



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. ЧАСТЬ 1

ЕРЕМИН  
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ  
—  
ГЕОЛФАК МГУ

—  
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://VK.COM/TEACHINMSU).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://VK.COM/TEACHINMSU).

## Содержание

<b>1 Лекция 1. Введение в кристаллографию. История развития кристаллографии, главные открытия и законы</b>	<b>7</b>
1.1 Определение симметрии. Симметрия вокруг нас . . . . .	7
1.2 Основные базовые определения. Симметричная фигура, элемент симметрии, операция симметрии. Элементы симметрии 1-го и 2-го родов . .	7
1.3 История развития кристаллографии . . . . .	10
1.4 Кристалл как геометрическая фигура. Теорема Эйлера . . . . .	11
1.5 Закон постоянства углов. Основной закон симметрии кристаллов . . . .	13
<b>2 Лекция 2. Волшебные оси. Проецирование. Теорема Эйлера</b>	<b>16</b>
2.1 Доказательство закона Гаюи . . . . .	16
2.2 Элементы симметрий 2-го рода . . . . .	17
2.3 «Волшебные» оси симметрии . . . . .	18
2.4 Проецирование кристаллов и элементов симметрии . . . . .	25
2.5 Теорема Эйлера и ее частные случаи . . . . .	27
<b>3 Лекция 3. Основы сферической тригонометрии. Вывод классов симметрии</b>	<b>30</b>
3.1 Теоремы, справедливые для выпуклых многогранников. . . . .	30
3.2 Основы сферической геометрии. Свойства внутренних углов сферического треугольника. . . . .	31
3.3 Вывод классов симметрии низшей и средней категорий в символике Браве. . . . .	35
<b>4 Лекция 4. Координатные системы. Категории. Сингонии. Символики</b>	<b>41</b>
4.1 Координатные системы . . . . .	41
4.2 Символики. Символика Шенфлисса . . . . .	47
4.3 Международная символика . . . . .	50
<b>5 Лекция 5. Различные способы представления симметрических операций</b>	<b>56</b>
5.1 Модельный метод. Координатный метод. . . . .	56
5.2 Преобразование координатной системы . . . . .	61
5.3 Матричный метод . . . . .	61
5.4 Взаимодействие элементов симметрии в матричном представлении . .	63

5.5	О гексагональных матрицах . . . . .	63
5.6	Квадрат Кейли . . . . .	64
5.7	Вычисление общего количества граней простой формы . . . . .	66
5.8	Грань частного положения и грань общего положения . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Лекция 6. Физические свойства кристаллов</b>	<b>69</b>
6.1	Многомерные пространства . . . . .	69
6.2	Условия существования сферических треугольников . . . . .	71
6.3	Тензорные свойства . . . . .	71
6.4	Упругие свойства . . . . .	71
6.5	Модуль Юнга . . . . .	72
6.6	Акустические свойства и сейсмические данные . . . . .	72
6.7	Оптические свойства кристаллов . . . . .	73
6.8	Цвет Кристалла . . . . .	74
6.9	Магнитные свойства . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Лекция 7. Простые формы кристаллов низшей и средней категорий</b>	<b>76</b>
7.1	Грань частного положения . . . . .	76
7.2	Грань общего положения . . . . .	76
7.3	Комбинационные многогранники и общее число простых форм в кристаллах. Простые формы средней и низшей категорий . . . . .	78
7.4	Простые формы кристаллов в классах $n$ . . . . .	78
7.5	Простые формы в кристаллах $C_{nv}$ . . . . .	79
7.6	Простые формы кристаллов в классах $C_nh$ и $D_{nh}$ . . . . .	81
7.7	Простые формы кристаллов в классе $D_n$ . . . . .	81
7.8	Простые формы кристаллов в классе $S_{2n}$ . . . . .	82
7.9	Простые формы кристаллов в классах $D_{nd}$ . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Лекция 8. Простые формы кристаллов высшей категории</b>	<b>85</b>
8.1	Простые формы кубических кристаллов . . . . .	85
8.2	Способ Н. В. Белова - вывод простых форм кристаллов кубической сингонии как производных от простейших основных форм . . . . .	86
8.3	Путешествия по сферическому треугольнику . . . . .	90
8.4	Общие простые формы кристаллов кубической сингонии . . . . .	91
<b>9</b>	<b>Лекция 9. Символы граней и ребер кристаллов</b>	<b>93</b>
9.1	Уравнение плоскости в отрезках . . . . .	93

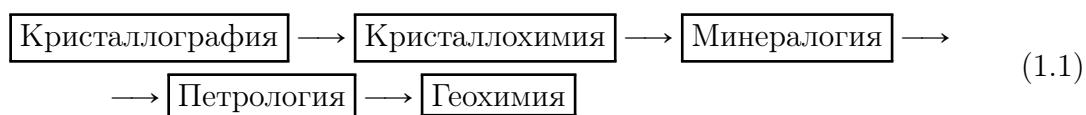
9.2 Понятие индексов кристаллов и основной принцип индицирования . . . . .	94
9.3 Правила выбора единичной грани . . . . .	95
9.4 Индексы Миллера . . . . .	96
<b>10 Лекция 10. Икосаэдрические группы симметрии</b>	<b>101</b>
10.1 Платоновы тела . . . . .	101
10.2 Теорема Эйлера . . . . .	102
10.3 Квазикристаллы . . . . .	107
10.4 Свойства мозаик Пенроуза . . . . .	107
<b>11 Лекция 11.Методы исследования кристаллических структур веществ</b>	<b>110</b>
11.1 Чем определяются физические свойства кристаллов? . . . . .	110
11.2 14 решеток Браве. Понятие решетки и структуры. . . . .	110
11.3 230 групп пространственной симметрии . . . . .	110
11.4 Дифракционные методы исследования вещества. Рентгеновские методы	111
11.5 Обратная решетка и её свойства. . . . .	112
11.6 Представление дифракции рентгеновских лучей как их отражения серий атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда . . . . .	112
11.7 Способы получения дифракционных картин и методы анализа . . . . .	113
11.8 Метод Лауэ . . . . .	113
11.9 Электронография . . . . .	115
11.10 Нейтронография . . . . .	115
11.11 Рентгеноспектральные методы анализа . . . . .	116
11.12 Ядерный гамма-резонанс(ЯГР) - эффект Месбауэра . . . . .	117
11.13 Методы теоретического моделирования кристаллических структур и свойств . . . . .	117
<b>12 Лекция 12.Предельные группы симметрии Кюри</b>	<b>119</b>
12.1 Условия существования сферических треугольников, содержащие в вершинах оси симметрии . . . . .	119
12.2 Предельные группы симметрии Кюри . . . . .	119
12.3 Принцип Неймана . . . . .	124
12.4 Физические свойства кристаллов определяются: . . . . .	124
12.5 Скалярные, векторные и тензорные свойства . . . . .	125
<b>13 Лекция 13. Основы роста и морфологии кристаллов. Методы синтеза</b>	<b>127</b>

13.1 Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов . . . . .	128
13.2 Равновесная огранка кристалла . . . . .	128
13.3 Морфологические особенности реальных кристаллов . . . . .	129
13.4 Формы роста кристаллов . . . . .	131
13.5 Срастания кристаллов . . . . .	133
<b>14 Лекция 14. Симметрия микромира</b>	<b>136</b>
14.1 Понятие атома. Трехмерная периодичность . . . . .	136
14.2 Симметрия кристаллических структур . . . . .	137
14.3 Триклинная сингония. Моноклинная сингония . . . . .	141
14.4 Разбиения на основе параллелоэдров Федорова . . . . .	144
<b>15 Лекция 15. Координационные многогранники в кристаллических структурах. Плотнейшие упаковки</b>	<b>146</b>
15.1 Теория плотнейших упаковок . . . . .	149
<b>16 Лекция 16. Относительные размеры атомов и ионов. Силикаты с конечными мотивами</b>	<b>152</b>
16.1 Система ионных радиусов . . . . .	152
16.2 Химические элементы и время их образования . . . . .	152
16.3 Земля – космический объект . . . . .	153
16.4 Наиболее распространенные элементы в земной коре . . . . .	154
16.5 Почему Si – главный ? . . . . .	156
16.6 Силикаты алюминия и алюмосиликаты . . . . .	156
16.7 Классификационная таблица силикатов . . . . .	156
16.8 Ортосиликаты, примеры структур . . . . .	157
16.9 Диортосиликаты, примеры структур . . . . .	159
16.10 Триортосиликаты, примеры структур . . . . .	160
16.11 Кольцевые силикаты . . . . .	160
<b>17 Лекция 17. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами</b>	<b>162</b>
17.1 Цепочечные силикаты . . . . .	162
17.2 Пироксеноиды . . . . .	163
17.3 Ленточные силикаты . . . . .	164
17.4 Слоистые силикаты . . . . .	167
17.5 Каркасные силикаты . . . . .	167

# Лекция 1. Введение в кристаллографию. История развития кристаллографии, главные открытия и законы

## Определение симметрии. Симметрия вокруг нас

Базовая цепочка изучения кристаллографии:



Кристаллография обладает **методом симметрии**.

Два базовых значения слова «симметрия»:

1. нечто, обладающее хорошим соотношением пропорций
2. зеркальная симметрия

## Основные базовые определения. Симметричная фигура, элемент симметрии, операция симметрии. Элементы симметрии 1-го и 2-го родов

**Определение 1.1.** *Симметрия* - это свойство геометрических тел повторять свои части.

**Определение 1.2.** *Симметричная фигура* - объект, который может быть совмещен сам с собой определенными преобразованиями, например, поворотами или отражениями.

**Определение 1.3.** *Операция симметрии* - это преобразование, которое совмещает симметричную фигуру саму с собой.

**Определение 1.4.** *Элемент симметрии* - это воображаемый геометрический образ, с помощью которого осуществляется операция 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,

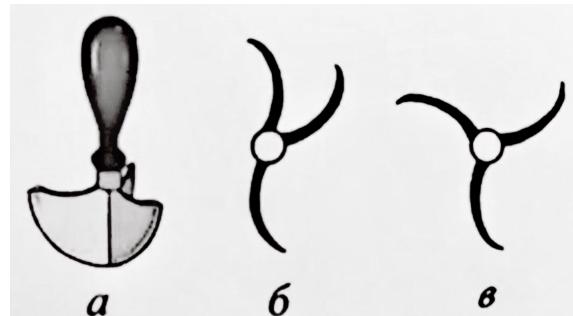


Рис. 1.1. Вспомогательные геометрические образы

в - симметричная фигура (лопасти повернуты одна относительно другой на  $120^\circ$ )  
Всегда можно придумать некоторую геометрическую линию, и развернуть объект на  $360^\circ$ , он совместится сам с собой. Таким образом, абсолютно несимметричных фигур не бывает.

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

**Элементы симметрии I рода** связывают друг с другом **конгруэнтно равные фигуры**, то есть фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении) - правые с правыми, левые с левыми.

**Элементы симметрии I рода** связывают друг с другом **энантиоморфные**, то есть зеркально равные фигуры или их части - П с Л.

Рассмотрим следующую операцию симметрии:

**Операция симметрии** - поворот.

**Элемент симметрии** - поворотная ось  $L_{[n]} = \frac{360^\circ}{\alpha}$ , где  $n$  - порядок оси ( $n$  может быть любым числом, но оно всегда должно быть целым),  $\alpha$  - элементарный угол поворота. Поворотная ось обозначается буквой  $L$  с подстрочным индексом.

**Определение 1.5. Элементарный поворот** - это минимальное необходимое преобразование, которое совмещают фигуру саму с собой.

