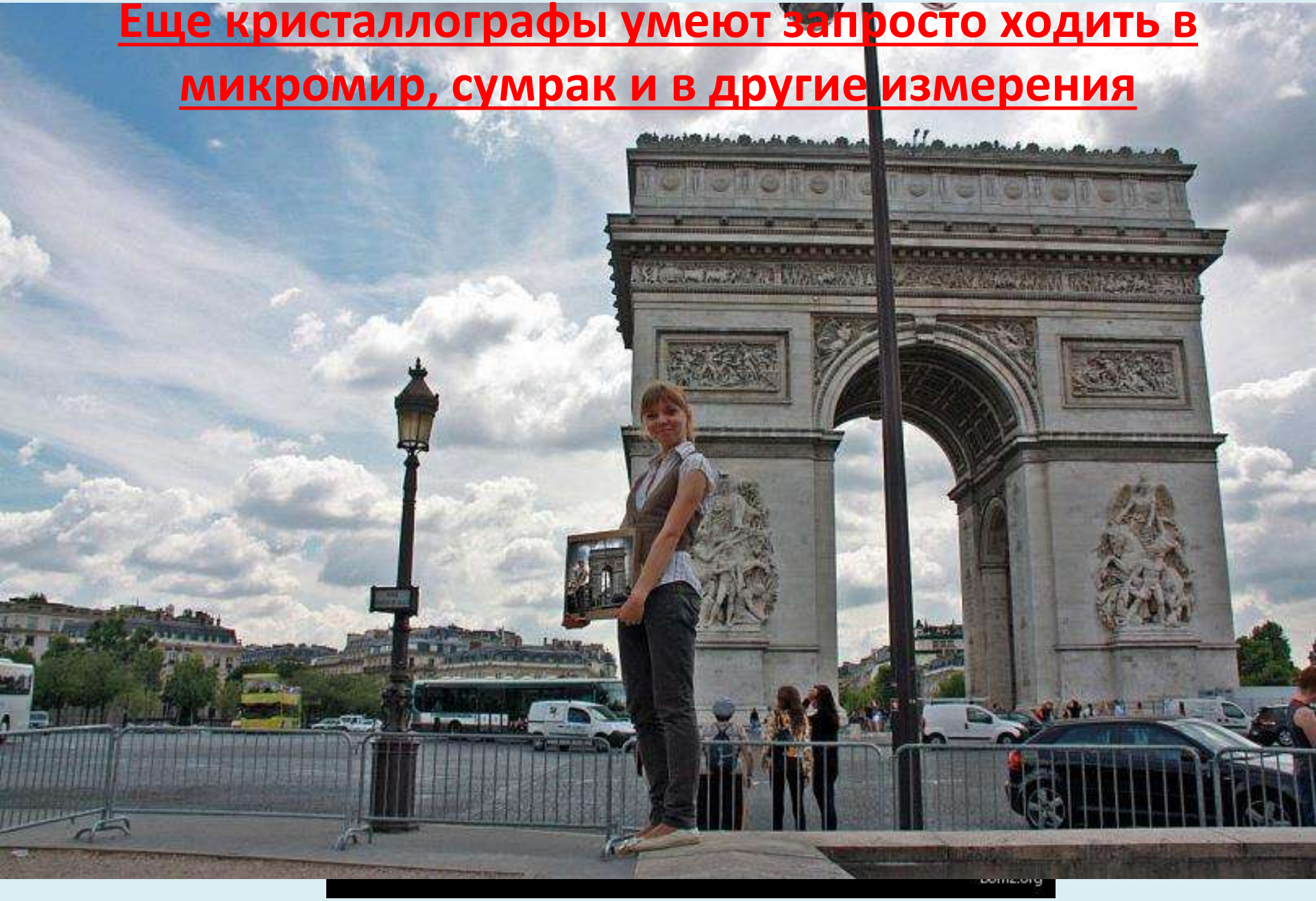


Миру в котором мы живем
(прямое пространство)



Соответствует инверсный сумрак –
(обратное пространство)

Еще кристаллографы умеют запросто ходить в микромир, сумрак и в другие измерения



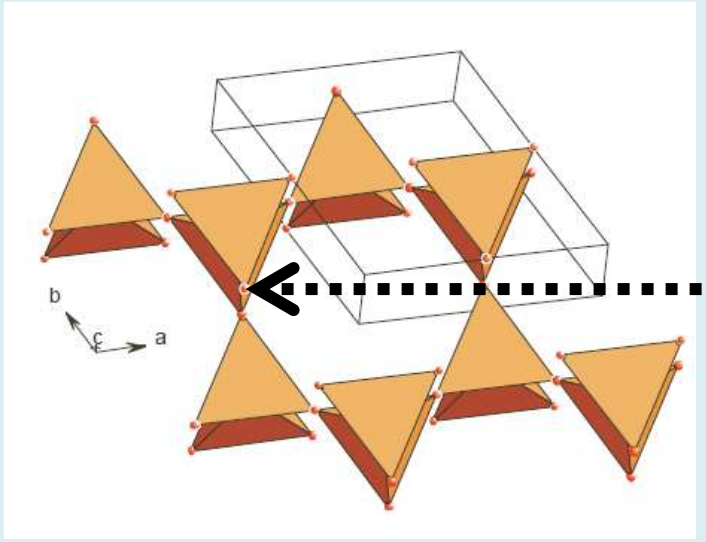
Строго секретно.

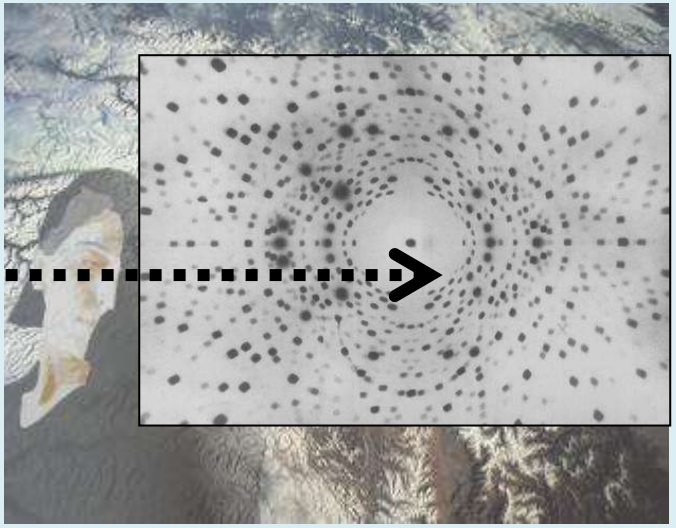
Студентам других потоков не показывать!

Практическое руководство для геохимика

Как ходить в сумрак



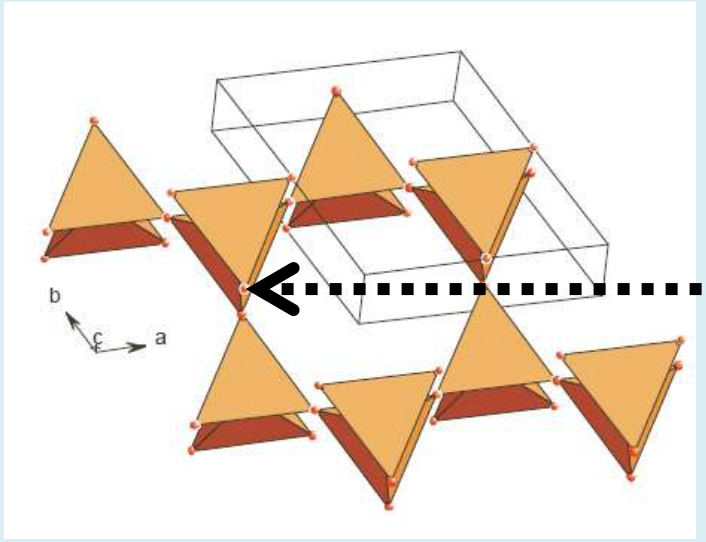


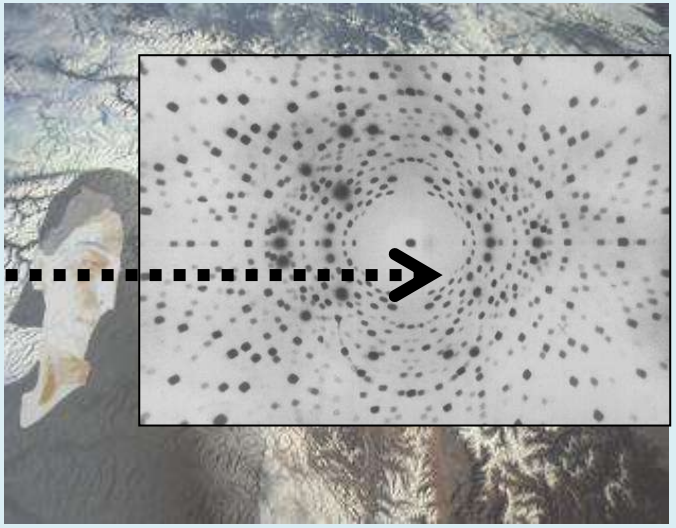


Обратная решётка и её свойства.

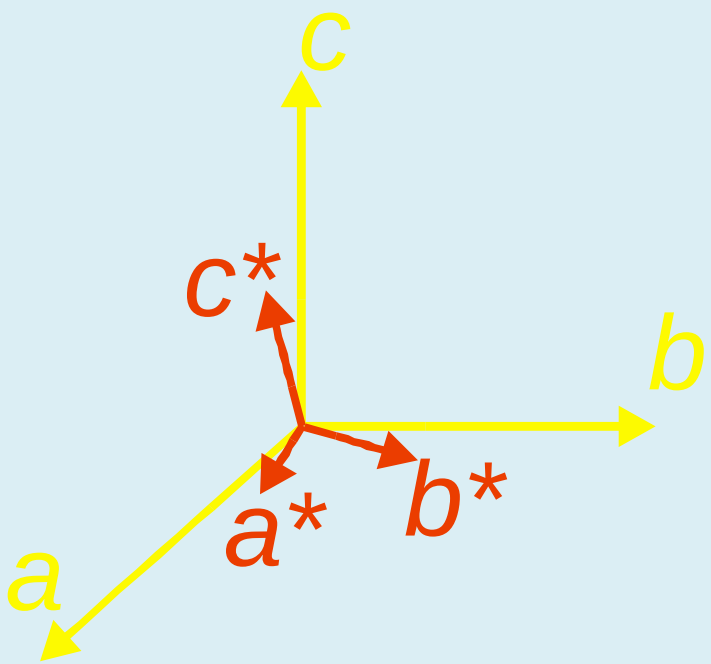
a*, **b***, **c***, перпендикулярны координатным плоскостям исходной решётки и равны по величине $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$, где d - соответствующие межплоскостные расстояния. Индексы узлов обратной решётки равны индексам плоскостей в прямой решётке

скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.

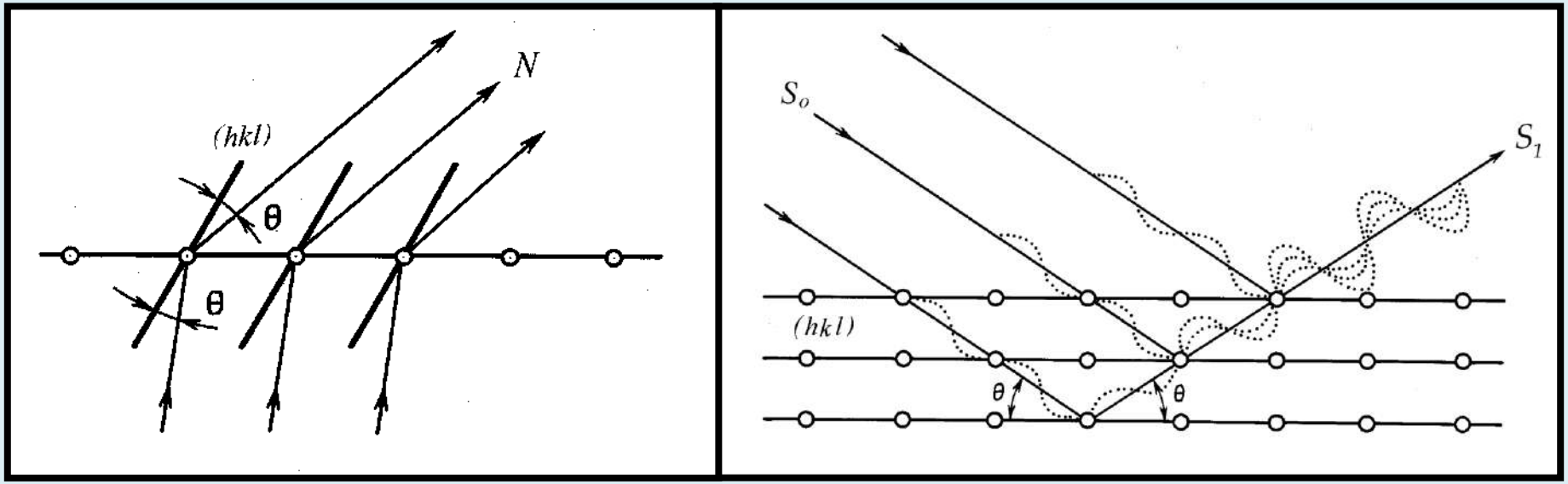




Если углы между векторами **a**, **b** и **c** прямые, то углы между векторами **a***, **b*** и **c*** тоже прямые, а направления векторов совпадают.
Их величины:
$a^*=1/a$,
$b^*=1/b$,
$c^*=1/c$.



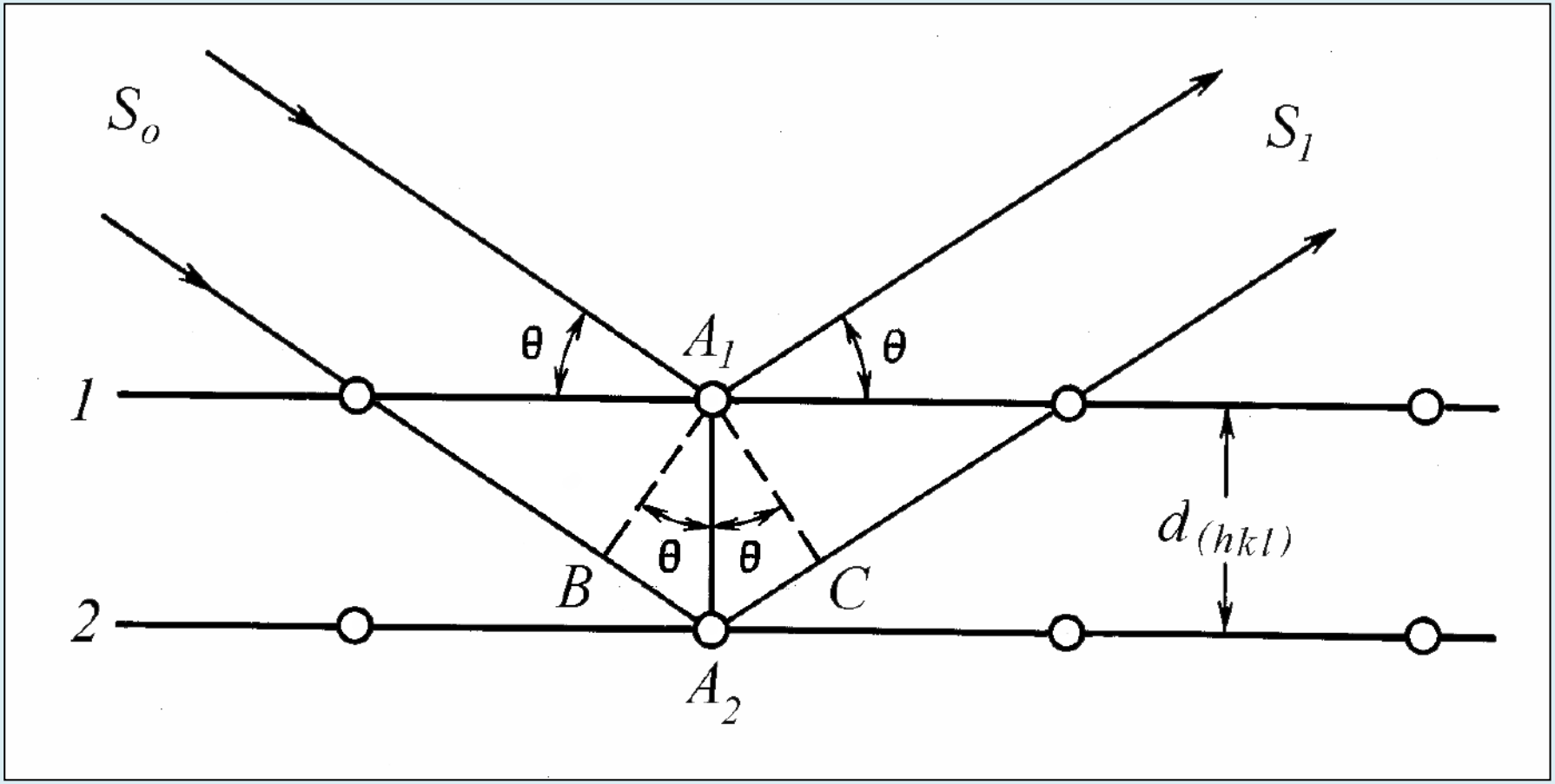
Представление дифракции рентгеновских лучей как их отражения серией атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда



«Отражение» произойдет лишь только в том случае, если волны, рассеянные параллельными плоскостями, окажутся в фазе, т.е. будут усиливать друг друга

Уравнение Брэгга –Вульфа

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



Способы получения дифракционных картин

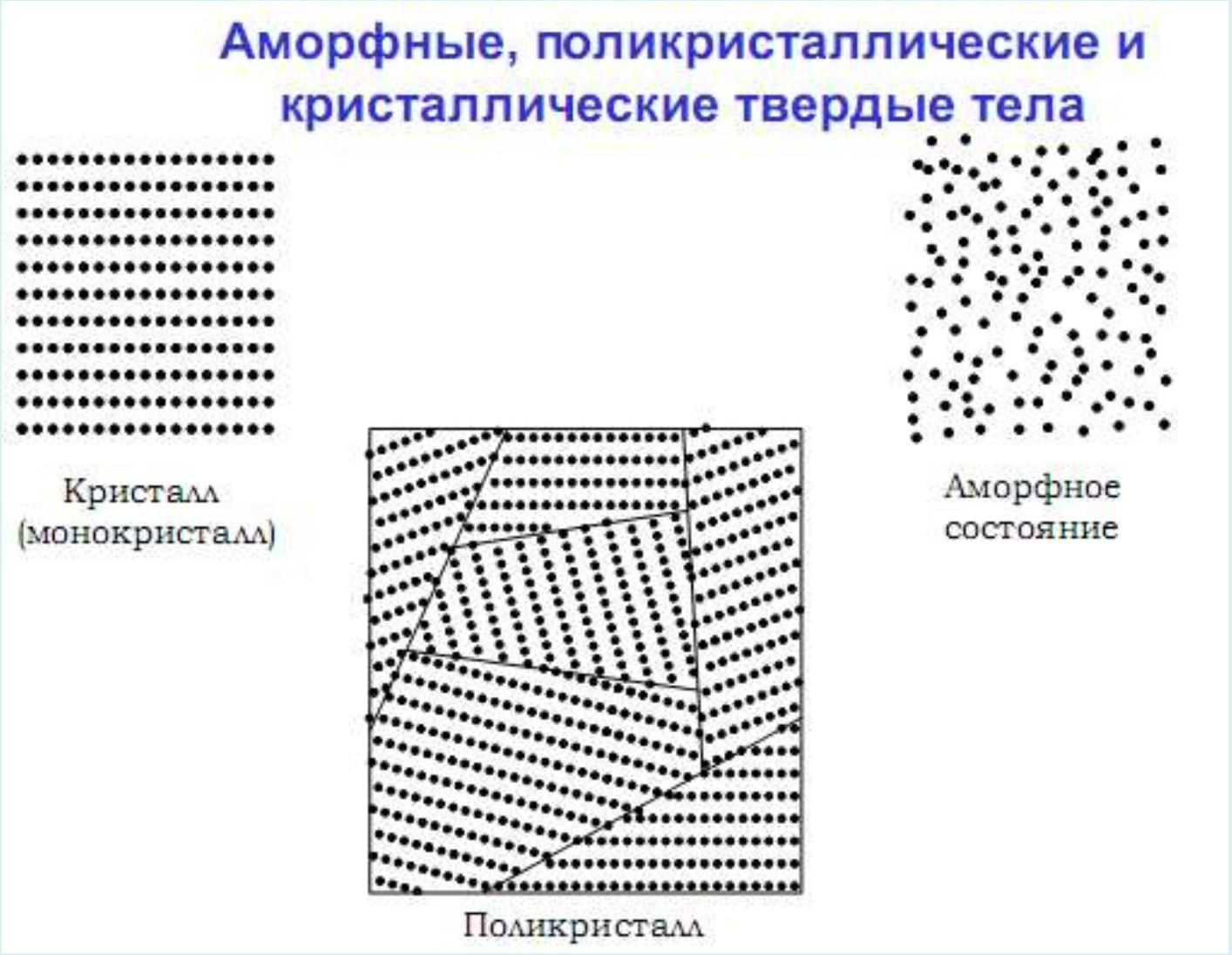
Методы сбора дифракционных данных разделяются на

монокристальные

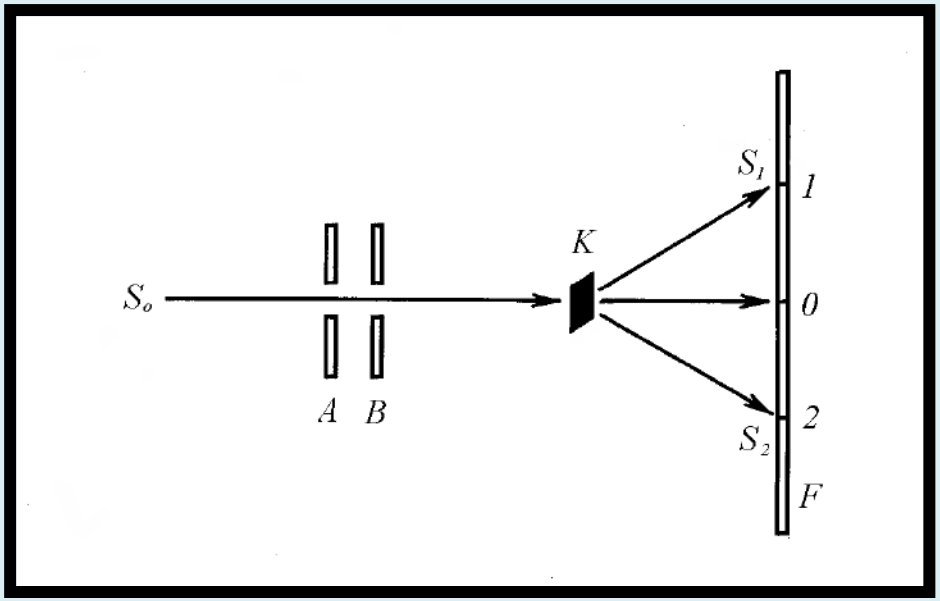
и

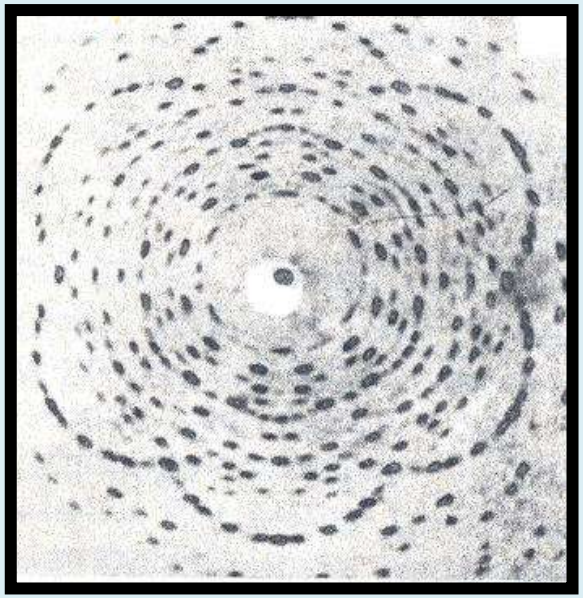
***порошковые*.**

Способы получения дифракционных картин



Метод Лауэ





РКОП – рентгеновская камера определения параметров

Лауэграмма гексагонального кристалла

Метод Лауэ

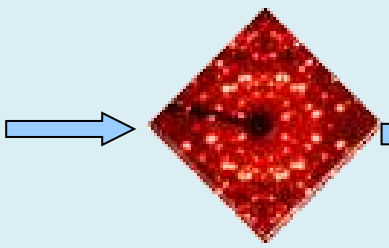
В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонохроматических («белых») лучей Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа – Брэгга. Дифракционные пятна на лауграмме располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.

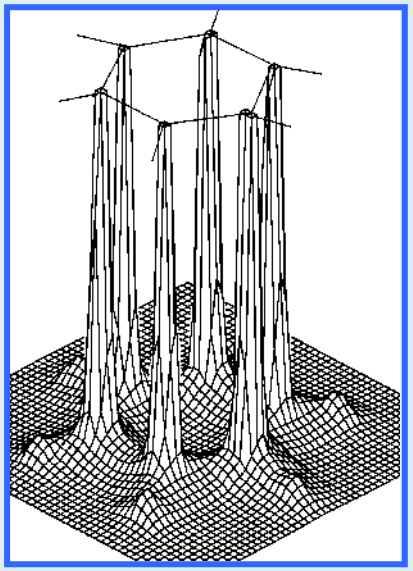


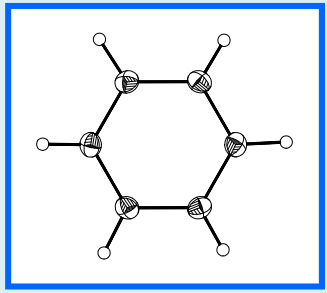
Макс фон Лауэ (1879-1960)

Монокристальный рентгеновский эксперимент









$\rho(r)$

Монокристальный рентгеновский эксперимент



С марта 2008 г. на кафедре введен в эксплуатацию новейший высокочувствительный монокристальный дифрактометр Xcalibur фирмы Oxford Diffraction. Дифрактометр оснащен высокочувствительным двухкоординатным полупроводниковым CCD (позиционно - чувствительным) детектором. Возможности нового дифрактометра значительно сокращают время и повышают качество получаемого эксперимента, позволяют изучать усложняющие реальную кристаллическую структуру явления (микродвойникнование, катионное и анионное упорядочение и т.д.).







Монокристальный рентгеновский эксперимент

С использованием нового дифрактометра получены экспериментальные данные, на основе которых определены и уточнены структуры ряда новых и редких минералов, а также синтетических соединений, характеризующихся технологически важными свойствами. Открыты новые структурные типы. Одним из наиболее существенных результатов служит изучение кристаллических структур новых минералов.

Структуры новых минералов, расшифрованные на кафедре кристаллографии за период 2009-2018 гг сотрудниками кафедры изучено строение следующих новых минералов:

Авторы *Зубкова Н.В. и др.*		
№	Название	Формула
1	Гюнтерблассит	$(K,Ca,Ba,Na,\square)_3Fe[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4]\cdot 7H_2O$
2	Звягинит	$NaZnNb_2Ti[Si_4O_{14}]O(OH,F)_3(H_2O)_{4-x}$ (x<1)
3	Фармацинкит	$KZnAsO_4$
4	Катиарсит	$KTiO(AsO_4)$
5	Шиловит	$Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$
6	Кальциомурманит	$NaCa(Ti,Mg,Nb)_4[Si_2O_7]_2O_2(OH,O)_2(H_2O)_4$
7	Тиннункулит	$C_5H_4N_4O_3\cdot 2H_2O$
8	Татариновит	$Ca_3Al(SO_4)[B(OH)_4](OH)_6\cdot 12H_2O$
Авторы *Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю. и др.*		
9	Шлыковит	$KCa[Si_4O_9(OH)]\cdot 3H_2O$
10	Баллираноит	$(Na,K)_6Ca_2(Si_6Al_6O_{24})Cl_2(CO_3)$
11	Фторбритолит-(Y)	$(Y,Ca,Ln)_5[(Si,P)O_4]_3F$
12	Псевдолионсит	$Cu_3(VO_4)_2$
13	Фивегит	$K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}(O_2\text{-}xOH_x)][(H_2O)_{2-x}OH_x]Cl$ (x=0-2)
14	Депмайерит	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}](PO_4,CO_3)_{1-x}\cdot 3H_2O$
15	Криптофиллит	$K_2Ca[Si_4O_{10}]\cdot 5H_2O$
16	Гидроксилхондродит	$Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$
17	Карлгизекит-(Nd)	$NaNdCa_3(PO_4)_3F$
18	Лонгбансхюттанит	$Pb_2Mn_2Mg(AsO_4)_2(OH)_4\cdot 6H_2O$
19	Купромолибдит	$Cu_3O(MoO_4)_2$
20	Кальциолангбейнит	$K_2Ca_2(SO_4)_3$
21	Вигришинит	$Zn_2Ti_{4-x}Si_4O_{14}(OH,H_2O,\square)_8$, x<1








22	Умбрианит	$K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$
23	Хиллесхаймит	$(K,Ca,Ba,\bullet)_2(Mg,Fe,Ca,\bullet)_2[(Si,Al)_{12}O_{23}(OH)_6](OH)\cdot 8H_2O$
24	Кобяшевит	$Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot 4H_2O$
25	Аклимаит	$Ca_4[Si_2O_5(OH)_2](OH)_4\cdot 5H_2O$
26	Ярошевскит	$Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$
27	Уайткепсит	$H_{16}Fe^{2+}_5Fe^{3+}_{14}Sb^{3+}_6(AsO_4)_{18}O_{16}\cdot 120H_2O$
28	Гидроксиманганоприхлор	$(Mn,Th,Na,Ca,REE)_2(Nb,Ti)_2O_6(OH)$
29	Григорьевит	$Cu_3Fe^{3+}_2Al_2(VO_4)_6$
30	Кокшаровит	$CaMg_2Fe^{3+}_4(VO_4)_6$
31	Сангвит	$KCuCl_3$
32	Хризоталлит	$K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4\cdot H_2O$
33	Эриклаксманит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
34	Козыревскит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
35	Вульфит	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$
36	Коррейаневесит	$Fe^{2+}Mn^{2+}_2(PO_4)_2\cdot 3H_2O$
37	Поповит	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$
38	Дмисоколовит	$K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$
39	Щуровскиит	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$
40	Чанабаяит	$CuCl(N_3C_2H_2)(NH_3)\cdot 0.25H_2O$
41	Меллицинкалит	$K_3Zn_2Cl_7$
42	Флинтеит	K_2ZnCl_4
43	Юрмаринит	$Na_7(Fe^{3+},Mg,Cu)_4(AsO_4)_6$
44	Романорловит	$K_8Cu_6Cl_{17}(OH)_3$
45	Паравульфит	$K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$
46	Чубаровит	$KZn_2(BO_3)Cl_2$
47	Раисаит	$CuMg[Te^{6+}O_4(OH)_2]\cdot 6H_2O$
48	Меланарсит	$K_3Cu_7Fe^{3+}O_4(AsO_4)_4$
49	Генплесит	$Ca_3Sn(SO_4)_2(OH)_6\cdot 3H_2O$
50	Криобостриксит	$KZnCl_3\cdot 2H_2O$
51	Шуваловит	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$
52	Арсеновагнерит	$Mg_2(AsO_4)F$
53	Криптохальцит	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$
54	Дравертит	$CuMg(SO_4)_2$
55	Алексхомяковит	$K_6(Ca_2Na)(CO_3)_5Cl\cdot 6H_2O$
56	Кайнотропит	$Cu_4Fe^{3+}O_2(V_2O_7)(VO_4)$
57	Феодосиит	$Cu_{11}Mg_2Cl_{18}(OH)_8\cdot 16H_2O$
58	Метатенардит	Na_2SO_4
59	Диоскурит	$CaCu_4Cl_6(OH)_4\cdot 4H_2O$
		2 политипа: диоскурит-2M, диоскурит-2O













60	Филоксенит	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$
61	Борисенкоит	$Cu_3[(V,As)O_4]_2$
62	Элеомеланит	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$
63	Цезиодимит	$CsKCu_5O(SO_4)_5$
64	Эдтоллит	$K_2NaCu_5Fe^{3+}O_2(AsO_4)_4$
65	Маринаит	$Cu_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$
66	Бадаловит	$Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$
67	Кальциойохиллерит	$NaCaMg_3(AsO_4)_3$
68	Арсенатротитанит	$NaTi(AsO_4)O$
69	Панснерит	$K_3Na_3(Fe^{3+},Al)_6(AsO_4)_8$
70	Акселит	$Na_{14}Cu_7(AsO_4)_8F_2Cl_2$
71	Триазолит	$NaCu_2(N_3C_2H_2)_2(NH_3)_2Cl_3\cdot 4H_2O$
72	Каменевит	$K_2TiSi_3O_9\cdot H_2O$
73	Мартинандресит	$Ba_2(Al_4Si_{12}O_{32})\cdot 10H_2O$
74	Иёггератит-(Ce)	$(Ce,Ca)_2Zr_2(Nb,Ti)(Ti,Nb)_2Fe^{2+}O_{14}$
75	Ханауэрит	$AgHgSI$
76	Удинаит	$NaMg_4(VO_4)_3$
77	Плиниусит	$Ca_5(VO4)_3F$
78	Арсенудинаит	$NaMg_4(AsO_4)_3$
Авторы	***Зубкова И.В., Пущаровский Д.Ю., Ксенофонтов Д.А. и др.***	
№	Название	Формула
79	Лекокит(Y)	$Na_3Y(CO_3)_3\cdot 6H_2O$
80	Крашенинниковит	$KNa_2CaMg(SO_4)_3F$
81	Алюмоэдтоллит	$K_2NaCu_5AlO_2(AsO_4)_4$
Авторы	***Якубович О.В. и др.***	
82	Арангасит	$A_{l2}F(PO_4)(SO_4)\cdot 9(H_2O)$
83	Кианоксалит	$Na_{6.4}K_{0.6}[Al_6Si_6O_{24}](C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_{4.4}$
84	Новограбленовит	$(NH_4,K)MgCl_3\cdot 6H_2O$
Авторы	***Якубович О.В., Урусов В.С. и др.***	
85	Магнезионептунит	$K_{0.80}Na_{2.10}LiMg_{1.11}Fe_{0.93}Ti_{1.98}[Si_8O_{22}](O,OH)_2$
Авторы	***Ямнова Н.А., Зубкова Н.В., Еремин Н.Н. и др.***	
86	Ларнит	β-$Ca_2[SiO_4]$
Авторы	***Ямнова Н.А. и др.***	
87	Мариинскит	$BeCr_2O_4$



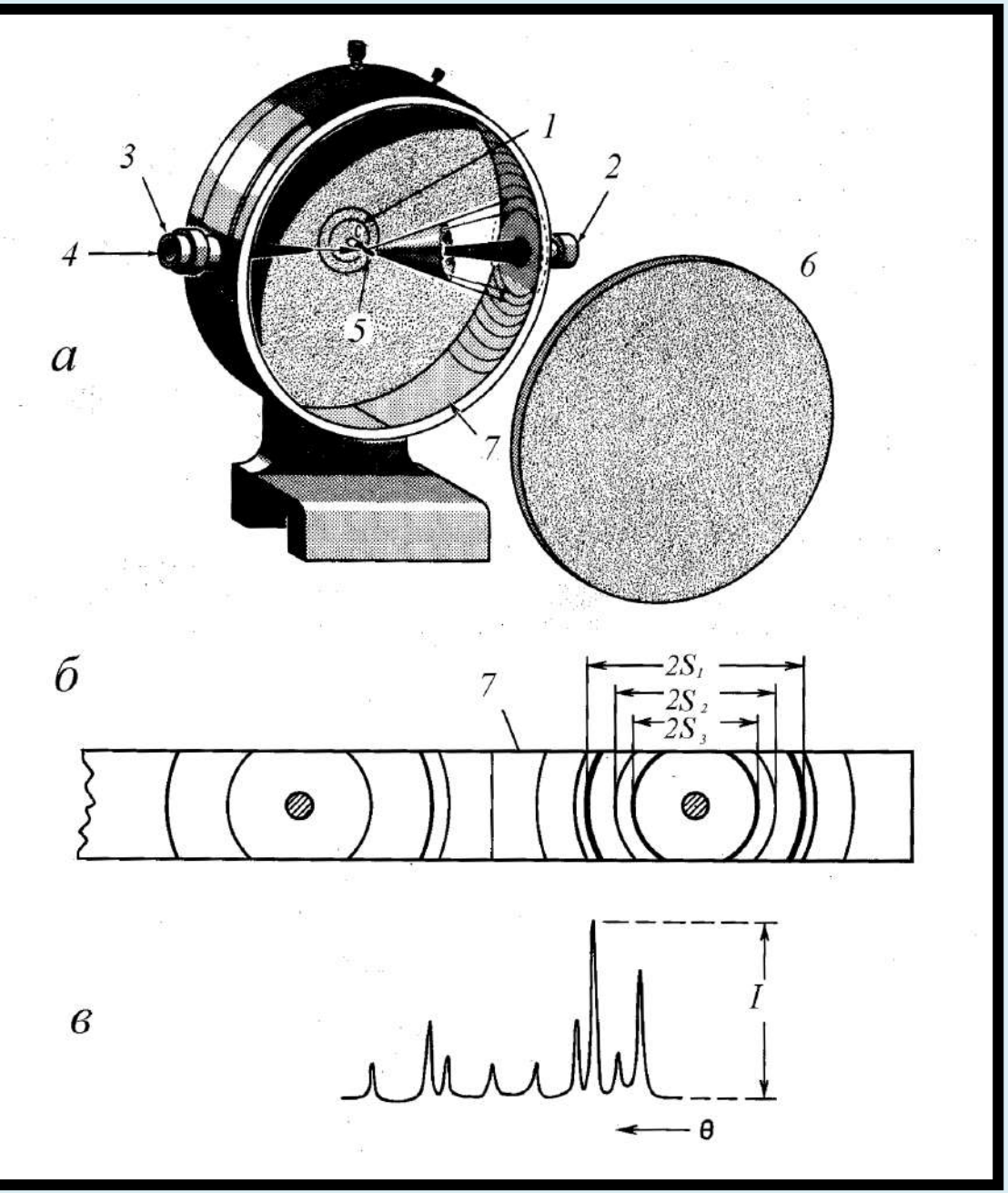














Пе́тер Деба́й
(1884-1966)
голландский физик,
лауреат Нобелевской
премии по химии за
1936 год



Пауль Шеррер
(1890-1969)
швейцарский
физик

Метод
Дебая – Шерера

а – камера РКД;
б – порошкограмма;
в – дифрактограмма;

Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси.

Их изображение на фотоплёнке (дебаеграмма) имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяет судить о составе исследуемого вещества.



Пе́тер Деба́й (1884-1966) голландский физик, лауреат Нобелевской премии по химии за 1936 год



Пауль Шеррер (1890-1969) швейцарский физик

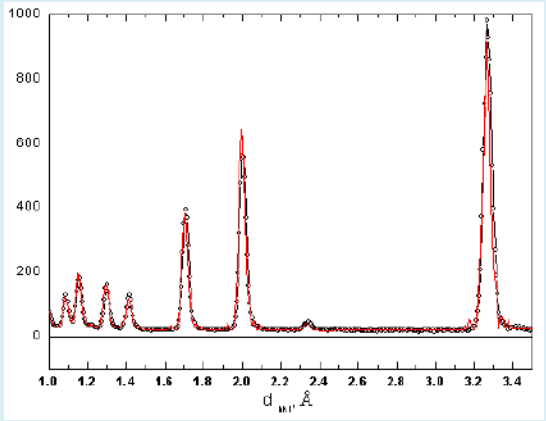
Метод полнопрофильного анализа **(ППА) –** ***метод Ритвельда*****.**

В основе метода лежит тонкий анализ порошковых дифракционных спектров кристаллов: вычисление не только положения и интенсивности дифракционного максимума (пика), но и его профиля.

Далее эти значения сравниваются с теоретическими, рассчитанными для определенной модели кристаллической структуры.

Метод полнопрофильного анализа (ППА) – *метод Ритвельда*.





С ноября 2004 г. на кафедре функционирует новый порошковый дифрактометр STOE STADI MP, позволяющий на современном уровне проводить рентгенофазовые исследования природных и синтетических соединений. С его помощью возможны исследования не только фазового состава порошковой пробы и определение параметров решётки, но и уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда. Необходимо отметить, что наличие линейного позиционно-чувствительного детектора с углом захвата 5 град. существенно увеличивает (примерно в 5-6 раз) скорость сбора экспериментальных данных на этом приборе по сравнению с порошковыми дифрактометрами, оснащёнными только координатными детекторами.

Метод полнопрофильного анализа (ППА) – *метод Ритвельда*.

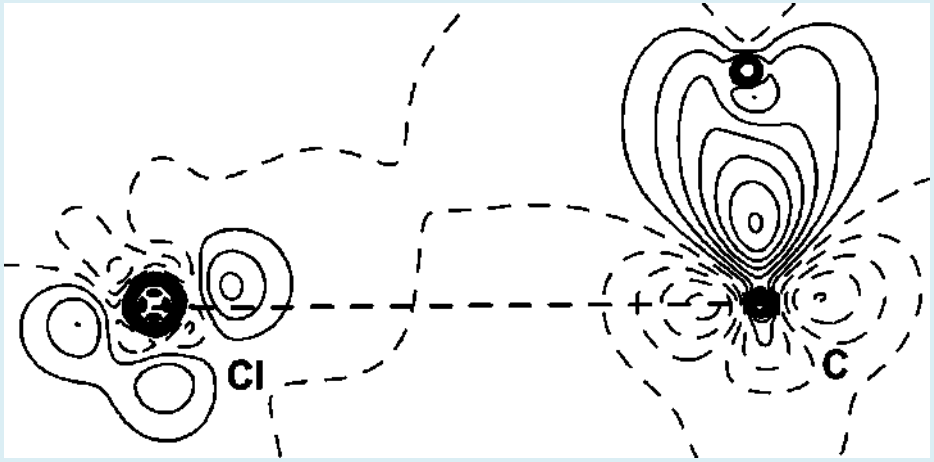


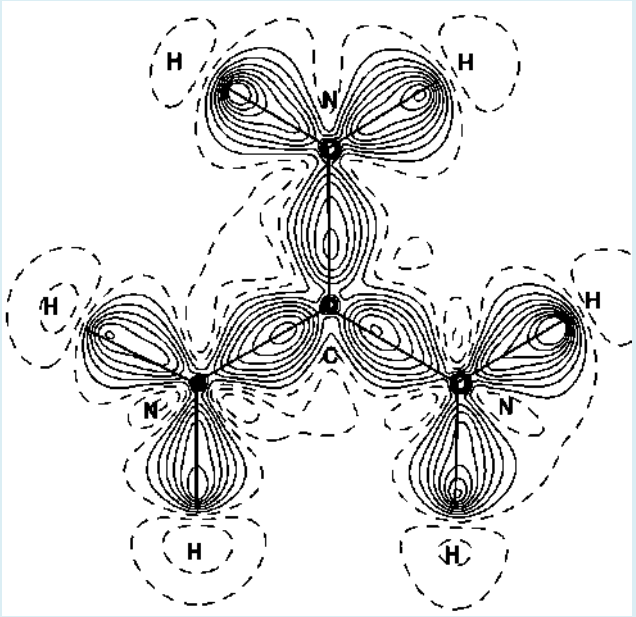


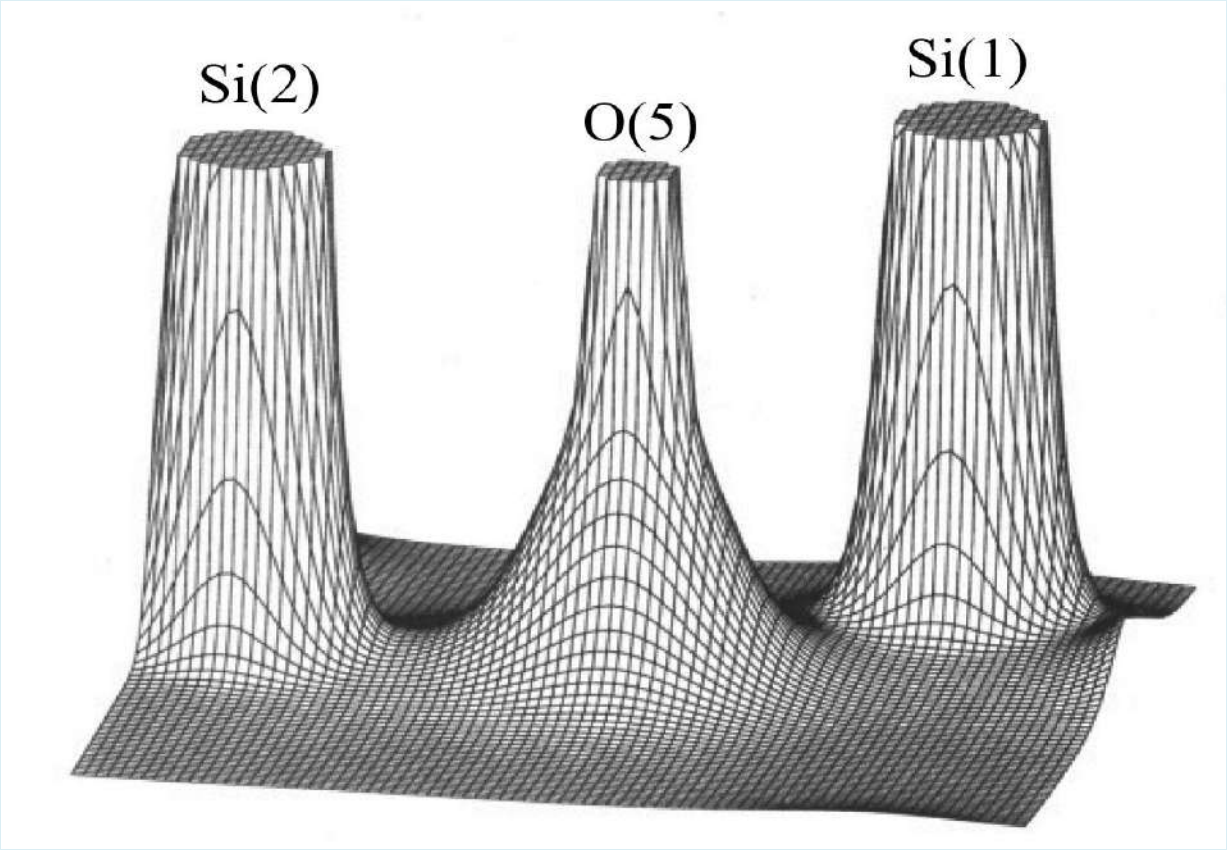
Кроме того, наличие изогнутого позиционно-чувствительного детектора позволяет получить полную дифрактограмму за 1-1,5 мин. С использованием этого дифрактометра существует возможность проводить высокотемпературные исследования (до 1500 С), что позволяет выявлять с высокой точностью температуру фазовых переходов.

За годы эксплуатации были изучены более сотни различных объектов: сложные сульфиды и интерметаллиды платиновых металлов; большой ряд фосфатов – перспективных матриц для иммобилизации атомов тяжелых металлов, а также основных компонентов высокопрочных керамик; большое число минералов и их синтетических аналогов классов силикатов, боратов, боросиликатов, карбонатов, окислов и т.д.

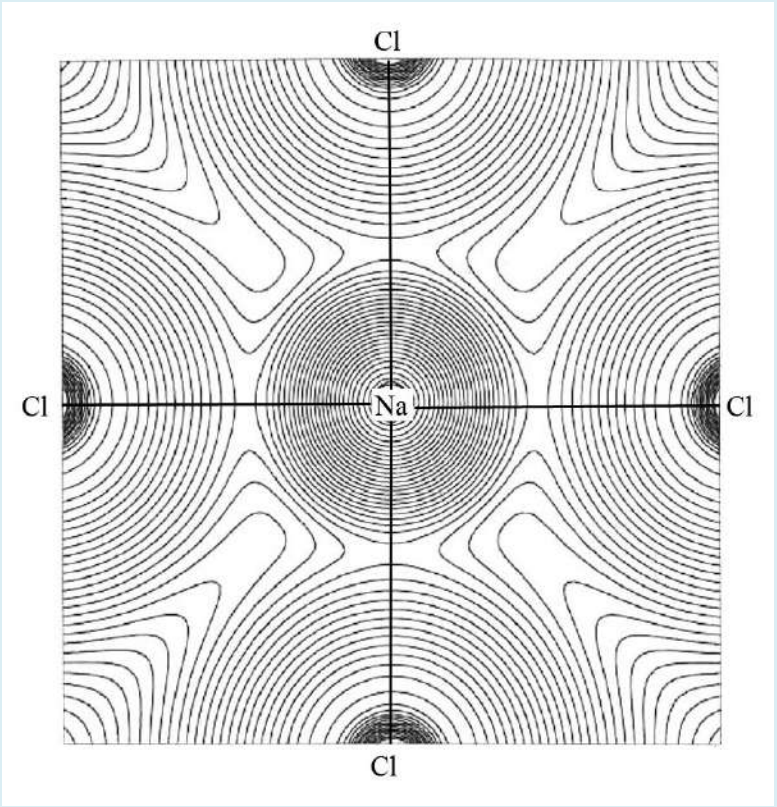
Распределение электронной плотности помогает визуализировать химическую связь и определить размеры и заряды атомов в кристалле





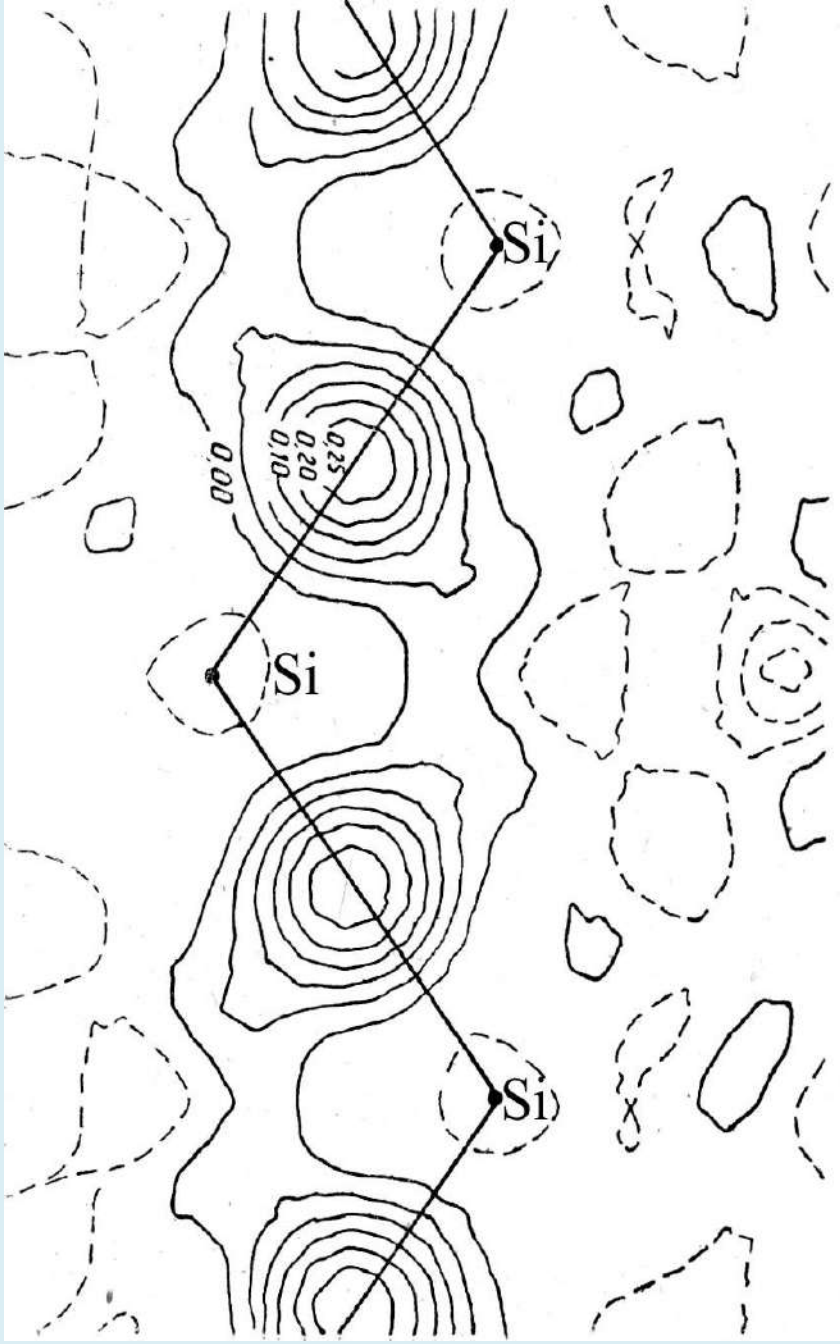


Полная электронная плотность в области связей Sil—O5—Si2 в структуре коэсита SiO_2, согласно. *Downs J.W.* (1995). Вершины пиков электронной плотности «срезаны» на уровне 15 *e*/Å^3



Картина распределения электронной плотности в NaCl. На картах ПЭП можно обнаружить отчетливые минимумы электронной плотности, по которым фиксируются кристаллические радиусы ионов (1,17 Å для Na^+ и 1,64 Å для Cl^-).

На рис. изображена деформационная электронная плотность (ДЭП) кристалла кремния (структурный тип алмаза) в плоскости Si-Si связей. Хорошо видны островки положительной плотности (0,25 eÅ^{-3}) как раз посередине между соседними атомами. В алмазе этот максимум валентной электронной плотности посередине связи C-C достигает величины 0,64 eÅ^{-3}.

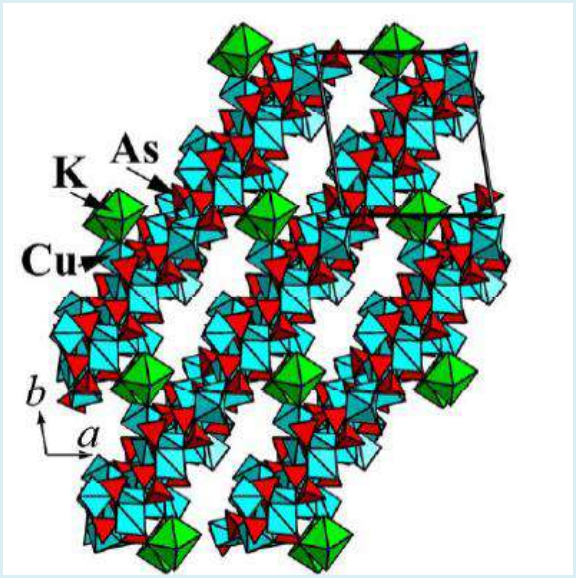


Совершенствование X-ray экспериментов

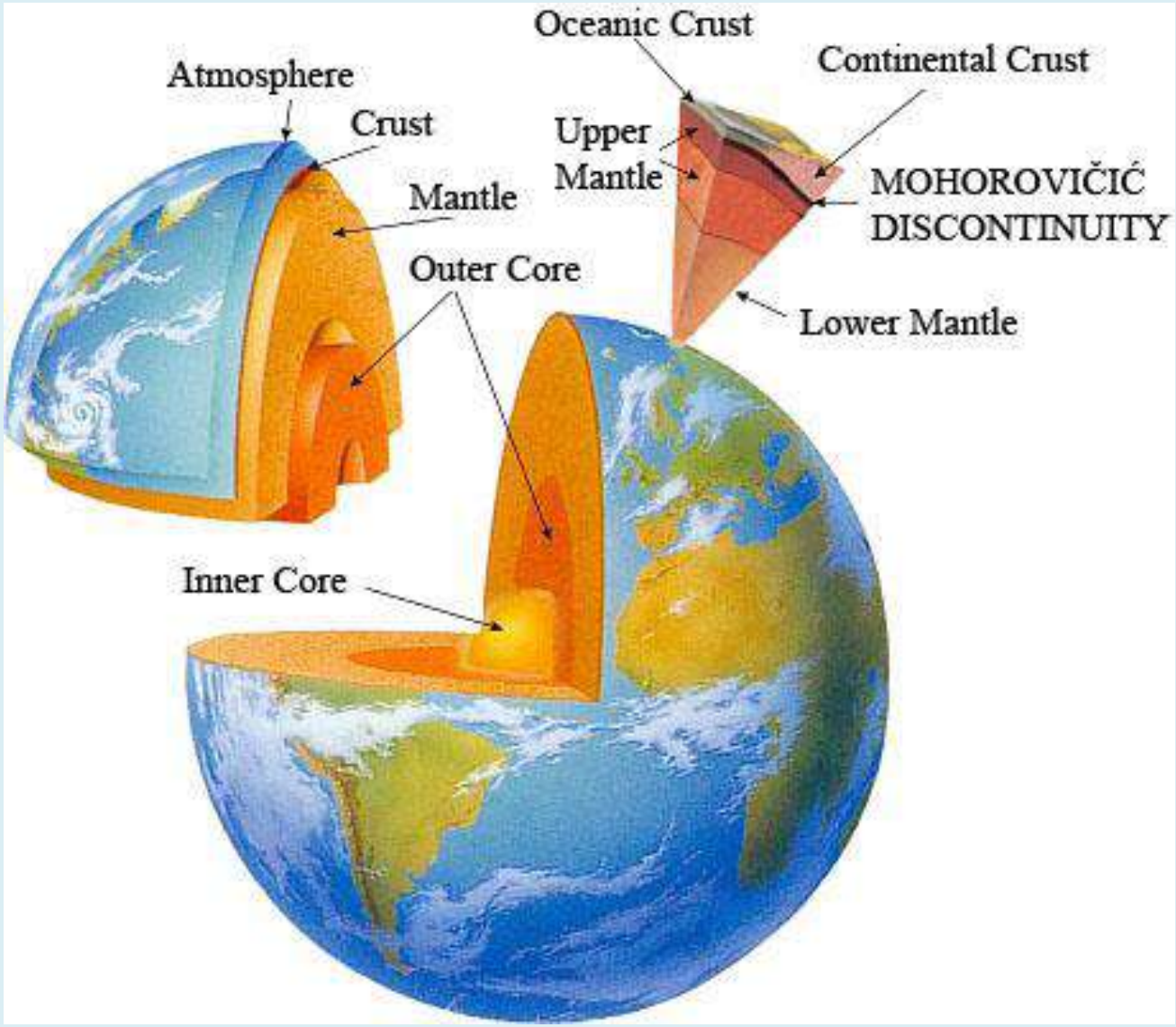


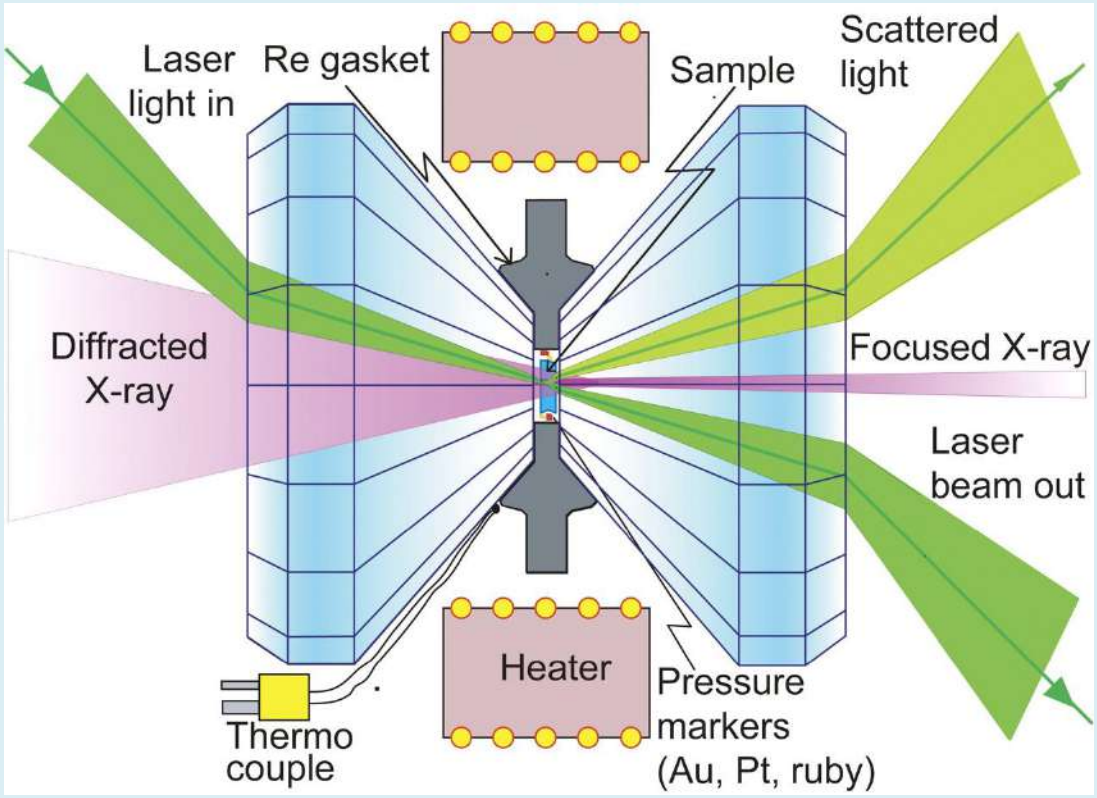






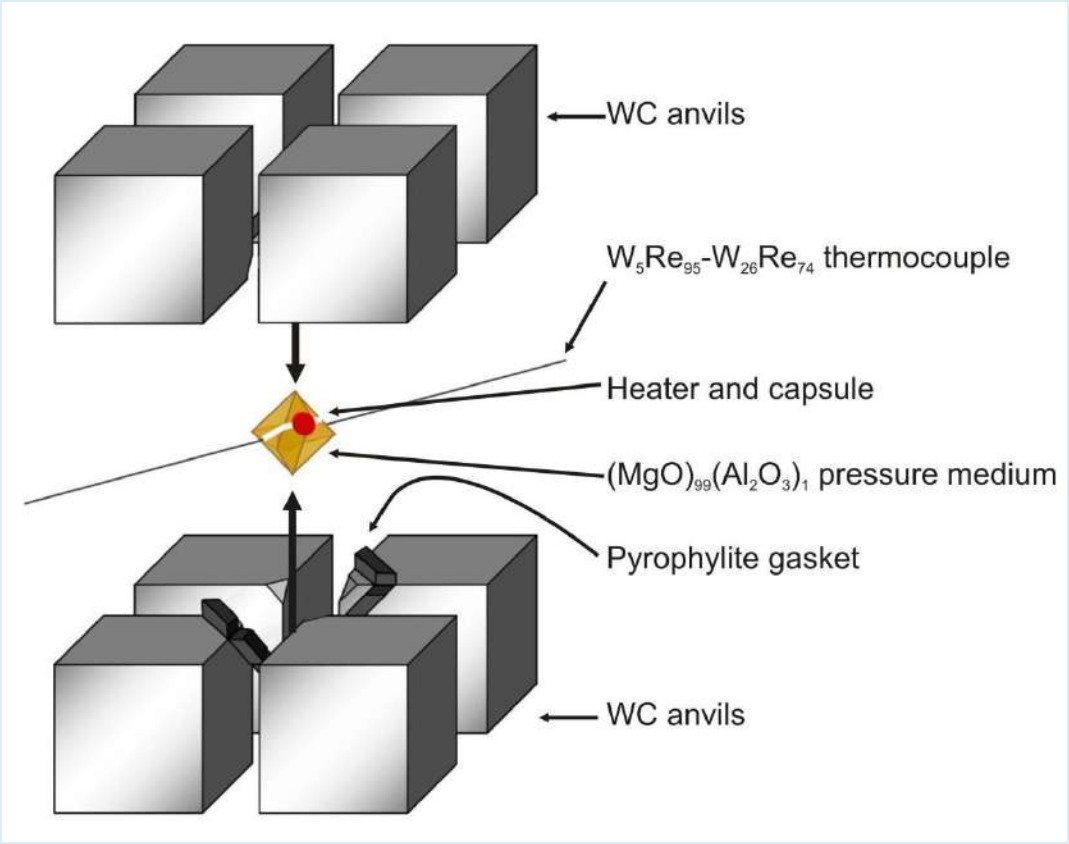
Рентгеновское исследование вещества в экстремальных *P-T* условиях



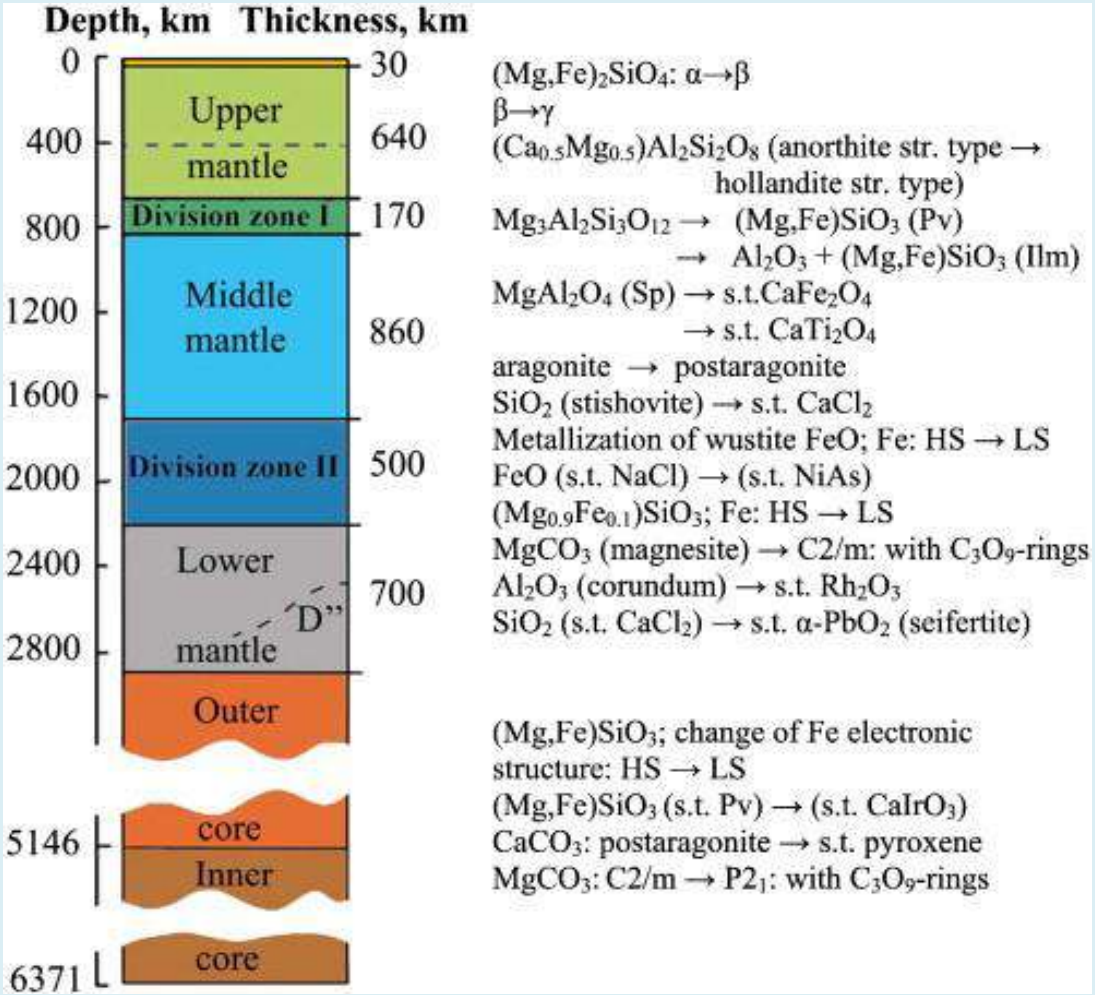

Laser
light in
Re gasket
Sample
Scattered
light
Diffracted
X-ray
Focused X-ray
Laser
beam out
Heater
Pressure
markers
(Au, Pt, ruby)
Thermo
couple

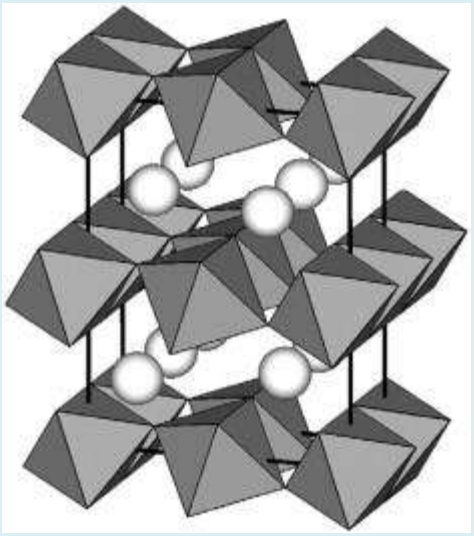


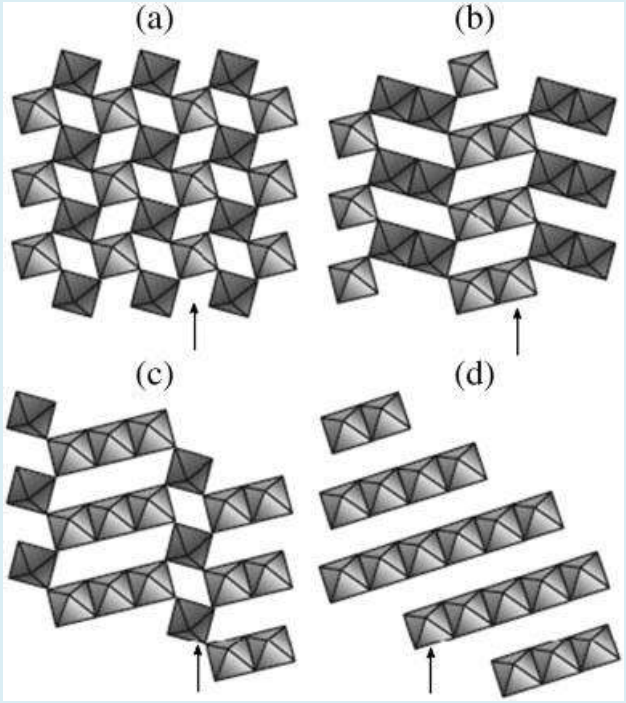



WC anvils
W_5Re_{95}-$W_{26}Re_{74}$ thermocouple
Heater and capsule
$(MgO)_{99}(Al_2O_3)_1$ pressure medium
Pyrophylite gasket
WC anvils




Depth, km
Thickness, km
0
400
800
1200
1600
2000
2400
2800
5146
6371
30
640
170
860
500
700
Upper mantle
Division zone I
Middle mantle
Division zone II
Lower mantle
D"
Outer
core
Inner
core
(Mg,Fe)2SiO4: α→β
β→γ
(Ca0.5Mg0.5)Al2Si2O8 (anorthite str. type → hollandite str. type)
Mg3Al2Si3O12 → (Mg,Fe)SiO3 (Pv)
→ Al2O3 + (Mg,Fe)SiO3 (Ilm)
MgAl2O4 (Sp) → s.t.CaFe2O4
→ s.t. CaTi2O4
aragonite → postaragonite
SiO2 (stishovite) → s.t. CaCl2
Metallization of wustite FeO; Fe: HS → LS
FeO (s.t. NaCl) → (s.t. NiAs)
(Mg0.9Fe0.1)SiO3; Fe: HS → LS
MgCO3 (magnesite) → C2/m: with C3O9-rings
Al2O3 (corundum) → s.t. Rh2O3
SiO2 (s.t. CaCl2) → s.t. α-PbO2 (seifertite)
(Mg,Fe)SiO3; change of Fe electronic structure: HS → LS
(Mg,Fe)SiO3 (s.t. Pv) → (s.t. CaIrO3)
CaCO3: postaragonite → s.t. pyroxene
MgCO3: C2/m → P21: with C3O9-rings




(a)
(b)
(c)
(d)

Электронография – метод структурного анализа

Проникающая способность электронов намного слабее аналогичной способности рентгеновского излучения.
Взаимодействие их с веществом на несколько порядков больше, чем взаимодействие вещества с рентгеновскими лучами.

Дифракция электронов возможна от кристаллических областей *чрезвычайно малого размера*.

Нейтронография

Нейтронография основана на явлении дифракции нейтронов на кристаллических веществах.

Особенности взаимодействия нейтронов с веществом: их малое поглощение, отсутствие зависимости от порядкового номера элемента дают возможность изучать кристаллические структуры веществ, содержащие *атомы легких элементов наряду с тяжелыми* (например, H и Zr), а также структуры, состоящие только из легких атомов (лед, графит и т.д.)

Рентгеноспектральные методы анализа

Основаны на использовании линейчатого характеристического спектра для определения химического состава изучаемых объектов.

Длины волн такого спектра не зависят от условий эксперимента и являются атомными константами элементов.

Картина рентгеновского линейчатого спектра не зависит от того, находится ли элемент в чистом виде или входит в химическое соединение, а также от агрегатного состояния вещества, содержащего этот элемент.

Рентгеновский микроанализатор

Рентгеноспектральный метод используется для анализа химического состава зерен минералов весьма малых объемов.
При анализе используется очень узкий пучок катодных лучей (порядка 1 мк и меньше).

Этот анализ позволяет установить
качественное и количественное содержание элементов на микроучастке

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

- Заключается в способности парамагнитных кристаллов поглощать высокочастотную энергию за счет переходов между спиновыми уровнями электронов. ЭПР может наблюдаться только в минералах, содержащих атомы с неспаренными спинами электронов.

- Используется для диагностики примесей Fe, TR, и ряда других

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

- Явление ядерного магнитного резонанса по сути своей он подобено ЭПР, но поскольку магнитные моменты электронов и ядер различаются примерно в 200 раз, то в таком соотношении находятся и частоты используемого радиоизлучения.

- Исследования ЯМР позволяют обнаружить парамагнитные ионы в составе минерала и их концентрацию, установить структурное положение атомов H в кристаллах, ориентацию водородных связей.

Инфракрасная спектроскопия

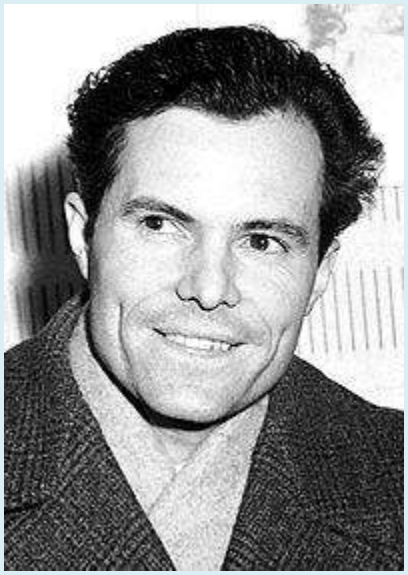
- Метод основан на анализе спектров поглощения или отражения, возникающих при взаимодействии инфракрасного излучения с молекулами и атомами кристаллического вещества.

- ИК-спектры вещества позволяют диагностировать минералы, определять степень кристалличности вещества, выявлять наличие атомных группировок (например, SO_4^{2-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-} и т.п.), определять форму вхождения воды в структуру минерала (OH^-, H_2O, H_3O^+).

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра

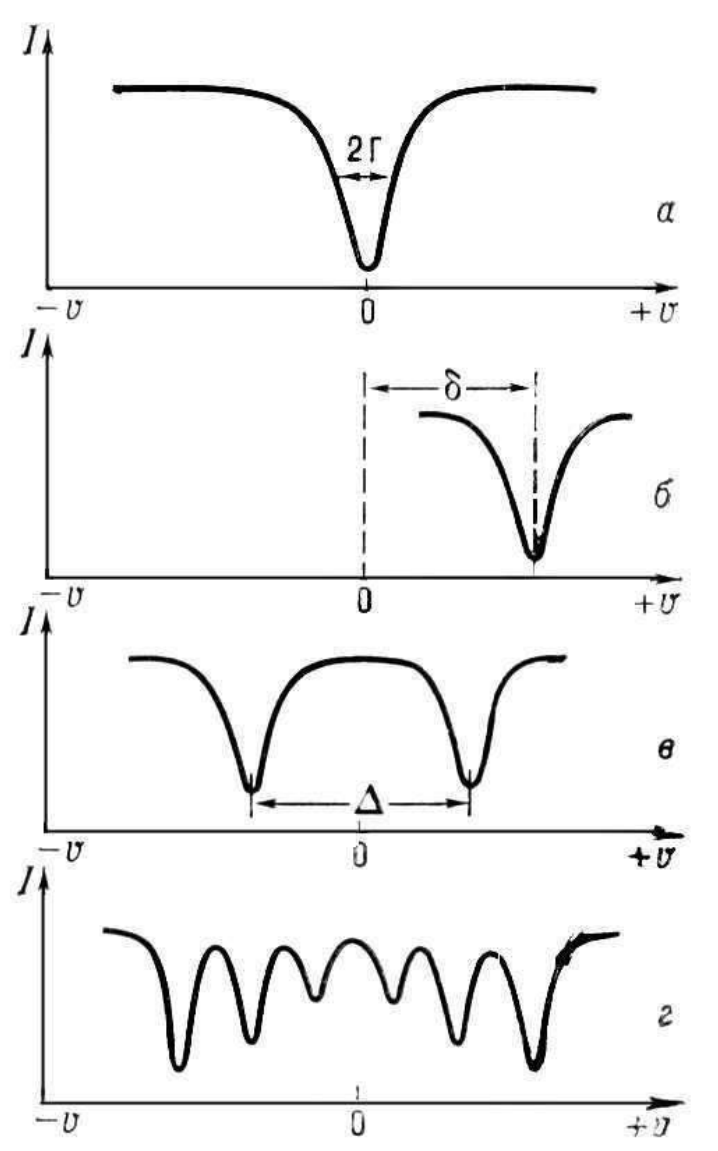
- При прохождении γ-кванта через вещество, содержащее определенные ядра (Fe, Sn), может происходить их резонансное поглощение, в результате чего ядра поглотителя переходят из основного состояния в возбужденное с последующим переходом ядра изотопа из возбужденного состояния в основное с испусканием γ-кванта

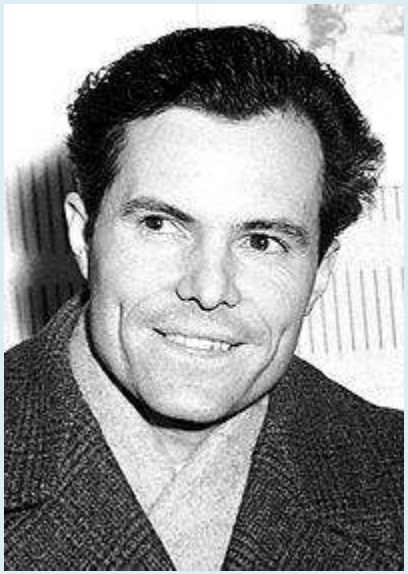
- Используется для определения валентности и структурного положения, катионного упорядочения в Fe, Sn - минералах.



Руд́ольф Лю́двиг Мёссба́уэр (1929—2011) немецкий физик, специалист в физике атомного ядра и элементарных частиц, лауреат Нобелевской премии по физике за 1961 год.

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра





Руд́ольф Лю́двиг Мёссба́уэр (1929—2011) немецкий физик, специалист в физике атомного ядра и элементарных частиц, лауреат Нобелевской премии по физике за 1961 год.

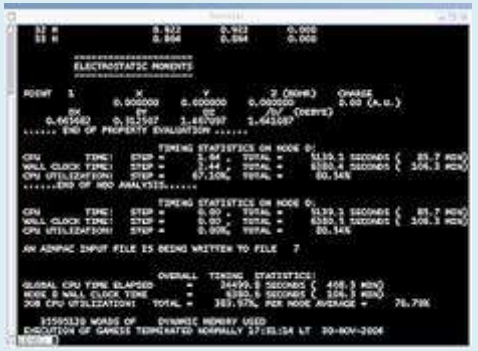
В 21 веке физический эксперимент ***уже*** можно (иногда) заменить **математическим**

РСИ



$\rho(\mathbf{r})$

ab initio



Эволюция методов кристаллохимического прогноза (XX-XXI вв)



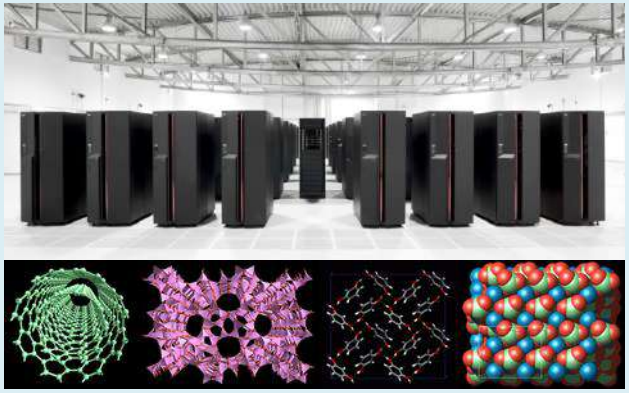
Атомистические подходы не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, а межатомные описываются эмпирическими функциями относительно простого аналитического вида, что сразу существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума энергии системы.

Поэтому эти методы получили большое распространение в ряде научных групп при исследовании многих кристаллохимических задач:

- моделировании полиморфных переходов,
- оценка пределов изоморфных замещений,
- предсказания свойств еще не синтезированных соединений,
- создания реалистичной картины строения глубинных геосфер и многих других задач кристаллохимии, химии и физики твердого тела

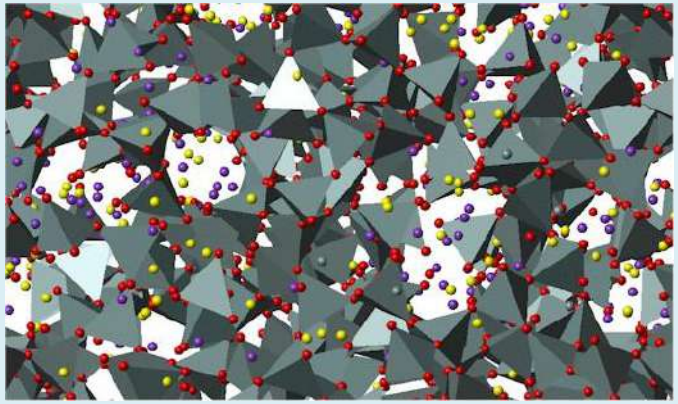
Атомистические подходы

Молекулярная механика (статическое моделирование)



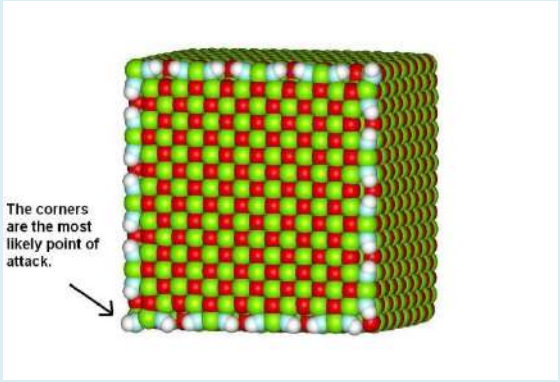
GULP

Молекулярная динамика

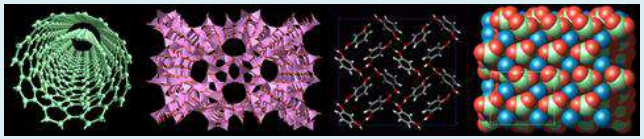


DL_POLY

Программа ***METADISE*** ***(межатомные потенциалы)*** позволяет проводить энергетическую минимизацию поверхности кристалла – выход на реальную морфологию



Программа ***GULP (межатомные потенциалы)*** позволяет проводить расчеты как поверхности, так и структуры и свойств кристаллов

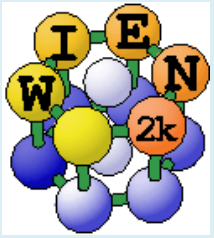


Из ***ab-initio*** наиболее известны программы **CRYSTAL**, (XF, RXF), а также **SIESTA** и **WIEN** (DFT). Отметим, что все они ориентированы на наиболее производительные и быстродействующие вычислительные комплексы

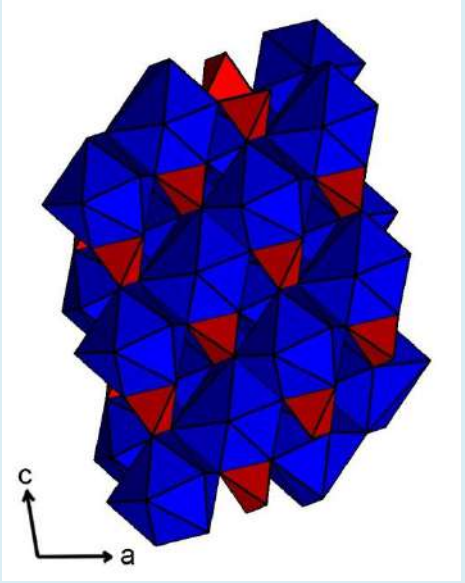


siesta

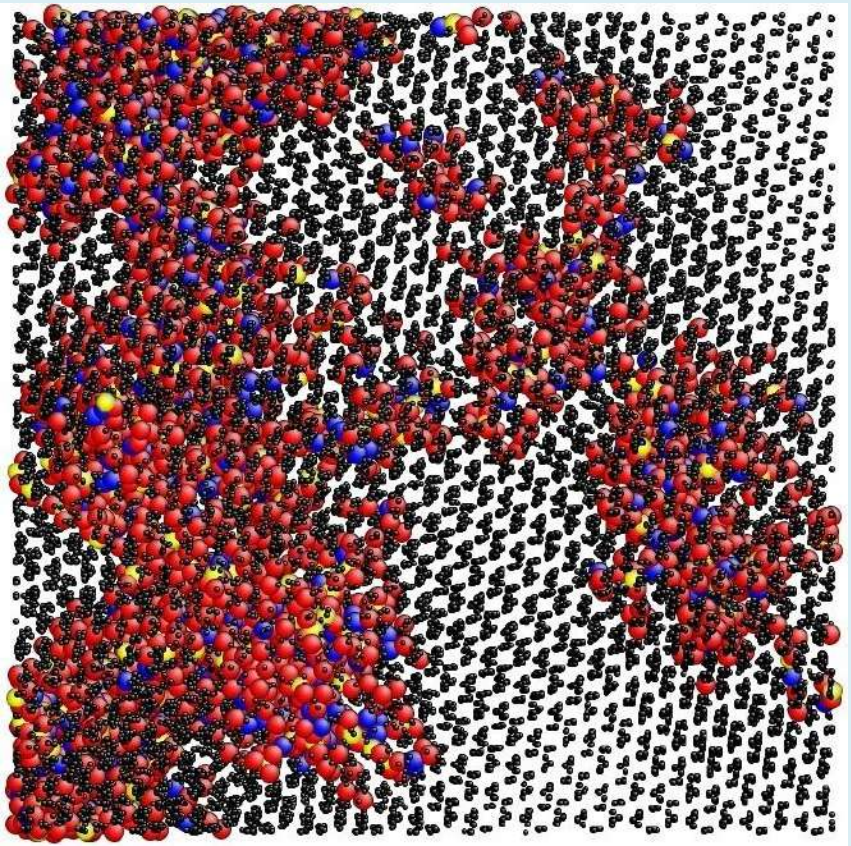




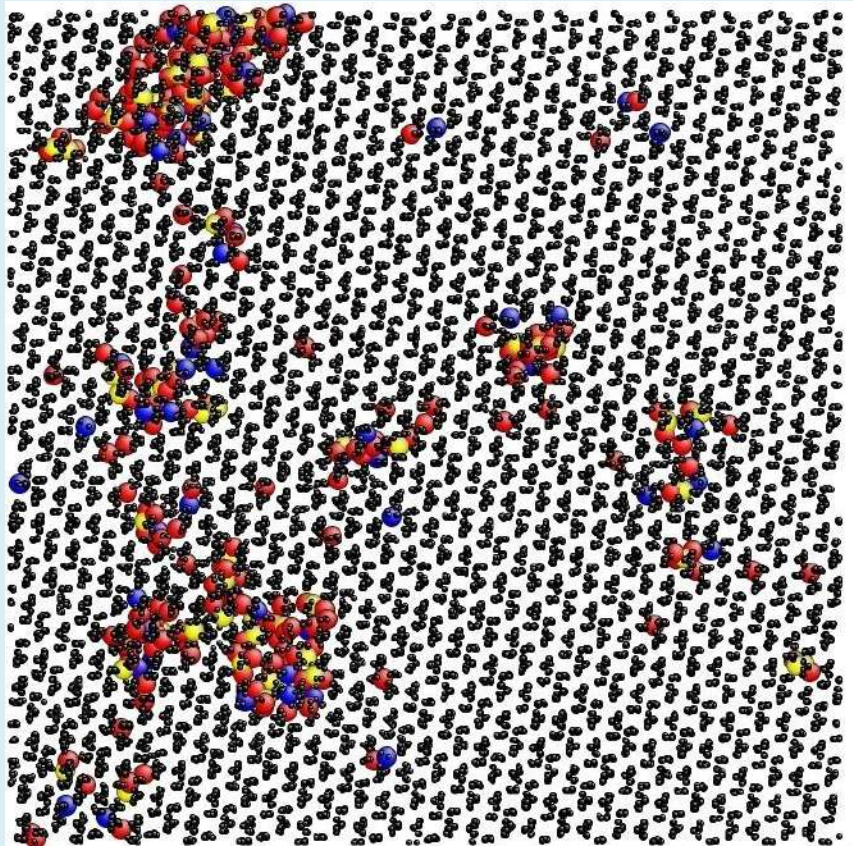
Моделирование процессов аморфизации в монацитах $LaPO_4$



Баллистический этап



После 20 ps



O

La

P

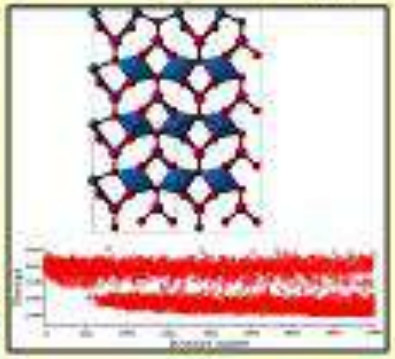
ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

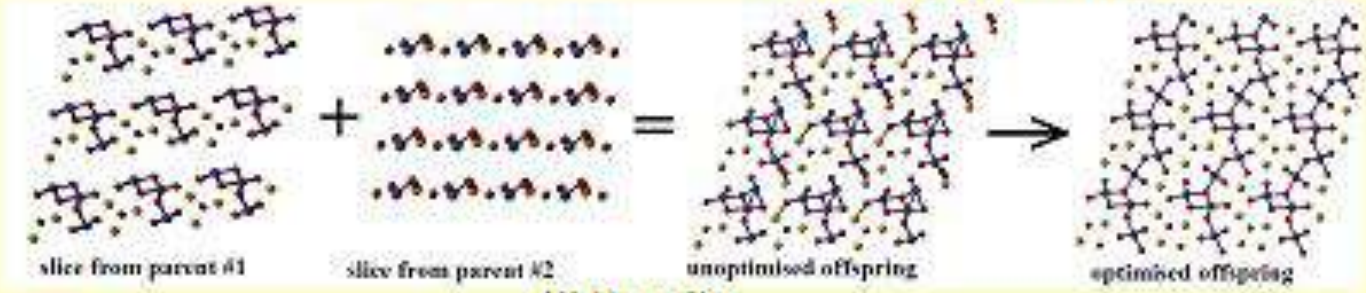
USPEX
(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

- (Random) initial population
- New generation is produced from the best current structures

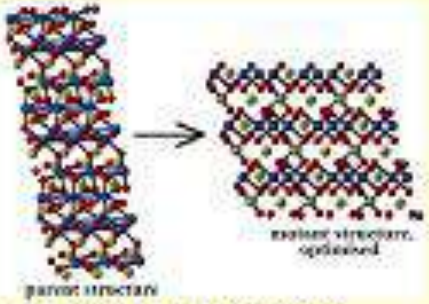


Dr. Andriy Lyakhov

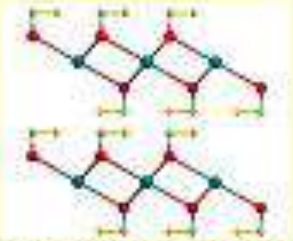




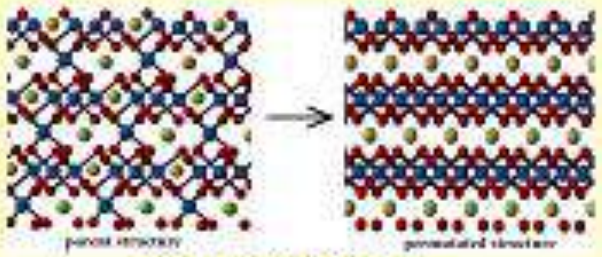
(1) Heredity



(2) Lattice mutation



(3) Coordinate mutation

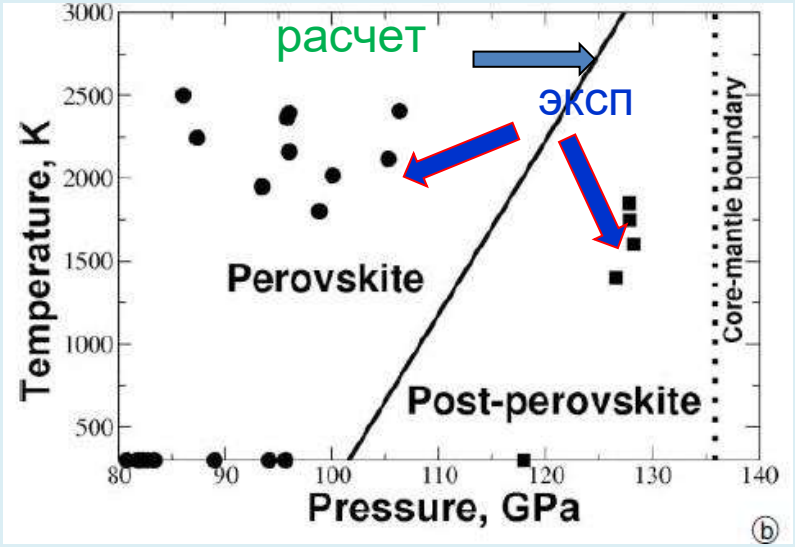


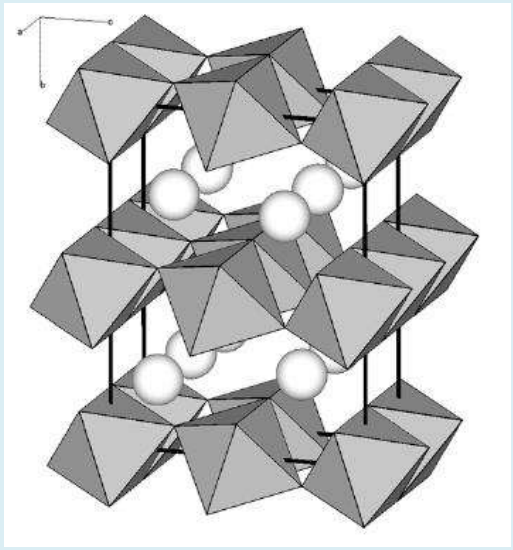
(4) Permutation

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в «слоистый» ***постперовскит,*** которую Оно синтезировал в лаборатории. Практически одновременно он был также синтезирован в Токийском университете.