Графические обозначения (Рис. 1.2):

**Ось 2-го порядка** обозначается правильным двуугольником, эта фигура называется значком Фюзо.

**Ось 4-го порядка** обозначается правильным четырехугольником.

**Ось 3-го порядка** обозначается правильным треугольником.

**Ось 6-го порядка** обозначается правильным шестиугольником.

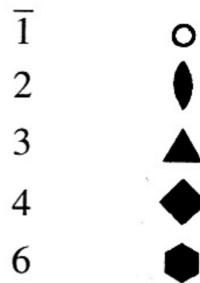


Рис. 1.2. Графические обозначения

Для оси 1-го порядка графического обозначения нет. Оси 1-го порядка принимаются во внимание только если нет других элементов симметрии.

Рассмотрим случай отражения. Для обозначения отражения используют символ  $P$ . Графическое изображение может быть разным, оно зависит от того, как ориентирована плоскость в пространстве. Это двойная линия, но она может быть непрямой. В зависимости от ее ориентации относительно координатной системы она может иметь вид кривой или окружности.

Еще одним элементом симметрии 2-го рода является центр симметрии или **центр инверсии С**. Так как это точка, она имеет графическое изображение.

В природе существует бесконечное количество поворотных осей. Но если объектом изучения является кристаллический многогранник, количество осей маленькое.

**Пример 1.1.** Рассмотрим и опишем симметрию следующего объекта.



Рис. 1.3. Главное здание МГУ

Данный объект будет рассмотрен с поправкой, что главный вход равен клубной части. Можно провести две следующие плоскости, которые разрезают объект пополам.



Рис. 1.4. Главное здание МГУ. Вид сверху

*В центре (в шпиле) находится поворотная ось 2-го порядка. Набор элементов симметрии, описывающий данный объект, выглядит следующим образом:*

$$\begin{aligned} L_2 & - \text{элемент симметрии I рода}, P' - \text{плоскость одного сорта}, \\ P'' & - \text{плоскость другого сорта} \end{aligned} \quad (1.2)$$

В данном случае проходящие плоскости одинаковые. Набор элементов симметрии имеет следующий вид:

$$L_5 5P' \quad (1.3)$$

**Пример 1.2.** В случае параллелепипеда, набор элементов симметрии выглядит так:

$$L'_2 L''_2 L'''_3 P' P'' P''' C \quad (1.4)$$

## История развития кристаллографии

**Выделяют три основных периода в истории развития кристаллографии:**

- Первый период - **эмпирический** (или собирательный) продлился почти до начала XIX века. Это период постепенного накопления фактического материала, выявления и осмыслиения особенностей кристаллов.
- Второй период - **теоретический** (или объяснительный) - XIX век, период теоретического исследования форм и теоретических законов внутреннего строения кристаллов (до 1912 года).

- Третий современный период - **экспериментальный** с отчетливым прикладным направлением (с 1912 года).

- Четвертый период - **предсказательный** - с 2010 года.

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

Внутри кристаллов расположение частиц и атомов строго упорядочено. В отличие от **аморфного** (и недавно открытого **квазикристаллического**) состояния - кристаллическое состояние характеризуется как ближним, так и дальним порядком в расположении частиц.

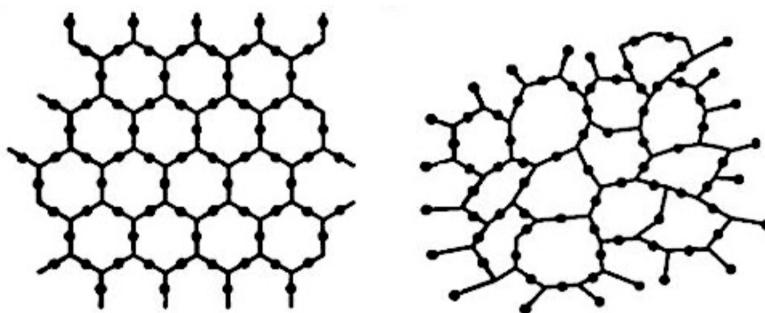


Рис. 1.5. Строение кристалла

Если вокруг атома какого-то сорта (черного шарика) будут на равном расстоянии расположены три белых атома, то такое состояние называется ближним порядком.

Согласно современным представлениям, **кристалл** - это твердое, однородное, анизотропное вещество, способное в определенных условиях самоограняться.

**Однородные кристаллы** - это кристаллы, обладающие внутренней периодичностью, и через равные промежутки пространства одни и те же атомы, группировки атомов, молекулы будут закономерным образом повторяться.

**Анизотропность** - свойство кристалла проявлять определенное физическое свойство в разных свойствах по-разному.

## Кристалл как геометрическая фигура. Теорема Эйлера

**Кристалл** (как геометрическая фигура) - это выпуклый многогранник элементами которого являются следующие фигуры.

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

**Ребро** - линия пересечения двух граней кристалла.



Рис. 1.6. Кристалл

**Вершина** - точка пересечения ребер кристалла.

В выпуклом многограннике сумма чисел его вершин и граней на 2 больше числа его ребер:

$$V + F = E + 2 \quad (1.5)$$

Эту формулу можно легко проверить на платоновых телах (правильных многогранниках). **Правильный многогранник** - это многогранник, который состоит из правильных многоугольников, у которого все вершины топологически идентичны.

Правильный многогранник:

- 1) Выпуклый;
- 2) Все его грани являются равными правильными многоугольниками;
- 3) В каждой его вершине сходится одинаковое число ребер.

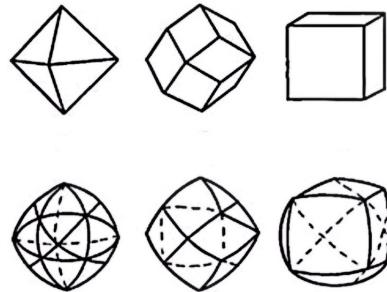


Рис. 1.7. Выпуклые многогранники

### Характеристики правильных выпуклых многогранников

Многогранник	B	G	B + G	P	P + 2	Встречаемость в кристаллах
тетераэдр	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

## Закон постоянства углов. Основной закон симметрии кристаллов

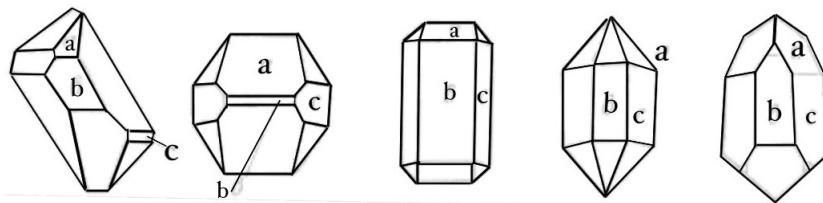


Рис. 1.8. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов

В силу своих особенностей кристаллы могут расти совершенно по-разному. Но если это кристаллы одинакового вещества, даже если они добыты из разных месторождений и даже с разных континентов, то их углы будут характеристическими между соответствующими гранями.

Таким образом, **основной закон геометрической кристаллографии - закон постоянства углов** звучит следующим образом:

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

В 1783 году Ж.Б.Л. Роме-де-Лиль 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.*

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

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

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

Из этого можно вывести следствие, что нельзя правильными пятыми или  $n$ -угольниками (где  $n > 6$ ) выполнить все двумерное пространство без остатка.

Шестиугольникам можно выложить все двухмерное пространство.

В кристаллах нет осей выше 6-го порядка.

Рене-Жюст Аюри первым задумался о принципах внутреннего строения кристалла.

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.*

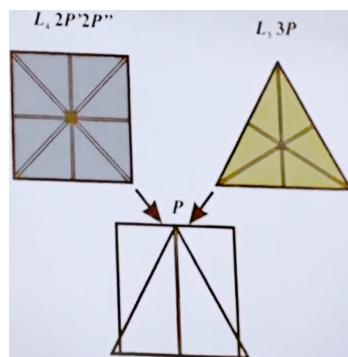


Рис. 1.9. Демонстрация принципа суперпозиции Кюри

В результате наложения двух фигур - квадрата с симметрией  $L_44P$  и треугольника с симметрией  $L_33P$  остается только общий элемент симметрии -  $P$ .

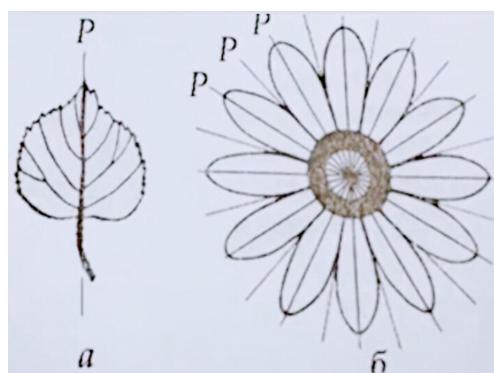


Рис. 1.10. Иллюстрация закона Кюри

Лист обладает одной плоскостью симметрии -  $P(a)$ , цветок - радиально-лучистой симметрией (b).

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

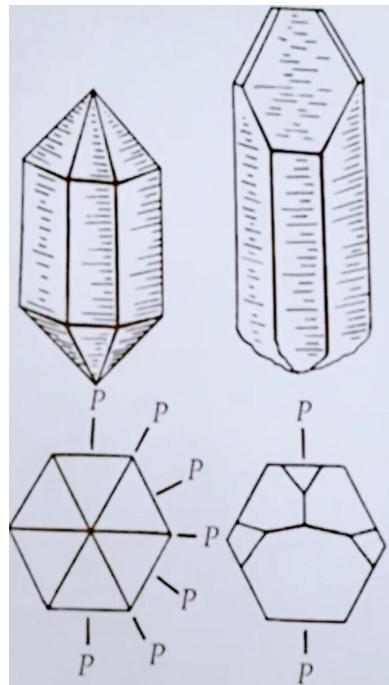


Рис. 1.11. Кристаллы кварца выросшие с вертикально (а) и наклонно (б) ориентированной главной осью

В первом случае направление роста совпадает с направлением вектора силы тяжести, и кристалл приобретает радиально - лучистую симметрию.

В втором случае векторы роста и силы тяжести не совпадают, и в кристалле реализуется лишь одна плоскость симметрии.

Внешняя среда искусно маскирует настоящую симметрию кристалла.

## Лекция 2. Волшебные оси. Проецирование. Теорема Эйлера

К операциям симметрии 1-го рода относят повороты. Всего четыре поворотные оси имеют свое обозначение, потому что в кристаллических многогранниках встречаются только оси этих четырех порядков.

### Доказательство закона Гаюи

Основной закон симметрии кристаллов гласит, что в кристаллических многогранниках порядок осей ограничен набором простых чисел: 1, 2, 3, 4, 6.

Предположим периодическое строение кристалла, т.е. кристалл представляет совокупность однородных точек.

#### Доказательство.

Рассмотрим двумерный случай: (Рис. 2.1)

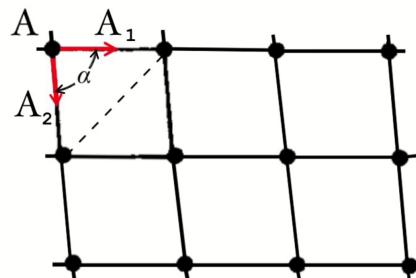


Рис. 2.1. Параллелограмматическая сетка

Пусть есть два периодических пересекающихся в точке узловых ряда с длиной вектора  $a$ . Рассмотрим треугольник, построенный на двух векторах  $AA_1$  и  $AA_2$ . Необходимо понять, какой минимальный угол  $\alpha$  он может иметь. Так как по определению это два кратчайших вектора, то третья сторона не может быть меньше  $a$ . Следовательно, угол  $\alpha$  не может быть меньше  $60^\circ$ . Тогда если угол  $\alpha$  не может быть меньше  $60^\circ$ , то порядок оси не может быть больше 6. Таким образом, наличие решетчатого строения периодического кристалла запрещает  $n$  превышать 6.

Если из начальной точки двинуться вправо, то через вектор  $a$  попадаем в такую же точку. Но если двинуться в обратном направлении, то снова попадем в такую точку, если приложить вектор в одном направлении. Здесь есть ось 2-го порядка -

это поворотная ось (элемент симметрии), которая есть всегда в любом узле и перпендикулярна плоскости чертежа. Она поворачивает на  $180^\circ$  один узел в другой. Если необходимо в большом макроскопическом объекте получить  $L_5$ , то в узловом ряде нужно помимо  $L_5$  внутрь добавить еще  $L_2$ . То есть, чтобы получить объект оси 5-го порядка, узловой ряд должен обеспечить угол, который дает ось 10-го порядка (вдвое большего), потому что ось должна быть четной.

У оси 10-го порядка элементарный угол поворота будет немного меньше, чем  $60^\circ$ . Таким образом, так как ось в узловом ряде должна быть четной, ось 5-го запрещена. Ось 6-го порядка возможна только потому, что это  $L_2$  умноженная на  $L_3$ , и она вписывается в  $60^\circ$ . А  $L_5$  должна быть  $L_{10}$ , но  $L_{10}$  невозможна, потому что элементарный угол получается  $36^\circ < 60^\circ$ .

■

## Элементы симметрий 2-го рода

К элементам симметрии 2-го рода относятся плоскости зеркального отражения и центр инверсии. Рассмотрим элемент симметрии - **зеркальную плоскость**. Зеркальная плоскость симметрии задает операцию отражения. Кристалл, обладающий зеркальной плоскостью, разбивается этим элементом симметрии на две зеркально равные - **энантиоморфные** - части. Плоскость обозначается буквой  $P$  (Рис. 2.2).

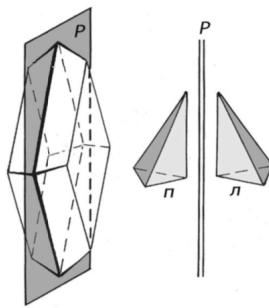


Рис. 2.2. Зеркальная плоскость

**Эквивалентные элементы симметрии** связаны операциями симметрии данного кристалла (Рис. 2.3).

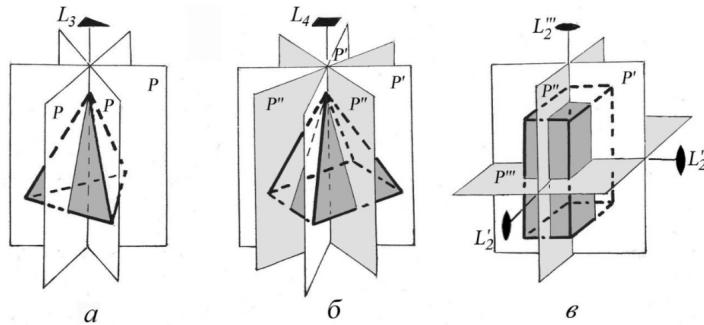


Рис. 2.3. Эквивалентные элементы симметрии кристалла

Эквивалентные и неэквивалентные элементы симметрии кристалла:

$$\begin{aligned} a - L_3 3P \\ b - L_4 4P = L_4 2P' 2P'' \\ c - 3L_2 3P = L'_2 L''_2 L'''_2 P' P'' P''' C \end{aligned} \quad (2.1)$$

При нахождении набора элементов симметрии данного класса они записываются в строчку в следующем порядке:

- Сначала необходимо выписать элемент симметрии 1-го рода, то есть поворотные оси высшего порядка (то, что больше 2),
- затем – поворотные оси 2-го порядка, разбитые по группам.

Дальше записываются элементы симметрии 2-го рода:

- зеркальные плоскости симметрии, разбитые по группам,
- центр инверсии (если он присутствует в рассматриваемом многограннике).

**Пример 2.1.** Рассмотрим следующий случай (Рис. 2.4).

Эта би-пирамида удвоена относительно горизонтальной.

Она обладает следующим набором:

$$L_4 2L'_2 2L''_2 2P' 2P'' P''' C \quad (2.2)$$

Имеем ось 4-го порядка, две оси 2-го порядка одного сорта (они переворачивают объект на  $180^\circ$  вверх и вниз), две оси 2-го порядка, горизонтальная плоскость и центр, который родился в этом кристалле пять раз подряд.

## «Волшебные» оси симметрии

В кристаллах есть пять разных осей ( $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ ) и два принципиально разных элемента симметрии 2-го рода – это плоскость и центр – всего 7 элементов

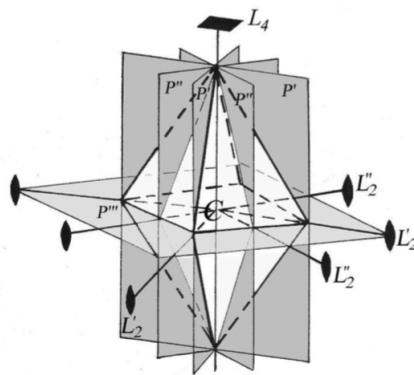


Рис. 2.4. Удвоенная египетская пирамида

симметрии.

Помимо 7 элементов симметрии существует «волшебный» элемент симметрии, который реально существует в кристаллическом многограннике.

**Теорема 2.1.** К элементам симметрии 2-го рода относятся как обычные элементы симметрии (зеркальная плоскость и центр инверсии), так и сложные - зеркально-поворотные или инверсионные оси.

Сложные элементы симметрии позволяют совмещать фигуры путем **двойной мнимой** операции – поворота (операции 1-го рода) и отражения в плоскости или инверсии в точке (операции 2-го рода). При этом нет промежуточного результата или отдельных операций, есть только суперпозиция этих двух мнимых операций (Рис. 2.5).

a)  $\mathcal{Q}_n$

б)  $\mathcal{L}_n$

Рис. 2.5. Обозначения для зеркально-поворотных (а) и инверсионных (б) осей

$n$  - это порядок оси. То есть (а) - это поворот на угол, обеспечивающийся порядком оси  $n$ , и последующее отражение в несуществующей плоскости. (б) - это поворот

на угол вдоль несуществующей оси  $n$ -го порядка, а потом отражение в несуществующем центре (Рис. 2.6).

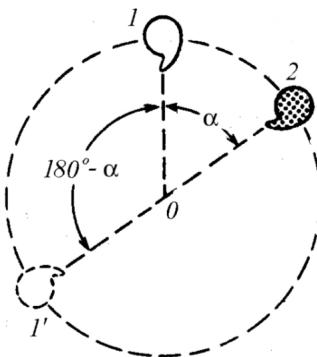


Рис. 2.6. Зависимость между зеркальным и инверсионным поворотами

Правая запятая (1), левая запятая (2). Левая запятая находится как бы через стенку от правой. Чтобы из правой получить левую, необходимо повернуться на угол  $\alpha$ . В левую запятую можно попасть еще одним способом: можно повернуться против часовой стрелки на угол  $180^\circ - \alpha$  и после этого отразиться в несуществующем центре. Тогда мы вновь попадем в левую запятую.

Таким образом, между зеркально-поворотной осью и инверсионной осью есть взаимосвязь:

*Операция каждой зеркальной оси с элементарным углом поворота  $\alpha$   
может быть заменена операцией инверсионной оси с элементарным углом поворота  
 $\alpha' = 180^\circ - \alpha$  (этот поворот осуществляется в другую сторону)*

(2.3)

Проверим, можно ли эти сложные преобразования заменить набором простых элементов симметрии.

**Пример 2.2.** Возьмем два объекта (кружочки и крестик). Пусть все кружочки будут правыми, а все крестики будут левыми (через стенку).

**Случай 1** (Рис. 2.7)

Осуществим путешествие кружочка на  $360^\circ$  или на  $0^\circ$ , после чего он отразится в крестик. Эти два объекта можно просто связать плоскостью экрана.

$N$	З-П ось ( $\alpha$ )	Инверс. ось ( $\alpha'$ )	Что это?
1	$n = 1$ ( $\alpha = 0$ )	$n = 2$ ( $\alpha = 180$ )	Плоскость $P_z$

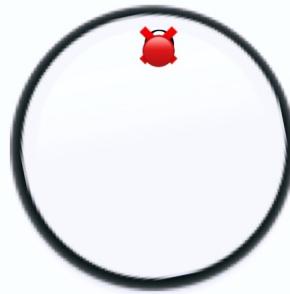


Рис. 2.7. Первый случай

Получаем обычную горизонтальную ось, потому что поворот в данном случае мнимый. То есть, зеркально-поворотная ось 1-го порядка в классификации «волшебных» осей и инверсионная ось 2-го порядка - это одно и то же, и может быть заменена горизонтальной плоскостью.

**Случай 2 (Рис. 2.8)**

Проверим, действительно ли зеркально-поворотная ось 1-го порядка с элементарным углом поворота  $360^\circ$  - это инверсионная ось 2-го порядка.

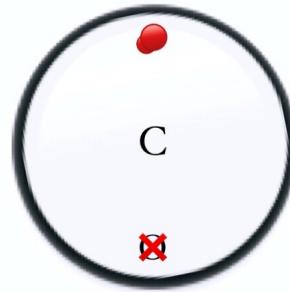


Рис. 2.8. Второй случай

В этом случае кружочек «безжит» по часовой стрелке на  $180^\circ$ , входит в «магический портал» и «выныривает» кружочком.

$N$	З-П ось ( $\alpha$ )	Инверс. ось ( $\alpha'$ )	Что это?
1	$n = 1$ ( $\alpha = 0$ )	$n = 2$ ( $\alpha = 180$ )	Плоскость $P_z$
2	$n = 2$ ( $\alpha = 180$ )	$n = 1$ ( $\alpha = 360$ )	Центр

В другом случае можно обежать в другую сторону на  $180^\circ$  и отразиться в центре. Можно ничего не делать и отразиться в центре. Таким образом, инверсионная ось 1-го порядка - это зеркально-поворотная ось, то есть центр инверсии. Повторная операция крестика вернет на место.

### Случай 3 (Рис. 2.9)

**Зеркально-поворотная ось 3-го порядка** - это устройство, которое сначала поворачивает на  $120^\circ$  по часовой стрелке, а потом отражает в горизонтальной плоскости.

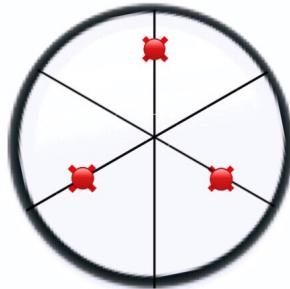


Рис. 2.9. Третий случай

$N$	3-П ось ( $\alpha$ )	Инверс. ось ( $\alpha'$ )	Что это?
1	$n = 1 (\alpha = 0)$	$n = 2 (\alpha = 180)$	Плоскость $P_z$
2	$n = 2 (\alpha = 180)$	$n = 1 (\alpha = 360)$	Центр
3	$n = 3 (\alpha = 120)$	$n = 6 (\alpha = 60)$	$L_3 + P_z$

Действительно ли получилась инверсионная ось 6-го порядка? В этом случае плоскость оказалась настоящей. Зеркально-поворотная ось 3-го порядка тождественно равна инверсионной оси 6-го порядка - это ось 3-го порядка и горизонтальная плоскость. Получился простой набор элементов симметрии.

### Четвертый случай (Рис. 2.10)

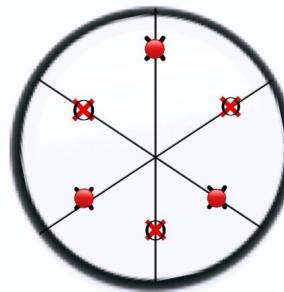


Рис. 2.10. Четвертый случай

**Зеркально-поворотная ось 6-го порядка.** Кружок, совершив путешествие на  $60^\circ$ , превратился в левый крестик. Дальше через  $60^\circ$  крестик превращается в кружочек, и т.д.