- *Oganov A.R., Ono S.* Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO3 in Earth's D" layer // Nature. 2004. No. 430. P. 445-448.
- *Murakami M. Hirose K., Sata N., et al.* Phase transition of MgSiO3 perovskite in the deep lower mantle // Science. 2004. V. 304. P. 855-858

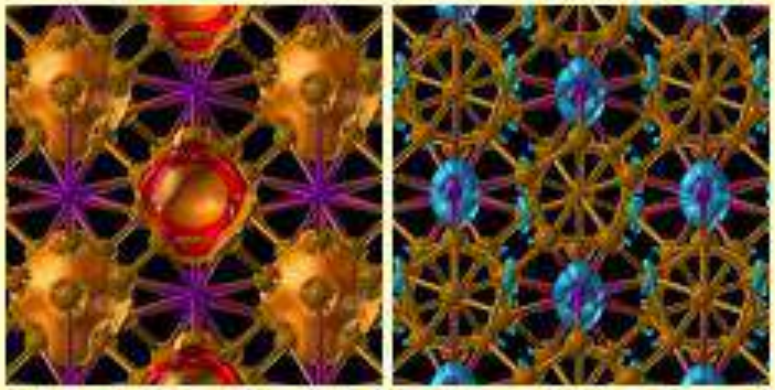
ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

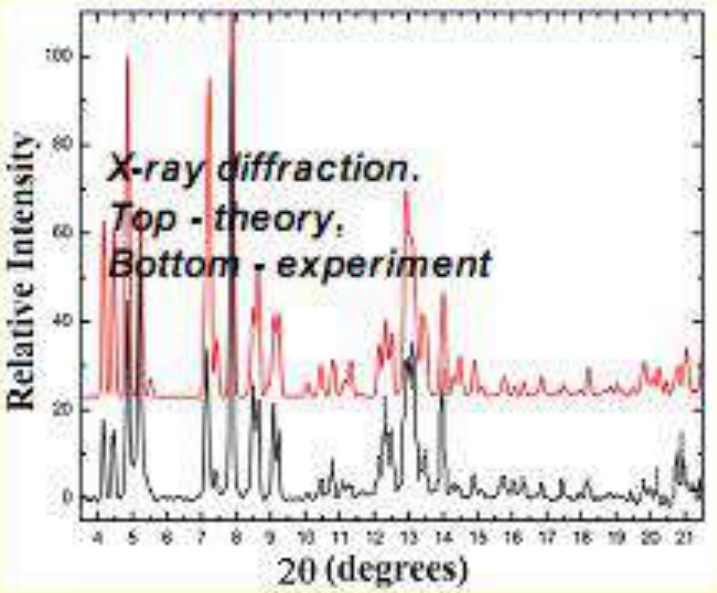
Under pressure boron forms a partially ionic structure!

B

2004: Chen & Solozhenko: synthesized a new form of boron, but could not determine its structure.
2006: Oganov: determined the structure, proved its stability.
2008: Solozhenko, Kurakevych, Oganov – this is one of the hardest known materials (hardness = 50 GPa).







Structure of gamma-boron: $(B_2)^{5-}(B_{12})^{5+}$, δ=+0.5 (Oganov et al., *Nature* 2009).
Distribution of the most (left) and least (right) stable electrons.

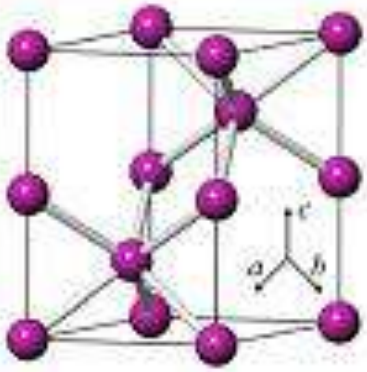
ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

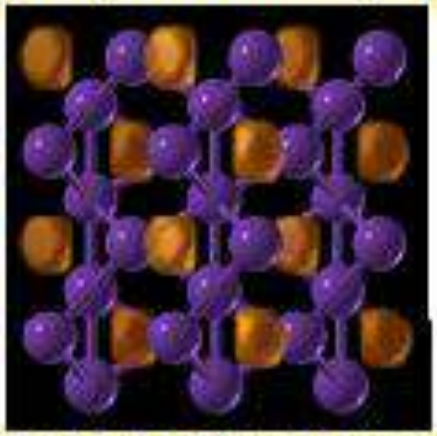
We have predicted a new structure – a transparent non-metal!

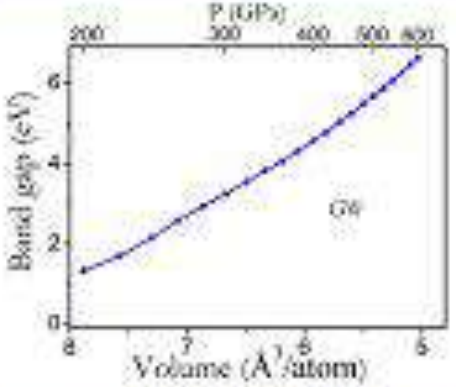

LETTERS

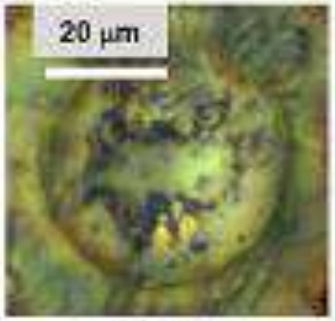
Transparent dense sodium

Sodium becomes transparent at pressures ~2 Mbar
(Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)





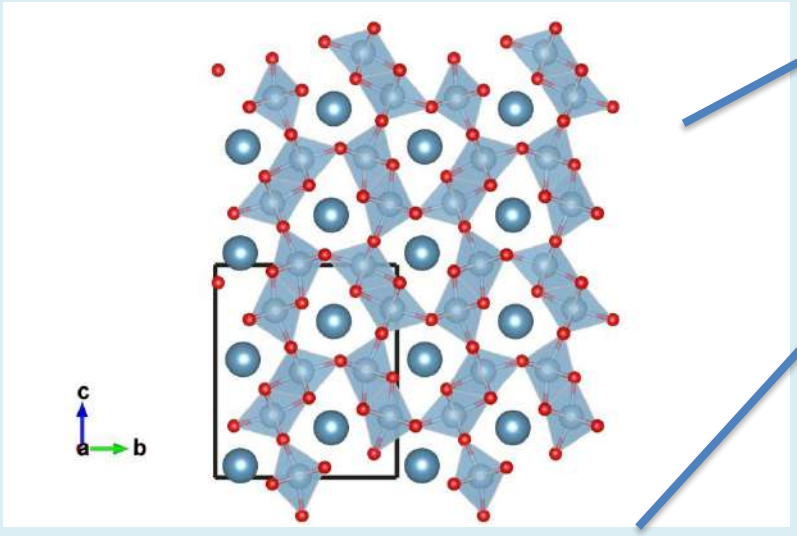


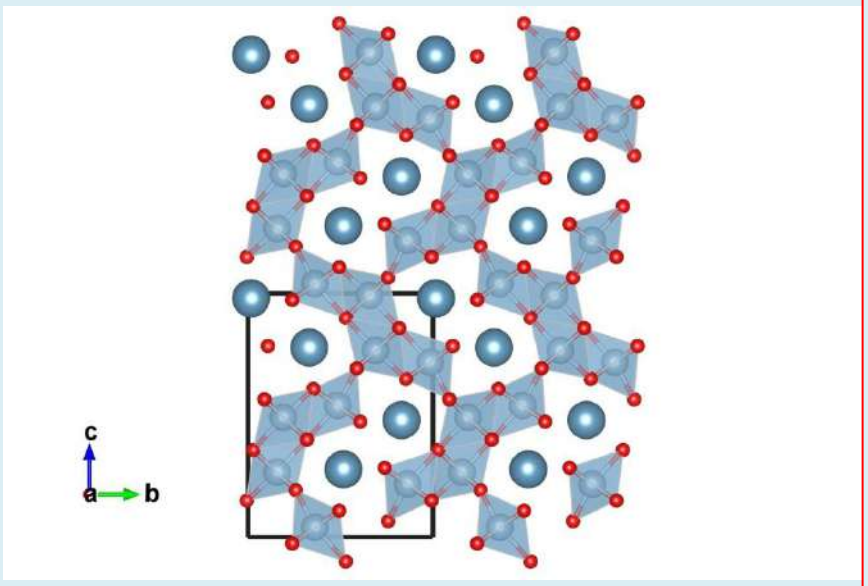


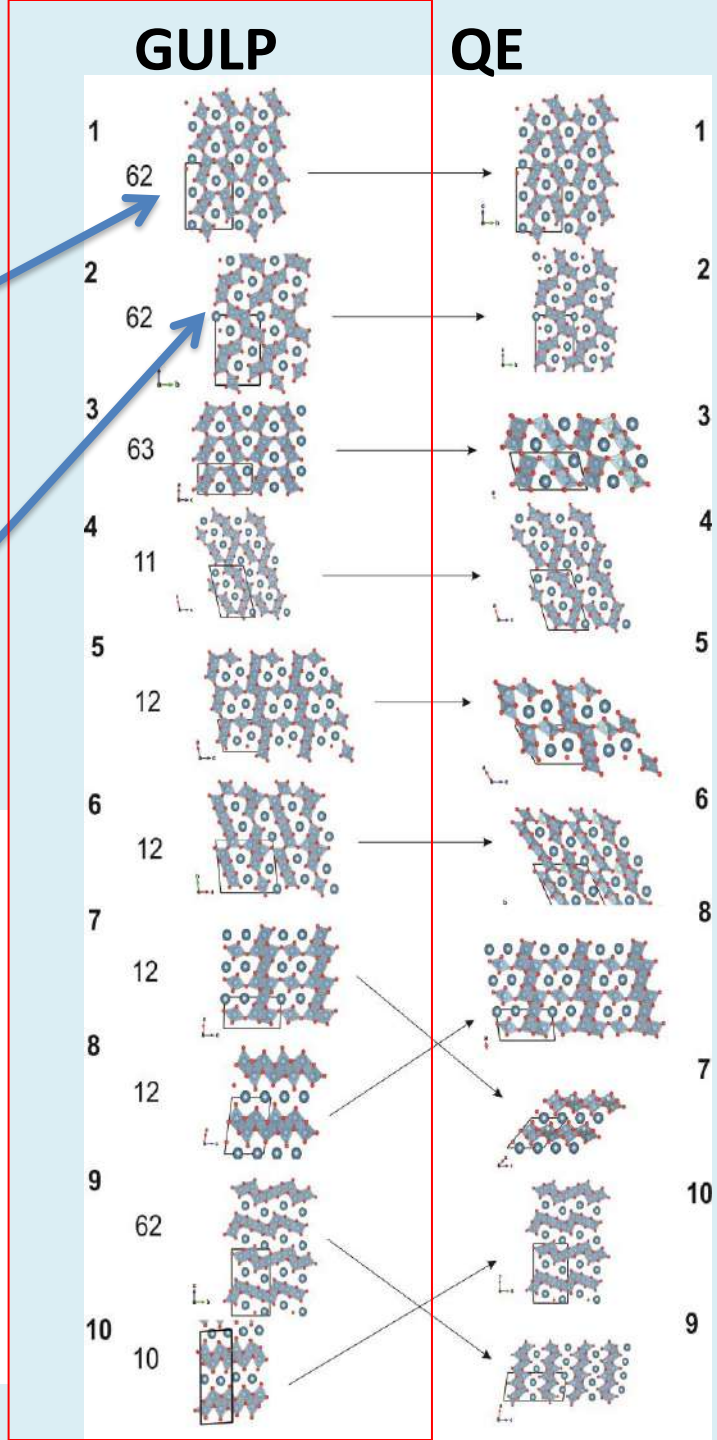
110 GPa

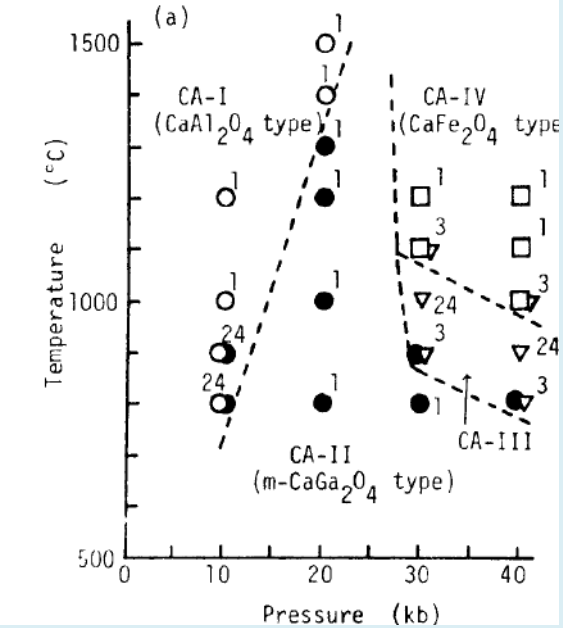
Electrons are localized in the «empty space» of the structure, which makes compressed sodium an insulator

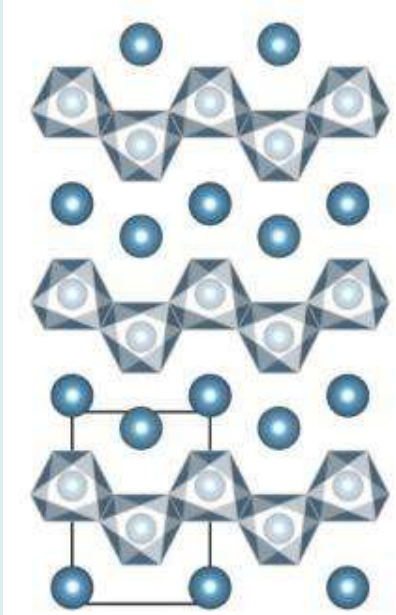
100 GPa

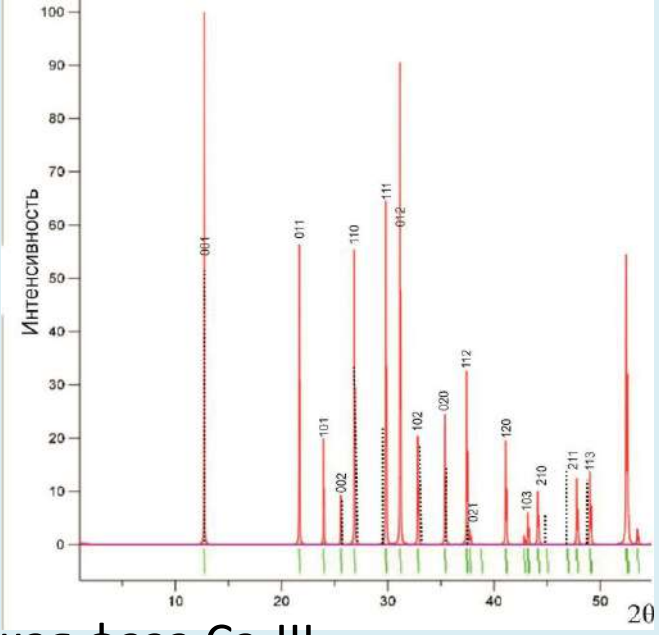

c
a
b


c
a
b


GULP
QE
1
62
2
62
3
63
4
11
5
12
6
12
7
12
8
12
9
62
10
10
1
2
3
4
5
6
8
7
10
9







Найденная гипотетическая фаза Ca-III

Modifications	Structure Type	System	Lattice Constants a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(deg)	V(Å^3)	Z	Density (g/cm^3)
CA-I	$CaAl_2O_4$	monocli.	8.70	8.09	15.21	90.14	1070	12	2.94
CA-II	m-$CaGa_2O_4$	monocli.	7.95	8.62	10.25	93.10	702	8	2.99
CA-III	unknown	ortho.	4.39	5.07	6.96		155	(2)	3.39
CA-IV	$CaFe_2O_4$	ortho.	8.89	10.30	2.87		263	4	3.58
$CaGa_2O_4$	$CaGa_2O_4$-I	ortho.	9.03	7.73	10.19		711	8	4.57
$CaGa_2O_4$	$CaFe_2O_4$	ortho.	9.12	10.57	2.99		288	4	5.64

[*Ito et al., 1980*]

Следующая лекция

ОСНОВЫ РОСТА И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ

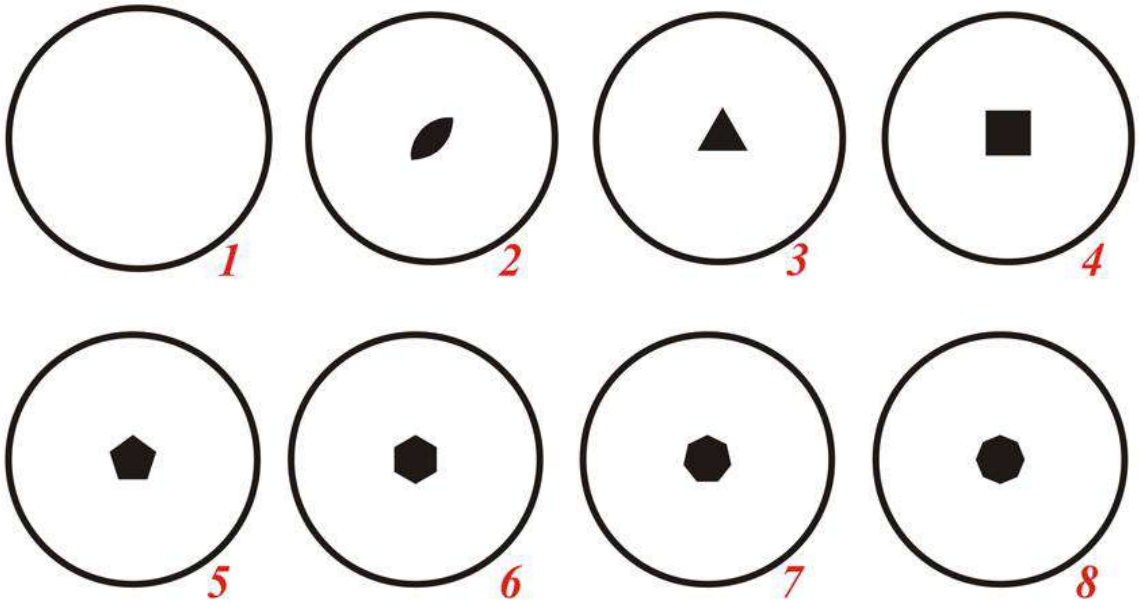
Методы синтеза

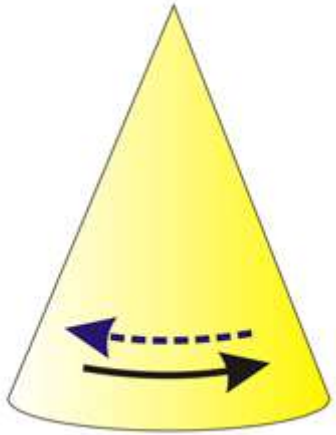
ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ симметрии Кюри.

Предельные группы Кюри
описывают симметрию физических явлений, в том числе свойств кристаллов и поэтому очень даже кристаллографичны

Группы Кюри являются обобщениями конечных точечных групп при условии, что порядок оси симметрии стремится к бесконечности.

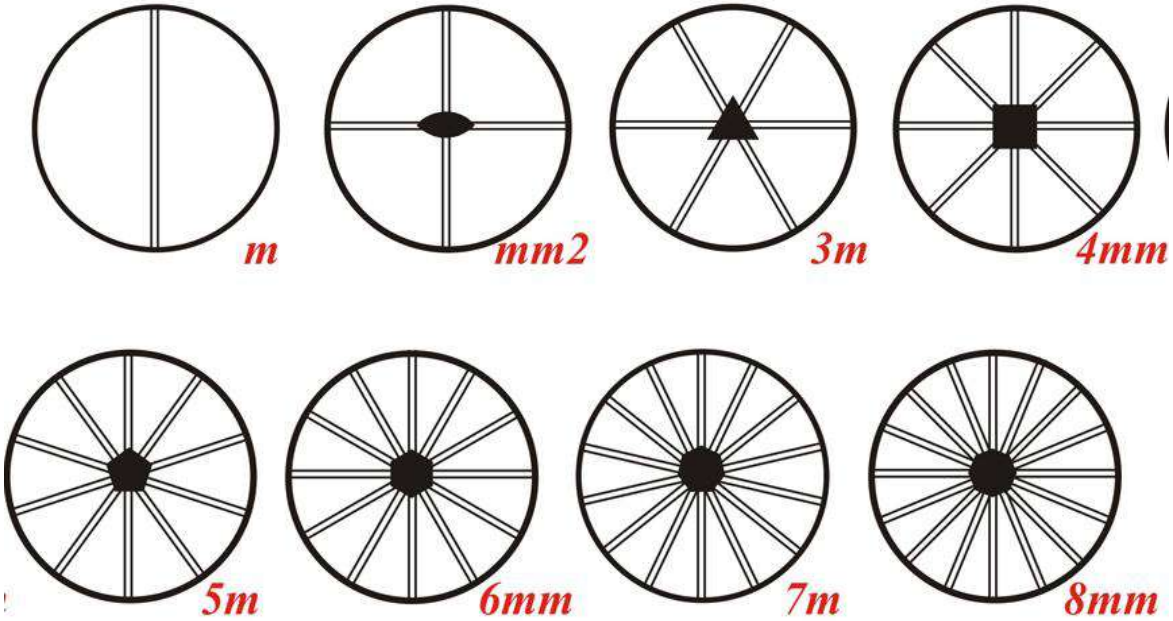
Группа ∞ вращающегося конуса *правая* и *левая*

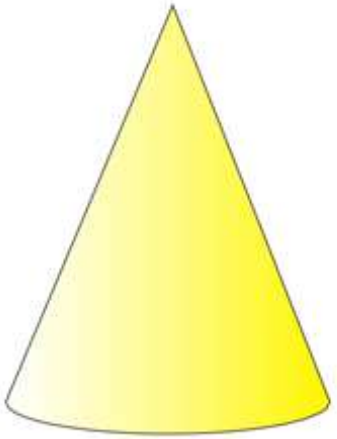




Описывает симметрию среды с особенным полярным направлением

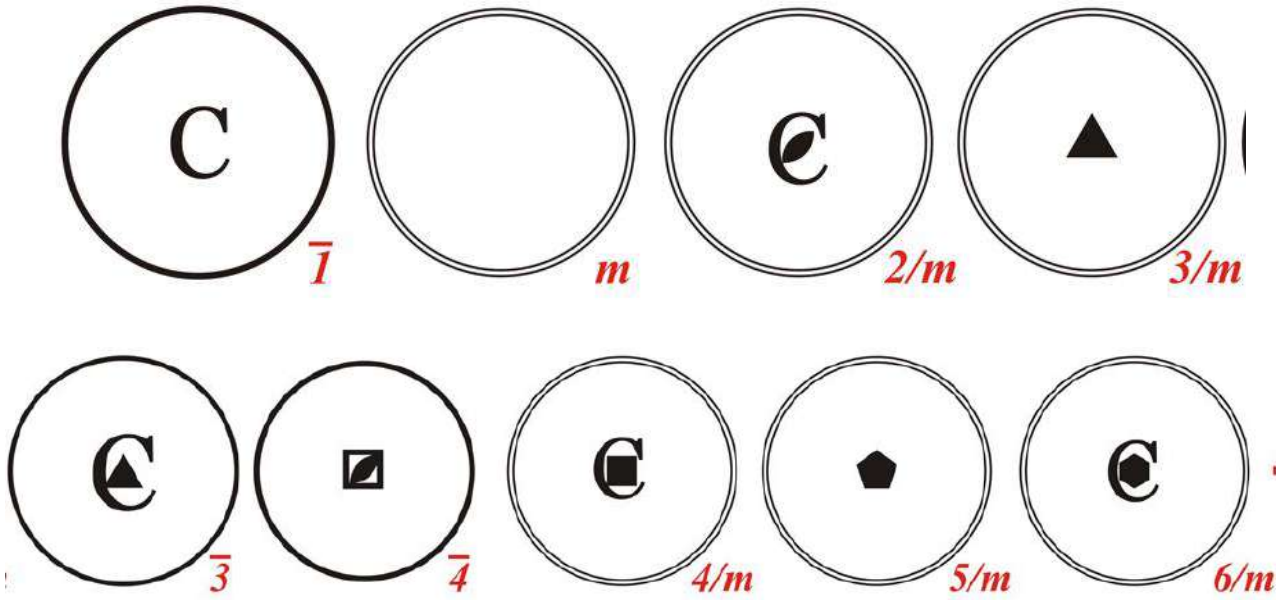
Группа ∞ m
неподвижного конуса

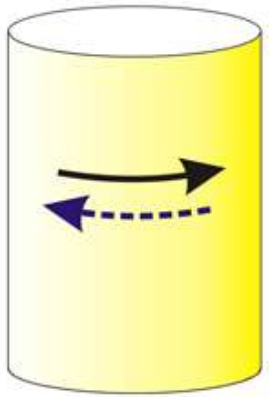




Описывает
симметрию
однородного
электрического поля

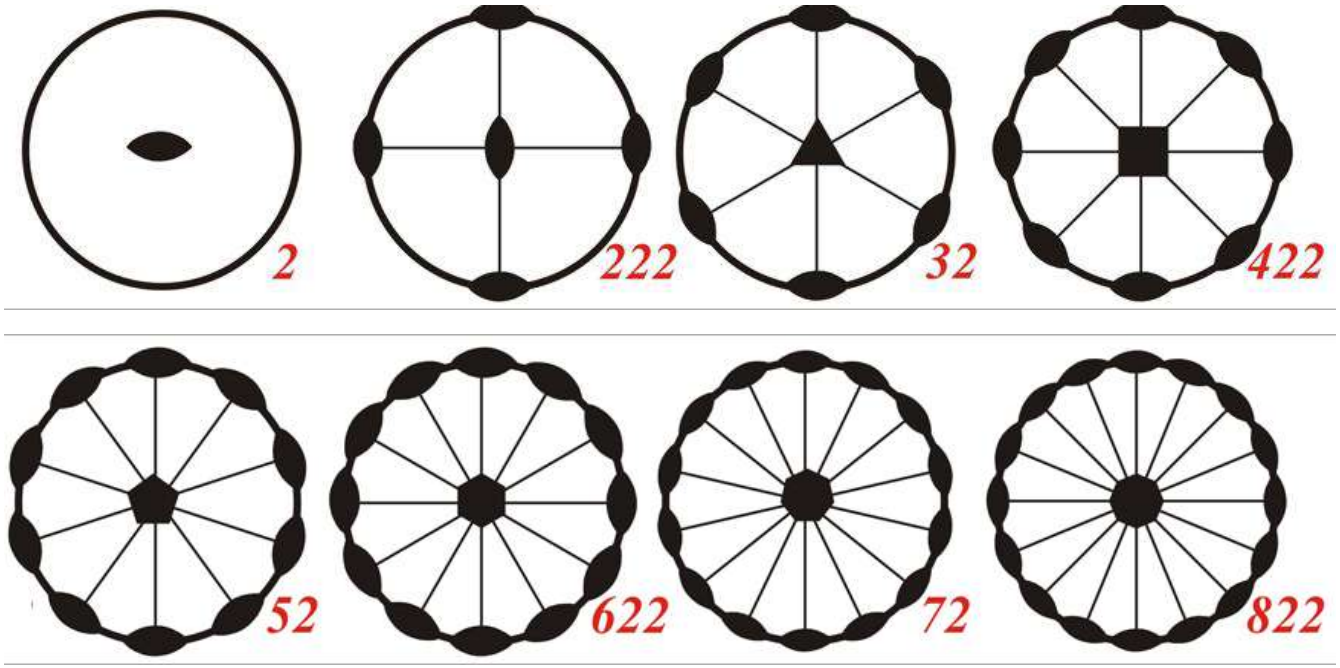
Группа ∞/m вращающегося цилиндра *правая* и *левая*

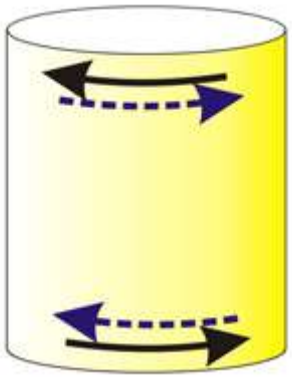




Описывает симметрию однородного магнитного поля

Группа ∞ 2
скрученного цилиндра
правая и *левая*

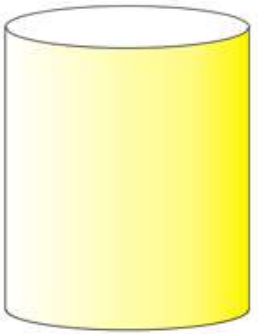




Описывает
симметрию
оптически активной
анизотропной среды

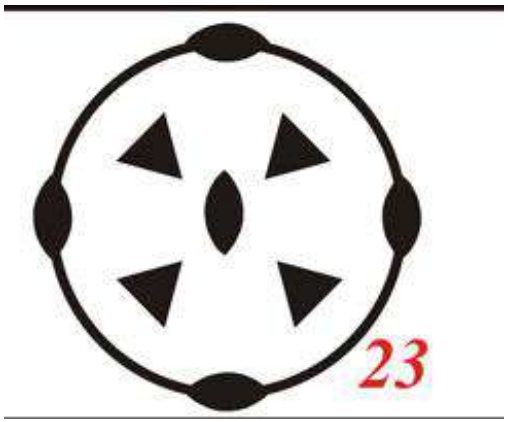
Группа ∞ /*m mm*
неподвижного цилиндра



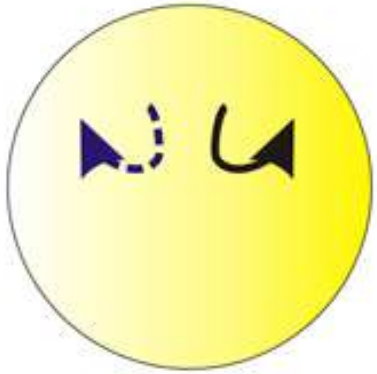


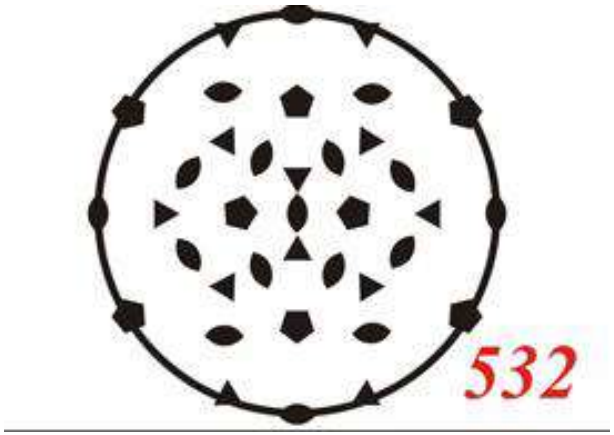
Описывает симметрию однородного поля одноосных механических напряжений (сжатие, растяжение)

Группа ∞ / ∞ вращающейся сферы *правая и левая*









Описывает симметрию оптически активной изотропной среды

Ой, еще не знаем

Группа $\infty / \infty m$ неподвижной сферы

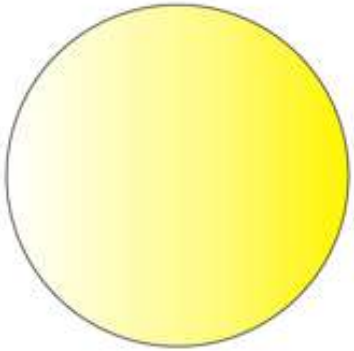








Ой, еще не знаем-2



Описывает симметрию скалярных воздействий (однородное нагревание, гидростатическое сжатие)

Принцип Неймана



немецкий физик, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1838). Труды посвящены электричеству, оптике, магнетизму. Установил связь симметрии физических свойств кристалла с симметрией его формы.

Принцип Ф. Неймана заключается в том, что физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл, но оно обязательно должно включать в себя и симметрию точечной группы кристалла.

Смысл принципа Неймана заключается в том, что преобразование симметрии, свойственное кристаллу, не может изменить его физические свойства.

Принцип Неймана
указывает лишь на возможность, но не обязательность проявления определенного физического свойства у данного кристалла, т.е. является необходимым, но недостаточным условием.

Используя этот принцип, можно:

1) с одной стороны, *зная группу симметрии кристалла, предсказать его возможные физические свойства*,

2) с другой стороны, *зная физические свойства, установить у кристаллов каких классов симметрии они возможны*.

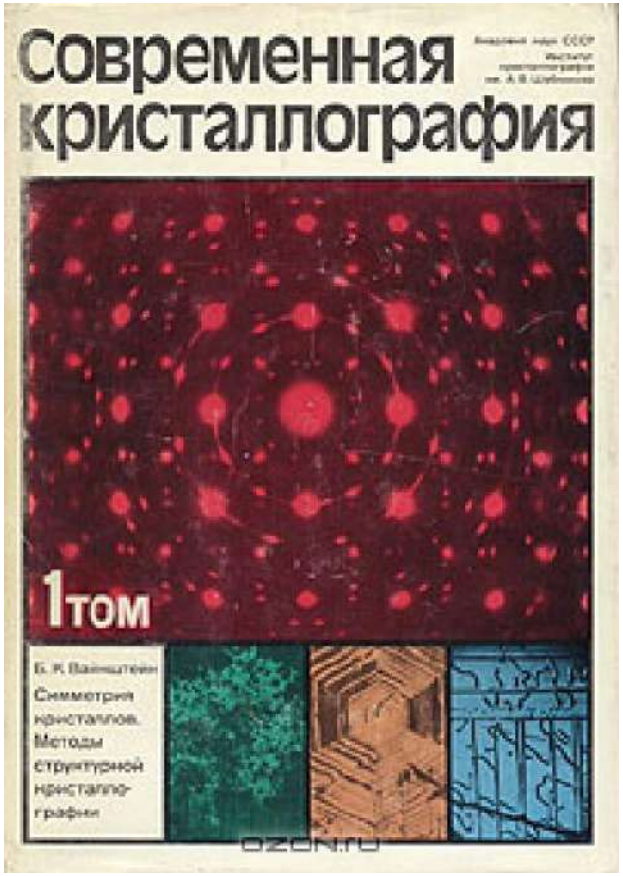


немецкий физик-теоретик (1850-1919)

Вольдемар Фойгт

уточнил принцип Неймана и сформулировал его следующим образом:

группа симметрии любого физического свойства должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла.



Группа симметрии физического свойства должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла.

Таблица 5. Соотношения между симметрией кристаллов и симметрией их физических свойств

Группа K	Симметрия тензорных свойств									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\bar{1}$	—	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	—	—	—	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
m	m	∞/m	$2/m$	$2/m$	m	m	m	$2/m$	$2/m$	$2/m$
2	∞mm	∞/m	$2/m$	$2/m$	2	2	2	$2/m$	$2/m$	$2/m$
$2/m$	—	∞/m	$2/m$	$2/m$	—	—	—	$2/m$	$2/m$	$2/m$
222	—	—	mmm	—	222	—	222	mmm	mmm	mmm
$mm2$	∞mm	—	mmm	—	—	$mm2$	$2mm$	mmm	mmm	mmm
mmm	—	—	mmm	—	—	—	—	mmm	mmm	mmm
4	∞mm	∞/m	∞/mmm	∞/m	$\infty 22$	∞	∞	∞/m	$4/m$	$4/m$
$\bar{4}$	—	∞/m	∞/mmm	∞/m	$\bar{4}$	—	$\bar{4}$	∞/m	$4/m$	$4/m$
$4/m$	—	∞/m	∞/mmm	∞/m	—	—	—	∞/m	$4/m$	$4/m$
422	—	—	∞/mmm	—	$\infty 22$	—	$\infty 22$	∞/mmm	$4/mmm$	$4/mmm$
$4mm$	∞mm	—	∞/mmm	—	—	—	∞mm	∞/mmm	$4/mmm$	$4/mmm$
$\bar{4}2m$	—	—	∞/mmm	—	$\bar{4}2m$	—	$\bar{4}2m$	∞/mmm	$4/mmm$	$4/mmm$
$4/mmm$	—	—	∞/mmm	—	—	—	—	∞/mmm	$4/mmm$	$4/mmm$
3	∞mm	∞/m	∞/mmm	∞/m	$\infty 22$	∞	3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$
$\bar{3}$	—	∞/m	∞/mmm	∞/m	—	—	—	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$
32	—	—	∞/mmm	—	$\infty 22$	—	32	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$
$3m$	∞mm	—	∞/mmm	—	—	—	$3m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$
$\bar{3}m$										$\bar{3}m$
6										∞/m
$\bar{6}$										∞/m
$6/m$	—	∞/m	∞/mmm	∞/m	—	—	—	∞/m	∞/mmm	∞/m
622	—	—	∞/mmm	—	$\infty 22$	—	$\infty 22$	∞/mmm	∞/mmm	∞/mmm
$6mm$	∞mm	—	∞/mmm	—	—	—	∞mm	∞/mmm	∞/mmm	∞/mmm
$\bar{6}m2$	—	—	∞/mmm	—	—	—	$\bar{6}m2$	∞/mmm	∞/mmm	∞/mmm
$6mmm$	—	—	∞/mmm	—	—	—	—	∞/mmm	∞/mmm	∞/mmm
23	—	—	$\infty/\infty mm$	—	∞/∞	—	$\bar{4}3m$	$m3m$	$m3m$	$m3$
$m3$	—	—	$\infty/\infty mm$	—	—	—	—	$m3m$	$m3m$	$m3$
432	—	—	$\infty/\infty mm$	—	∞/∞	—	—	—	$m3m$	$m3m$
$\bar{4}3m$	—	—	$\infty/\infty mm$	—	—	—	$\bar{4}3m$	—	$m3m$	$m3m$
$m3m$	—	—	$\infty/\infty mm$	—	—	—	—	—	$m3m$	$m3m$

Примечание. Цифры в головках колонок означают свойства, описываемые следующими тензорами: 1 — полярным вектором и антисимметричным псевдотензором 2-го ранга, V и $\varepsilon[V^2]$; 2 — аксиальным вектором и антисимметричным полярным тензором 2-го ранга, εV и $[V^2]$; 3 — симметричным полярным тензором 2-го ранга, $[V^2]$; 4 — несимметричным полярным тензором 2-го ранга, V^2; 5 — симметричным псевдотензором 2-го ранга, $\varepsilon[V^2]$; 6 — несимметричным псевдотензором 2-го ранга, εV^2; 7 — полярным тензором 3-го ранга, симметричным по паре индексов, $V[V^2]$; 8 — псевдотензором 3-го ранга, симметричным по паре индексов, $\varepsilon V[V^2]$; 9 — полярным тензором 4-го ранга, симметричным по двум парам индексов и их перестановке, $[(V^2)^2]$; 10 — полярным тензором 4-го ранга, симметричным по двум парам индексов, $[V^2]^2$.

Физические свойства кристаллов определяются:

1) природой химических элементов, входящих в их состав;

2) взаимным расположением атомов в кристаллической структуре;

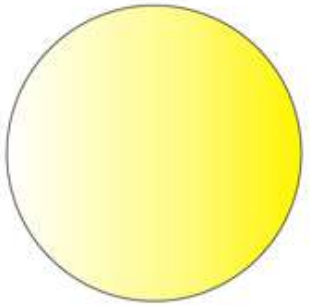
3) несовершенствами структур реальных кристаллов;

4) Размерными характеристиками образца (нано- макро- в 1, 2, 3 направлениях).

Скалярные, векторные и тензорные свойства

Скалярные свойства - физические величины, величина которых не зависит от направления, в котором они определяются.

Их симметрия описывается предельной группой $\infty/\infty m$.

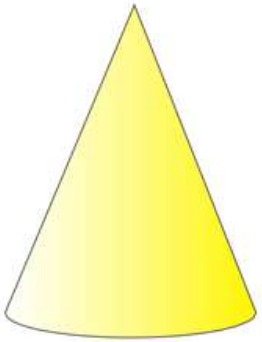


Векторные свойства возникают в кристалле, как анизотропной среде, при скалярном – изотропном - воздействии на него, т. е. воздействии, не зависящем от направления.

Вектор *a* определенной длины и направления, задается его проекциями – компонентами этого вектора

a1, a2, a3 - на координатные оси X, Y, Z.

Симметрия векторного свойства соответствует симметрии неподвижного конуса - $\infty m m$.



Тензорные свойства – это направленные физические величины, описываемые в некоторой системе координат. Если одна векторная величина $\boldsymbol{b}$ является функцией другой $\boldsymbol{a}$, то в простейшем случае они связаны линейной зависимостью:

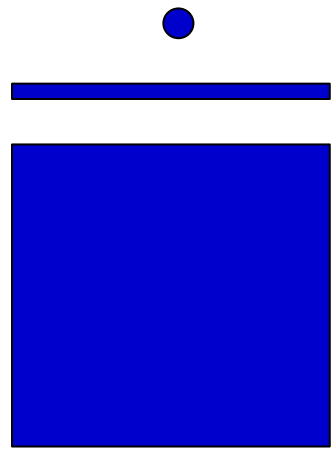
$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{a}.$$

связь между этими векторами ($\boldsymbol{a}$ и $\boldsymbol{b}$) зависит от их направления. При этом каждая компонента вектора $\boldsymbol{b}$ ($\boldsymbol{b_1}$, $\boldsymbol{b_2}$, $\boldsymbol{b_3}$) является линейной функцией каждой компоненты вектора $\boldsymbol{a}$ ($\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$, $\boldsymbol{a_3}$) и может быть выражена системой линейных уравнений:

$$\boldsymbol{b_1} = T_{11} \cdot \boldsymbol{a_1} + T_{12} \cdot \boldsymbol{a_2} + T_{13} \cdot \boldsymbol{a_3}$$
$$\boldsymbol{b_2} = T_{21} \cdot \boldsymbol{a_1} + T_{22} \cdot \boldsymbol{a_2} + T_{23} \cdot \boldsymbol{a_3}$$
$$\boldsymbol{b_3} = T_{31} \cdot \boldsymbol{a_3} + T_{32} \cdot \boldsymbol{a_2} + T_{33} \cdot \boldsymbol{a_3}$$

Девять коэффициентов T_{ij}, где i,j = 1, 2, 3, выписанные для удобства в виде квадратной таблицы и заключенные в квадратные скобки, обозначают ***тензор второго ранга***:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$



скаляр

вектор

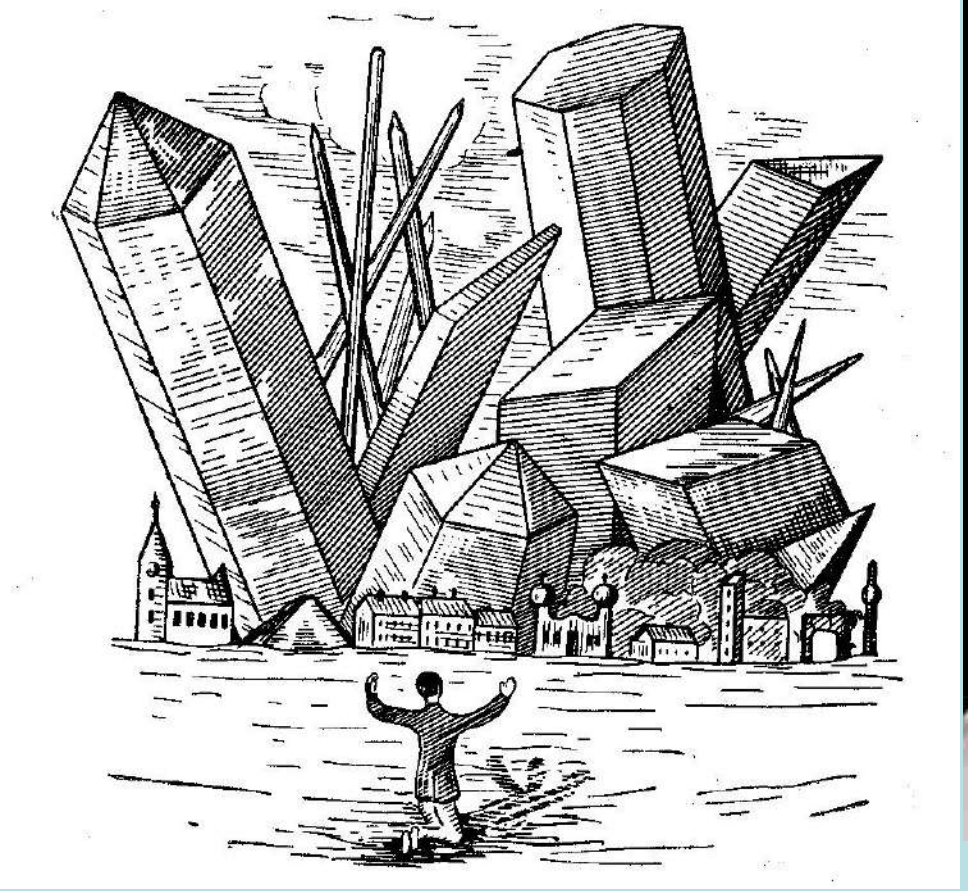
тензор 2 ранга

Коэффициенты – ***компоненты*** этого *тензора* – представляют собой ***определенные физические величины*** в заданной системе координат. Число подстрочных индексов у компонент тензора соответствует его ***рангу***.

Лекция 11

ОСНОВЫ РОСТА И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА





Кристаллы – самые прекрасные творения неживой природы.

Еще с глубокой древности люди восхищались удивительно правильной огранкой природных кристаллов, порой кристаллам приписывали магическую силу, которая выше возможностей человеческого познания.















Образование кристаллов в природе





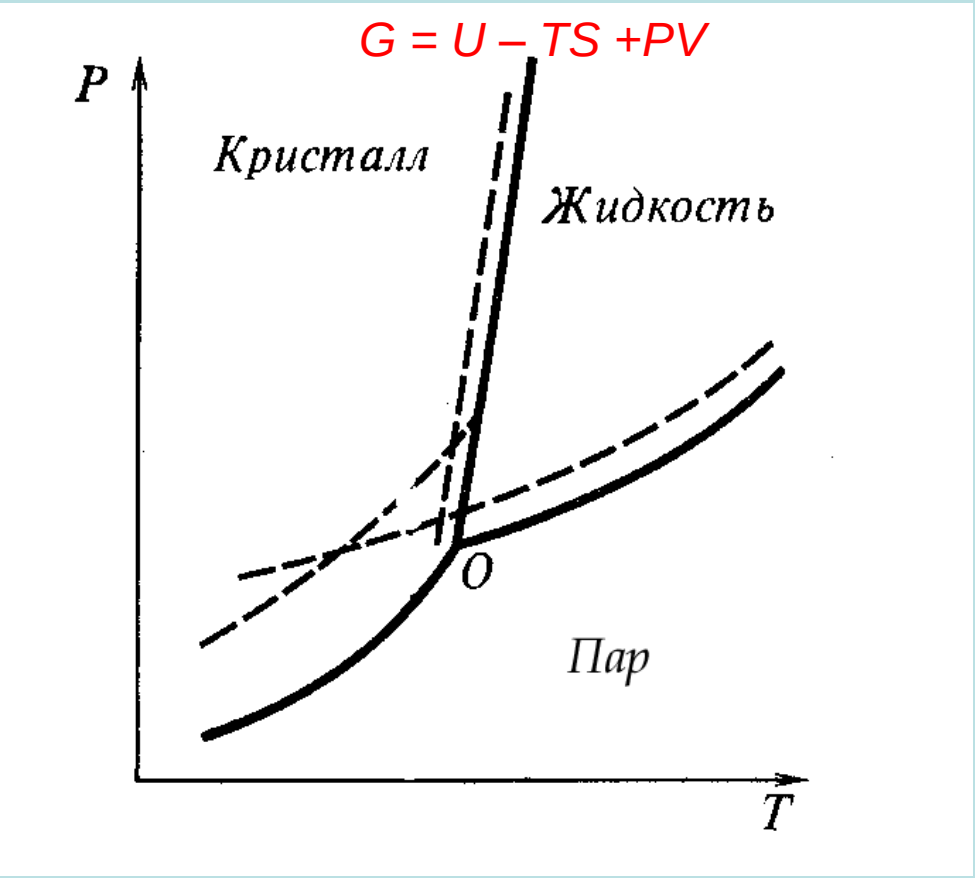








Причины и условия образования кристаллов



Фазовая диаграмма пар – кристалл – жидкая фаза с границами метастабильности, показанными штриховыми линиями

Процесс кристаллизации энергетически выгоден.
На форму кристалла накладывают отпечаток изменяющиеся условия кристаллизации: температура, давление, химизм и динамика среды и т.д.
Кристаллы, приспосабливаясь к изменяющимся условиям и используя все возможности для быстрого роста, меняют свой облик.

Образование кристаллов в природе

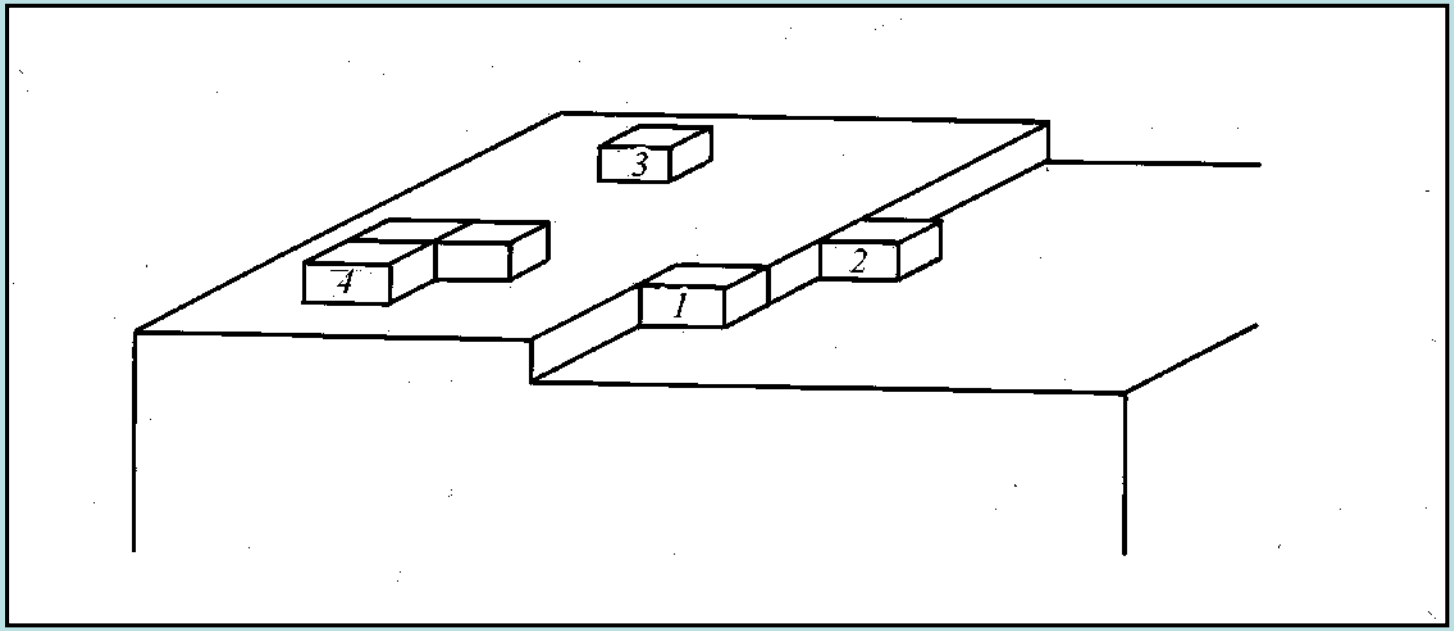
- В природе кристаллы образуется при различных геологических процессах из растворов, расплавов, газовой или твердой фазы:

- ***- из водных растворов,***
- ***- из расплава – огненно-жидкой магмы,***
- ***- из газов и паров,***
- ***- при перекристаллизации твердых веществ.***

Механизмы роста кристаллов

В 1927 г. теоретические работы немецкого физика *Вальтера Косселя* (1888 – 1956) и болгарского физика *И. Н. Странского* положили начало молекулярно-кинетической теории роста кристаллов.

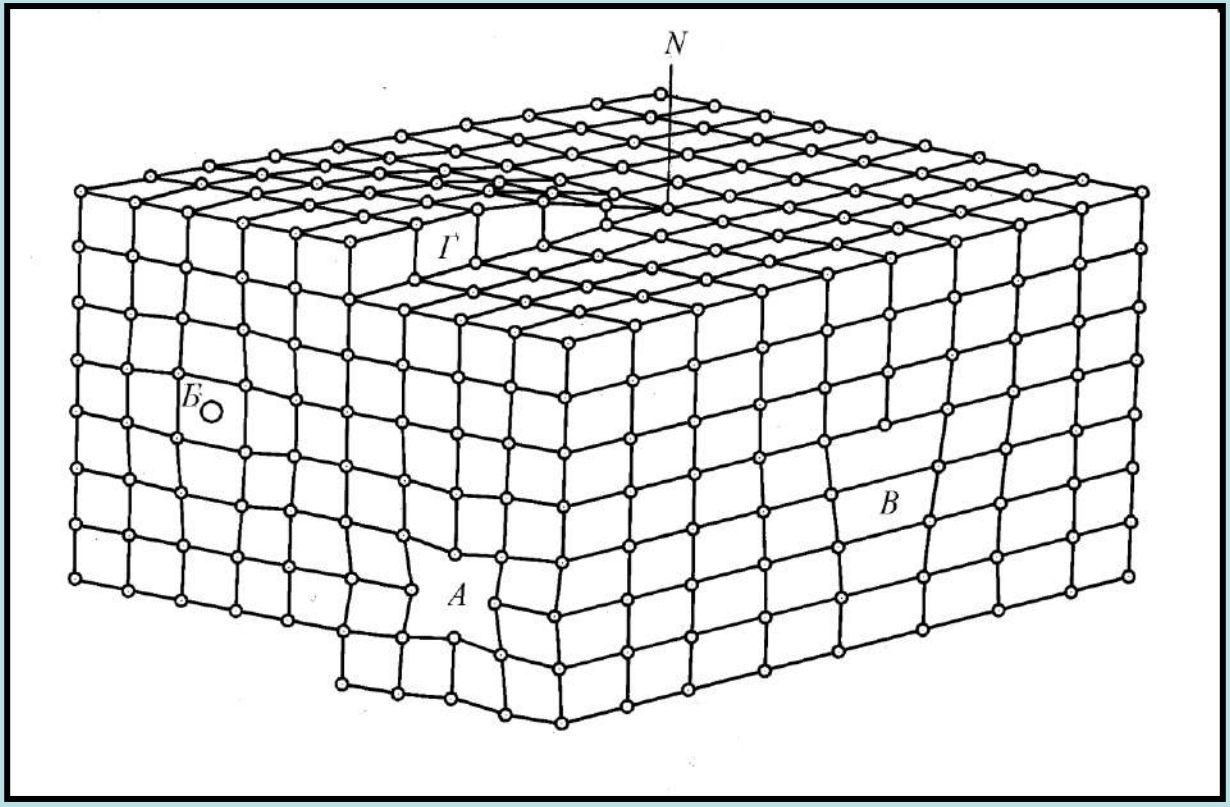
Молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов



Различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

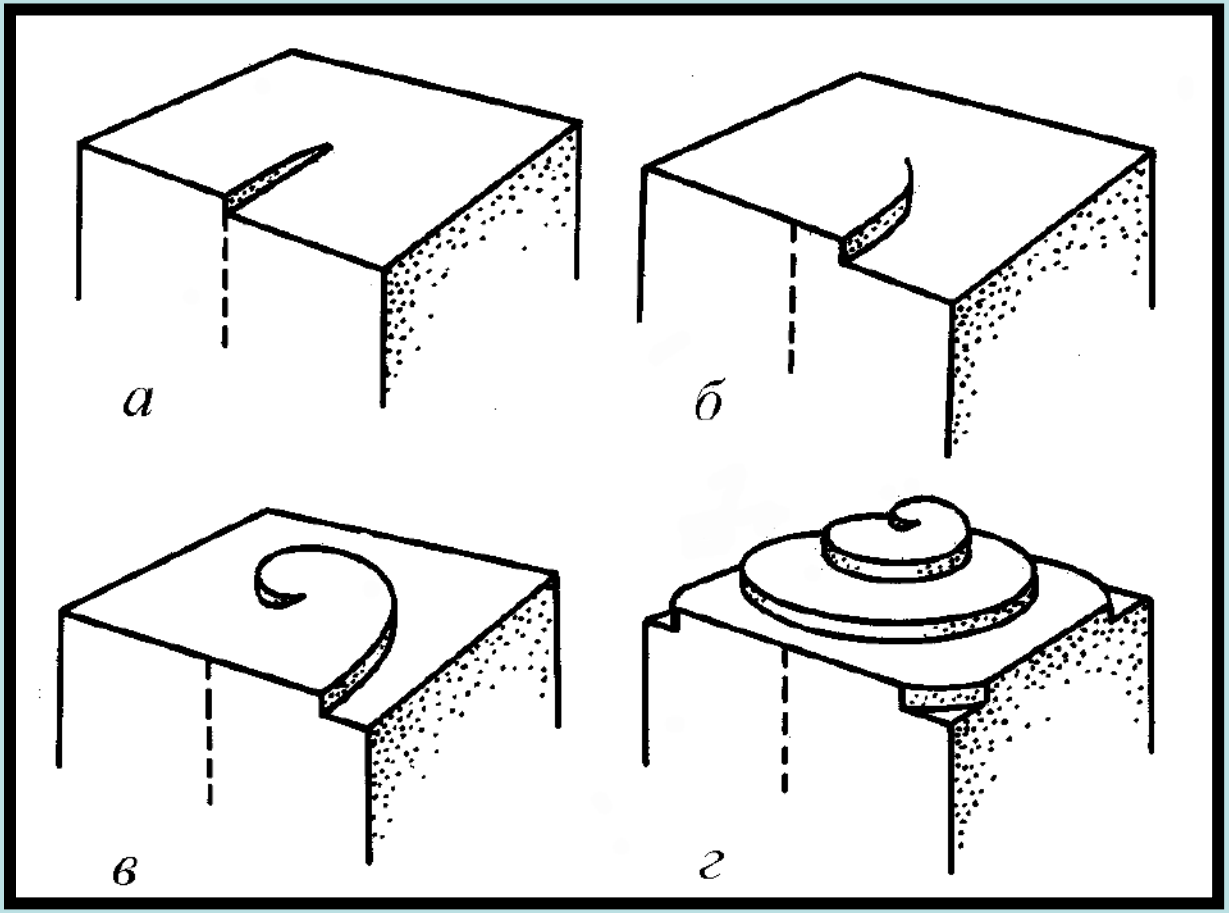
Время зарождения и достройки новых слоев определяют скорость роста граней кристалла.

Структурные дефекты в кристаллах

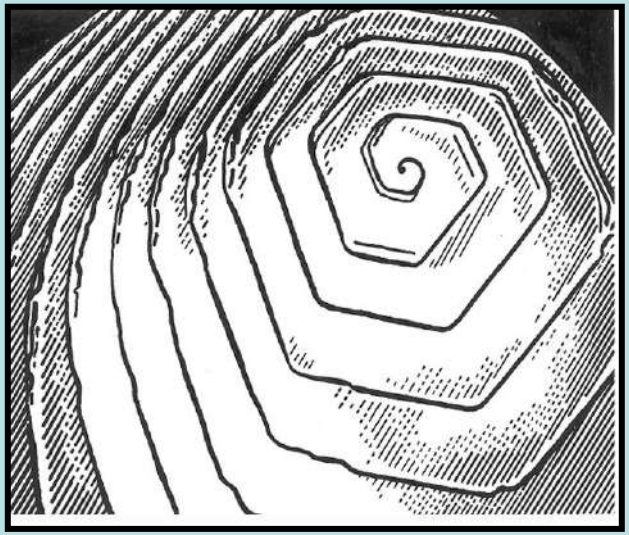


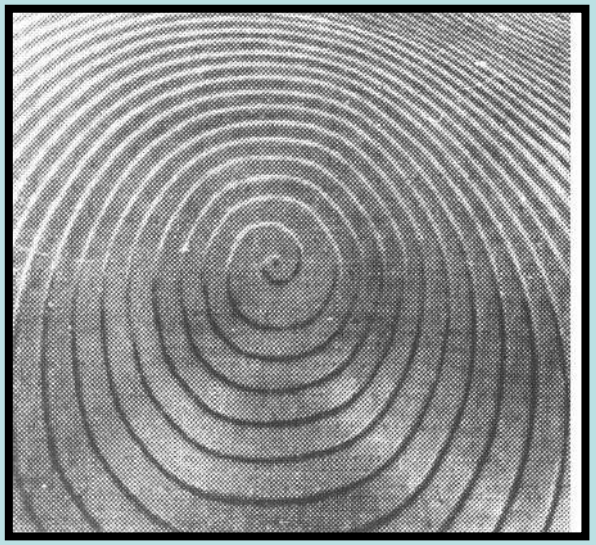
Типы дефектов кристаллических структур: *точечные* дефекты – вакансия (А), внедрение атома в междоузлие (Б); *линейные* дефекты – краевая дислокация (В), *винтовая дислокация* (Г) + сама поверхность кристалла – это двумерный дефект

Схема спирального роста кристалла



Винтовые дислокации





Спирали роста на гранях кристаллов

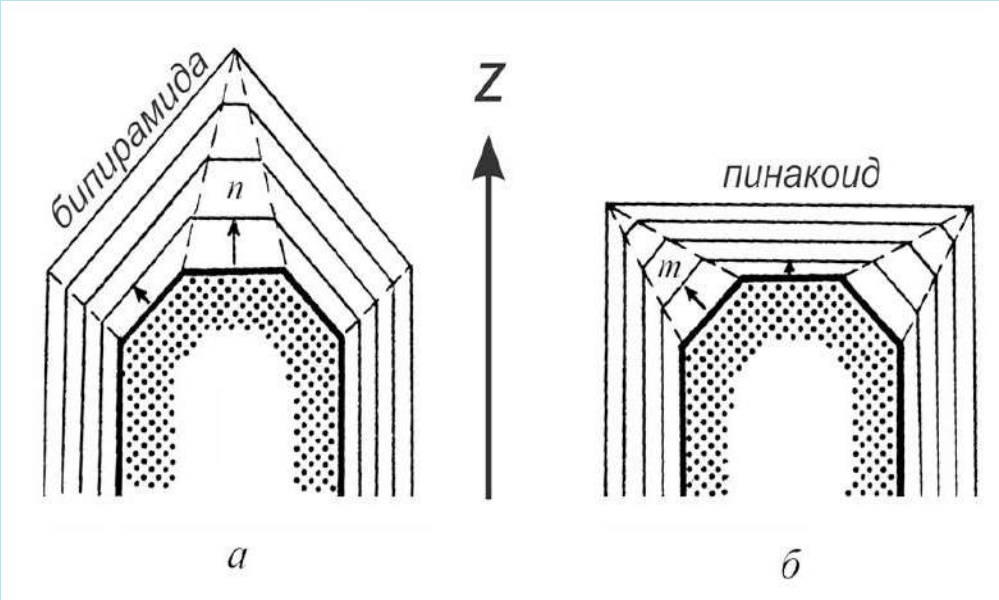
В 1945 г. российский кристаллограф ***Г. Г. Леммлейн*** (1901 – 1963) обнаружил на поверхности граней кристаллов спирали роста. В 1949 г. английским ученым ***Ф. Франком*** (1884 - 1966) предложена теория несовершенного роста кристаллов - роста граней на основе представлений о винтовых дислокациях.

Формы роста кристаллов в природе

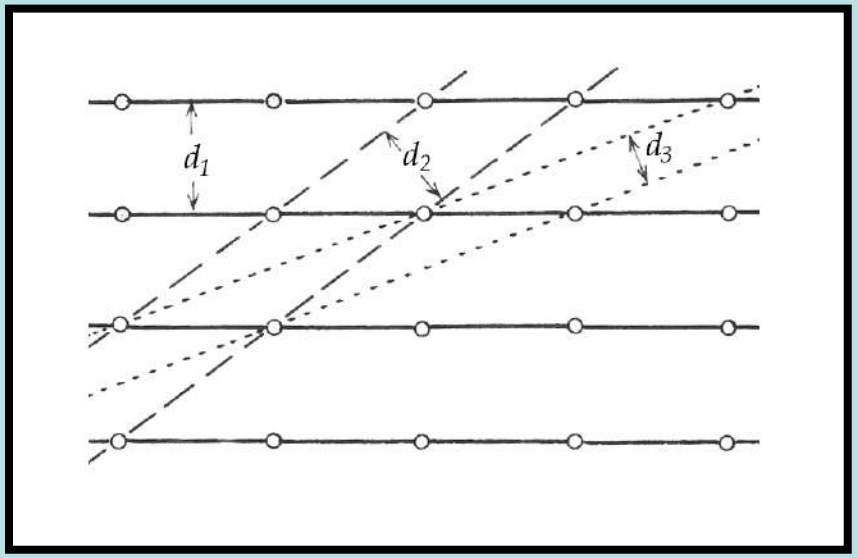
Известный советский минералог и геохимик А.Е. Ферсман писал: «*Кристалл неизменно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое*».

Таким образом, огранка и форма реальных кристаллов, хотя и нарушает его внутреннюю идеальную красоту, но несет в себе информацию о целом ряде вопросов, на которые идеальная модель ответить не может.

Главнейший фактор, определяющий огранку – внутреннее строение кристалла, так как внешняя форма кристалла является отражением его внутреннего строения. Наблюдения этой взаимосвязи привели в начале 20-ого века к ***правилу Кюри-Вульфа***: наиболее развитыми на поверхности кристалла являются грани с наименьшими скоростями роста



Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов



Схема, иллюстрирующая различные межплоскостные расстояния (d) в структуре кристалла

Закон Браве:

грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток – ретикулярным плотностям граней .

Минимальными скоростями роста обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние (d) между которыми наибольшее, а следовательно, узловые сетки самые плотные

Равновесная огранка кристалла

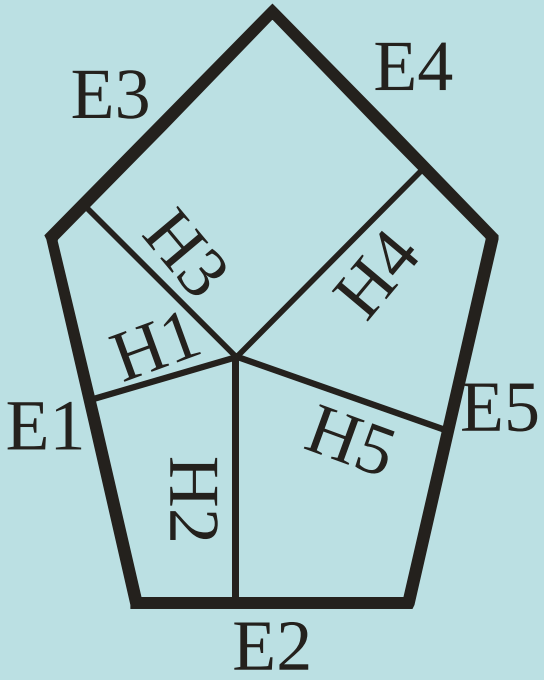
Определяется отношением *поверхностных энергий* граней различных простых форм. Она является мерой термодинамической стабильности грани кристалла. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{пов}$ (не больше нескольких **Дж**/м^2).

Согласно Гиббсу кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии со средой имеет форму, отвечающей ***минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме***

Развив это положение **Вульф вывел теорему**: *минимум поверхностной энергии достигается при таком взаимном расположении граней, когда они удалены от центра на расстояния, пропорциональные их* $E_{пов}$

Равновесная огранка кристалла

Для определения огранки необходимо рассчитать энергии всех возможных граней, которые могут принимать участие в огранке. Давно известно, что в огранке кристалла принимают участие лишь грани с максимальными межплоскостными расстояниями (небольшими индексы Миллера)

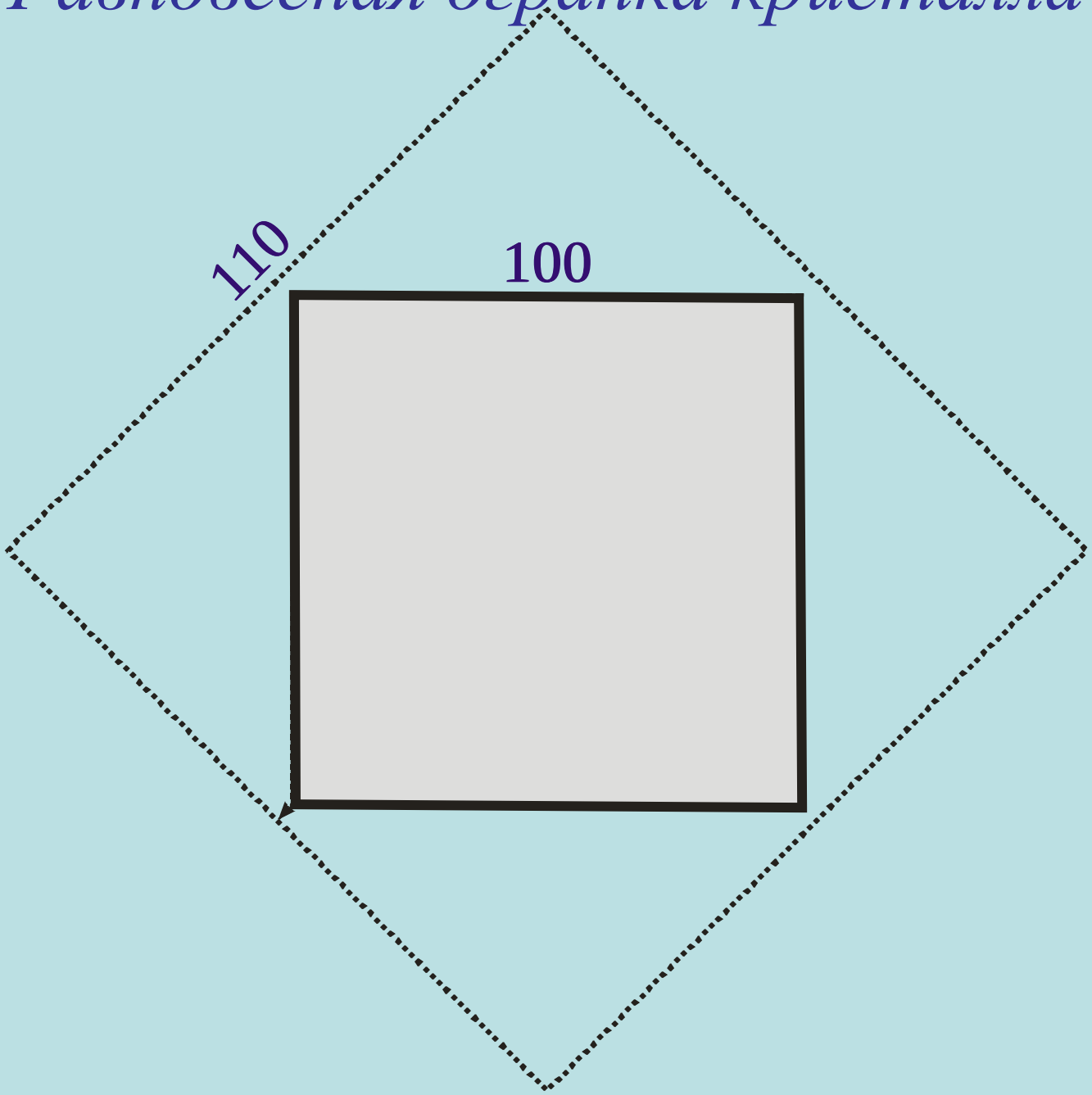


$$H1:H2:H3 = E1:E2:E3$$

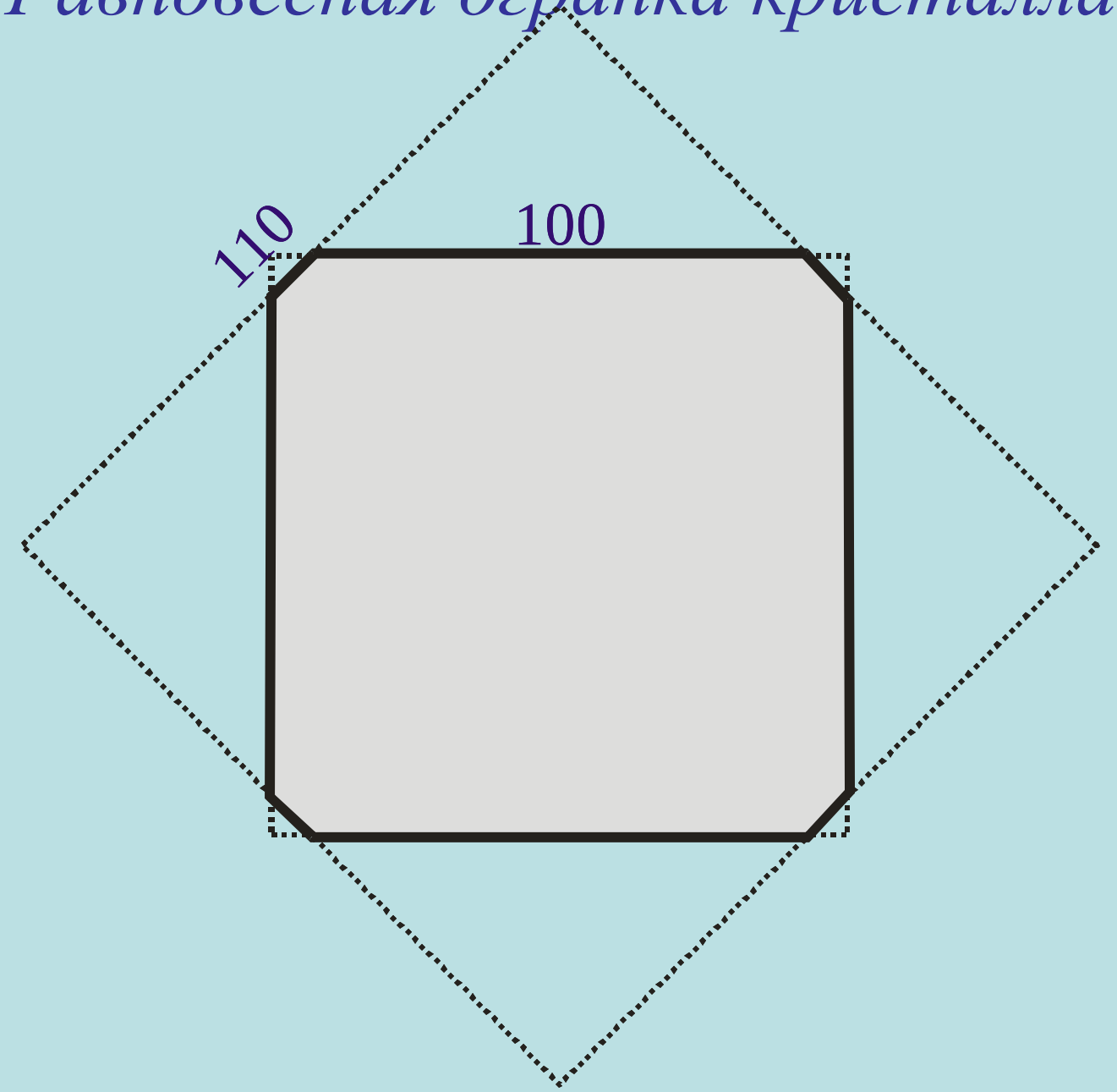
Те плоскости, которые расположены близко к 0 образуют огранку

Грани удаленные дальше не пересекаются с ближайшими и в огранке не участвуют

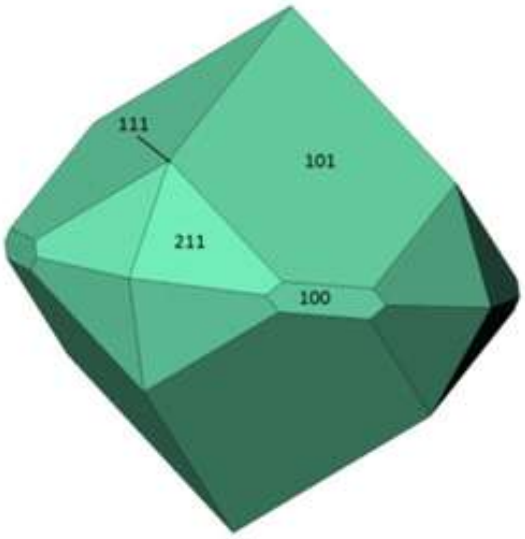
Равновесная огранка кристалла



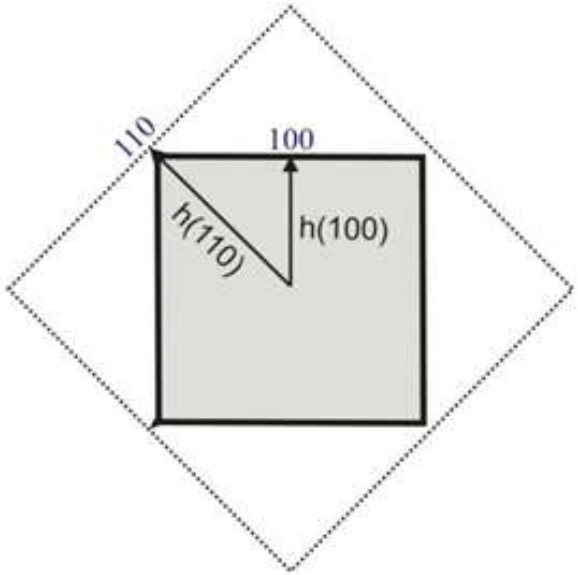
Равновесная огранка кристалла

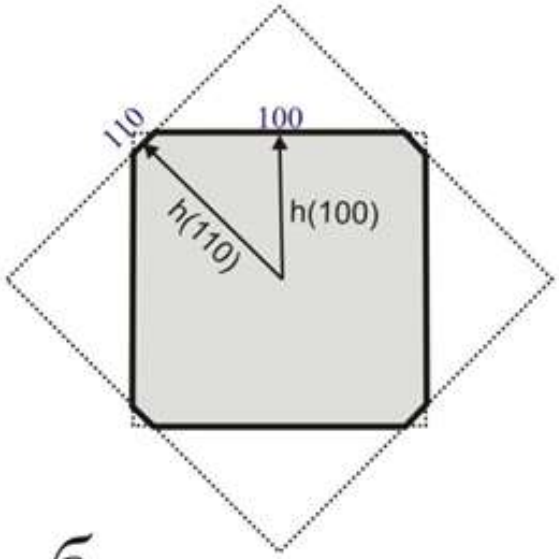


Равновесная огранка кристалла



а





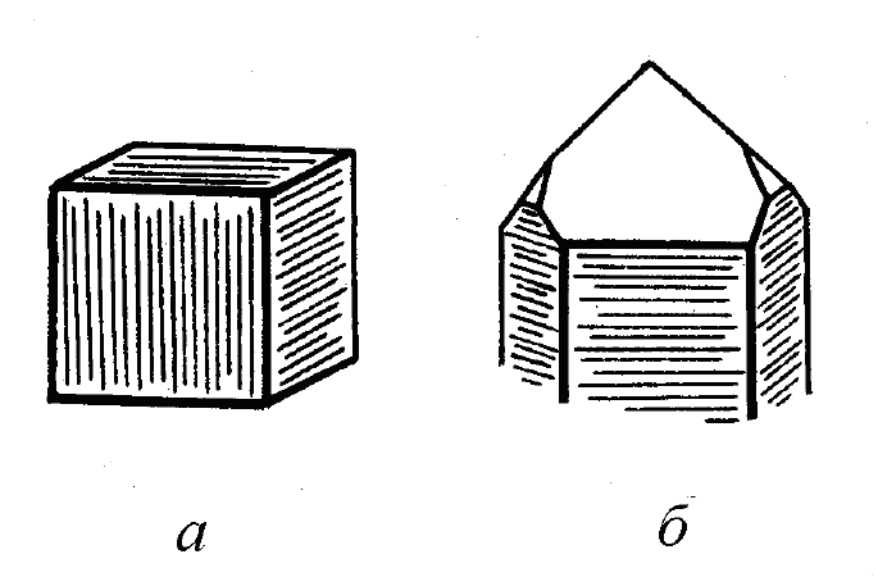
б

Рис. 6-2. *а* – реконструкция внешнего вида кристаллов циркона $ZrSiO_4$ на основе данных компьютерного расчета $E_{пов.}$ [*Никишаева и др.* 2016], *б* – иллюстрация смены габитуса кристалла при изменении соотношения поверхностных энергий простых форм.