$N$	З-П ось ( $\alpha$ )	Инверс. ось ( $\alpha'$ )	Что это?
1	$n = 1$ ( $\alpha = 0$ )	$n = 2$ ( $\alpha = 180$ )	Плоскость $P_z$
2	$n = 2$ ( $\alpha = 180$ )	$n = 1$ ( $\alpha = 360$ )	Центр
3	$n = 3$ ( $\alpha = 120$ )	$n = 6$ ( $\alpha = 60$ )	$L_3 + P_z$
6	$n = 6$ ( $\alpha = 60$ )	$n = 3$ ( $\alpha = 120$ )	$L_3 + C$

Проверим, является ли это инверсионной осью 3-го порядка, потому что  $180^\circ - 60^\circ = 120^\circ$ . Посмотрев на рисунок, все эти шесть фигурок можно связать следующими элементарными объектами симметрии: осью 3-го порядка и центром. Таким образом, инверсионная ось 3-го порядка тождественно равна зеркально-поворотной оси 6-го порядка и может быть заменена простым набором элементов симметрии  $L_3$  и  $C$ .

#### Пятый случай (Рис. 2.11)

Случай Зеркально-поворотной оси 4-го порядка.

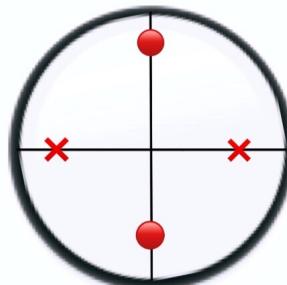


Рис. 2.11. Пятый случай

В этом случае кружок повернулся на  $90^\circ$  по часовой стрелке и отразился в левый крестик. Далее левый крестик прошел путь в  $90^\circ$  и отразился в правый кружок. Правый кружок отразился в левый крестик, и в результате четвертой операции вернулся на место. Таким образом, возникло 4 фигуры, которые нужно связать между собой.

Центра в этом случае нет, потому что иначе под кружком был бы крестик, а над крестиком был бы кружок. Горизонтальные оси 2-го порядка тоже не могут быть, потому что ни в каком случае левый крестик не сможет стать правым кружком. Оказывается, что такой набор нельзя заменить набором элементарных элементов симметрии. Текстово и графически это обозначается следующим образом (Рис. 2.12):

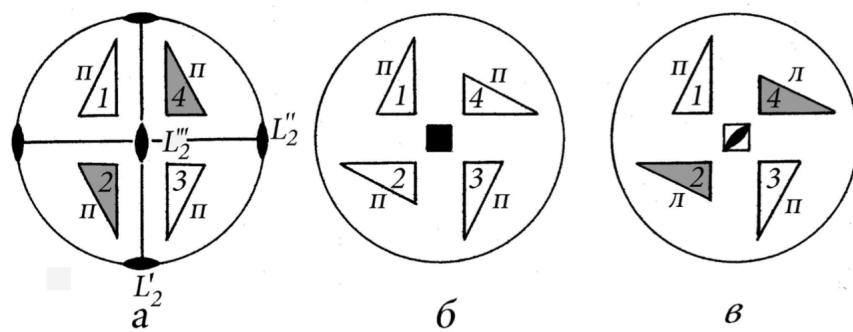


Рис. 2.12. Иллюстрация действий простых и сложных элементов симметрии

<i>N</i>	3-Π ось ( $\alpha$ )	Инверс. ось ( $\alpha'$ )	Что это?
1	$n = 1 (\alpha = 0)$	$n = 2 (\alpha = 180)$	Плоскость $P_z$
2	$n = 2 (\alpha = 180)$	$n = 1 (\alpha = 360)$	Центр
3	$n = 3 (\alpha = 120)$	$n = 6 (\alpha = 60)$	$L_3 + P_z$
6	$n = 6 (\alpha = 60)$	$n = 3 (\alpha = 120)$	$L_3 + C$
4	$n = 4 (\alpha = 90)$	$n = 4 (\alpha = 90)$	Чудо

Рассмотрим действия похожих элементов симметрии (Рис. 2.13):

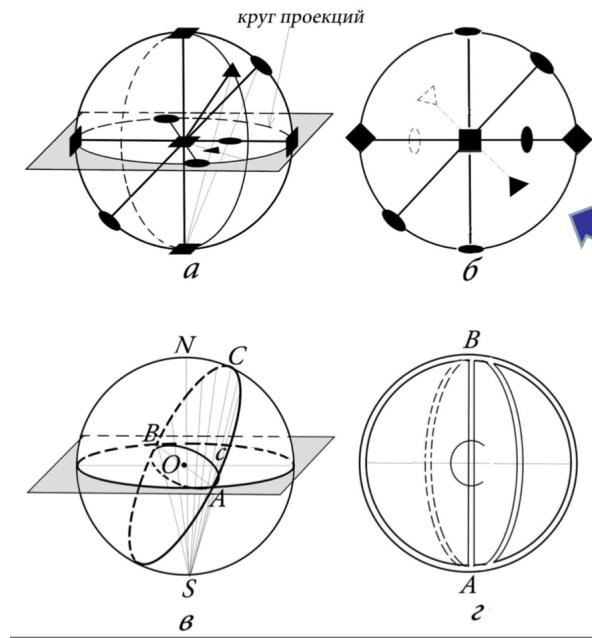


Рис. 2.13. Стереографические проекции элементов симметрии

$L_4$  крутит в верхней полусфере только правые фигуруки. Набор  $L'_2, L''_2, L'''_2$  тоже. В

случае  $L'_4$  (инверсионная ось 4-го порядка) поворотная составляющая равна  $90^\circ$ , и чередуются правые и левые фигурки.

Так как зеркально-поворотные оси 1-го порядка заменялись центром, а инверсионную плоскость 1-го порядка, либо зеркально-поворотную плоскость 2-го порядка с центром. Но можно сделать наоборот – не пытаться заменить сложные оси набором простых. Все без исключения элементы симметрии - это оси, но некоторые из них обычные, а другие «волшебные». Таким образом, мы живем в мире тривиальных и «волшебных» осей симметрии, все элементы симметрии макроскопической кристаллографии - оси. Всего элементов симметрии в кристаллических многогранниках 10;

$$L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, \text{Л}_1(C), \text{Л}_2(P), \text{Л}_3(L_3C), \text{Л}_4, \text{Л}_6(L_3P) \quad (2.4)$$

## Проектирование кристаллов и элементов симметрии

Для того, чтобы не просто описать кристалл, а дать его точную характеристику, потребуется зафиксировать в пространстве все его элементы симметрии, все его ребра, грани и другие интересные точки на поверхности кристалла. А так же необходимо будет прибегнуть к трем способам проектирования кристаллов:

- Построить сферическую проекцию:

Кристалл помещается в начало координат выбранной координатной системы, вокруг него строим сферу бесконечного радиуса. Это нужно для того, чтобы размеры кристалла были ничтожными относительно размера сферы. Например, чтобы все ребра проецировались на экватор. Либо, если нет возможности сделать бесконечно большую сферу, делается сфера конечного радиуса, но с оговоркой, что все плоскости, ребра и т.д. сносятся параллельно через точку проходящую в начало координат. Сферическое проектирование удобно тем, что оно не изменяет никакие угловые или масштабные характеристики.

- Стереографическое проектирование

Сtereографическая проекция - это проекция всего того, что мы видим на сфере на экваториальную плоскость. Для реализации нужны два наблюдателя, один в северном полушарии, а второй в южном. Помимо того, что на плоскости рисуется все видимое на сфере, необходимо еще нарисовать нормали к тому, что мы видим. Потому что если рисовать грани как образы плоскостей, то рисунок будет очень перегружен. Таким образом, построение проекции кристаллических многогранников сводится к тому, что мысленно строится сферическая проекция всего (элементов

симметрии и интересных объектов в самом многограннике). Затем строится стереографическая проекция элементов симметрии, причем строятся только те элементы симметрии, которые находятся в северном полушарии, а те, которые находятся в южном полушарии - додумываются. Последним этапом строится гномостереографические проекции граней, то есть стереографические проекции нормалей граней (кружочек, если грань находится в северном полушарии и крестик, если в южном). Эти положения нормалей задаются с помощью гониометрической информации, с помощью сферических координат. Сферические координаты берутся из специальных приборов (гониометров).

Сферические координаты имеют буквенное обозначение:

$$\begin{aligned}\phi & - \text{Сферическая долгота} \\ \rho & - \text{Сферическая широта}\end{aligned}\tag{2.5}$$

Зафиксируем 0 на северном полюсе и будем спускаться до  $\rho = 180^\circ$ , то есть до южного полюса. а все, что  $90^\circ$  - это экватор. Таким образом, если цифра больше  $90^\circ$ , то это южное полушарие, а если цифра меньше  $90^\circ$ , то это северное полушарие. Направим ось у на восток и будем мерить от положительного выхода оси у.

Систематизируем (Рис. 2.14).

Объект	Сферическая проекция	Стереографическая проекция	Гномостереографическая проекция
Ось симметрии	2 точки - места выхода оси на сфере	Образ на плоскости точки	Дуга большого круга
Плоскость Симметрии	Окружность по поверхности сферы	Образ окружности в верхней полусфере (половина дуги - двойная линия)	Точка - нормаль к плоскости
Грань кристалла	Окружность по поверхности сферы	Образ окружности в верхней полусфере (половина дуги - двойная линия)	Точка - нормаль к плоскости (кружок в верхней полусфере или экваторе с $\rho = 90^\circ$ ) крестик в нижней полусфере

Рис. 2.14. Симметрии

## Теорема Эйлера и ее частные случаи

Так все элементы симметрии - оси, то важная теорема элементов симметрии называется **осевой теоремой**.

**Группа** - это множество объектов с заданной бинарной операцией (\*) у которой есть третий результирующий элемент, и для любой пары элементов ( $a$  и  $b$ ) этой группы определен третий результирующий элемент  $c = a * b$  того же множества.

При этом, группой может быть лишь то множество, которое соответствует следующим условиям:

- **Ассоциативность**  $(a * b) * c = a * (b * c)$
- **Существование единичного члена**, то есть для любого элемента группы должно выполняться равенство  $e * a = a * e = a$
- **Обратимость**. Для любого элемента существует элемент  $a^{-1}$  из этого множества, что выполняется равенство  $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$

*Случай ассоциативности:*

Если повернуться вокруг оси 2-го порядка, потом отразиться в центре, потом отразиться в плоскости и попасть в точку, то это все равно, что повернуться вокруг оси 2-го порядка, отразиться в плоскости, потом отразиться в центре и появится в той же точке.

*Случай единичного элемента:*

Это все равно, что применить ось 2-го порядка, потом применить ось 1-го порядка, либо ничего не сделать. Для кристаллографии ось  $e$  - это ось 1-го порядка.

*Случай обратимости:*

Это то же самое, что повернуться на  $90^\circ$  по часовой стрелке, потом передумать и развернуться на  $90^\circ$  против часовой стрелки, и оказаться в исходной позиции. Таким образом, обратимость - это действие элемента симметрии в другую сторону.

Получается, что симметричные операции всегда образуют группу. Это позволяет рассматривать теорию симметрии как раздел математической теории множеств и использовать математический аппарат теории абстрактных групп для описания элементов симметрии и их взаимодействий. А можно понять математические абстракции и использовать для простых кристаллографических образов. Так как кристаллография живет в мире обычных и «волшебных» осей, которые осуществляют некий поворот, начало координат закреплено в ядре земли, в центре, то перемещать будем объект (студента).