Морфологические особенности реальных кристаллов

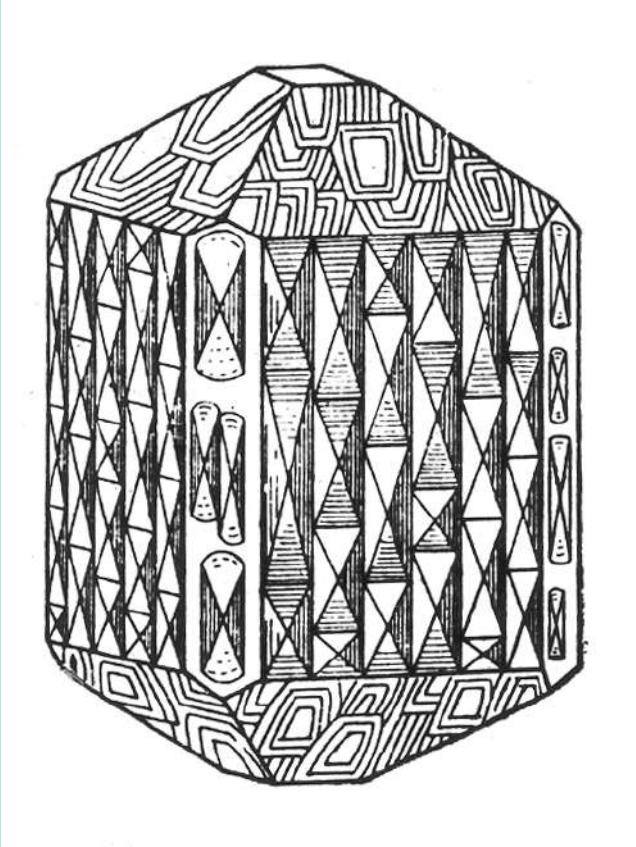
На изменение внешних условий кристаллы реагируют не только изменением своей внешней формы, но и появлением на гранях различных образований в виде слоев, штриховки, фигур растворения (травления) и т. д. Такая скульптура может отражать симметрию грани, на которой она возникла, и являться чутким индикатором условий кристаллизации

Хорошо известна штриховка на гранях пирита FeS_2. Штрихи, параллельные ребрам куба (представляющие собой фрагменты граней пентагон-додекаэдра), указывают не только на истинную симметрию кристаллов пирита но и на быструю смену условий кристаллизации при их образовании



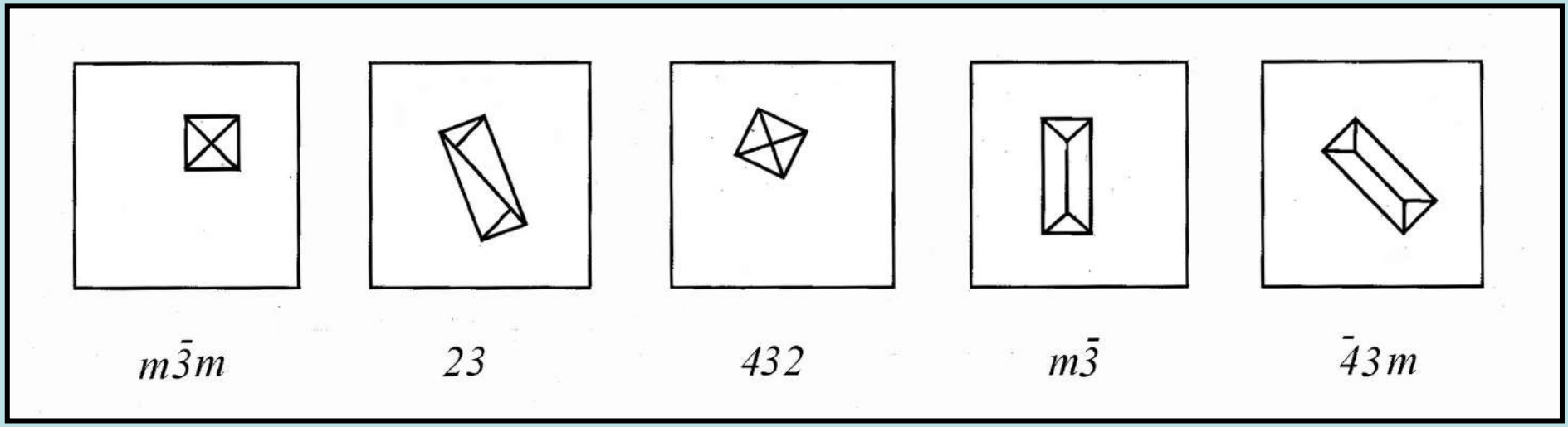
Характерная штриховка на гранях кристаллов пирита FeS_2 (*а*) и кварца SiO_2 (*б*)

Иногда на поверхности граней образуются пологие ***холмики роста***, появление которых объясняется наличием механических примесей, выходом винтовых дислокаций и другими факторами. Такие ***вицинальные холмики*** имеют самую разнообразную форму и ориентацию



Вицинали на гранях кристалла везувиана

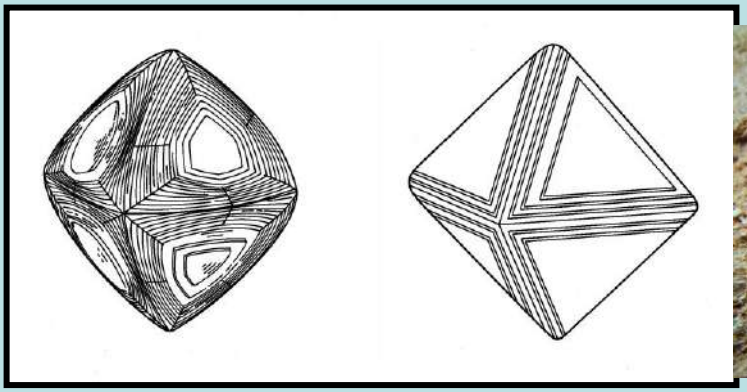
Реальную симметрию кристаллов можно выявить не только по фигурам роста, но и по ***фигурам растворения***, образующимся под действием природных растворов. Кроме того, подобрав соответствующий растворитель и нанеся его капли на разные по симметрии грани кристалла, получим, как результат растворения поверхности кристалла, фигуры травления, отличающиеся по форме и указывающие на их истинную симметрию



Фигуры травления на гранях куба различной симметрии

Анизотропия скоростей роста граней кристалла приводит к образованию выпуклых многогранников, тогда как анизотропия скоростей растворения – к образованию отрицательных форм – многогранных углублений – ***фигур растворения***

Если кристалл целиком поместить в ненасыщенный раствор, он сразу начнет растворяться, причем в первую очередь растворяться будут наиболее выступающие его части – вершины и ребра, вследствие чего кристалл приобретает округлую форму

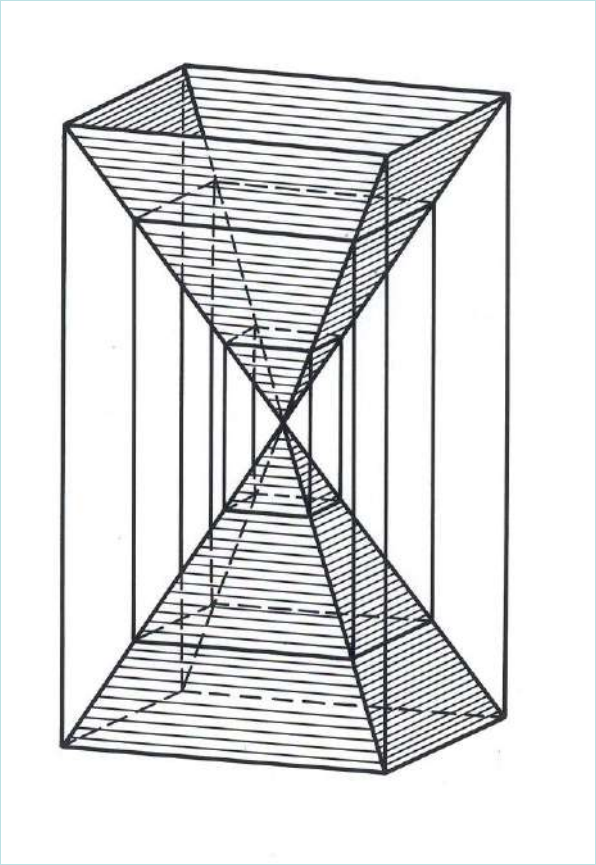




Фигуры растворения на гранях алмаза

Кристалл, помещенный в пересыщенную среду, начинает восстанавливать свою форму – «залечивать» искажения, ***регенерация***.

Признаки, указывающие на историю развития кристалла, называются ***типоморфными признаками (онтогения).***



Пирамиды роста граней в кристалле

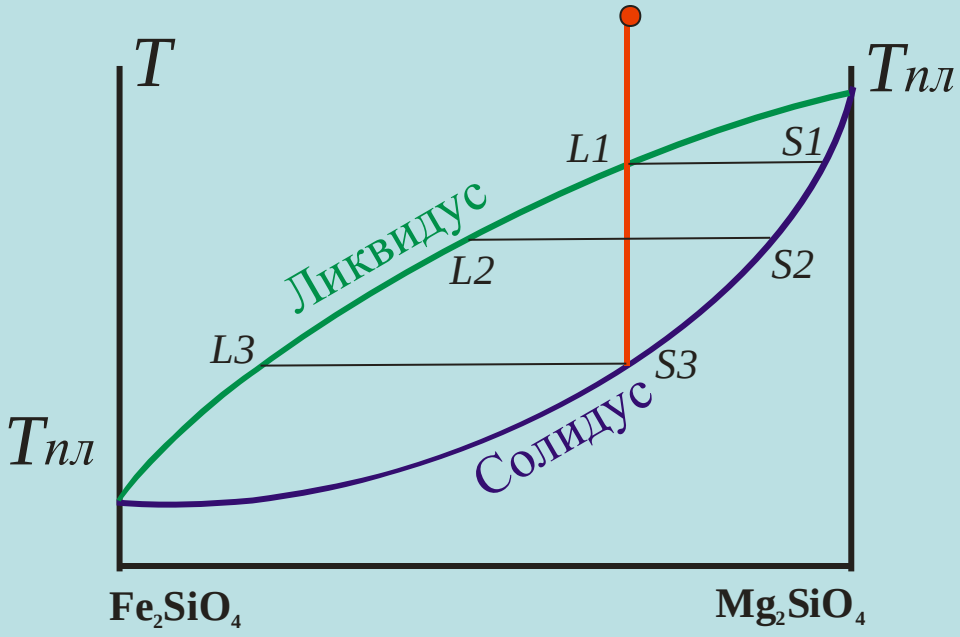
Грани разных простых форм захватывают примеси из маточного раствора в различных количествах. В результате кристалл оказывается дефектным, как бы разбитым на секторы – *пирамиды роста*, основанием которых служат грани кристалла, а вершинами – точка, совпадающая с началом кристаллизации. Неравномерное распределение примесей по пирамидам роста приводит к ***секториальному строению***

Признаки, указывающие на историю развития кристалла, называются ***типоморфными признаками.***

Если условия роста меняются периодически, то кристалл приобретает *зональное строение*, в основном являющееся следствием неравномерного распределения в разных слоях роста точечных дефектов. Зоны роста могут отличаться окраской, прозрачностью, наличием включений.



Схема зонального строения кристалла



Формы роста кристаллов

1) монокристаллические совершенные гранные формы (условия приближенные к идеальным: малые пересыщения, постоянный приток раствора, постоянный температурный градиент)

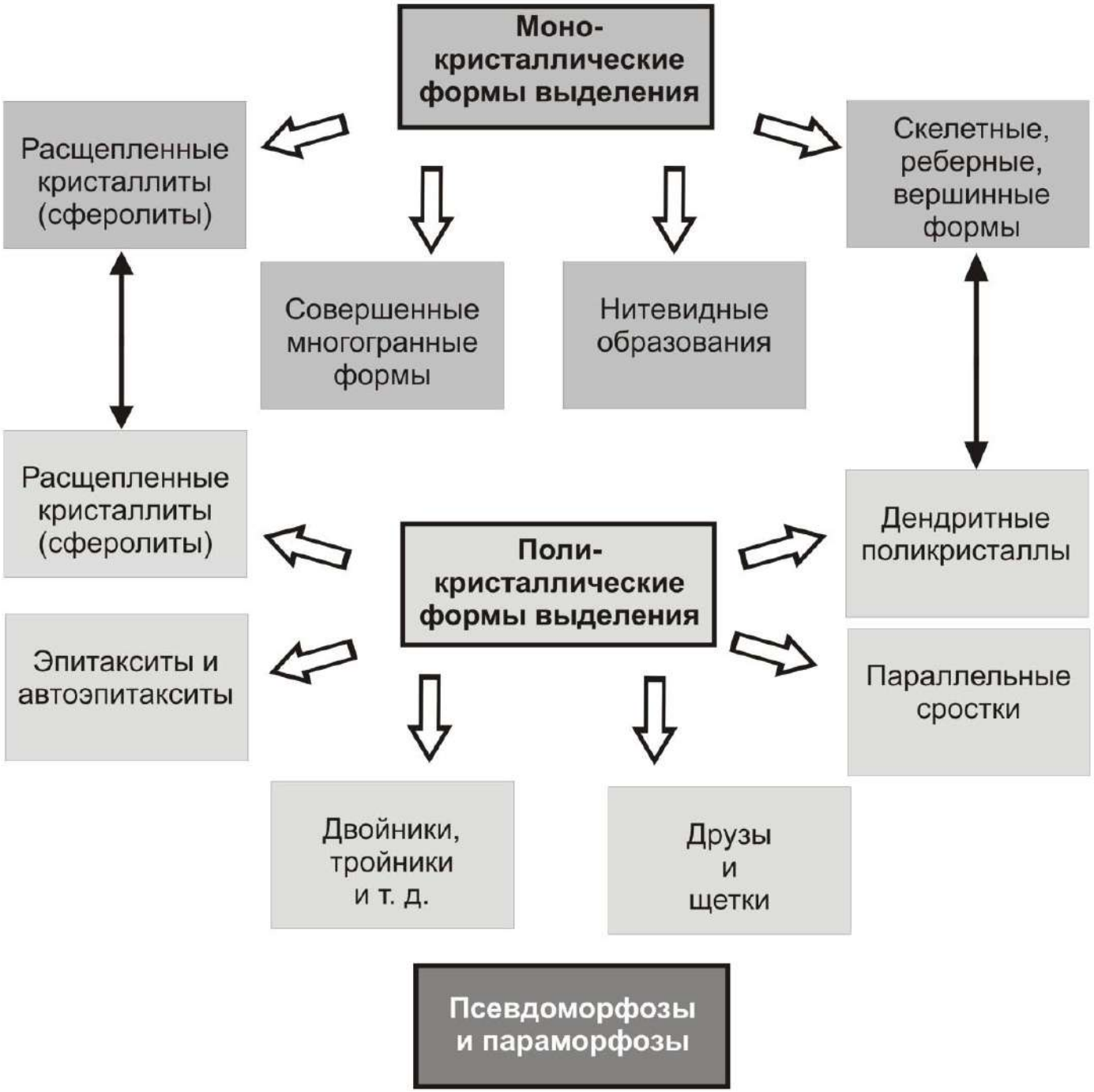
2) скелетные монокристальные формы

3) реберные и вершинные монокристальные формы

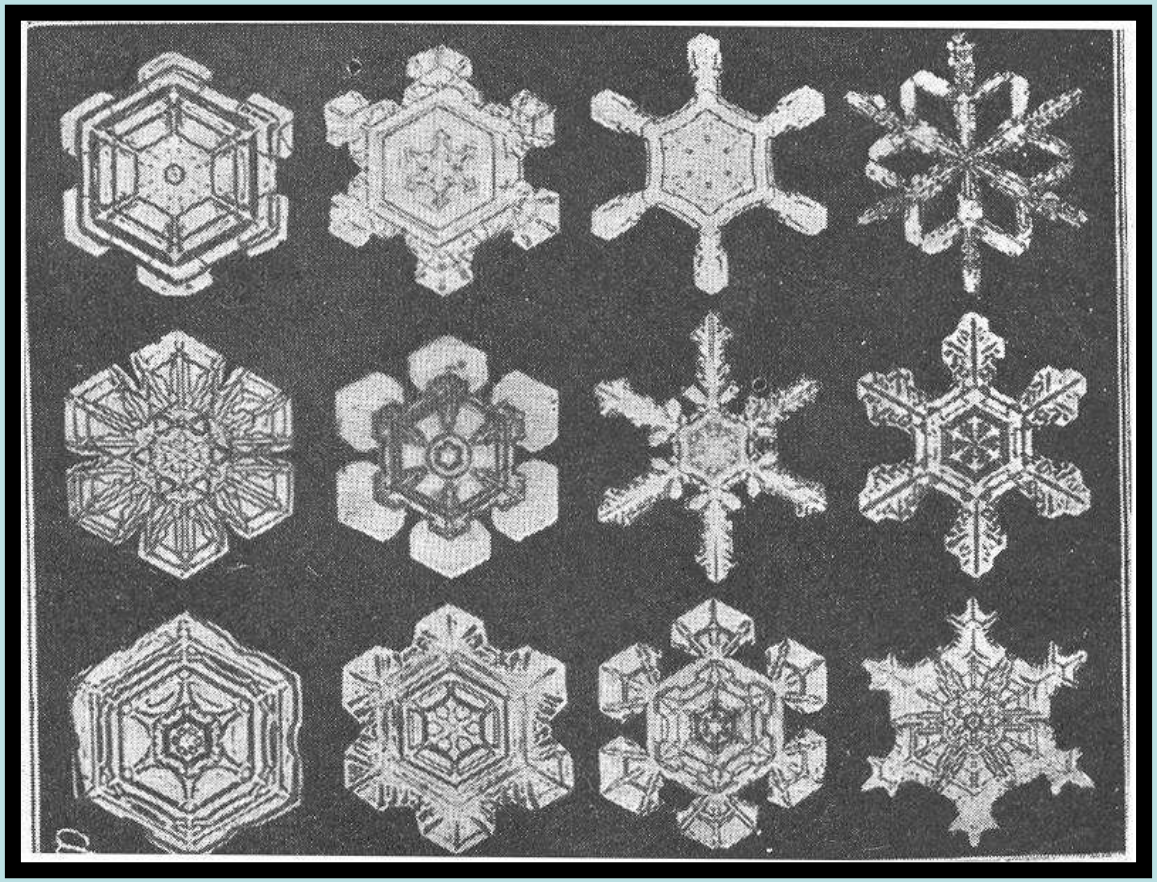
4) нитевидные монокристальные формы

5) дендритные поликристальные формы

6) расщепленные монокристаллы - сферолиты

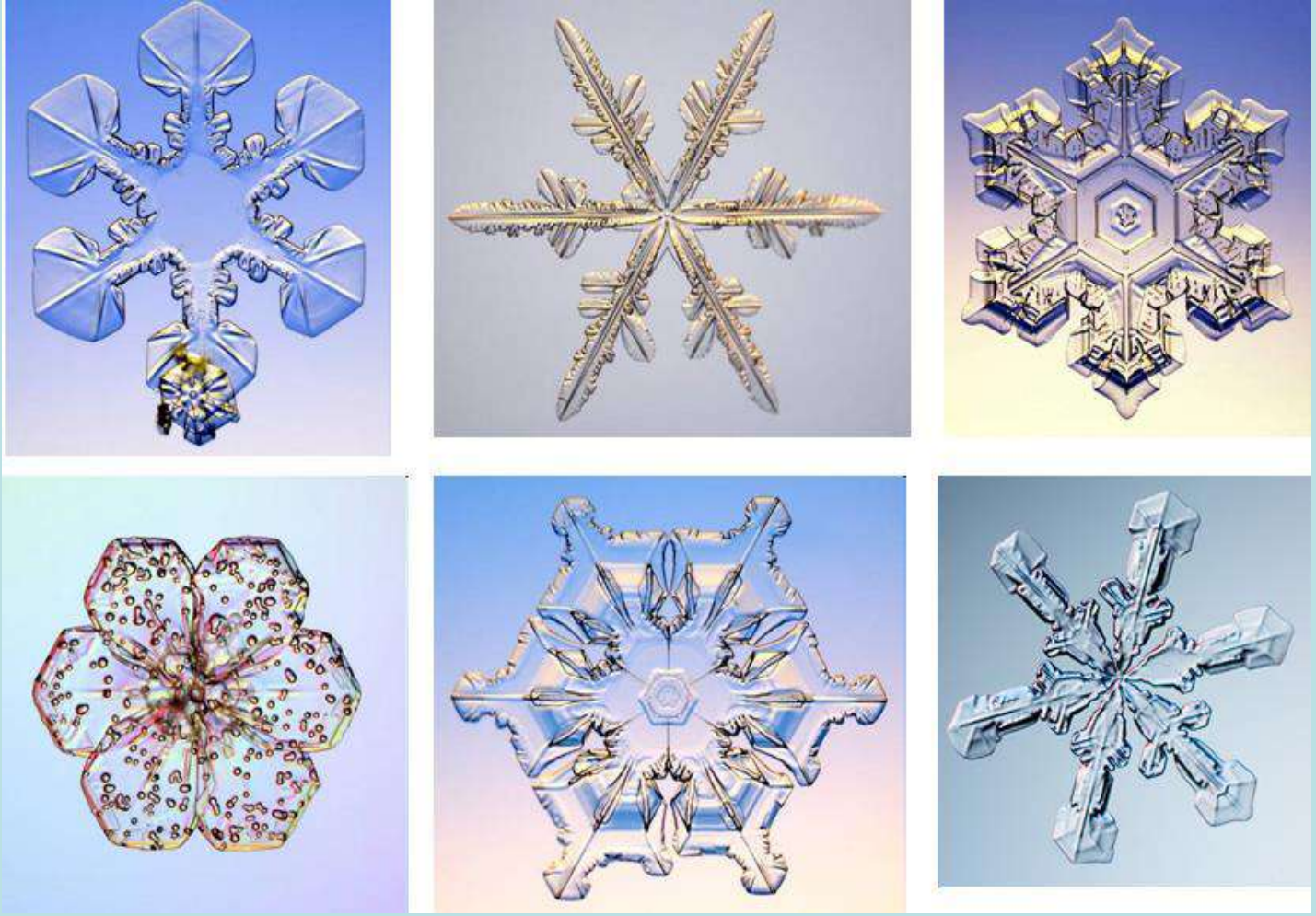

Моно-
кристаллические
формы выделения
Расщепленные
кристаллиты
(сферолиты)
Совершенные
многогранные
формы
Нитевидные
образования
Скелетные,
реберные,
вершинные
формы
Расщепленные
кристаллиты
(сферолиты)
Поли-
кристаллические
формы выделения
Дендритные
поликристаллы
Эпитакситы и
автоэпитакситы
Параллельные
сростки
Двойники,
тройники
и т. д.
Друзы
и
щетки
Псевдоморфозы
и параморфозы

2) Снежинки – пример скелетных форм кристаллов

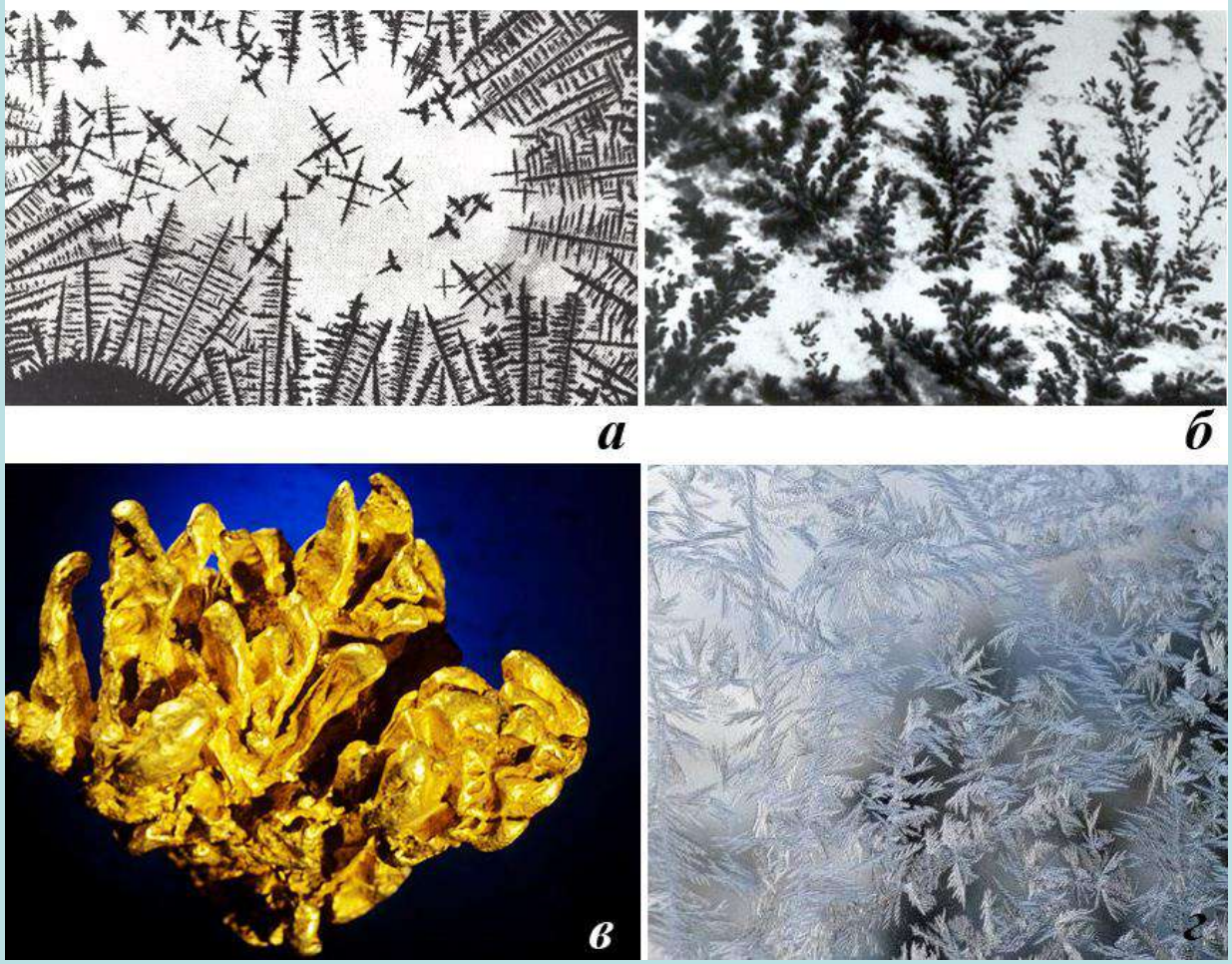


Кристалл, стремясь навстречу питательной среде, быстро наращивает массу ценой искажения формы.

Скелетные кристаллы развиваются *в условиях быстрого роста и высокой степени пересыщения*. Главной причиной образования таких форм является то, что к выступающим частям кристалла – вершинам и ребрам – подток питающего вещества более интенсивен, чем к остальным граням, которые в результате отстают в росте.



Так, ***скелетные*** и ***дендритные*** кристаллы развиваются в условиях исключительно быстрого роста и наличия избытка питающего вещества, из которого «строится» кристалл. Главной причиной образования таких форм является то, что к выступающим частям кристалла – вершинам и ребрам – подток питающего вещества более интенсивен, чем к граням, которые в результате отстают в росте. Поэтому кристалл быстро наращивает свою массу ценой искажения своей идеальной формы.

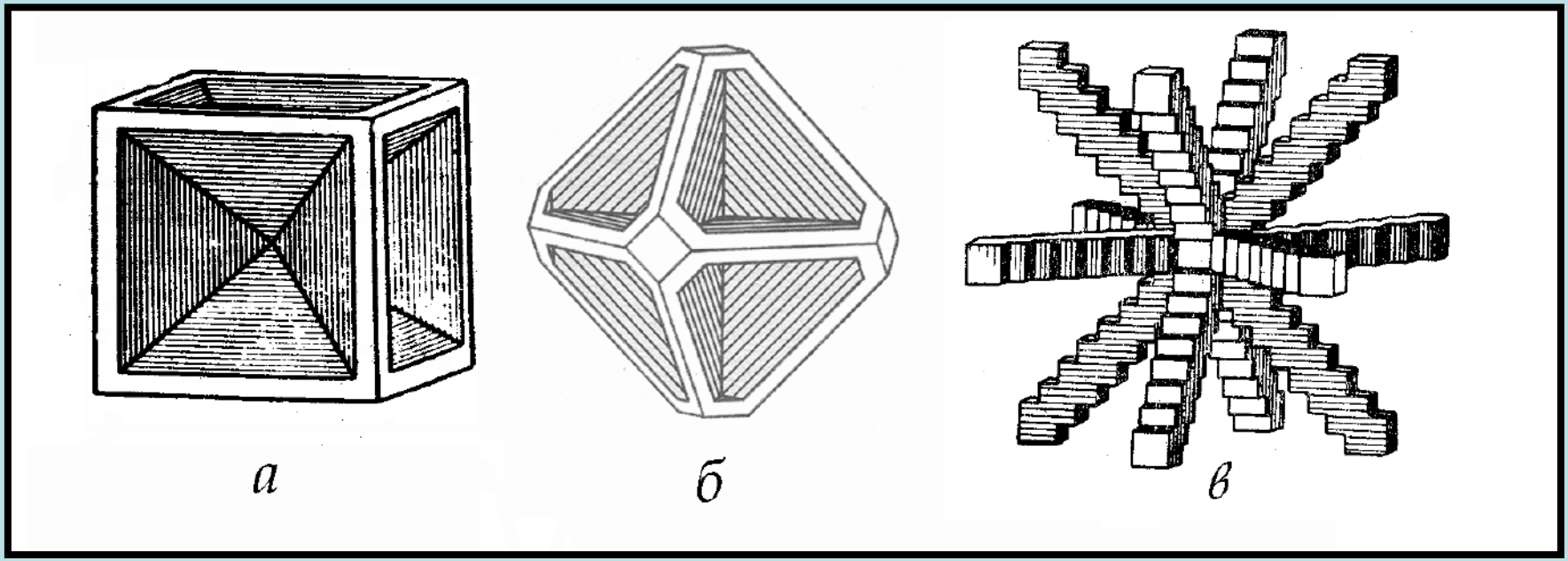


Дендритные формы роста: *а* – хлористого аммония, *б* – оксидов марганца, *в* – самородного золота (фото из коллекции музея им. Ферсмана), *г* – льда

Граница между терминами «скелетные» и «дендритные» формы достаточно условна, однако, чаще скелетными формами принято называть монокристаллы, а дендритными формами - поликристаллические образования

3) Реберные и вершинные формы

При быстром росте ребер и вершин на некоторых гранях образуются внутренние полости – в результате возникают воронкообразные кристаллы

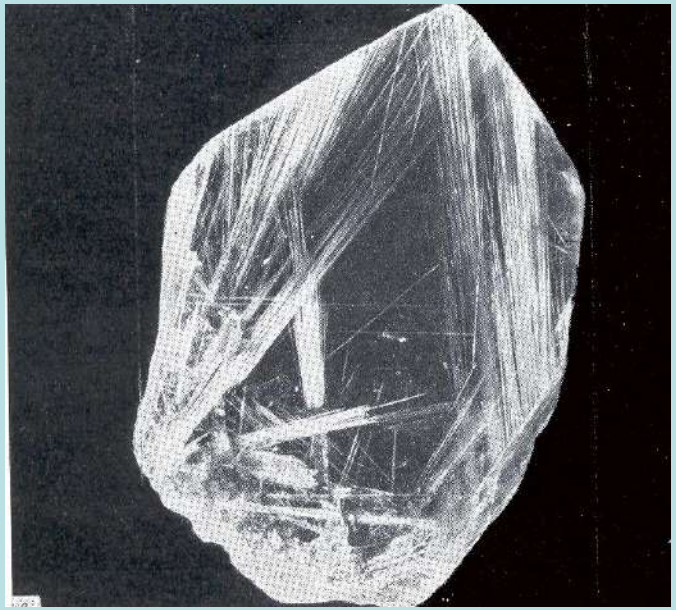


Реберные и вершинные формы кристаллов:

галита NaCl (*а*), пирита FeS_2 (*б*) и меди Cu (*в*)

4) Нитевидные формы

Монокристаллы, сечение которых в сотни раз меньше их длины. Образуются тогда, когда с направлением наиболее интенсивных сил связи в структуре кристалла согласуется симметрия окружающей среды. Особенностью нитевидных кристаллов является их высокая прочность, во много раз превышающая прочность обычных кристаллов тех же веществ, и химическая стойкость. Причина этого – их низкая дефектность.



Нитевидные кристаллы
рутила в кварце

6) Радиально-лучистые агрегаты

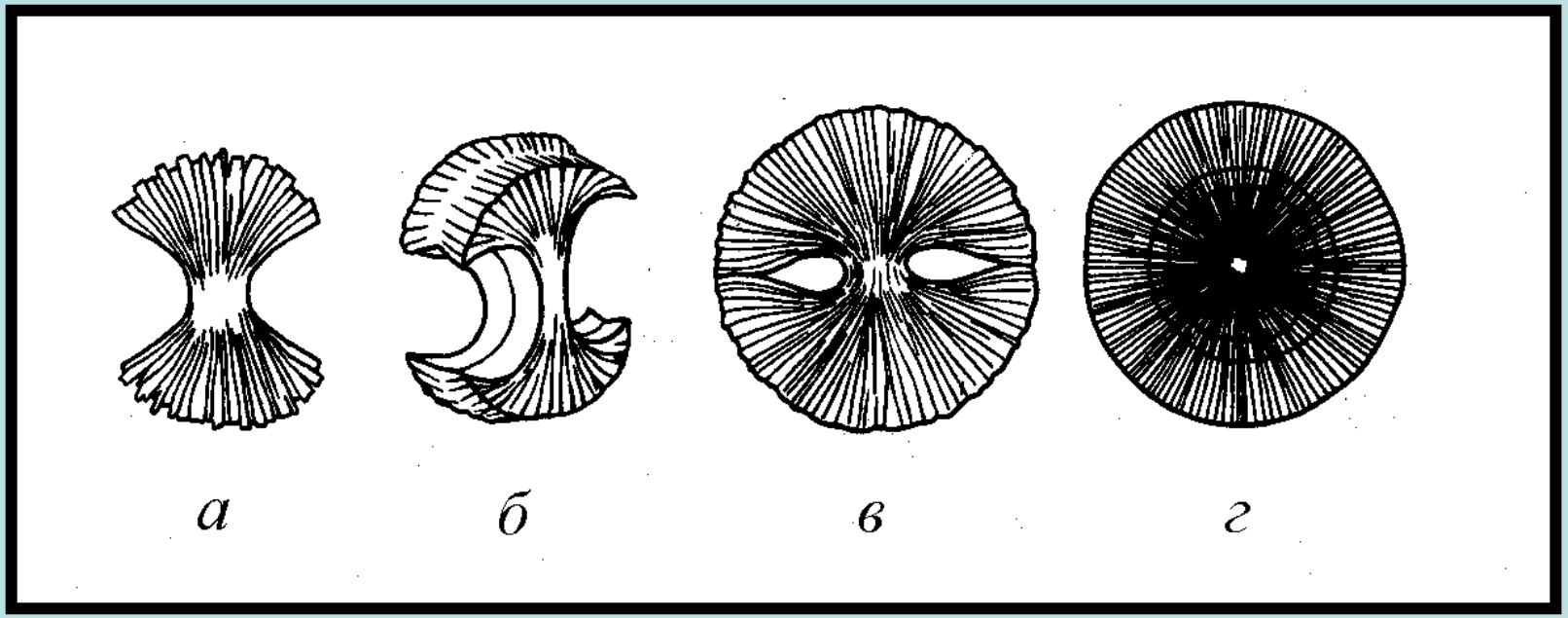


Схема расщепления кристалла во время роста с образованием сферокристалла (*а-в*); сферолит (*г*)

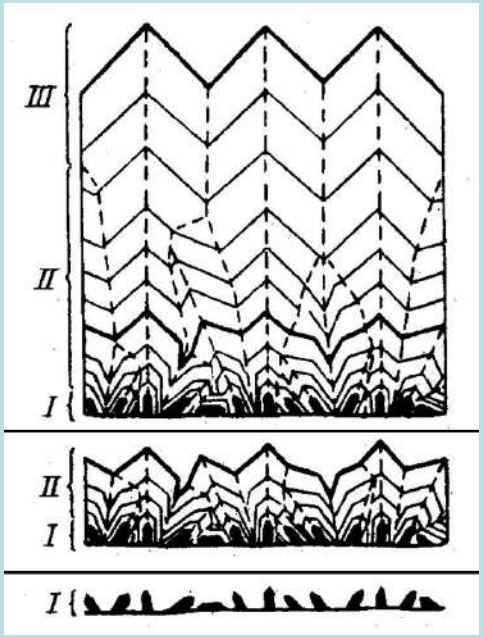


Мезолит (изоморфная смесь натролита и сколецита). Сферолит. 12 см.

Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана







К незакономерным сросткам можно отнести ***друзы*** (несколько индивидов, растущих в разных направлениях из одного центра и ***щетки*** (группы кристаллов, наросших одним концом на общее основание. Очевидно, что между этими терминами граница достаточно условная (равно как и между друзой и сферолитом).

Срастания кристаллов

Помимо роста монокристаллов, широко развита, особенно в природе, массовая кристаллизация.

Кристаллические образования нередко встречаются в виде сростков (агрегатов) – ***незакономерных*** (со случайной ориентацией отдельных индивидов относительно друг друга) и ***закономерных***, в которых составляющие индивиды расположены вполне определенно. Особняком стоят ***псевдоморфозы***

Псевдоморфозы

образуется в результате замещения одного минерала другим с сохранением внешних форм исходных кристаллов (объектов) или при последующем заполнении пустот, образовавшихся при растворении минерала



Арагонит по цветку розы на металлической проволоке.
Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана



Синий вивианит частично замещает створки раковины .
Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана

Параморфозы

частный случай псевдоморфоз. Происходит перестройка кристаллической структуры минерала без изменения его химического состава и внешней формы кристаллов



Поперечный скол веретёнообразной параморфозы кианита по андалузиту.
[http://www.catalogmineralov.ru]

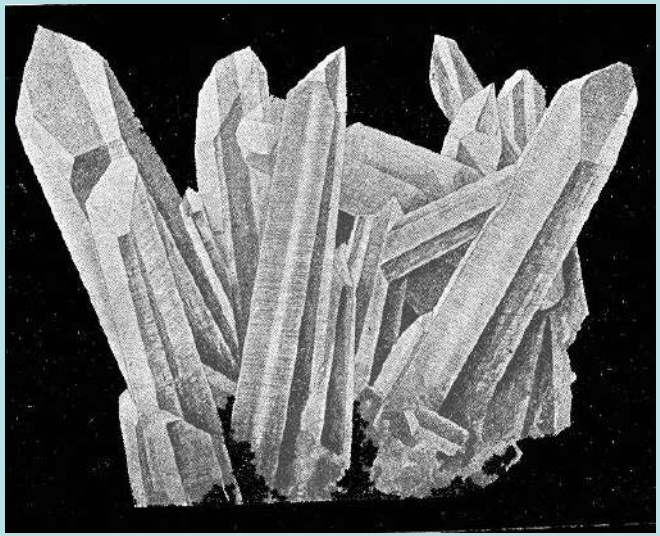
Незакономерные срастания кристаллов

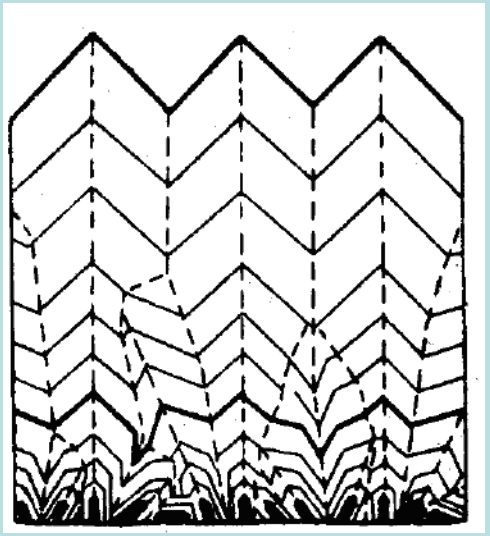
К незакономерным сросткам можно отнести:

Друзы ⟷ Щетки

(несколько индивидов, растущих в разных направлениях из одного центра)

(группы кристаллов, наросших одним концом на общее основание)





Друзы

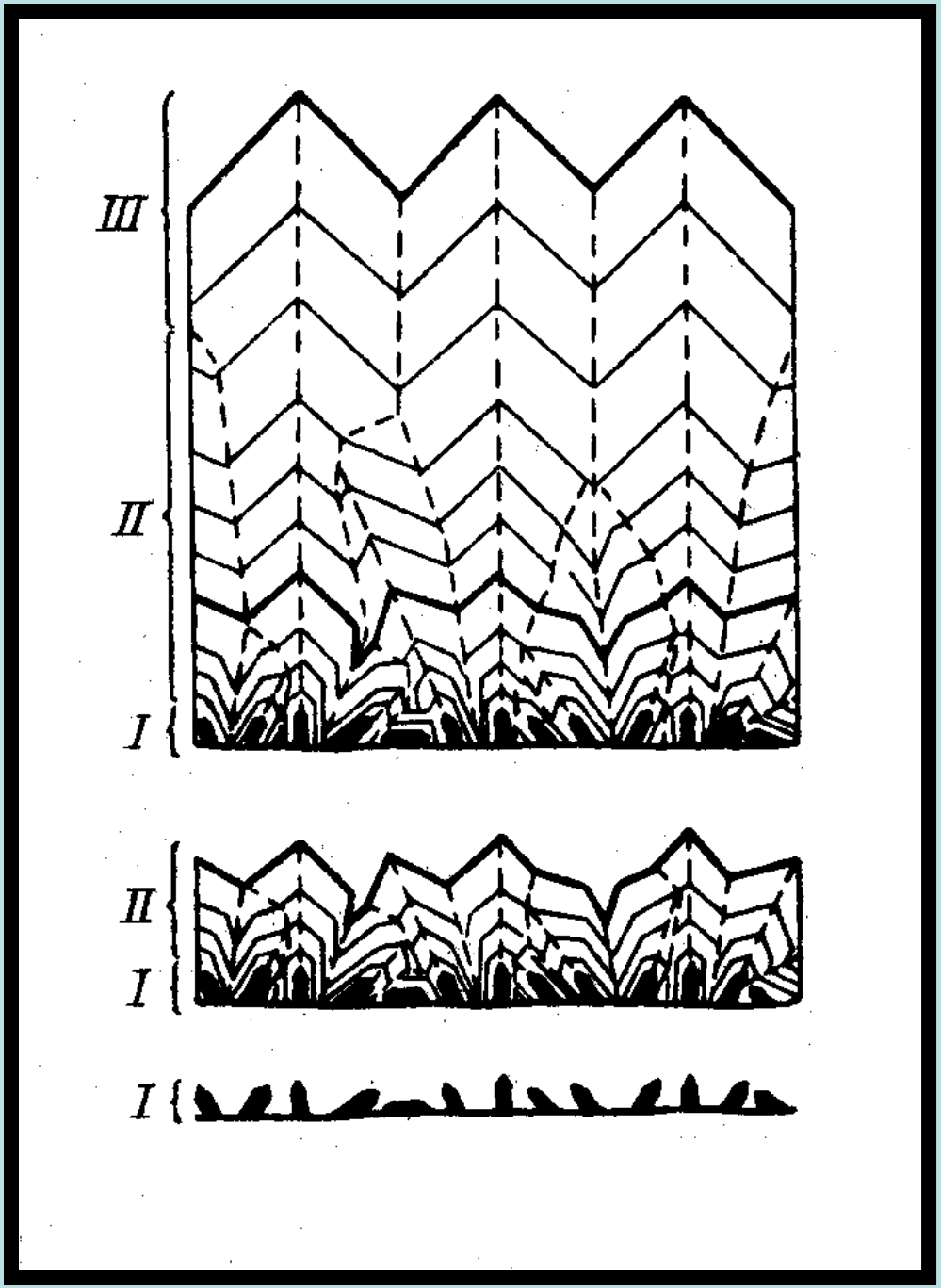


Горный хрусталь, друза

Друзы



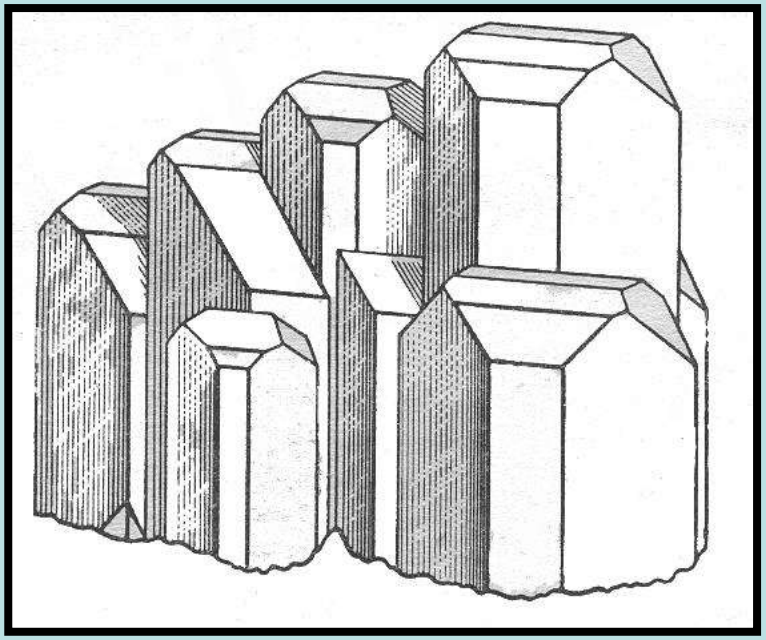
Пирит



Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке (III). Описанный процесс, названный А. В. Шубниковым ***геометрическим отбором***.

Закономерные срастания кристаллов

1) Параллельные стростки: (одинаково ориентированные индивиды)



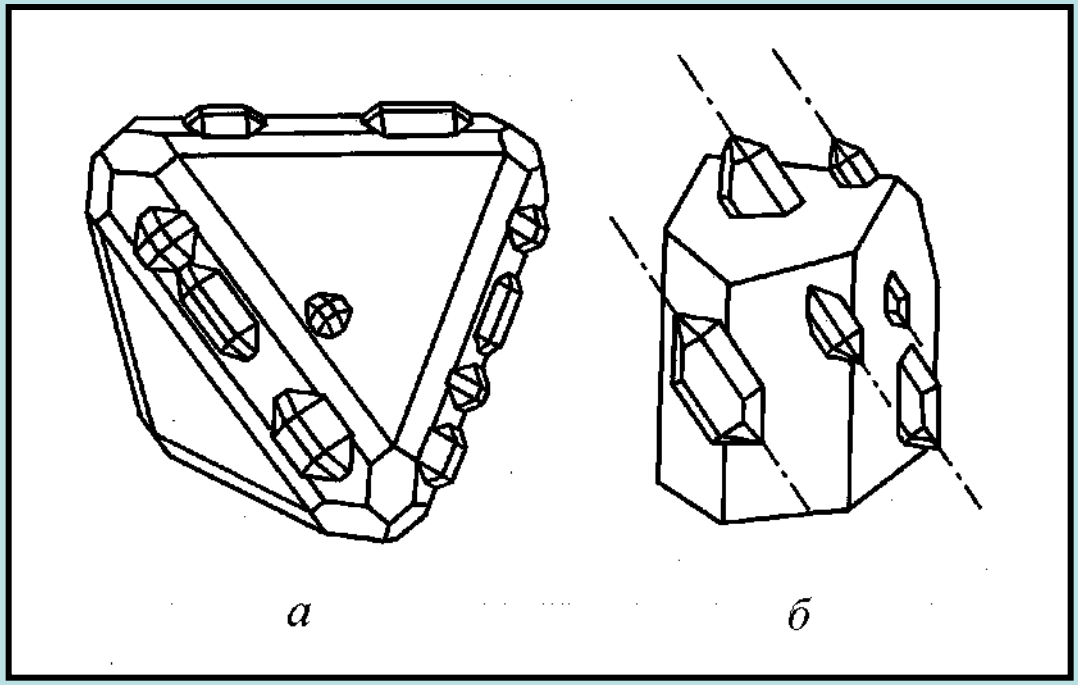
Параллельный сросток кристаллов барита



Параллельный сросток кристаллов кальцита

2) Эпитаксические срастания кристаллов

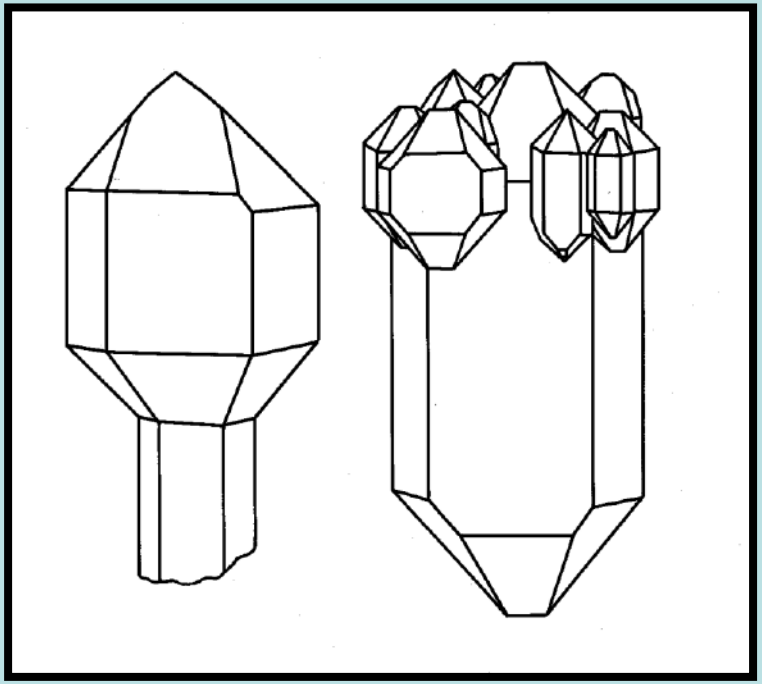
Эпитаксия – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного минерала на поверхность другого.



Эпитаксическое нарастание халькопирита на тетраэдрит (*а*) и кварца на полевой шпат (*б* – по А.Е.Ферсману)

3) Автоэпитаксические срастания кристаллов

Автоэпитаксия – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного и того же минерала.



Скипетровидные кристаллы
кварца SiO_2

Эпитакситы



Скипетровидный кальцит

Эпитакситы



Скипетровидный аметист

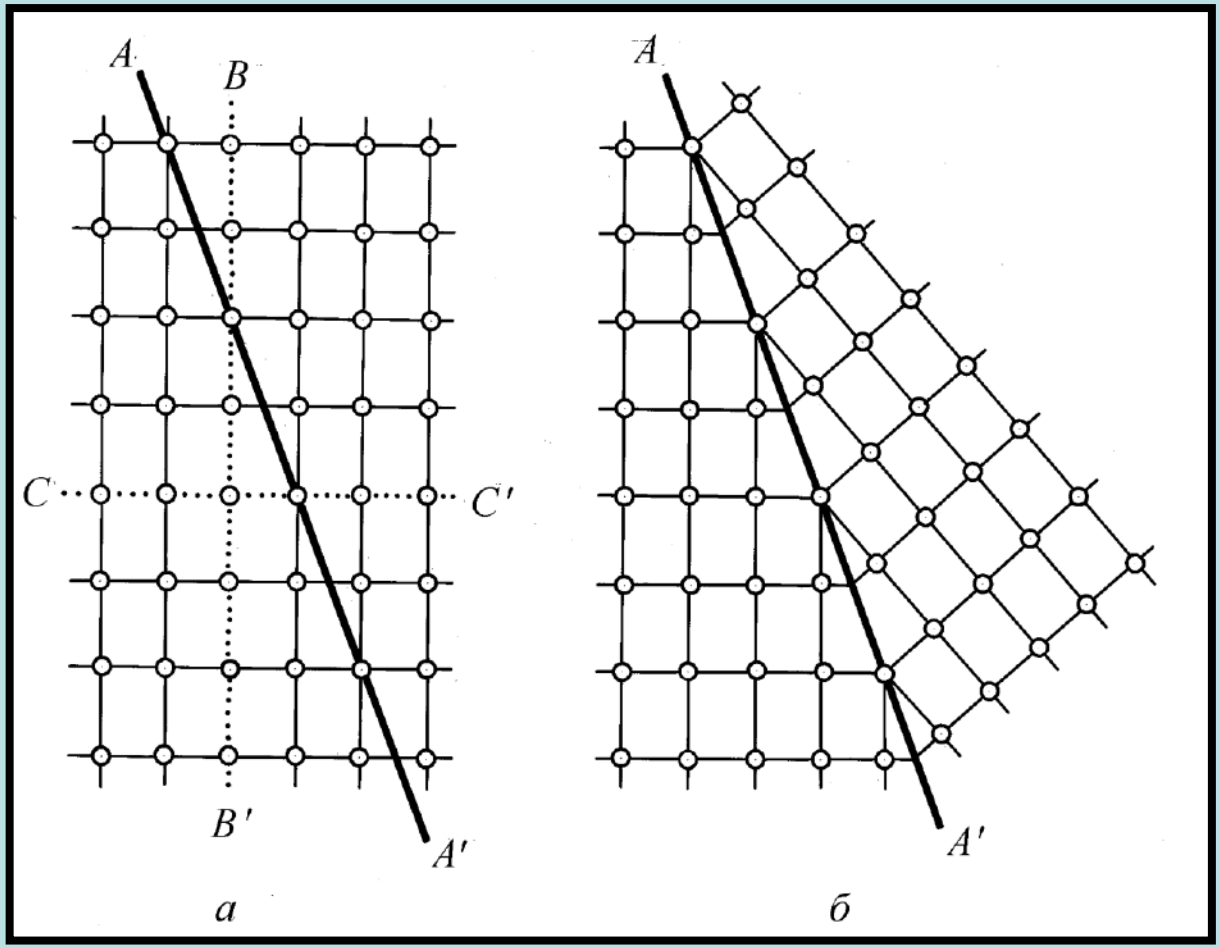
4) Двойниковые срастания кристаллов

Двойником ***называется закономерный сросток двух кристаллов одного минерального вида, в котором плоскость срастания для каждого из них играет одну и ту же кристаллографическую роль, т.е. принадлежит обоим индивидам одновременно.***

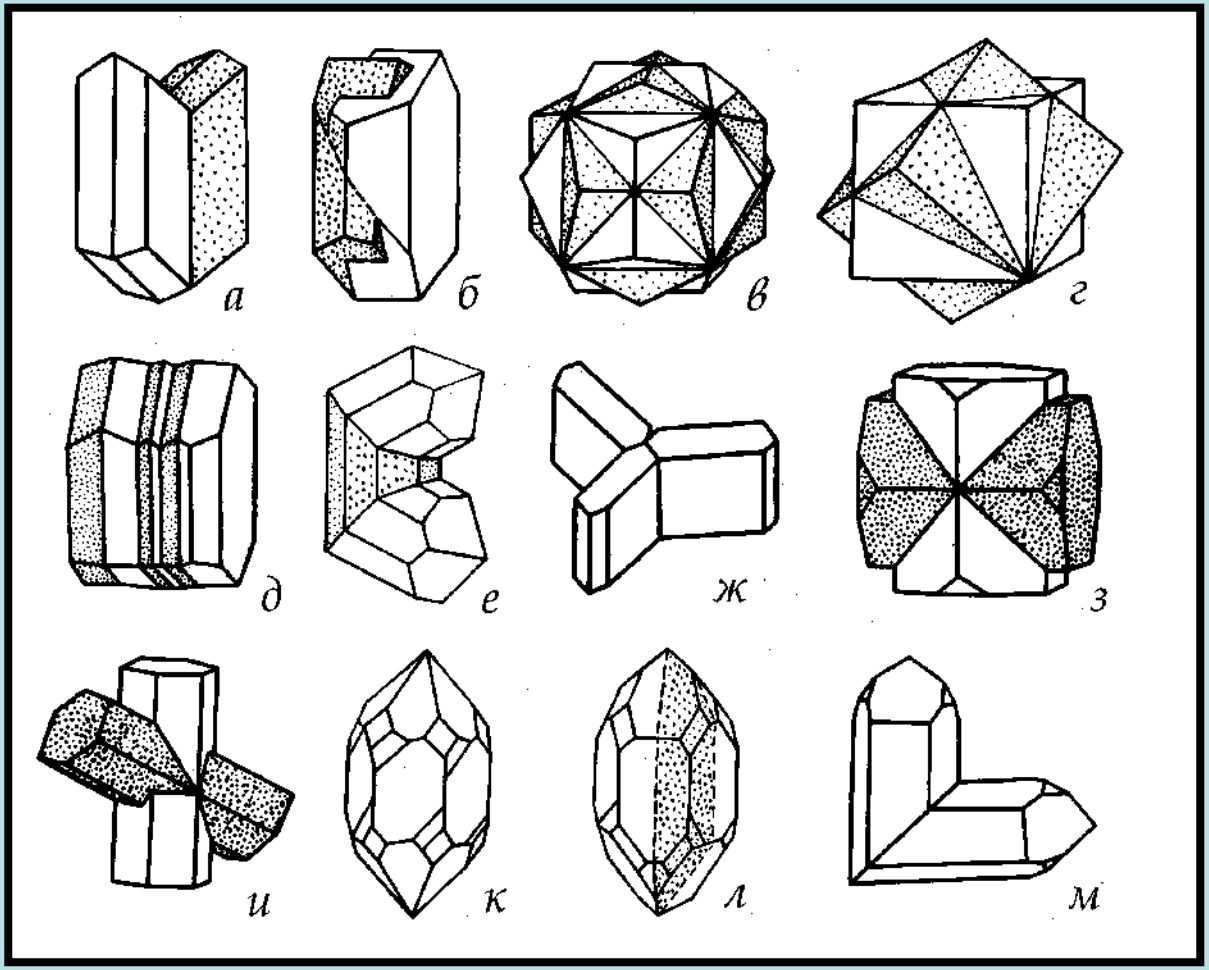
Если в параллельных сростках структуры обоих индивидов продолжают друг друга по обе стороны поверхности срастания, т.е. могут быть связаны параллельным переносом, то в двойниках они связаны одной из удваивающих операций симметрии: поворотом на 180°, отражением в плоскости или инверсией

Двойникующие элементы симметрии не должны совпадать с уже имеющимися элементами симметрии индивидов, иначе будет иметь место параллельный сросток.

Схема образования двойника срастания:



AA′ – возможная плоскость двойникования;
BB′ и *CC′* – реальные плоскости симметрии структуры – не могут служить двойникующими элементами



Наиболее распространенные двойники некоторых кристаллов: *а* – двойник гипса «ласточкин хвост»; *б* – карлсбадский двойник полевого шпата; *в* – двойник пирита «железный крест»; *г* - двойник флюорита по «шпинелевому закону»; *д* – двойник плагиоклаза; *е* – коленчатый тройник рутила; *ж* – арагонитовый тройник; *з* – *и* – двойники ставролита; *к* – дофинейский двойник кварца; *л* – бразильский двойник кварца; *м* – японский двойник кварца

Двойники срастания



Ортоклаз

Двойники срастания



Гипс, «ласточкин хвост»

Двойники срастания



Гипс, «ласточкин хвост»

Двойники срастания



Кварц, японский двойник

Двойники прорастания



Микроклин, карлсбадский двойник

Двойники прорастания



Двойник флюорита по шпинелевому закону

Двойники прорастания



Двойник пирита по шпинелевому закону

Двойники прорастания



Ставролит

Тройники прорастания



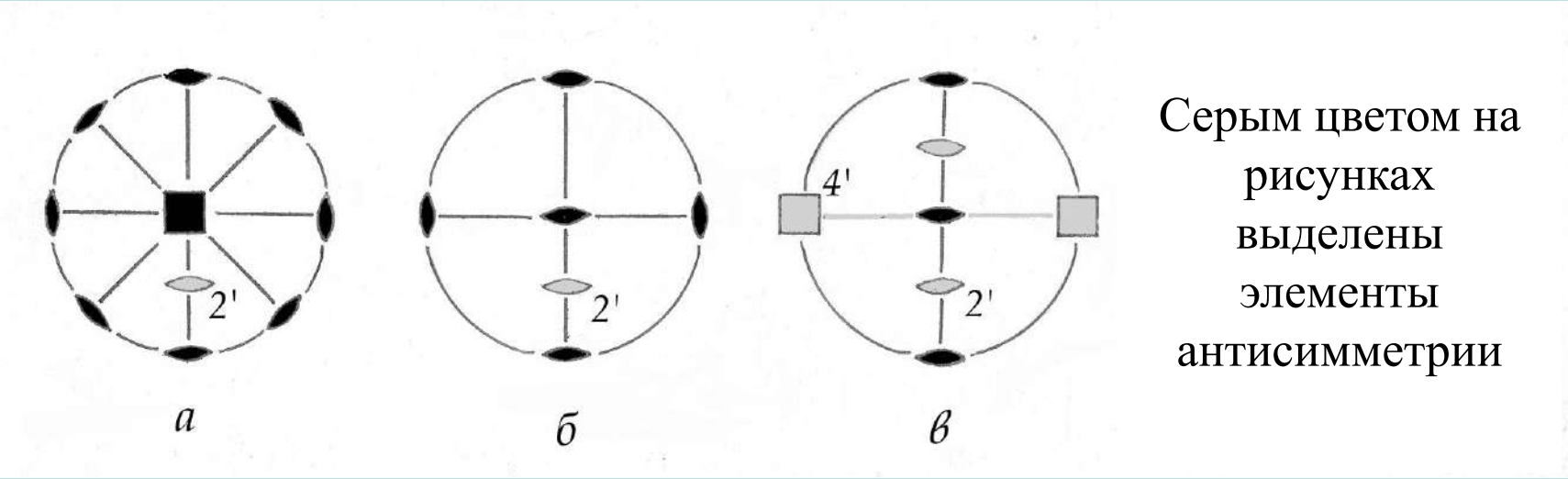
Ставролит



- Тройник ставролита в виде шестилучевой звезды (9.5 см) в мусковитовом сланце. Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана

Симметрия двойников

В 1957 г. В.А.Мокиевским была выдвинута идея использования групп антисимметрии Шубникова (двухцветной, или черно-белой симметрии) для описания симметрии двойников кристаллов (существует 58 точечных групп антисимметрии)



Серым цветом на рисунках выделены элементы антисимметрии

Определение группы симметрии двойника: *а* – группа симметрии монокристалла ***422*** и позиция двойникующей оси $2'_{[101]}$ ($\varphi = 90°$, $\rho = 45°$);
б – стереограмма сохранившейся подгруппы – ***222***;
в – группа симметрии двойника – ***422***

Имитация природных процессов в лаборатории

К началу 21-ого века
разработаны многочисленные методы получения кристаллов.

Основными методами получения совершенных кристаллов большого размера считаются технологии выращивания
из расплава,
из растворов,
из газовой фазы.



Всероссийский конкурс - олимпиада
«Кристальное дерево знаний»
2019

Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Централизованная библиотечная система Западного административного округа,
Медико-биологическая школа «Вита»
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
Всемирный фонд дикой природы (WWF Russia)

Всероссийский конкурс по выращиванию кристаллов приглашает участников!



Вырасти свой кристалл,
загрузи фотоисторию его зарождения и развития

в альбом официальной группы проекта (https://vk.com/crystal_nsau)

присылай отчет (презентация и видео ролик (2-3 минуты))

о проделанном эксперименте на электронный почтовый ящик crystal_nsau@mail.ru

и жди приглашения на очное выступление финалистов!





Весенний этап Олимпиады:
01.01.2019 – 01.04.2019 – подача отчетов;
01.04.2019 – 13.04.2019 – голосование, работа жюри, определение финалистов Весеннего этапа;
14.04.2019 – определение победителей Весеннего этапа по результатам очного выступления финалистов;

Осенний этап Олимпиады:
15.04.2019 – 01.11.2019 – подача отчетов;
01.11.2019 – 16.11.2019 – голосование, работа жюри, определение финалистов Осеннего этапа;
17.11.2019 – определение победителей Осеннего этапа по результатам очного выступления финалистов;

15.12.2019
определение победителей Олимпиады

по результатам очного выступления
победителей Весеннего и Осеннего этапов
с презентациями о проделанном эксперименте
или показа их презентаций и видео
и ответов на вопросы жюри по видеосвязи,
если финалисты не могут
присутствовать в Москве на очном туре,

награждение победителей Олимпиады.





Контактная информация:
Официальная группа проекта: https://vk.com/crystal_nsau
Виолетта Шанина, куратор Олимпиады: crystal_nsau@mail.ru / vk.com/violetta_shanina

В природных условиях для выращивания идеальных кристаллов все оказывается достаточно неприятно: симметрия неизбежно понижается, хотя бы под действием закона всемирного тяготения.

Кристалл растет исключительно медленно и за время его роста условия меняются неоднократно. Неудивительно, что существенное время на орбите международных космических станций космонавты проводят за выращиванием кристаллов в «тепличных условиях».

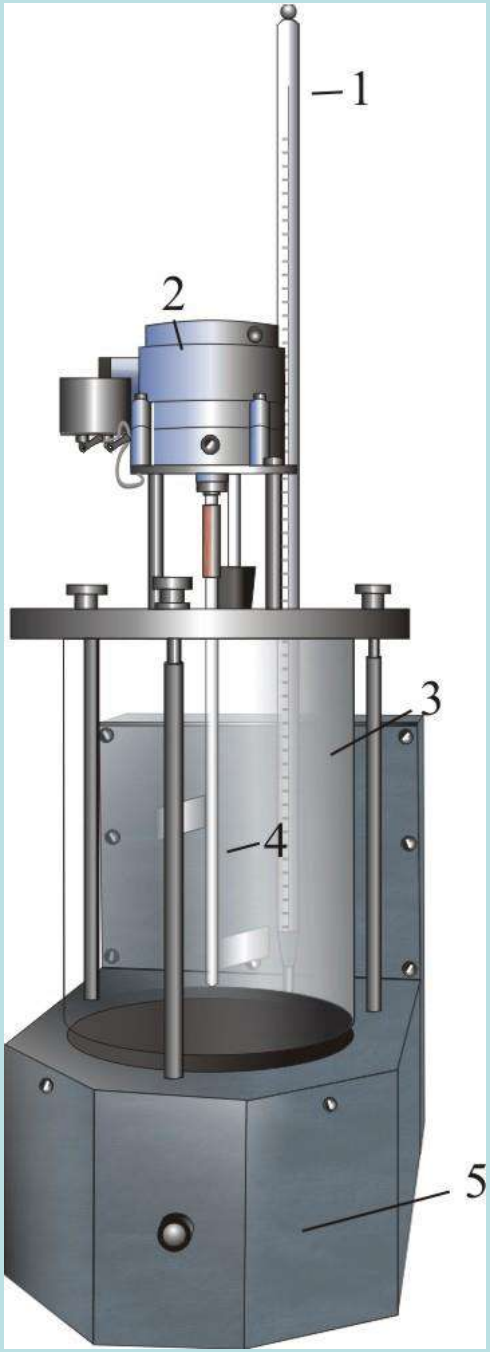






«Одного этого золота достаточно было бы для того, чтобы сжечь вас на костре! — завопил он. — Это дьявольское золото!

Человеческие руки не в силах изготовить металл такой чистоты!



Методы кристаллизации путем изменения температуры раствора

Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов: 1 – контактный термометр, 2 – вращающее устройство; 3 – кристаллизатор; 4 – мешалка; 5 – нагреватель.



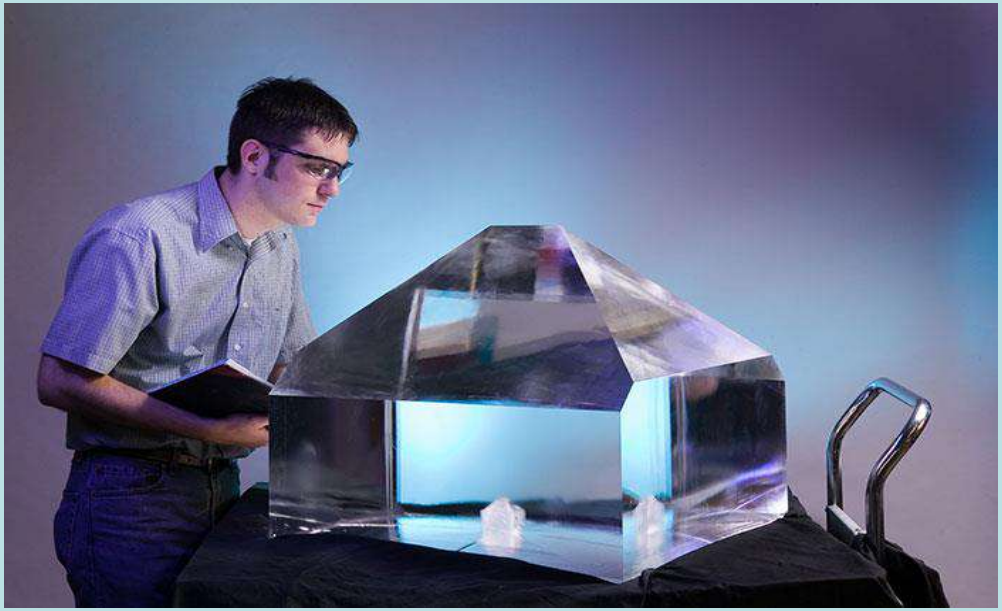


Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов: 1 – контактный термометр, 2 – вращающее устройство; 3 – кристаллизатор; 4 – мешалка; 5 – нагреватель; *б* – гигантские технически важные кристаллы КДР (KH_2PO_4) выращенные из раствора

Выращивание и синтез кристаллов из гидротермальных растворов

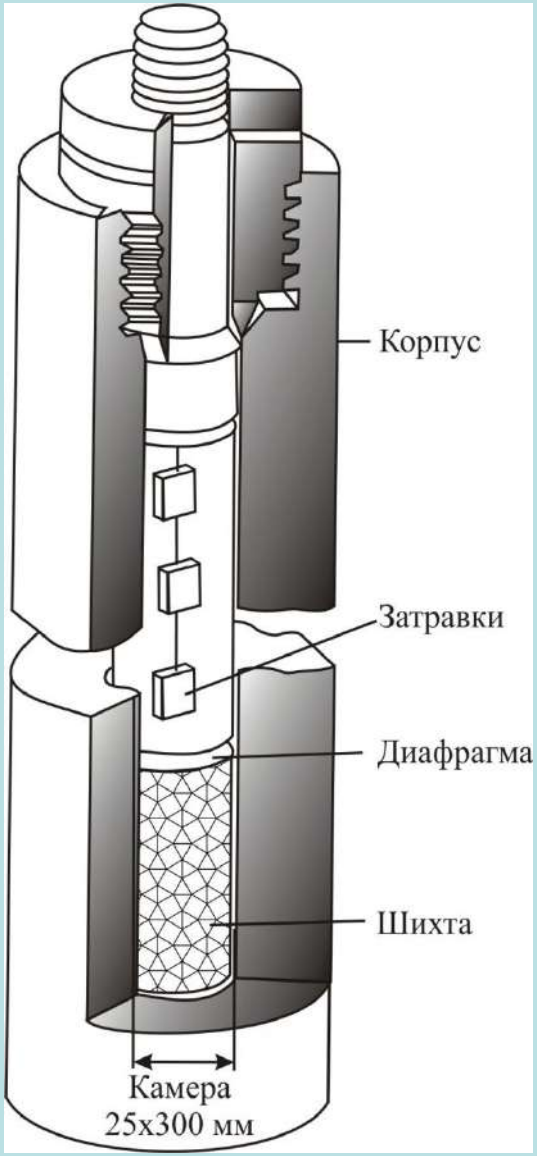
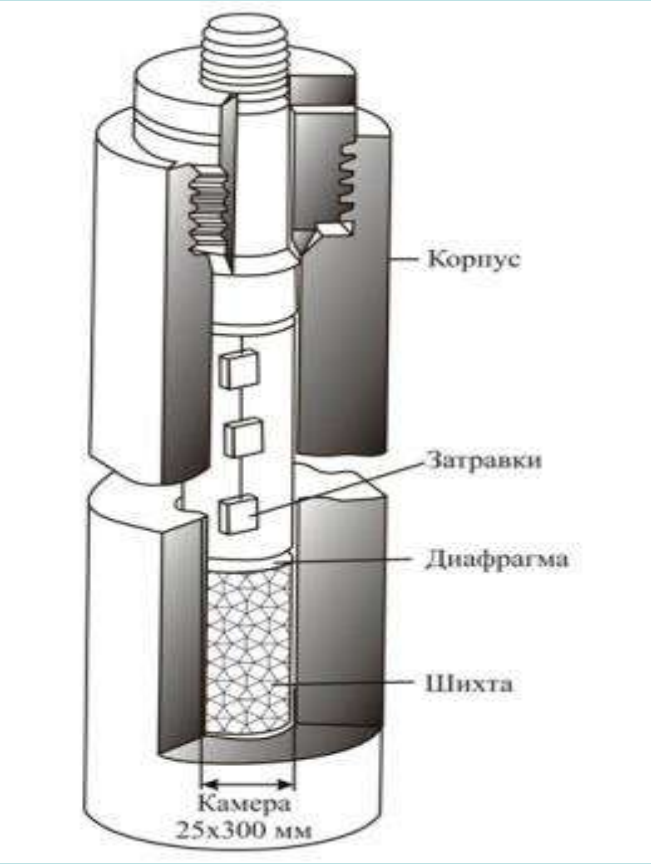


Схема установки гидротермальной кристаллизации – автоклава

Цинкит ZnO





Кварц SiO_2



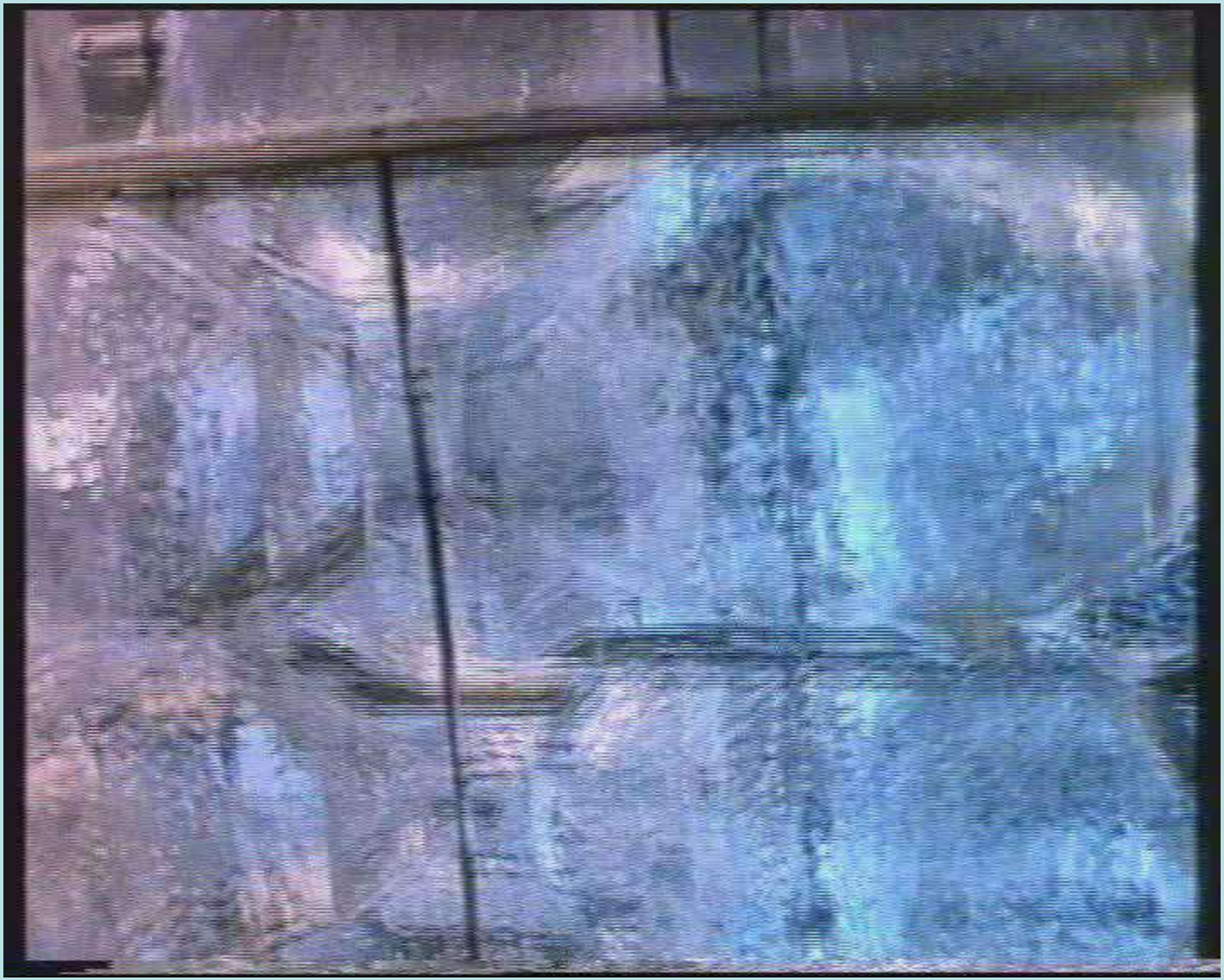
Для выращивания под давлением и при высокой температуре используют ***автоклавы*** – толстостенные стальные цилиндры с герметическим запором, выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени.

Общий вес кристаллов, выращиваемых в одном промышленном процессе, может достигать нескольких тонн. Во ВНИИСИМСе разработана уникальная технология синтеза пьезокварца продолжительностью 600 суток в автоклавах емкостью 4 $м^3$

Вес каждого монокристалла составлял от 15 до 18 кг



Выращивание и синтез кристаллов из гидротермальных растворов



Метод зонной плавки – метод Пфанна (метод лодочки)

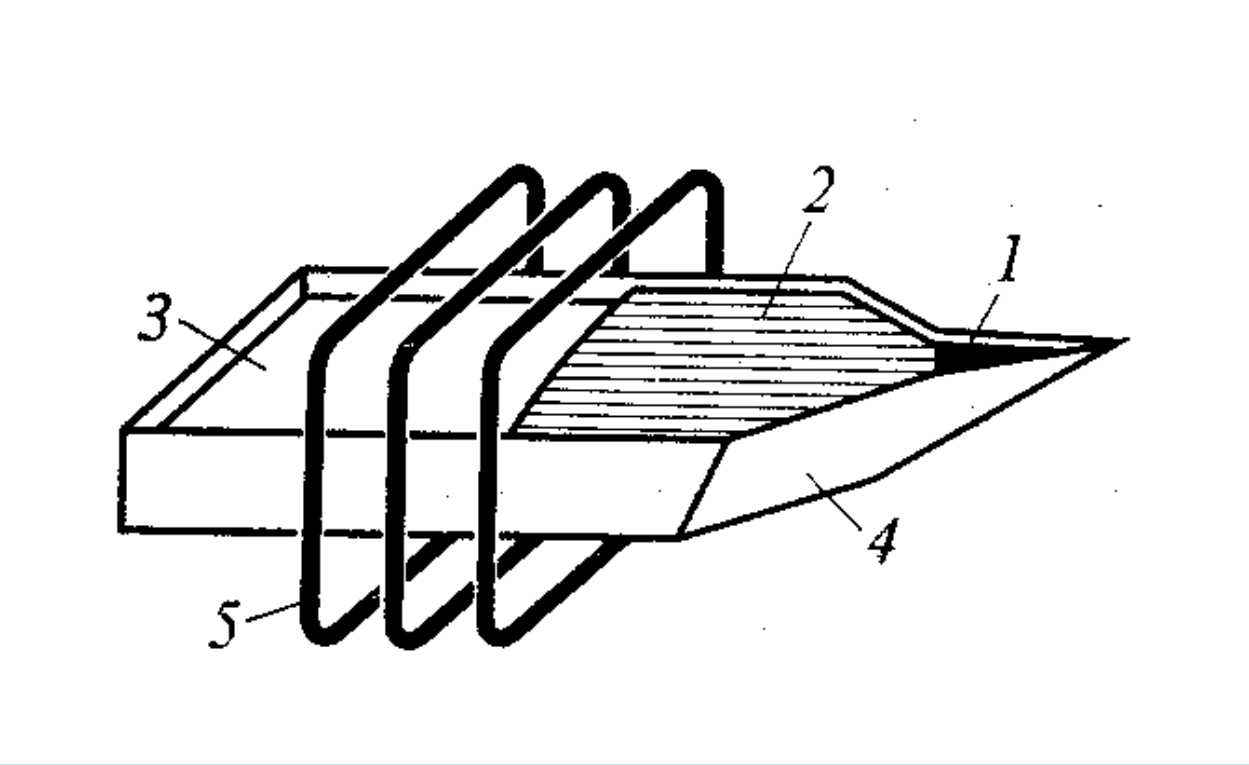


Схема горизонтальной направленной кристаллизации:
1 – затравка, *2* – кристалл, *3* – контейнер, *5* – нагреватель

Метод зонной плавки – метод Пфанна (метод лодочки)

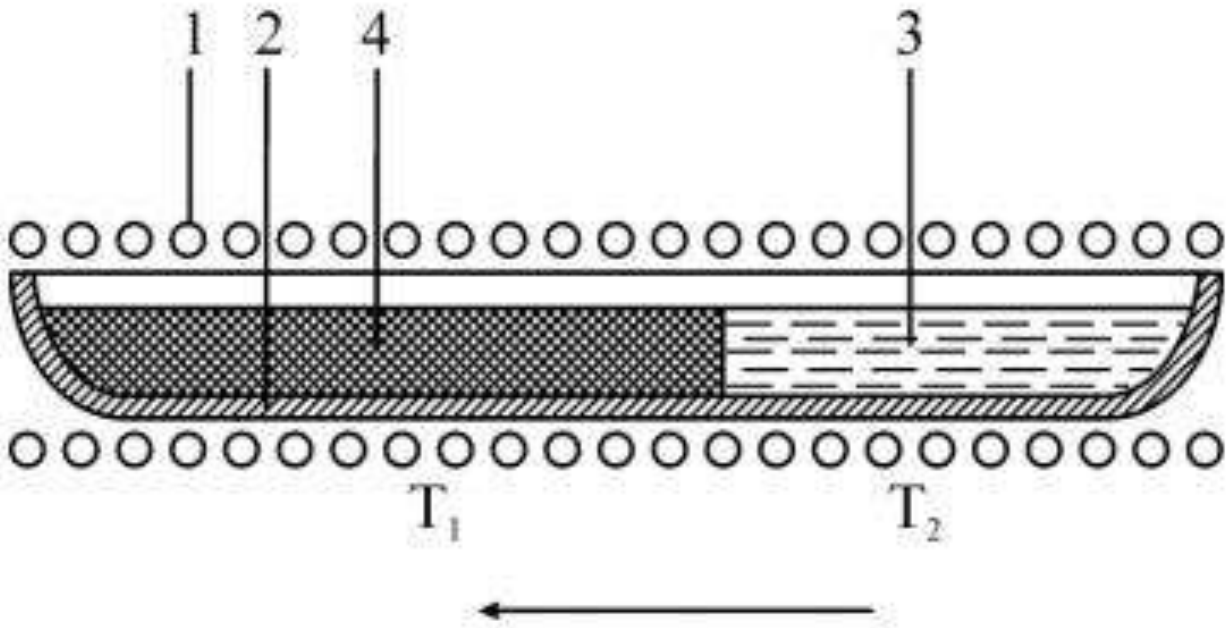
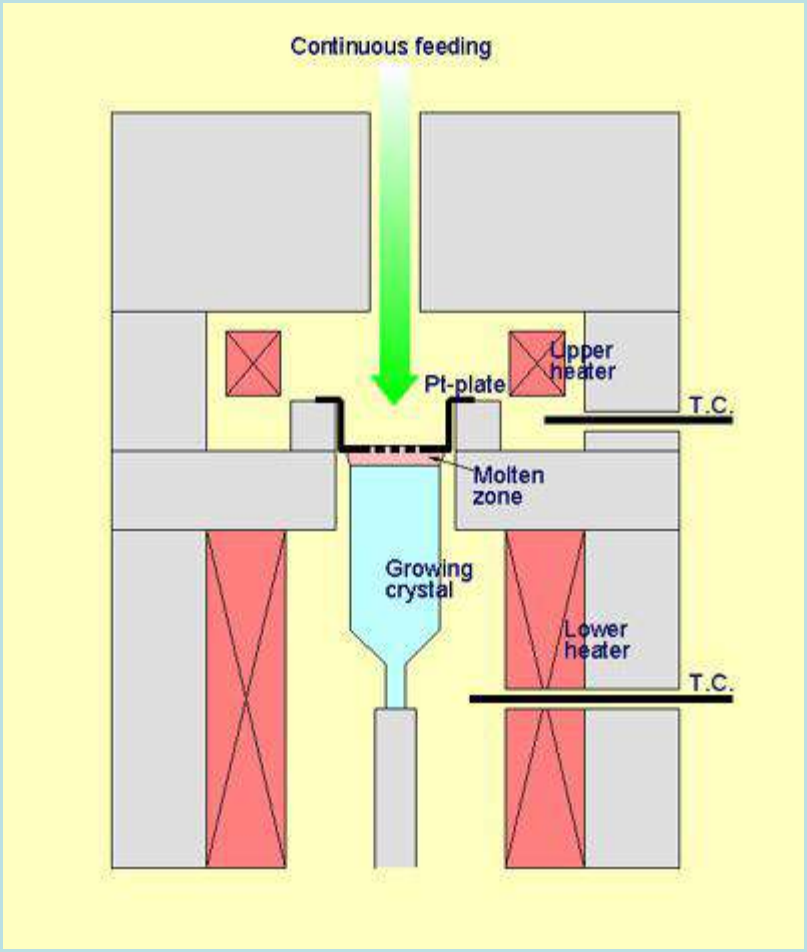


Схема горизонтальной направленной кристаллизации в «лодочке»:
1 – нагреватель, *2* - контейнер-лодочка, *3* – расплав,
4 - растущий кристалл; $T_1 < T_2$

Метод зонной плавки – (метод лодочки)

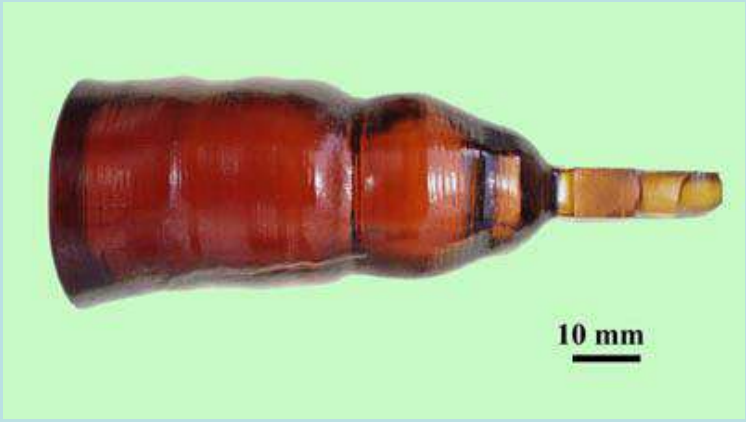


«Micro – pulling down» method
Вытягивание кристалла вниз





$Li_2B_4O_7$



$Bi_{12}GeO_{20}$

В следующий раз



Привет,
меня зовут *****.***
Я не материальное существо и живу в бесконечном микромире
Познакомимся?

За что наказали кота



И многое другое

СИММЕТРИЯ МИКРОМИРА. ЧАСТЬ 1



1 м – единицы измерения



• Как известно, Пьер Симон Лаплас во время французской революции предложил ввести новую «революционную» единицу длины – метр – равную 1/40,000,000 части длины парижского меридиана.

• Именно такая интерпретация метра дала Лапласу возможность изыскать необходимые средства для измерения на самом деле интересовавшей его величины – длины парижского меридиана. Результат измерения был принят за эталон единицы длины; он хранится в Палате мер и весов в Париже.

1 м – единицы измерения

• Много позднее было предложено определение метра, связанное с консервативным природным процессом: 1.650.736.73 длин волн излучения в вакууме при переходе от уровня $2p^{10}$ к уровню $2d^5$ атома криптона-86.

• С самого начала введение новой единицы длины встретило сопротивление, начиная с разнузданной критики книги Н.И.Лобачевского «Геометрия» влиятельными учеными, обвинившего великого геометра в потворстве «бешенству нации» за использование метрических мер.



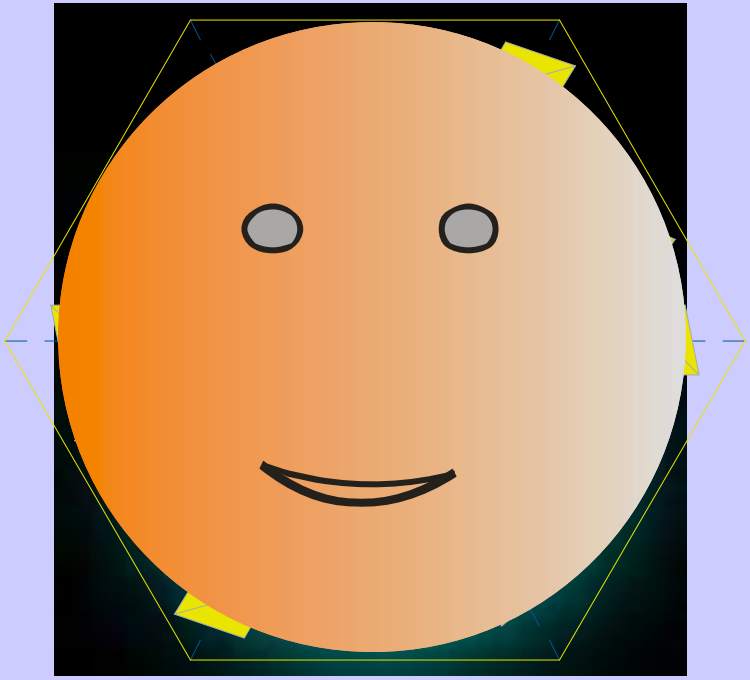
1 м – единицы измерения

• Однако с введением системы СИ использование метра как единицы длины стало обязательным; в нашей стране оно вошло в ГОСТ. Естественно, возникли производные единицы длины: 1 км, 1 см, 1 мкм, 1 нанометр и т. д.

• В настоящее время метрическая система официально принята во всех государствах мира, кроме трех отсталых - США, Либерии и Мьянмы (Бирма)

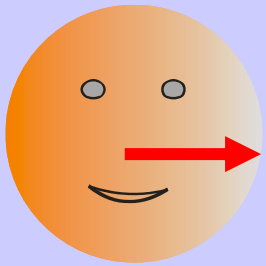
• В оптике, атомной и молекулярной физике, а также при измерении процессов в кристаллических структурах используется единица длины 1 Å, равная 10^{-10} м = 10^{-8} см, – ангстрем, наилучшим образом соизмеримая с размерами атомов и длинами межатомных расстояний.

1 м – единицы измерения



1Å

Привет! Я – атом – мельчайшая химически неделимая частица.