Допустим, турист летает на самолете. Перенесемся на 20 месяцев вперед. Красная точка - это студент в Москве. Дальше ему нужно будет переместиться в Симферополь. По поверхности земного шара осуществляется угловое пересечение, обозначенное буквой А. Это действие некоторой оси вращения. Угол вращения в этом случае не важен, так как теорема работает для всех угловых перемещений. Теперь студент попал в Симферополь, оттуда нужно попасть в город Миасс. Теперь действует другой элемент симметрии, и попадаем в точку три. Далее нужно вновь попасть обратно в Москву. Так как на поверхности сферы есть точки 1 и 3, то через них можно провести дугу, то есть сделать перемещение С, которое в данном случае более короткое и вернет студента в исходную позицию с помощью другой операции симметрии, которая символизируется здесь перемещением по поверхности в виде дуги С. Если повороты А и В порождают очередное вращение С, вращения В и С порождают вращение А, а вращения А и С порождают вращение В, то есть эти три элемента взаиморавные, и два элемента собранных вместе обязательно порождают третий. Таким образом получилась замкнутая группа из трех элементов симметрии.  $A * B * C = e$ , потому что это возвращение в исходную точку. Получился элемент симметрии, который может существовать сам по себе, но если к нему добавить другой, то они обязательно породят третий элемент симметрии.

**Теорема 2.2.** *Осевая теорема действует на все элементы симметрии точечных групп без исключения. Потому что и плоскость, и центр - это оси. Взаимодействие двух любых осей симметрии  $n$ -го порядка приводит к возникновению третьей оси симметрии. Результирующая ось будет поворотной, если работают две оси одного качества, и инверсионной осью, если порождающие оси будут разного качества.*

### Пример 2.3. Первый случай (Рис. 2.15)

Даны две плоскости, встретившиеся под углом  $90^\circ$ . Если отразить правый треугольник, то он станет левым.

Если рассмотреть в общем виде и вместо угла  $90^\circ$  взять угол  $\alpha$ , то можно вывести следующую закономерность:

Если две плоскости встречаются под углом  $\alpha$ , то результатом их взаимодействия будет поворотная ось порядка  $\frac{360}{\alpha}$ . Если две плоскости встречаются под углом  $90^\circ$ , то по линии их пересечения пойдет плоскость 2-го порядка.

Таким образом, мы рассмотрели взаимодействие двух инверсионных осей 2-го порядка под определенным углом. Угол между инверсионными осями будет такой

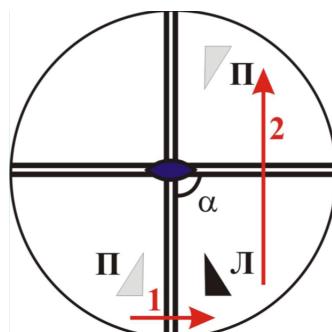


Рис. 2.15. Случай один

же как и угол между плоскостями, потому что плоскость фиксируется нормалью к ней.

**Пример 2.4. Второй случай (Рис. 2.16)**

Даны две оси 2-го порядка, повернутые на некоторый угол.

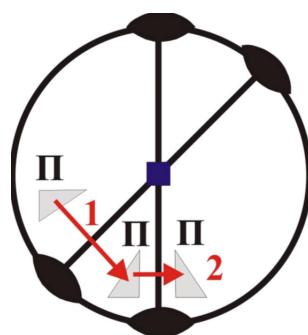


Рис. 2.16. случай два

Правый треугольник повернулся и остался правым треугольником только с другой стороны. Потом он повернулся и «вынырнул». Таким образом, здесь будет поворотная ось  $n$ -го порядка, проходящая через точку пересечения двух осей и взаимно перпендикулярная им обоим. В данном случае под углом  $45^\circ$  пересеклись две оси симметрии.

В общем случае, если под углом  $\alpha$  встречаются две поворотные оси 2-го порядка, то результатом их взаимодействия будет поворотная ось порядка  $\frac{360^\circ}{2\alpha}$ , проходящая через точку их пересечения и взаимно перпендикулярная им обоим.

## Лекция 3. Основы сферической тригонометрии. Вывод классов симметрии

### Теоремы, справедливые для выпуклых многогранников.

Для многогранников справедлива следующая теорема математической топологии:

**Теорема 3.1.** Количество вершин плюс количество граней равно количеству ребер плюс два.

В любом многограннике сумма всех углов между ребрами, сходящимися в одной вершине, всегда меньше  $360^\circ$  (Рис. 3.1).

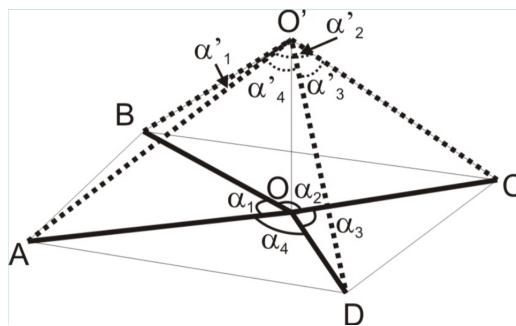


Рис. 3.1. Многогранник

Представим плоскость, которая ограничена точками А, В, С, Д. В этой плоскости поставим точку О и проведем линии, которые будут обозначать будущие ребра. Если просуммировать все углы  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ , то будет  $360^\circ$ . Дальше поднимем точку О на некоторую высоту. Как только она выйдет за пределы плоскости, то все углы  $\alpha_n$  поменяются. Поскольку перемещение происходит медленно и поступательно, то это будет непрерывная функция, а в пределе она уйдет в бесконечно малый угол. Поэтому как только точка О выйдет из плоскости, угол начнет уменьшаться.

В случае многогранников в вершине сходятся некоторые грани. Минимальный многоугольник, который может быть гранью - треугольник.

**В вершине могут сходиться следующие фигуры:**

- 1) 3 равносторонних треугольника с углом  $60^\circ$ .  $360^\circ \times 3 = 180^\circ < 360^\circ$  Получается тетраэдр.
- 2) 4 равносторонних треугольника с углом  $60^\circ$ .  $60^\circ \times 4 = 240^\circ < 360^\circ$ . Октаэдр

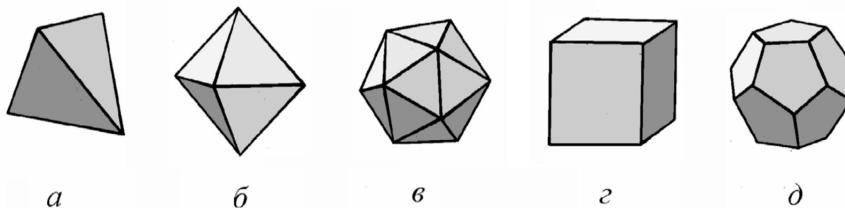


Рис. 3.2. Правильные многогранники

- 3) 5 равносторонних треугольников с углом  $60^\circ$ .  $60^\circ \times 5 = 300^\circ < 360^\circ$ . **Икосаэдр**
- 4) 3 квадрата.  $90^\circ \times 3 = 270^\circ < 360^\circ$ . **Гексаэдр**
- 5) 3 правильных пятиугольника.  $108^\circ \times 3 = 324^\circ < 360^\circ$ . **Додекаэдр**

Из шестиугольников нельзя построить правильный многогранник.

## Основы сферической геометрии. Свойства внутренних углов сферического треугольника.

Леонард Эйлер показал, что геометрия на сфере и геометрия на плоскости сильно отличаются.

Необходимо разобрать все возможные варианты сферических треугольников, в вершинах которых находятся оси кристаллографических порядков. Поставим некоторый объект (таракана) в точку ( $\phi = 90^\circ$ ,  $\rho = 90^\circ$ ). Теперь начнем его крутить. Для начала поместим в северный полюс ось 4-го порядка. Ось 4-го порядка - это устройство которое может крутить мир на  $90^\circ$ . Совершим тараканом путешествие в точку ( $\phi = 0^\circ$ ,  $\rho = 90^\circ$ ). в точку ( $\phi = 90^\circ$ ,  $\rho = 90^\circ$ ) поместим ось 2-го порядка. Эта ось действует на таракана, и он окажется в другой точке. Исходя из частного случая теоремы Эйлера следует, что если есть ось 4-го и ось 2-го порядков, то ось 4-го порядка возникнет в случае, если две оси 2-го порядка будут пересекаться под углом  $45^\circ$ . Тогда, чтобы таракан вернулся обратно, необходимо в его нынешнюю точку поместить ось 2-го порядка под углом  $45^\circ$ . Тогда таракан прокрутится вокруг нее и попадет в свою исходную точку (Рис. 3.3).

Таким образом, первое угловое путешествие из точки 1 в точку 2 - это дуга в  $90^\circ$ . Потом таракан повернулся на  $180^\circ$ , а потом еще на  $180^\circ$  и попал в исходную точку. Заштрихованная область на рисунке (3.3) - это сферический треугольник, в вершинах которого находятся оси кристаллографических порядков, которые обеспечивают перемещение таракана. Это сферический треугольник с углами  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ , то есть вдвое меньше, чем угловые расстояния дуг, по которым перемещался таракан.

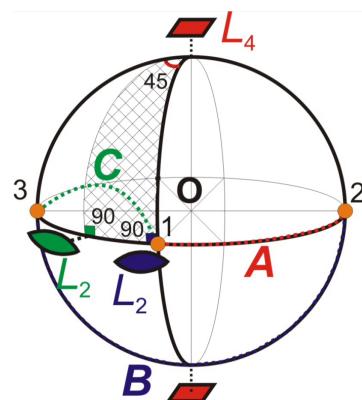


Рис. 3.3. Сфера и сферический треугольник

Таким образом, можно формулировать утверждение в общем виде:

**В сферическом треугольнике АВС, углы А, В и С при вершинах равны половинам элементарных углов поворота осей, осуществляющих повороты, т. е.  $A = \frac{\alpha}{2}$ ,  $B = \frac{\beta}{2}$  и  $C = \frac{\gamma}{2}$ .**

Элементарные углы поворота сферических осей:

- 1)  $L_1 - 360^\circ \rightarrow 180^\circ$
  - 2)  $L_2 - 180^\circ \rightarrow 90^\circ$
  - 3)  $L_3 - 120^\circ \rightarrow 60^\circ$
  - 4)  $L_4 - 90^\circ \rightarrow 45^\circ$
  - 5)  $L_6 - 60^\circ \rightarrow 30^\circ$
- (3.1)

Теперь необходимо разобрать все сферические треугольники с такими внутренними углами, и все возможные сочетания дадут разрешенные комбинации ориентации поворотных или инверсионных осей кристаллографических порядков относительно друг друга.

Также Эйлер вывел утверждение, что сумма углов сферического треугольника должна удовлетворять условию:

$$180^\circ < S \leq 540^\circ \quad (3.2)$$

Начнем перебор:

№	Сочетания осей	Сумма углов
1	$L_1, L_1, L_1$	$540^\circ$
2	$L_2, L_1, L_1$	$180^\circ + 180^\circ + 90^\circ = 450^\circ$
3	$L_3, L_1, L_1$	$360^\circ + 60^\circ = 420^\circ$
4	$L_4, L_1, L_1$	$360^\circ + 45^\circ = 405^\circ$
6	$L_3, L_1, L_1$	$360^\circ + 30^\circ = 390^\circ$
	$L_2, L_2, L_1$	$360^\circ + 60^\circ = 420^\circ$

С точки зрения сферической тригонометрии первый случай возможен. Осей  $L_1$  может быть бесконечно много, так как ось 1-го порядка можно провести где угодно.

Во втором случае ось 2-го порядка выходит из северного полюса. Этот случай разрешен.

Третий случай тоже возможен,  $L_3$  нужно поставить в северный полюс.

№	Сочетания осей	Сумма углов
1	$L_2, L_2, L_1$	Случай невозможен

Случай  $L_2, L_2, L_1$  - невозможен, так как две оси 2-го порядка, встретившись под прямым углом, взаимодействуют между собой так, что порождает третью ось, которая будет взаимно перпендикулярна им обеим и будет проходить через точку их пересечения. Сумма внутренних углов получившегося сферического треугольника будет равна  $270^\circ$ .