Некоторое время вы будете для простоты считать, что я такой

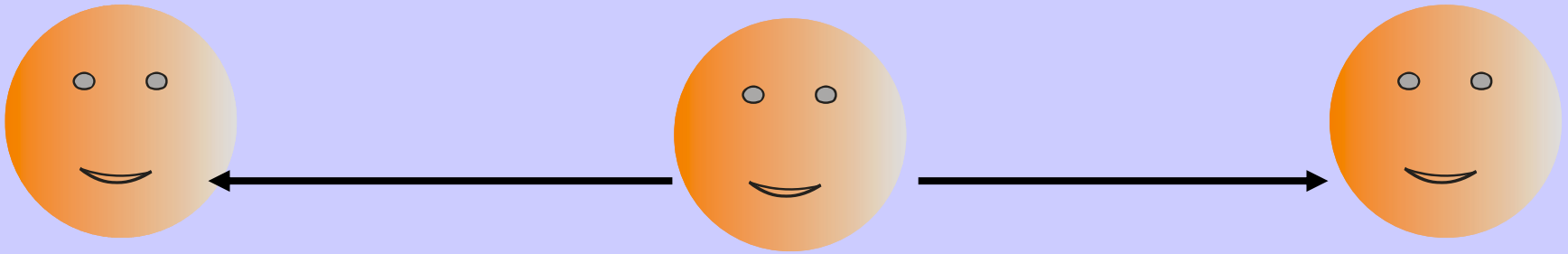
Кругленький (сферический)
(хотя это не совсем так)

Иногда немного сжимаемый (как теннисный мячик)

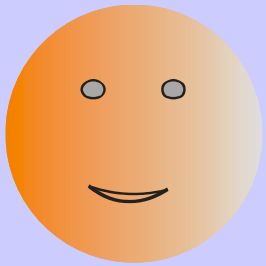
Мой размер в структуре определяется ионным радиусом, который можно посмотреть в таблице

http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/rad_a4.jpg

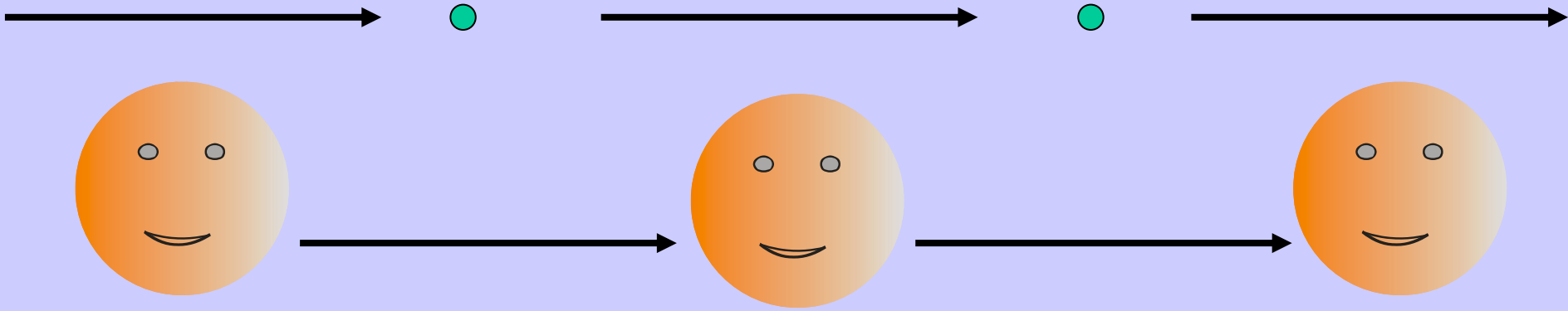
Иногда (когда я живу в кристалле) я с удивлением вижу, что на одинаковом расстоянии слева и справа от себя я вижу приятелей



Возникает ***атомный ряд***

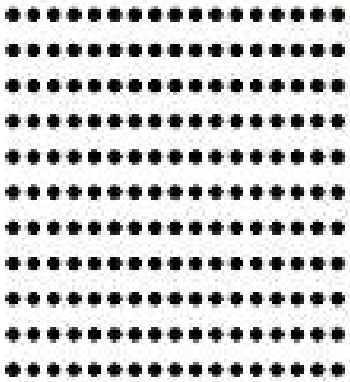


Главная особенность, отличающая кристалл от некристаллических (аморфных) тел, - это ***трехмерная периодичность*** в расположении слагающих его структуру эквивалентных материальных частиц: атомов, ионов, **итд.**

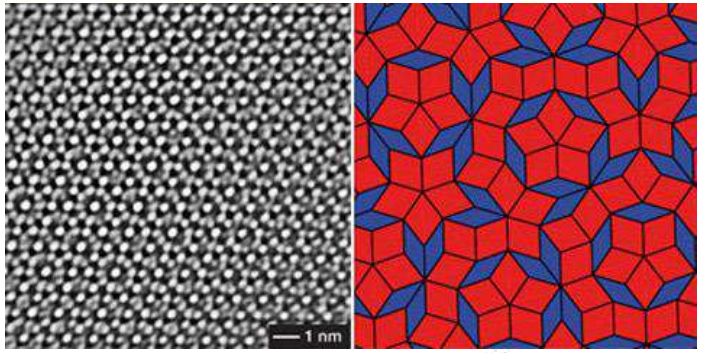


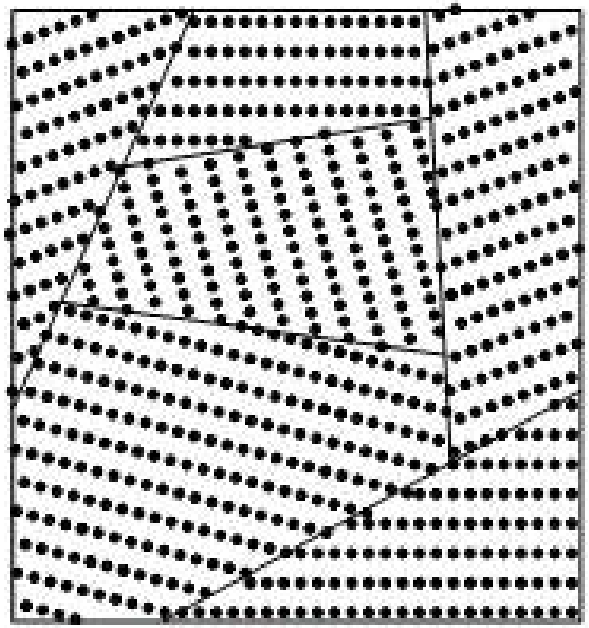
Трехмерная периодичность для эквивалентных точек в пространстве

Аморфные, поликристаллические и кристаллические твердые тела

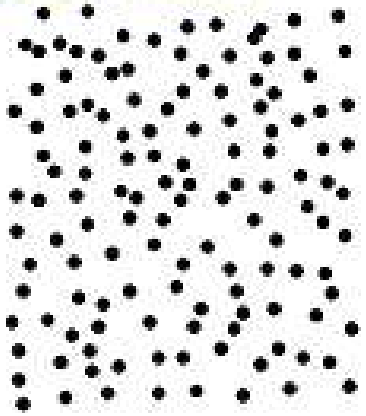


Кристалл
(монокристалл)





Поликристалл

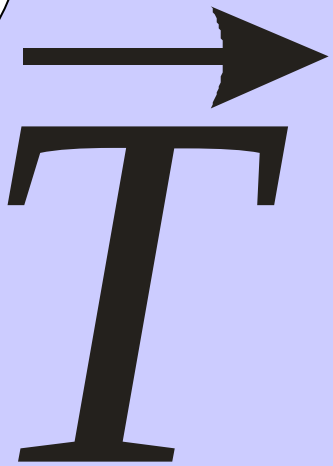


Аморфное
состояние

Операция симметрии

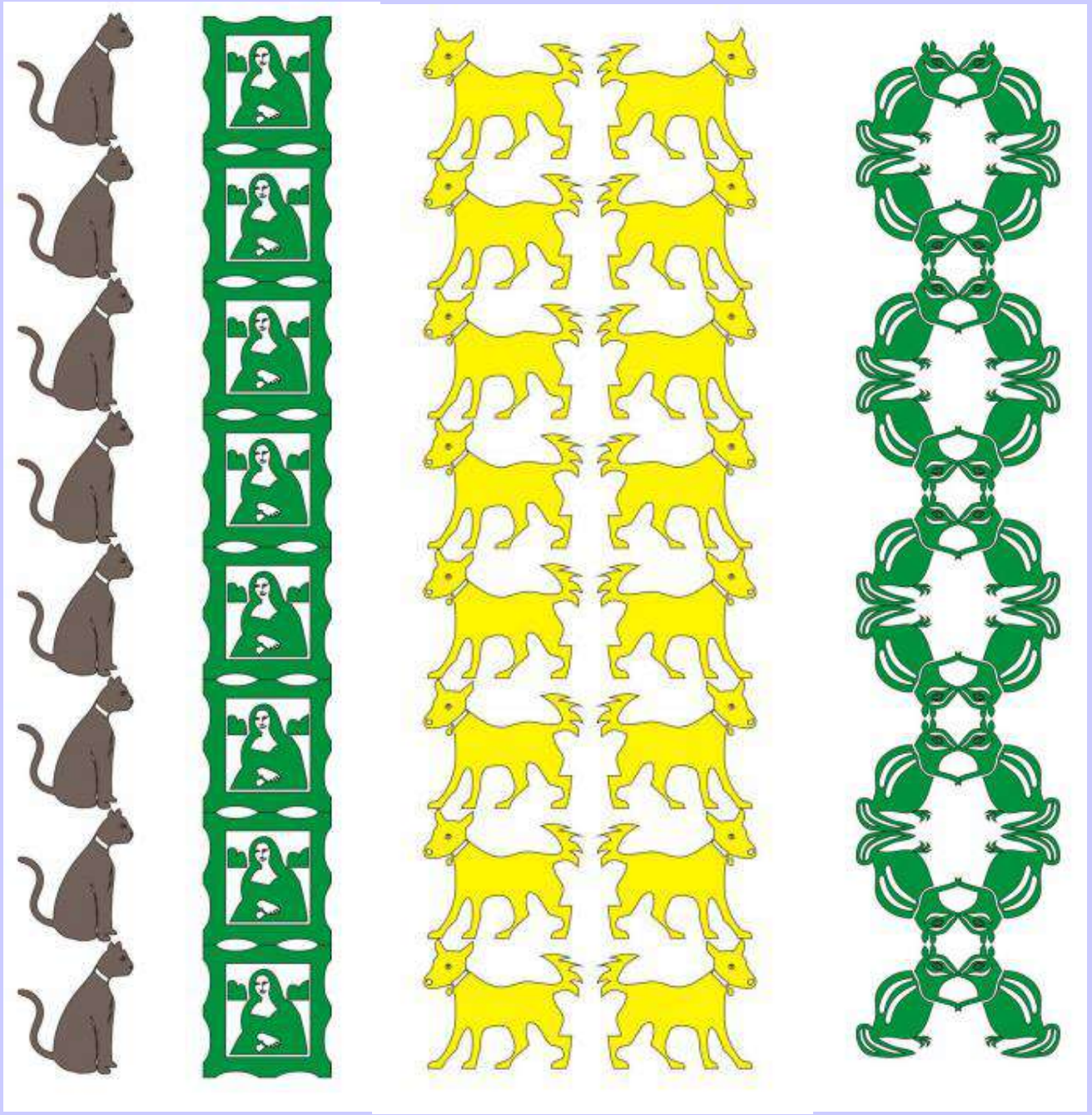


Привет,
меня зовут <u>Трансляция</u>.
Я не материальное
существо и живу в
бесконечном микромире
Красивое имя, правда?
Познакомимся?

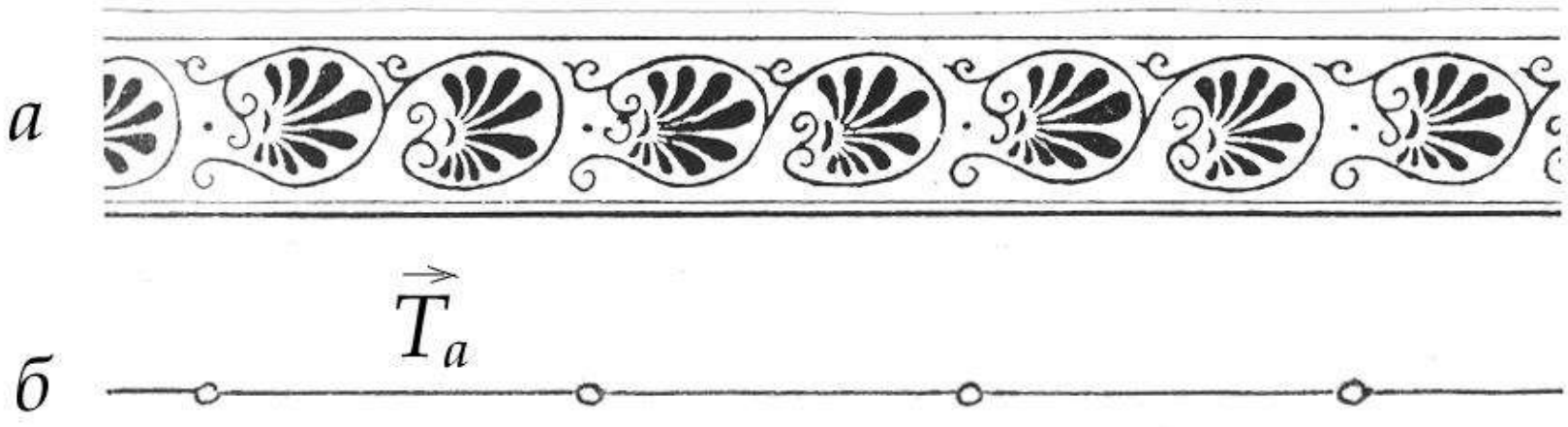


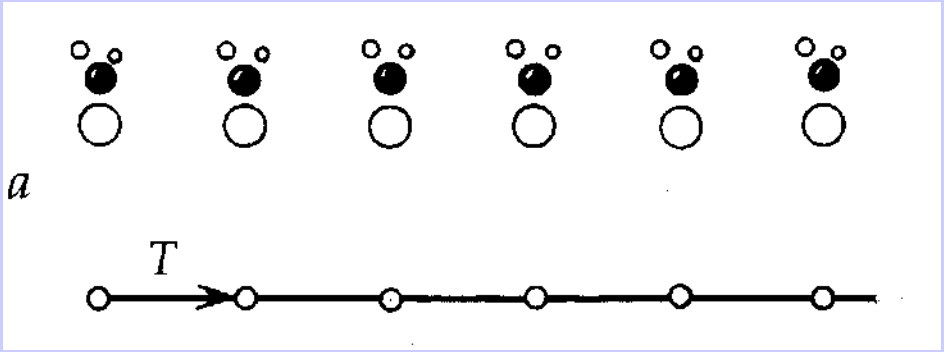


Я задаю периодичность для эквивалентных точек, а что в них находится, хвост кота или улыбка Джоконды – мне все равно…



Одномерная решетка – узловой ряд – ряд эквивалентных точек управляется **одной трансляцией**

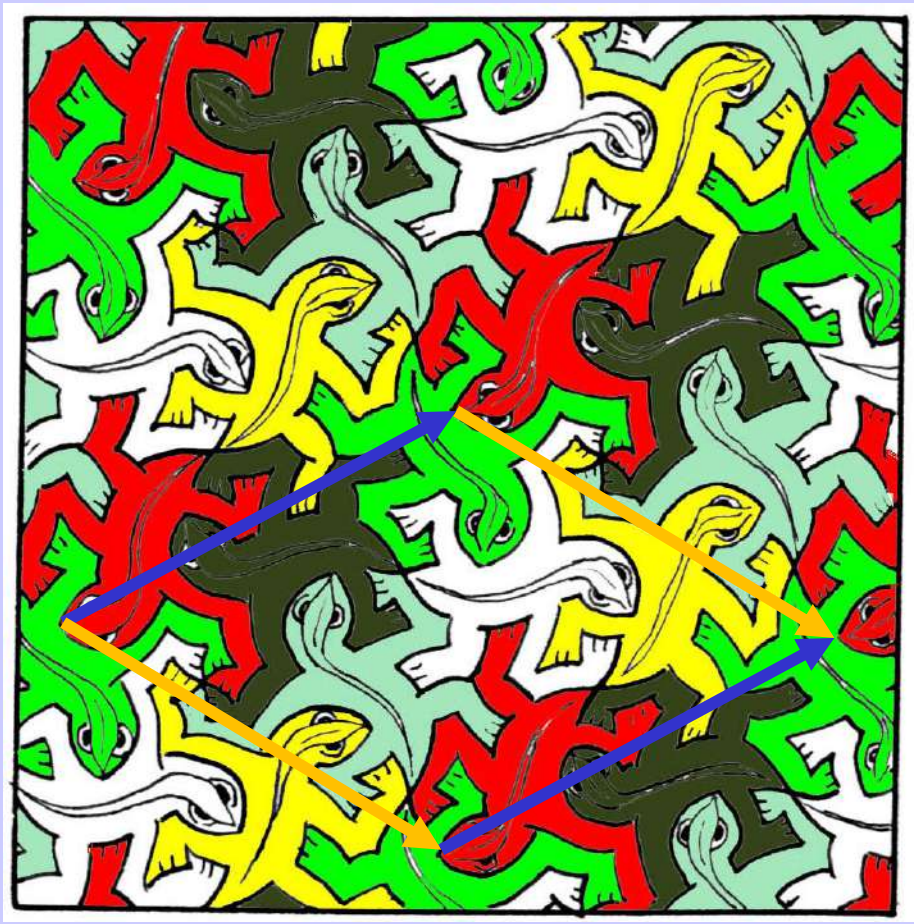






Двумерная узловая сетка – двумерная решетка управляется двумя разными трансляциями



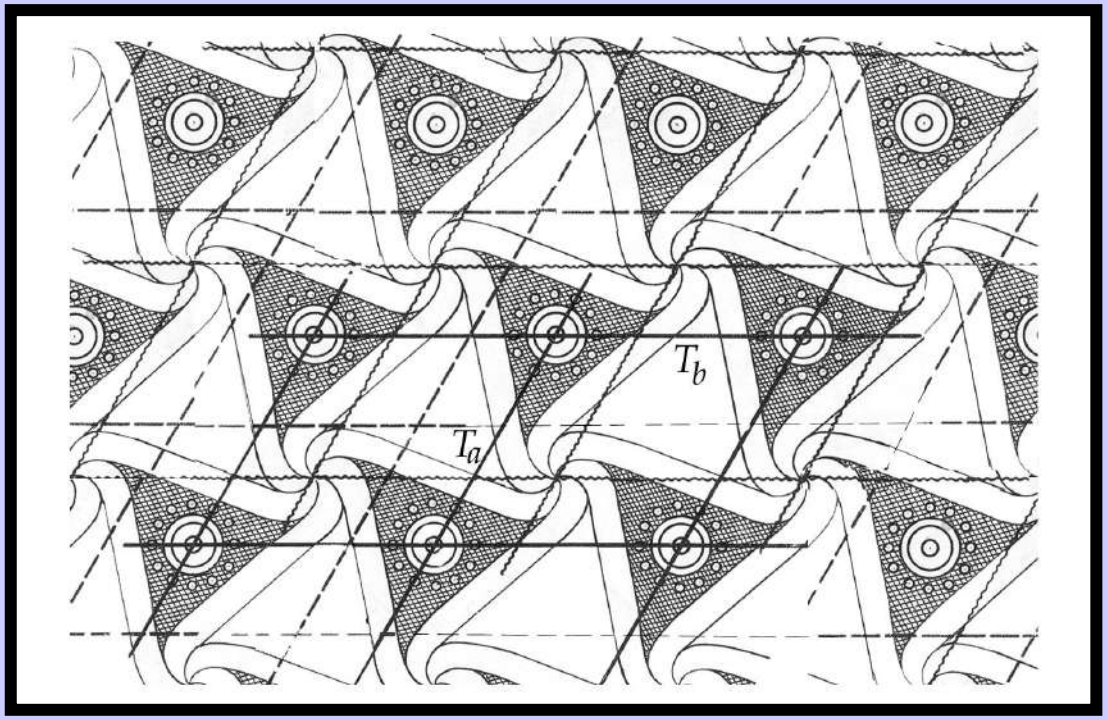


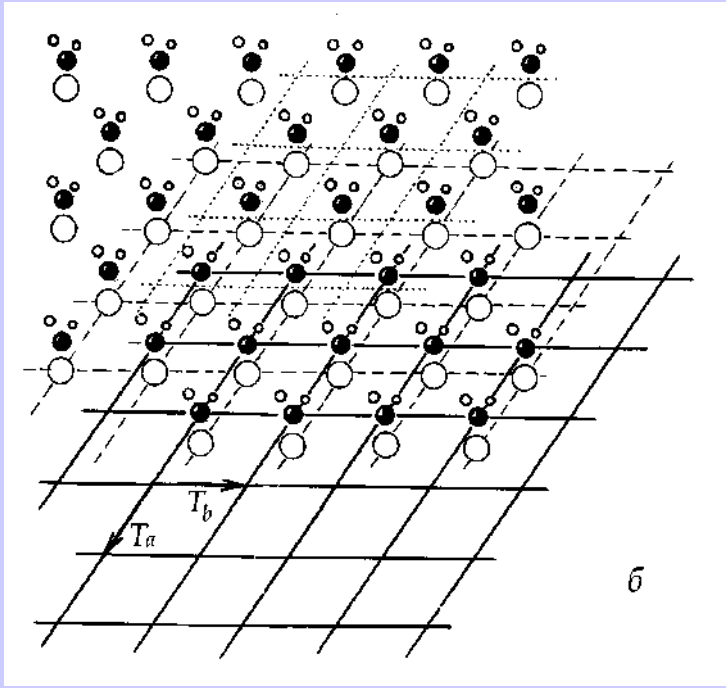






Двумерная узловая сетка – двумерная решетка







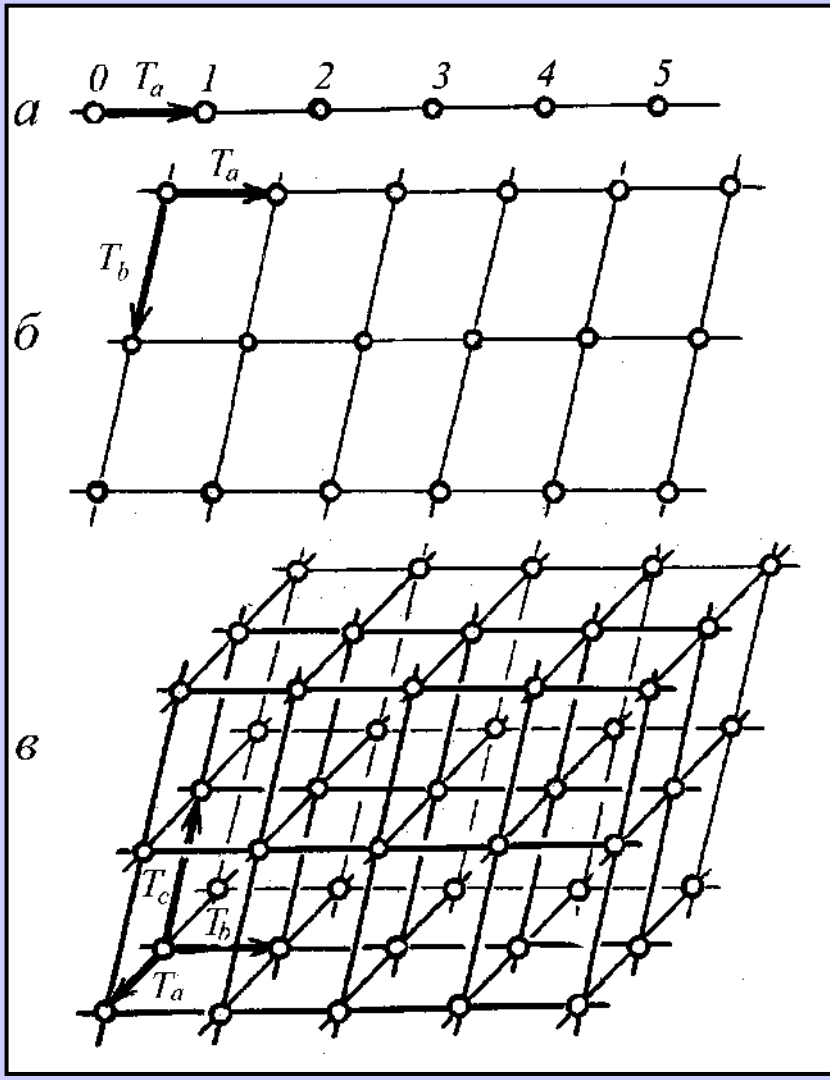




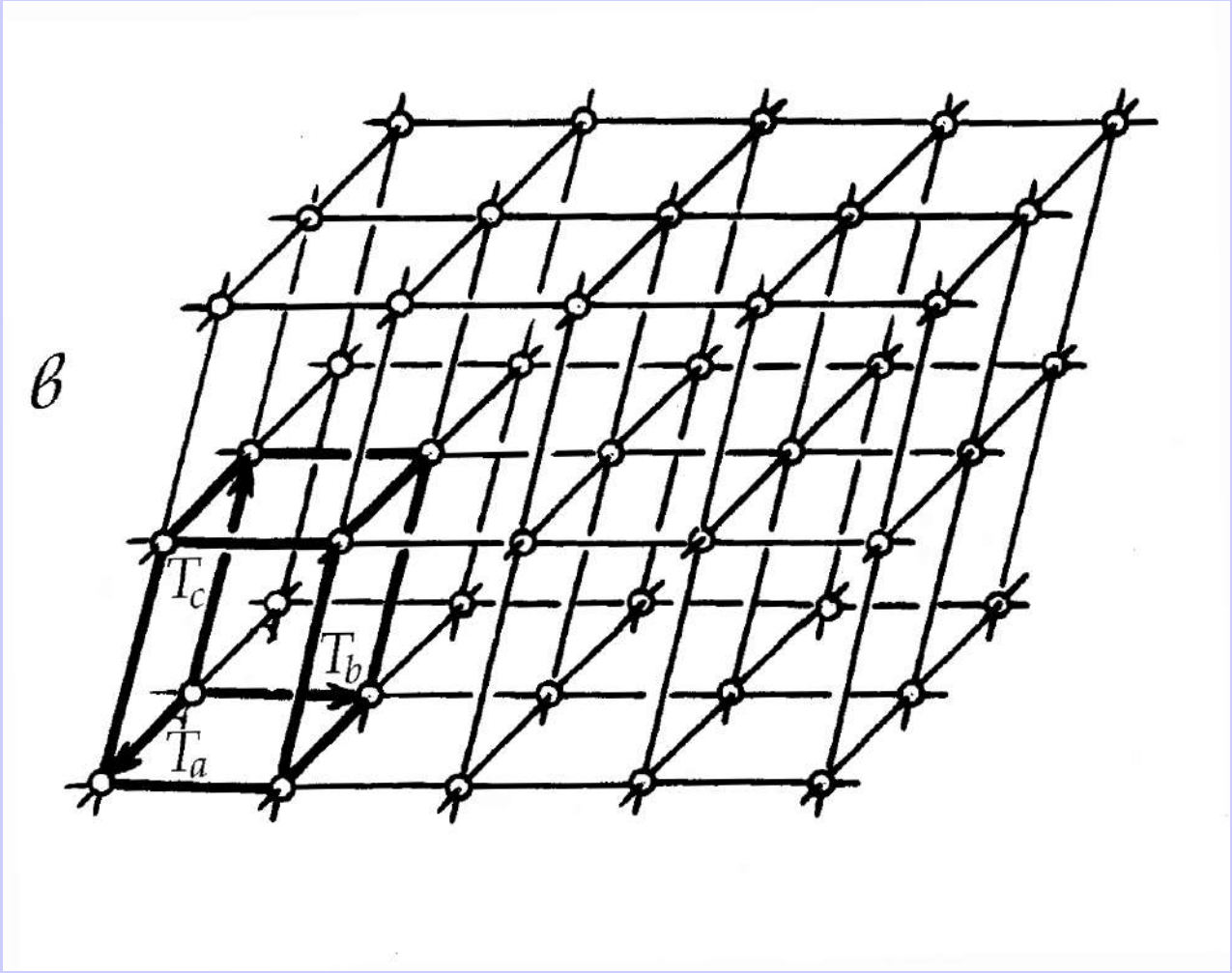
Выразителем трехмерной периодичности является пространственная решетка – **НОВЫЙ элемент симметрии,** задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства (в физическом и в геометрическом смысле) в **трех** некомпланарных направлениях (управляется тремя разными трансляциями!). Решетка как бы **управляет расположением атомов в кристалле** и является тем главным элементом симметрии, без которого нельзя представить строение ни одного кристалла.

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Пространственная решетка – *своеобразный элемент симметрии*, задающий и осуществляющий повторяемость ***эквивалентных точек кристаллического пространства*** в трех некомпланарных направлениях



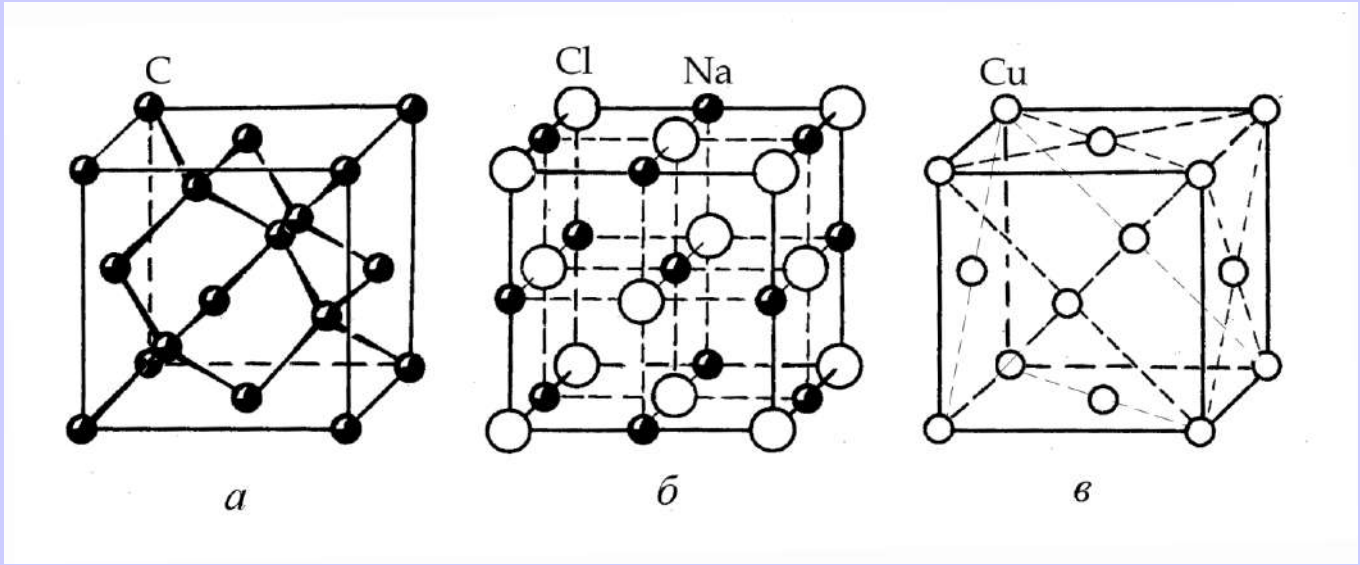
Трехмерная узловая сетка – трехмерная пространственная решетка с выделенным параллелепипедом повторяемости



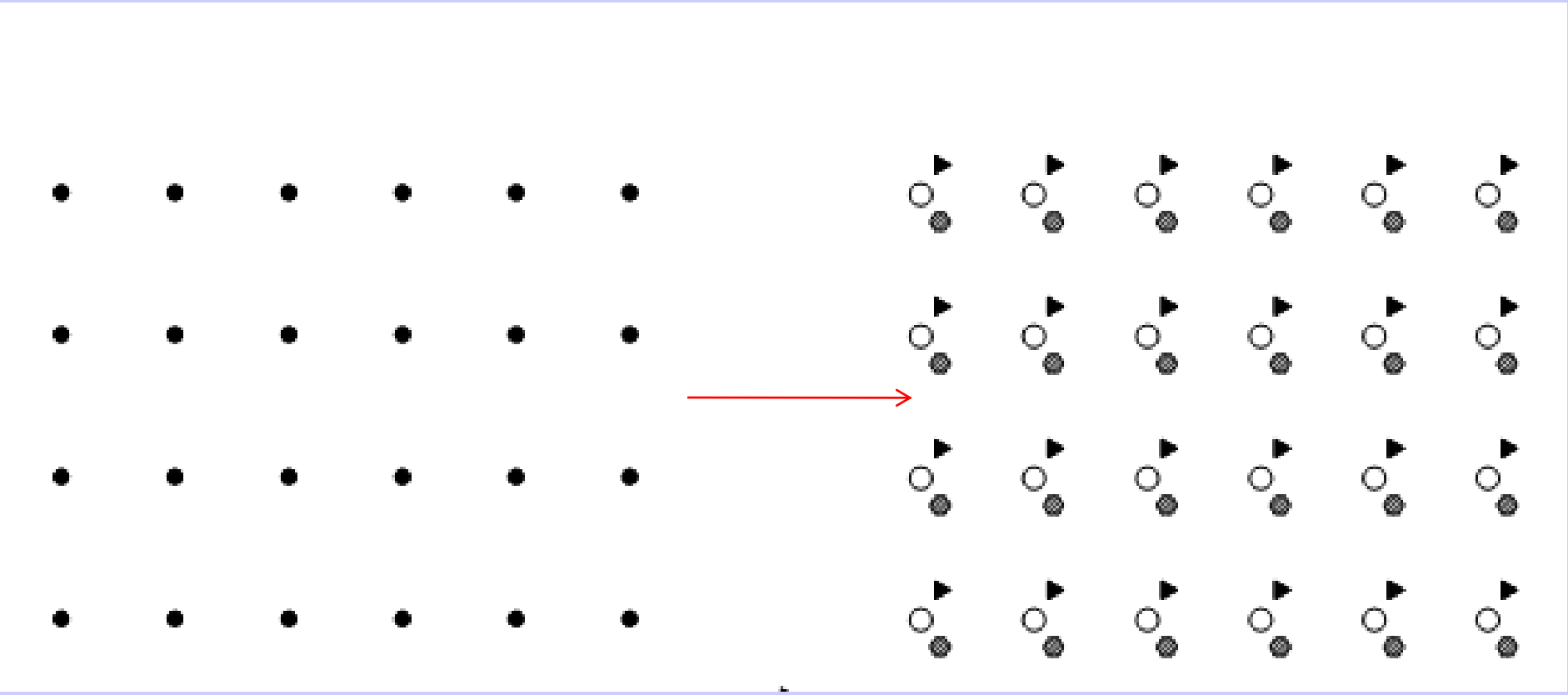
Кстати!

ПРЕСТУПНО! смешивать термины «*кристаллическая решетка*» и «*кристаллическая структура*», ибо первый обозначает один из элементов симметрии, с помощью которых можно описать симметрию кристаллической структуры, а второй – конкретное химическое наполнение пространства! Путаников будем жестоко наказывать!

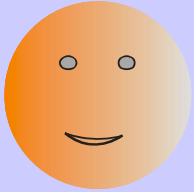




Кристаллические структуры алмаза C (а), галита NaCl (б) и меди (Cu) описываются одной и той же решеткой



Решетка + Базис  = Кристаллическая структура



Поэтому *решеток* всего

ммм…. вспомним позже

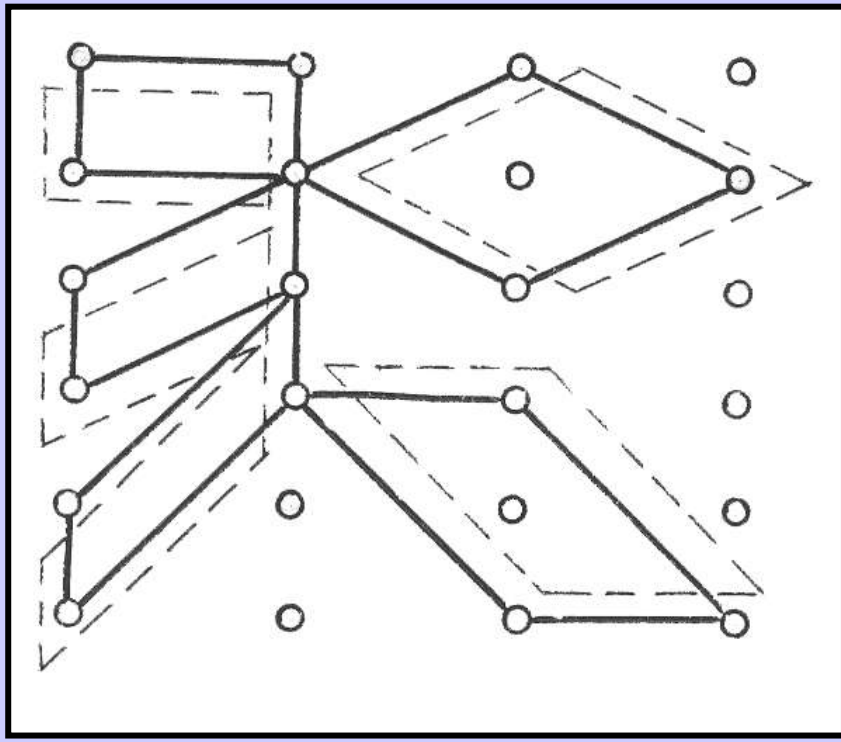
а «*кристаллических структур*» сотни тысяч

Трехмерная решетка – выразитель кристаллического состояния вещества

- «Кристалл находится в состоянии решетки»

академик Н.В.Белов





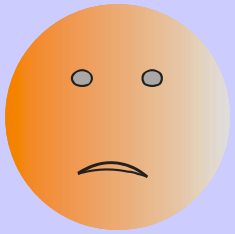
Все примитивные ячейки равновелики. На одну ячейку приходится один узел. Число узлов, приходящихся на одну ячейку, показывает **во сколько раз** она больше примитивной ячейки этой же решетки.

Трехмерная решетка – **выразитель** кристаллического состояния вещества

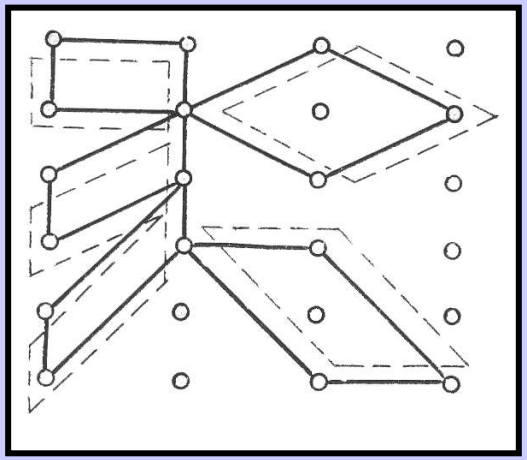


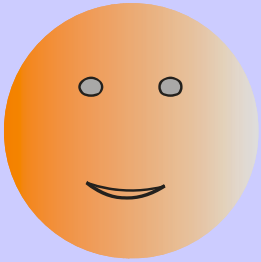
Решетка не есть нечто материальное – не конкретная структура кристалла, т.е. не конкретная укладка атомов (или фигур) в неподвижных узлах решетчатого каркаса,

а математический образ – схема, с помощью которой мы описываем периодичность кристаллического вещества, не зависящая от того, какая точка трехмерного пространства (узора) принята за исходный узел (три нематериальные трансляции создают решетку).



Как же выбрать параллелепипед (ячейку) правильно?



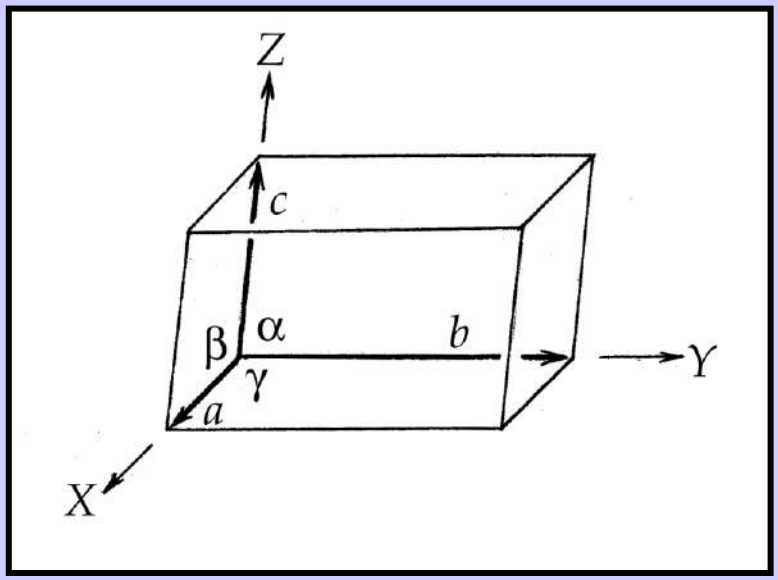




Правила выбора придумал
Огюст Браве (*1811-1863 гг.)*

Элементарная ячейка (ячейка Браве) –

это параллелепипед, построенный на трех трансляционных векторах, ***совпадающих с направлениями максимальной симметрии кристалла.***

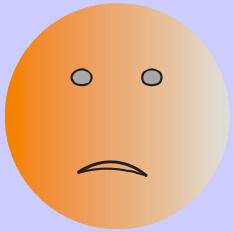


Каждая ячейка Браве характеризуется своими параметрами – константами решетки: тремя координатными векторами T_x, T_y, T_z (или a, b, c) и углами α, β, γ

Основная ячейка построена на трех ***минимальных*** трансляциях решетки: $a_{min} \le b_{min} \le c_{min}$

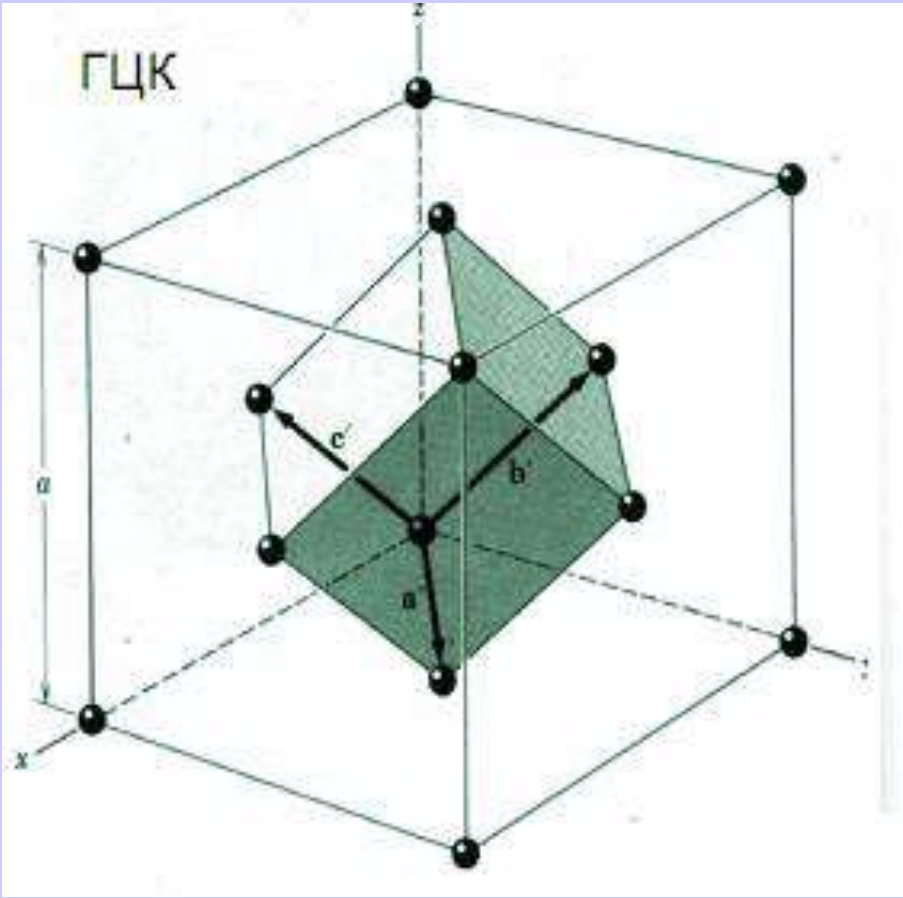
Правила выбора ячейки Браве

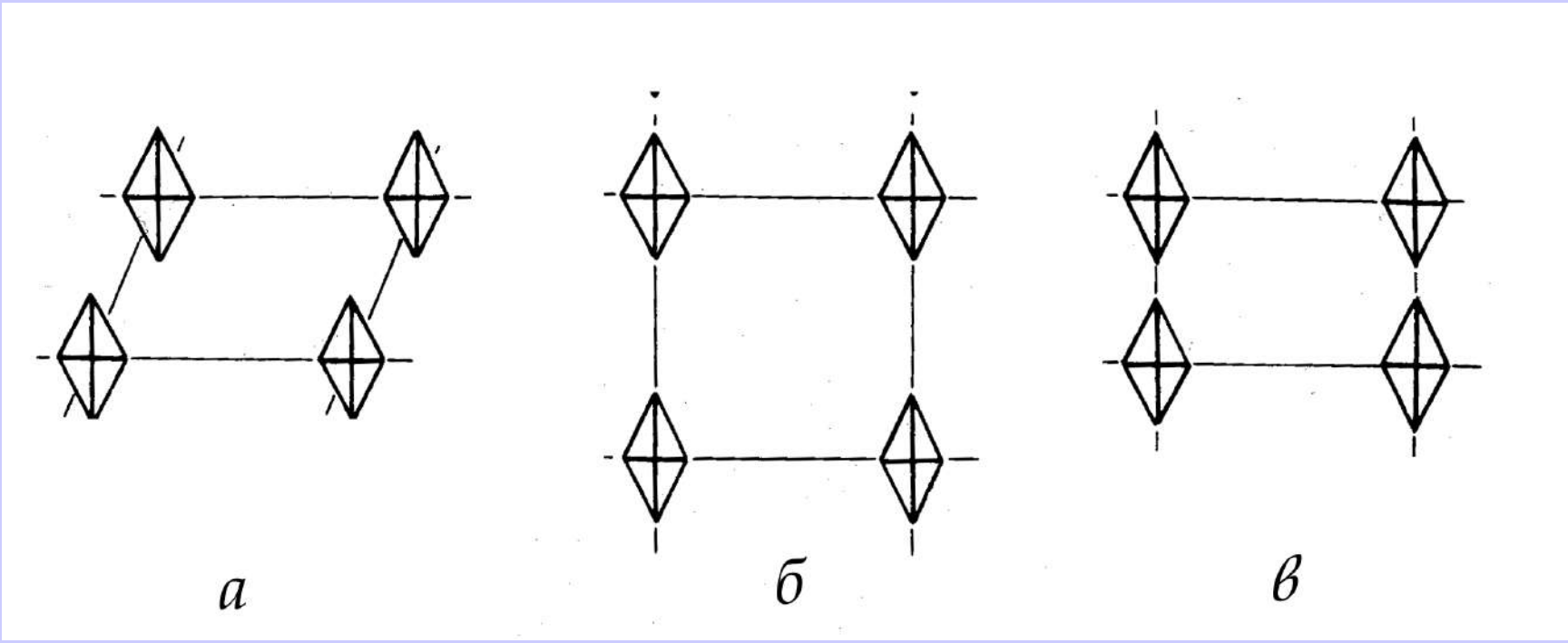
1) Построена на трех ***кратчайших*** неколлинеарных трансляционных векторах,
2) При этом вектора совпадают с особыми направлениями максимальной симметрии и число прямых углов максимально



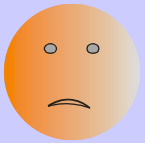
(вспомним принцип Кюри) – неправильно выбрав ячейку, можно потерять ряд элементов симметрии объекта, а это преступление в микромире!

Основная ячейка и ячейка Браве не всегда равны друг другу

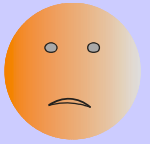




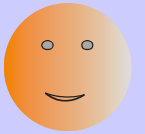
а) – группа симметрии решетки *2* не содержит всех элементов симметрии фигуры *mm2* – **узор** наследует лишь общий для решетки и фигуры элемент симметрии - ось *2*



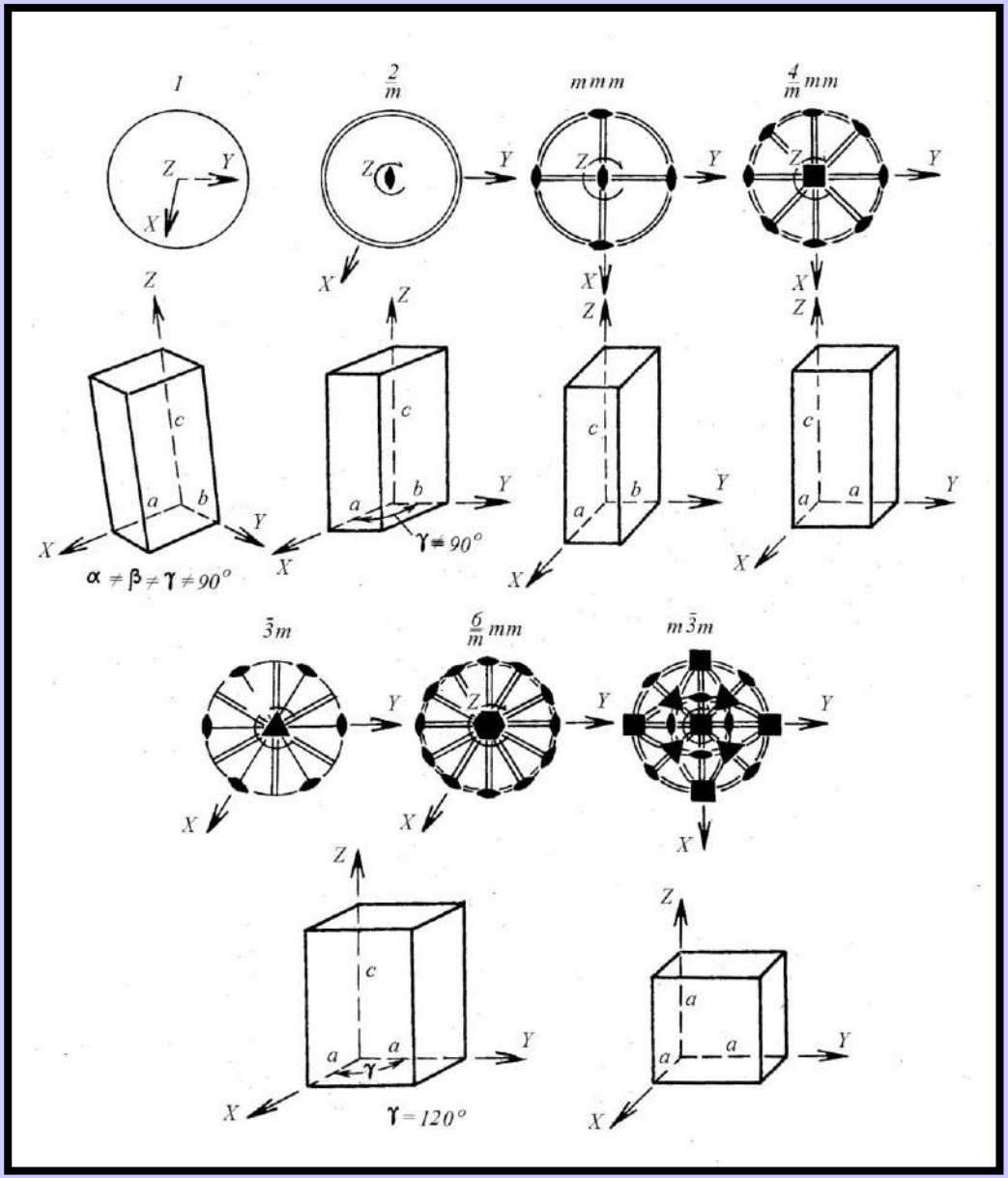
б) - симметрия фигуры *mm2*, и, хотя симметрия решетки выше – *4mm*, **узор** наследует лишь симметрию фигуры – ***mm2***



в) – симметрия фигуры *mm2* и решетки *mm2* совпадают – **узор приобретает ту же симметрию**



Шесть различных по форме решеток Браве (элементарных ячеек) соответствуют шести сингониям



Должна быть голоэдрия!

Трикл *-1*

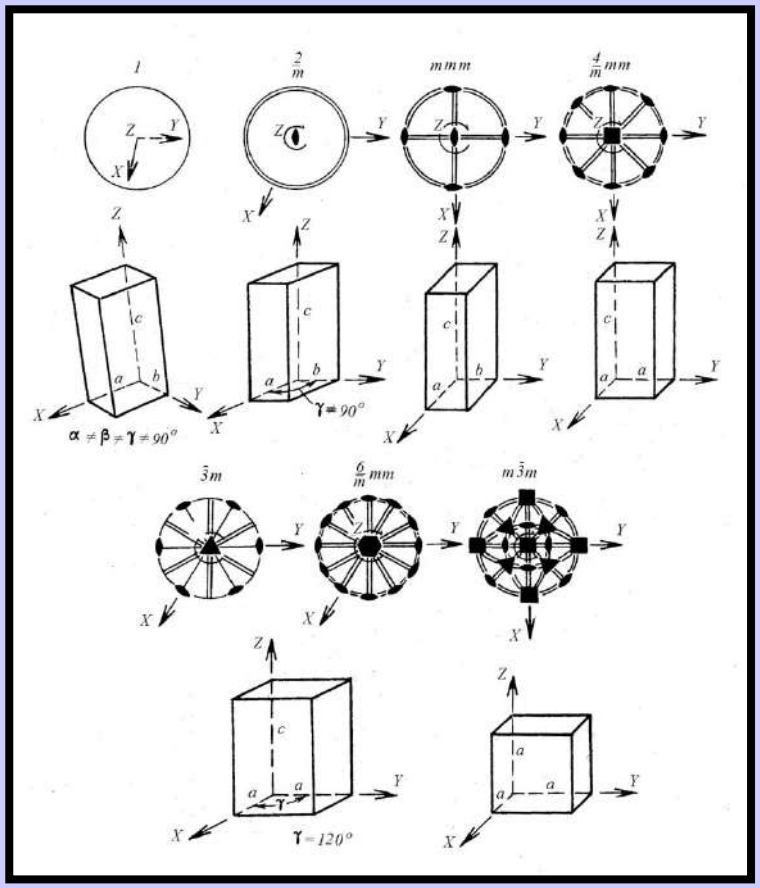
Монокл *2/m*

Ромбич *mmm*

Тетрагон *4/mmm*

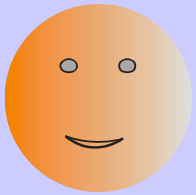
Гексагон* *6/mmm*

Кубическ *m-3m*



Симметрия всех 12 групп гексагональной сингонии может быть передана бесконечному узору решеткой гексагональной голоэдрии *6/mmm*

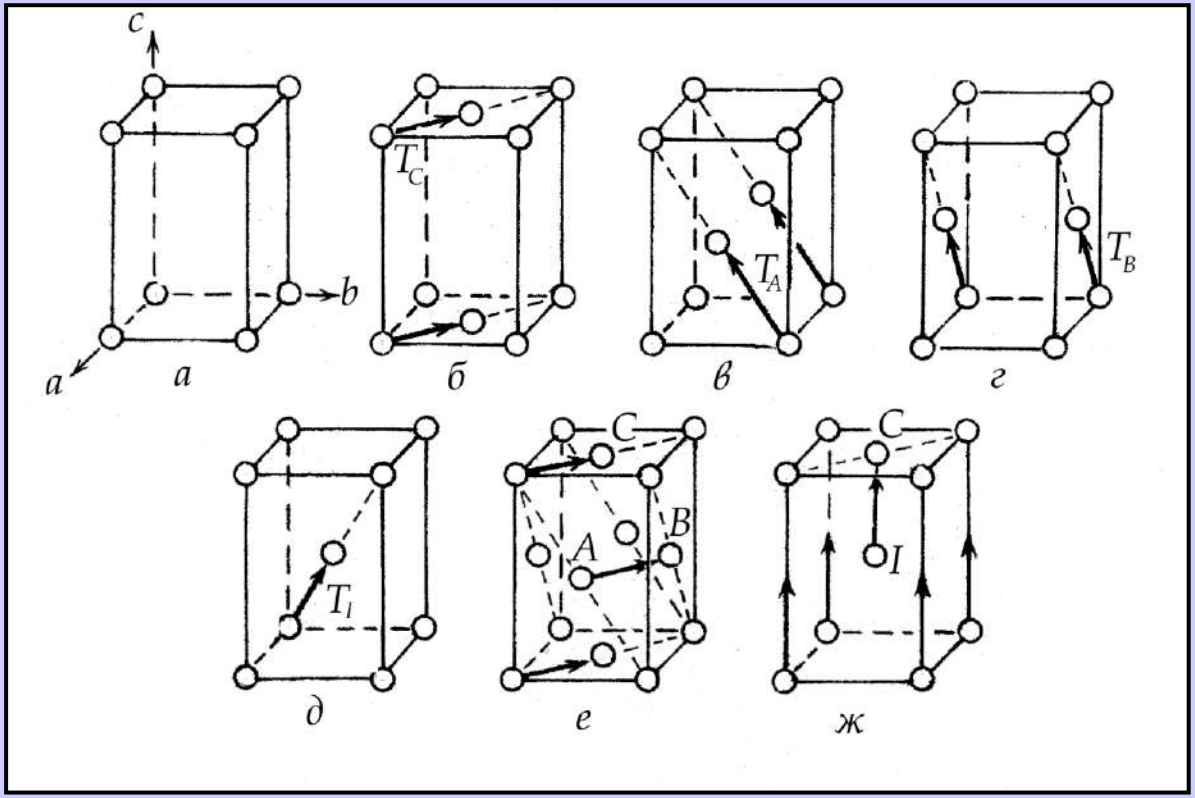
Однако принцип минимума возможной симметрии позволяет для групп с осями 3-го порядка – групп ***тригональной подсингонии*** использовать решетку пониженной симметрии гексагональной гемиэдрии: -3*m* (тригональной голоэдрии)



Кстати!

могут быть не только примитивные решетки Браве

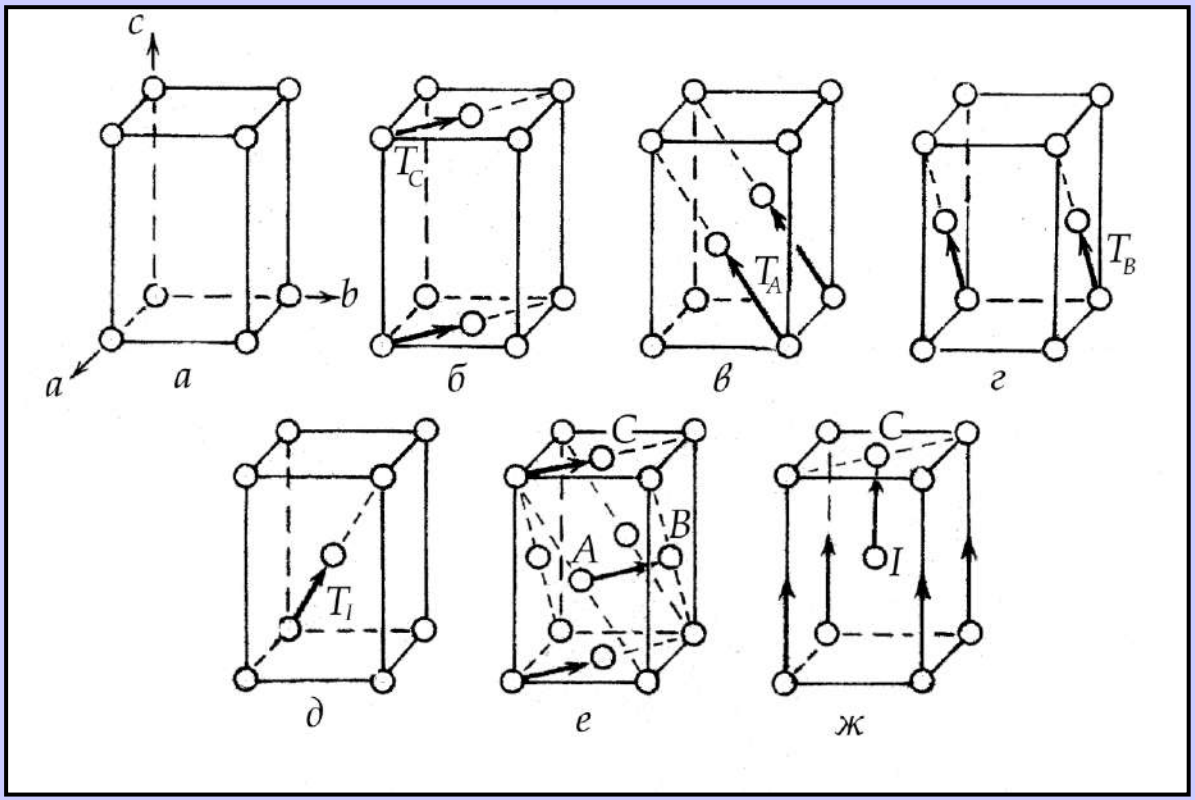
Внутри параллелепипеда Браве могут оказаться узлы с эквивалентной симметрией



а – ***примитивная*** (***P***),

б - ***базоцентрированная*** (***C***),

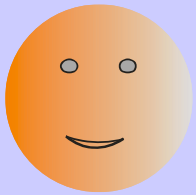
в,г - ***бокоцентрированная*** (***A***, ***B***),



д – ***объемноцентрированная*** (***I***),

е – центрировка граней *A* и *B* приведет центрировке и грани *C*, т.е. к ***гранецентрированная*** ячейке (***F***),

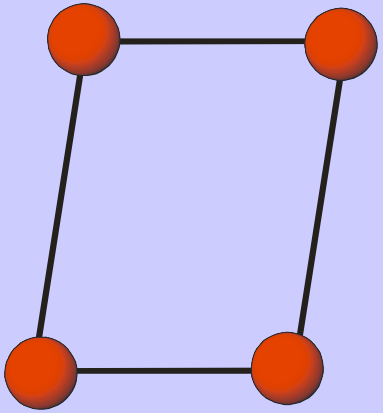
ж – центрировка грани *C* и объема *(I)* приведет к центрировке ребра с ячейки, т.е. к выбору ячейки меньшего размера.



Сколько же всего Браве насчитал решеток ????

Триклинная сингония

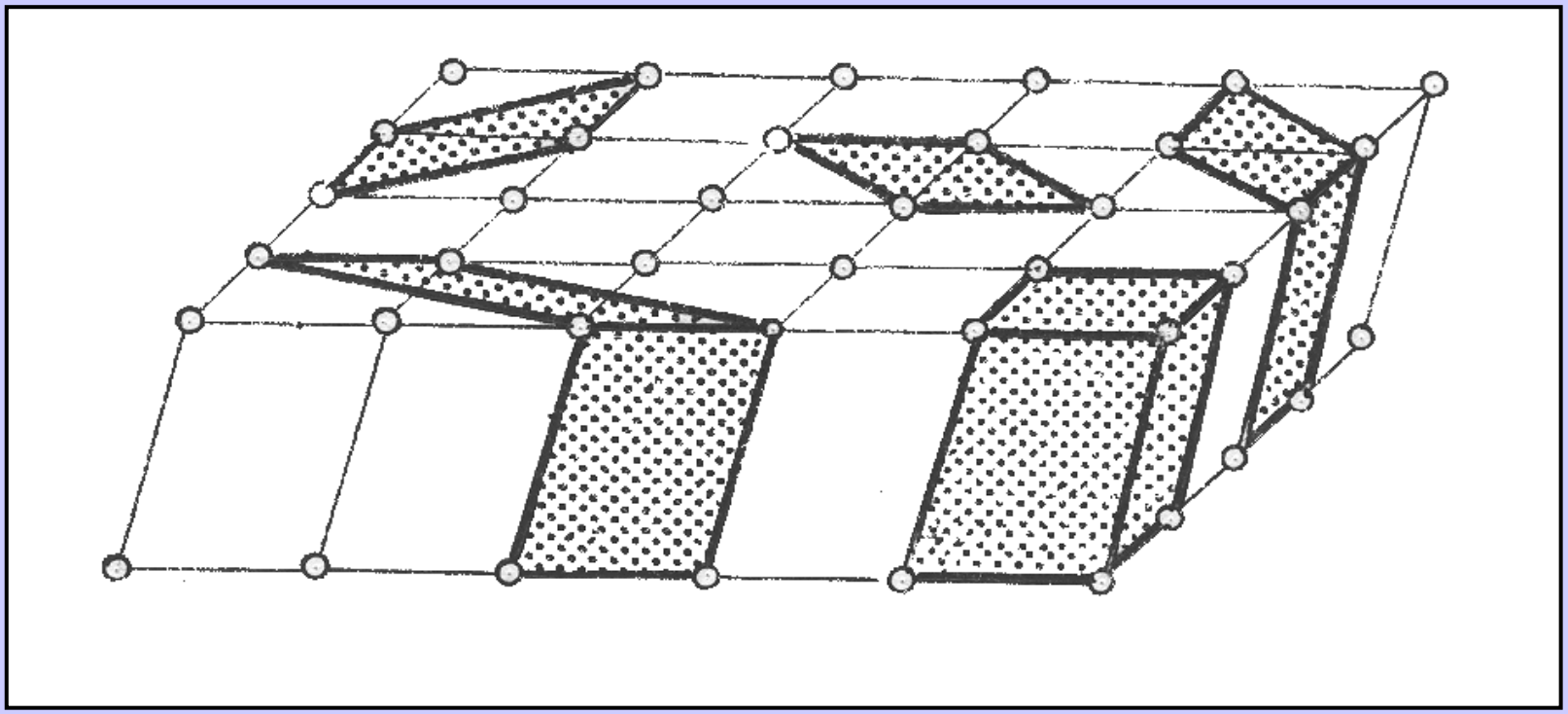
	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*



Любая триклинная ячейка может быть представлена одним из косоугольных параллелепипедов минимального объема без дополнительных узлов

ИТОГО - 1

Решетка триклинной симметрии. Выделены различные примитивные параллелепипеды

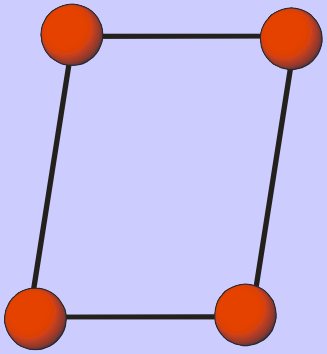


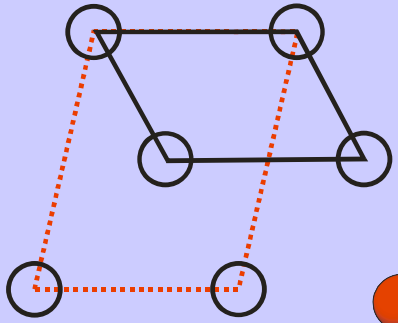
Правила выбора ячейки Браве

Следствие из правила 1 – Лемма 3) Углы приближены к 90 и тупые

Моноклинная сингония

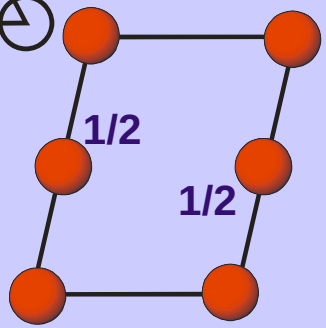
	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*

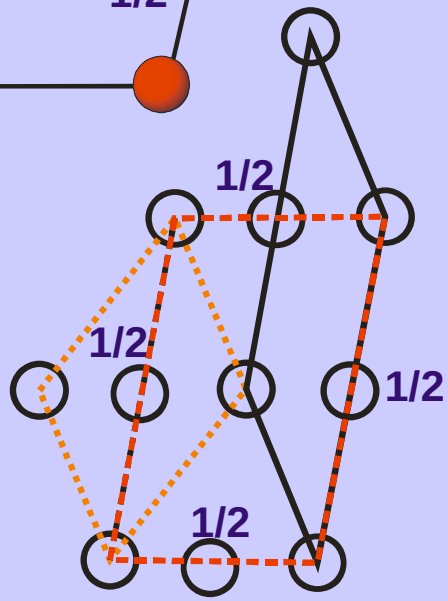




C=P

B(A)

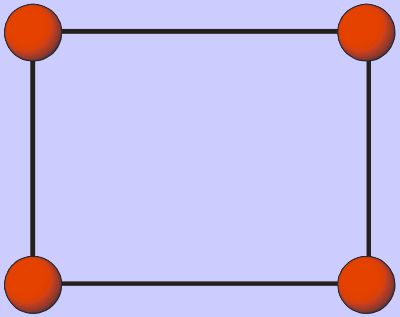
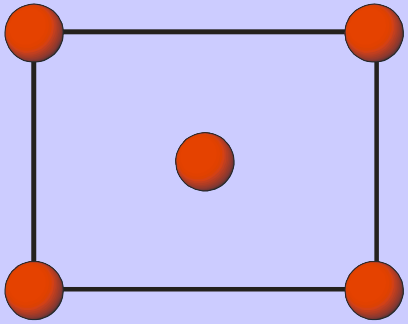
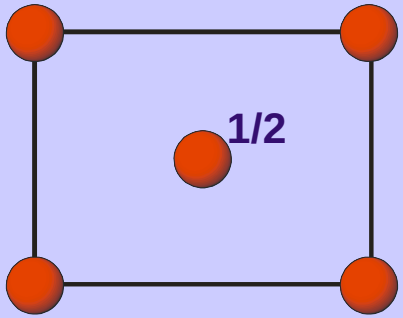
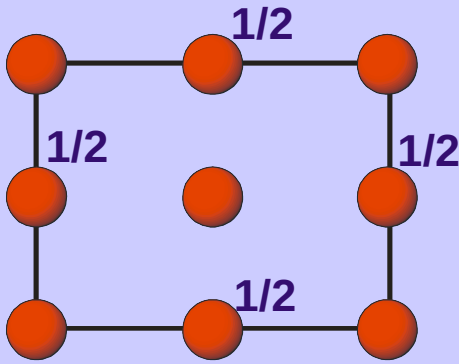




F=I=B

ИТОГО: 2+1=3

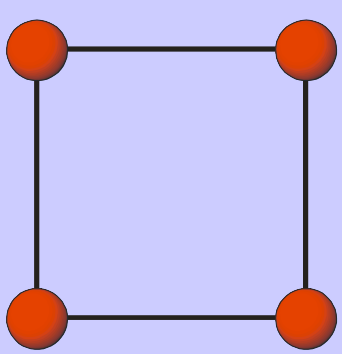
Ромбическая сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*
				

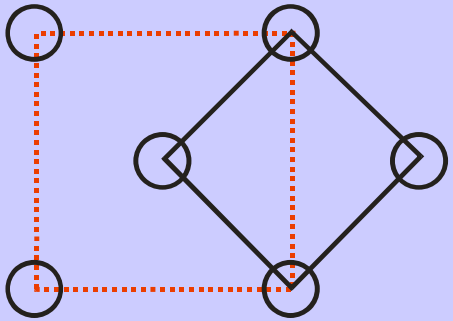
ИТОГО: 4+3=7

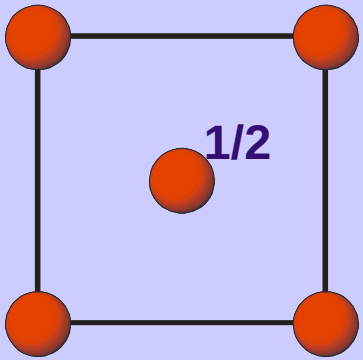
Тетрагональная сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*

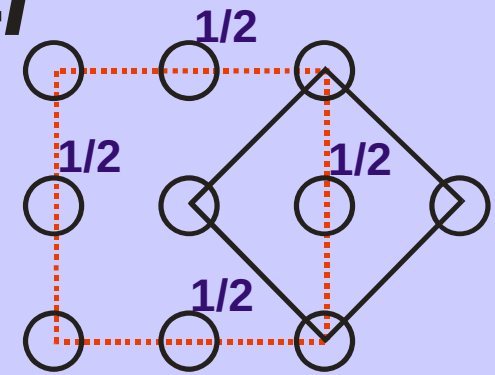


C=P





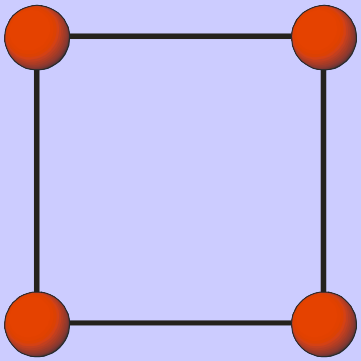
F=I

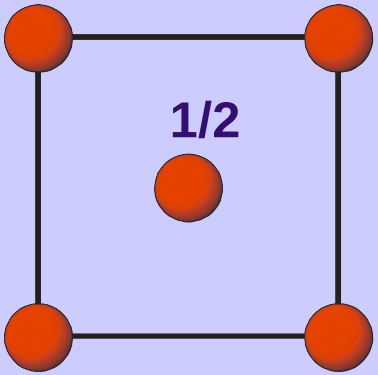


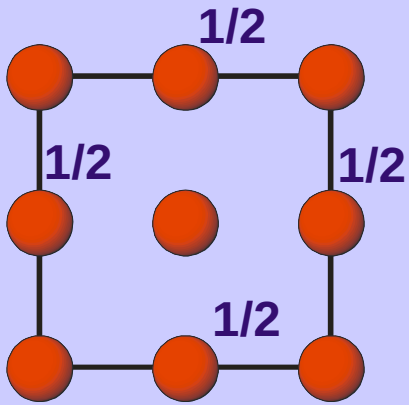
ИТОГО: 2+7=9

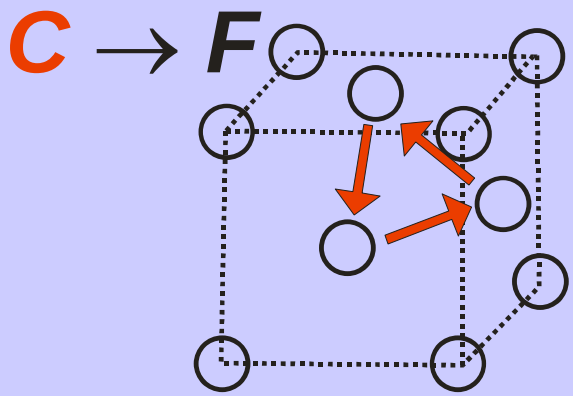
Кубическая сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*





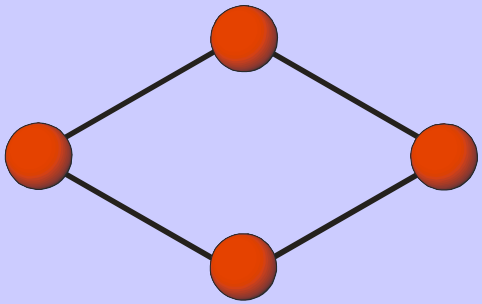




ИТОГО: 3+9=12

Гексагональная сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*



Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла

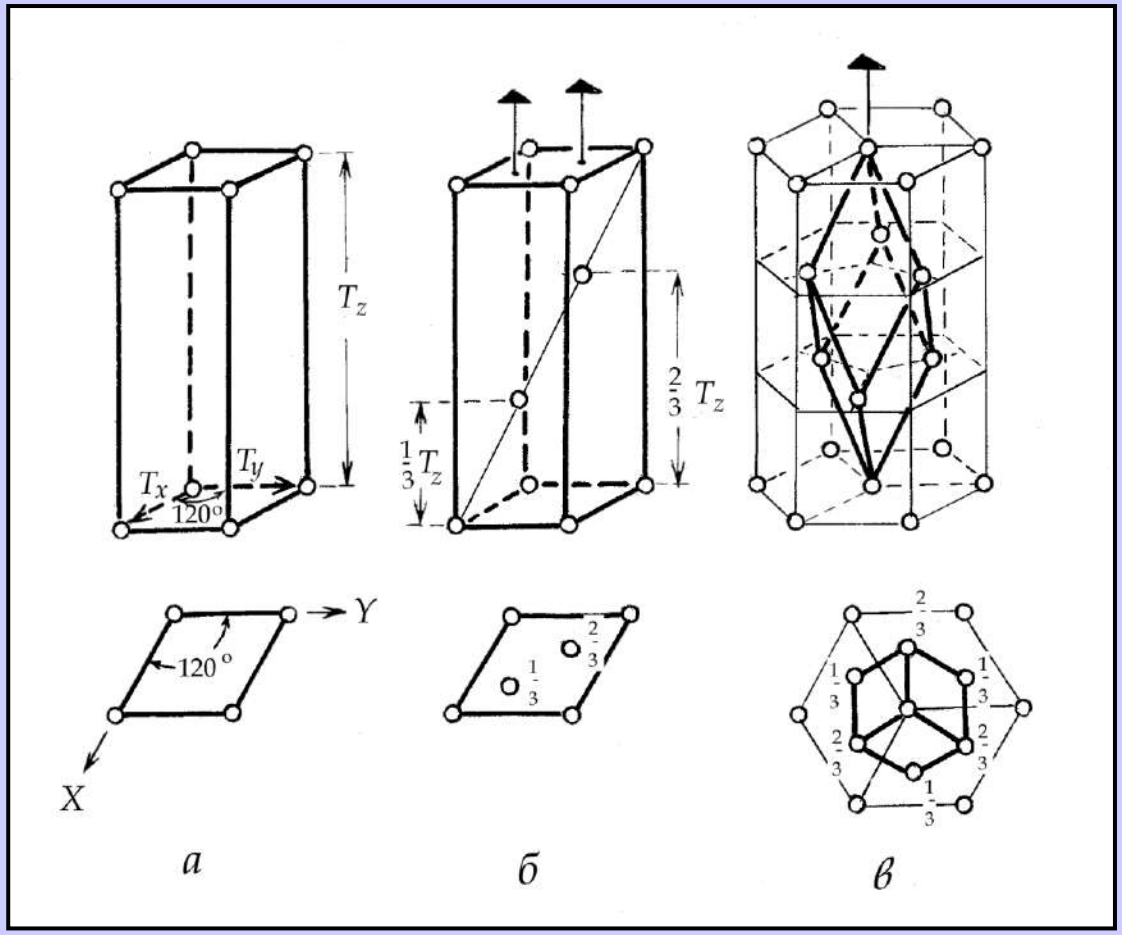
?

Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла

ИТОГО: 1+12=13?

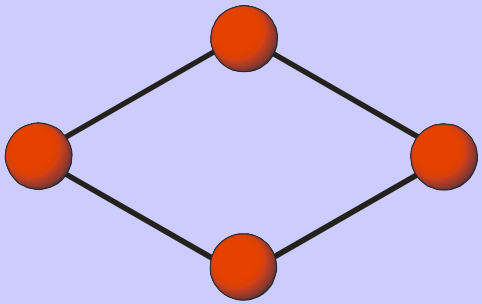
Ячейки Браве гексагональной сингонии:

а – ***примитивная*** (P), *б* – дважды ***объемноцентрированная*** (ромбоэдрическая) R и ее примитивный параллелепипед – ***ромбоэдр*** (*в*)

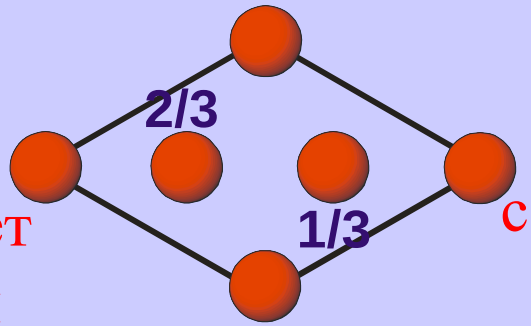


Гексагональная сингония

	Примитивная *P - ячейка*	Базо (боко-центрированная) *C - ячейка (A, B)*	Объемно центрированная *I - ячейка*	Гране-центрированная *F - ячейка*

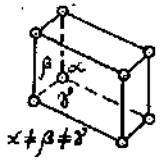
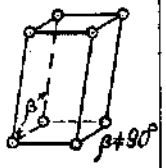
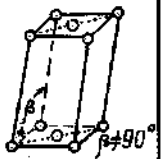
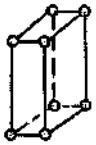
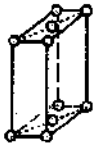
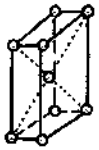
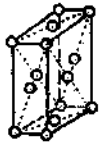
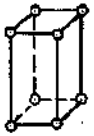
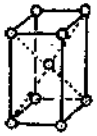
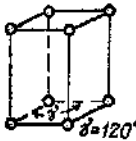
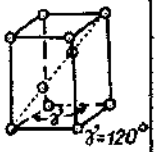
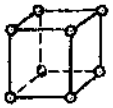
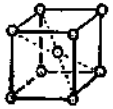
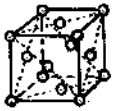


Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла



Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла

ИТОГО: 2+12=***14***

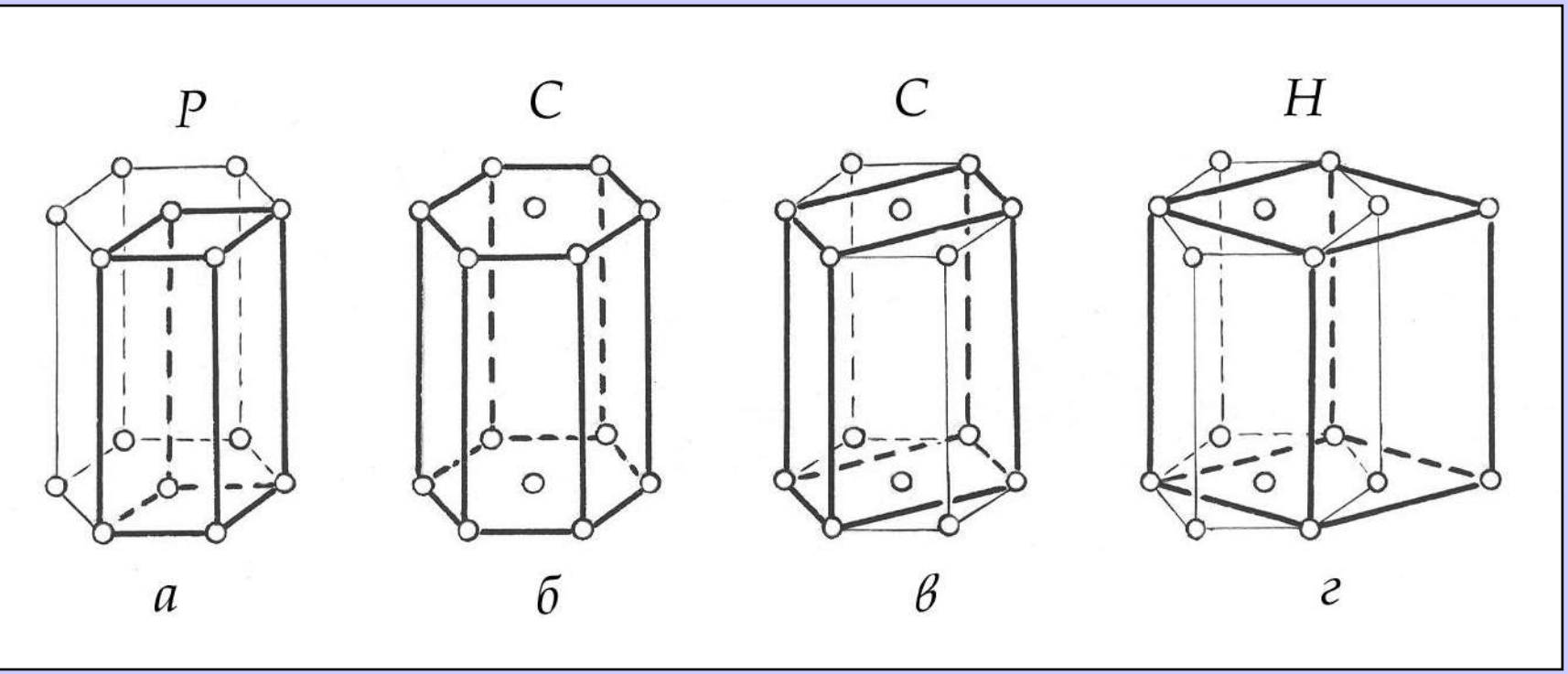
Сингония	Тип решетки				
	примитивная P	базоцентрированная C(A,B)	объемноцентрированная I	гранецентрированная F	дважды объемноцентрированная (ромбоэдрическая) R
Триклинная					
Моноклинная					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

14 ячеек Браве, соответствующих 14 решеткам Браве

Атавизмы

Различный выбор элементарных ячеек в решетке гексагональной симметрии:

а – примитивная ячейка Браве (***P***), *б* – гексагональная базоцентрированная призма (*C*), *в* – базоцентрированная ортогональная ячейка (*C*), *г* - дважды базоцентрированная ячейка (*H*)



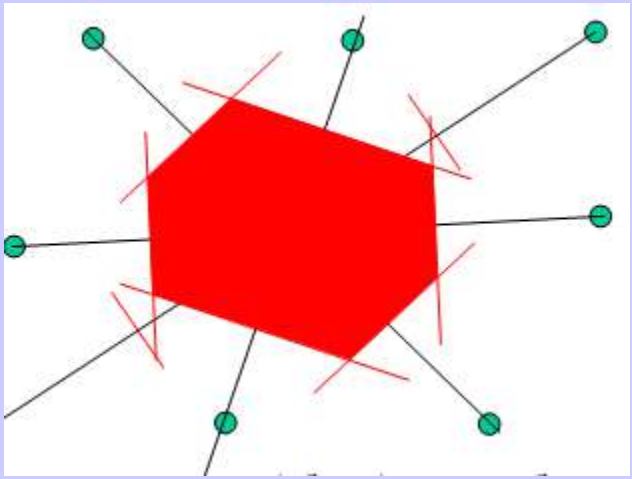
Надо знать (пригодится позже)

В физике твердого тела особенное значение имеет примитивная ячейка Вигнера-Зейтца, которая конструируется следующим образом (*в кристаллохимии это называется по другому – полиэдры Вороного-Дирихле*)

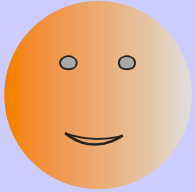
(а) Строятся линии, соединяющие ближайшие узлы решетки

(б) проводим перпендикуляры к этим линиям в их середине

(в) Многогранник наименьшего объема - ячейка Вигнера-Зейтца

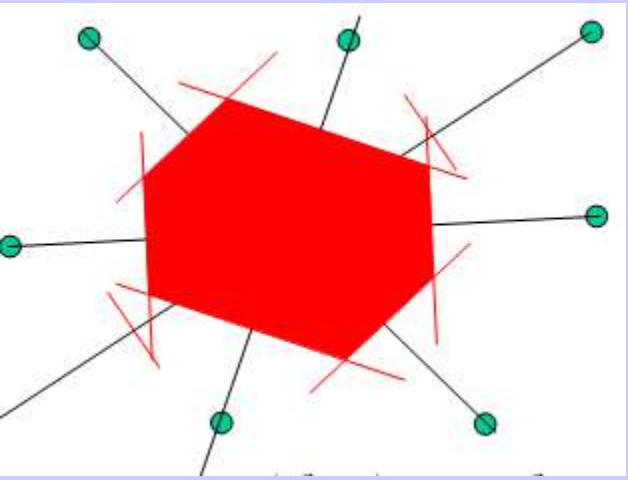


Ячейка Вигнера-Зейтца имеет тот же объем, что и обычная примитивная ячейка и содержит 1 узел. Если подвергнуть эту ячейку трансляциям, определяемым всеми векторами решетки, то она заполнит все пространство без перекрытия и разрывов. ***Симметрия ячейки Вигнера-Зейтца такая же, как и у соответствующей ячейки Браве***!



Надо знать (пригодится позже)

Другие названия такого разбиения - ***области Дирихле*** для плоскости (по имени немецкого математика Йохана Петера Густава Лёжена Дирихле (1806-1859)). Для пространства такие области были впервые построены русским математиком Георгием Феодосьевичем Вороным (1868-1908), и поэтому они обычно называются ***областями Вороного – Дирихле***. Разбиение Вороного пространства на «области влияния» играет огромную роль в практических задачах.



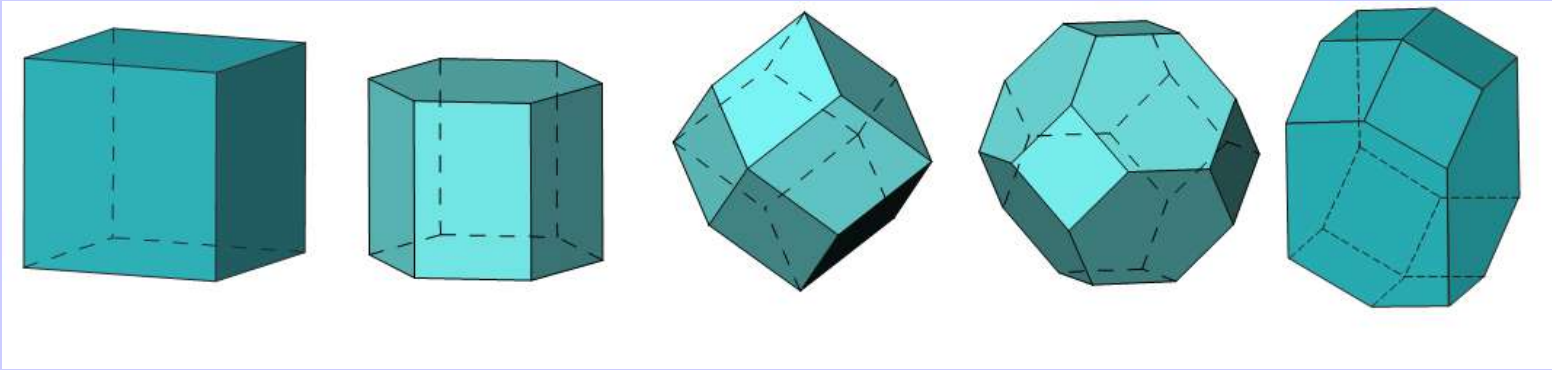
Например, если множество точек *p* будет соответствовать атомным позициям в кристаллической структуре, то вершины многогранников Вороного указывают расположение пустот, максимально комфортных для вхождения атомов другого сорта.



Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



На рубеже 19-20 веков Е.С. Федоров создал теорию параллелоэдров - одинаковых выпуклых многогранников, заполняющих пространство в параллельном положении и имеющих попарно равные и параллельные грани. Последние могут быть как четырех-, так и шестиугольными. Федоров показал, что базовыми являются пять основных параллелоэдров с тремя (куб), четырьмя (гексагональная призма), шестью (ромбододекаэдр и многогранник с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями) и семью (кубооктаэдр) парами параллельных граней



Пять основных параллелоэдров Е. С. Федорова: *а* – куб; *б* – гексагональная призма; *в* – ромбододекаэдр; *г* – кубооктаэдр. *д* – многогранник с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями



Разбиения Делоне



Предложил классифицировать пространственные решетки в зависимости от строения многогранника Вороного-Дирихле узла решетки и расположения этой области относительно элементов симметрии.

Каждый многогранник Вороного-Дирихле можно охарактеризовать количеством вершин, ребер, граней и их взаимным расположением (топология многогранника).

Делоне показал, что в 3-х мерном пространстве существует только 5 топологически разных многогранников Вороного-Дирихле. Остальные можно вывести из них путем непрерывного изменения длин ребер и углов между ними.



Разбиения Делоне



При учете возможной кристалло-графической симметрии многогранников получится новая симметрийно - топологическая классификация кристаллических решеток. Установленные таким образом **24** различных симметрийно - топологических класса кристаллических решеток называются теперь

сортами решеток Делоне.

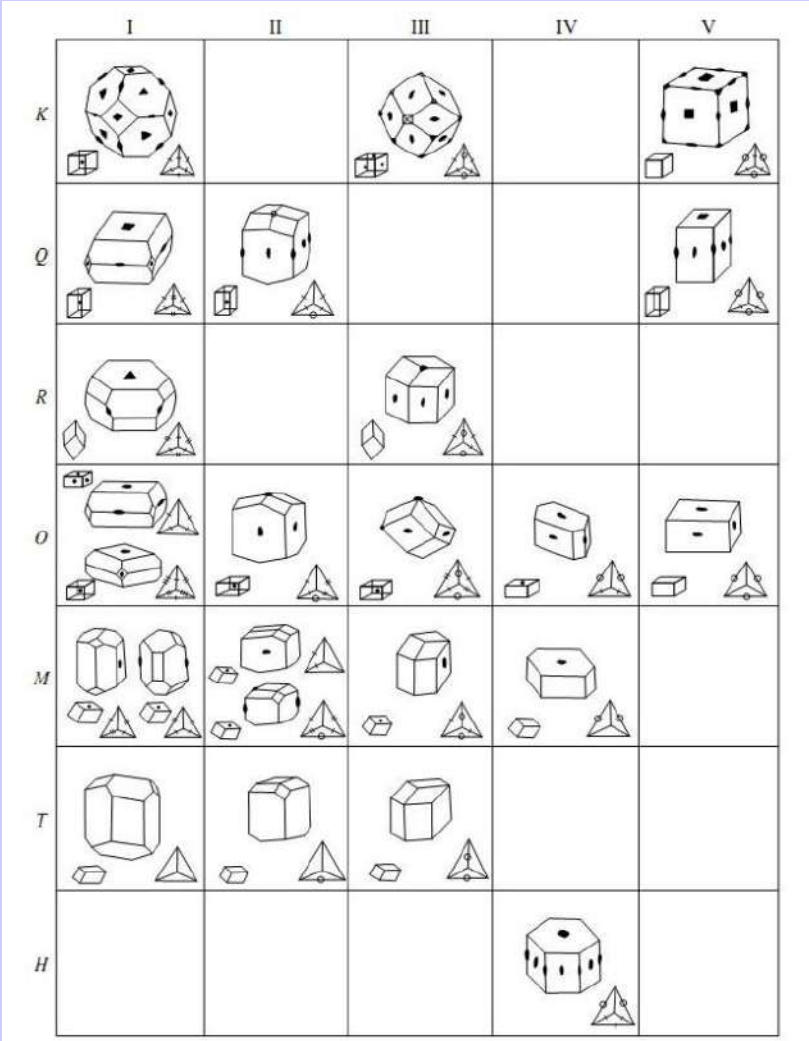


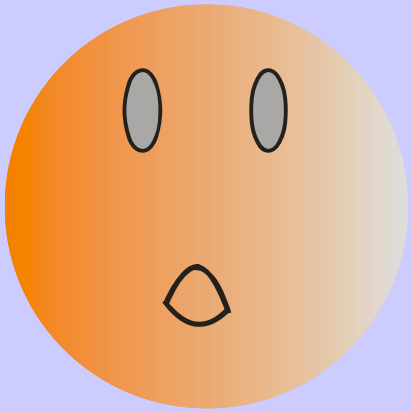
Рис. 2-12. 24 сорта решеток Делоне (согласно *Галиулину*, 1984).

И. Ф. Х. Гессель (1796-1872 гг.)
в 1830 г. вывел ***32 класса симметрии***



В 1855 г. О. Браве вывел ***14 типов пространственных решеток***

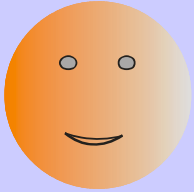




32 + 14 = ???

32 * 14 = ???

32 ↔ 14 = ???



Волшебная арифметика

14 решеток

$\leftrightarrow$

32 класса

=

230 пространственных групп!



В 1890 г. русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров



и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис вывели 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах.

К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

Транспортная проблема в государстве кристаллического микромира очень актуальна

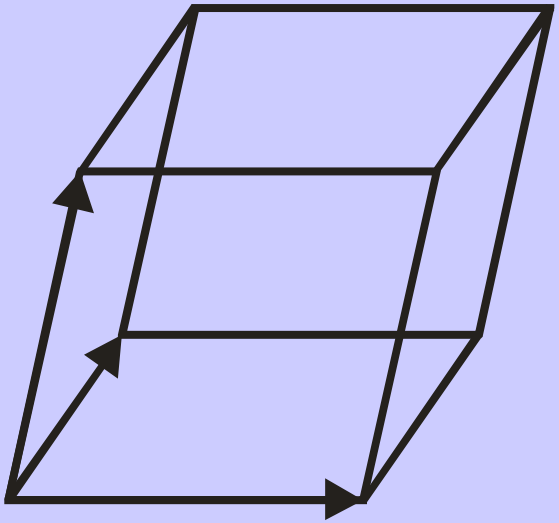
Внешние перевозки

(если 1 м= 1 ангстрему, то кристалл в 1 см будет иметь в микромире размерность 100000000 м =100000 км =10 расстояний от Москвы до Владивостока) т.е. РЖД не особо годится

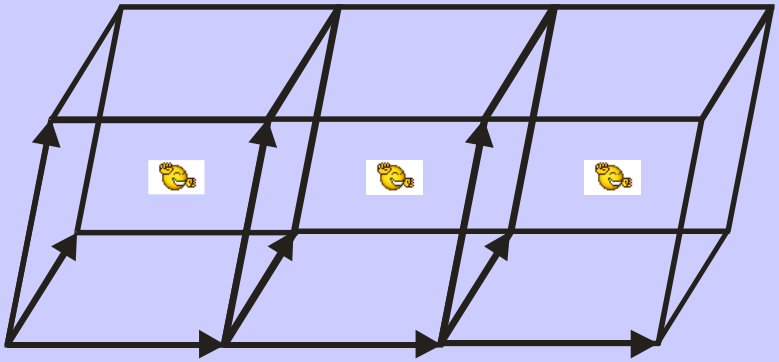


Внутренние перевозки

(элементарные ячейки бывают тоже большие!)



Вселенная микромира дискретна и все самое интересное сосредоточено в ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ – параллелепипеде повторяемости

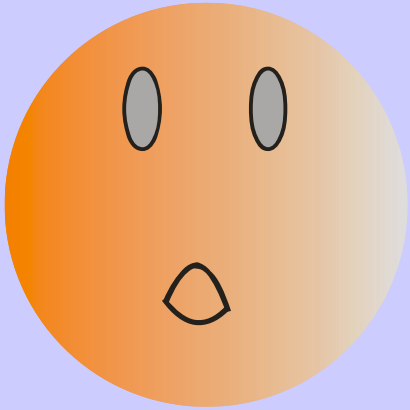


Трансляция позволяет мгновенно перемещаться между эквивалентными узлами с одинаковыми координатами (x, y,z) в различных ячейках так как они эквивалентны!



Это евро-экспресс ICE с бесконечной скоростью!





32 + 14 = 230!

Был точечный набор ***(А)***

Была трансляция ***(Б)***

(А) И (Б) *сидели на трубе…*

И *- что это?*

И - займемся после нового года!

Взаимодействие 32 классов точечной симметрии с 14 решетками Браве приводит к возникновению особых волшебных (трансляционных) элементов симметрии и в конечном счете к 230 пространственным группам *симметрии микромира*

Основы кристаллографической магии – после нового года



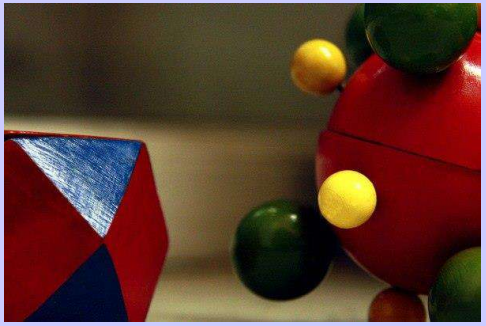






В следующий раз

- **Кристаллический мир в полиэдрах**

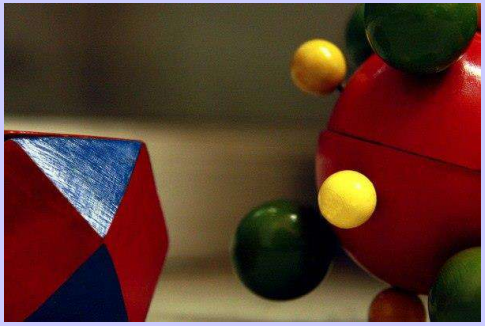


- **Теория плотнейших упаковок, ее использование для описания кристаллических структур**





Лекция



- ***Кристаллический мир в полиэдрах***

- ***Теория плотнейших упаковок, ее использование для описания кристаллических структур***



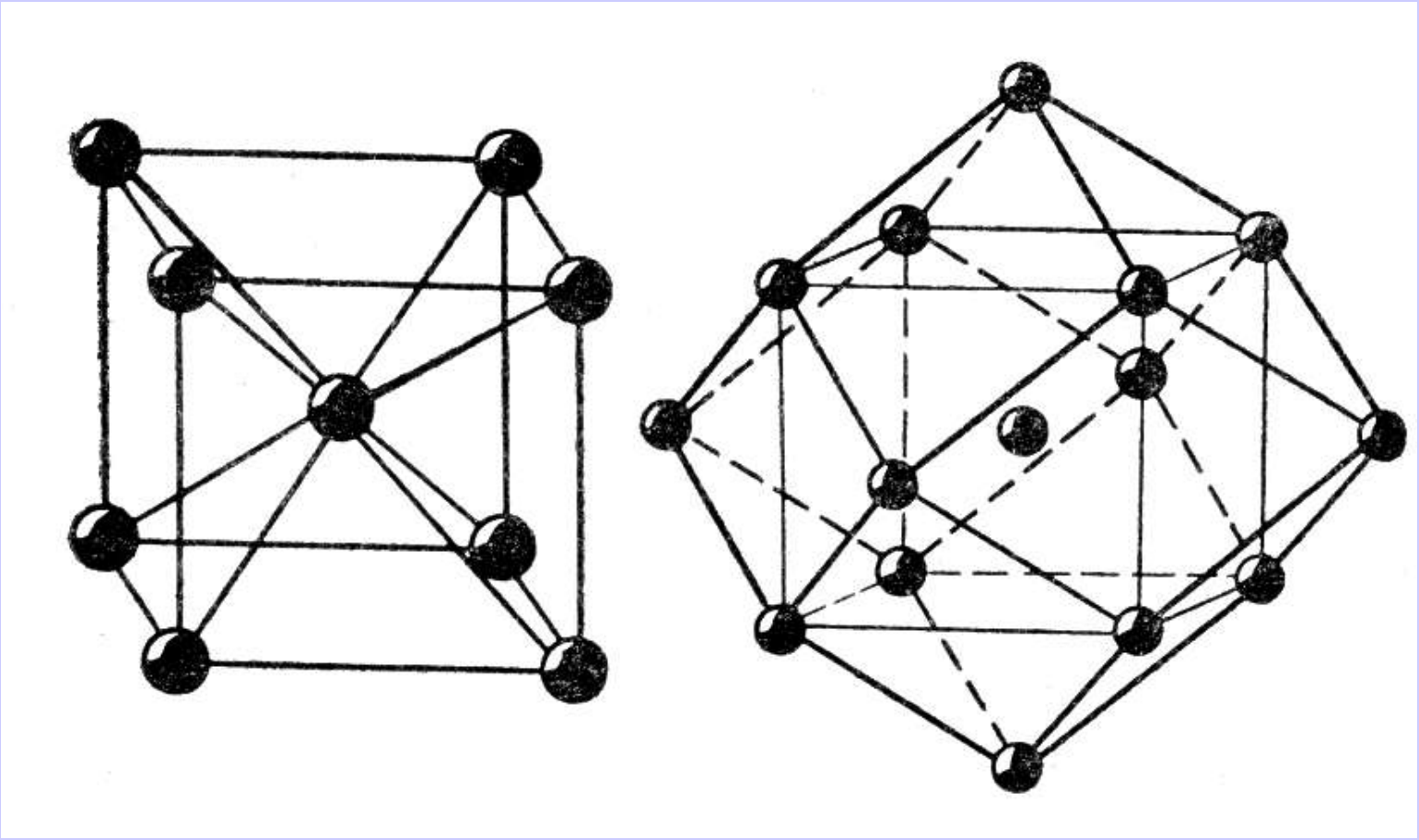


Несмотря на многообразие современных приемов разбиения пространства,

для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии чаще всего прибегают к разбиению полной картины распределения атомов на отдельные фрагменты, где главная роль отводится ближайшему координационному окружению атомной частицы.

Этот подход, который можно назвать стереохимическим, использует два основных понятия - **координационный полиэдр** и **координационное число**.

Координационное число – число ближайших соседей конкретного атома.



Координационный полиэдр получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома.

Вполне допустимо также аналогичное по смыслу название **координационный многогранник** (КМ).

Напомним, что для любого выпуклого многогранника справедлива **теорема Эйлера**:

$$V + F - E = 2$$

где V- число вершин, F – число граней, E – число ребер многогранника. Из этой формулы следует, в том числе, что существует только пять правильных многогранников (**тел Платона**), у которых все вершины и все грани одинаковы. Это тетраэдр (V = 4, F = 4, E = 6), октаэдр (V = 6, F = 8, E = 12), куб (V = 8, F = 6, E = 12), додекаэдр (V = 20, F = 12, E = 30) и икосаэдр (V = 12, F = 20, E = 30).

Правильные многогранники

№	Символ	Название	Число граней, *F*	Число вершин, *V*	Число ребер, *E*
Правильные многогранники (Платоновы тела)					
1	3^3	тетраэдр	4	4	6
2	3^4	октаэдр	8	6	12
3	4^3	гексаэдр	6	8	12
4	5^3	додекаэдр	12	20	30
5	3^5	икосаэдр	20	12	30

Символы n^p в таблице обозначают многогранник, где в вершине сходятся

P n-угольных граней

Многогранник Вороного-Дирихле некоторого атома и его координационный полиэдр связаны между собой следующим образом: **каждой вершине КП соответствует грань МВД**.

Следует отметить, что, несмотря на это соотношение, многогранник Вороного-Дирихле и координационный полиэдр не всегда дуальны.

Так, в случае гранецентрированной кубической структуры (структурный тип меди) условие дуальности выполняется:

МВД - ромбододекаэдр, КП – кубооктаэдр.

Но в объемноцентрированной кубической структуре (структурный тип α-Fe) дуальность не соблюдается:

МВД - усеченный октаэдр, а КП - ромбододекаэдр.

Если сохранить условие эквивалентности вершин, но допустить существование правильных многоугольных граней более чем одного типа, то получатся так называемые **полуправильные полиэдры**.

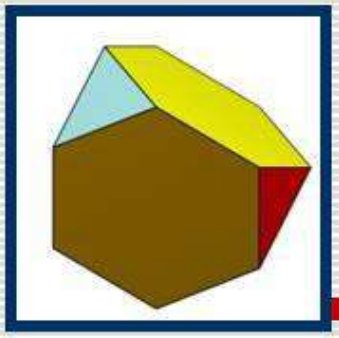
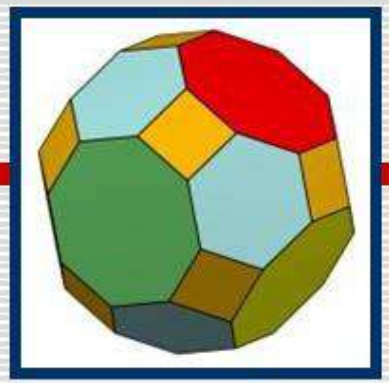
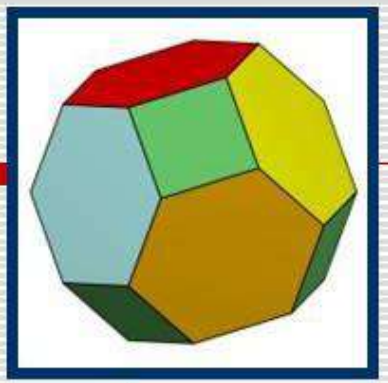
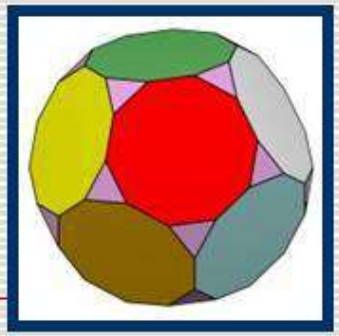
Для них n^p обозначение слегка усложняется, за счет того, что в вершине сходятся грани разных типов. Например, в вершине усеченного тетраэдра сходятся одна треугольная и две шестиугольные грани, что приводит к символу $3^1, 6^2$ (надстрочная единица обычно опускается).

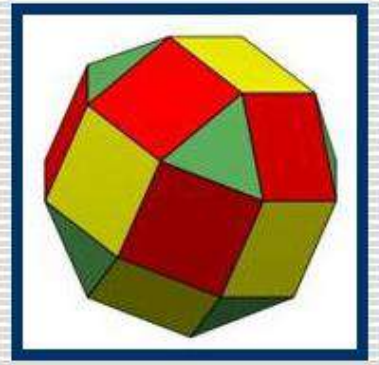
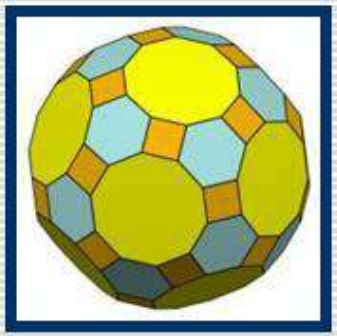
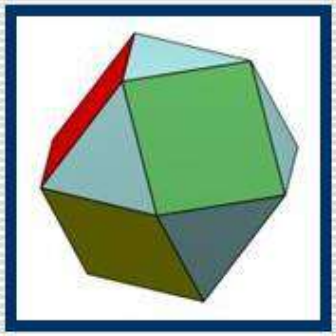
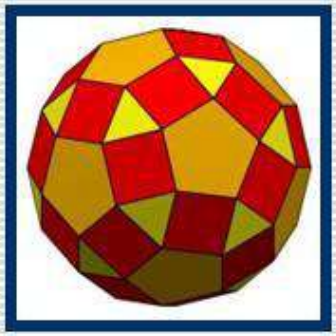
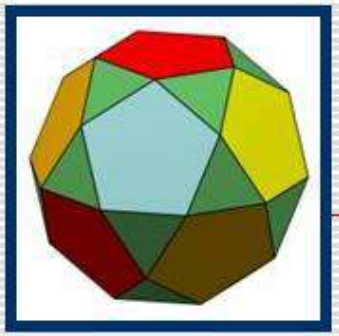
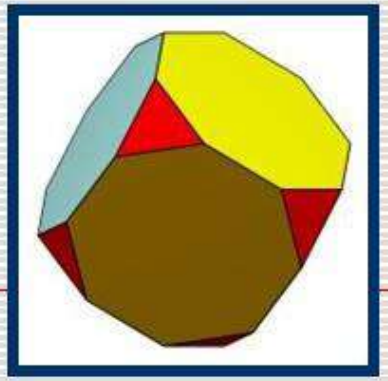
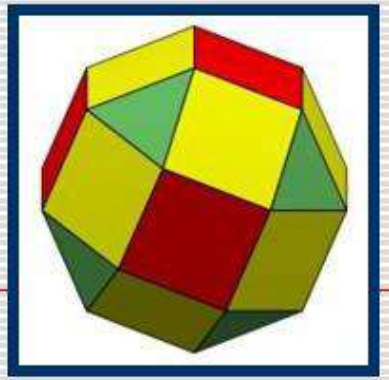
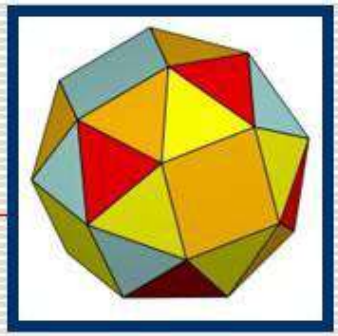
Полуправильные многогранники относятся к трем различным группам.

Первая группа состоит из 13 полиэдров (**тела Архимеда**), получаемых из правильных тел усечением их вершин (кроме ромбокубоктаэдра); из них первые пять представляют существенный интерес применительно к КП атомов в периодических неорганических кристаллах; тогда как остальные восемь имеют меньшее значение.

№	Символ	Название	Число граней, F	Число вершин, V	Число ребер, E
Полуправильные многогранники (Архимедовы тела)					
6	$3, 6^2$	усеченный тетраэдр	8	12	18
7	$3, 8^2$	усеченный гексаэдр	14	24	36
8	$4, 6^2$	усеченный октаэдр	14	24	36
9	$3^2, 4^2$	кубоктаэдр	14	12	24
10	4, 6, 8	усеченный кубоктаэдр	26	48	72
11	$3, 4^3$	ромбокубоктаэдр	26	24	48
12	$3^4, 4$	курносый куб	38	24	60
13	$3, 10^2$	усеченный додекаэдр	32	60	90
14	$3^2, 5^2$	икосододекаэдр	32	30	60
15	$5, 6^2$	усеченный икосаэдр	32	60	90
16	4, 6, 10	усеченный икосододекаэдр	62	120	180
17	3, 4, 5, 4	ромбоикосододекаэдр	62	90	120
18	$3^4, 5$	курносый додекаэдр	92	60	150

тела Архимеда

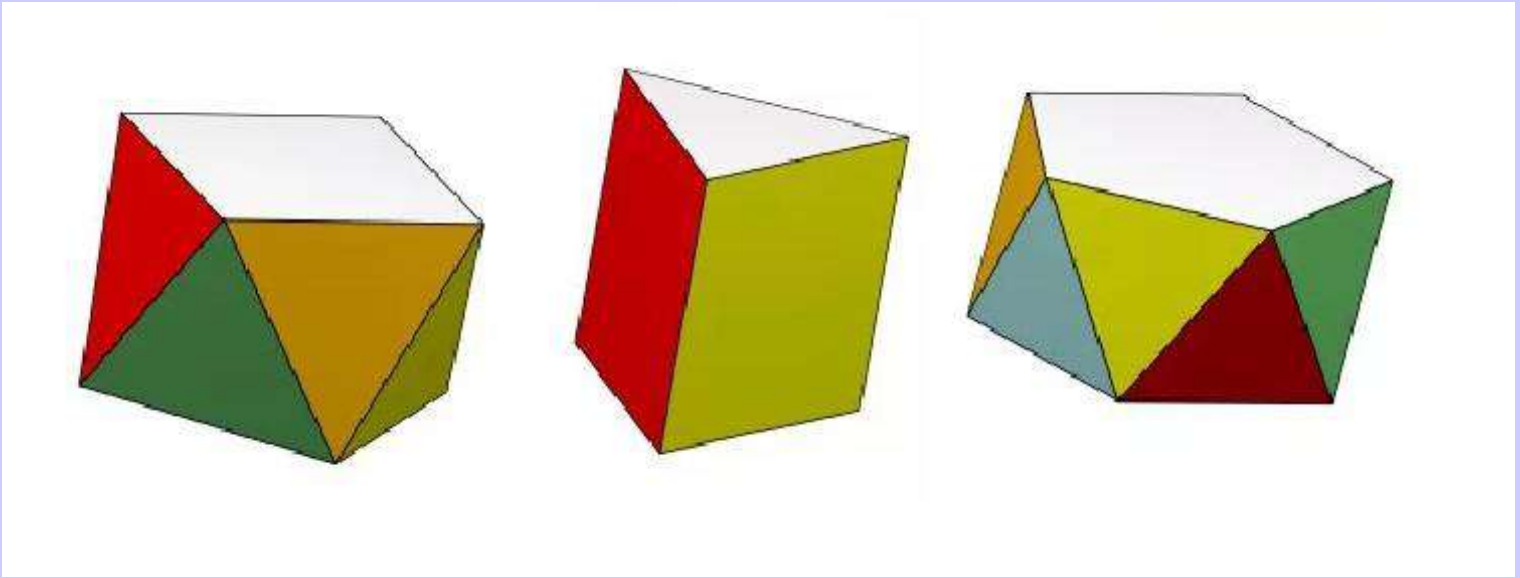









Другие две группы полуправильных многогранников представлены призмами и антипризмами.

Призмы имеют в качестве верхнего и нижнего основания пару параллельных граней в форме правильных n-угольников (в идеальном случае – правильных) и, кроме того, n вертикальных квадратных граней. Таким образом, гексаэдр может быть также отнесен и к этому классу.

У антипризм, которые могут быть получены из соответствующих *n*-гональных призм вращением верхнего основания относительно нижнего на угол $\alpha = {}^{360^\circ}/_{2n}$

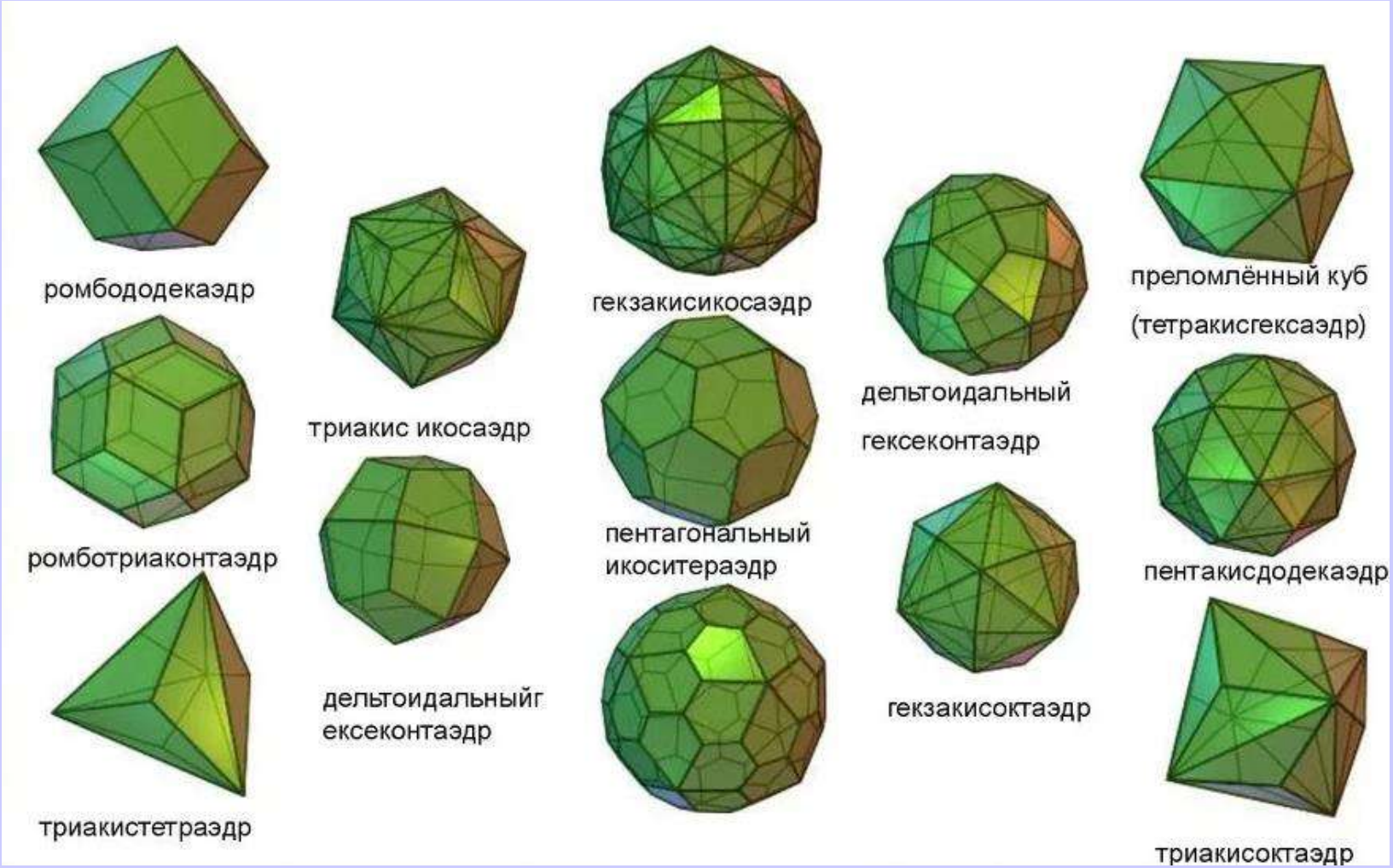
n квадратных граней заменяются на 2*n* треугольных граней. Из правильных многогранников к антипризмам можно отнести октаэдр (используя одну из треугольных граней в качестве нижнего основания).



n квадратных граней заменяются на 2*n* треугольных граней. Из правильных многогранников к антипризмам можно отнести октаэдр (используя одну из треугольных граней в качестве нижнего основания).

Известен также ряд полиэдров, которые дуальны по отношению к архимедовым телам, призмам и антипризмам и соответствуют полуправильным полиэдрам. Эти многогранники называют **телами Каталана**, который описал их в 1865 году (хотя первым в 1830 г. вывел дуальные к телам Архимеда многогранники И. Гессель, но, как и многие его другие труды, эта работа оказалась в то время не востребована).

В кристаллохимии из Каталановых многогранников особую роль играют **ромбододекаэдр** (многогранник, дуальный кубоктаэдру) и **бипирамиды** (многогранники, дуальные *n*-гональным призмам).

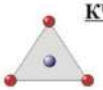
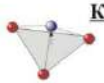
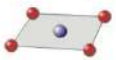
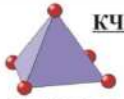
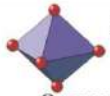
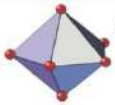
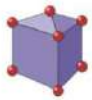
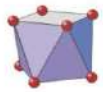
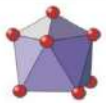
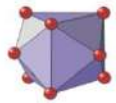
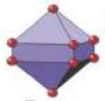
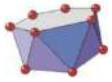

ромбододекаэдр
ромботриаконтаэдр
триакистетраэдр
триакис икосаэдр
дельтоидальныйг
ексеконтаэдр
гекзакисикосаэдр
пентагональный
икоситераэдр
дельтоидальный
гексеконтаэдр
гекзакисоктаэдр
преломлённый куб
(тетракисгексаэдр)
пентакисдодекаэдр
триакисоктаэдр

№	Символ	Название	Число граней, F	Число вершин, V	Число ребер, E
Призмы и антипризмы					
19	n, 4^2	n-гональные призмы	$n+2$	$2n$	$3n$
20	n, 3^3	n-гональные антипризмы	$2n+2$	$2n$	$4n$
Тела Каталана					
21	4^3, 4^4	ромбододекаэдр	12	14	24
22	3^n, 3^4	n-гональные	$2n$	$n+2$	$3n$

В реальных кристаллических структурах, помимо этих многогранников встречаются и другие: треугольник (КЧ=3), квадрат (КЧ=4), тетрагональная пирамида (КЧ=5) и т.д.

Число топологически возможных КП для конкретного КЧ быстро растет с увеличением количества вершин. Так, если пятивершинников может быть два - тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида (полуоктаэдр), то различных шестивершинников – уже семь, а семивершинников - 34 и т.д.

Конечно, не все из них реализуется в кристаллических структурах. Это связано с тем, что с точки зрения электростатических сил, наиболее устойчивыми в кристаллах будут КП с только треугольными и (в меньшей степени) четырехугольными гранями.

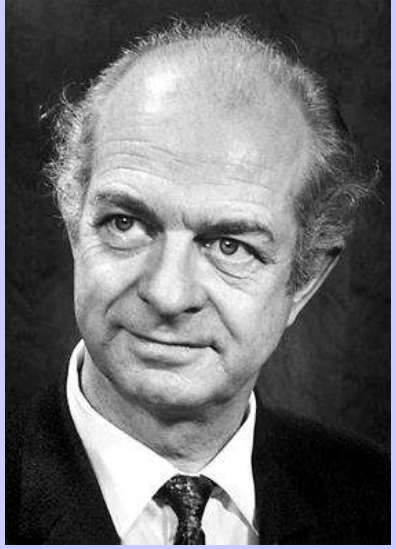
КЧ=1  **Гантель (из 1 сорта атомов)** I_2, FeS_2 *а*	**КЧ=2**  **Гантель** Cu_2O, CO_2 *б*	**КЧ=2**  **Уголок** H_2O *в*	**КЧ=3**  **Треугольник** $[CO_3]$, $[BO_3]$ *г*	**КЧ=3**  **Треугольный зонтичный полиэдр** CdI_2, MoS_2 *д*
КЧ=4  **Квадрат** $[CuO_4]$, PtS *е*	**КЧ=4**  **Тетраэдр** $[SiO_4]$, $[BO_4]$,$[PO_4]$, $[SO_4]$ *ж*	**КЧ=5**  **Полуоктаэдр (тетрагональная пирамида)** NiS - миллерит *з*	**КЧ=5**  **Тригональная бипирамида** K_2ZrF_6 *и*	**КЧ=6**  **Октаэдр (тетрагональная бипирамида)** TiO_2, FeS_2, NiAs, Al_2O_3 *й*
КЧ=6  **Тригональная призма** NiAs, MoS_2 *к*	**КЧ=6**  **Уплощенный октаэдр (куб, усеченный по телесной диагонали)** As_2O_3 арсенолит *л*	**КЧ=6**  **Шестивершинник с квадратной гранью** $(Mn,Fe)_2O_3$ (биксбиит) *м*	**КЧ=7**  **Одношапочный октаэдр** $PbBi_2S_4$ *н*	**КЧ=7**  **Усеченная квадратная антипризма** Ni_4B_3 *о*
КЧ=7  **Пентагональная бипирамида** $PaCl_5$ *п*	**КЧ=7**  **Куб, усеченный по 1-ой вершине** ZrO_2 (бадделеит) *р*	**КЧ=7**  **Одношапочная тригональная призма** $CaMg[B_2O_5]$ *с*	**КЧ=8**  **Куб (тетрагональная призма)** CaF_2 (флюорит) *т*	**КЧ=8**  **Куб Томпсона (квадратная антипризма)** $A_3B_3[SiO_4]_3$ (гранаты) *у*
КЧ=8  **Додекаэдр Симаэса** $ZrSiO_4$ (циркон) *ф*	**КЧ=8**  **Двухшапочная тригональная призма** Ca (в ряде боратов) *х*	**КЧ=8**  **Тетрагональная бипирамида с 2-мя расщепленными вершинами** Th_3P_4 *ц*	**КЧ=9**  **Одношапочный куб Томпсона** $Ca_2[B_8O_{13}(OH)_2]$ *ч*	**КЧ=9**  **Трехшапочная тригональная призма** $La[IO_3]_3$ *ш*
КЧ=10  **Двухшапочная тетрагональная призма** CaC_2 *щ*	**КЧ=10**  **Дважды косоусеченный икосаэдр** $MnAl_6$ *ъ*	**КЧ=11**  **Усеченный икосаэдр** Fe_4Al_{13} *ы*	**КЧ=12**  **Кубоктаэдр** Cu, Ar *ь*	**КЧ=12**  **Гексагональный кубоктаэдр** Mg, He *э*
КЧ=12  **Лавесовский (усеченный) тетраэдр** $MgCu_2$, $MgZn_2$ (фазы Лавеса) *ю*	**КЧ=12**  **Гексагональная антипризма** Cs (в берилле) *я*	**КЧ=12**  **Икосаэдр** AlB_{12} *аа*	**КЧ=12-16**  **Полиэдры Франка-Каспера** (Интерметаллиды с близкими *r*) *аб*	**КЧ=14**  **Ромбододекаэдр** α-Fe, BiF_3 *ав*

Наиболее типичные координационные многогранники в неорганических структурах с различными координационными числами.

Лиганды в формуле выделены красным цветом, а центральный атом показан синим.

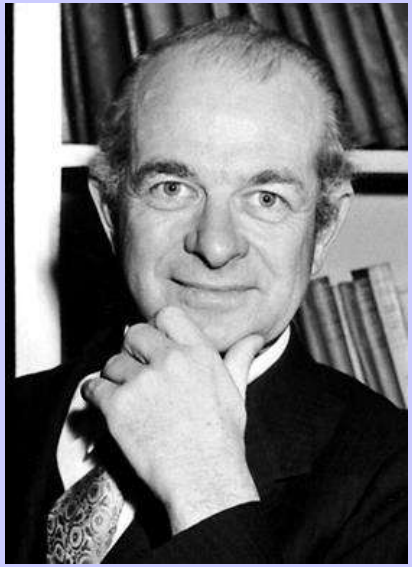
В квадратных скобках показаны устойчивые структурные фрагменты.

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод изображения и моделирования кристаллических структур.



Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся **катионы**.

Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными.

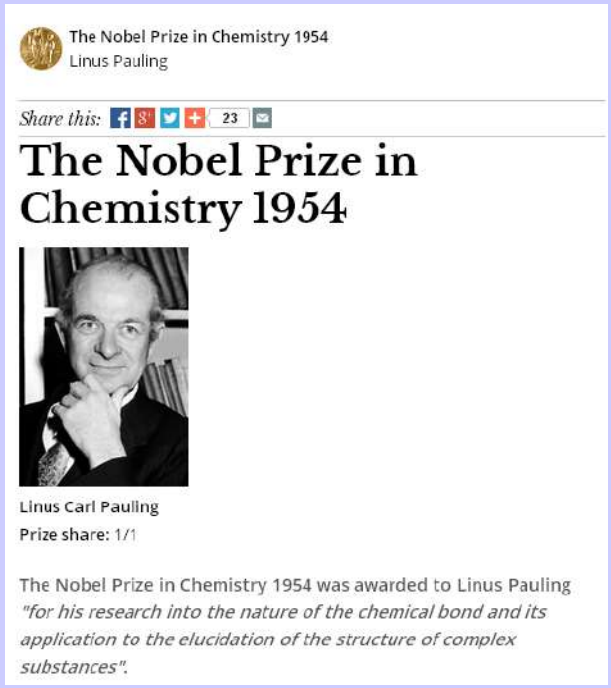


Лайнус Полинг (1901-1994)

американский химик, кристаллограф,

***<u>лауреат двух Нобелевских премий</u>**:*

по химии (1954)


The Nobel Prize in Chemistry 1954
Linus Pauling

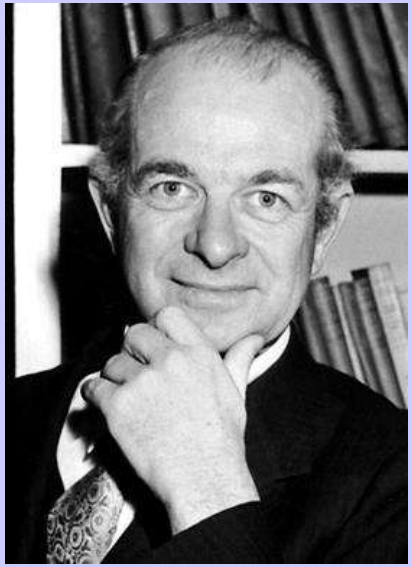
Share this: 23

The Nobel Prize in Chemistry 1954

Linus Carl Pauling
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1954 was awarded to Linus Pauling *"for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances".*

В 1954 году Нобелевский комитет удостоил Полинга премии по химии «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул». В своей Нобелевской лекции он говорил о том, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов» и о том, что «благодаря этой методологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».



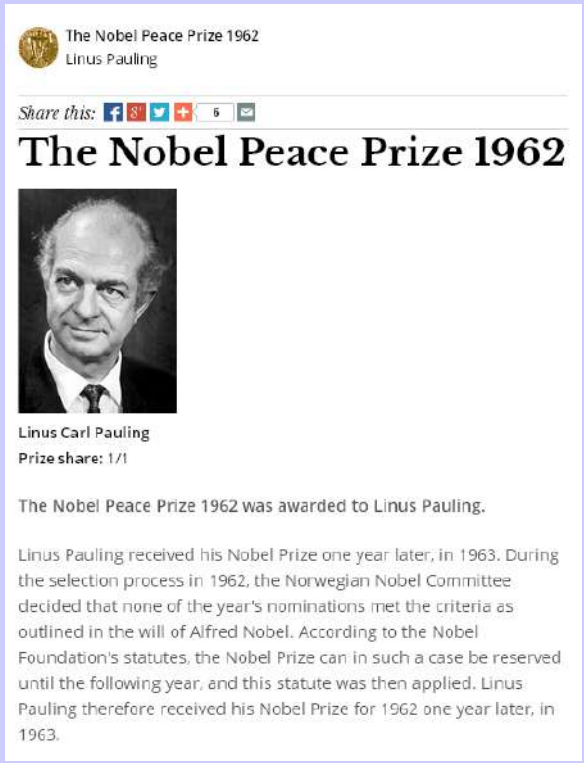
Лайнус Полинг (1901-1994)

американский химик, кристаллограф,

<u>лауреат двух Нобелевских премий</u>:

по химии (1954) и премии мира (1962),

а также Международной Ленинской премии «За укрепление мира между народами» (1970).



The Nobel Peace Prize 1962
Linus Pauling

Share this: 6

The Nobel Peace Prize 1962

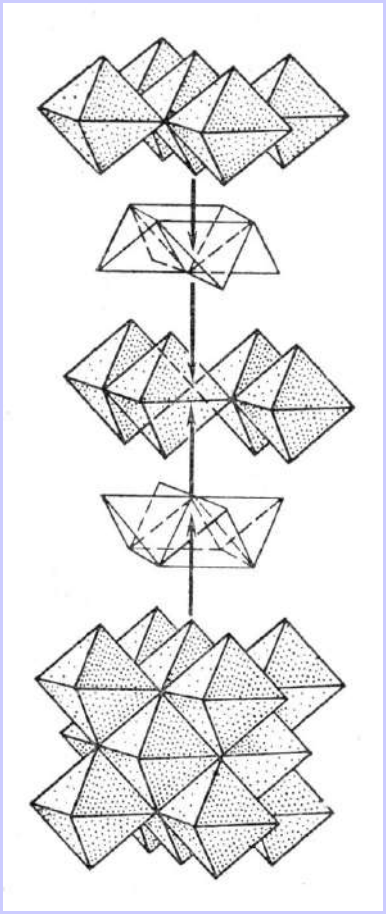
Linus Carl Pauling
Prize share: 1/1

The Nobel Peace Prize 1962 was awarded to Linus Pauling.

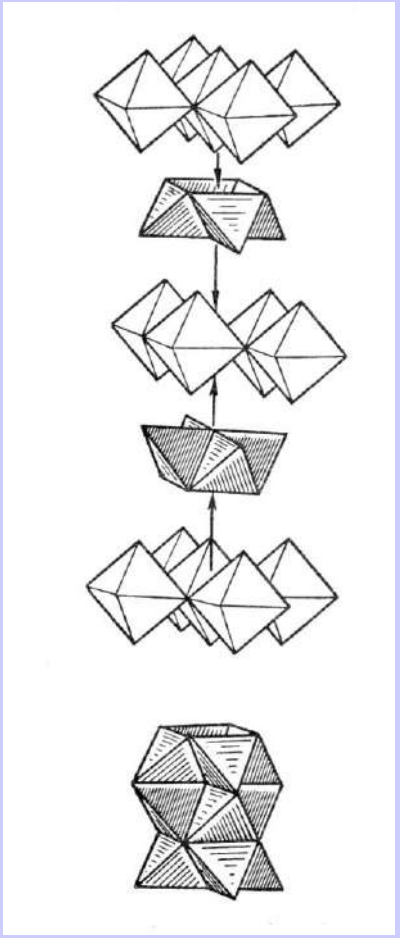
Linus Pauling received his Nobel Prize one year later, in 1963. During the selection process in 1962, the Norwegian Nobel Committee decided that none of the year's nominations met the criteria as outlined in the will of Alfred Nobel. According to the Nobel Foundation's statutes, the Nobel Prize can in such a case be reserved until the following year, and this statute was then applied. Linus Pauling therefore received his Nobel Prize for 1962 one year later, in 1963.

Полинг начал привлекать внимание общественности к международной опасности радиоактивных осадков в атмосфере. Полинг заявлял, что увеличение содержания радиоактивных изотопов в атмосфере не только опасно для проживания сейчас, но и для будущих поколений тоже. Полинг составил проект предлагаемого договора о запрещении таких испытаний. В июле 1963 года США, СССР и Великобритания подписали договор о запрещении ядерных испытаний, в основе которого лежал этот проект.

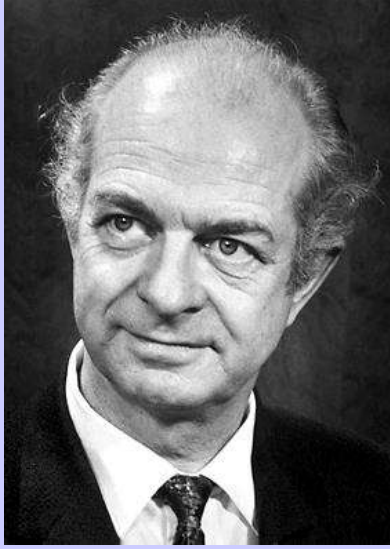
В 1963 году Полинг был награждён Нобелевской премией мира 1962 года. В своей Нобелевской лекции он выразил надежду на то, что договор о запрещении ядерных испытаний положит «начало серии договоров, которые приведут к созданию нового мира, где возможность войны будет навсегда исключена».



Сборка полиэдрической модели структуры Li_2O из заполненных тетраэдров и пустых октаэдров



Сборка полиэдрической модели структуры галита NaCl из заполненных октаэдров и пустых тетраэдров

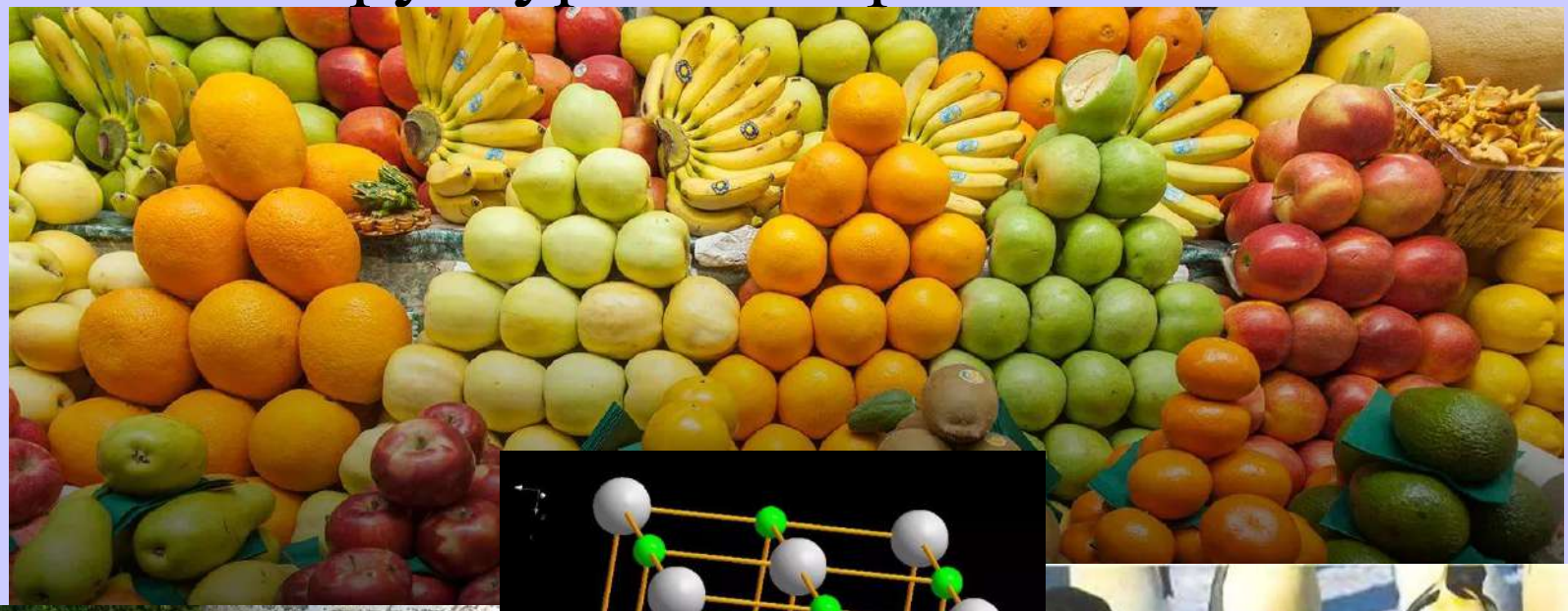


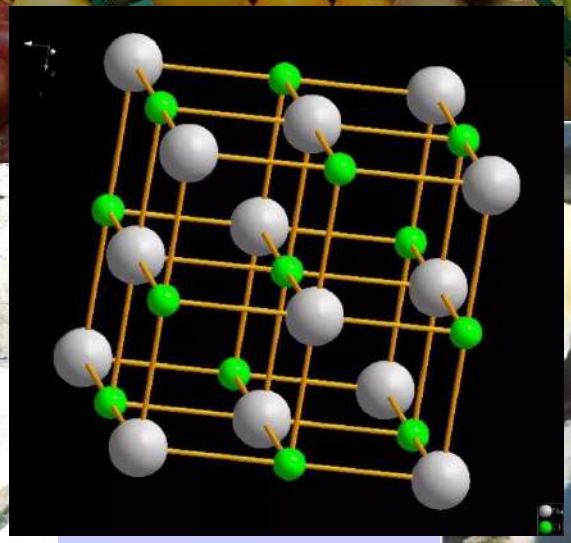
Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является непременное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.

Атомы в кристалле располагаются СИММЕТРИЧНО

А еще -
наиболее
плотно

Что общего между пушечными ядрами, фруктами, пингвинами и кристаллической структурой поваренной соли?

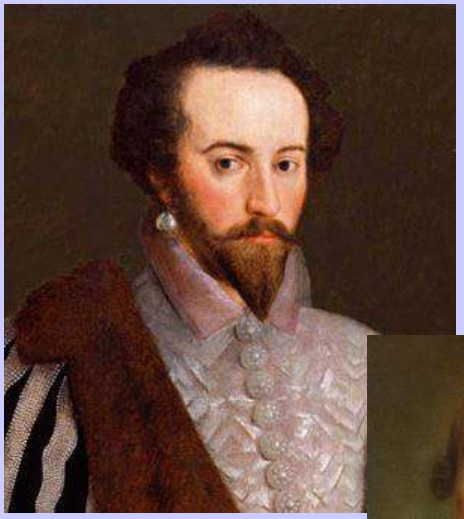








Из истории развития теории плотнейших упаковок.



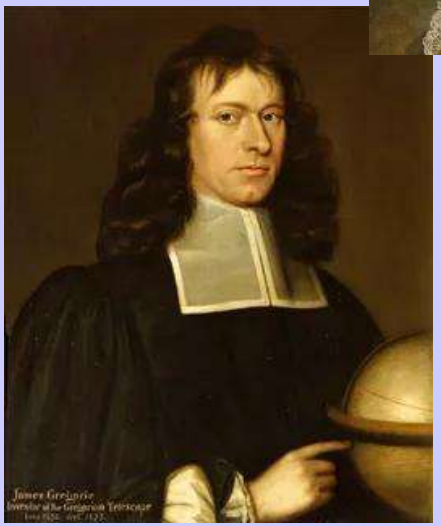




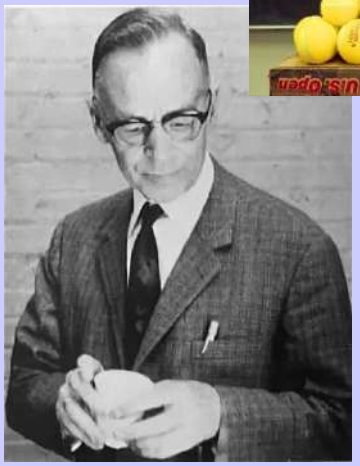








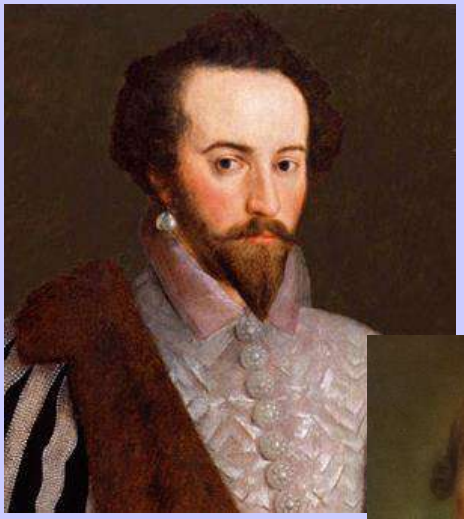






Из истории развития теории плотнейших упаковок.

Уолтер Рэли



Томас Хэрриот



Иоганн Кеплер



Карл Фридрих Гаусс

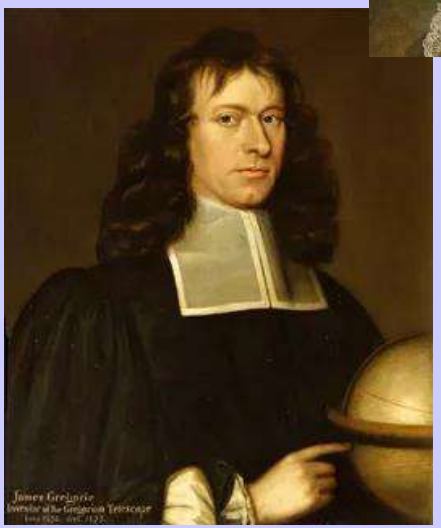




Ломоносов М.В.

Томас Хейзл





Джеймс Грегори



Исаак Ньютон



Ба́ртель Ле́ендерт ван дер Ва́рден

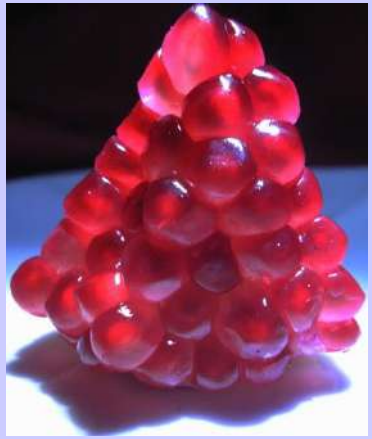


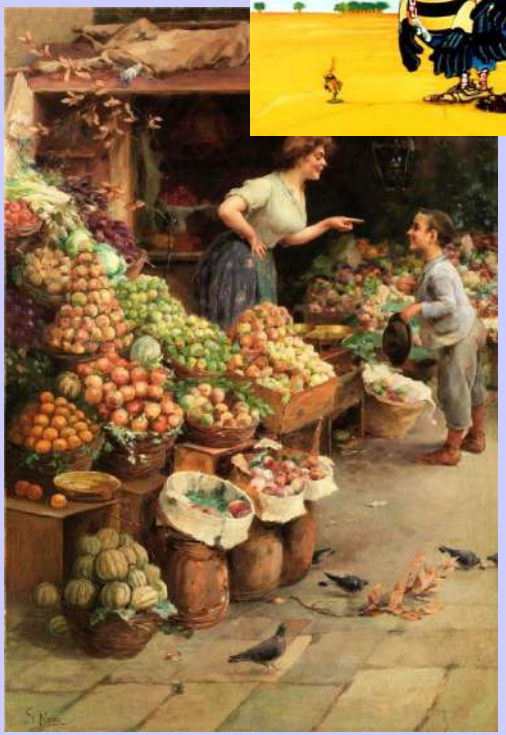
Ласло Фейеш Тот

Одним из первых в научных кругах об этом заговорил И. Кеплер в своем трактате о шестиугольных снежинках, хотя ответ на этот вопрос во времена Кеплера был известен любому пирату или лавочнику.

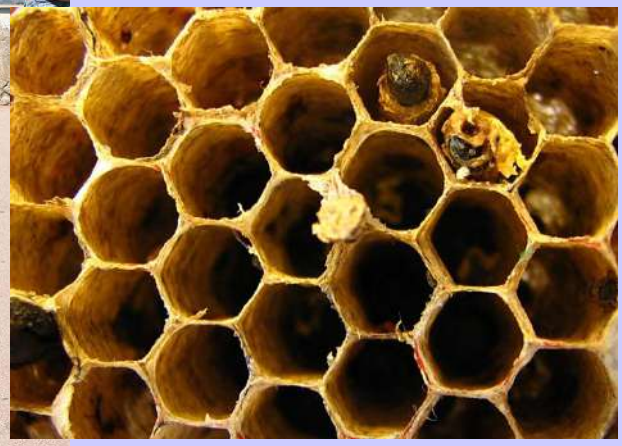


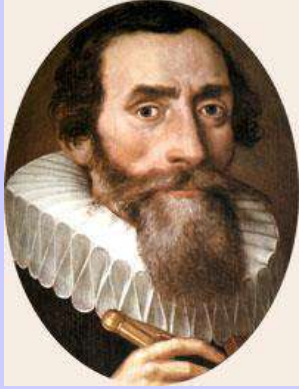












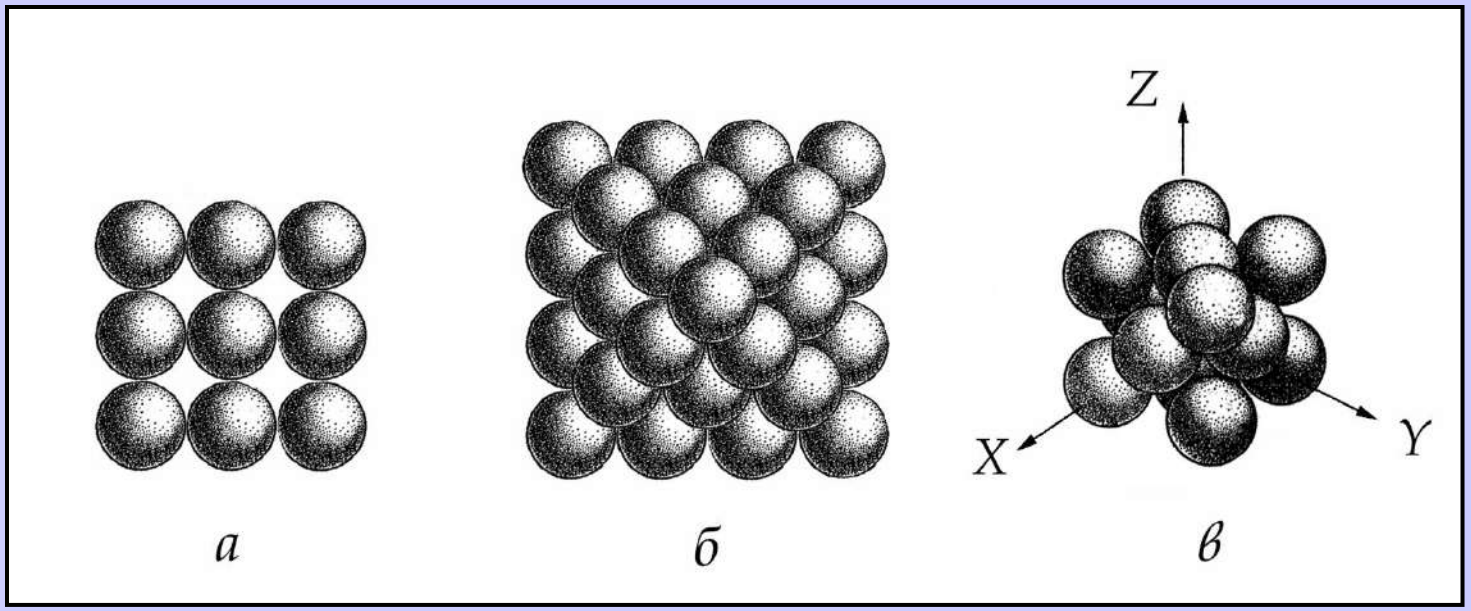
- *Кеплер, со свойственной ученому доскональностью проверив все возможные на тот момент способы укладки, подтвердил, что «пиратский» способ действительно самый плотный. Но доказать это не смог.*

- *На первый взгляд не сложная задача, названная впоследствии гипотезой Кеплера, стала краеугольным камнем математики и ждала своего доказательства более 380 лет (даже больше чем знаменитая теорема Ферма).*

- *Однако только Том Хейлз (США) решил проблему путем нахождению максимума нелинейной функции 150 переменных, свел бесконечное число возможных упаковок к конечному перебору нескольких тысяч вариантов, для реализации чего использовался компьютер. Коллектив рецензентов-математиков, трудившихся над проверкой доказательства 4 года, не найдя ни одной ошибки, постановил, что теорема доказана на 99% (формально не доказана).*

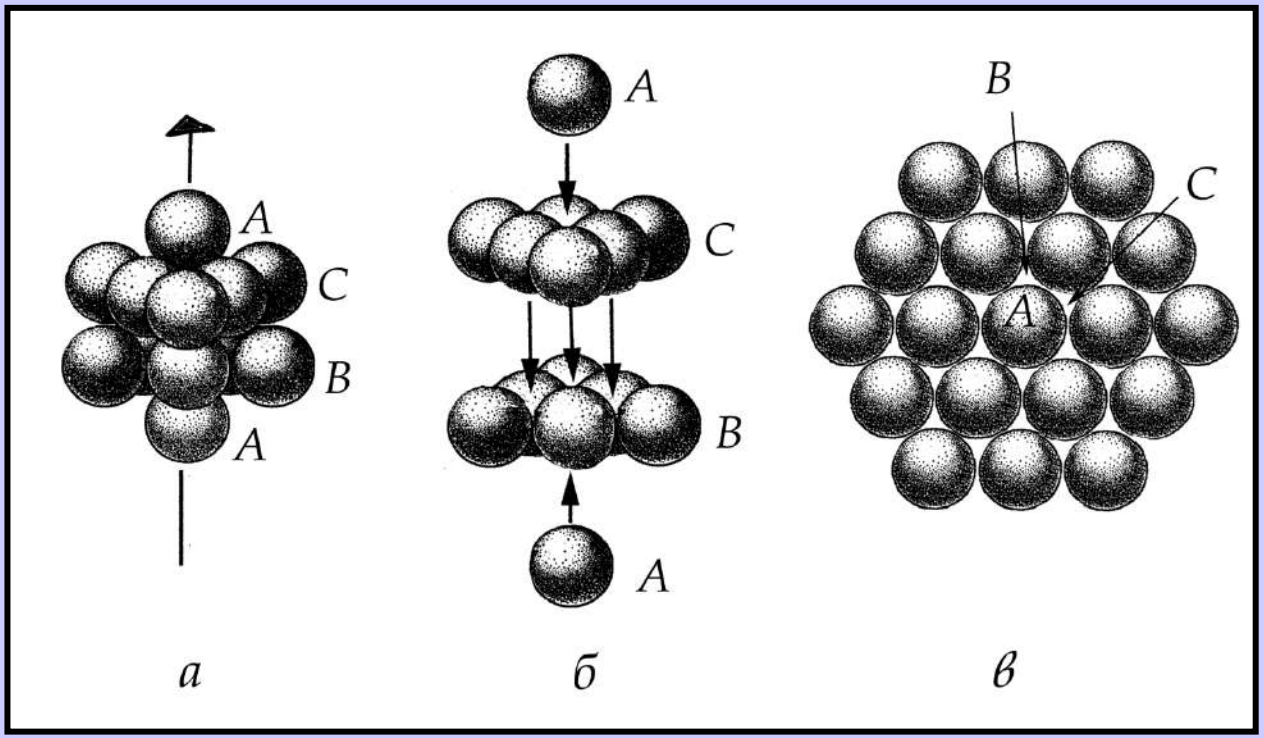
- *«Большинство математиков в правильность теории Кеплера верят, а все физики в ее правильности твердо убеждены, потому что это знают».*

Теория плотнейших упаковок

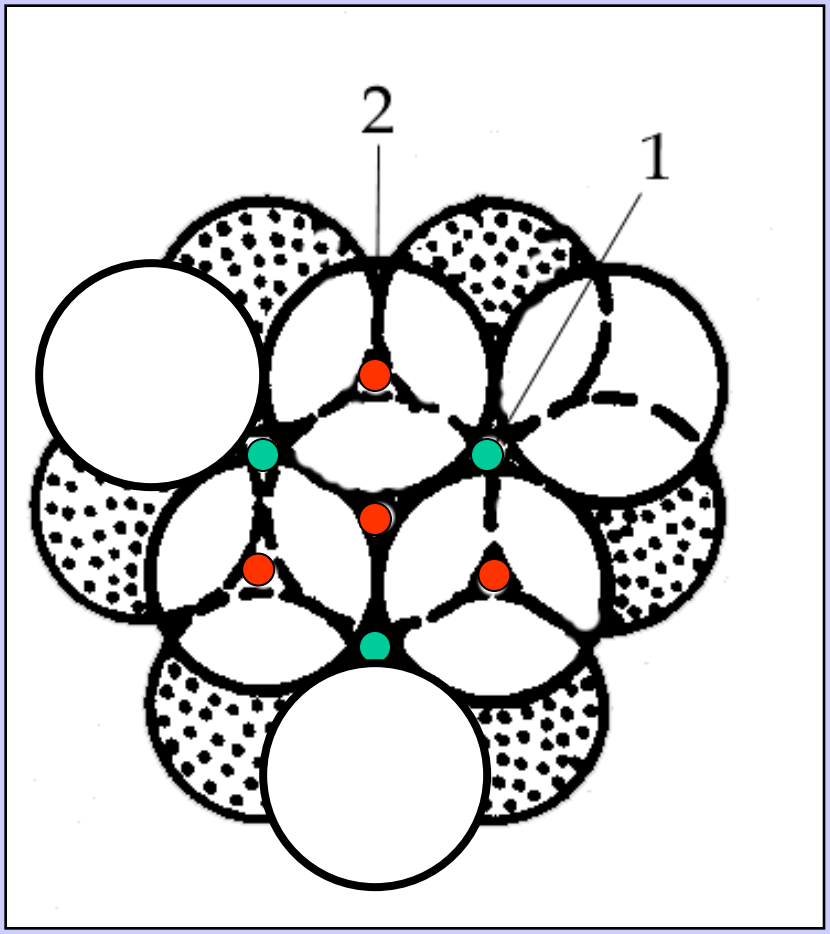


Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:
а – изолированный квадратный шаровой слой,
б – квадратные слои образуют плотнейшую упаковку,
в - шары плотнейшей упаковки служат узлами кубической гранецентрированной (*F*) решетки Браве

Разделение плотнейшей укладки шаров (*а*) на плотнейшие слои (*б*), перпендикулярные оси 3-го порядка гексагональной симметрии.

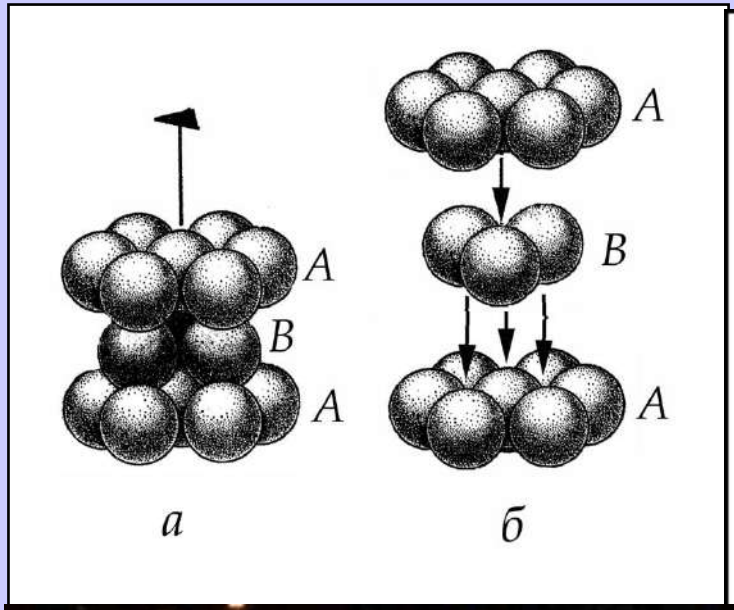


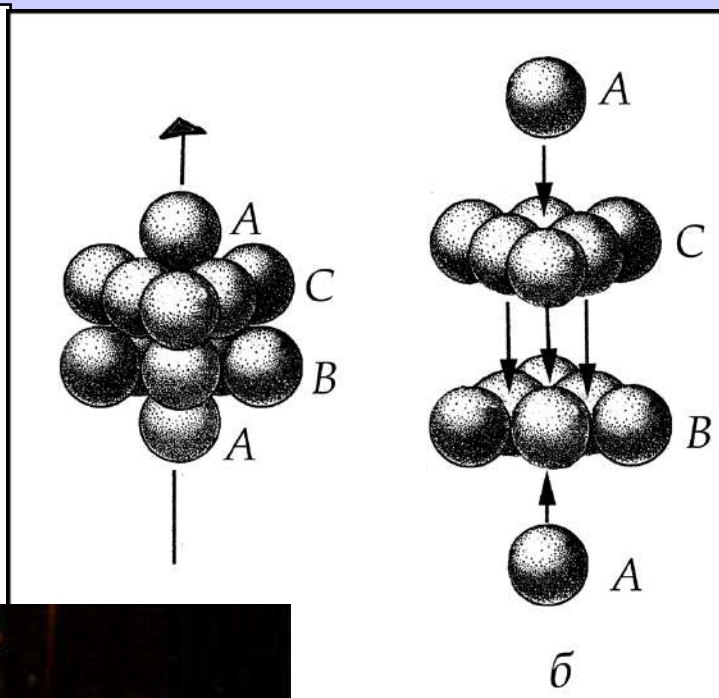
В изолированном плотнейшем слое (*в*) каждый шар (*A*) окружен шестью лунками (*B* и *C*), а так как каждая лунка образована тремя шарами, то соотношение шаров и лунок 1 : 2

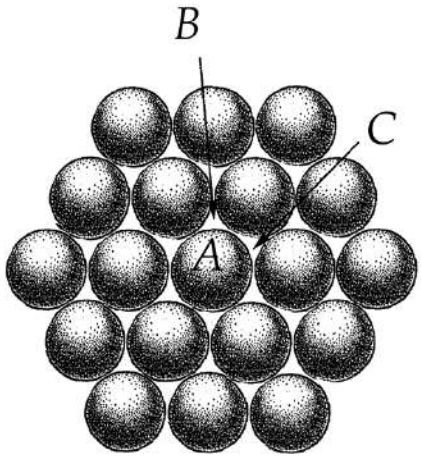


Шары 2-го слоя заполняют лишь половину лунок предыдущего плотноупакованного слоя. При этом образуется два вида лунок: половина **сквозных (1)** и половина **несквозных (2)**

Типы плотнейших упаковок







Плотнейший слой

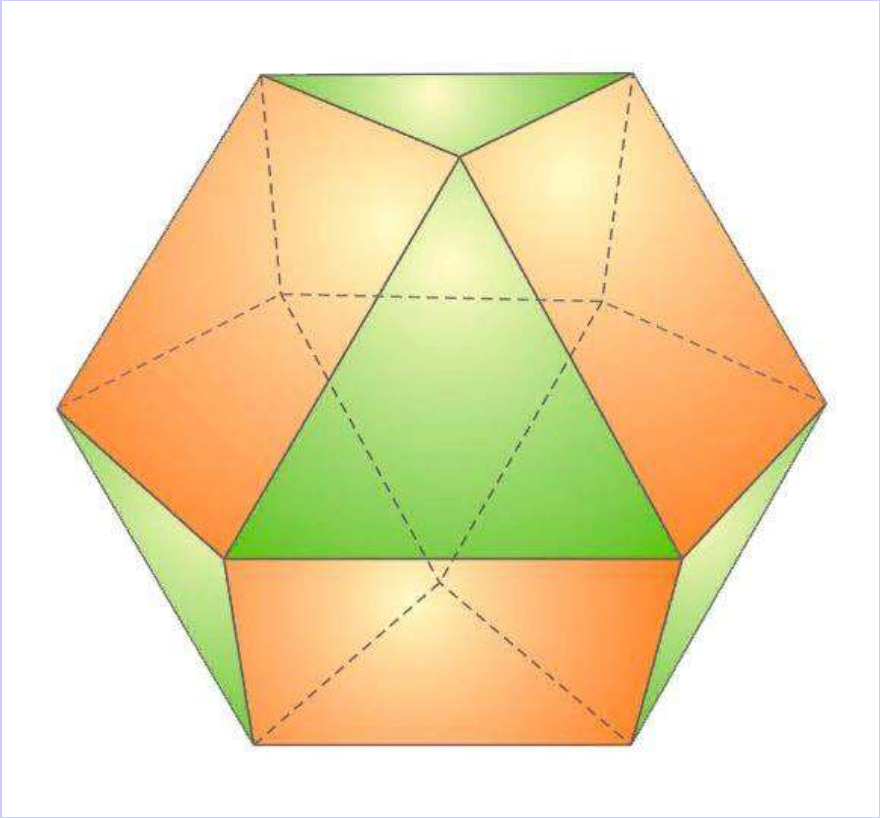


Двухслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка – *AB AB AB …(а) и ее разделение на слои (б)*

Трехслойная (кубическая) плотнейшая упаковка – *ABC ABC ABC …(а) и ее разделение на слои (б)*

Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:

- **КЧ** любого шара упаковки = **12**,
  расстояния между шарами в слое и между слоев одинаковы,
  коэффициент заполнения пространства = **74,05 %**



кубооктаэдр

- Различые комбинации трех слоев (*A*, *B* и *C*) позволяют получить бесконечное множество многослойных упаковок:

… AB AB AB … 2-слойная упаковка гексагональной симметрии
… ABC ABC … 3-слойная упаковка кубической симметрии
… ABAC ABAC …4-слойная упаковка гексагональной симметрии
… ABCACB … 6-слойная упаковка гексагональной симметрии

- Симметрия всех полученных упаковок описывается в рамках 2 сингоний (нужна ось 3-его порядка): гексагональная и кубическая (причем для последней обязательна нужна *F*-решетка!).

Можно получить несколько деформированные ПУ
и в других сингониях
(тетрагональной – например рутил,
ромбической – например марказит)

Л. Полинг предложил ввести особые обозначение для гексагональных (*h*) и кубических слоев (*c*). Справедливости ради нужно отметить, что независимо от Полинга подобные обозначения использовали Уайкофф, Ягодзински, Германн и Эвальд. В русском литературе с легкой руки Н.В.Белова гексагональные и кубические слои обозначаются буквами ***г*** и ***к*** соответственно.

Поэтому в дальнейшем, может и не совсем оправданно, этот способ мы будем называть **символикой Полинга-Белова**.

Четырехслойную упаковку ...*гкгк*... можно получить укладкой первых трех слоев шаров по «кубическому» закону, а четвертый уложить таким образом, чтобы он повторял второй. Ее часто называют «топазовой», так как впервые она была открыта в структуре этого минерала. Заметим, что более компактно последовательность «*гкгк*» можно записать как $(гк)_2$, подчеркивая этим, что в элементарной ячейке существует внутренний период.

Пятислойную упаковку можно получить, наложив первые три слоя по кубическому закону, а последующие два - по гексагональному. Очевидно, что плотность заполнения пространства от этого никак не меняется, а число разнообразных случаев, отличающихся друг от друга, будет закономерно увеличиваться с ростом периода упаковки.

Существует две различные шестислойные упаковки:

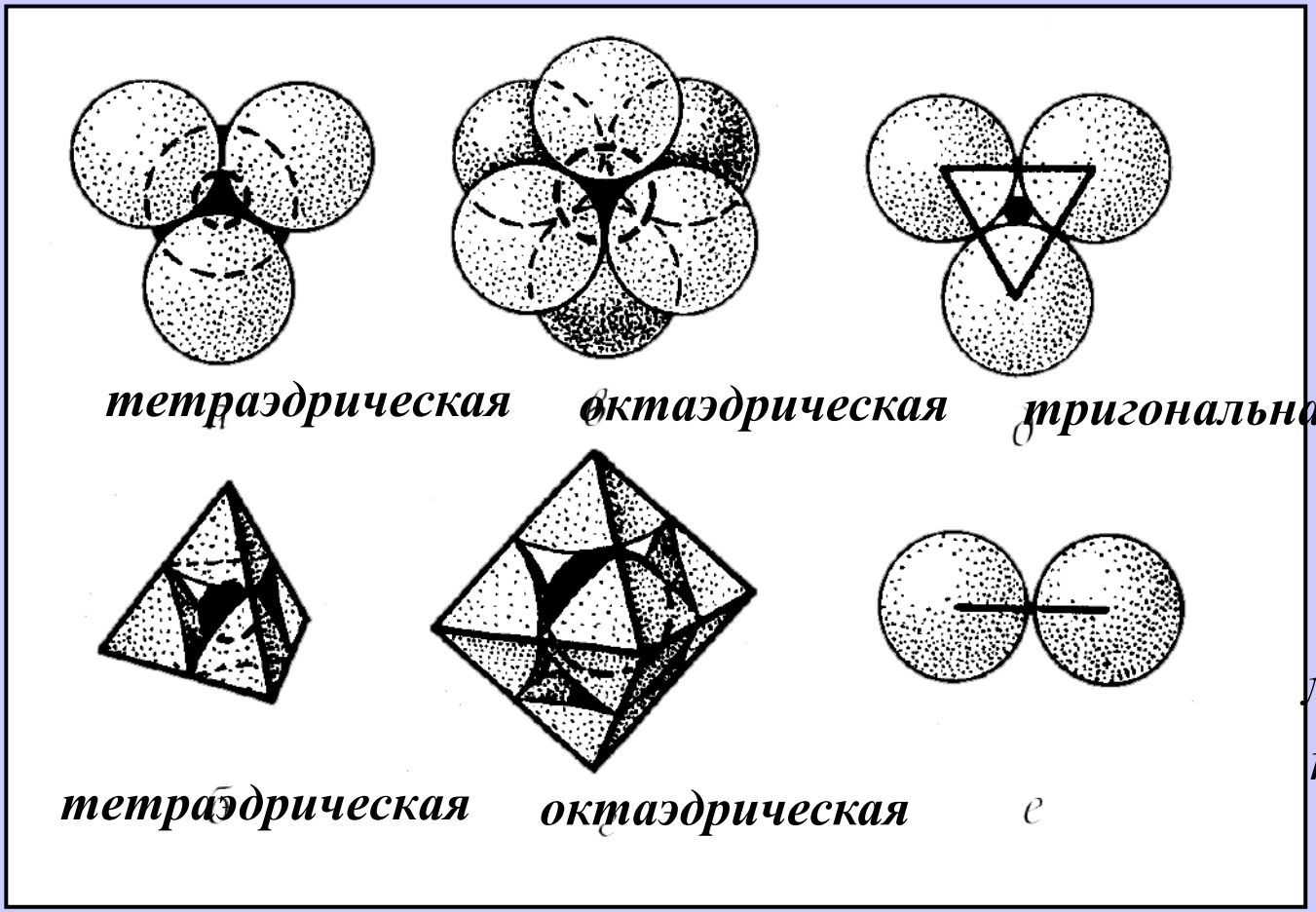
...ABCACB... и ...ABABAC...

Типы пустот в плотнейших упаковках

Представьте себе место, наполненное пушечными ядрами так, что больше оным уместиться там не можно. Однако же будут места между ними праздные, которые могут в себя вместить пулей фузейных великое множество. Меж пулями промежки пускай будут наполнены мелкой дробью



М.В. Ломоносов



Повысить плотность заполнения пространства можно заполнением пустот катионами меньшего размера

Разнообразие кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок, связано с геометрией заполнения пустот того или иного типа.

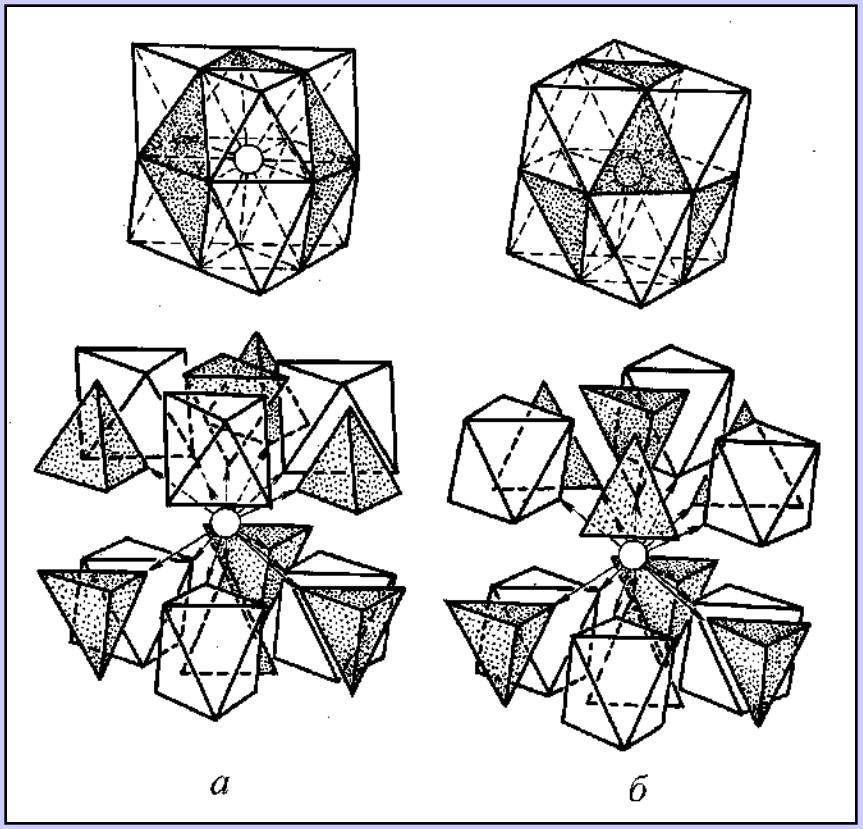
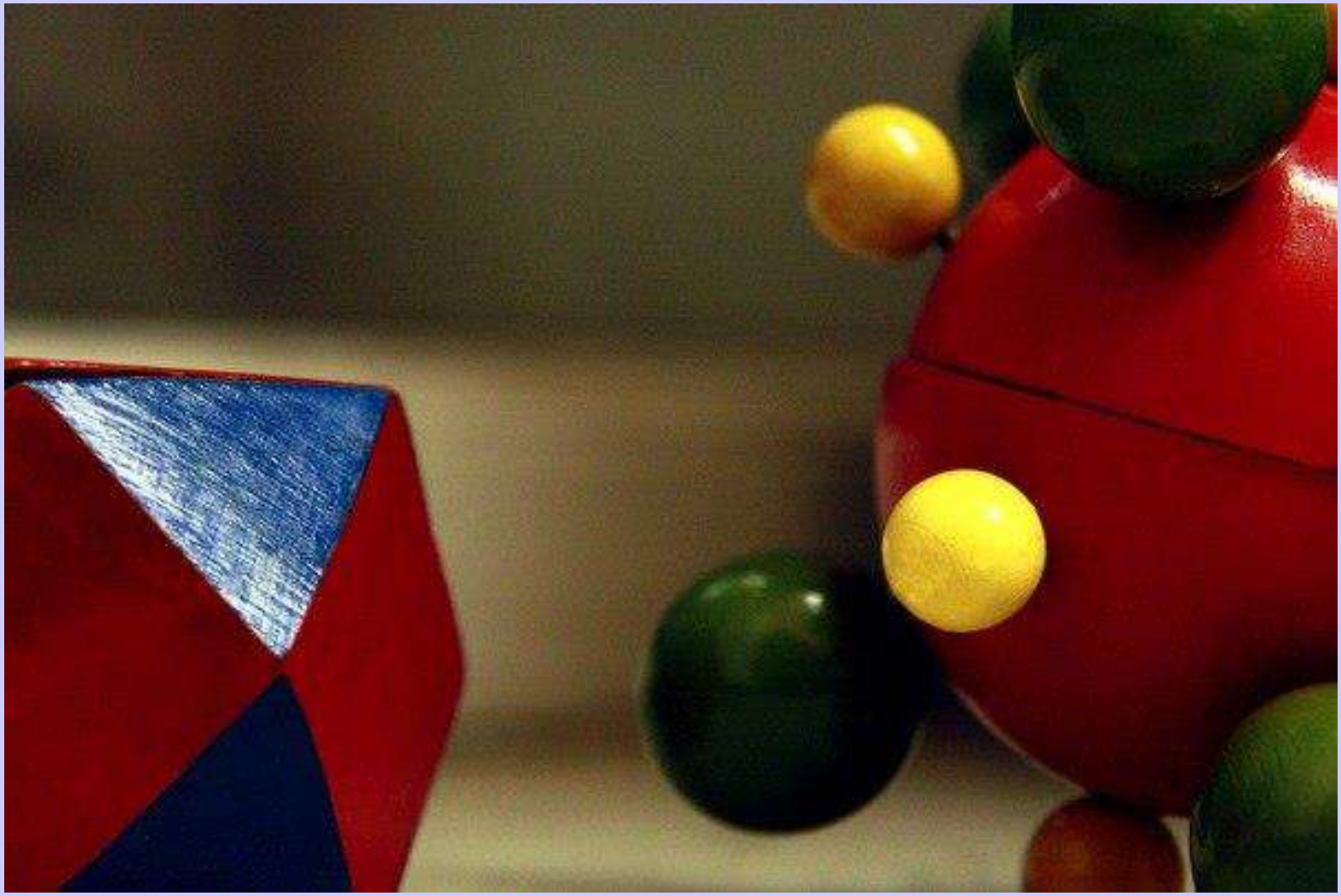


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (*а*) и кубической (*б*) плотнейших упаковках

3 магических знания геохимика



- ***Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами***
- ***На каждый шар любой плотнейшей упаковки приходятся две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота***
- ***Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры***



Знакомьтесь – кристаллографические трансформеры

кубооктаэдр-перевертыш

и ***пустотный ежик***

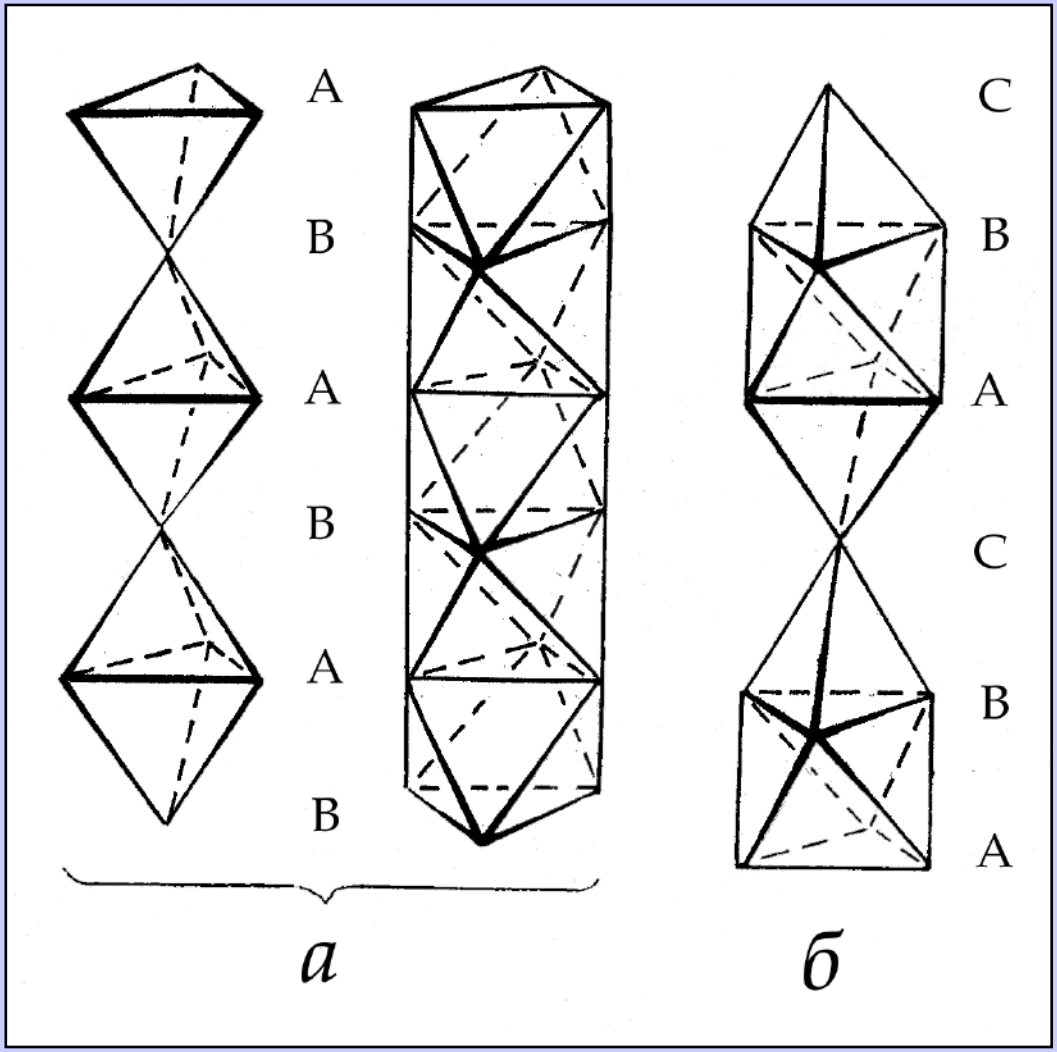
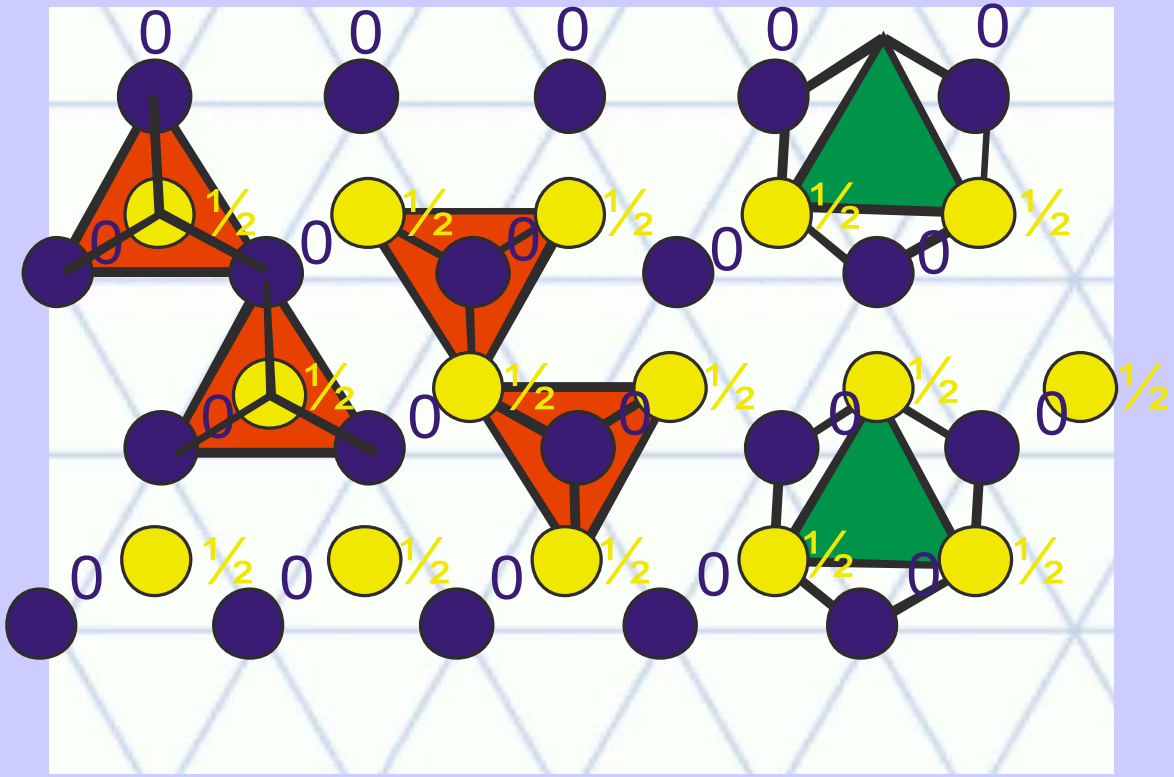
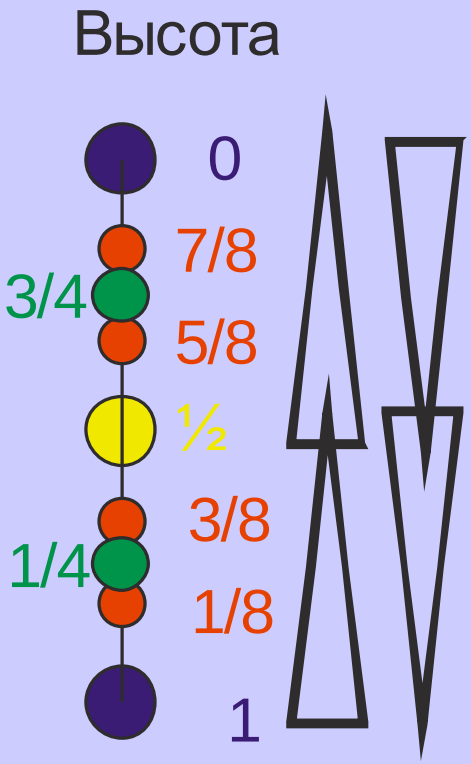


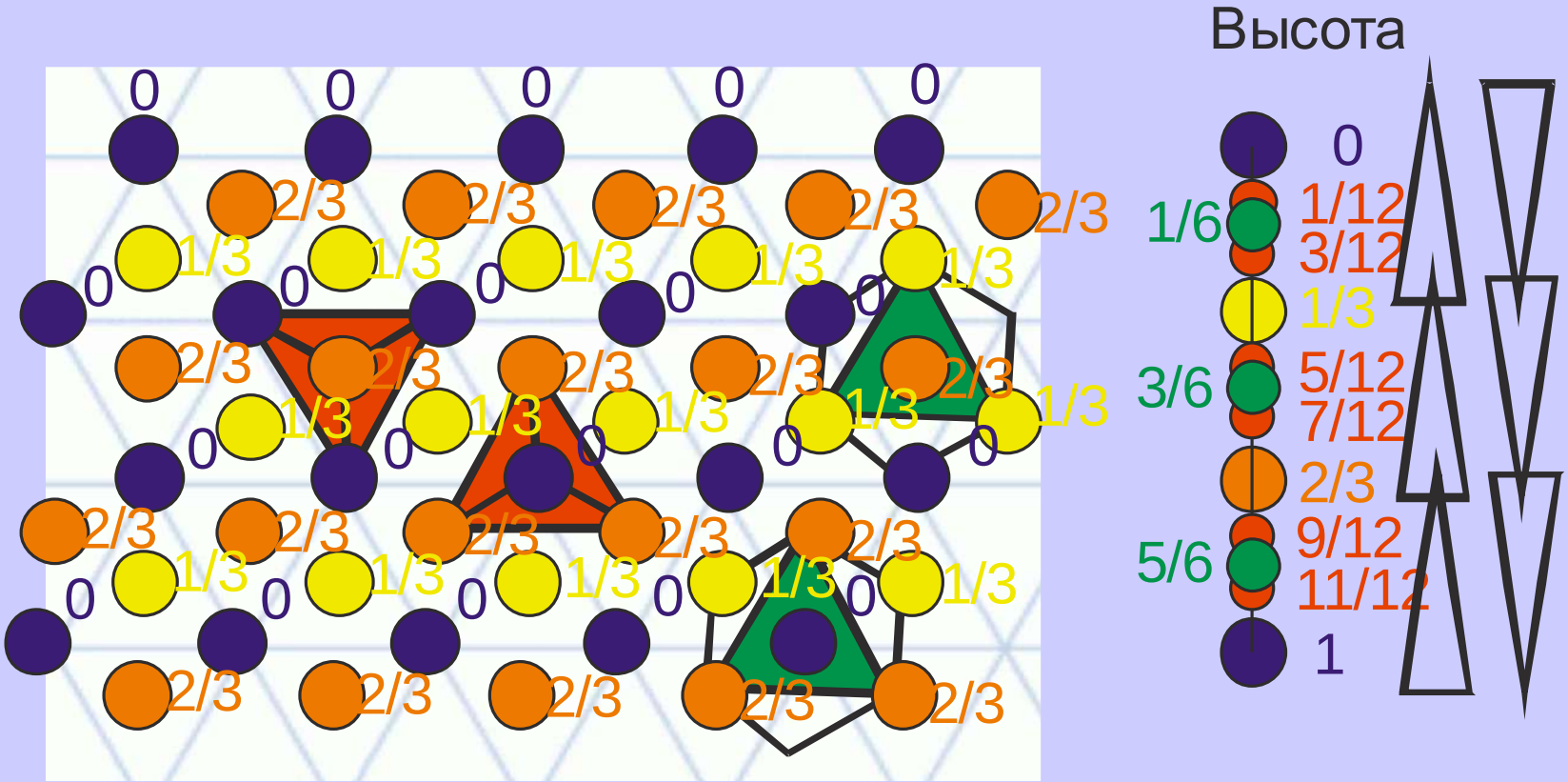
Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

Ищем координаты пустот 2-ух СЛОЙНАЯ ПУ





Ищем координаты пустот
3-х СЛОЙНАЯ ПУ



Плотнейшие упаковки характерны:

- для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур **металлов** и **благородно-газовых** элементов:

  Mg, He – двухслойная упаковка,

  Cu, Ar – трехслойная упаковка,

  La – четырехслойная упаковка,

для структур с **частично ионным типом связи**, в которых крупные по размеру ионы (O^{2-}, F^{-}, Cl^{-}, S^{2-}) создают плотнейшую упаковку, а обычно более мелкие катионы располагаются в пустотах плотнейшей упаковки

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения. Расширение сферы применения теории плотнейших упаковок как наглядного геометрического способа описания структур, возможно в нескольких направлениях:

1) Плотнейшая упаковка может быть сложена атомами разных сортов, близких по размерным характеристикам, причем атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда.