Три оси 2-го порядка будут неэквивалентны. Это значит, что набор нельзя записать как  $3L_2$ .

**Допустимые сочетания осей:**

№	Сочетания осей	Сумма углов
1	$L_2, L_2, L_2$	$90^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 270^\circ$
2	$L_3, L_2, L_2$	$90^\circ + 90^\circ + 60^\circ = 240^\circ$
3	$L_4, L_2, L_2$	$90^\circ + 90^\circ + 45^\circ = 225^\circ$
4	$L_6, L_2, L_2$	$90^\circ + 90^\circ + 30^\circ = 210^\circ$
5	$L_3, L_3, L_2$	$60^\circ + 60^\circ + 30^\circ = 210^\circ$
6	$L_4, L_3, L_2$	$45^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 195^\circ$
7	$L_5, L_3, L_2$	$36^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 186^\circ > 180^\circ$

В случае, если две оси 2-го порядка встретятся под углом  $60^\circ$ , то по линии их пересечения родится ось 3-го порядка. Из этих трех осей два элемента обязательно

породят третий, так как они равноправны (Рис. 3.4).

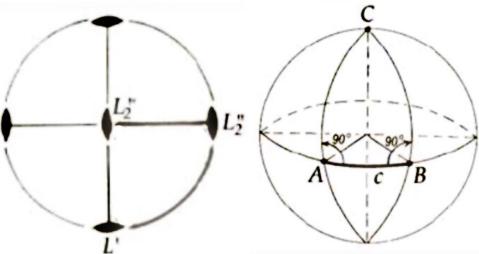


Рис. 3.4. Случай №1

После того, как  $L_2$  и  $L_3$  провзаимодействовали, родилась ось  $L''_2$ . Дальше ось 3-го порядка крутит ось 2-го порядка на  $120^\circ$ , и получилась эквивалентная  $L''_2$ . В результате получается осевой класс  $L_33L_2$ .

Рассмотрим случай с осью 4-го порядка. В этом случае оси 2-го порядка должны встретиться под углом  $45^\circ$  (Рис. 3.5).

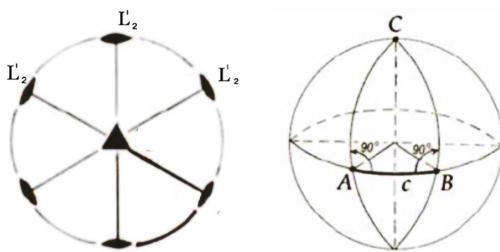


Рис. 3.5. Случай №2

Ось 4-го порядка взаимодействует с  $L'_2$  и поворачивает ее на  $90^\circ$ . Дальше она снова повернет ось 2-го порядка на  $90^\circ$ , потом сама повернется на  $90^\circ$ .  $L''_2$  тоже поворачивается на  $90^\circ$ . Правильно этот класс записывается так:  $L_42L_22L_2$ .

Для того, чтобы получилась ось 6-го порядка, осям 2-го порядка необходимо встретиться под углом  $30^\circ$  (Рис. 3.6).

Под углом  $30^\circ$  встретились  $L'_2$  и  $L''_2$ . Ось 6-го порядка поворачивает на  $60^\circ$ , тогда  $L'_2$  поворачивается на  $60^\circ$ . Дальше она снова повернется на  $60^\circ$ , следующим поворотом  $L'_2$  совпадет с исходной позицией.  $L''_2$  тоже поворачивается на  $60^\circ$  до тех пор, пока не попадет в свою исходную позицию. Таким образом, получилось шесть осей 2-го порядка. Можно заметить интересную закономерность: какой порядок главной оси, столько будет осей 2-го порядка в горизонтальной плоскости, но они могут быть как одного, так и разных сортов. В случае с осью 6-го порядка оси будут разного сорта. Тогда этот класс можно записать как  $L_63L'_23L''_2$ .

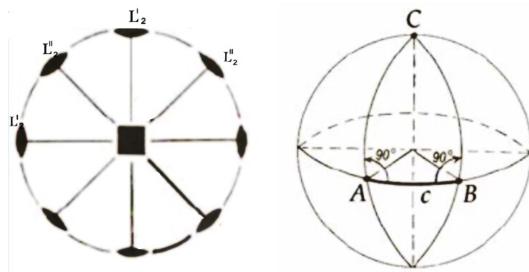


Рис. 3.6. Случай №3

**Случай 5.** такой сферический треугольник существует.

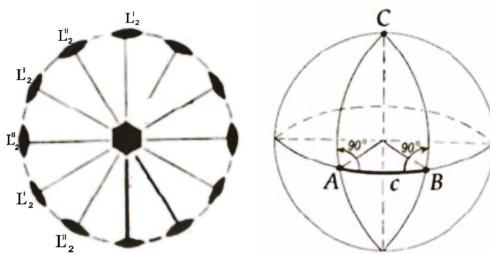


Рис. 3.7. Случай №4

$L_2$  поворачивает  $L_3$  на  $180^\circ$ , а  $L_3$  поворачивает  $L_2$ . Всего на чертеже изображено 4 одинаковые оси 3-го порядка и 3 одинаковые оси 2-го порядка. Этот кристаллографический класс выглядит как  $3L_24L_3$ . Это почти осевой набор тетраэдра (Рис. 3.7).

**Случай 6.** В этом случае сфера разрезается на 48 частей.  $L_4$  и  $L_3$  взаимодействуют с  $L_2$ . Здесь нарисовано три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка и шесть осей 2-го порядка. Оси 4-го порядка эквивалентны между собой, как и оси 2-го и 3-го порядков. Тогда получаем класс  $3L_44L_36L_2$ . Получается осевой набор октаэдра и гексаэдра.

**Случай 7.** Не встречается в кристаллах, но он сферически не запрещен, потому что  $186^\circ > 180^\circ$ .

Элементы симметрии располагаются на сфере не в хаотичном порядке.

## Вывод классов симметрии низшей и средней категорий в символике Браве.

За основу можно взять все существующие в кристаллах поворотные оси симметрии. Получим пять исходных классов  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_6$  (Рис. 3.8).

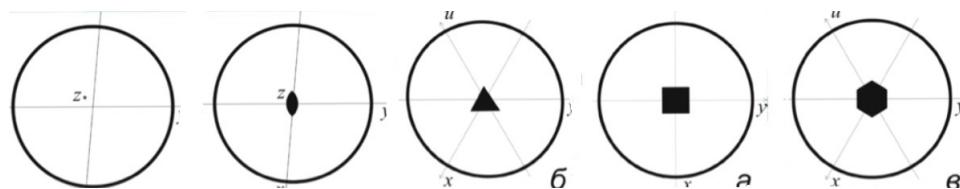


Рис. 3.8. Поворотные оси симметрии

Дальше к этим классам симметрии можно добавить вертикальную плоскость (Рис. 3.9). В первом случае инверсионная плоскость 2-го порядка смотрит на северный полюс. Плоскость горизонтальная, а нормаль к ней, которая задает ее направление, идет на южный полюс. Это выход инверсионной оси 2-го порядка с координатами ( $\rho = 0, \phi = \pi/2$ ). В остальных случаях направление южный - северный полюс уже занято поворотной осью. Тогда плоскости нормали к инверсионным осям располагаются в экваториальной плоскости. Можно заметить закономерность, что каков порядок главной поворотной оси, столько вертикальных плоскостей будет на чертеже.

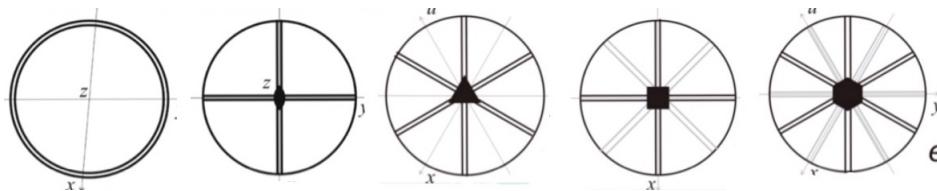


Рис. 3.9. Вертикальная зеркальная плоскость

В первом случае плоскости неэквивалентны. Во втором случае плоскости эквивалентны, потому что поворот на  $120^\circ$  превращает одну плоскость в другую. В случае четырех плоскости неэквивалентны. В пятом случае три плоскости одного сорта, три плоскости другого сорта.

Таким образом, получаем еще пять классов, которые содержат и оси, и вертикальные плоскости:

$$\begin{aligned}
 L_1 &\longrightarrow P \\
 L_2 &\longrightarrow L_22P \\
 L_3 &\longrightarrow L_33P \\
 L_4 &\longrightarrow L_44P \\
 L_6 &\longrightarrow L_66P
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Дальше можно добавить горизонтальную плоскость (Рис. 3.10).

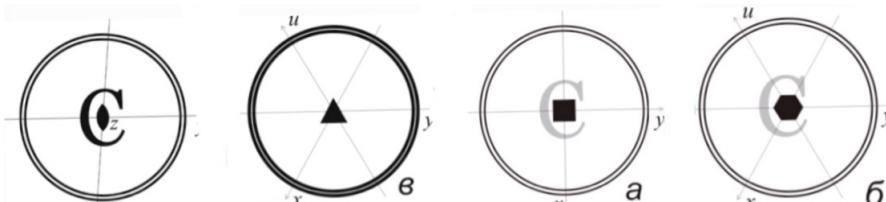


Рис. 3.10. Горизонтальная зеркальная плоскость

Если к осям 2-го порядка добавить горизонтальную плоскость, то получается еще один элемент симметрии - центр. И у осей 4-го, и у осей 6-го порядком будет то же самое, потому что оси этих порядков содержат ось 2-го порядка. В случае оси 3-го порядка центр не появится, потому что ось нечетная. Таким образом, получаются еще четыре класса:

$$\begin{aligned}
 L_1 &\longrightarrow P \\
 L_2 &\longrightarrow L_2PC \\
 L_3 &\longrightarrow L_6 \\
 L_4 &\longrightarrow L_4PC \\
 L_6 &\longrightarrow L_6PC
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Теперь можно добавить горизонтальную ось 2-го порядка (Рис. 3.11).

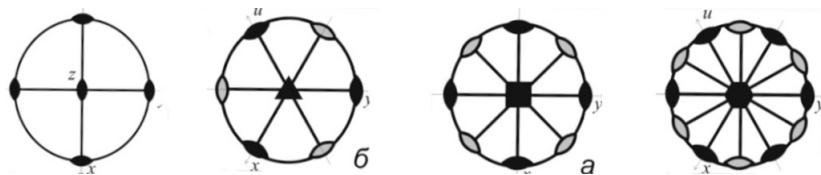


Рис. 3.11. Горизонтальная ось симметрии 2-го порядка

Получаем:

$$\begin{aligned}
 L_1 &\longrightarrow L_2 \\
 L_2 &\longrightarrow 3L_2 \\
 L_3 &\longrightarrow L_33L_2 \\
 L_4 &\longrightarrow L_42L'_22L''_2 \\
 L_6 &\longrightarrow L_63L'_23L''_2
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Дальше к нечетным осям добавим центр (Рис. 3.12).

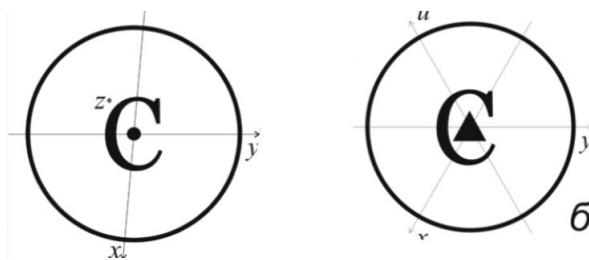


Рис. 3.12. Операция инверсии в точке

$$\begin{aligned} L_1 &\longrightarrow C \\ L_3 &\longrightarrow L_3 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Добавим инверсионные оси 4-го порядка (Рис. 3.13).