2) Помимо преимущественно ионных или металлических структур, сферичность составляющих их ПУ атомов оправданна, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры с практически ковалентными связями, аппроксимация атомов которых не допускает никакой сферичности.

3) В некоторых структурах по закону плотнейшей упаковки располагаются катионы, в то время как позиции анионов совпадают с центрами пустот такой «псевдо» упаковки.

4) Возникающие в процессе упаковки пустоты могут заниматься атомами меньшего размера, тем самым еще больше повышая плотность упаковки.

План описания кристаллической структуры.

1. Выделить в структуре ячейку Браве.
2. Определить тип решетки Браве. Записать ее константы.
3. Сосчитать сколько атомов различных типов проходится на одну ячейку Браве.
4. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.
5. Рассчитать число формульных единиц (Z).
6. Определить координационные числа (КЧ) атомов каждого сорта, назвать координационный многогранник.
7. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.
8. **Дать словесное описание структуры; если возможно, то описание дать в терминах плотнейших упаковок (указать слойность упаковки и мотив заполнения в ней тех или иных пустот).**
9. Выделив координационные многогранники вокруг атомов, указать характер их сочленения.

Описание структуры с позиции ПУ изящно и лаконично:

Анионы образуют ГПУ, катионы заполняют все октаэдрические пустоты



Анионы образуют КПУ, катионы заполняют все тетраэдрические пустоты



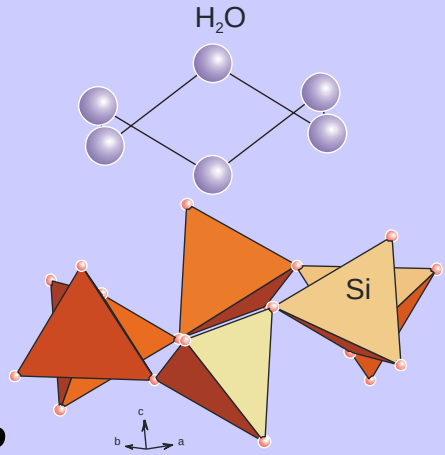


В следующий раз



- *Что общего у атома кремния с героем стихотворения Маршака?*
- *Почему алюминий несчастный?*
- *Сытый и голодный кислород, в чем отличия?*
- *Симметрия кремнекислородных колец*

и многое другое….







Лекция №15



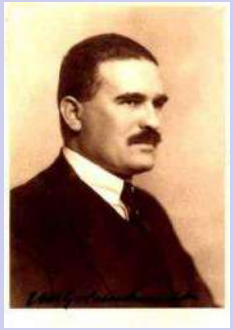
Относительные размеры
атомов и ионов.
Атомный состав Земной коры.
Почему Si – главный?
Силикаты с конечными мотивами.

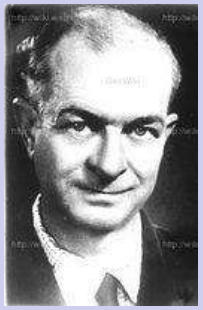
Для оценки размеров атомов (ионов) **в кристаллах обычно** пользуются системой радиусов (**ионных**)

С 1912 г. с появлением рентгеноструктурного анализа появилась возможность экспериментально определить межатомные расстояния.

В 20-ые годы А.Ланде, В.Гольдшмидт и Л.Полинг вывели свои системы ионных радиусов, хорошо согласующиеся между собой





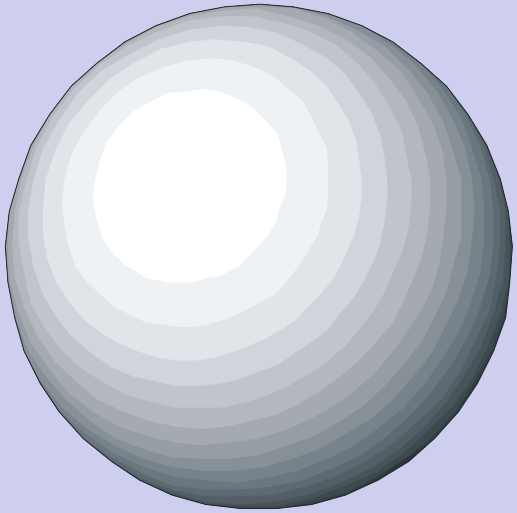


Сейчас наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Прюитта (1970), основанная на предыдущих оценках Ланде, Полинга и Гольдшмидта

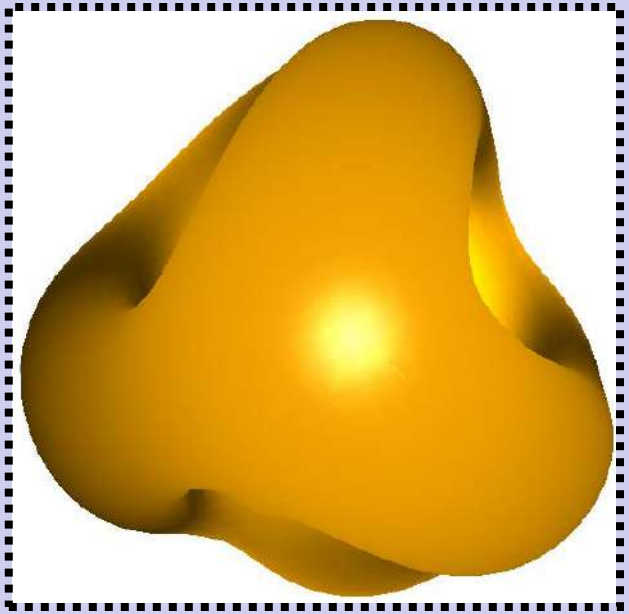
Радиус – вещь относительная (зависит от КЧ, степени ионности, спинового состояния, валентности итд.) Пользоваться надо аккуратно и не идеализировать цифры в таблице!

Тем более, что атом в кристалле НЕСФЕРИЧЕН!

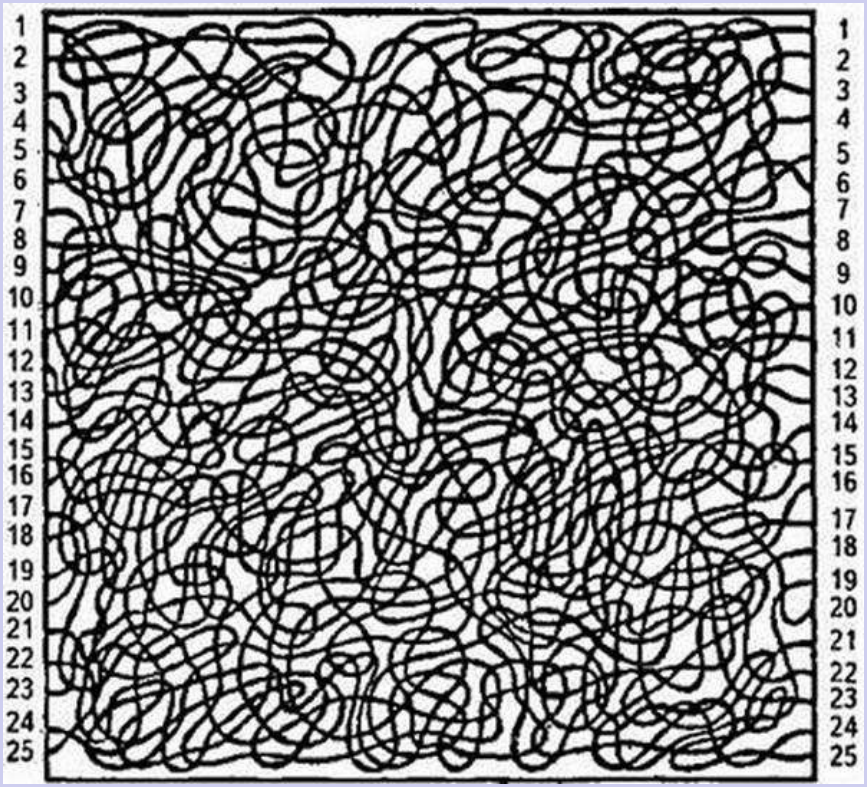
Все в мире относительно!!
Термин радиус применяйте аккуратно!



Увы, атом в кристалле не такой



А такой



Путаница

с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам и в наши дни.

Так, достаточно популярное в последнее время среди учебных кабинетов химии учебное пособие «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества оперирует только атомными радиусами Слейтера

https://vk.com/club143236905

Представление.

В течение пяти лет на образовательной базе МФТИ продолжалась работа над проектом по созданию новых, наномасштабных учебно-научных моделей кристаллических структур, применение которых в школьной программе позволило бы поднять на качественно новый уровень преподавание тех предметов, где изучается строение и структура вещества,- основных естественных наук: химии, физики, биологии, географии, а также геометрии и стереометрии как математических абстракций природных форм. Успешное завершение работы стало возможным благодаря вдохновляющей профессиональной поддержке учёных МГУ, МИФИ, МИЭМ, МИТХТ, Института Кристаллографии РАН, ГЕОХИ, ИАЭ, СПбГУ, Горного университета СПб, СПбПУ, Новосибирского Технопарка, руководителей, инженеров, конструкторов и кадровых рабочих ОАО НПП «Радий», профессоров Российской академии живописи ваяния и зодчества, специалистов Ленинградского областного института развития образования, преподавателей Universität Regensburg, National University of Ireland, University of Manitoba.

Разработчикам и конструкторам удалось достичь трёх ключевых преимуществ, отличающих созданную модель, отмеченную 7 патентами РФ от всех известных ранее образцов:

1. Модель кристаллической структуры изготовляется в точном масштабе по отношению к реальной, моделируемой кристаллической структуре.
2. Элементы (шары), имитирующие атомы/ионы кристаллической структуры, изготовлены в точном масштабе по отношению к реальным атомам и ионам в заданной системе атомных/ионных радиусов химических элементов.
3. Разработанная конструкция позволяет в считанные минуты собрать модель кристаллической структуры - одной из тех, что уже занесены в «Библиотеку кристаллов» и в считанные дни пополнить библиотеку данными о новых структурах.

Завершена работа над проектом «мирового»,- по мнению наших зарубежных коллег,- уровня. И все мы, кто эти пять лет напряжённо думал, как «сверхсложное» сделать предельно простым и понятным, все, кто оставил в этом проекте часть своего сердца, желаем Вам новых знаний, новых блестящих открытий и ярких Нобелевских премий.

С.Пантюхов

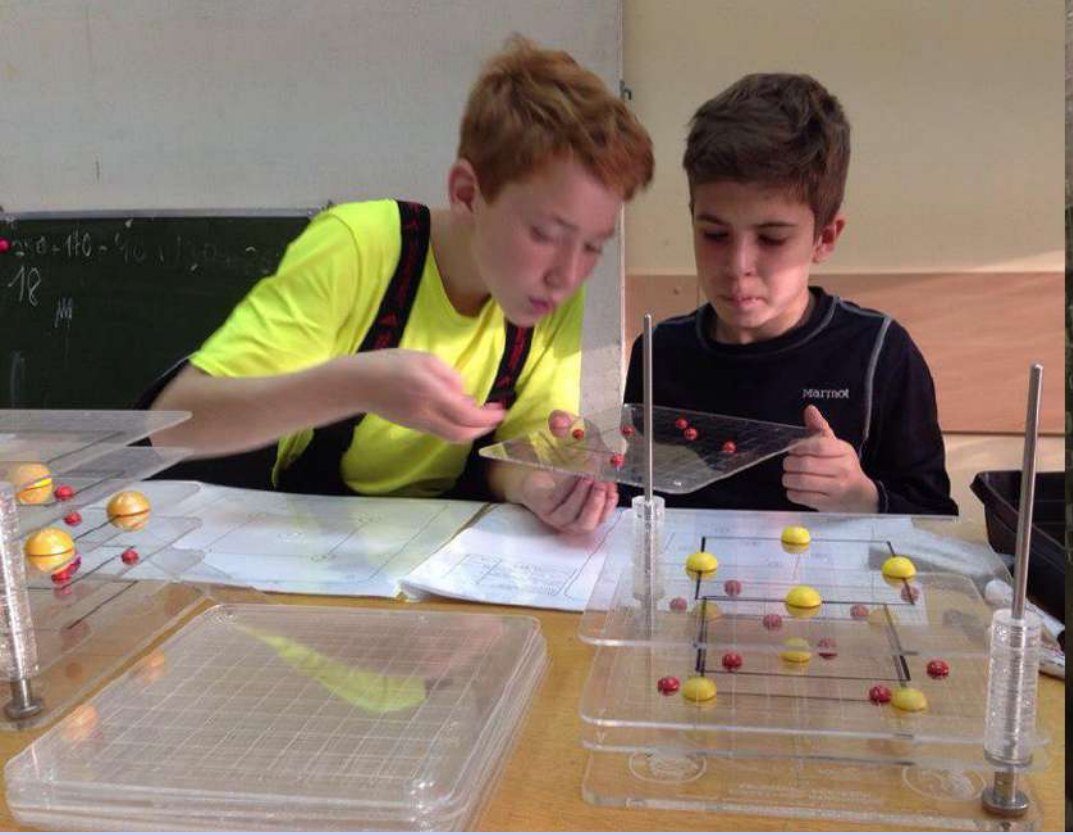
Восхищён!!! Это здорово и заслуживает самого широкого распространения по образовательным организациям страны.

Воронин Игорь Вадимович, доктор физико-математических наук,



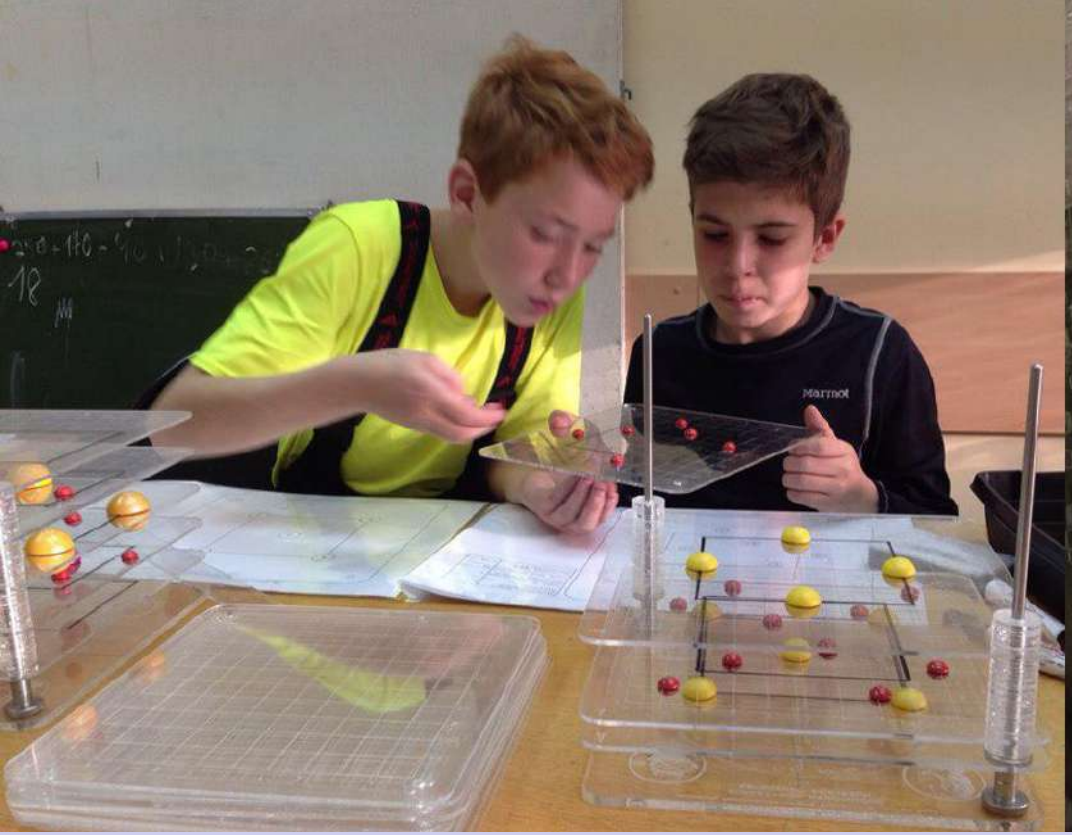
Очевидно, что этот подход применим лишь для простых веществ, ковалентных и металлических структур.

Для большого числа неорганических кристаллов (оксиды, силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) **такой подход является неправильным и даже опасным**, поскольку реальные размеры атомов и ионов в таких существенно ионных структурах разительно отличаются от их размерах в простых веществах.





Сборка модели кристаллической структуры периклаза MgO с помощью учебного конструктора «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества» прививает школьникам неправильные представления об относительных размерах атомов в кристалле.



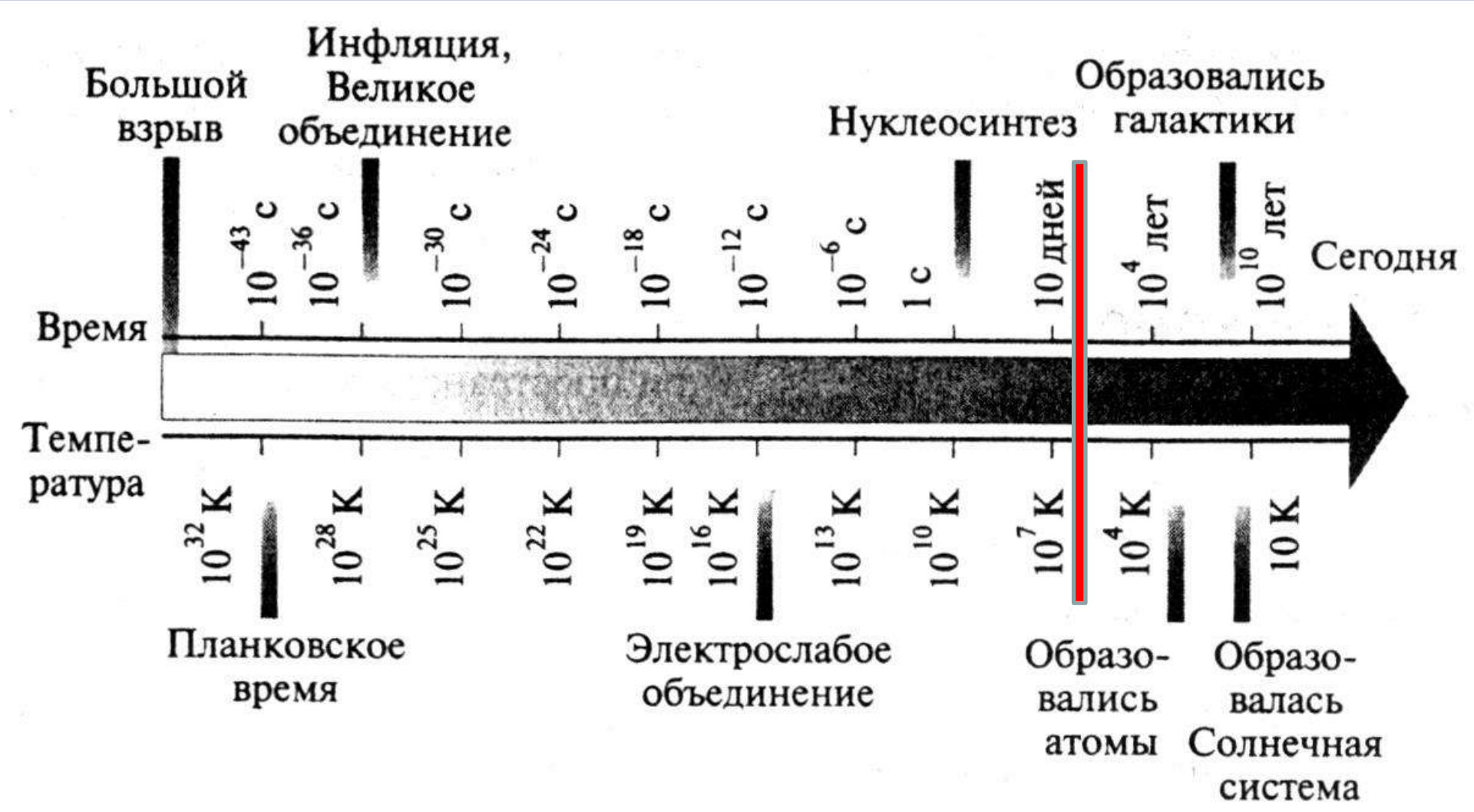


Зрительное восприятие готовой модели учениками, например MgO, может привить у школьной аудитории представление о том, что катион в структуре существенно больше аниона, хотя накопленный кристаллохимией огромный теоретический и экспериментальный материал **позволяет с уверенностью утверждать обратное**

Химический элемент
определяется своим зарядом
(т.е. количеством протонов ***Z***)

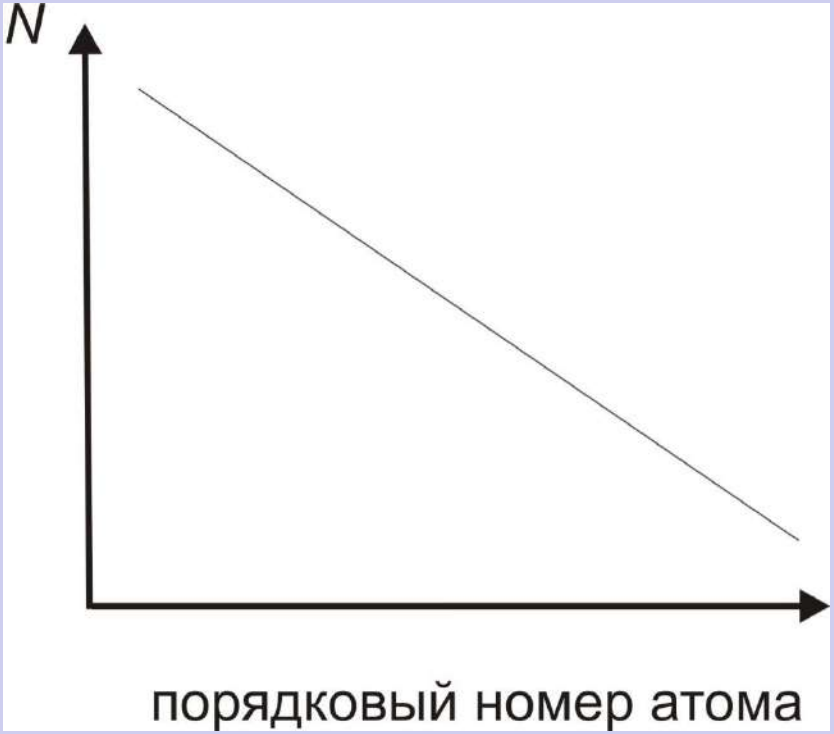
Элемент может иметь несколько ***изотопов***,
отличающихся числом нейтронов ***N*** и,
следовательно, массовым числом ***A*** = ***Z*** + ***N***
**Изотопы отличаются весом, стабильностью,
но практически равны по хим. свойствам.**

А когда образовались элементы?



А все ли атомы одинаково распространены?

Нет конечно.



1) Распространенность
(в космосе) экспоненциально падает с ростом порядкового номера

А все ли атомы одинаково распространены?

Нет конечно.



2) в 1914 ученые Оддо и Гаркинс обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером

А все ли атомы одинаково распространены?

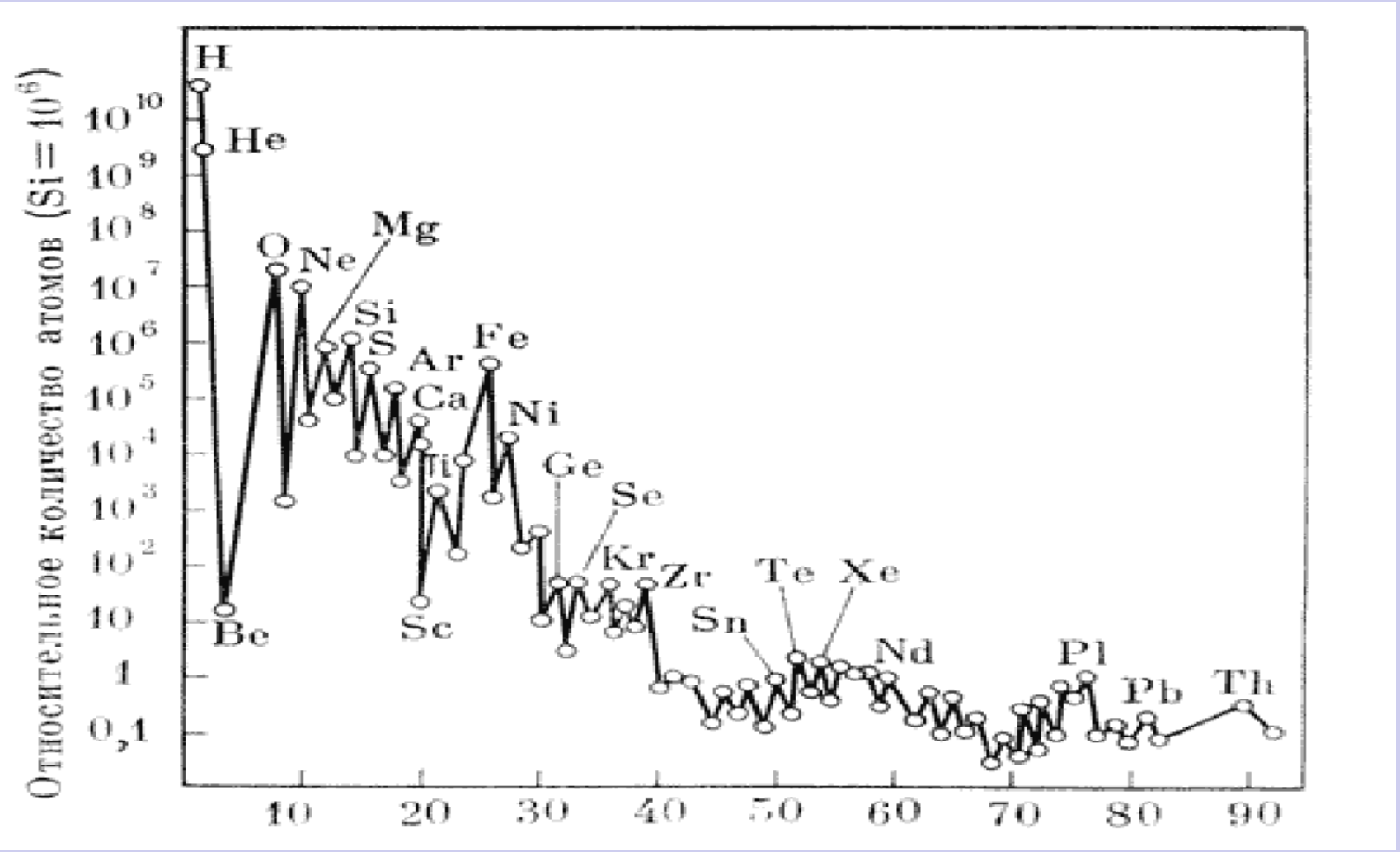
Нет конечно.



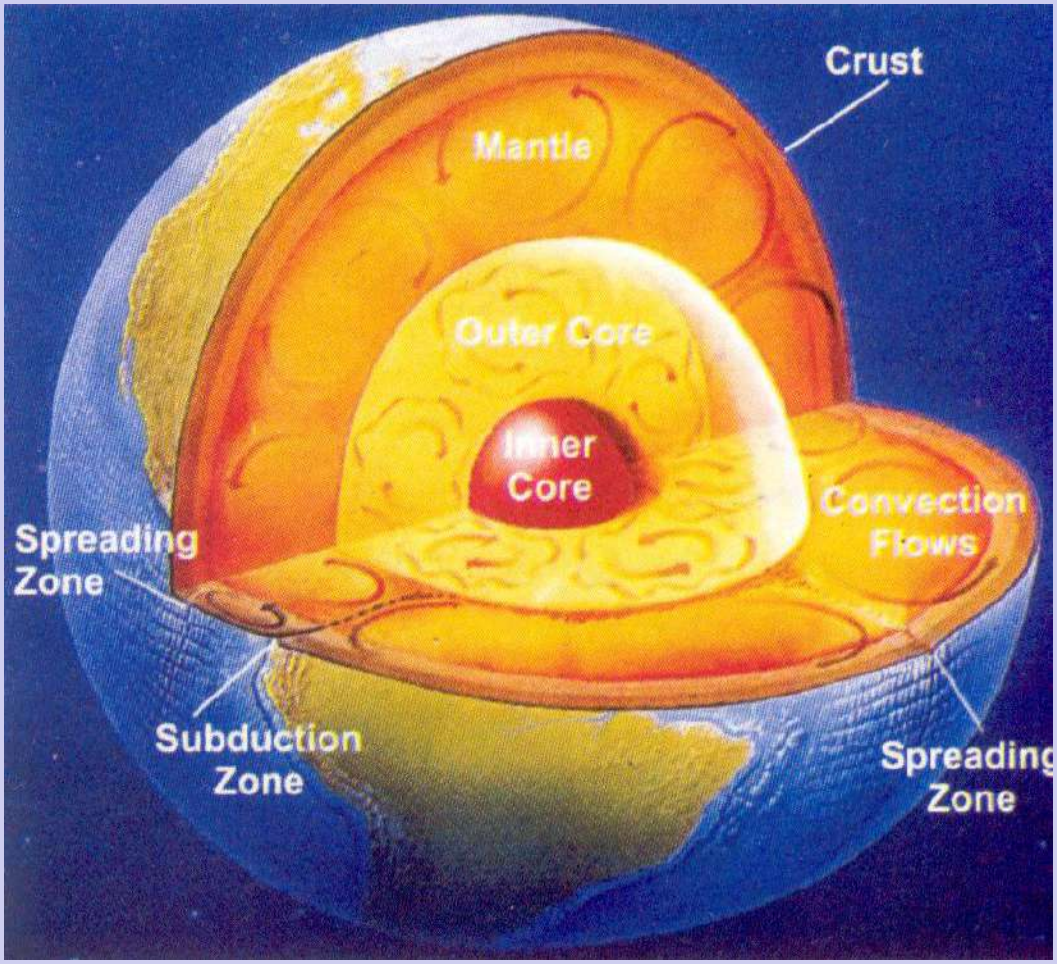
3) Есть аномальный провал на 3-4-5 номерах (Li-Be-B). Их низкое содержание объясняется тем, что эти нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции

Распространенность элементов в Космосе

В.М.Гольдшмидт в 1937 г. составил первую таблицу распространенности



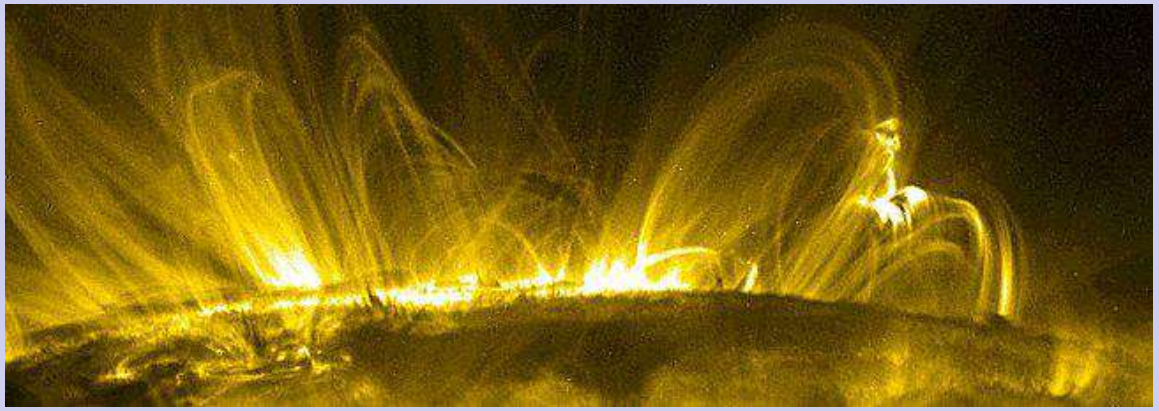
Земля – космический объект. Его химический состав в целом соответствует составу космоса (за исключением потери летучих элементов) .



Земля – сложно дифференцированный объект. Состав земной коры отличается от валового состава Земли.

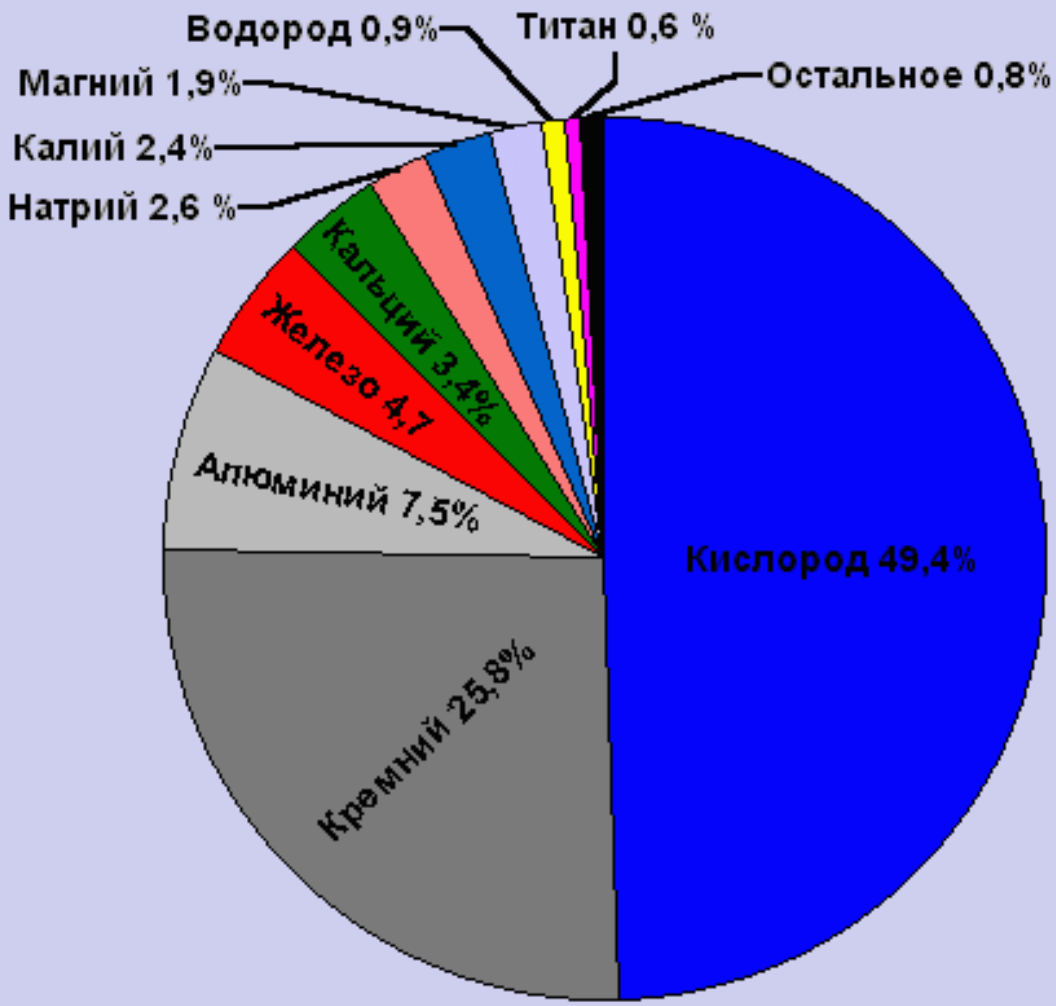
Химический состав Земли

Сравнивая распространенности элементов в Солнечной системе и на Земле, можно заметить резкие провалы в районе He, Ne, Ar, Kr, Xe (инертные газы) на Земле по сравнению с Солнечной системой. Это можно объяснить так: большинство элементов содержатся на Земле в химических соединениях, поэтому удерживаются на планете. Инертные газы в реакции практически не вступают, поэтому легко улетучиваются с Земли вместе с наиболее легкими газами – H и He (диссипация).





Состав Земной коры



Содержание элементов в Земной коре отличается от содержания элементов в Земле в целом, поскольку химические составы коры, мантии и ядра Земли различны.



Элементы на Земле имеют различную судьбу

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57–71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1 *2* *3* *4*

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: *1* – атмофильные, *2* – литофильные, *3* – халькофильные, *4* – сидерофильные

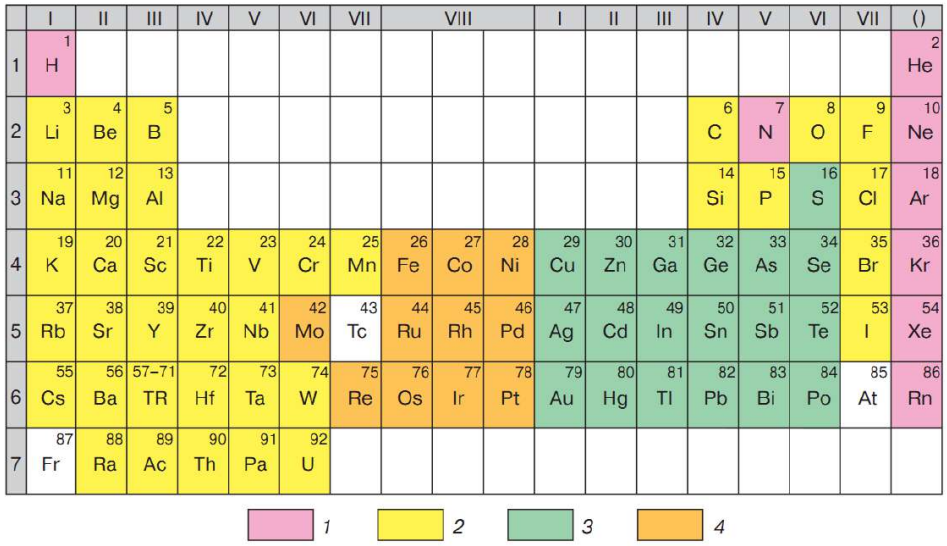


Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: *1* – атмофильные, *2* – литофильные, *3* – халькофильные, *4* – сидерофильные

Атмофильные элементы – инертные газы и азот (N_2 - прочнейшая молекула)

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли

Халькофильные элементы– тяготеют к соединениям с серой

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне Земли – литосфере)

Наиболее распространенные элементы земной коры

Среднее содержание элементов в породах земной коры, вес. %
(часто называется термином «кларк»)

8 наиболее распространенных элементов

Элемент	вес. %	ионный радиус, Å	объемный %
O^{2-}	**46,60**	1,36	**93,8 !!!**
Si^{4+}	**27,72**	0,39	0,86
Al^{3+}	8,13	0,57	0,47
Fe^{2+}	5,00	0,80	0,43
Mg^{2+}	2,09	0,74	0,29
Ca^{2+}	3,63	1,04	1,03
Na^{+}	2,83	0,99	1,32
K^{+}	2,59	1,38	1,83

Фотоснимок
94% объема Земной коры



Структурная единица – устойчивый фрагмент структуры.

Примеры :

-в карбонатах - треугольник $[CO_3]$

- в фосфатах – тетраэдр $[PO_4]$

- в сульфатах - тетраэдр $[SO_4]$

- в силикатах - тетраэдр $[SiO_4]$

- в боратах – и треугольник $[BO_3]$ и тетраэдр $[BO_4]$

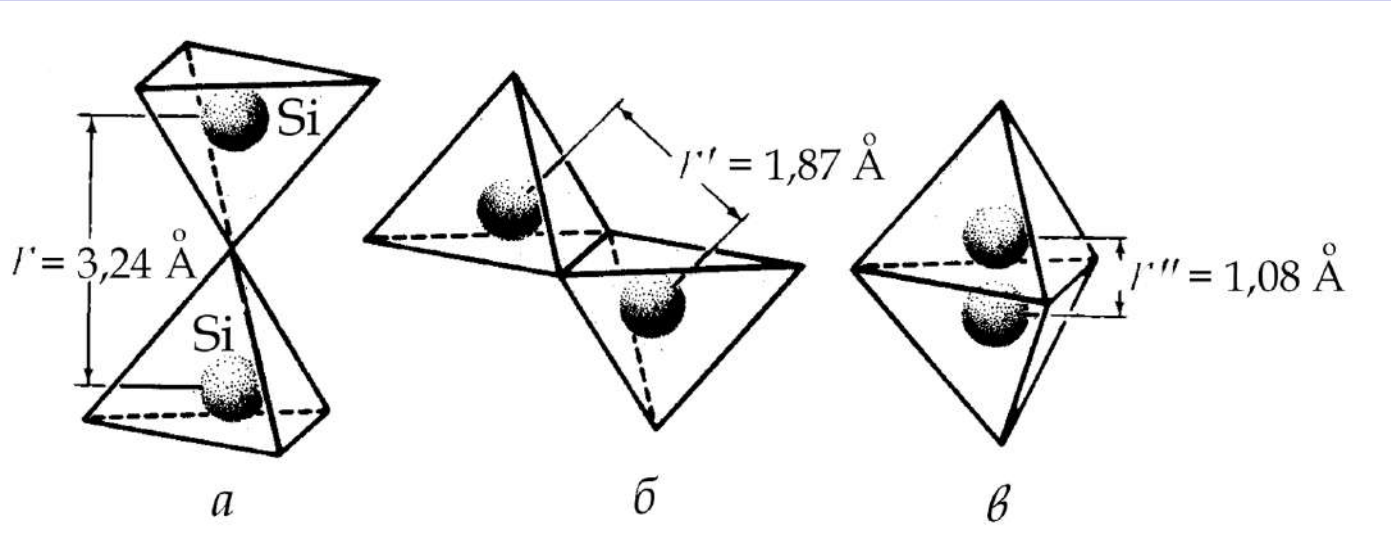
В силикатах и боратах эти устойчивые единицы способны объединяться через вершины

(полимеризация или конденсация).

Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

Полиэдр	Нет	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник $[BO_3]$	+	+	-	-
Треугольник $[CO_3]$	+	-	-	-
Треугольник $[NO_3]$	+	*	-	-
Тетраэдр $[BeO_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[ZnO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[BO_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[AlO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[SiO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[GeO_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[PO_4]$	+	*	-	-

Чтобы сделать структуру иногда надо соединить тетраэдры вместе….
Три варианта сочетания SiO_4 тетраэдров



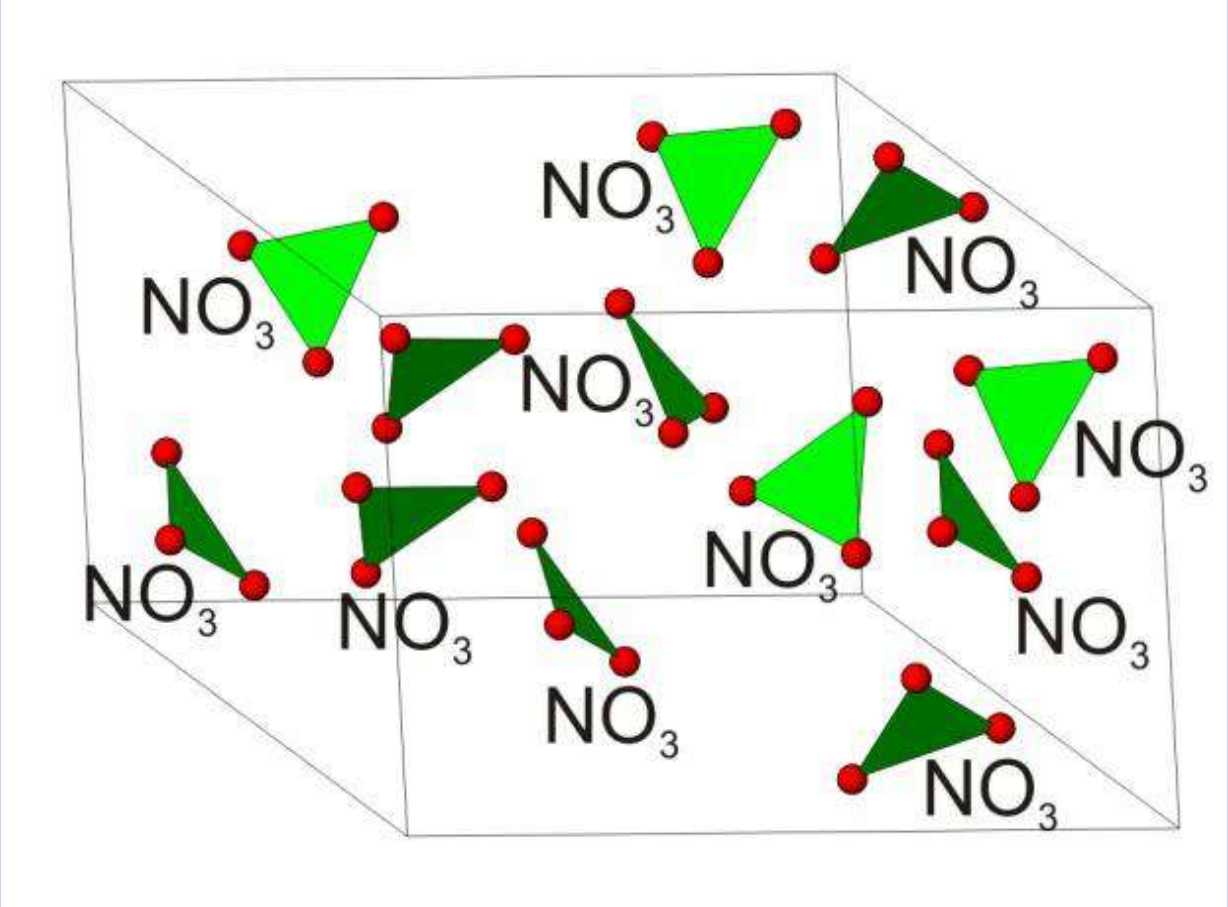
А) реально реализуемый в силикатах мотив сочленения полиэдров SiO_4

Б) Силы отталкивания по закону Кулона между соседними катионами Si вырастают в $(1,87/1,08)^2$ раза

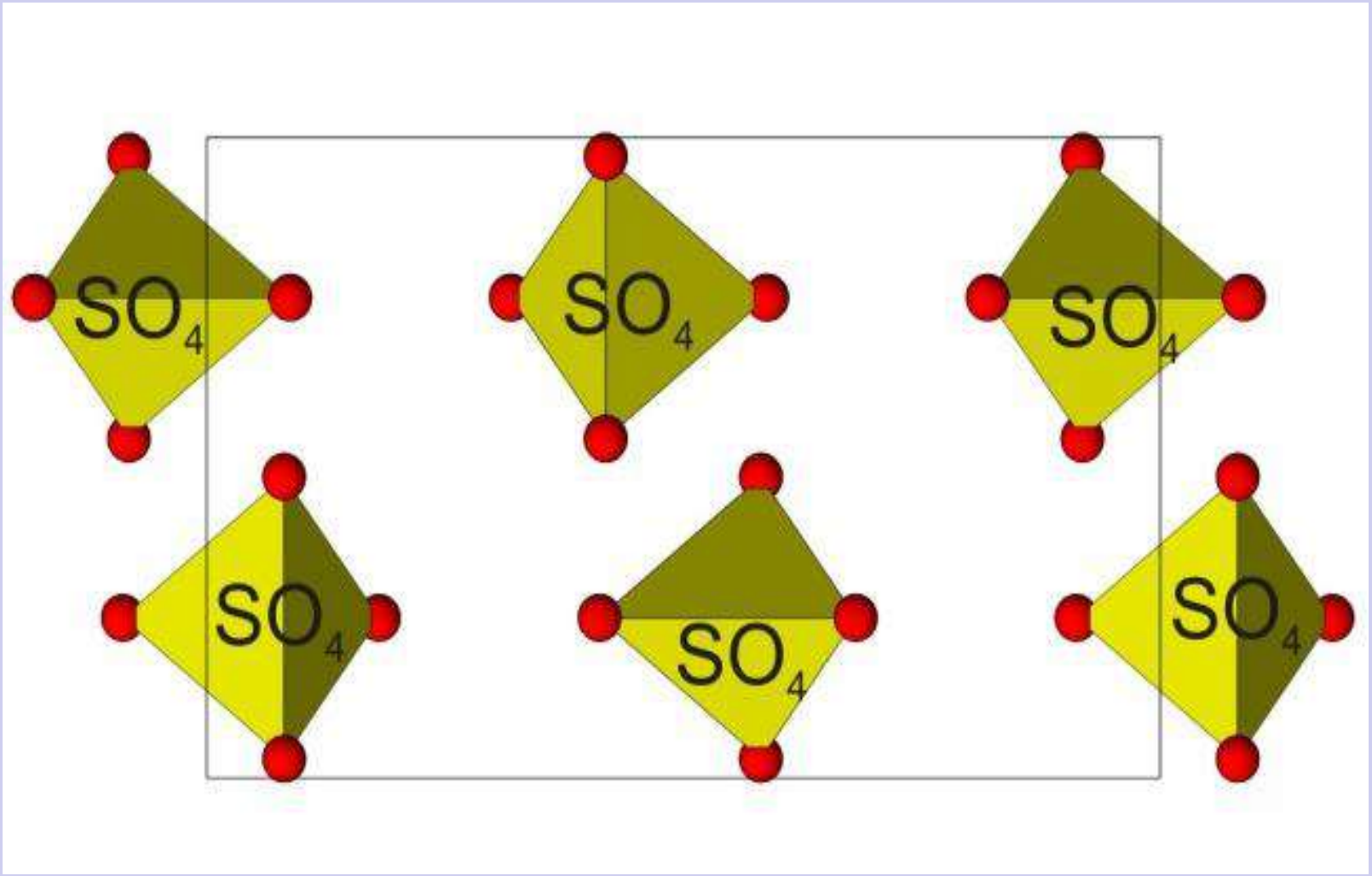
В) Силы отталкивания по закону Кулона между соседними катионами Si вырастают в $(3,24/1,08)^2$ раза

Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

Полиэдр	Нет	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник [BO_3]	+	+	-	-
Треугольник [CO_3]	+	-	-	-
Треугольник [NO_3]	+	*	-	-
Тетраэдр [BeO_4]	+	+	*	-
Тетраэдр [ZnO_4]	+	+	-	-
Тетраэдр [BO_4]	+	+	*	-
Тетраэдр [AlO_4]	+	+	-	-
Тетраэдр [SiO_4]	+	+	-	-
Тетраэдр [GeO_4]	+	+	-	-
Тетраэдр [PO_4]	+	*	-	-

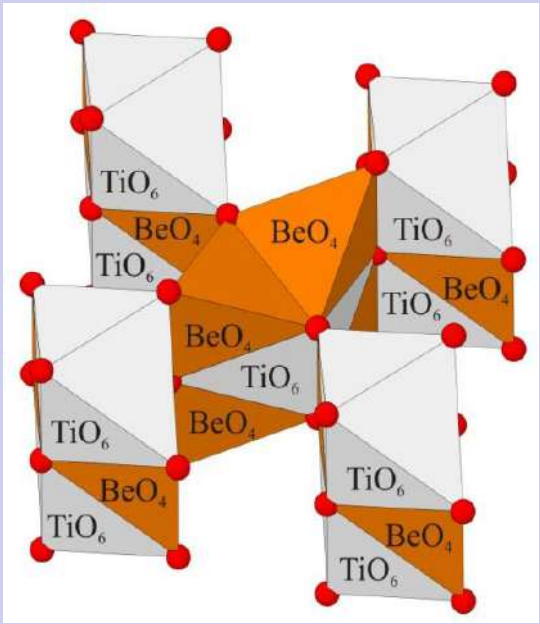


$RbNO_3$

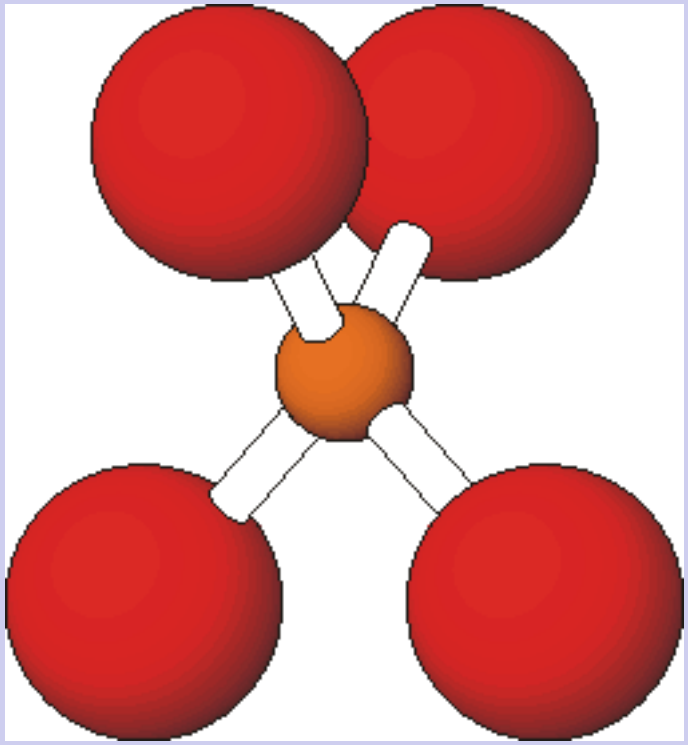


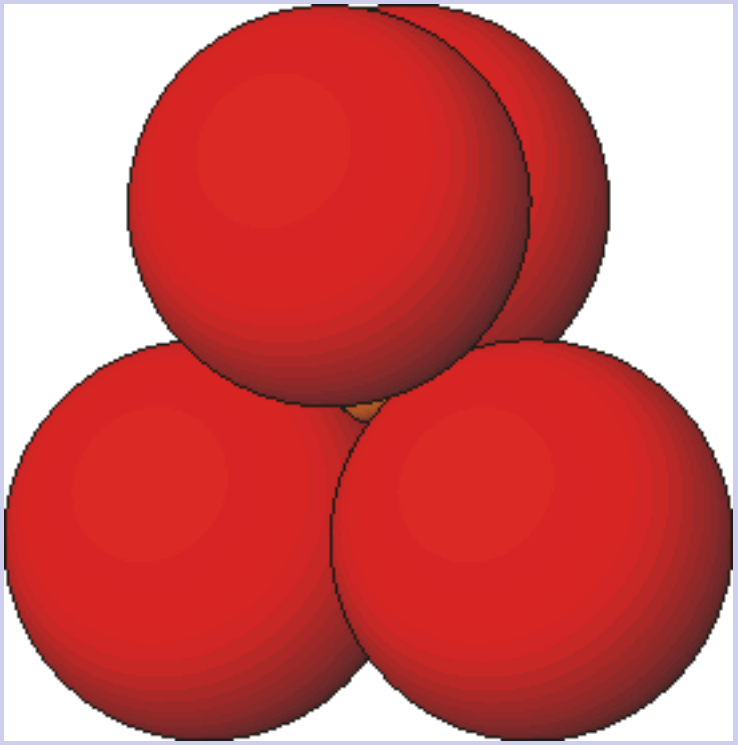
$BaSO_4$ барит

Так, одним из редких, помеченных в таблице звездочкой, но очень изящных случаев полимеризации является реберное соединение двух BeO_4-тетраэдров в структуре β-BeO. Этот СТ можно назвать «антирутиловым», поскольку в рутиле вертикальная колонка формируется заполненными октаэдрами TiO_6, при этом две тетраэдрические пустоты остаются вакантными, а в β-BeO заполнены как раз две тетраэдрические пустоты, имеющие общее ребро.



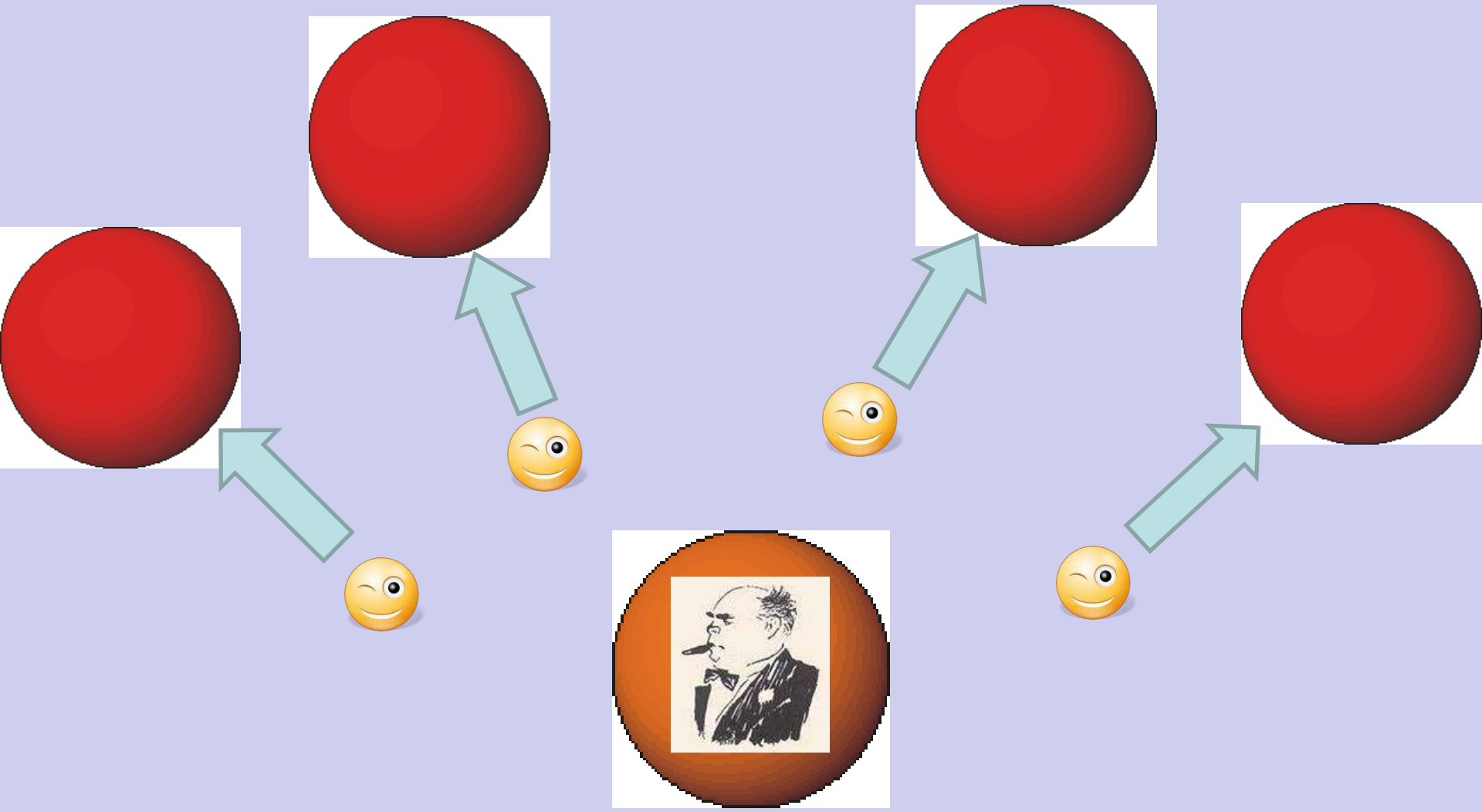
Геометрически хорошо вместе





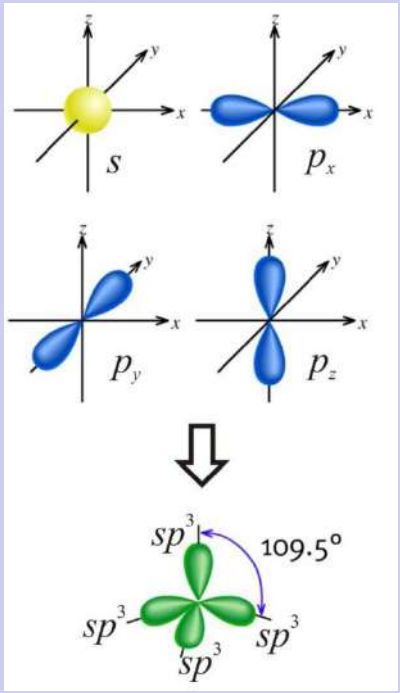
Геометрически кремний идеально подходит
под размер тетраэдрической пустоты
кислородной упаковки!

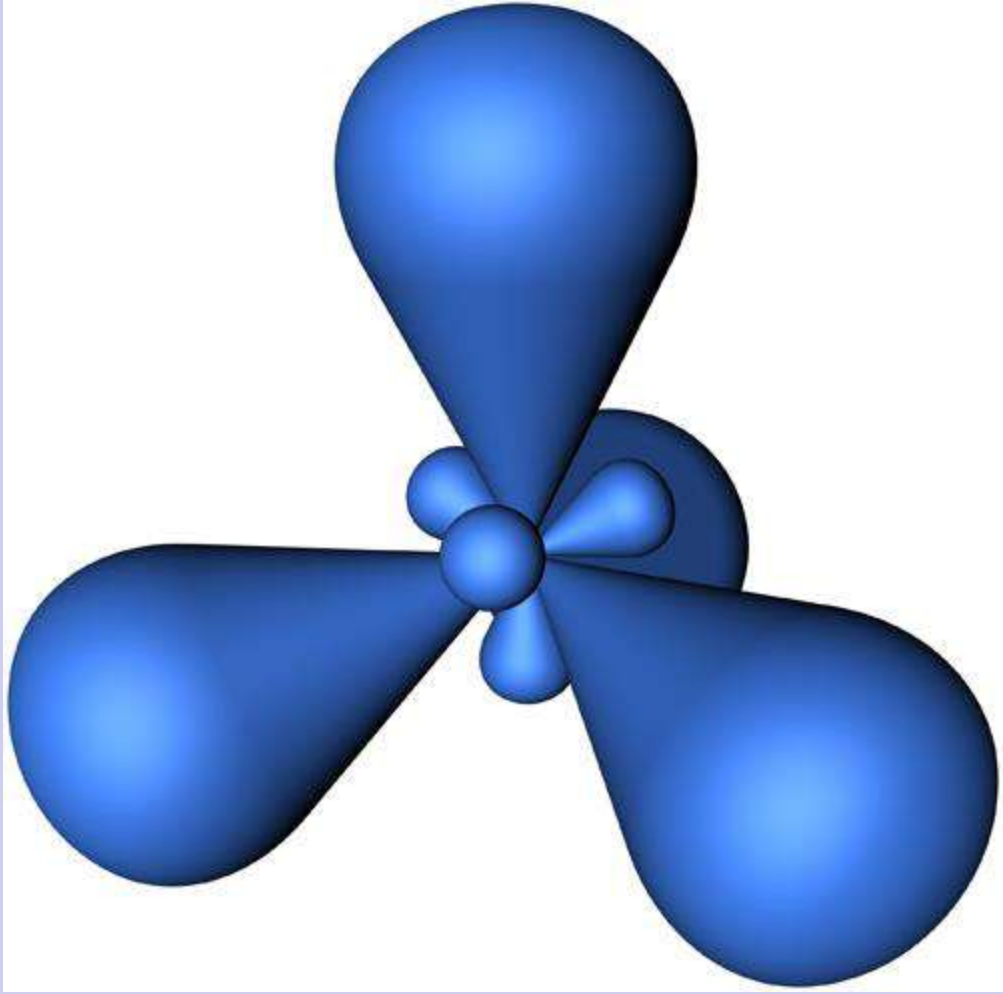
По валентности хорошо вместе



У меня 4 валентных электрона, я могу образовывать 4 связи!

По гибридизации даже не хорошо вместе, а просто замечательно!



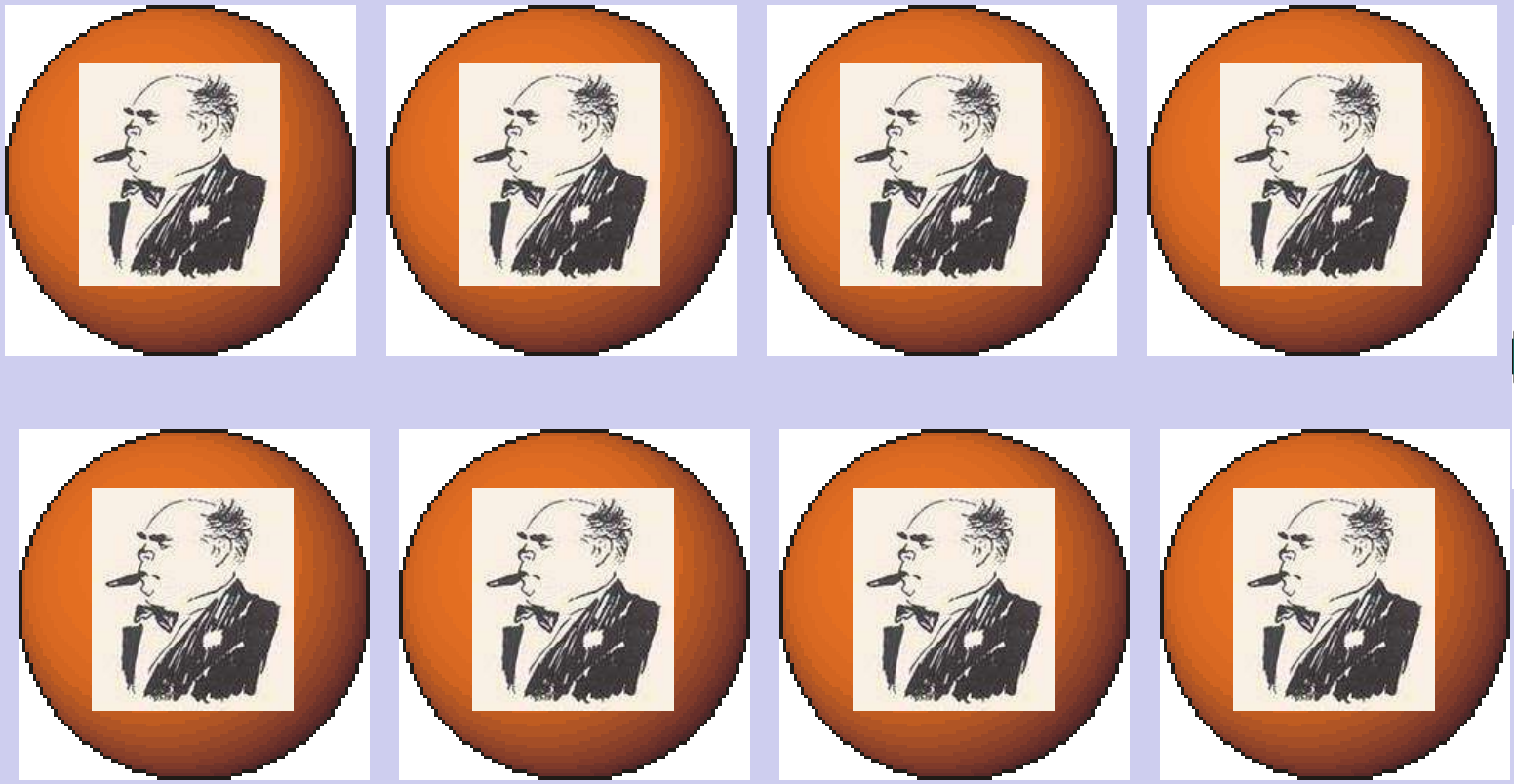




У меня sp^3 гибридизация ! Я хочу чтобы орбитали были разнесены друг от друга максимально далеко! Это получится….

ОЙ! Тетраэдр!

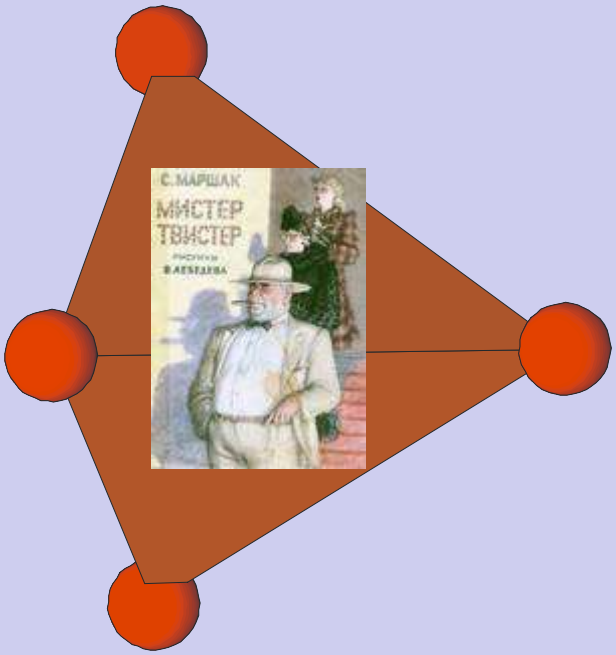
Ну и не забудем, что я самый распространенный и главный катион. Живу там, где мне удобнее, а все остальные – после меня устраивайтесь!



Si – достаточно снобистское поведение, не так ли?
Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!



-Мистер Твистер, Бывший министр,
-Мистер Твистер, Делец и банкир,
-Владелец заводов, Газет, пароходов,
-Решил на досуге Объехать мир.

(Поселиться в Земной коре и мантии)

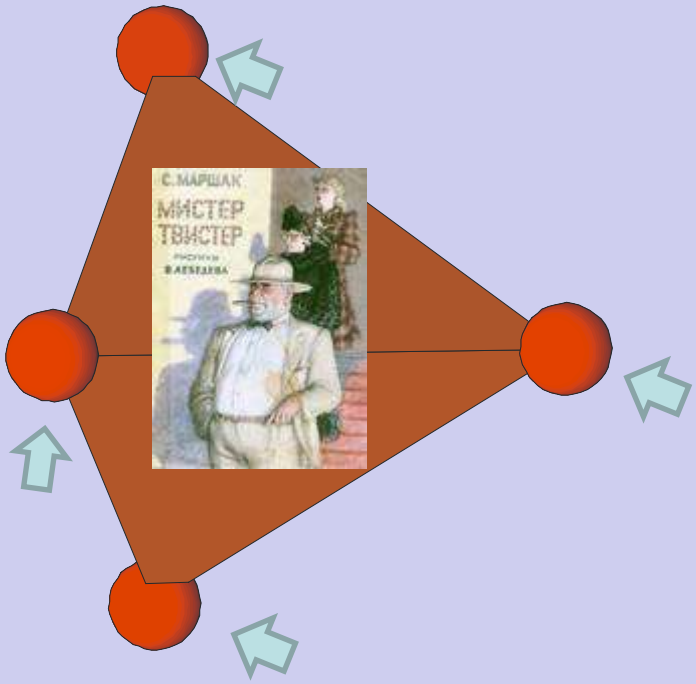
- Отлично! - Воскликнула Дочь его Сюзи.
- Давай побываем В Советском Союзе!
-Я буду питаться Зернистой икрой,
-Живую ловить осетрину,
-Кататься на тройке Над Волгой-рекой
-И бегать в колхоз По малину!

(Образовать кристаллические структуры силикатов, играя роль катиона)

Si – Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!



-Мой друг, у тебя удивительный вкус!
-Сказал ей отец за обедом.
- Зачем тебе ехать в Советский Союз?
- Поедем к датчанам и шведам.
- Поедем в Неаполь, поедем в Багдад!

-(Может силицид? С анионной функцией)

Но дочка сказала: - Хочу в Ленинград!

-(НЕТ! В СИЛИКАТ!)

А то, чего требует дочка,
- Должно быть исполнено. Точка.

-В ту же минуту трещит аппарат:
- **Четыре** каюты Нью Йорк - Ленинград,
-С ванной, гостиной, фонтаном и садом.

Только смотрите, чтоб не было рядом
Фтор, ОН-группы и прочего сброда.

Кремний Не любит Цветного народа!



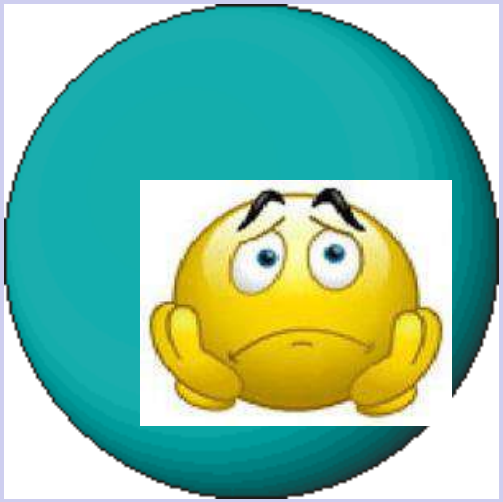
O^{2-}

Si – Мистер-Твистер, расист и главный катион Земной коры

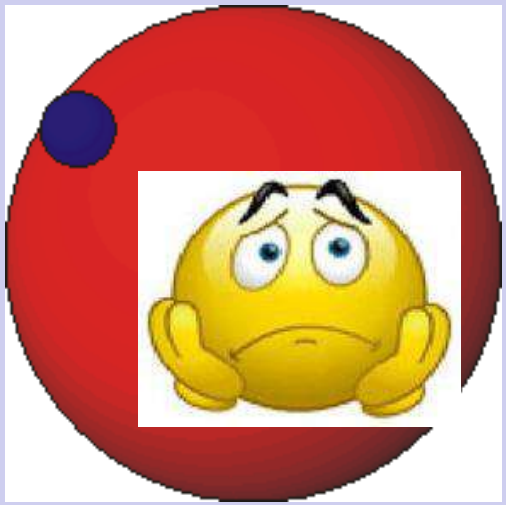
Только кислород!



F^-



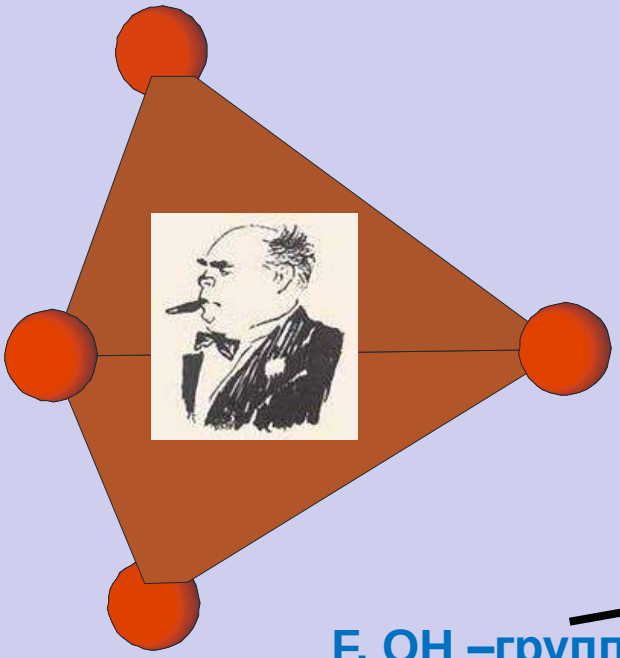
OH^-

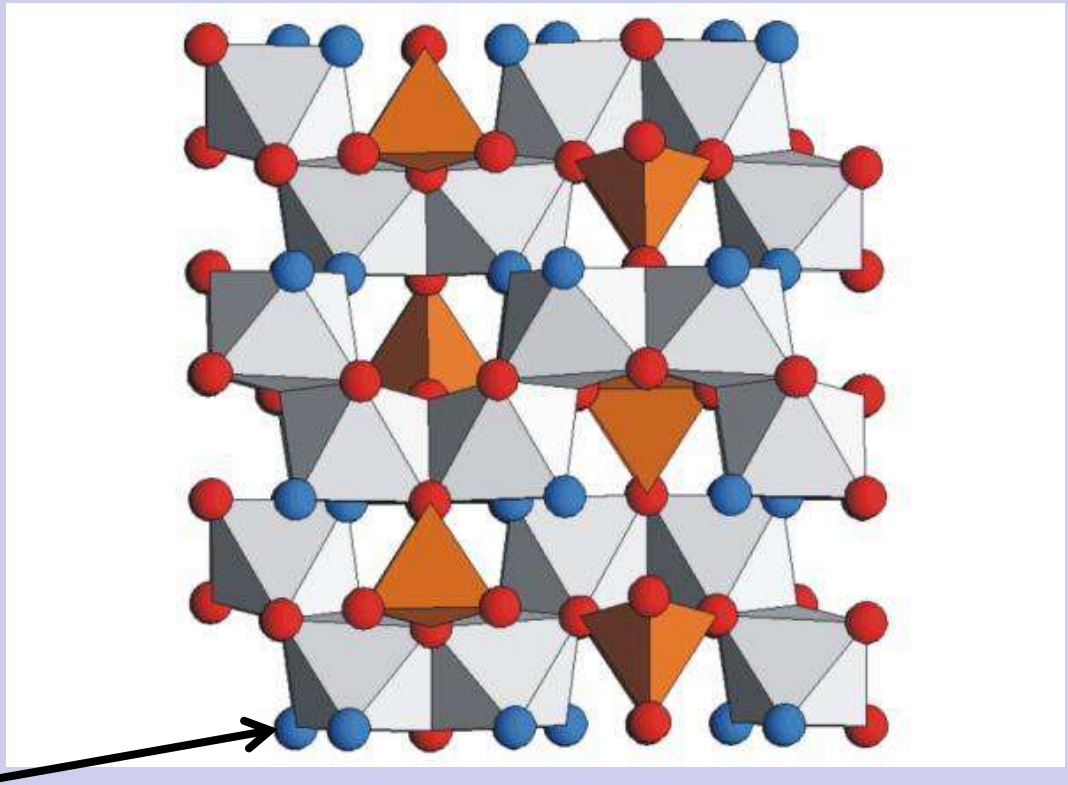


Si – Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!





F, OH –группы и прочий народ в море (земной коре) качает другой пароход (октаэдр)
F , OH-группам и мокро и жарко – брызжет волна и чадит кочегарка….

Al – кристаллохимически несчастен = амфотерен (для него характерны КЧ и 6 и 4).

1) **Силикаты алюминия** – Si и Al занимают в структуре различные позиции

2) **Алюмосиликаты** – Al изоморфно замещает Si в тетраэдрической позиции

3) **Алюмосиликаты алюминия** – Al изоморфно замещает Si в тетраэдрической позиции, а также занимает иную кристаллохимическую позицию







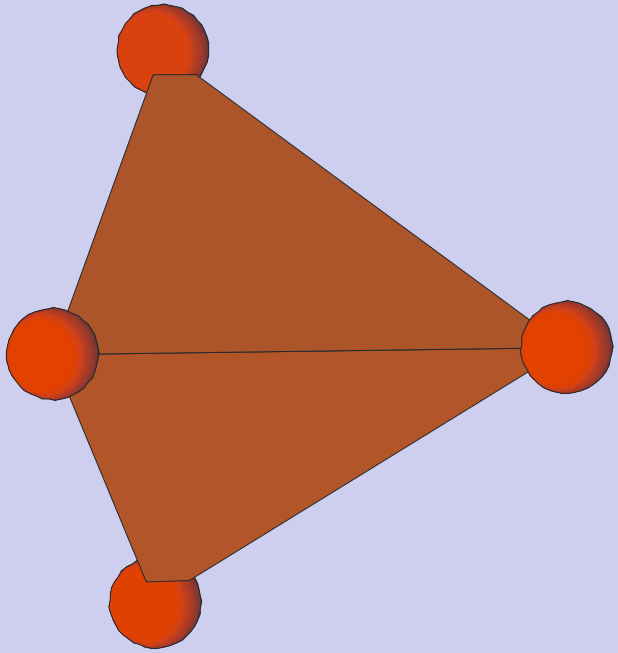

Кристаллохимическая классификация силикатов



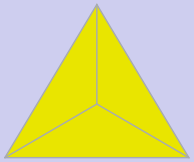





Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами



1. ортосиликаты с отношением Si : O = 1 : 4



Кремне-кислородный радикал

$[SiO_4]$

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами



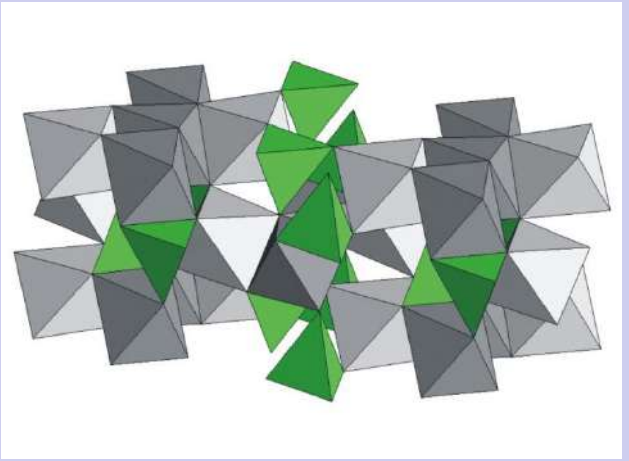
Ортосиликаты

1. *Минералы группы оливина* $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$

В основе структуры оливина – 2 сл ПУ
Из атомов О а атомы Mg и Fe заполняют половину
Октаэдрических пустот так, что образуется оливиновая лента

- Устойчивая структурная единица для многих минералов
- Оливиновые ленты скрепляются одиночными тетраэдрами

SiO_4. Si заполняет 1/8 тетраэдрических пустот.



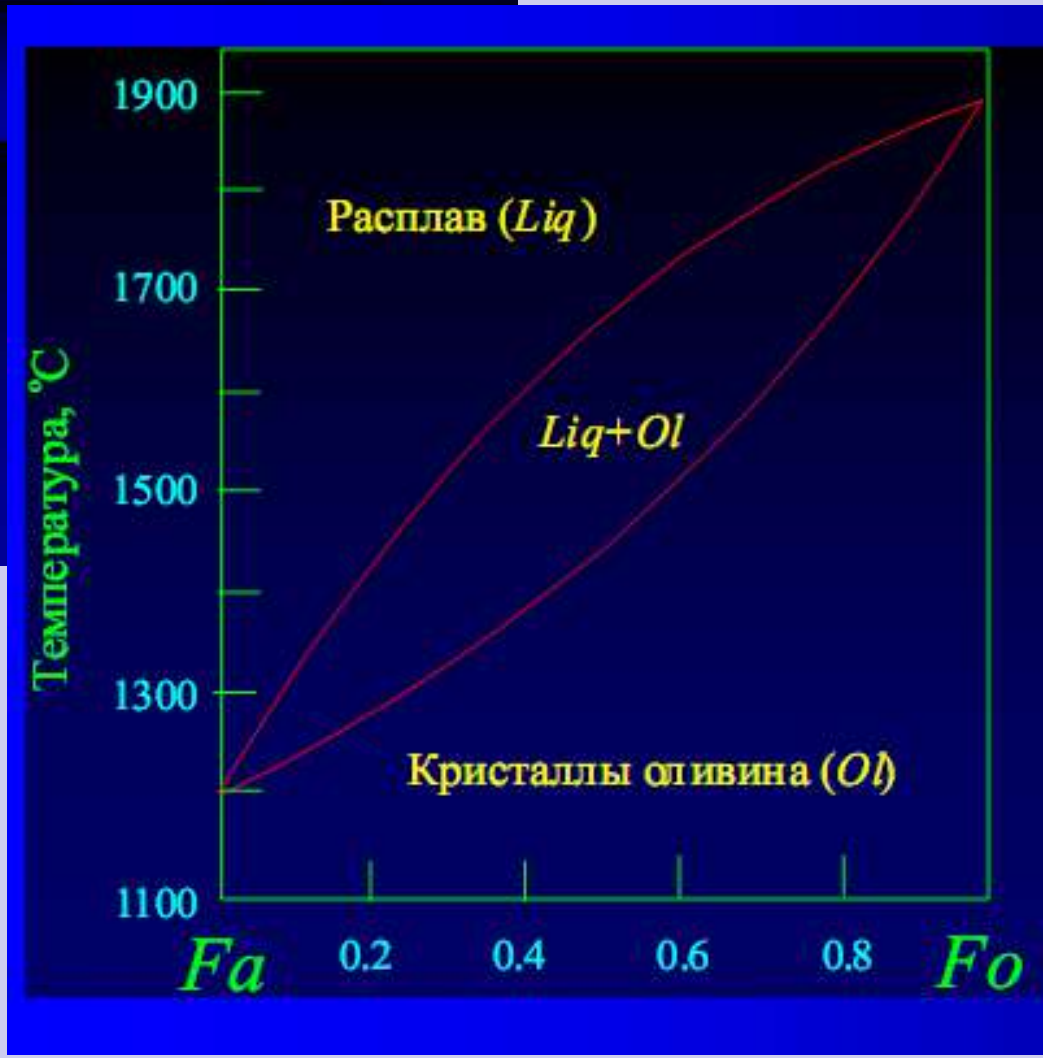
Минералы группы оливина относятся к непрерыному ряду твердых растворов
форстерит $Mg_2[SiO_4]$ – *оливин* $MgFe[SiO_4]$ - *фаялит* $Fe_2[SiO_4]$

Прозрачные красиво окрашенные разновидности форстерита (***перидот***) с давних пор используются в ювелирных изделиях

ОЛИВИНЫ: X_2YO_4

Ромбические

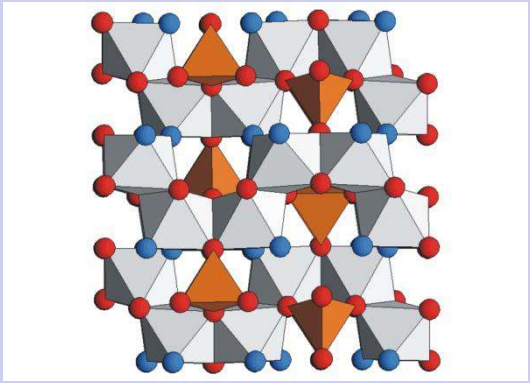
Fe_2SiO_4: *фаялит (Fa)*
Mg_2SiO_4: *форстерит (Fo)*
Mn_2SiO_4: *тефроит*
$CaMgSiO_4$: *монтичеллит*
$CaFeSiO_4$: *киршстейнит*
$CaMnSiO_4$: *глаукохроит*



Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами



2. Топаз $Al_2[SiO_4](OH, F)_2$

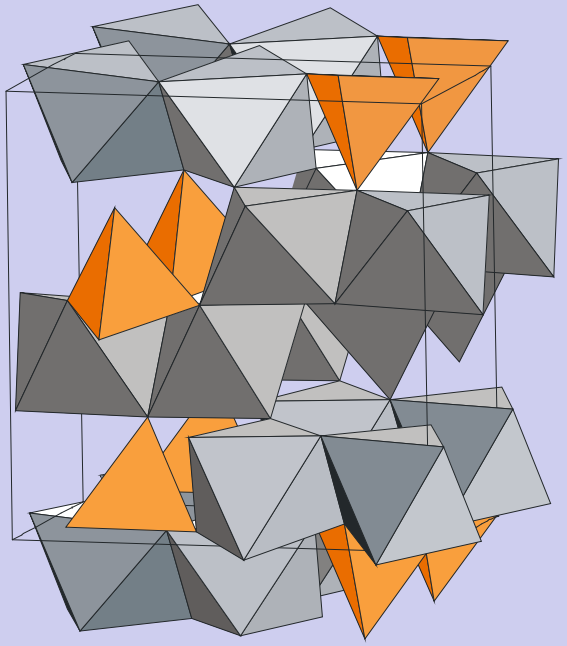


Для структуры топаза характерна 4-слойная (ABAC) ПУ, часто называемая ***топазовой***, т.к впервые определена для этого минерала. Каждый четный слой составлен атомами О, в нечетных слоях находятся и О и другие анионы. Al занимает 1/3 октаэдрических пустот, а Si – 1/12 тетраэдрических

Характерная особенность структуры – ПУ создается и кислородом, и (OH, F)

Одновременно (изоморфизм в анионной части)

Для минералов. В структурах которых присутствуют ПУ, характерны повышенные значения плотности. Так для топаза существует историческая название – *«тяжеловес»,* данное ему уральскими старателями именно за это свойство.



Прозрачные красиво окрашенные разновидности топаза с давних пор используются в ювелирных изделиях

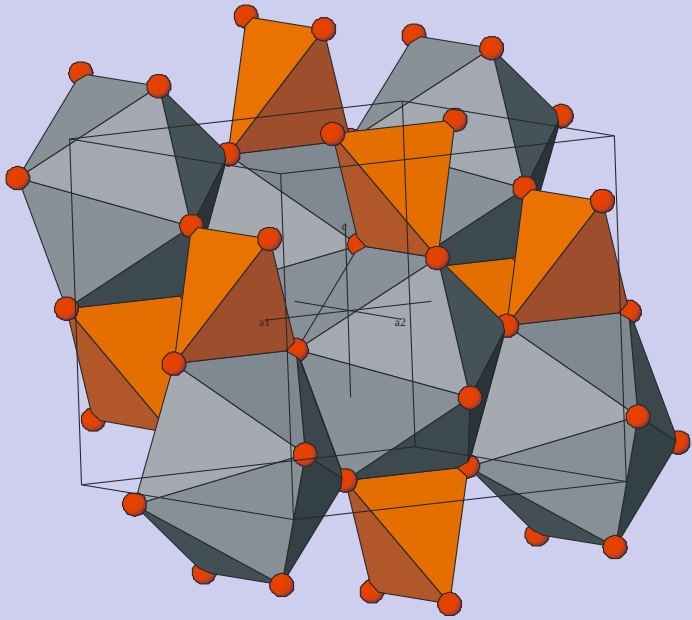
Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Циркон $Zr[SiO_4]$



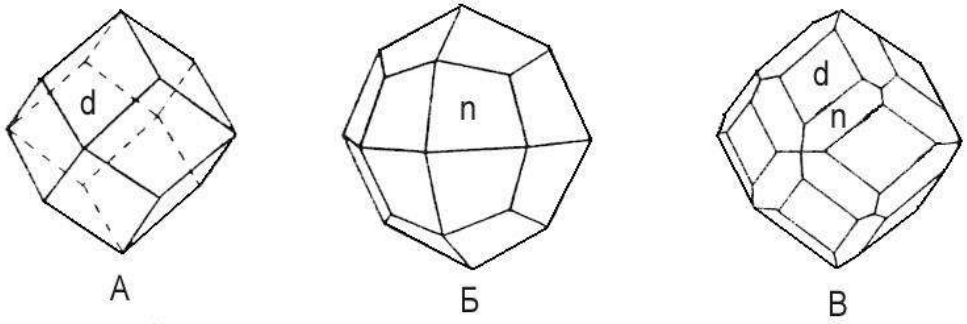
Для Zr характерно КЧ=8 и достаточно своеобразный многогранник, постоянно повторяющийся в большинстве структур Zr-соединений.

Основная структурная единица – колонка, в которой чередуются Zr-8-вершинники и тетраэдры, соединенные друг с другом по ребрам. Эти колонки сочленяясь, образуют массивную структуру



Достаточно редкий минерал, прозрачные красиво окрашенные разновидности которого с давних пор используются в ювелирных изделиях

Гранаты $A^{2+}_3B^{3+}_2[SiO_4]_3$

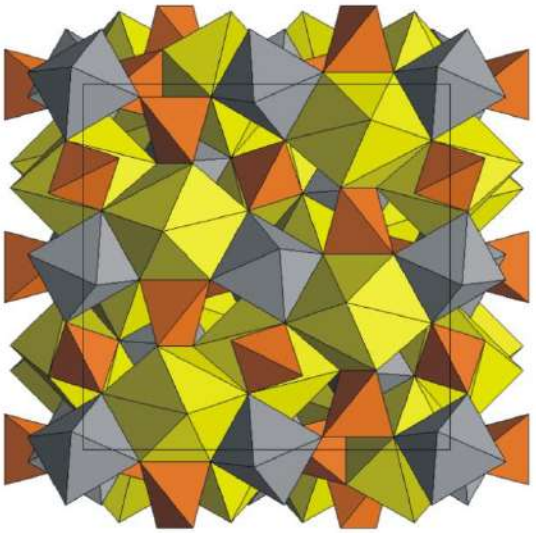


кристаллы граната: а - ромбододекаэдр (110), б - тетрагонтриоктаэдр (211), в - комбинация ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра.



В структуре граната выделяются следующие структурные единицы:

1) тетраэдры SiO_4
2) октаэдры $B^{3+}O_6$
3) 8-вершинники («*томсоновские кубы*») $A^{2+}O_8$



Принято рассматривать сочленяющиеся по вершинами октаэдры Al и тетраэдры Si как ***смешанный каркас*** , в крупных пустотах которого располагаются 8-вершинники 2 валентных катионов.

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Среди минералов группы граната выделяют 2 подгруппы:

1) Позиции 2 валентных катионов – Ca (*уваровит* Ca_3Cr_2, *гроссуляр* Ca_3Al_2 и *андрадит* Ca_3Fe_2
Общее название подгруппы – ***уграндиты***



Альмандин Fe_3Al_2



Гроссуляр Ca_3Al_2

2) Позиции 3 валентных катионов – Al (пироп Mg_3Al_2, альмандин Fe_3Al_2, спессартин Mn_3Al_2)
Общее название подгруппы – ***пиральспиты***

Окрашенные разновидности минералов группы граната с давних пор используются в ювелирных изделиях (чешские гранаты – пиропы, индийские бусы – альмандины)



Уваровит Ca_3Cr_2

Пиральспиты

Позиции 3 валентных катионов – Al



Пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ — от греч. «пиропос» — подобный огню (из-за красного цвета). Цвет тёмно-красный.



Альмандин $Fe^{2+}{}_3Al_2[SiO_4]_3$ — по названию местности — Аламанда (Азия) Цвет красный, коричневый, фиолетовый. самый распространённый из гранатов.



Спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ — по названию Шпессарт (Бавария). Цвет розовый, красный, желтовато-бурый.

Уграндиты

Позиции 2 валентных катионов – Ca

Гроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ — от лат *grossularia* крыжовник Цвет светло-зелёный или зеленовато-бурый.



Андрадит $Ca_3Fe^{3+}{}_2[SiO_4]_3$ — в честь португальского минералога д'Андрада Э. Сильва. Цвет желтый (***топазолит),*** бурый, красный, зеленовато-бурый. Прозрачная зеленая ювелир. разновидность - ***демантоид***



Уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ — по фамилии президента РАН Уварова (1786—1855). Цвет изумрудно-зелёный.





Ювелирные разновидности гранатов

Прозрачные и полупрозрачные, красиво окрашенные гранаты используются в ювелирном деле. К драгоценным камням обычно относятся следующие (в порядке возрастания их ценности:



Альмандин

Пироп



Родолит (разновидность пиропа розового цвета)



Гессонит (коричневый гроссуляр)

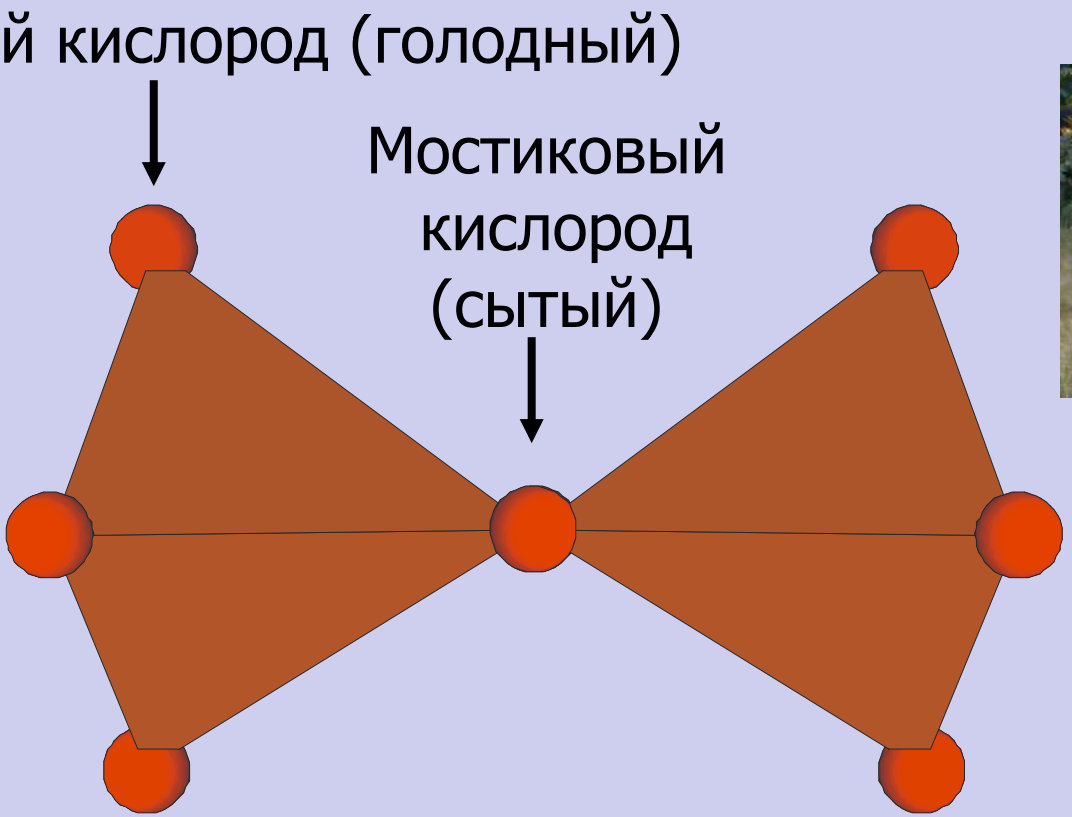
Гроссуляр (крыжовникового цвета)

Топазолит (розовато-жёлтая разновидность альмандина)

Демантоид (прозрачная, имеющая зелёные и желтовато-зеленые оттенки, ювелирная разновидность альмандина)

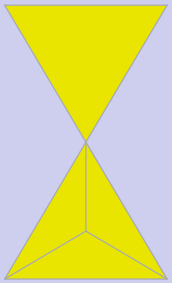


Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами





2. *диортосиликаты* - Si : O = 1 : 3,5



$[Si_2O_7]$

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Диортосиликаты

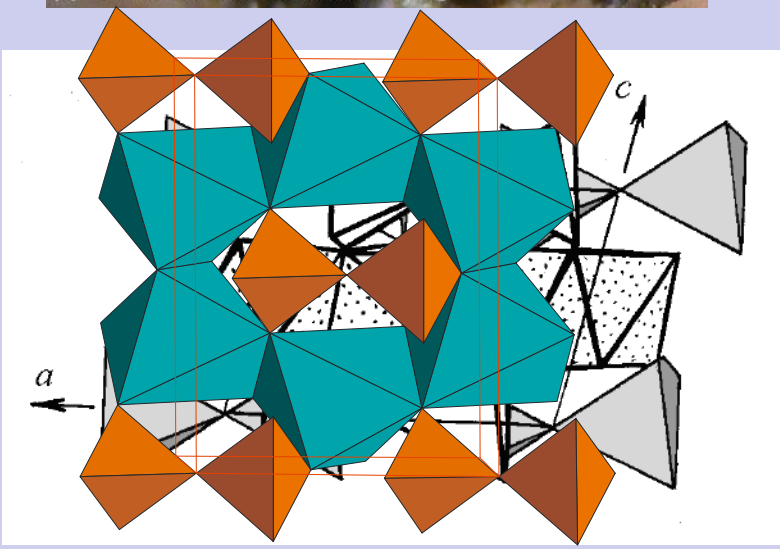
Тортвейтит $Sc_2[Si_2O_7]$

Параметры ячейки: *a*=6.650 *b*=8.616 *c*=4.686 β=102.20, группа C2/m



Относительно крупные катионы Sc^{3+} оказались в искаженной октаэдрической координации. Ребра Sc-октаэдра (***несоизмеримы)*** с ребрами Si-O-тетраэдров, что привело к конденсации $[SiO_4]$-тетраэдров с образованием несколько деформированных диортогрупп, каждая из которых замыкается на ребро Sc-октаэдра.

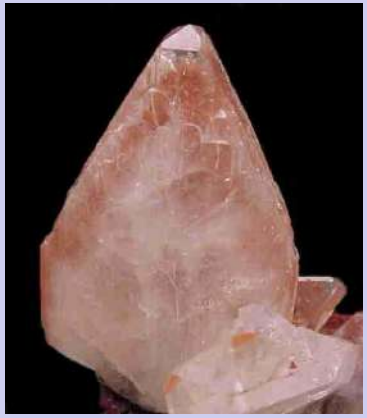
Координаты			
Sc	0	.30503	.5
Si	.22108	0	-.08762
O1	0	0	0
O2	.38654	0	.22171
O3	.23655	.15499	-.28174



Кристаллическая структура тортвейтита в полиэдрах

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Диортосиликаты

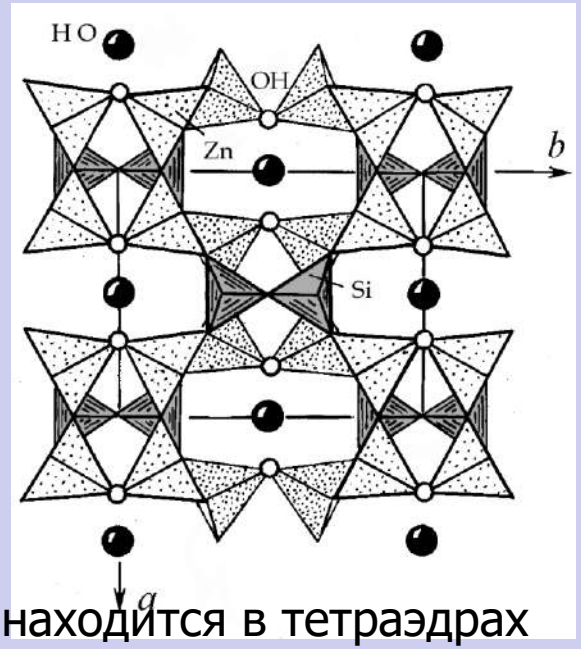


Каламин (гемиморфит) $Zn_4[Si_2O_7]_2(OH)_2\ H_2O$

Название гемиморфит связано с типоморфной особенностью кристалломорфологии ромбического минерала: на его кристаллах присутствует только одна «головка» (его симметрия в 2 раза ниже чем максимальная ромбическая *mmm*)
По гречески – hemi – половина

Параметры ячейки: 8.181 10.841 5.081, группа *Imm2*

Zn	.78969	.84232	0
Si	0	.85672	.4908
O1	.8362	.7964	.3649
O2	0	.8416	.8084
O3	.6826	0	.9453
O4	0	0	.3967
H3	.69	0	.759
H3'	.569	0	.98



Zn находится в тетраэдрах и связывается диортогруппами $[Si_2O_7]$.

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

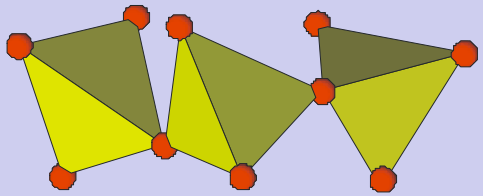
Ди-ортосиликаты

Каламин (гемиморфит) $Zn_4[Si_2O_7]_2(OH)_2\ H_2O$

Интересна роль воды в структуре этого минерала.
Вода в структурах минералов присутствует в следующем виде:
- Гидроксильная группа OH, входящая в окружение катионов (никогда в окружение Si)
-Нейтральные молекулы H_2O заполняющие крупные пустоты структур.

В первом случае связи между катионом и гидроксильной группой достаточно прочные. Во втором случае, связь практически отсутствует (остаточная Ван-дер-Ваальсова)

Убедится в этом можно проведя термический анализ минерала. Так, для каламина, при нагревании наблюдаются 2 температурных интервала потери веса, т.е. ухода воды: 400 С и >500 С
Причем в первом случае не наблюдается рентгеновскими методами значительного изменения структуры. А во втором случае – после потери воды структура разрушается. Это говорит о том, что в структуре каламина присутствует вода 2 типов, как в каналах структуры, так и в окружении катионов.



Триортосиликаты

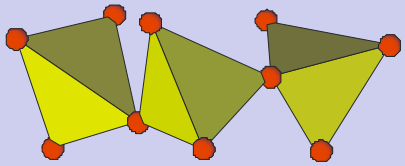
Таленит $Y_3[Si_3O_{10}](OH)$

a = 10.34, b = 11.09, c = 7.29
β= 96.9° группа *P* $2_1/n$



№	x/a	y/b	z/c	Заселенность
1	0.3120	0.9050	0.2300	Y
2	-0.0170	0.2370	0.5340	Y
3	0.4970	0.3010	0.4020	Y
4	0.1110	0.2320	0.2450	Si
5	0.2090	0.4930	0.0390	Si
6	0.7410	0.0230	0.0850	Si
7	0.9810	0.2600	0.3180	O
8	0.1190	0.0230	0.2310	O
9	0.3650	0.4690	0.0180	O
10	0.1230	0.3350	0.1140	O
11	0.2300	0.3400	0.3250	O
12	0.3690	0.0230	0.4140	O
13	0.3620	0.0120	0.0260	O
14	0.6900	0.1810	0.3910	O
15	0.7000	0.2110	0.1430	O
16	0.8930	0.0420	0.0420	O
17	0.4400	0.1960	0.2180	OH

Структура расшифрована Н.В.Беловым в 1972 г.



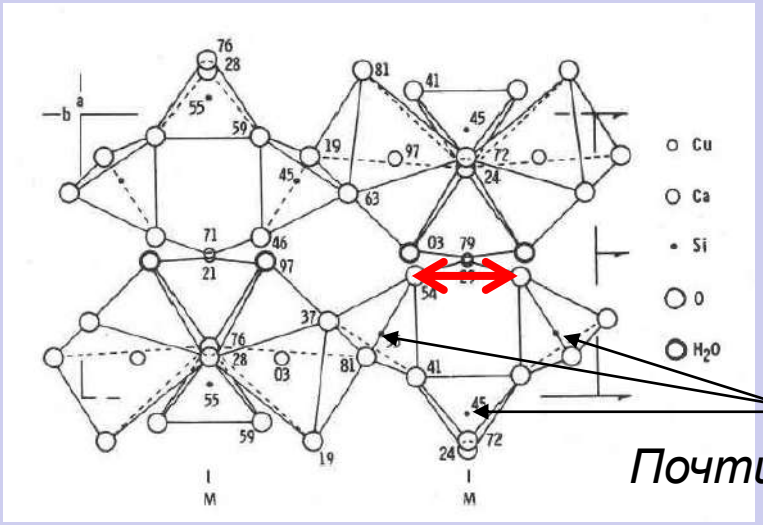
Триортосиликаты

Киноит $Cu_2Ca_2[Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$

Пространственная группа: *P* $2_1/m$

a = 6.991Å *b* = 12.884 Å *c* = 5.655м β = 96.18





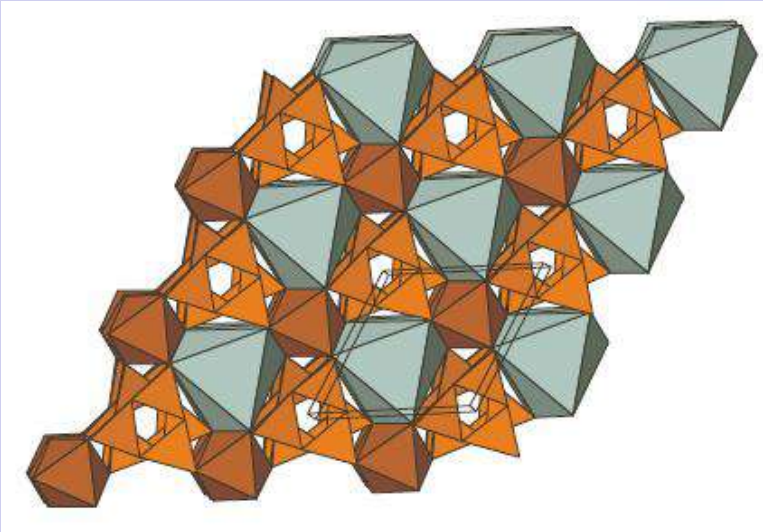
№	x/a	y/b	z/c	Позиция
1	0.4819	0.25	0.2179	Cu
2	0.4884	0.25	0.7139	Cu
3	0.8461	0.1061	0.0269	Ca
4	0.2337	0.0803	0.4518	Si
5	0.9432	0.25	0.5477	Si
6	0.8107	0.25	0.7624	O
7	0.0847	0.1485	0.5901	O
8	0.4348	0.1475	0.4573	O
9	0.8344	0.25	0.2847	O
10	0.1539	0.0498	0.1867	O
11	0.7201	0.0189	0.3676	O
12	0.5073	0.1475	0.9714	O
13	0.4000	0.0800	0.9800	H
14	0.6200	0.1400	0.8000	H

Почти замкнулось в кольцо!

Замкнем!

Кольцевые силикаты. Кольцо из 3 тетраэдров

Бенитоит $BaTi[Si_3O_9]$ группа *P-6c2*





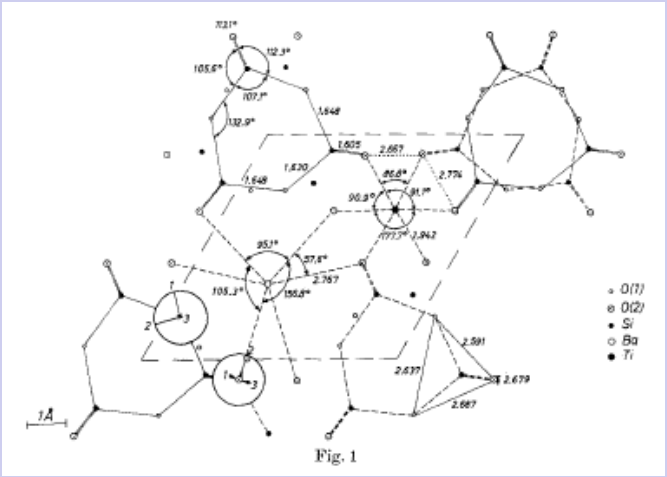


Fig. 1

Структура минерала бенитоита характеризуется присутствием трехчленных изолированных колец $[Si_3O_9]$, расположенных друг над (под) другом и связанных между собой Ti- и Ba-полиэдрами

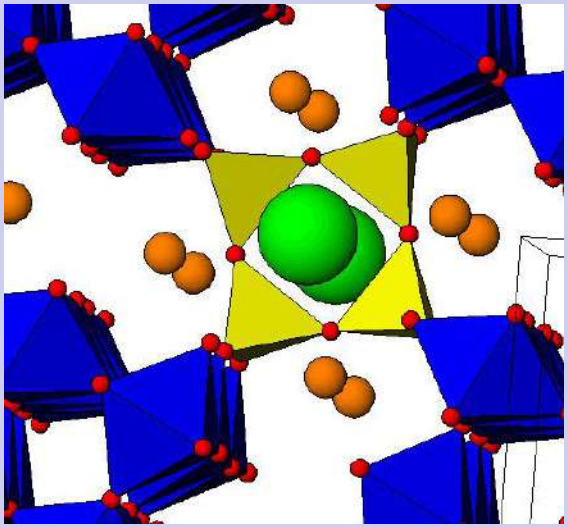
№	x/a	y/b	z/c	Позиция
1	0.6667	0.3333	0.0000	Ba
2	0.3333	0.6667	0.0000	Ti
3	0.0711	0.2894	0.2500	Si
4	0.2535	0.1927	0.2500	O
5	0.0880	0.4302	0.1128	O

Кольцевые силикаты Кольцо из 4 тетраэдров



Баотит $Ba_4Ti_4[Ti_{0.48}Nb_{0.36}Fe_{0.16}]_4ClO_{16}[Si_4O_{12}]$
группа $I\,4_1/a$

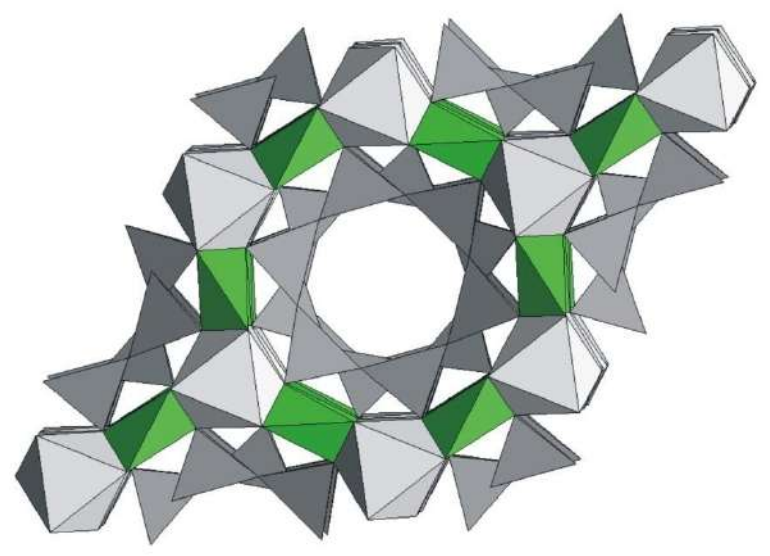
Минералы с четырехчленными кольцами $[Si_4O_{12}]$ встречаются чрезвычайно редко. Такой радикал обнаружен в структуре минерала *баотита*, по названию которого названо "*баотитовым*" и кольцо $[Si_4O_{12}]$.



Ba	.02947	.09737	.62138
Ti1	.21264	.10787	.8699
Ti2(Nb)	.22174	.11789	.3728
Si	.09288	.18533	.1244
O1	.0168	.1568	.1350
O2	.1265	.1593	.8933
O3	.1284	.1617	.3587
O4	.1846	.0530	.1304
O5	.1812	.0547	.6214
O6	.2468	.1684	.1206
O7	.2415	.1703	.6305
Cl	0	.25	.625

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Берилл $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$







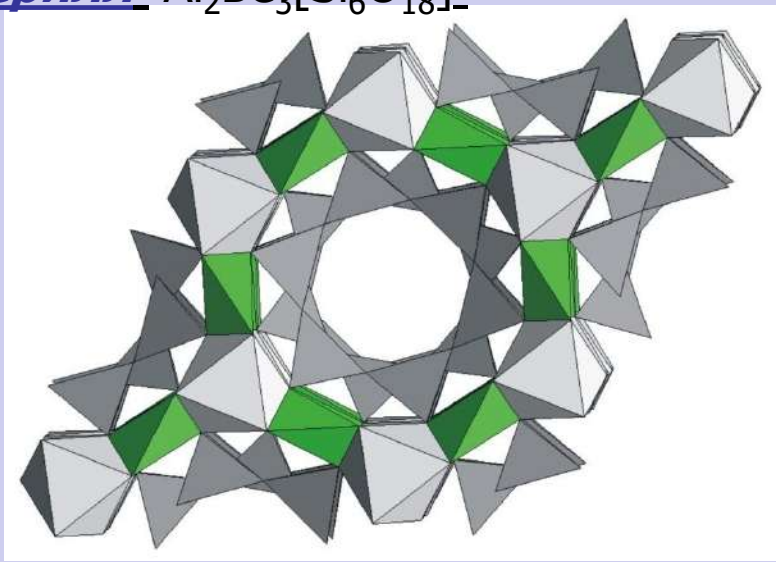


Симметрия кольца *6/mmm*, симметрия кристаллов - *6/mcc*, т.е. симметрия кольца выше симметрии структуры.

Для бериллия также характерна 4-ая координация (тетраэдр). Часто рассматривают совместные постройки из Si и Be-тетраэдров, в берилле они образуют каркас. Таким образом, структуру этого минерала можно рассматривать и как каркасный бериллосиликат.

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Берилл $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$











Изоморфные замещения части Al на Cr приводит к появлению уникальной цветной разновидности берилла – ***Изумруда***, относящегося к 5 драгоценным камням, считающимися в нашей стране валютной собственностью государства. Крупные бездефектные изумруды густого тона весом от 5 карат ценятся дороже алмазов.



Аквамарин — голубой, голубовато-синий, зеленовато-голубой, голубовато-зелёный. Окраска обусловлена наличием железа

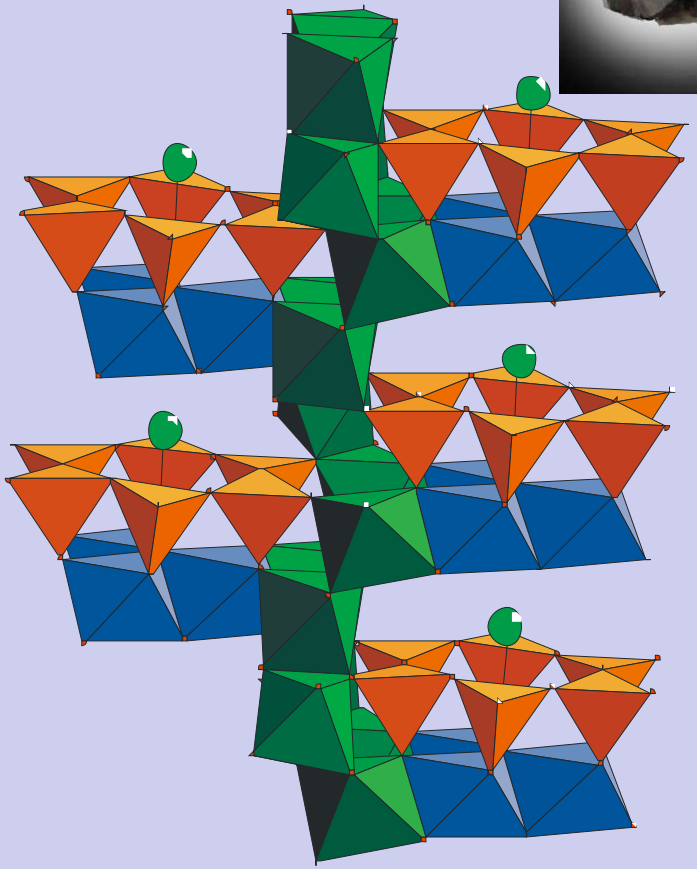


Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин – $(Na,Ca)(Li,Mg,Al)_3(Al,Fe,Mn)_6\ [BO_3]_3\ [Si_6O_{18}]\ (OH)_4$ –



В структуре турмалина полярные кольца Si_6O_{18} (симметрия кольца ***6mm***), ориентированы все в одну сторону, что приводит к появлению уникального свойства – ***пироэффекта*** (***проявление электрических свойств при нагревании***).



Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин – $(Na,Ca)(Li,Mg,Al)_3(Al,Fe,Mn)_6\ [BO_3]_3\ [Si_6O_{18}]\ (OH)_4$ –





Плеохроизм турмалина - способность некоторых анизотропных кристаллов обнаруживать различную окраску в проходящем через них свете при рассматривании по различным направлениям. Явление связано с тем, что лучи, поляризованные в разных плоскостях, поглощаются веществом кристалла различно

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин – $(Na,Ca)(Li,Mg,Fe)_3(Al,Fe,Mn)_6\ [BO_3]_3\ [Si_6O_{18}]\ (OH)_4$

Для структуры турмалина характерны многочисленные изоморфные замещения катионов, приводящие к появлению разнообразных цветных разновидностей (десятки!). Прозрачные кристаллы последних постоянно используются в геммологии.

Дравит



$NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$

коричнево-жёлтый

Шерл



$NaFe^{2+}{}_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$

чёрный

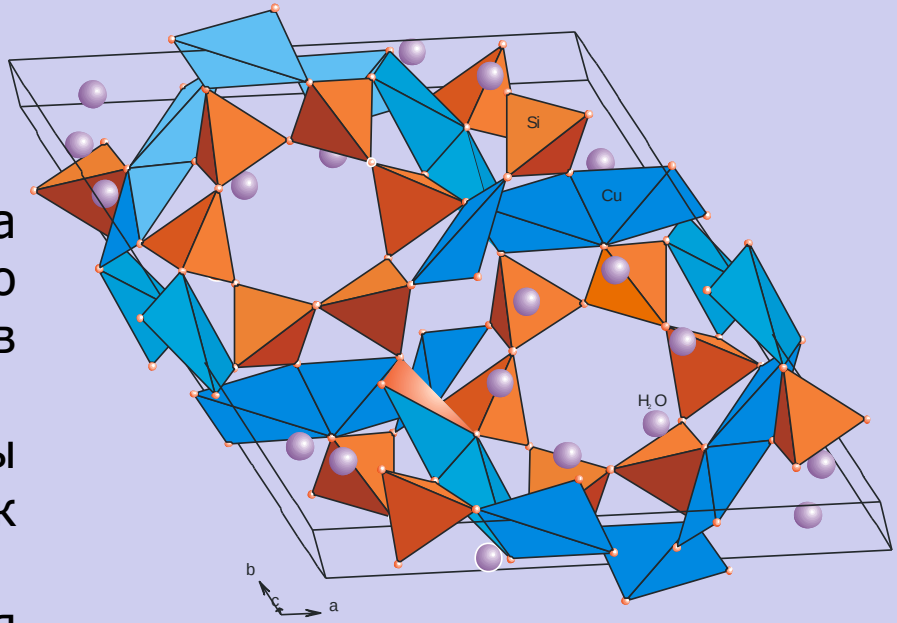
Турмалинщики



Есть люди, изучающие турмалины всю жизнь.. Это своеобразный закрытый минералогический мировой кружок по интересам, где все друг друга знают.

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

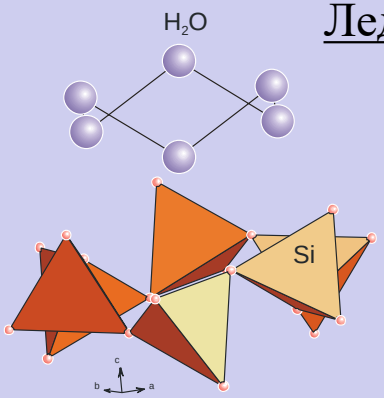
Диоптаз $Cu_6[Si_6O_{18}]\cdot 6H_2O$



До изучения структуры диоптаза долгое время считали, что формула минерала $CuSiO_3 \cdot H_2O$ и не могли четко определить место этого минерала в классификации силикатов.

Только после расшифровки его структуры стало ясно, что диопсид относится к кольцевым силикатам.

Симметрия кольца *-3m*; симметрия кристаллов *-3*. Т.е. расположение колец в структуре такое, что происходит понижение симметрии. Кольца Si_6O_{18} наследуют симметрию жесткой структурной единицы – вырезки из структуры льда $6H_2O$. Этот пример подчеркивает гибкость и способность кремнекислородных радикалов подстраиваться под «**жесткие** структурные единицы».



Лед - твердый



Лед бьет больно и вообще он твердый



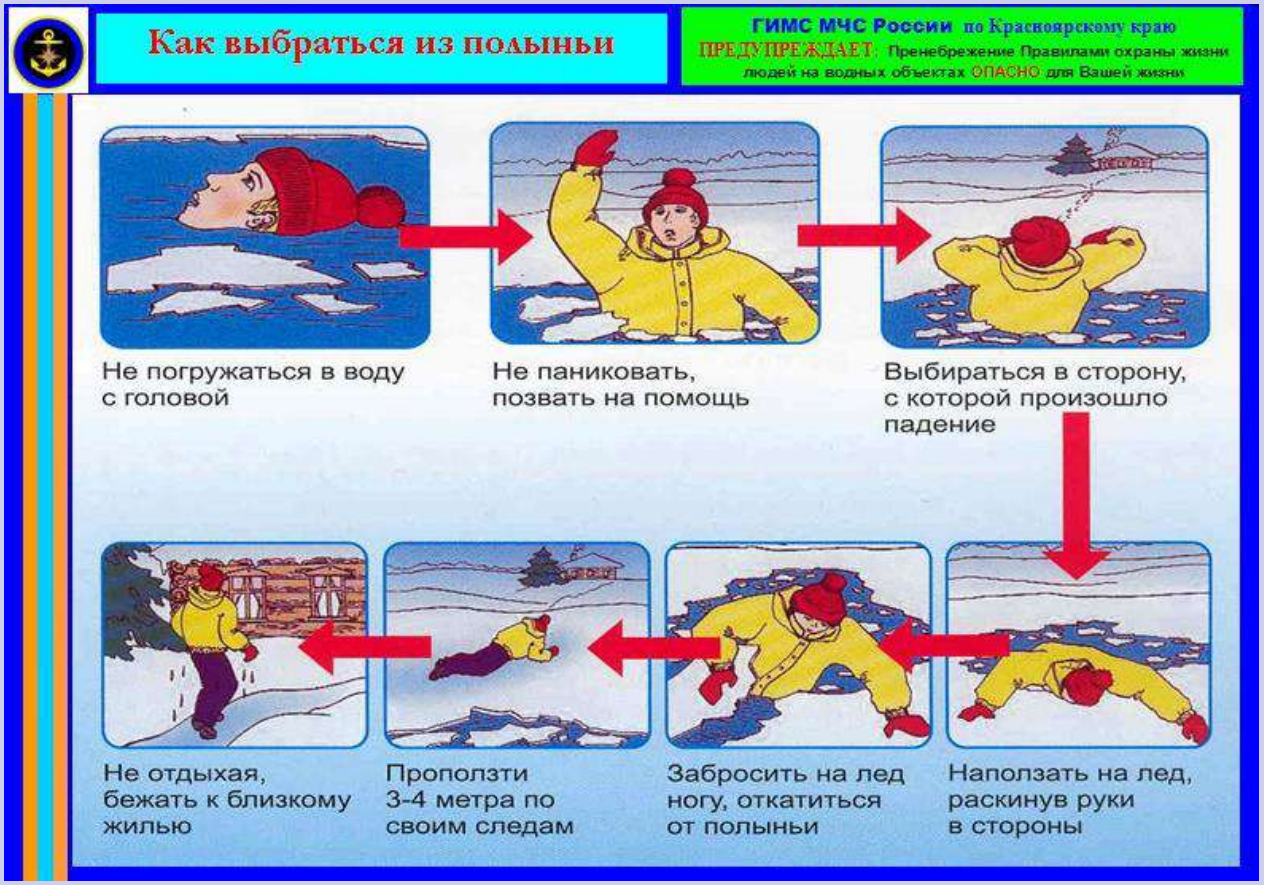






Водородная связь

в О-Н-О исполнении она существенно прочнее остаточной!

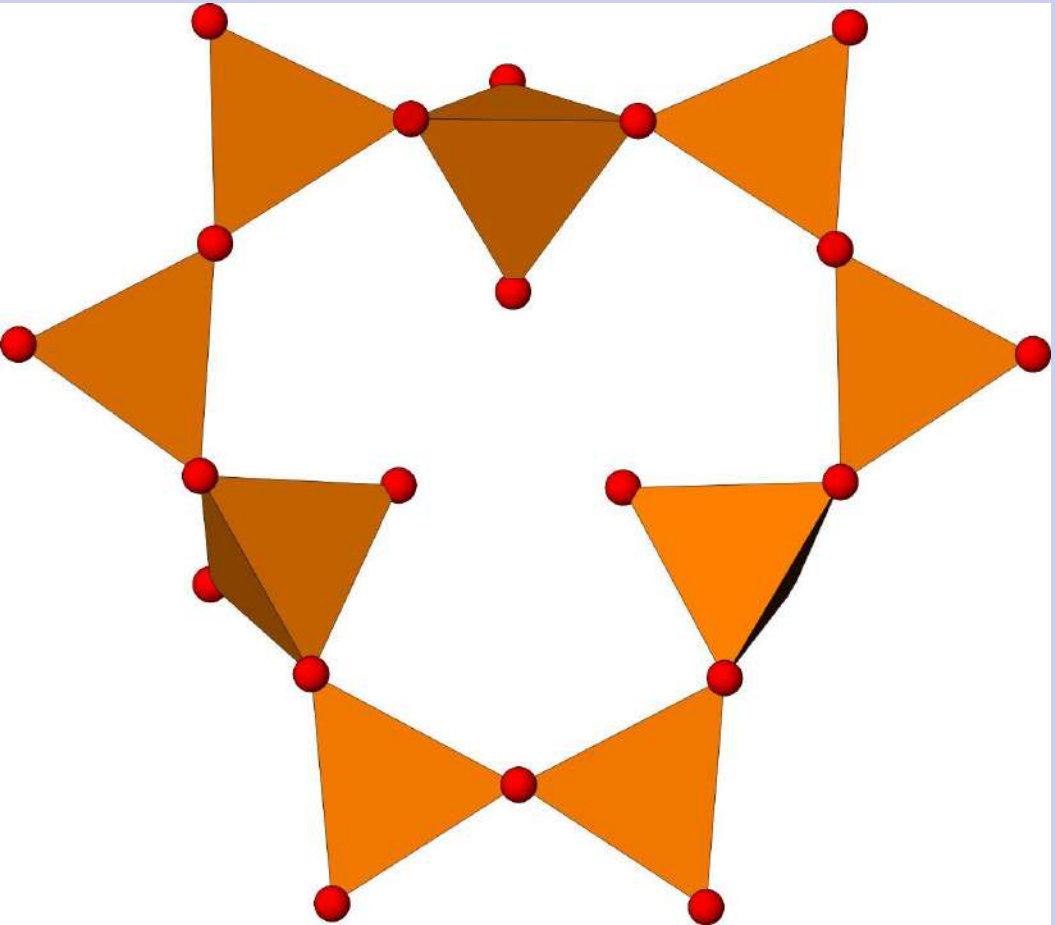


Кольцевые силикаты

На закуску Эвдиалиты



Считаем радикал:







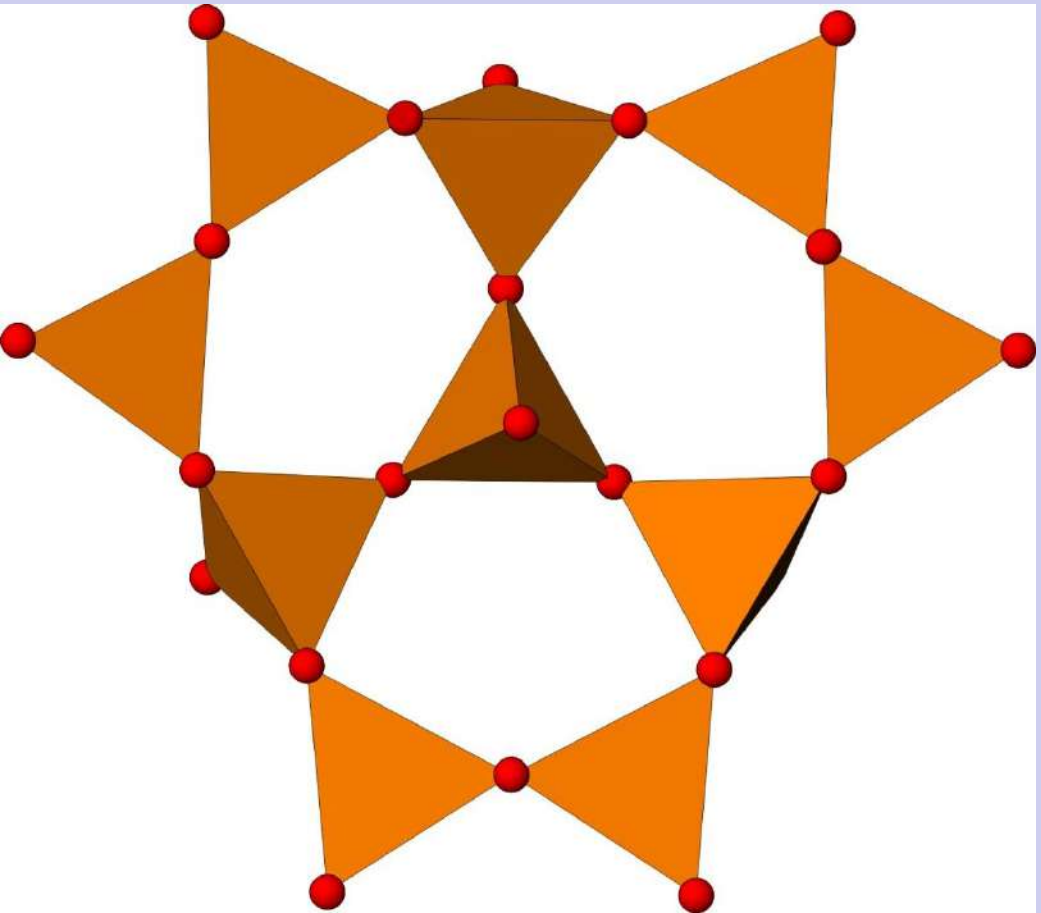
Кольцевые силикаты

На закуску Эвдиалиты

Ой, там еще такие есть!









Эвдиалитщики





Расцветаева Рамиза Кераровна
https://istina.msu.ru/workers/492001/
Выпускник кафедры 1964 года

Доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Автор более 650 публикаций, в том числе ряда монографий. Основные научные интересы связаны с рентгеноструктурным анализом, структурной минералогией и неорганической кристаллохимией.



Аксенов Сергей Михайлович
https://istina.msu.ru/profile/sergeyaksenov/

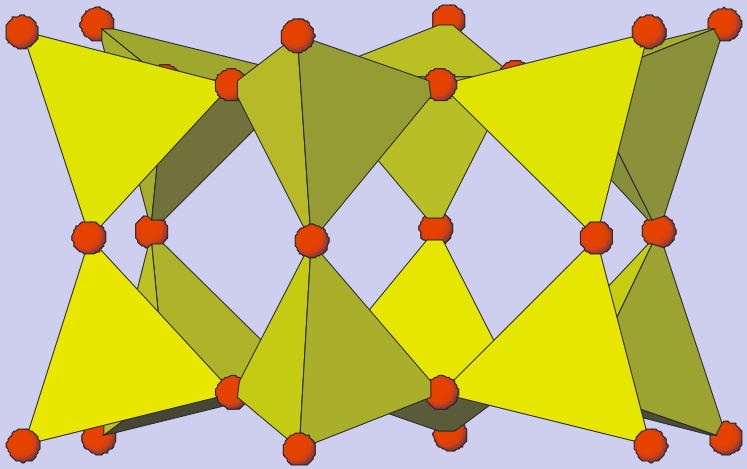
Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Автор более 250 публикаций, в том числе одной монографии. В 2012 году получил медаль РАН для студентов ВУЗов России Лауреат премии имени академика Н.В.Белова 2010 года. Сотрудник кафедры кристаллографии 2014-2015 годов, соискатель 2012 года.

Есть люди, изучающие эвдиалиты всю жизнь (а их уже больше чем 60 разновидностей).. Это еще один закрытый минералогический мировой кружок по интересам, где все друг друга знают.

Кольцевые силикаты

Еще на закуску 2 этажное Кольцо из 12 тетраэдров

Миларит $K_2Mn_5[Si_{12}O$ H_2O

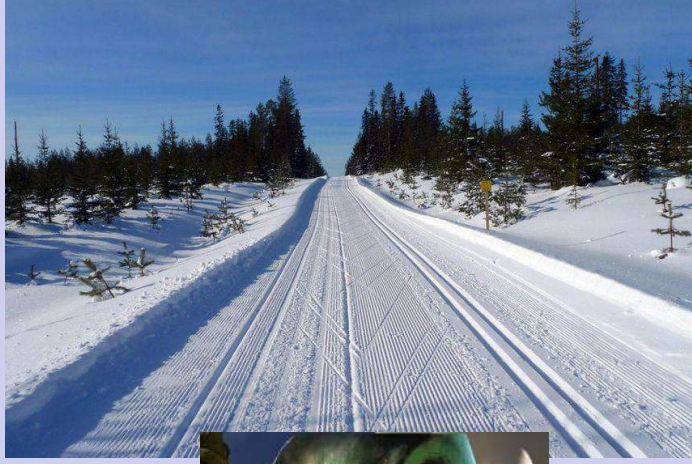


Считаем радикал:

$[Si_6O_{18}] + [Si_6O_{18}] – 6O$(общие вершины) = ?



В следующий раз





- **Предновогодние бесконечные мотивы**
- **Кто такие пироксеноиды и фельдшпатоиды?**
- **<u>Меню кафе «Слоистые силикаты»</u>**
- **Из-за чего поссорились натрий и калий?**

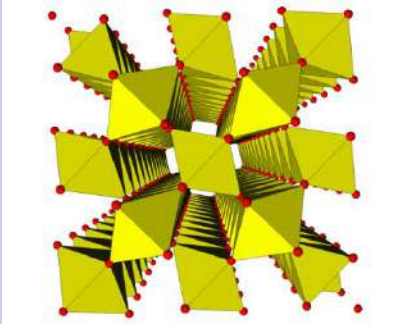


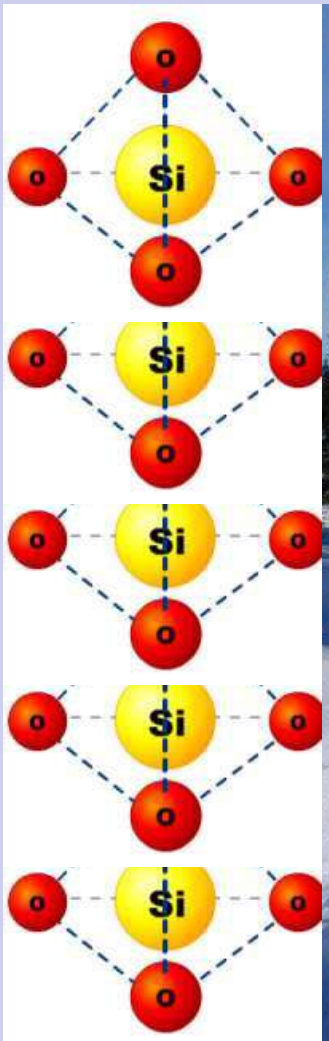


и многое другое….

Лекция 16, предновогодняя

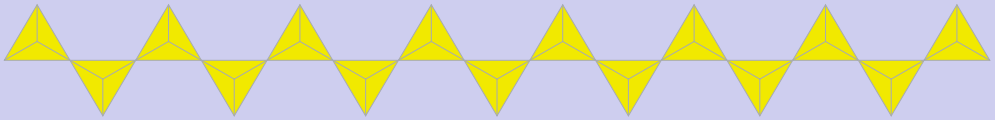
Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами







Цепочечные силикаты



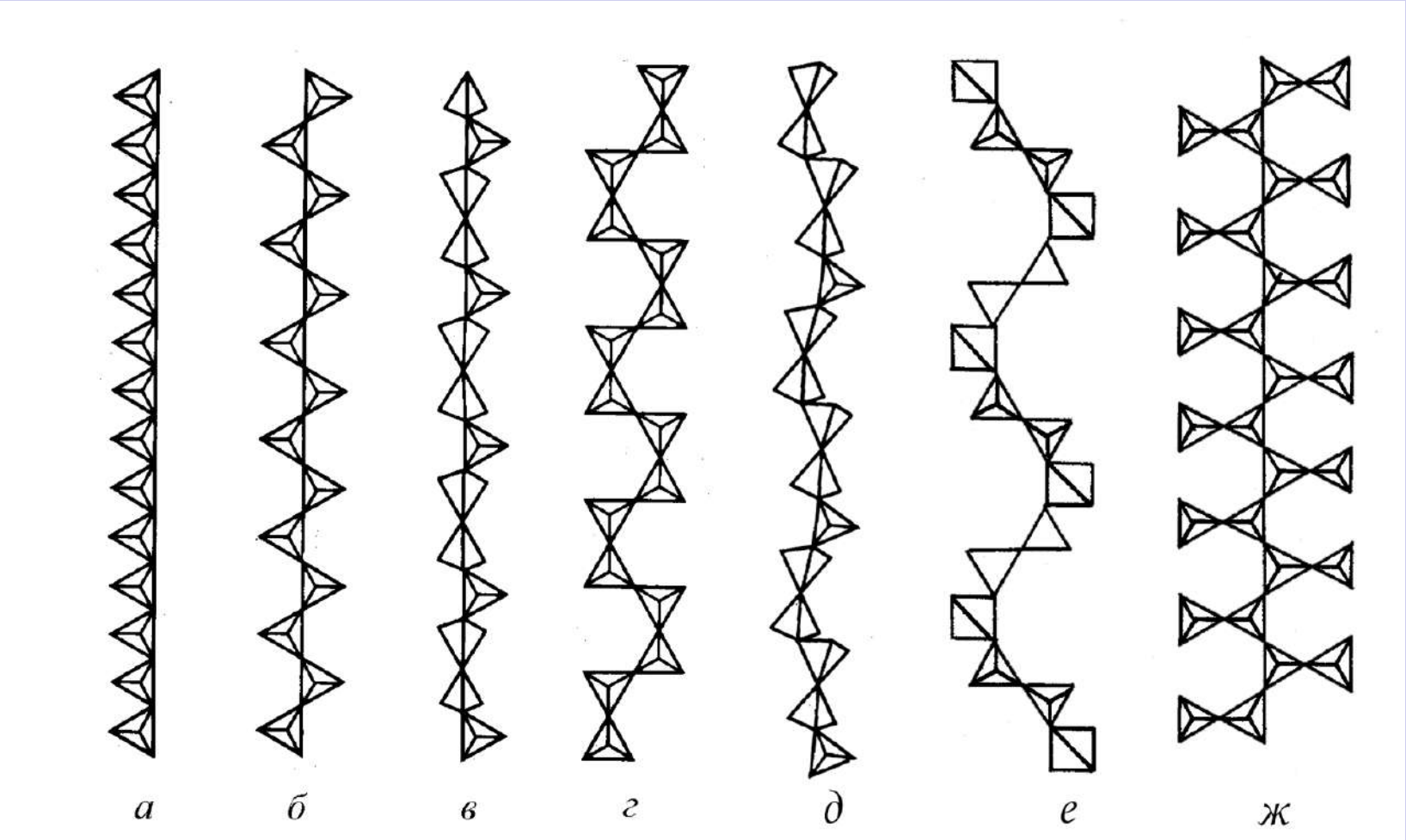
Si-O-цепочки с формулой $[Si_2O_6]\infty$ (один знак бесконечности - ∞ указывает на протяженность Si-O-постройки в одном направлении) встречены в структурах важной группы минералов – ***пироксенов***.



Геометрически более простой является цепочка $[SiO_3]\infty$ Однако она реализуется лишь в германатах, где межатомные расстояния Ge – Ge оказываются достаточно большими, и поэтому не столь велики силы отталкивания высокозарядных ионов

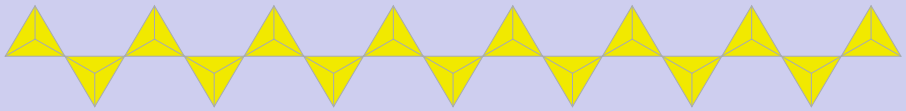
! Для расчета формулы кремнекислородного радикала, характеризующего цепочку необходимо выделить в ней трансляционно повторяющееся звено и подсчитать количество атомов Si и O, приходящихся на эту независимую часть цепочки

Цепочечные силикаты



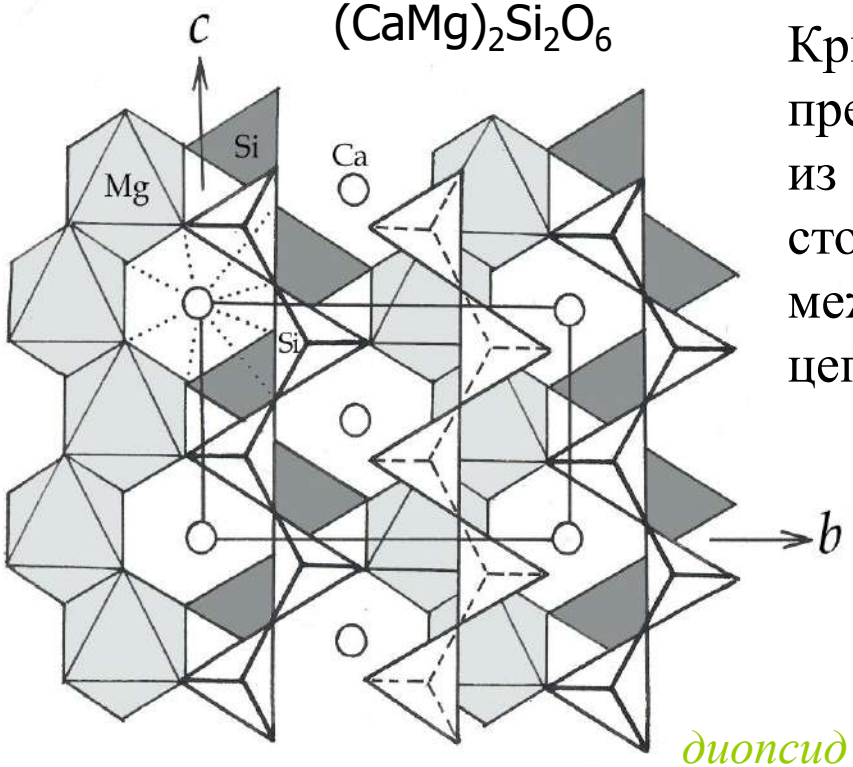
Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек:
а – метагерманатная $[GeO_3]\infty$; *б* – пироксеновая $[Si_2O_6]\infty$,
в – волластонитовая (пироксеноидная) $[Si_3O_9]\infty$, *г* – батиситовая $[Si_4O_{12}]\infty$;
д – родонитовая $[Si_5O_{15}]\infty$, *е* – стакситовая $[Si_6O_{18}]\infty$, *ж* - астрофиллитовая $[Si_4O_{12}]\infty$

Цепочечные силикаты



Диопсид

$(CaMg)_2Si_2O_6$



Кристаллическая структура диопсида, представлена зигзагообразными цепочками из Mg-октаэдров, инкрустированными с двух сторон Ca-полиэдрами и объединенными между собой параллельными им $[Si_2O_6]$-цепочками



Изовалентный изоморфизм:

диопсид $MgCa[Si_2O_6] \propto \rightarrow$ *энстатит* $Mg_2[Si_2O_6] \propto$

диопсид $MgCa[Si_2O_6] \propto \rightarrow$ *гиперстен* $MgFe^{2+}[Si_2O_6] \propto$

Гетеровалентный изоморфизм:

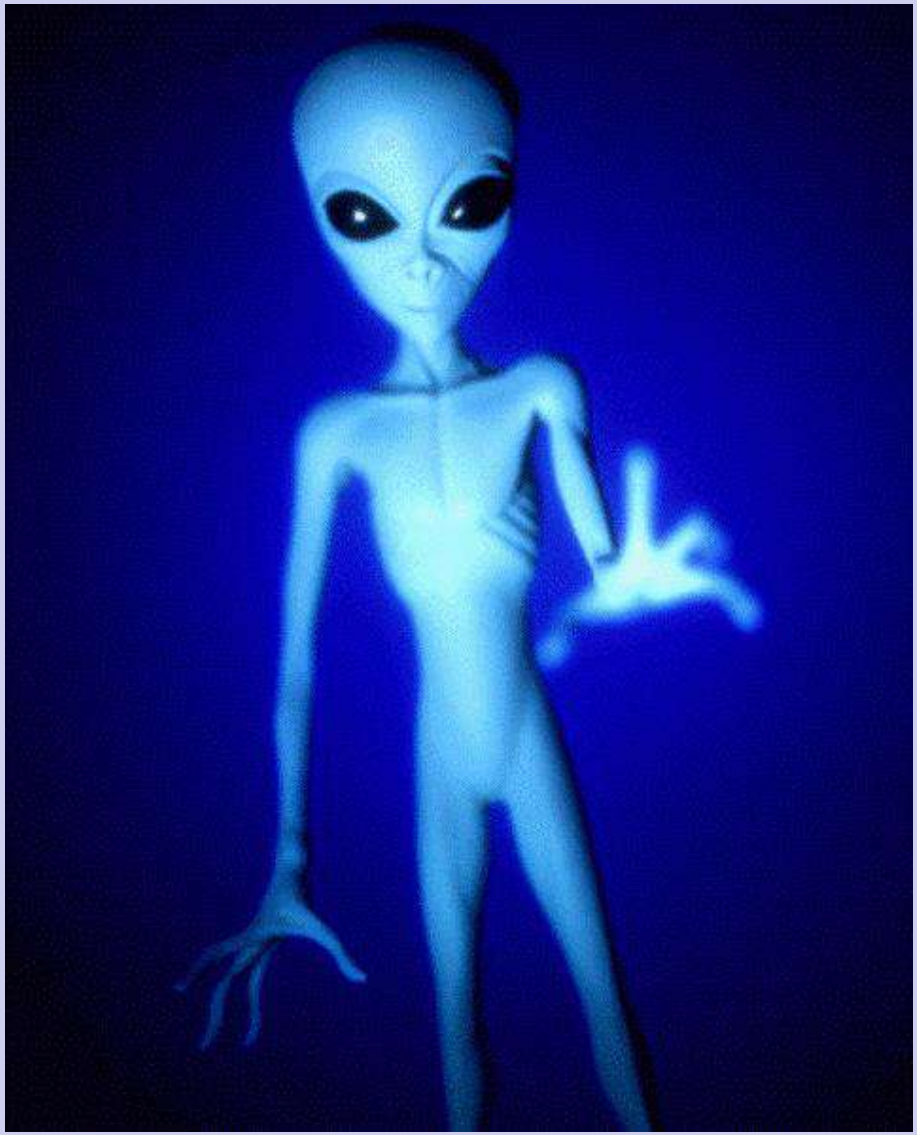
диопсид $MgCa[Si_2O_6] \propto \rightarrow$ *эгирин* $NaFe^{3+}[Si_2O_6] \propto$

диопсид $MgCa[Si_2O_6] \propto \rightarrow$ *авгит* $(Mg,Fe^{3+},Al)Na[(Si,Al)_2O_6] \propto$

Пироксеноиды



Пироксеноиды

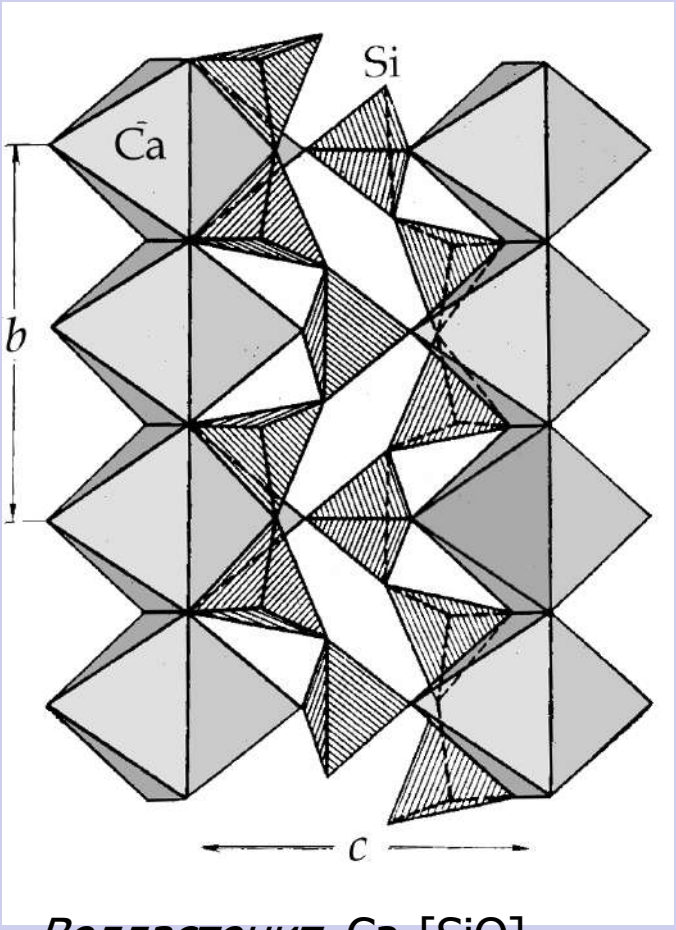




У ***пироксеноидов***, как у пироксенов сохраняется отношение Si : O = 1 : 3. Однако кремнекислородный радикал – цепочка является другой (период цепочки не 2 тетраэдра)

Цепочечные силикаты





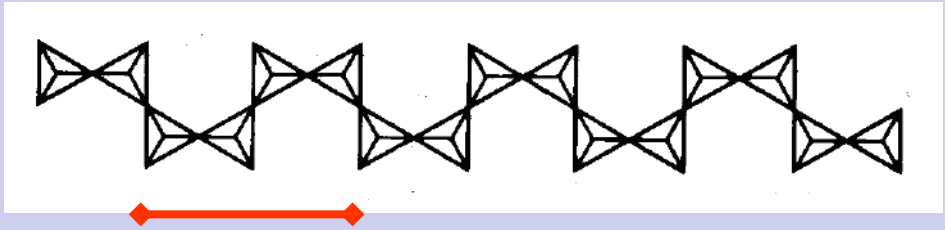
Волластонит $Ca_3[SiO]_{3\infty}$



Волластонит относится к группе ***пироксеноидов***, у которых как у пироксенов сохраняется отношение Si : O = 1 : 3. Однако кремнекислородный радикал – цепочка $[Si_3O_9]_\infty^{6-}$ - является компромиссным, состоящим из трех Si-O-тетраэдров.

Основу структуры волластонита составляют трехрядные ленты из крупных Ca-октаэдров, ребра которых (~3,7Å) не соизмеримы с таковыми $[SiO_4]$-тетраэдров. В результате этого каждая пара соседних Si-O-тетраэдров замыкается на ребро Ca-октаэдра, формируя при этом пироксеноидную цепочку, где две соседние диортогруппы $[Si_2O_7]$ связаны одним тетраэдром.

Цепочечные силикаты



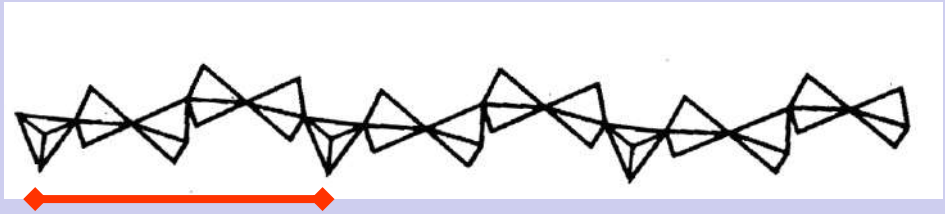


Батисит

$BaNaNaTi_2O_2[Si_4O_{12}]\infty$

В структурах, где основой являются постройки из полиэдров крупных катионов, строительной Si-O - единицей становится уже диортогруппа $[Si_2O_7]$, на основе которой образуются цепочки более сложной конфигурации. Например, цепочки $[Si_4O_{12}]$ в *батисите*.

Цепочечные силикаты





Родонит

$(Mn,Fe^{2+}Ca)_5[Si_5O_{15}]\infty$

Расшифровка большого количества структур силикатов существенно расширила инвентарь цепочечных кремнекислородных мотивов. Так, известны цепочки с периодом повторяемости в 5, 6, 7, 9 и т.д. до 24 тетраэдров (например, в родоните $(Mn,Fe^{2+},Ca)_5[Si_5O_{15}]$ присутствует пятичленная цепочка

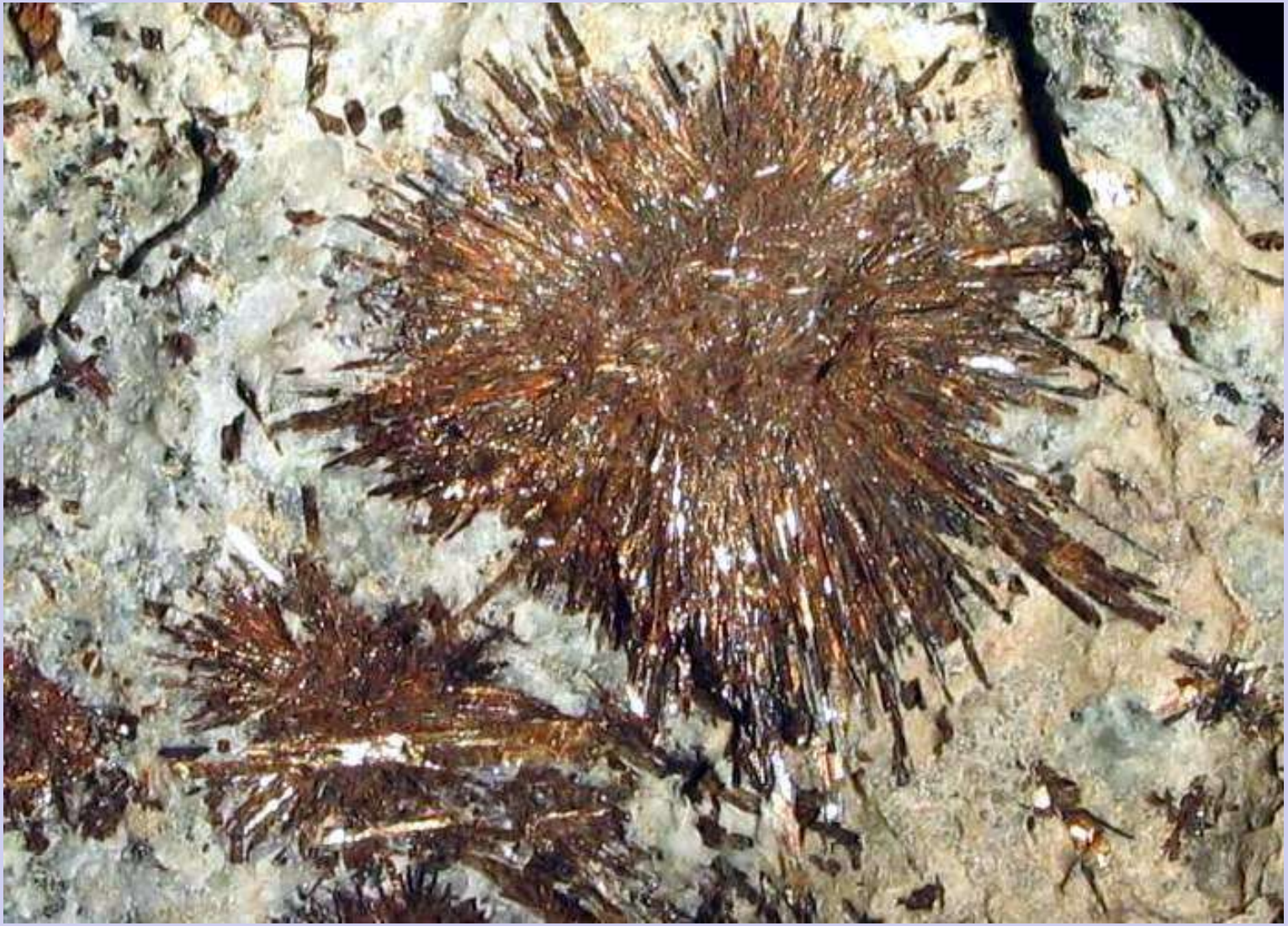


Родонит – поделочный камень. У уральских ремесленников он находится на втором месте по популярности после малахита. В старину на Урале кусочки этого самоцвета находили в гнездах орлов – «орляк». На Руси он также был известен как рубиновый шпат.



Минерал используется в основном для изготовления небольших скульптур, шкатулок, ваз. Большое количество уникальных изделий русских ремесленников хранится в Эрмитаже. Колонны на станции Маяковская в московском метрополитене также отделаны родонитовыми плитами.

Еще одна силикатная цепочечная красота называется **астрофиллит**







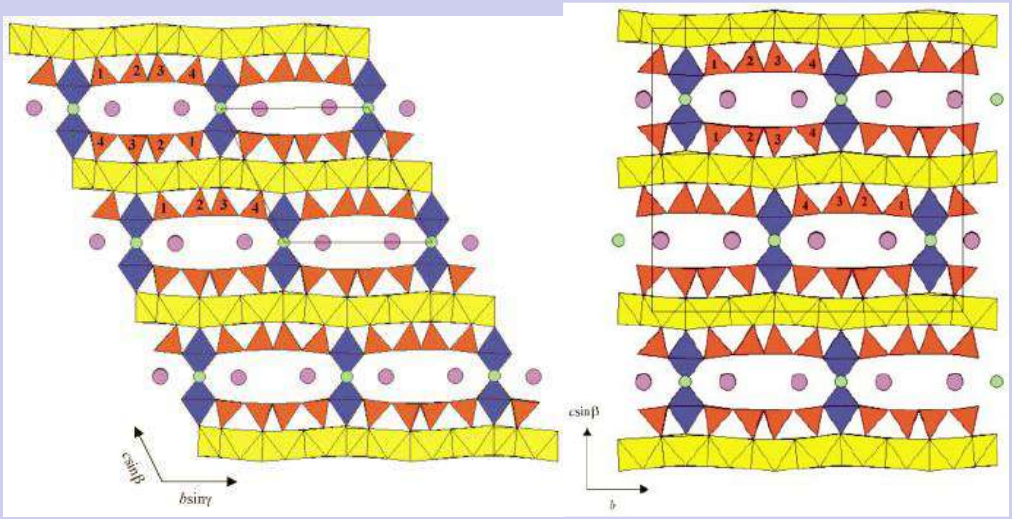
Земля под полярной звездою…щедра и прекрасна, особенно в полярный день



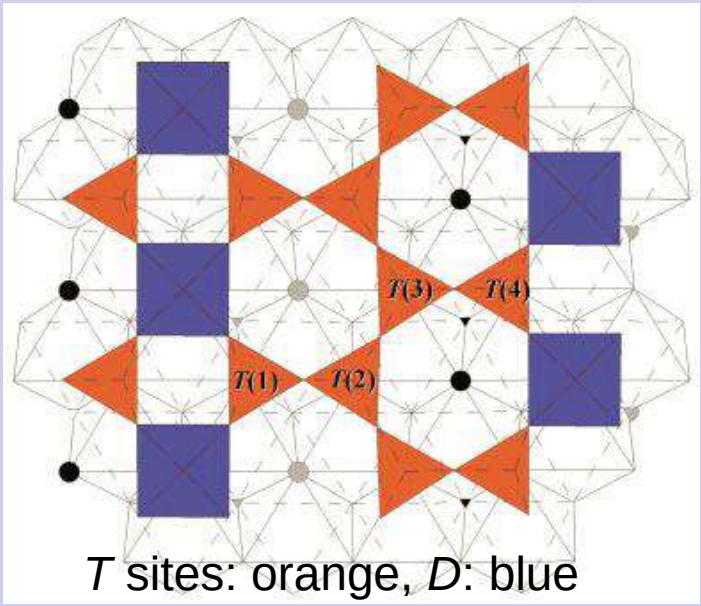


Астрофиллитовая группа минералов

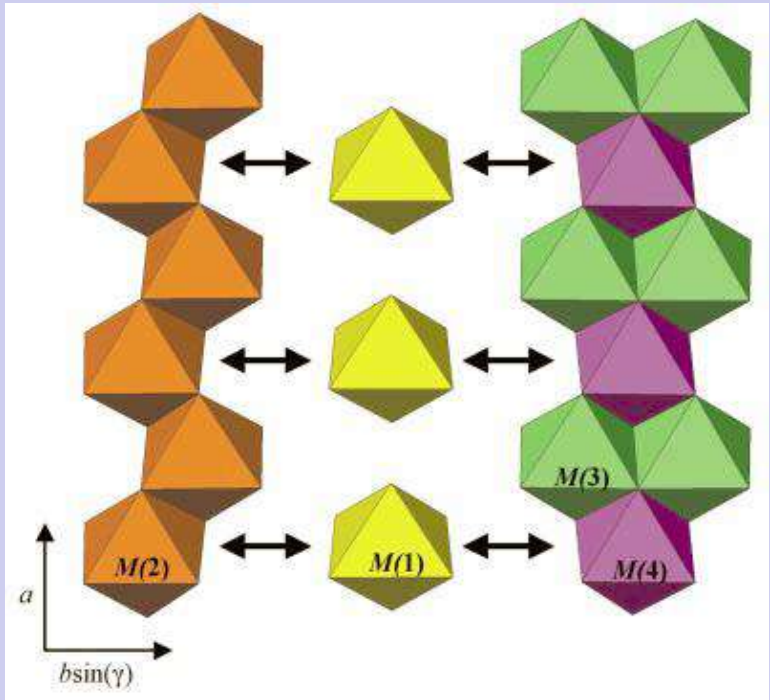
$A_2BC_7D_2T_8O_{26}(OH)_4X_{0–1}$,



A =K, Rb, Cs, Na, H3O+, H2O, Vac
B = Na, Ca;
C = [6] Mn, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Na, Mg, Zn;
D = [6] Ti, Nb, Zr;
T = Si, Al
X = F, OH, O, Vac.



T sites: orange, *D*: blue



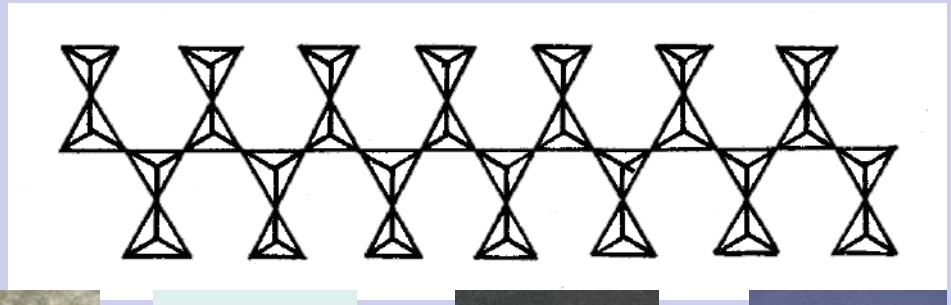
Цепочечные силикаты

Астрофиллит

$Fe_4H_4K_2Mg_2Na_2[Si_8Ti_2O_{30}]$

$K_2Na(Fe,Mn,Mg)_7[Ti_2Si_8O_{26}](OH)_4F$

(Цепь $[Si_4O_{12}]$ Считаем!)











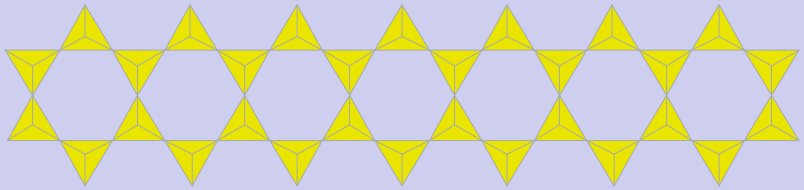


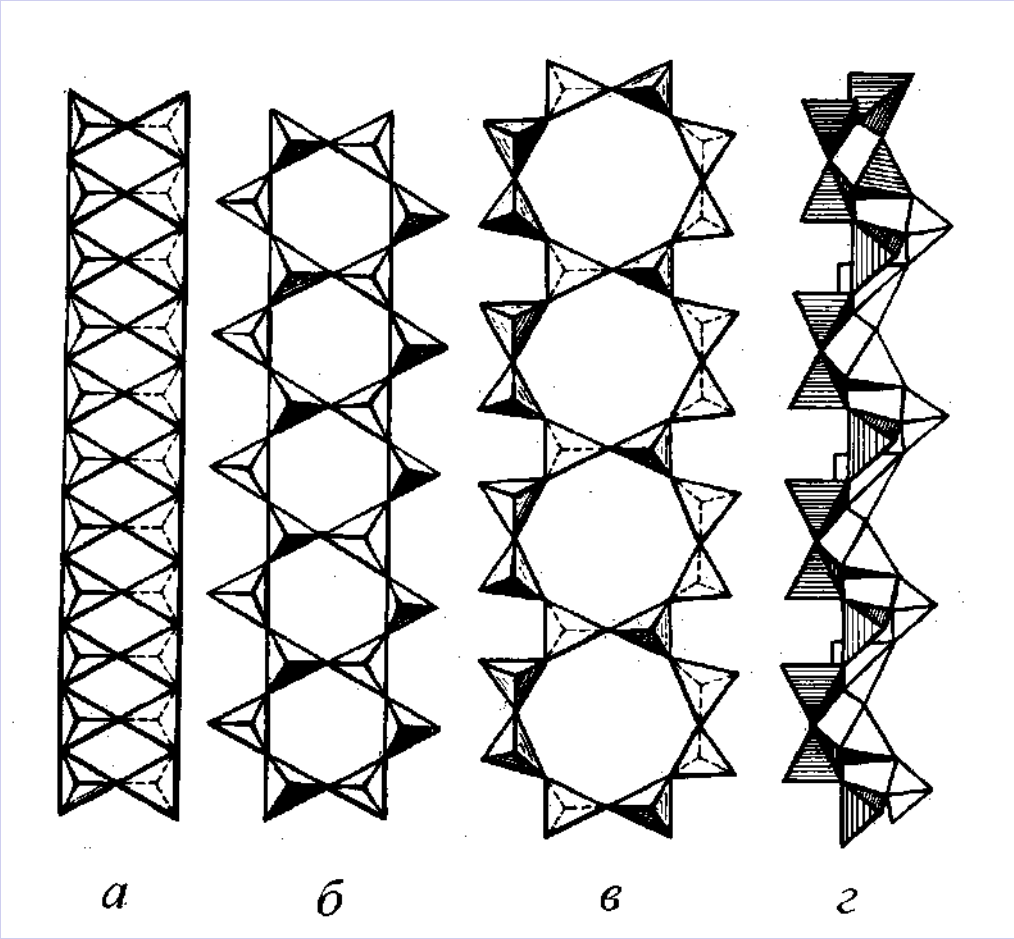




Конденсацией Si-O-цепочек можно получить Ленточные Si-O-мотивы

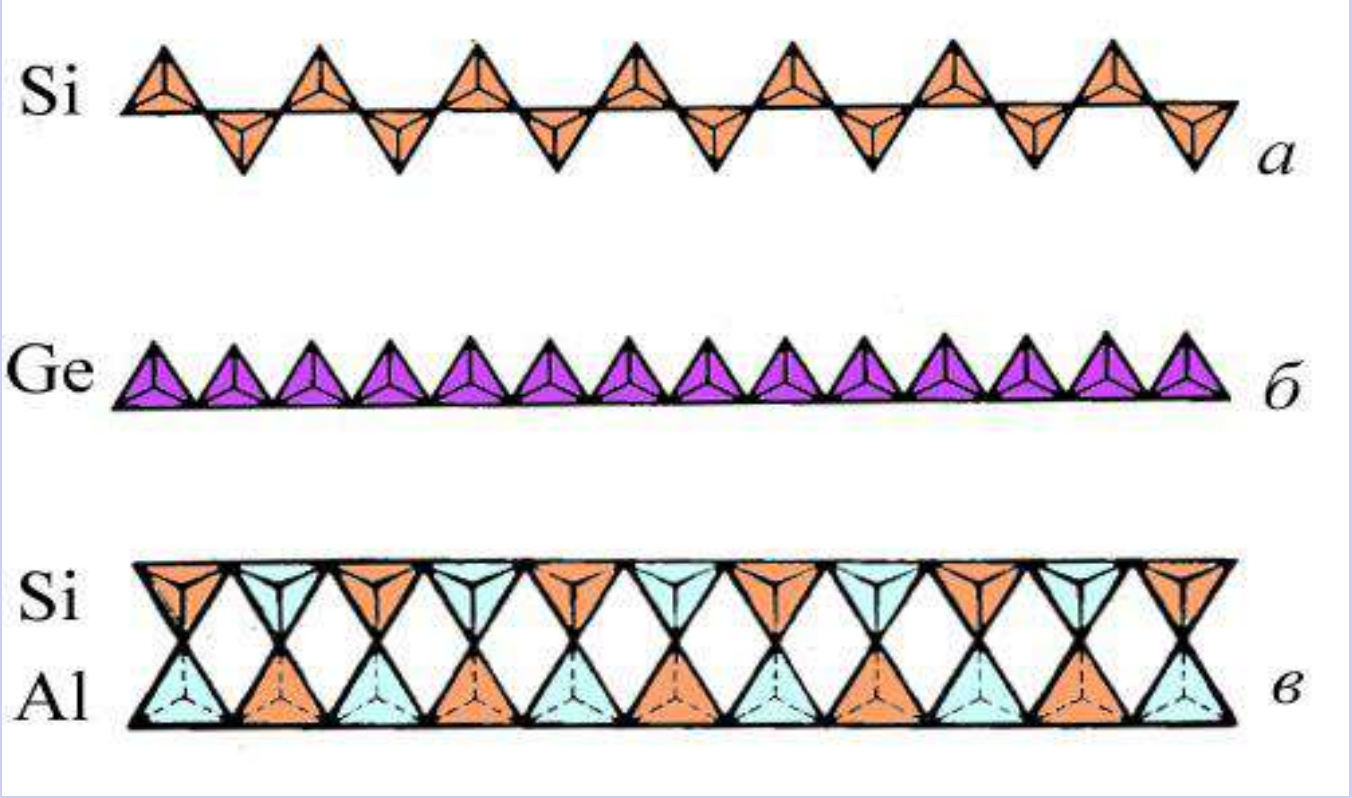
Ленточные силикаты





Различные типы кремнекислородных лент:

а – силлиманитовая $[Si_2O_5]\infty$;
б – амфиболовая $[Si_4O_{11}]\infty$;
в – ксонотлитовая $[Si_6O_{17}]\infty$;
г – эпидидимитовая $[Si_6O_{15}]\infty$



Цепи и ленты с различным взаимным расположением тетраэдров:

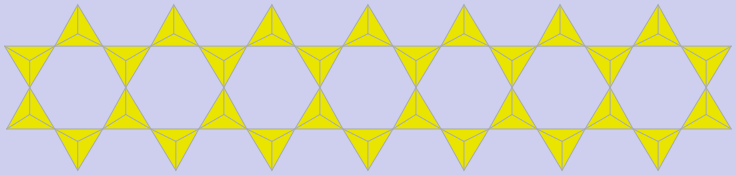
а – пироксеновая цепь $[Si_2O_6]\infty$;

б – метагерманатная цепь $[GeO_3]\infty$,

в – силлиманитовая лента $[AlSiO_5]\infty$.