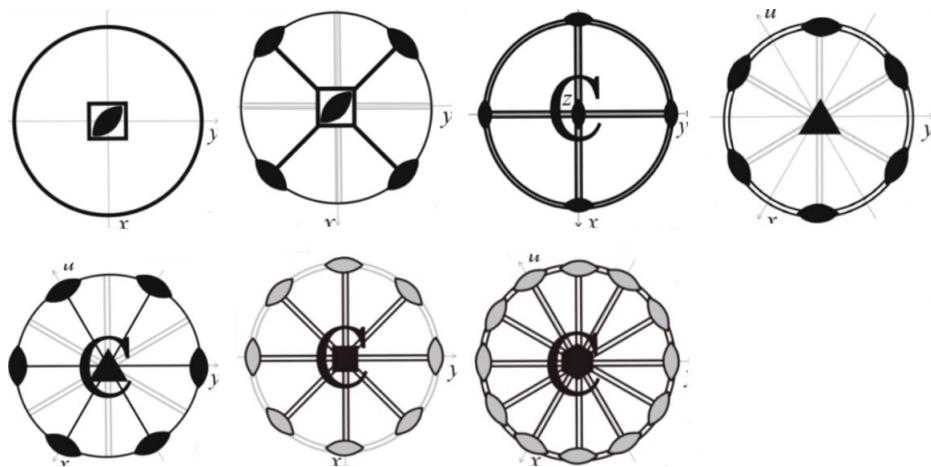


Рис. 3.13. Первый случай

В направлении северного полюса добавим ось 4-го порядка. Если к нему добавить ось 2-го порядка, то появится плоскость (две). Если к плоскости добавить плоскость, то появятся оси 2-го порядка.

Следующий класс:

$$\begin{aligned} L_4 &\longrightarrow L_4 2L_2 2P \\ L_2 &\longrightarrow 3L_2 3PC \\ L_3 &\longrightarrow L_3 3L_2 4P, L_3 3L_2 3PC \\ L_4 &\longrightarrow L_4 2L'_2 2L''_2 5PC \\ L_6 &\longrightarrow L_6 3L'_2 3L''_2 7PC \end{aligned} \quad (3.7)$$

Осталось добавить классы с наклонными осями 3-го порядка (Рис. 3.14).

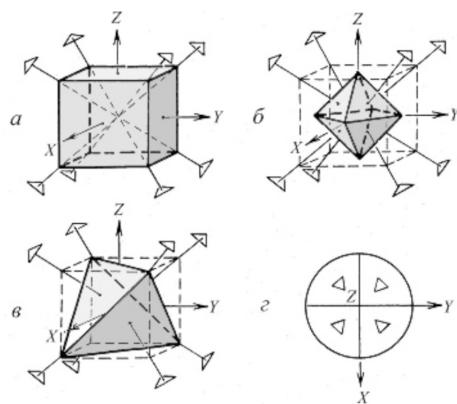


Рис. 3.14. Классы с наклонными осями

В кубе наклонные оси идут через вершины, и их четыре штуки. В октаэдре они входят в центр треугольной грани и выходят через центр противоположной грани. В тетраэдре оси полярные, они входят в вершину, а выходят из центра треугольных граней.

Разберемся с тетраэдрическими классами.

$$L_3 L_3 L_2 \longrightarrow 60^\circ + 60^\circ + 90^\circ = 210^\circ \quad (3.8)$$

К изначальному классу только в трех местах можно что-то добавить. Можно добавить центр инверсии, можно добавить горизонтальную плоскость, можно добавить диагональную плоскость (Рис. 3.15).

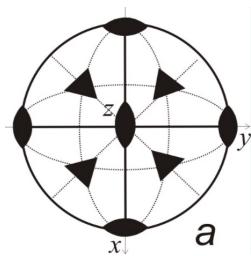


Рис. 3.15. Изначальный класс

Если добавить центр и горизонтальную плоскость, то мы перейдем к следующему классу (Рис. 3.16).

Этот класс содержит три эквивалентные координатные плоскости и трижды рожденный центр инверсии.  $3L_2 4L_3 3PC$ . Здесь три плоскости одного сорта, потому что они связаны наклонной осью 3-го порядка. В этом классе центр родился три раза.

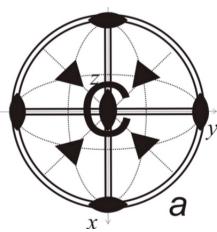


Рис. 3.16. Новый класс

$3L_24L_3$ . Три оси 2-го порядка абсолютно эквивалентны потому что связаны поворотом оси вокруг 3-го порядка. Оси 2-го порядка повысили свой ранг и стали инверсионными осями 4-го порядка (Рис. 3.17).

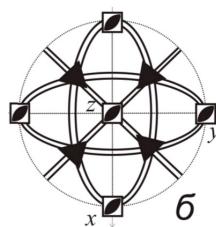


Рис. 3.17. Новый класс

Таким образом получаем:

$$3L_44L_36P \quad (3.9)$$

Рассмотрим класс с октаэдрическим осевым набором:

$$3L_44L_36L_2 \quad (3.10)$$

Дальше только в трех местах можно вставить элементы симметрии. Либо центр инверсии в центр, либо включить горизонтальную плоскость, либо включить вертикальную плоскость. Но в этом случае, что бы мы ни вставили, получим одно и то же (Рис. 3.18).

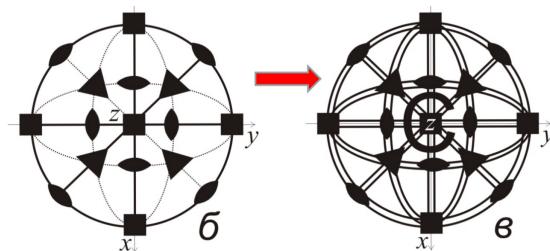


Рис. 3.18. Октаэдр

## Лекция 4. Координатные системы. Категории. Сингонии. Символики

Элементы симметрии могут встречаться только в определенном порядке, под определенными углами. Эти правила взаимодействия определили то, что в кристаллографии существует всего 32 класса. 32 класса можно систематизировать – разделить на группы, которые называются **категории и сингонии**.

### Координатные системы

Декарт вводил систему как упорядоченную систему двух или трех (если речь идет о пространстве) пересекающихся осей с общим началом отсчета и общей единицей длины. В кристаллографии пользоваться декартовой системой неудобно, так как в этом случае симметрия может вступить в противоречие с координатной системой. Чтобы не было противоречий между матрицей и объектом, матрица должна иметь симметрию объекта. Координатные оси должны будут выбираться исключительно по особым направлениям. Координатная система будет не одна.

**Особые направления** - оси симметрии (поворотные или инверсионные). То есть это поворотные оси и нормаль к плоскости. Среди особых направлений выделяются **суперособые**, которые называются единичным направлением. **Единичное направление** - это направление, которое в кристалле не повторяется. Классы с единственным направлением встречаются как и в высокосимметричных объектах, так и в низкосимметричных. Все средние классы с одной единственной осью высшего порядка - это классы с единственным направлением. Это единичное направление совпадает с осью высшего порядка, ее всегда ориентируют вертикально (вдоль оси  $z$ ).

В нашей трехмерной реальности 3 оси, мы отказываемся от постулата, что углы между осями всегда прямые. Метрические характеристики отвечают за масштабные отрезки. В этом случае равные масштабные отрезки по осям означают эквивалентности этих осей (Рис. 4.1).

Координатные системы характеризуются метрическими параметрами и угловыми параметрами (углы между координатными осями). Эти углы определяются элементами симметрии, то есть углы и метрические характеристики задаются на координатной системе элементами симметрии, а точнее их комбинациями.

По степени эквивалентности координатных направлений, по равенству метрических отрезков, все 32 класса делятся на 3 большие группы, которые называются **категориями**. (Рис. 4.3)

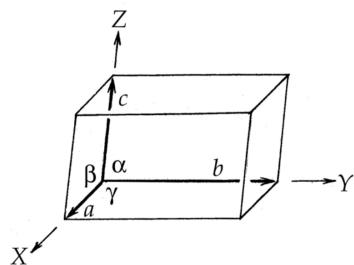


Рис. 4.1. Координатная система

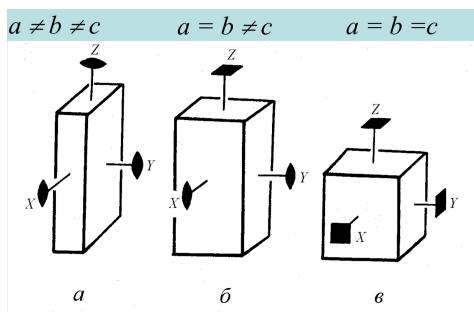


Рис. 4.2. Три разные категории

Несмотря на то, что во всех трех случаях углы по  $90^\circ$ , метрические отрезки - разные. В этом случае будет частичная эквивалентность и она закреплена на симметрийном уровне, так как направление оси  $x$  полностью эквивалентно оси  $y$ . Это обеспечивает ось высшего порядка.

Случайно равными могут оказаться и неэквивалентные объекты, но если что-то эквивалентно, то они обязательно равны. В случае кирпича невозможны никакие оси высших порядков, потому что ось высших порядках реально может связать два неколлинеарных направления, а ось 2-го порядка этого сделать не может. В низшей сингонии, которая характеризуется неэквивалентностью всех осей, не могут присутствовать оси высших порядков, а ось 2-го порядка может. Наличие одной оси высшего порядка обеспечивает частичную эквивалентность средней категории и несколько осей высшего порядка обеспечивают полную эквивалентность всех осей. В этом случае мы получим настоящую декартову систему координат. Но она реализуется только для пяти классов. Для остальных классов она непригодна.

**Категория** – это объединение классов симметрии по принципу соотношения масштабных отрезков. Категории – это самые большие группы классов.

Категории делятся на три типа:

1) *Низшая категория*  $a \neq b \neq c$  В низшей категории есть оси только низших по-

рядков.

2) *Средняя категория*  $a = b \neq c$  В этой категории присутствует одна ось высшего порядка.

3) *Высшая категория*  $a = b = c$  В этой категории осей высшего порядка больше одной.

В свою очередь категории делятся на *сингонии*. Деление на сингонии происходит по принципу разделения угловых характеристик. Существует 6 сингоний. Низшая категория делится на 3 сингонии:

1) **Ромбическая сингония**

2) **Моноклинная сингония**

3) **Триклиновая сингония**

Во всех трех сингониях все метрические отрезки будут разными, разница будет только в угловых характеристиках.

1) **Ромбическая сингония** (Рис. 4.3)

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

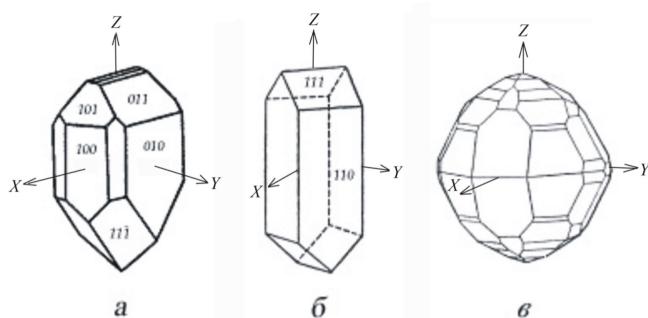


Рис. 4.3. Ромбическая сингония

а) В случае с симметрией  $L_22P$  с направлениями все хорошо. Ось  $z$  совмещена с единичным направлением. А еще есть две нормали к плоскости, которые находятся под прямым углом друг к другу. Т.к. ось  $z$  всегда направлена на восток, а ось  $z$  на нас, то ось  $x$  остается направить вниз. Это правая система координат.