Электростатически невыгодная конфигурация, при которой два $Si^{4+}O_4$ тетраэдра являются ***ближайшими соседями***, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

Наиболее широко распространены в этой группе силикатов амфиболовые ленты $[Si_4O_{11}]$, которые можно получить сочленением двух пироксеновых цепочек, связанных между собой зеркальной плоскостью



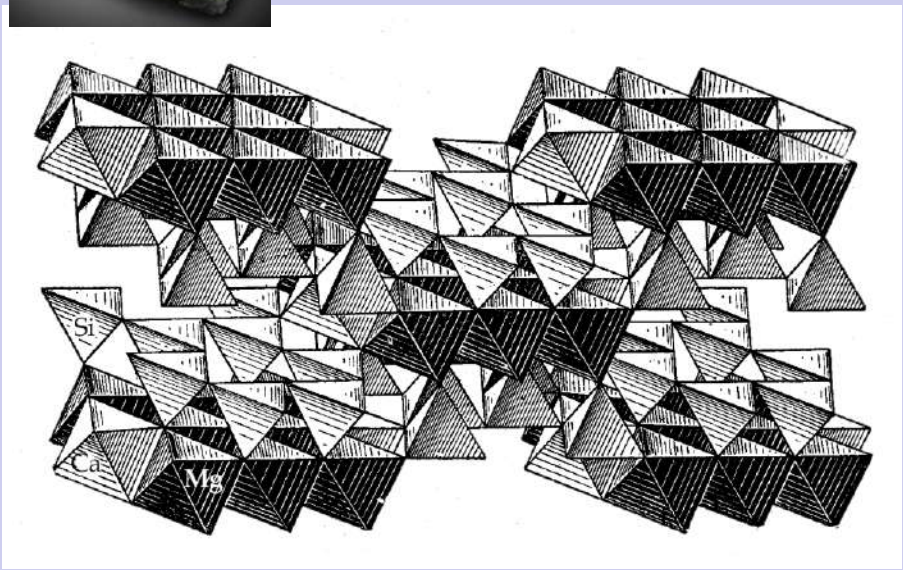
Амфиболы

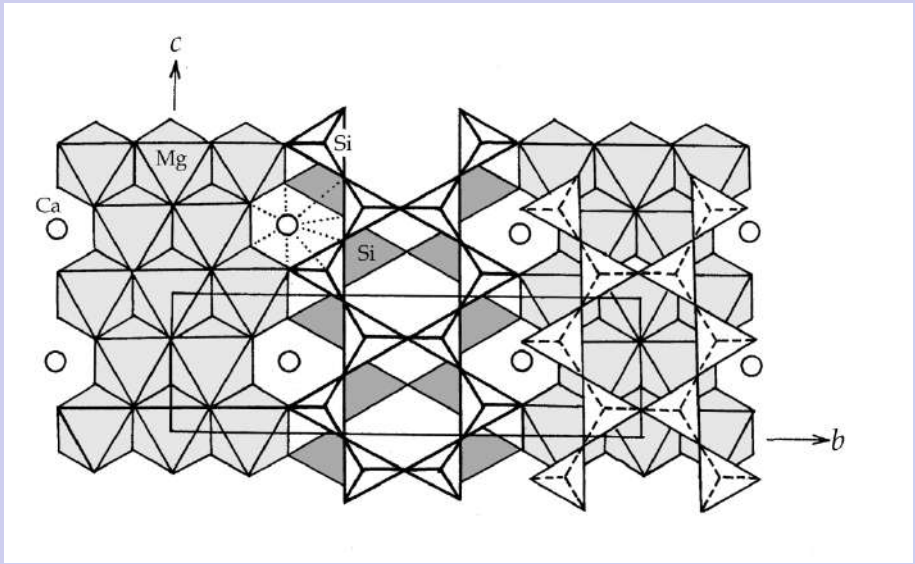


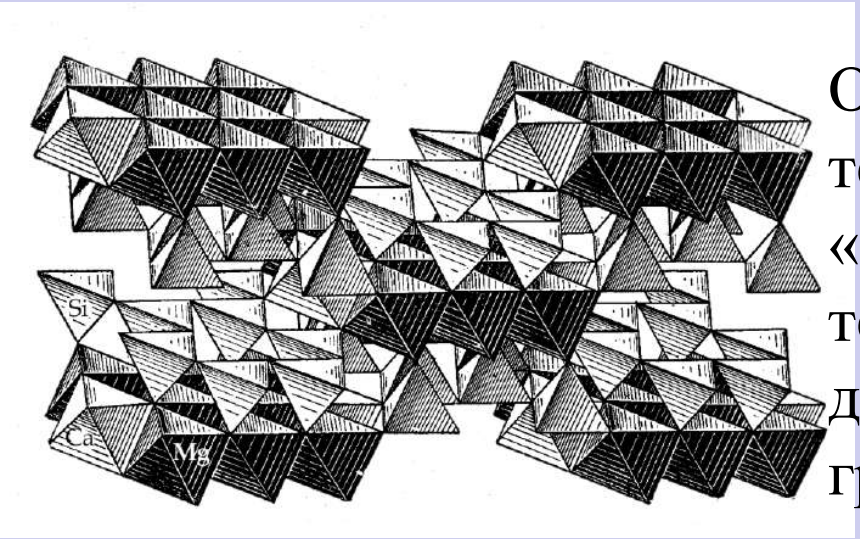
Тремолит

$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

Основу структуры тремолита составляют трехэтажные вытянутые вдоль оси *c* элементарной ячейки минерала блоки, центральная часть которых представлена Mg-октаэдрической (O) лентой, с двух сторон зажатой амфиболовыми тетраэдрическими (T) лентами



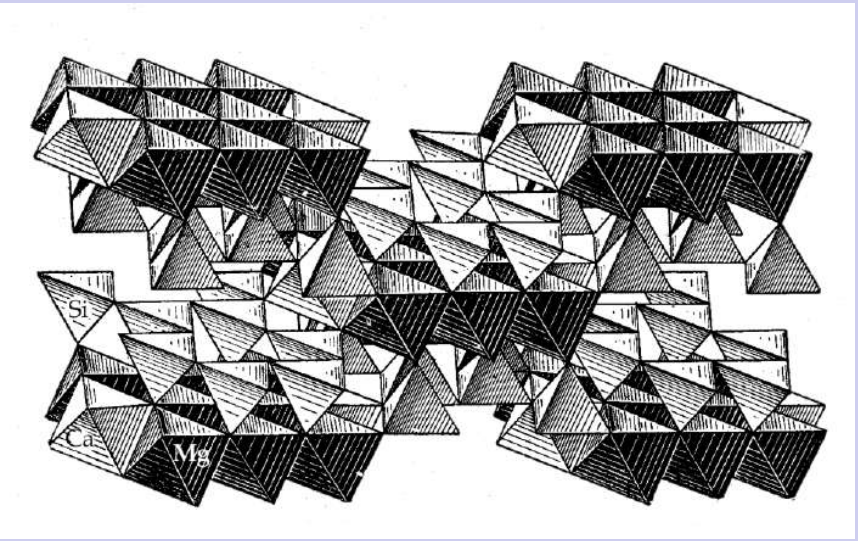




Октаэдрическая лента зажата тетраэдрической таким образом, что «активные» ионы кислорода Si-O-тетраэдров, направленные навстречу друг другу, совместно с (OH)-группами составляют координационное окружение катионов Mg^{2+}.

Ca-октаэдры, инкрустируя с двух сторон Mg-ленты, участвуют в цементации отдельных T-O-T-пакетов в единую кристаллическую постройку

Торцы трехэтажных блоков – лент расположены в структуре в шахматном порядке таким образом, что образуются достаточно большие пустоты – каналы, способные принимать ионы-компенсаторы. Это объясняет проявление в амфиболах не только изовалентного, но и гетеровалентного изоморфизма.



тремолит

$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2\ (OH)_2$

актинолит

$Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

Относительно сложным и переменным из-за изоморфных замещений составом обладает ***роговая обманка***

$(\mathbf{Ca},Na)_2(\mathbf{Mg},Fe^{2+})_4(\mathbf{Al},Fe^{3+})[\mathbf{Si_3AlO_{11}}]_2(OH)_2$

- алюмосиликат алюминия!



<u>в структуре которой</u>

Ca^{2+} может быть частично замещен на Na^+

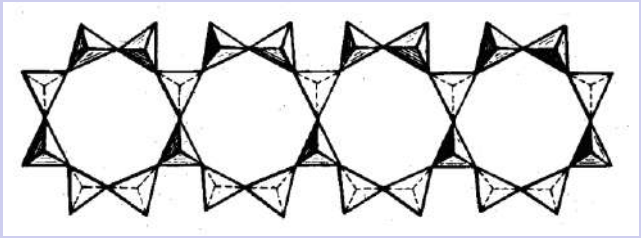
Mg^{2+} на Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}

Si^{4+} на Al^{3+} (сопровождается появлением в вакантных позициях иона-компенсатора Na^+, либо заменой Mg^{2+} на Al^{3+} или Fe^{3+})

OH^- на F^- или O^{2-}

К настоящему времени в кристаллических структурах силикатов обнаружено большое количество самых разнообразных по геометрии кремне-кислородных лент

ксонотлитовая $[Si_6O_{17}]$



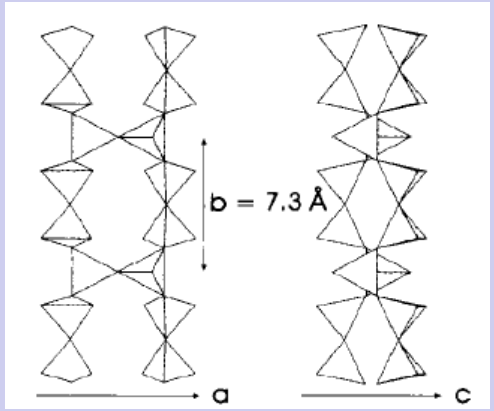
17.032 7.363 14.023
90 90.36 90
A2/a

Ca1	.2730	.8755	.7523
Ca2	.0668	.1311	.6684
Ca3	.0693	.6191	.6707
Si1	.1059	.1641	.3841
Si2	.1059	.5860	.3843
Si3	.1591	.8752	.528
O1	.25	.375	0
O2	.1095	.3756	.4211
O3	.1756	.6301	.3096
O4	.1717	.1201	.3087
O5	.1149	.0542	.4860
O6	.1147	.6965	.4858
O7	.0212	.6276	.3326
O8	.0215	.1223	.3370
O9	.1494	.8759	.6390
O10	.1489	.3737	.6347





Ксонотлит
$Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$

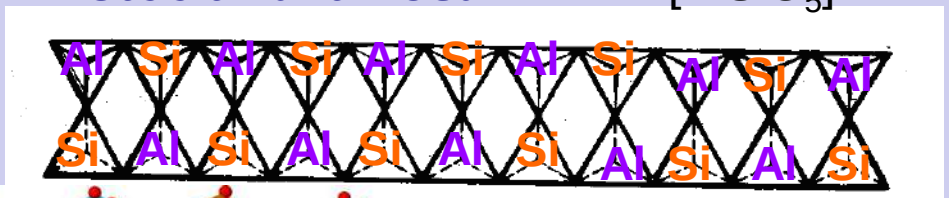


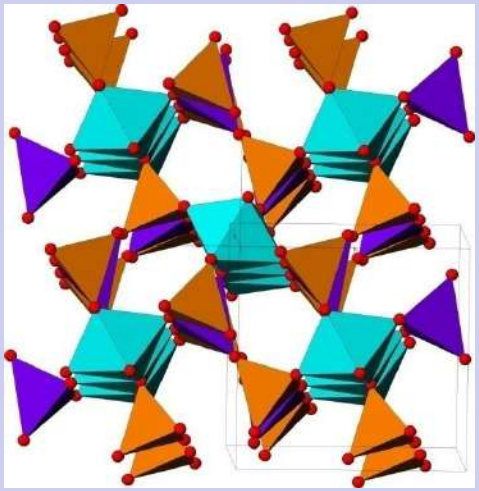


Всего то 10 разных кислородов !!

Al_2SiO_5

Силлиманитовая лента [$AlSiO_5$]

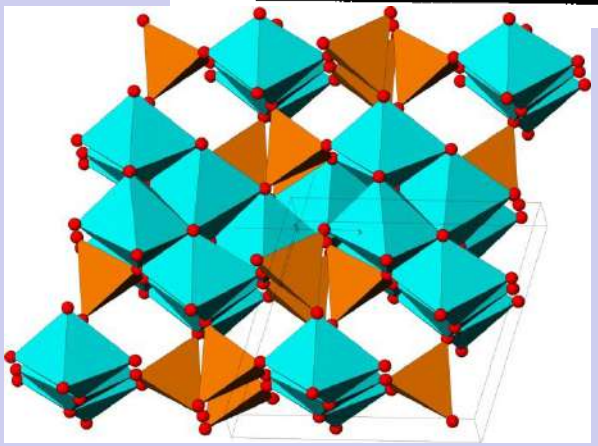




В силлиманите упорядочено в шахматном порядке располагаются тетраэдры Si и Al

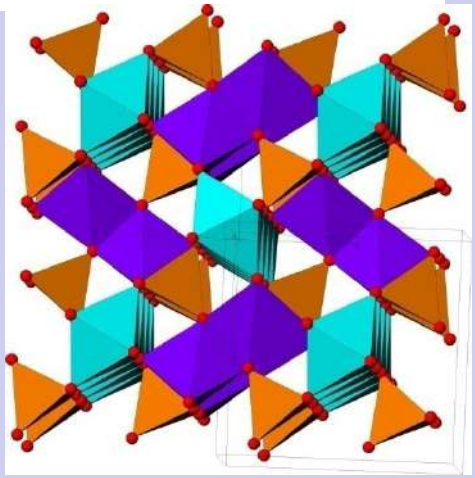
Al[AlSiO$_5$]



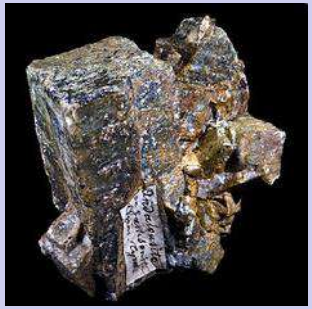


Дистен **Al$_2$[SiO$_4$]O** – анизотропия твёрдости поперечная — 7, вдоль кристалла — 4,4





Андалузит **AlAl[SiO$_4$]O** – анизотропия твёрдости поперечная — 7, вдоль кристалла — 4,4



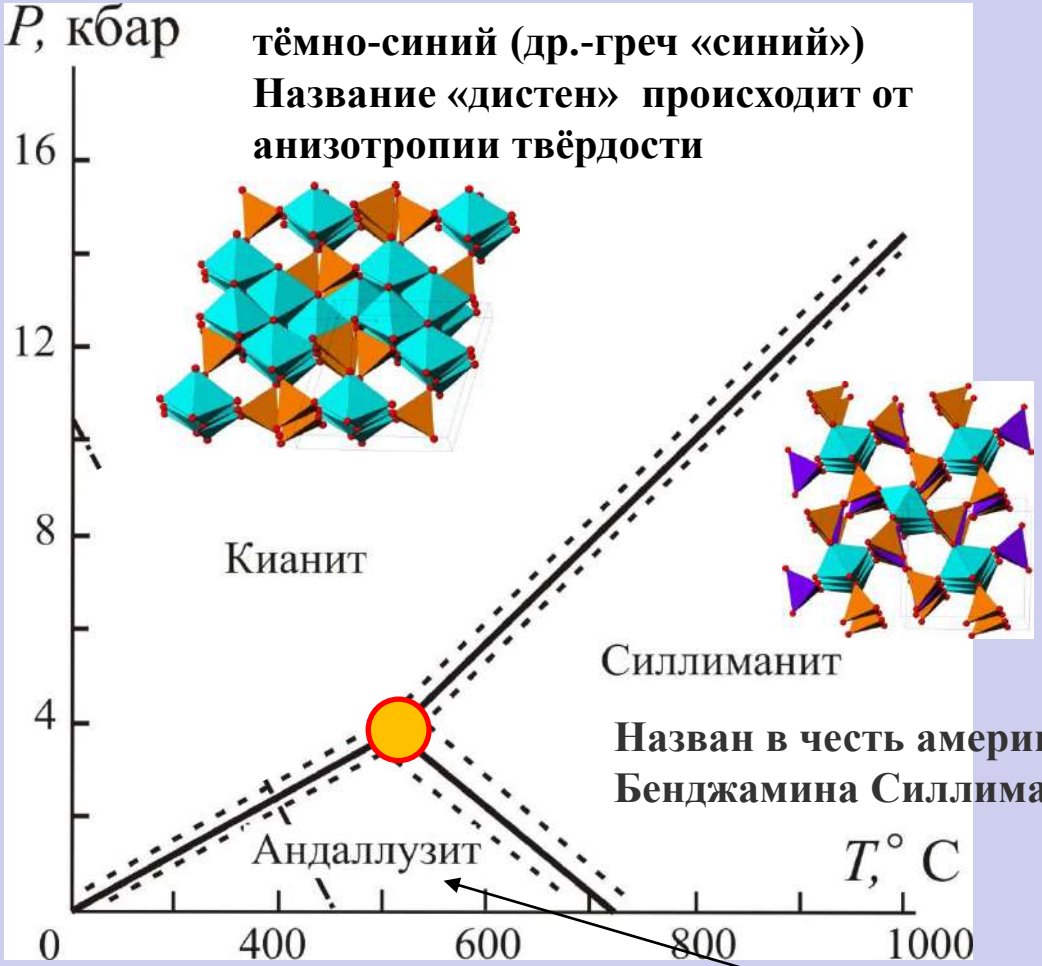
Кристаллические структуры полиморфных модификаций Al_2SiO_5: *а*) силлиманит; *б*) кианит (дистен); *в*) андалузит. Оранжевым цветом выделены SiO_4 тетраэдры, голубым – AlO_6 октаэдры. Фиолетовым цветом показаны AlO_4 тетраэдры в структуре силлиманита и AlO_5 пятивершинники в структуре андалузита.

Силлиманит – Андалузит - Кианитовое равновесие

(фазовая диаграмма Al_2SiO_5)

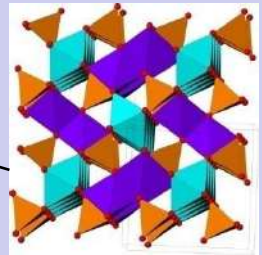


тёмно-синий (др.-греч «синий»)
Название «дистен» происходит от анизотропии твёрдости



Назван в честь американского химика Бенджамина Силлимана

Впервые был найден в Андалузии (Испания), из-за чего и получил своё название



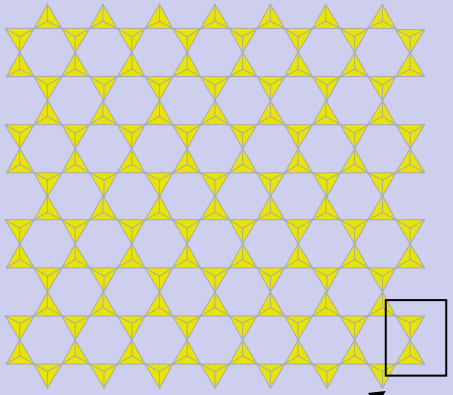
Основы физической геохимии





Давайте подумаем уже сейчас почему так?

Слоистые силикаты ∝∝



Конденсация Si-O-лент приводит к возникновению бесконечных в двух направлениях тетраэдрических слоев, реализованных в обширной группе слоистых силикатов и алюмосиликатов – главных породообразующих минералов, слагающих около 11% объема Земной коры.

В Si-O-слое три из 4-х ионов кислорода каждого $[SiO_4]$-тетраэдра связаны с соседними тетраэдрами, что обусловливает соотношение Si:O = 1:2,5.

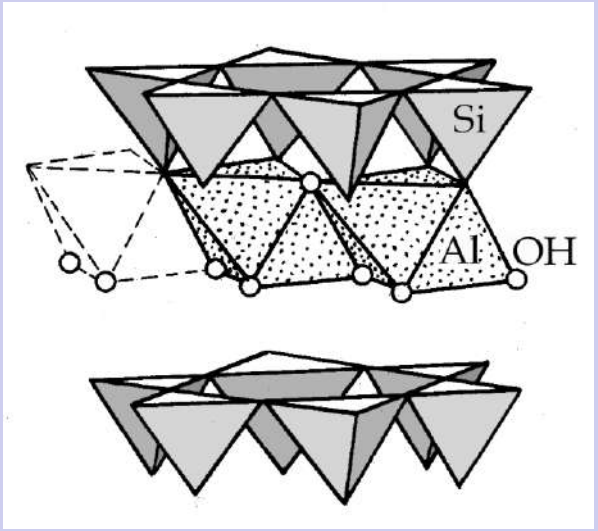
Наиболее распространенными являются слои из 6-членных Si-O-колец с формулой $[Si_2O_5]\infty\infty^{2-}$.

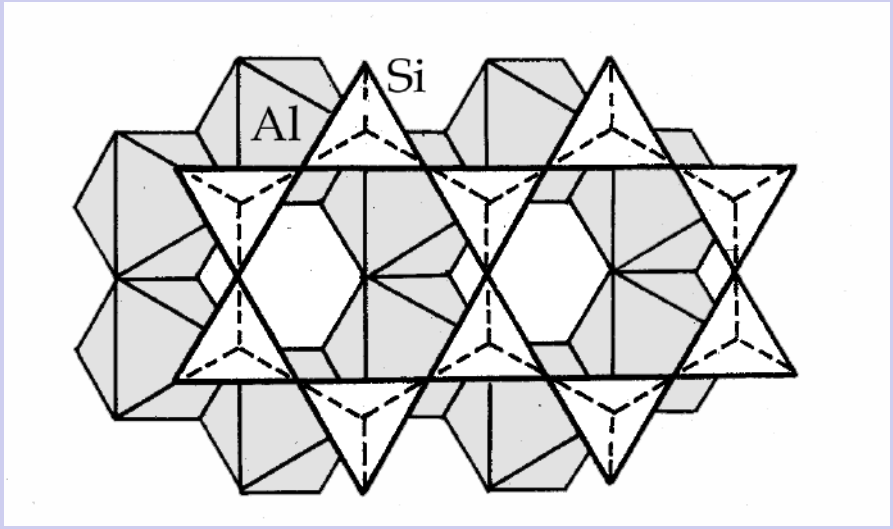
Слоистые силикаты

Антигорит и хризотил $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ - триоктаэдрические слоистые силикаты

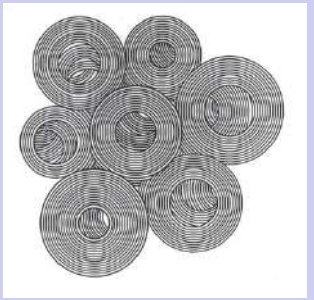
Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ – диоктаэдрические слоистые силикаты

Триоктаэдрические и диоктаэдрические выделяются по характеру заполнения октаэдрических слоев (заполнены все октаэдры – 3Mg; заполнено 2/3 – 2Al)



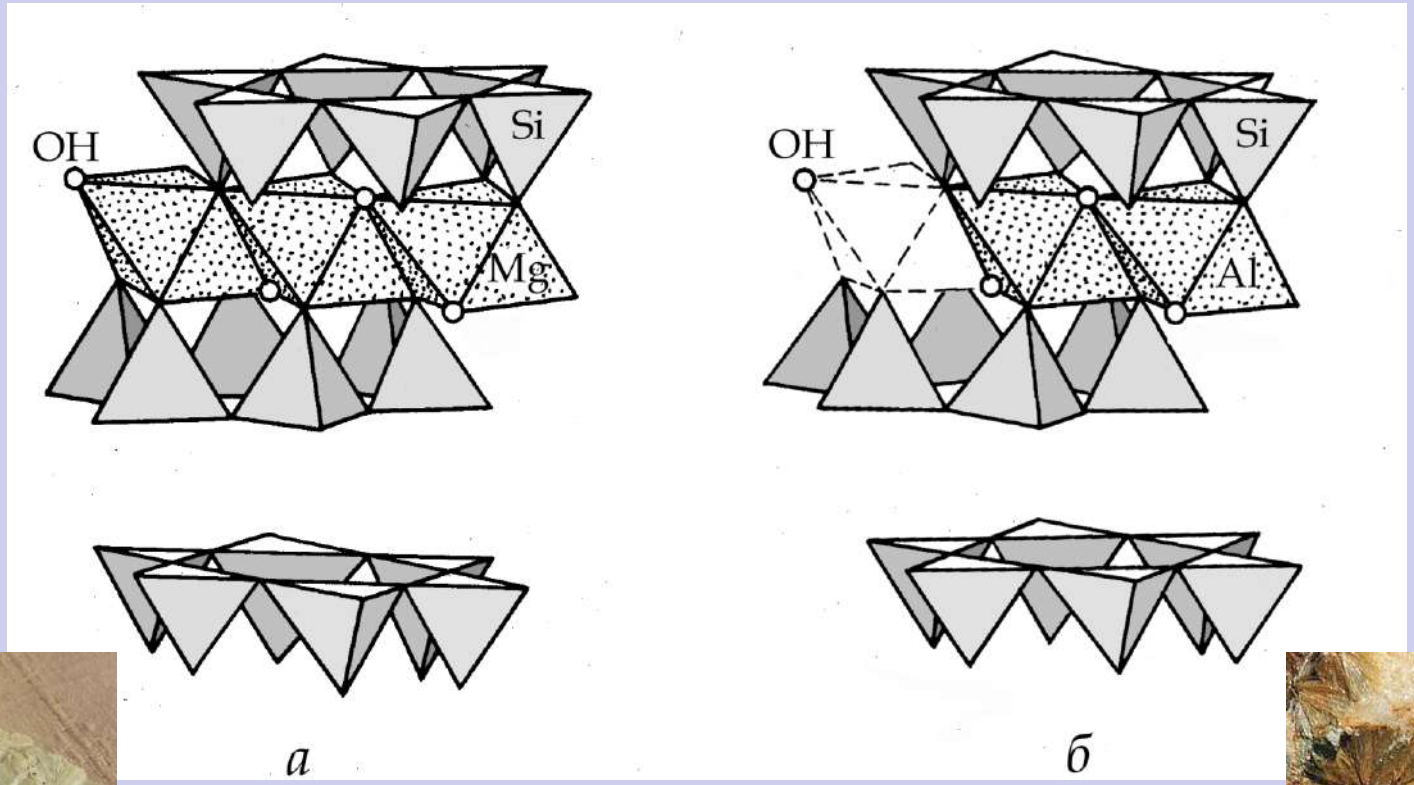


Структура каолинита



Слоистые силикаты

Тальк $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$ и ***пирофиллит*** $Al_2[Si_2O_5]_2(OH)_2$



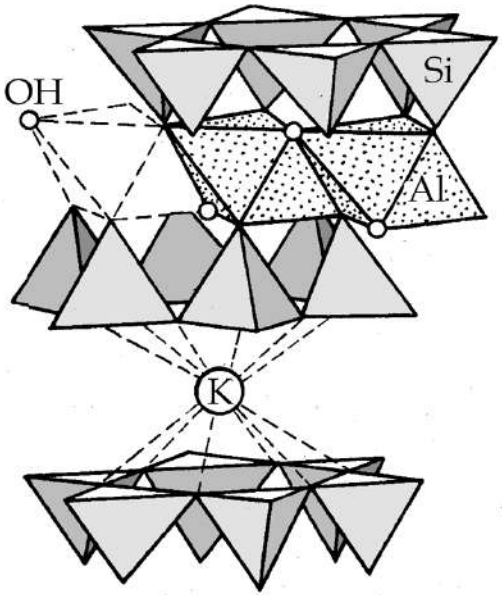
Структура талька (а) и пирофиллита (б)





Слоистые силикаты

Мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ и ***флогопит*** (***биотит***) $KMg_3[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$



а

Структура мусковита



мусковит



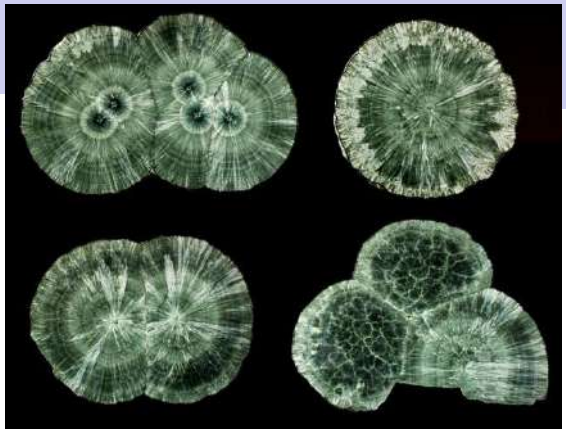
Биотит (Mg→Fe)



флогопит

Слоистые силикаты

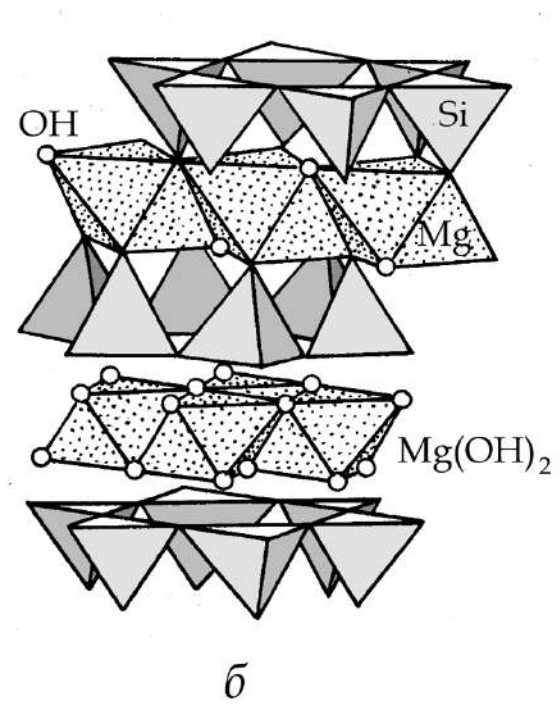
Хлориты $[Mg_2Al(OH)_6]\ [AlSi_3O_{10}]\ Al_2(OH)_2$



Клинохлор



Пеннин



Структура хлоритов



Амезит

Слоистые силикаты ∝∝



Кулинарная систематика

Меню кафе слоистых силикатов

Легенда:

Черный хлеб – триоктаэдрический слой из заполненных MgO_6 – октаэдров
Белый хлеб – диоктаэдрический слой с заполнением 2/3 AlO_6 – октаэдров
Масло сливочное - слой кремнекислородных тетраэдров
Масло сливочно-шоколадное (либо селедочное) - алюмосиликатный слой тетраэдров
Куриная котлета - ионы K^+ в межпакетном пространстве
Рыбная котлета – бруситовые слои в межпакетном пространстве

На основе белого хлеба	На основе черного хлеба
Бутерброд с маслом, намазанным на белый хлеб с одной стороны	Бутерброд с маслом, намазанным на черный хлеб с одной стороны
Сендвич с маслом, намазанным на белый хлеб с двух сторон	Сендвич с маслом, намазанным на черный хлеб с двух сторон
Сендвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на белый хлеб с двух сторон с куриной котлетой	Сендвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на черный хлеб с двух сторон с куриной котлетой
Сэндвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на серый хлеб с двух сторон с рыбной котлетой	

Для желающих: домашнее задание на новый год:

зафиксировав собственную легенду

изготовить меню кафе «Слоистых силикатов»

В атлас со структурами А4 формата





КРАСИВОЕ!



Каркасные силикаты

∝∝∝

Si : O = 1 : 2

(Хм.. Формула получается электронейтральная. Т.е. можно просто SiO_2 !!!



Примеры структур силикатов с бесконечными кремнекислородными мотивами

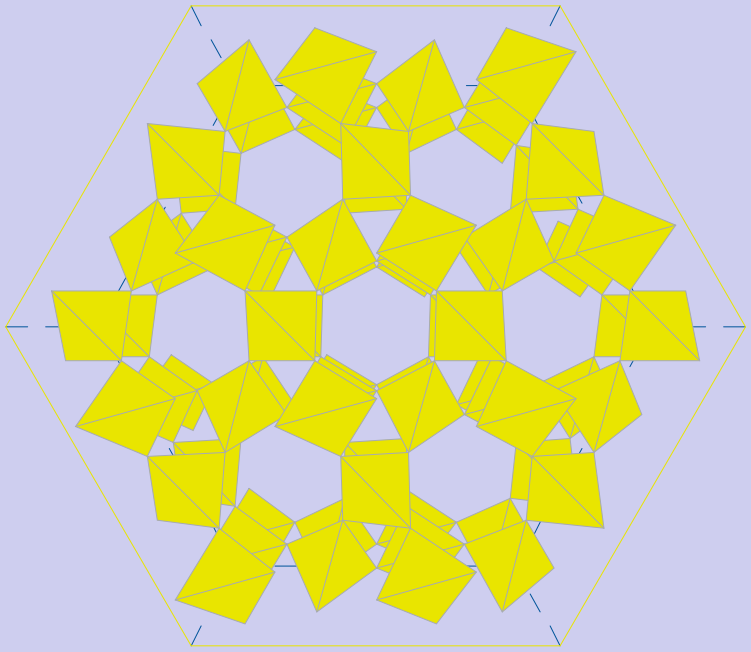


Каркасные силикаты

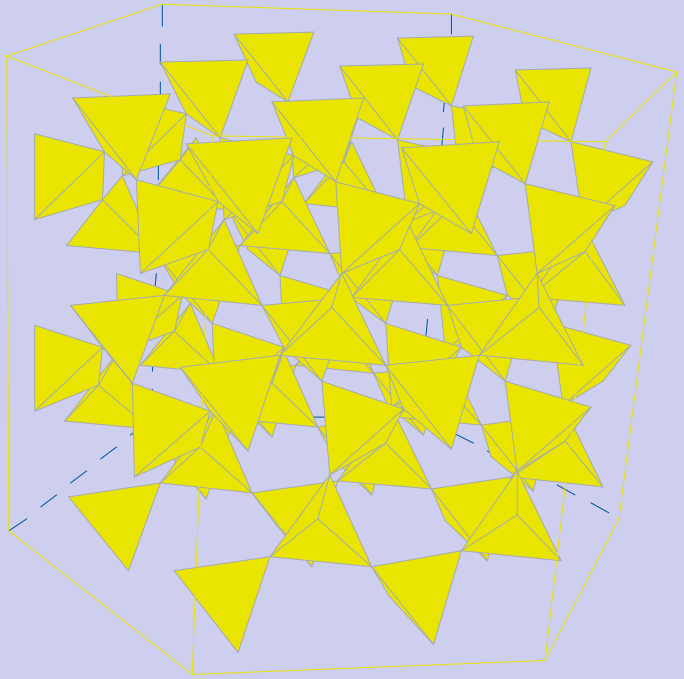


Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

	Кварц	-	тридимит	–	кристобалит
Температура кристаллизации	870 С		1470 С		



Структура кварца



Примеры структур силикатов с бесконечными кремнекислородными мотивами

Каркасные силикаты

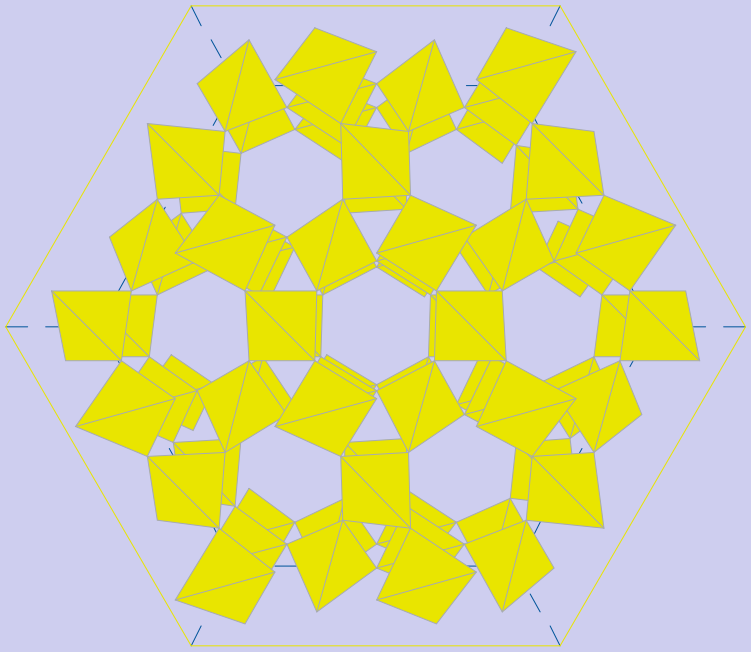


Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

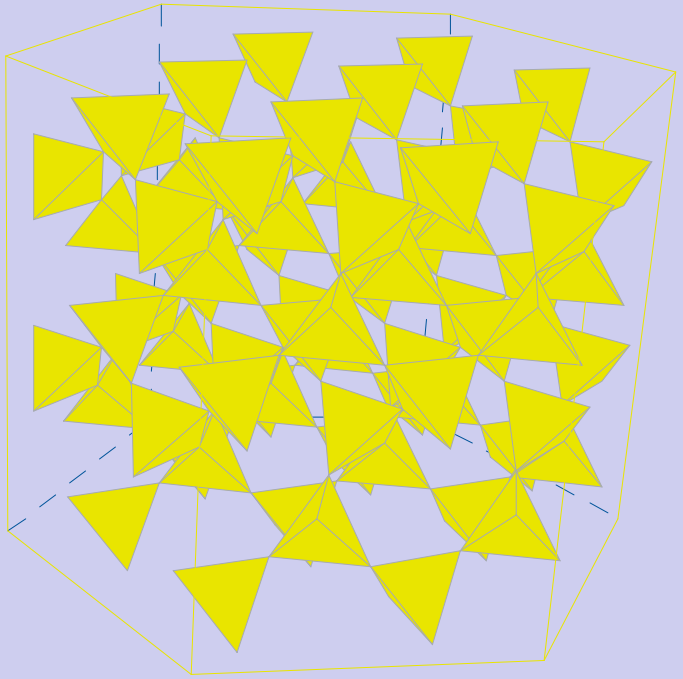


Кварц – коэсит - стишовит

Рост давления -->>>>>20 кБар (60 км) 75 кбар (230 км)

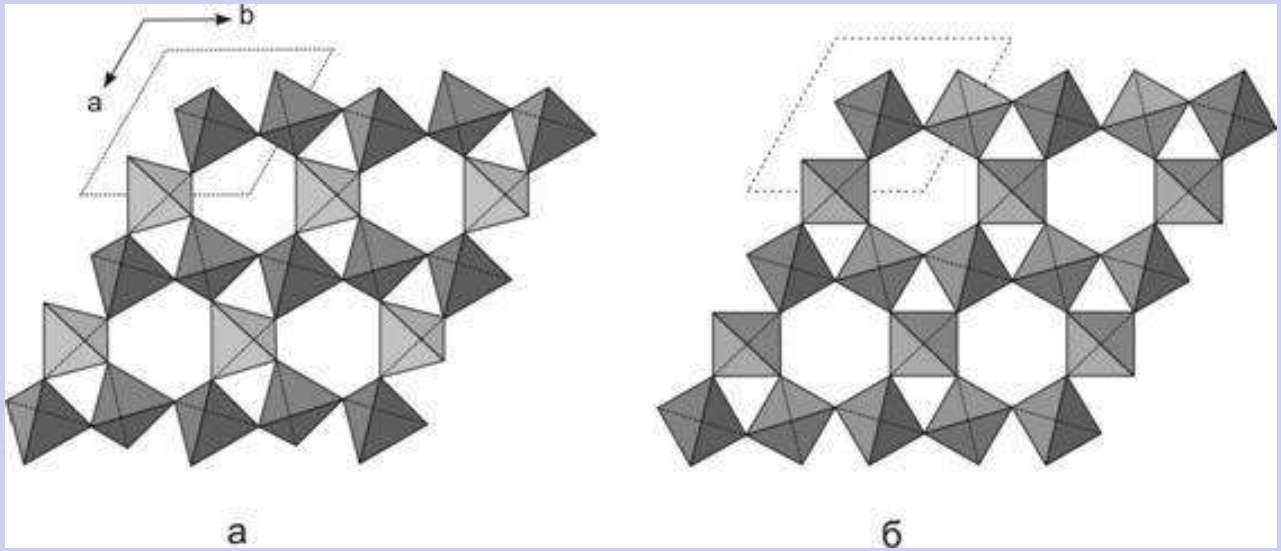


Структура кварца



Кварц

В природе встречены две модификации кварца: низкотемпературный ***α-кварц***, который при T ≈ 573°C переходит в высокотемпературную модификацию - ***β-кварц***, отличающуюся от низкотемпературной более высокой симметрией: точечная группа симметрии α-кварца – ***32***, β-кварца – ***622***

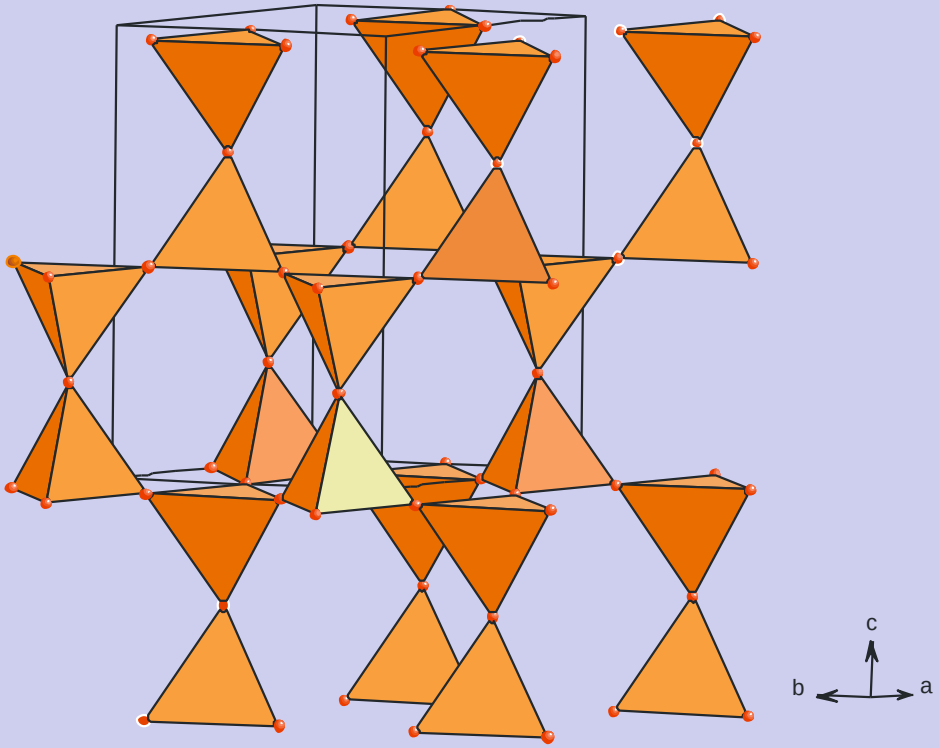


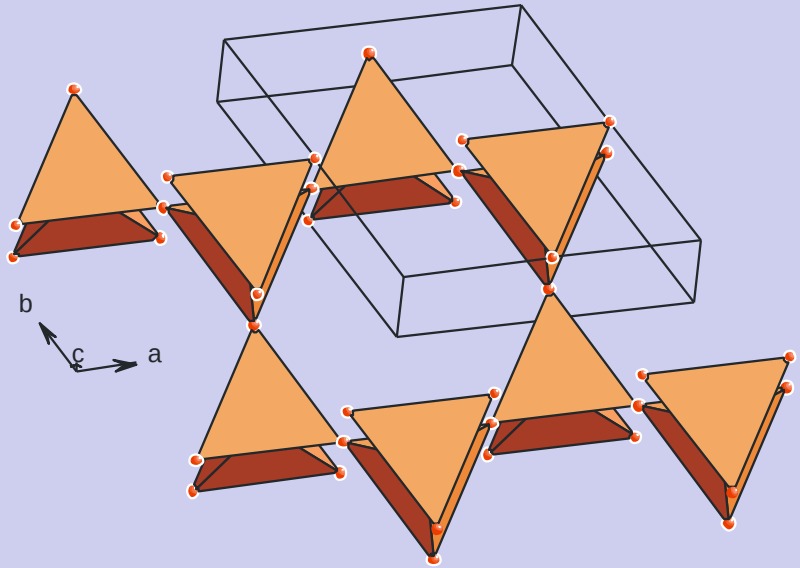
Кристаллические структуры обеих модификаций кварца различаются лишь незначительным изменением ориентации [SiO_4] тетраэдров каркаса. Поэтому полиморфный переход осуществляется достаточно легко, т.е. без разрыва связей (так называемый ***деформационный*** переход). α- и β-модификации кварца могут быть использованы в качестве ***геотермометров***, фиксирующих температуру перехода между ними - 573°C

Тридимит

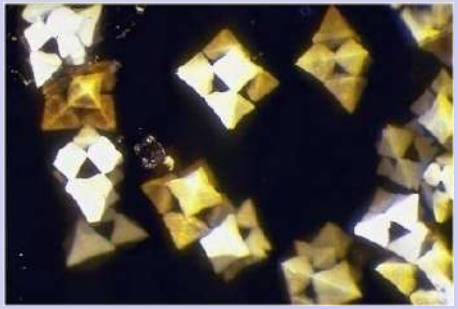
Высокотемпературная разновидность оказывается более высокосимметричной: α-*тридимит* – моноклинный или ромбический (*2/m, m* или *222*), ***β-тридимит*** – гексагональный (*6/mmm*)



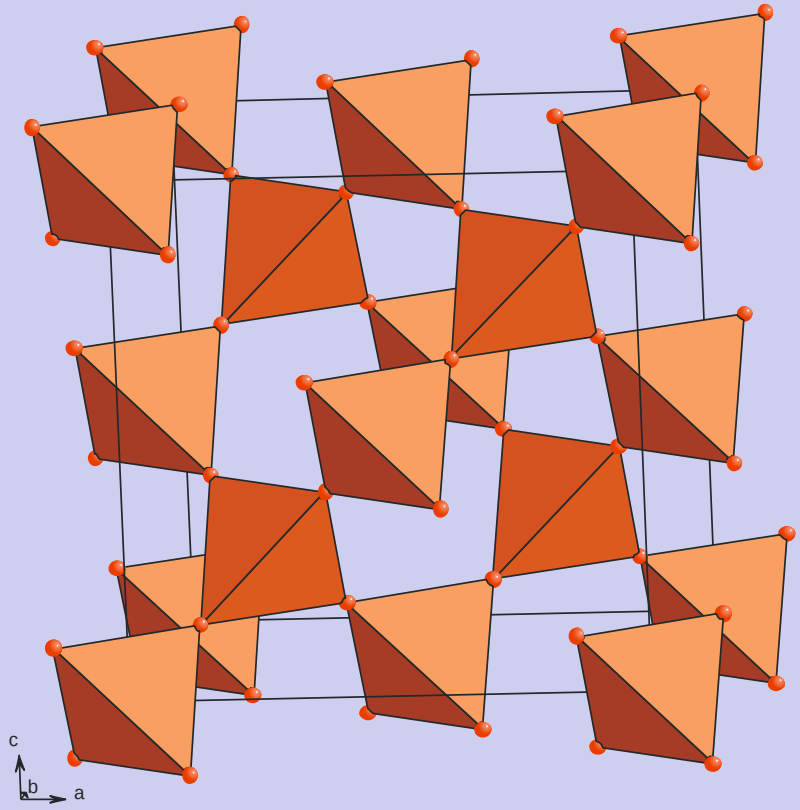


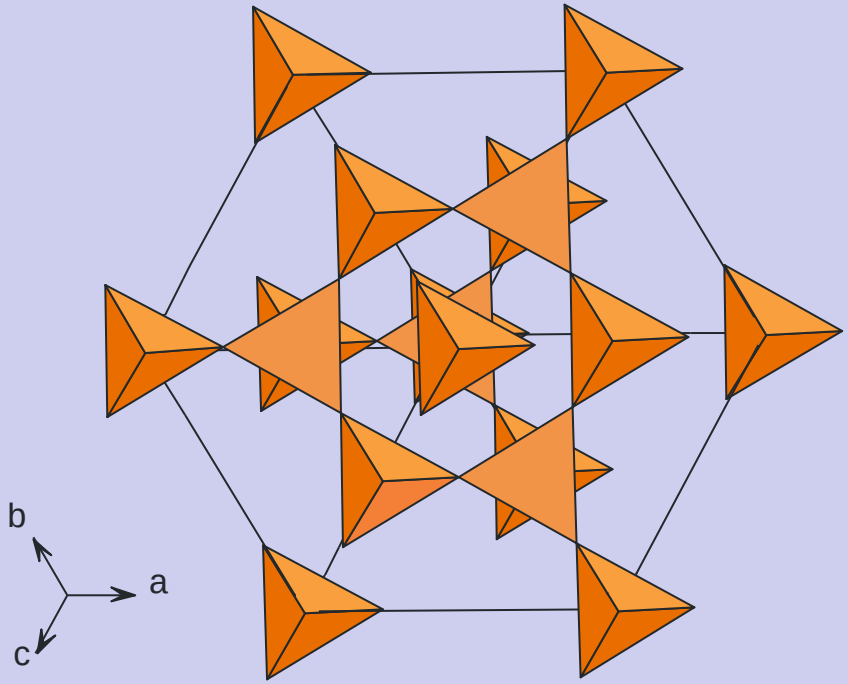


Кристобалит



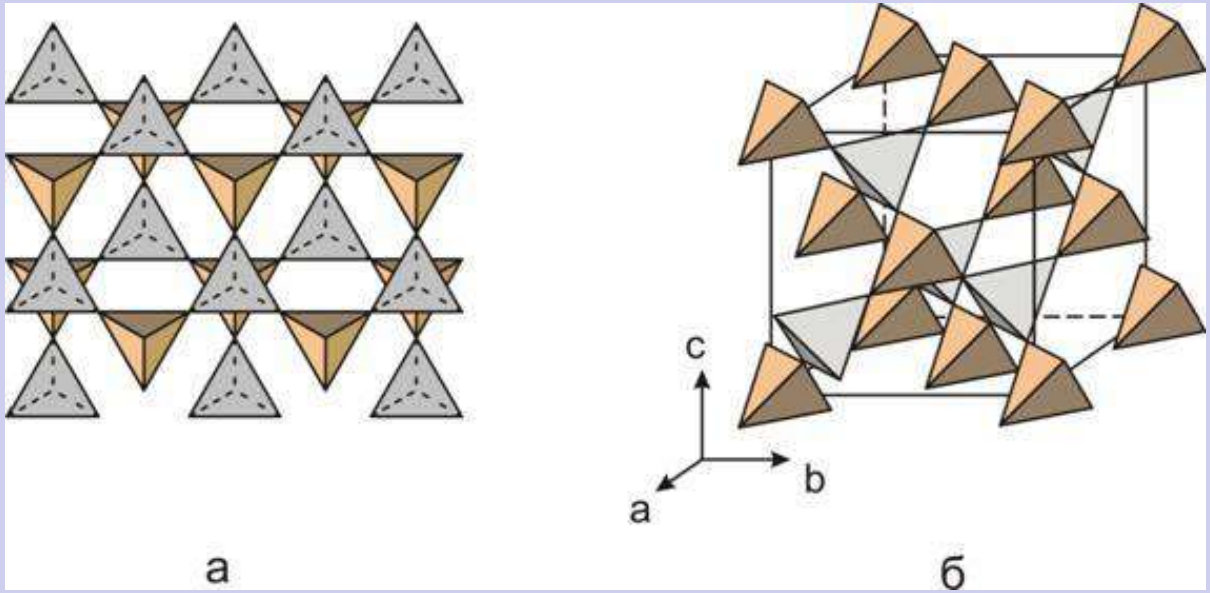
α-*кристобалит* – тетрагональный (*422*),
β-кристобалит – кубический (m-3m)
(средняя структура)



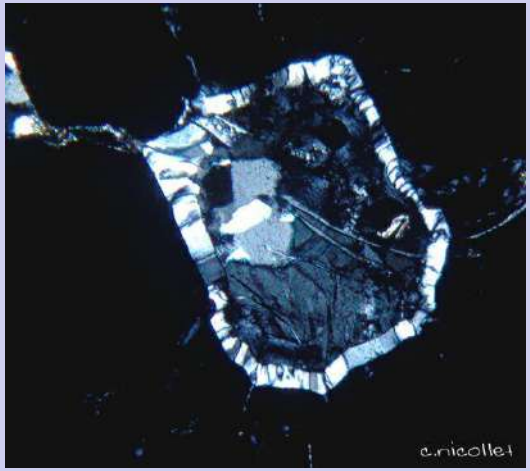


Коэсит

С ростом P ~ до 2 ГПа (60 км), *кварц* превращается в моонклинный **коэсит**

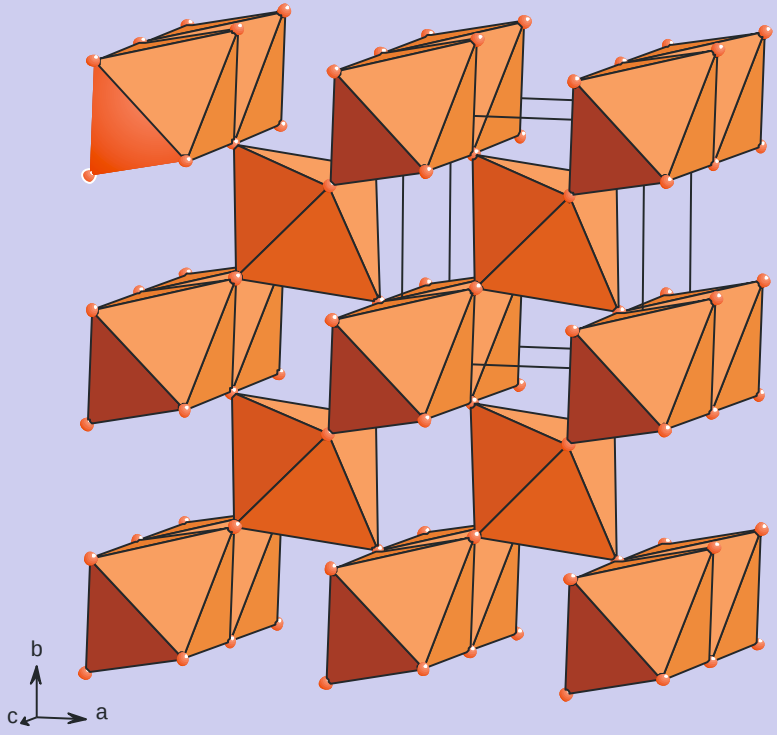


Синтезирован в 1953 американским химиком Коэсом. В 1960 году обнаружен в кварцсодержащих породах ударного метеоритного кратера в Аризоне. Коэсит устойчив в диапазоне давлений 20 — 90 кбар. При меньших давлениях переходит в кварц, при больших — в стишовит.



Стишовит

С ростом P ~ до 8 ГПа, существующим на глубине ~230 км, *коэсит* превращается в **стишовит** КЧ=6!!!!!!



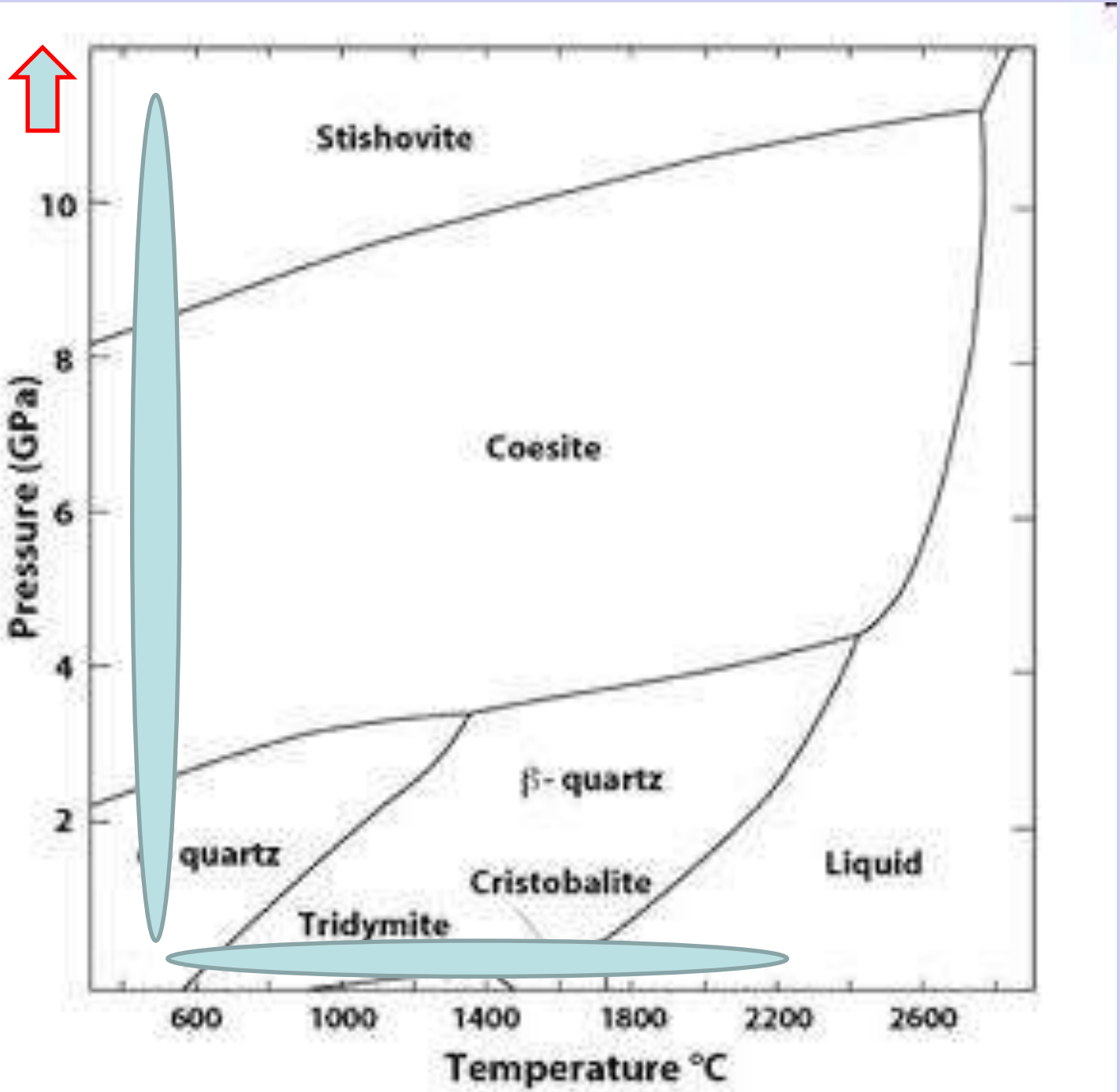


Выпускник нашего факультета С. Стишов в 1961 году, будучи аспирантом, получил новую модификацию кремнезёма, которая вскоре была обнаружена в Аризонском метеоритном кратере и названа в его честь.

Сейчас он академик, директор ИФВД РАН и заведующий кафедрой физики конденсированного состояния вещества в экстремальных условиях в МФТИ.






Stishovite
Coesite
β- quartz
quartz
Cristobalite
Tridymite
Liquid
Pressure (GPa)
10
8
6
4
2
600
1000
1400
1800
2200
2600
Temperature °C

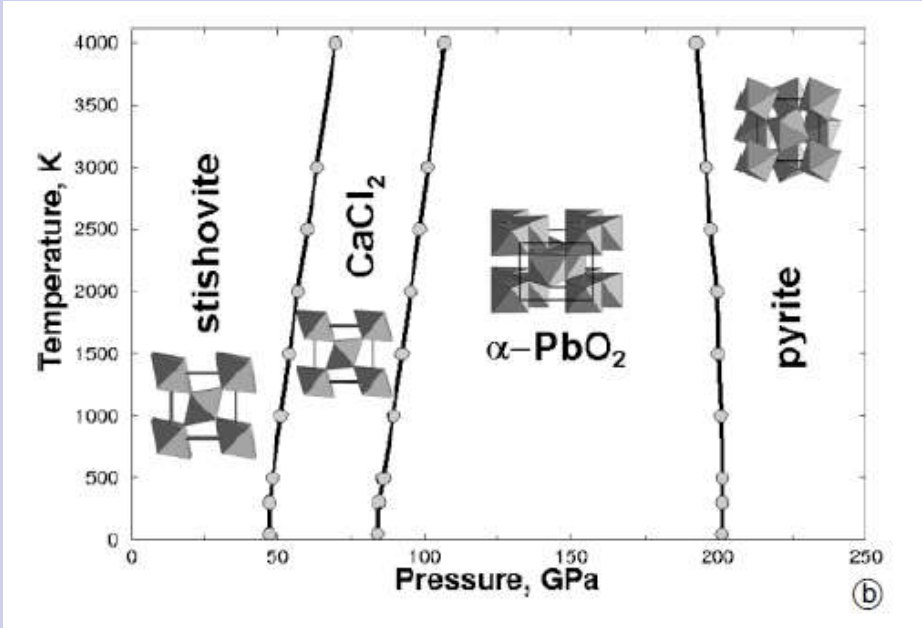


А что, глубже больше ничего интересного и вкусного не будет?



Фазовые трансформации SiO_2

Уже хорошо известно, что поле устойчивости стишовита (стр. тип рутила) ограничено диапазоном давлений 8-**50** ГПа.
При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа **$CaCl_2$**



Еще глубже ≈2300 км (90 ГПа):
SiO_2 (с.т.$CaCl_2$) → **зейфертит**
Это структурный тип типа
α-PbO_2



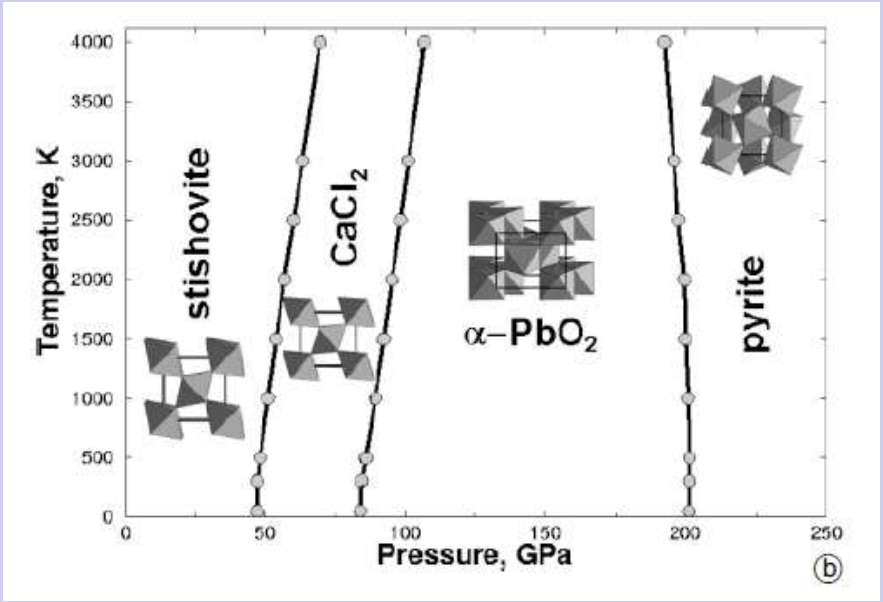
100 ГПа =



Расчеты показывают, что при **210 ГПа** появляется фаза со структурой **«пирита»,** которую нельзя описать с позиций ПУ анионов.

Фазовые трансформации некоторых минералов – SiO_2

Тем не менее, она очень плотная (на 3,2% плотнее зейферита при давлении перехода). Структура «пирита», безусловно относительная - мостиковые расстояния O-O слишком длинные, чтобы считаться полноправной связью - 2.385 Å при 0 ГПа и 2.043 Å при 260 ГПа. Все HP полиморфы SiO_2 высоко-ионные: Si +3.23 в стишовите, +3.20 в зейферите, +3.17 в «пирите». Аналогичные переходы в «пиритовую структуру» **экспериментально**

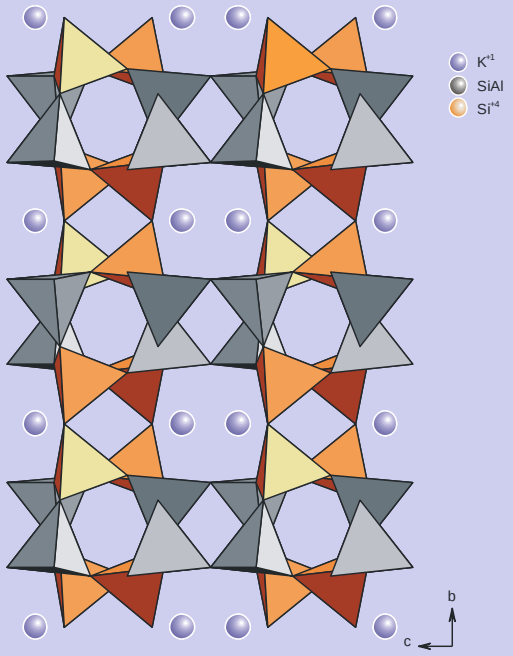


зафиксированы при высоких P в соединениях SnO_2, RuO_2, PbO_2 и GeO_2

- *Haines, J.; Leger, J. M.; Schulte, O.: Pa3 modified fluorite type structures in metal dioxides at high pressure. Science 271 (1996) 629–631.*
- *Ono, S.; Tsuchiya, T.; Hirose, K.; Ohishi, Y.: High-pressure form of pyrite-type germanium oxide. Phys. Rev. B68 (2003) art. 014103.*

ПШ

Так как в центрах всех тетраэдров каркасов находится Si^{4+}, валентности ионов O^{2-} оказываются полностью скомпенси-рованными.



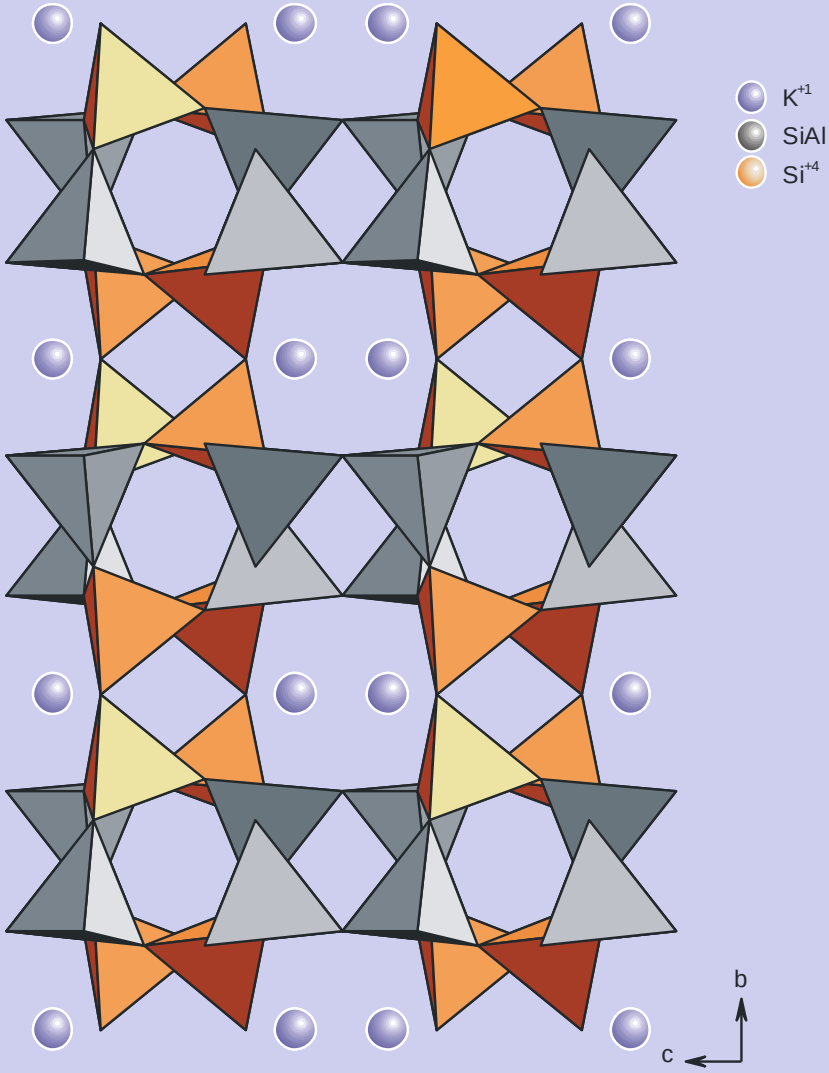
Поэтому свободные связи для присоединения дополнительных катионов отсутствуют. Такие возможности появляются только с заменой части атомов Si^{4+} на Al^{3+}.

При этом каркас оказывается заряженным, и для достижения электронейтральности в качестве ионов-компенсаторов в его пустоты входят крупные катионы – K^+, Na^+, Ca^{2+} и т.д.

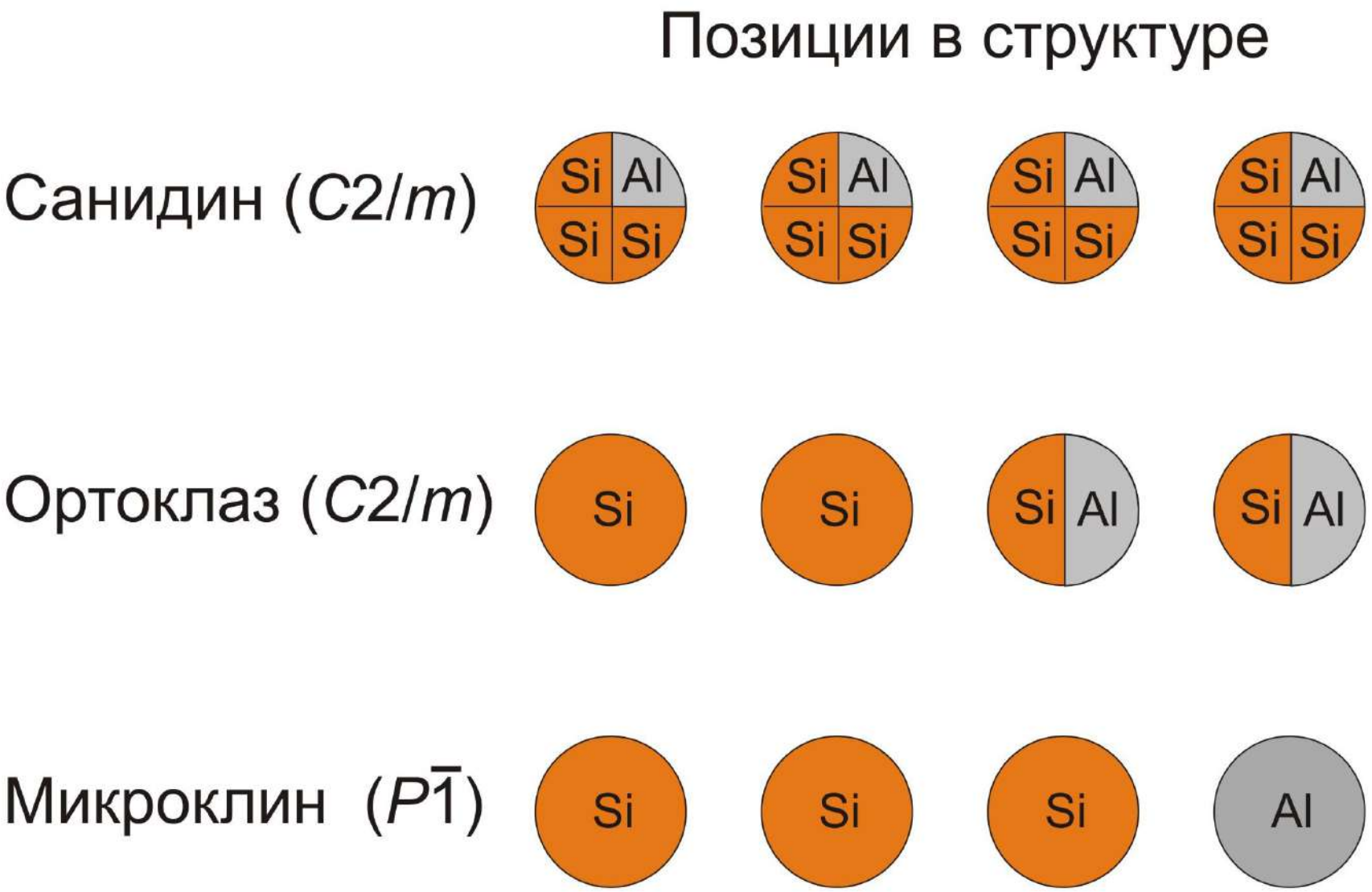
КПШ



Так в моноклинной структуре **санидина** высокотемпературной полиморфной модификации $K[AlSi_3O_8]$ распределение Si и Al полностью неупорядочено, т.е. ионы Si и Al произвольно распределены по двум кристаллографическим тетраэдрическим позициям, а катионы K^+ занимают особые позиции на зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных к оси *b* элементарной ячейки. В структуре же ***микроклина*** - низкотемпературной полиморфной модификации $K[AlSi_3O_8]$ распределение Si и Al полностью упорядочено. Это понижает симметрию структуры минерала до триклинной



Ортоклаз представляет собой еще одну модификацию $K[AlSi_3O_8]$ с промежуточным распределением Si и Al.


Позиции в структуре
Санидин (C2/m)
Si Al
Si Si
Si Al
Si Si
Si Al
Si Si
Si Al
Si Si
Ортоклаз (C2/m)
Si
Si
Si Al
Si Al
Микроклин (P1̄)
Si
Si
Si
Al

КПШ - геоспидометры



Определение скоростей геологических процессов (геоспидо - или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений кристаллического вещества, как

порядок - беспорядок

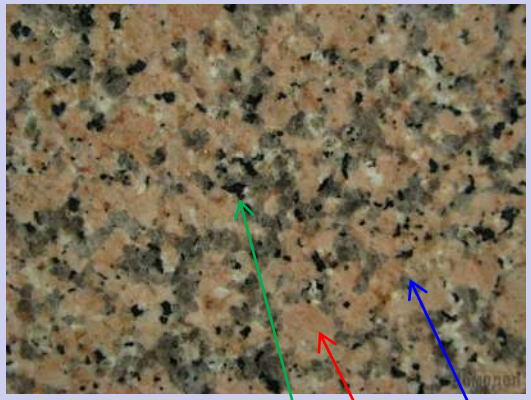
Гранит

горная порода, которая состоит из









трех минералов: КПШ, кварц, слюда (биотит)

Плагиоклазы





Альбит $Na[AlSi_3O_8]$ *(Alb)*

Анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$ *(An)*.

Для ряда плагиоклазов $Na[AlSi_3O_8]$ - $Ca[Al_2Si_2O_8]$ при высоких температурах существует непрерывный твердый раствор.

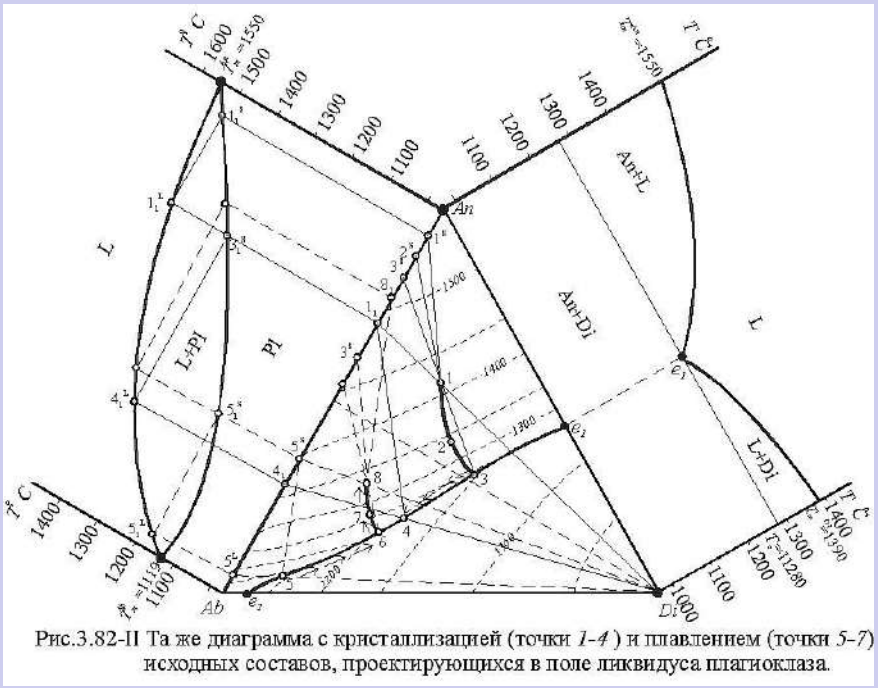
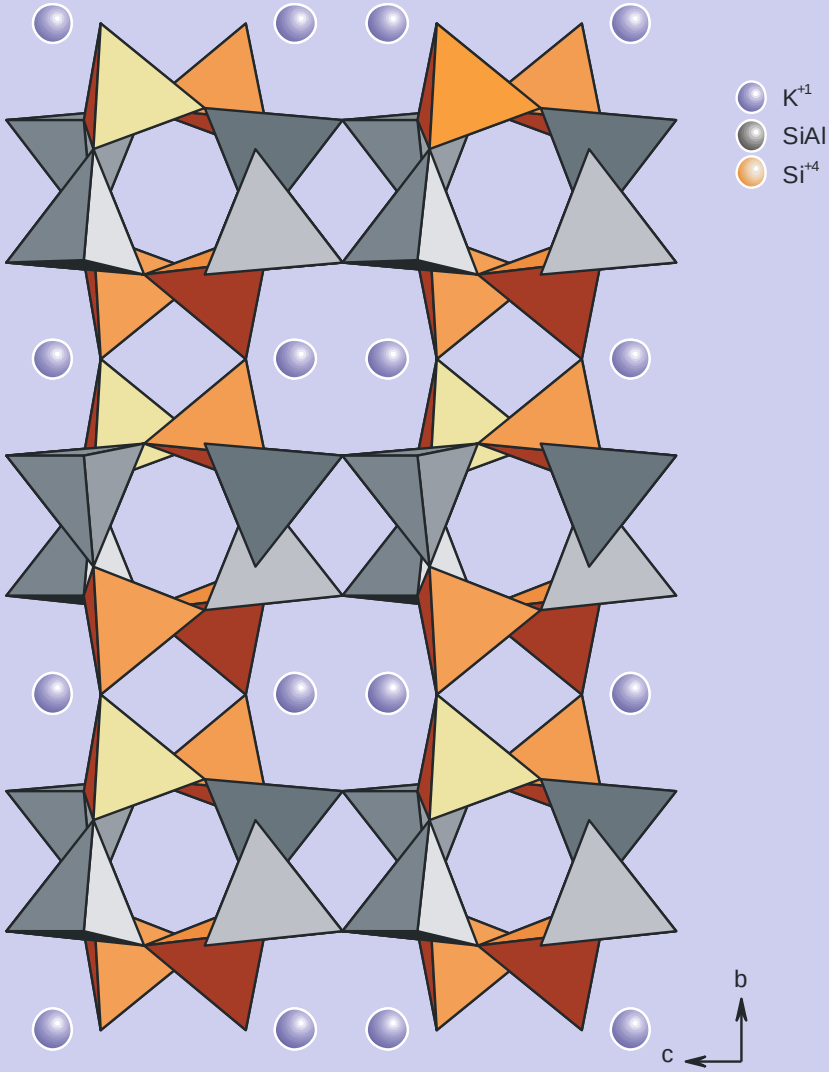
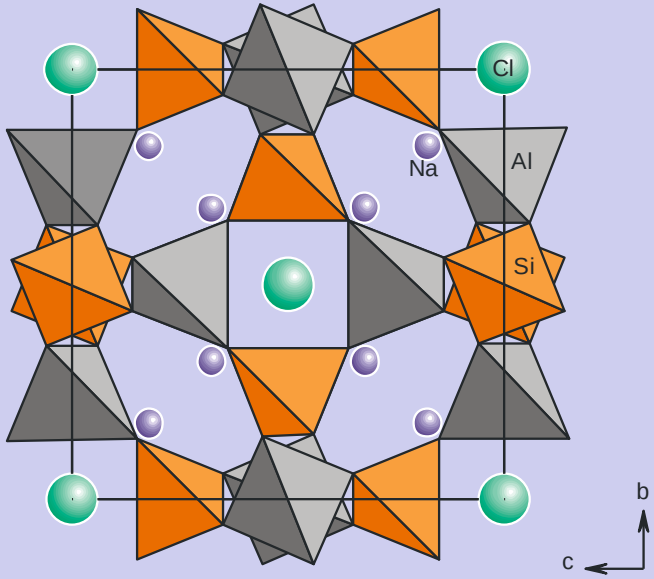


Рис.3.82-II Та же диаграмма с кристаллизацией (точки *1-4*) и плавлением (точки *5-7*) исходных составов, проектирующихся в поле ликвидуса плагиоклаза.



Фельдшпатоиды



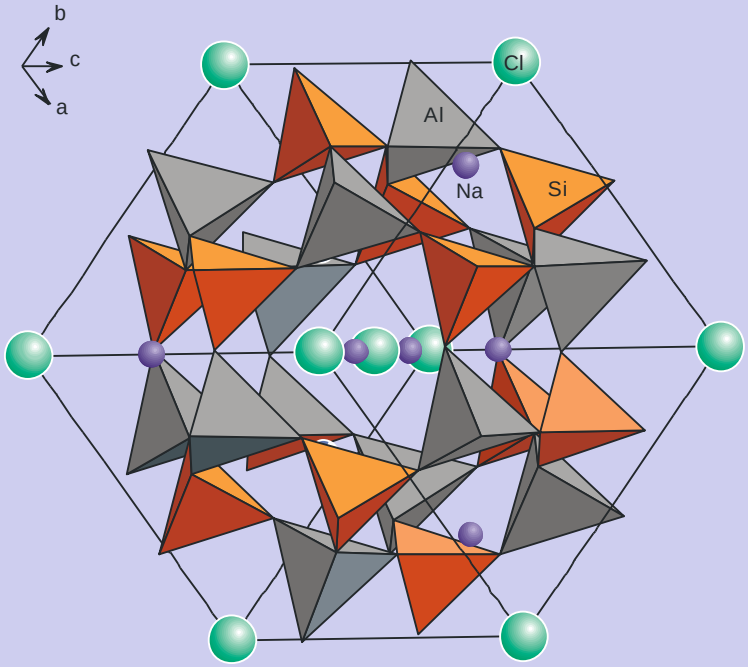


Содалит $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$



Нефелин $KNa_3[AlSiO_4]_4$

Заменитель кварца в щелочных горных породах, обедненных кремнеземом





Цеолиты

(*шабазит,*
(натролит, гейландит и др.)

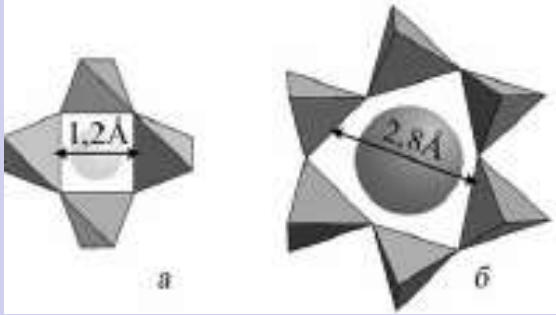
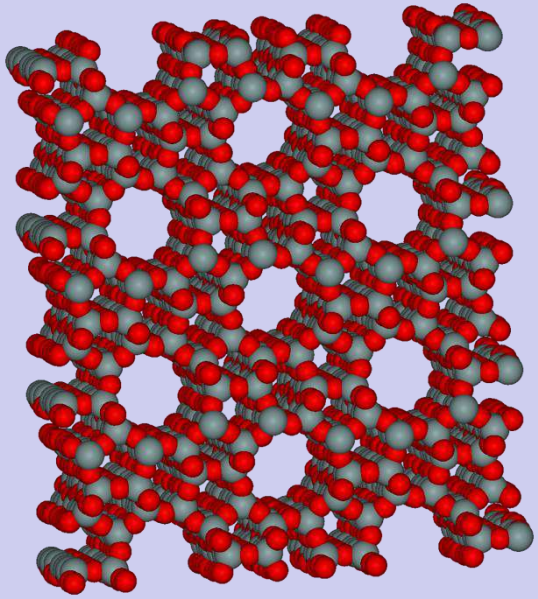


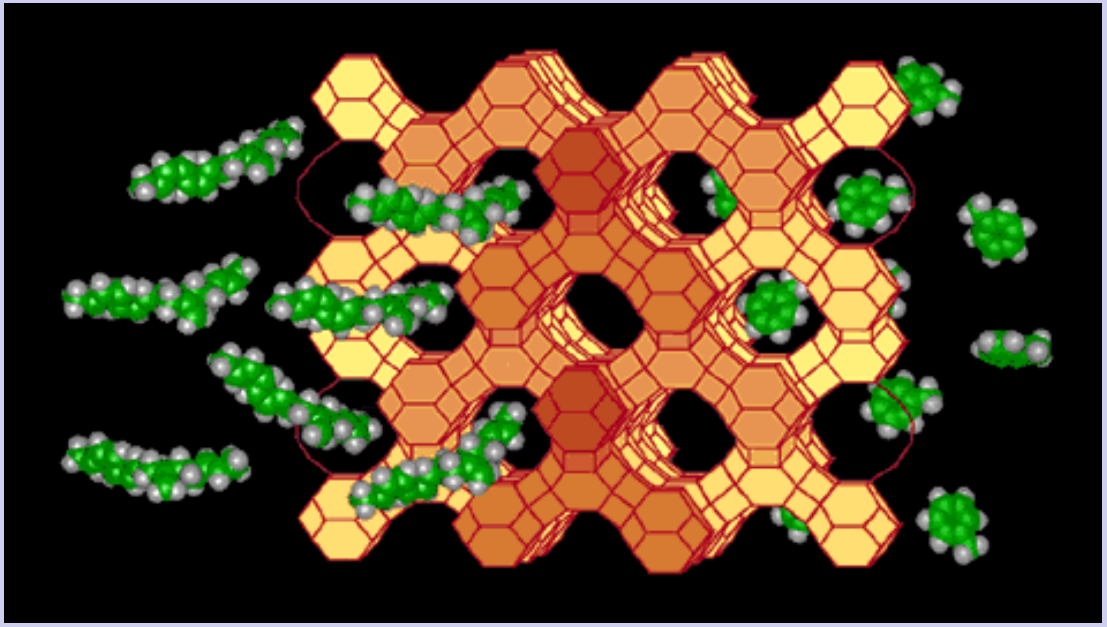
Рис. 4.3. 4- (*а*) и 6-членное (*б*) кольца из тетраэдров в структуре цеолитов. Показаны размеры пустот и диаметры молекулярных частиц, способных проникать в канал

Особый интерес к цеолитам обусловлен присутствием в структурах этих каркасных силикатов крупных взаимосвязанных полостей, протяженных каналов размером от 3,5 до 15Å, в которых находят место не связанные с каркасом различные катионы, ***молекулы воды*** и другие нейтральные частицы, удаляющиеся при нагревании без нарушения структуры минерала.

Выделяющаяся при нагревании вода определила название этой группы силикатов (цеолит - в переводе с греческого – кипящий камень). Этим цеолиты резко отличаются от других содержащих воду минералов, например гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, в структуре которого молекулы H_2O играют существенную роль, в связи с чем их полное удаление приводит к разрушению всей структуры.

После полного обезвоживания каналы в цеолитах могут быть снова заполнены водой и другими веществами. Атомы и молекулы могут диффундировать через кристаллическую структуру. Этот процесс зависит от размера молекул и каналов конкретной кристаллической структуры минерала. Поэтому цеолиты часто используются в качестве «***молекулярных сит***», допускающих вхождение групп и атомов определенного размера и препятствующих диффузии более крупных.







26 декабря в 803 в 9-00 контрольная работа №3, переходящая в возможный зачет

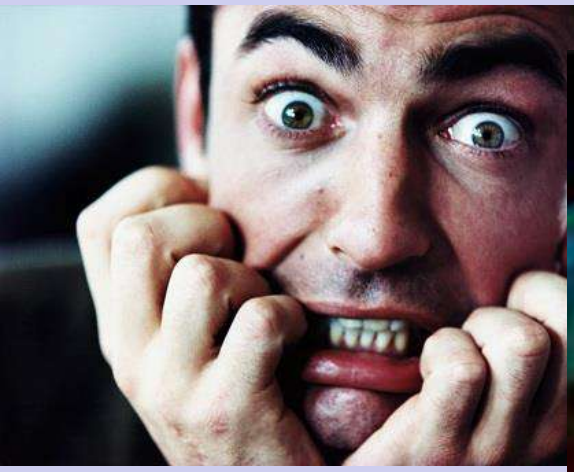


Рекомендуется пройти интерактив №3 (тренировка + баллы От 1,5 до 3.0)

Для тех кто все-таки не пойдет в армию
во втором семестре

Мы приготовили

Симметрийные ужасы кристаллического микромира…









ИЛИ



Основы кристаллографической магии







Практические занятия для юных волшебников