б) В случае  $3L_2$  три взаимно перпендикулярных оси 2-го порядка, поэтому оси координат направлены по этим осям.

3) В ромбической сингонии нет проблем с выбором осей.

2) **Моноклинная сингония** (Рис. 4.4)

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ и угол моноклинности } \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c$$

В этом случае два угла прямые. Визуализацию моноклинной системы можно представить в виде параллелепипеда. Чтобы понять, почему возникает два прямых

угла, можно рассмотреть моноклинный класс  $L_2PC$  – это класс с осью 2-го порядка, перпендикулярной плоскостью и центром инверсии. Здесь есть особое направление, ось 2-го порядка и совмещенная с этой осью нормаль с к плоскости. Таким образом, ось  $z$  нужно направить точно перпендикулярно плоскости. Также есть плоскость в которой можно расположить еще два элемента симметрии, еще две координатные оси. Ось  $u$  принято направлять на восток, а ось  $x$  по отношению к ней можно направить любым образом, потому что нет никакого элемента симметрии, который закрепил бы этот угол. Поэтому угол, под которым будет направлена ось  $x$ , будет отдельно выбираться для каждого вещества. Он будет выбран по какому-нибудь ребру кристалла. Таким образом, сколько существует моноклинных кристаллов, столько существует и координатных систем, потому что угол  $\gamma$  – это индивидуальная характеристика каждого вещества.

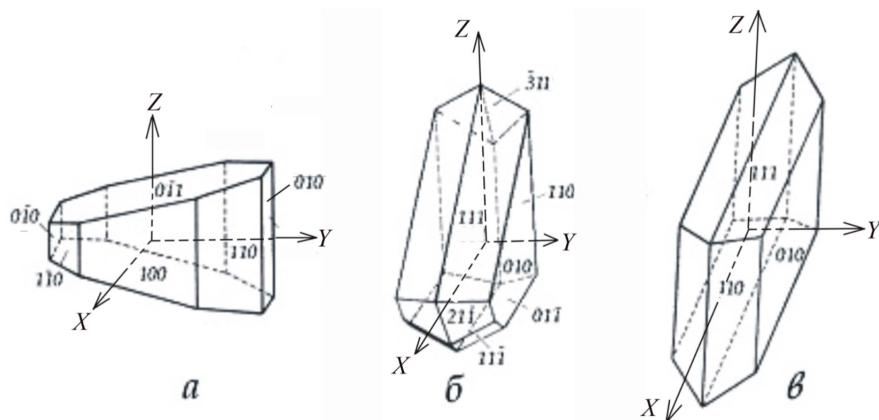


Рис. 4.4. Моноклинная сингония

а) В этом случае присутствует одна ось 2-го порядка, с ней совмещается ось  $z$ , а два других направления неоднозначно выбираются в плоскости стереографической проекции. То есть, если не хватает особых направлений, не хватает элементов симметрии, то координатные оси будут выбираться по реальным объектам. Тогда координатные системы становятся индивидуальными для каждого вещества.

### 3) Триклинина сингония (Рис. 4.5)

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma, a \neq b \neq c$$

Триклинина сингония самая низкосимметричная, все ее углы косые, то есть они не равны  $90^\circ$ . В триклинической сингонии существуют классы с одним центром инверсии или вообще без нетривиальных элементов симметрии. Так как нет никакого элемента симметрии, нет особых направлений, и поэтому зафиксировать координатные оси нечем.

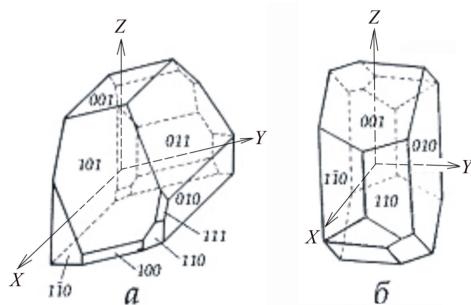


Рис. 4.5. Триклиническая сингония

Триклиническая сингония не имеет особых направлений, поэтому в этом случае координатные оси выбираются под косыми углами.

**Средняя категория** (Рис. 4.6) состоит из двух сингоний – тетрагональной и гексагональной. Раньше в этой категории была еще тригональная сингония, но уже несколько десятков лет тригональная и гексагональная сингония объединены, потому что у них полностью одинаковые характеристики, а различаются они только порядком главной оси. В тетрагональной ось 3-го порядка, а в гексагональной ось 6-го порядка.

1) Гексагональная сингония

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

2) Тетрагональная сингония

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

У этих двух сингоний полностью эквивалентны оси  $x$  и  $y$ , но углы между ними разные. В средней категории обязательно присутствует ось высшего порядка. Это может быть ось 3-го, 4-го или 6-го порядков, но она обязательно единственная. Оси  $x$  и  $y$  обеспечены самой осью высшего порядка.

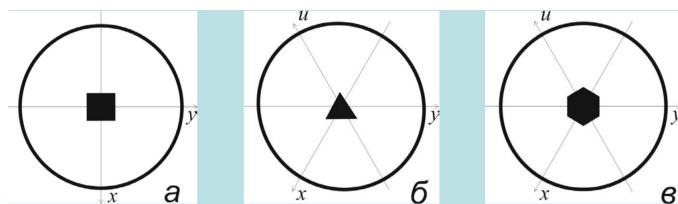


Рис. 4.6. Средняя категория

Когда есть оси 3-го и 6-го порядков, появляется третья горизонтальная ось, то есть четвертая ось в трехмерном пространстве. Если есть какой-то элемент симметрии, то любая симметрическая операция приводит координатный репер в самосовпадение.

мещение. С плоскостями то же самое. Какая бы операция не проводилась, координатный репер совместится сам с собой.

**Высшая категория** содержит только одну сингонию. Для высшей категории пригодна обычная декартова система координат.

### Кубическая сингония (Рис. 4.7)

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

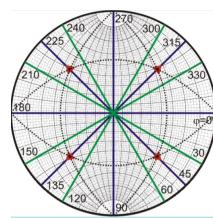


Рис. 4.7. Кубическая сингония

По категориям и сингониям классы распределяются следующим образом:

- В низшей категории существует 3 сингонии, в которых существует 8 классов. Они все различаются координатными системами.
- В случае средней категории все проще. Две сингонии были объединены в одну с подсингониями: тригональная с осью 3-го порядка и собственная гексагональная с осью 6-го порядка. Гексагональная самая обильная, так как объединяет две симметрии.
- В высшей категории существует одна сингония, в которой присутствуют пять классов.

Не все сингонии одинаково распространены в природе (Рис. 4.8).

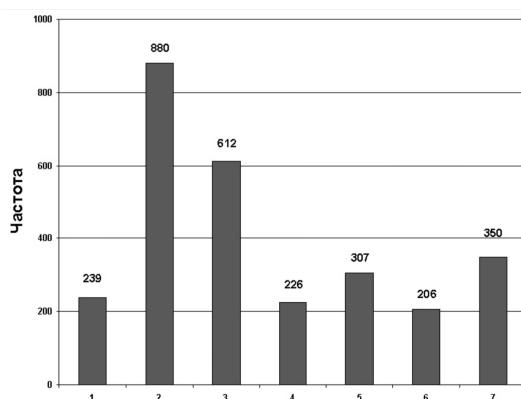


Рис. 4.8. График распространенности сингоний

1 - триклинина сингония; 2 - моноклинина; 3 - ромбическая; 4 - тригональная (подсингония); 5 - тетрагональная сингония; 6 - гексагональная (подсингония); 7 - кубическая

Такое распределение в основном связано с тем, что исследуемые объекты собираются с поверхности земли, и эти минералы содержат очень много несимметричных молекул. Если собирать что-то из несимметричных объектов, то целиком симметрия объекта будет не очень высока. Если двигаться вглубь, то количество минералов, которые относятся к кубической сингонии, будет возрастать.

Если взять неорганические соединения, которых на порядок больше, чем минералов, то распределение будет выглядеть следующим образом (Рис. 4.9)

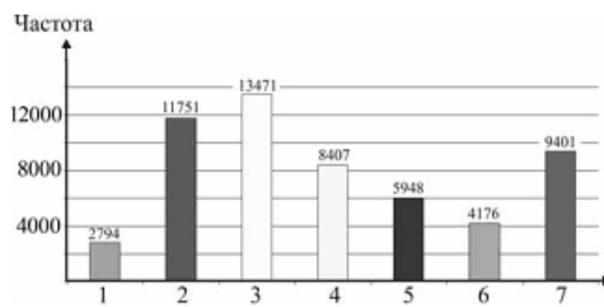


Рис. 4.9. Распространенность 56000 неорганических соединений по сингониям

1 - триклинина сингония; 2 - моноклинина; 3 - ромбическая; 4 - тригональная ; 5 - тетрагональная сингония; 6 - гексагональная ; 7 - кубическая

Количество высокосимметричных кубических кристаллов возрастает. Роль ромбической сингонии так же возрастает, причем если даже объединить гексагональную и тригональную, то они сравняются с ромбической, но не достигнут ее пика.

## Символики. Символика Шенфлисса

Учебная символика Браве неудобна. Ее два основных недостатка заключаются в том, что она громоздка и не экономична. Также она совершенно не привязана к координатным системам.

Существуют еще 2 символики, первая из них - это **символика Шенфлиса**. Она не очень часто используется, в литературе ее почти нет. Но подход этой символики позволяет генетически разделить все 32 класса на родственные группы. Вывод 32 классов в символике Шенфлиса очень легкий.

Чтобы описать все 32 некубических класса, необходимо всего две буквы – *C* и *D*. То есть символ Шенфлиса состоит из одной заглавной латинской буквы С подстроч-

ными индексами. Цифровой индекс отвечает за порядок главной оси, а буквенный символ отвечает за ориентацию плоскости, если она существует. Если в классе ее нет, то буквенный символ тоже отсутствует. Так же Шенфлис придумал буквы для подстрочных индексов для C и D:

- **v** - вертикальная плоскость
- **h** - горизонтальная плоскость
- **d** - диагональная плоскость или плоскость делитель. Она не всегда будет диагональной для координатных осей
- **s** - для плоскости неопределенной ориентации. Это обозначение почти не используется.

С буквой **C** используются *v* и *h*. А с буквой **D** не используется *v* из-за ее неоднозначности. **C** используется для тех классов, где существует одна единственная ось (неважно какая – инверсионная или поворотная). Если ось не одна, то это буква **D**, но так как речь идет о некубических классах, то соответственно это может быть только дополнительно оси 2-го порядка, других осей не может быть, потому что в некубических классах ось высшего порядка всего одна.

Таким образом, циклические группы объединены под общим названием  $C_n$ . Если ось инверсионная, то добавляется буква *i* ( $C_{ni}$ ). Если к **C** (чтобы не нарушилась единичность оси) добавить либо горизонтальную плоскость, либо вертикальную плоскость, то, так как вертикальная плоскость не размножает ось, ось остается единственной. Если плоскость проходит через ось, то она также остается единственной, потому что плоскость – это элемент симметрии, геометрическое место точек, инвариантных данного рода преобразованиям. То есть ни вертикальные, ни горизонтальные оси, при условии, что единственная ось совмещена с вертикальным направлением *z*, не размножают ось. Поэтому в четвертой и пятой строках используется буква **C**, так как поворотная ось единственная.

Остальные классы обозначаются буквой **D**.  $D_n$ , где *n* – это цифра, которая обозначает порядок главной оси, совмещенной с осью *z*. Это такие классы в которых нет плоскостей, но есть побочные оси (горизонтальные оси 2-го порядка), причем в количестве, которое соответствует числу *n*. Если ось четная, то оси будут не эквивалентными. То есть если они будут делиться на две равные не эквивалентные группы. А если порядок нечетный, то все оси будут одинаковые. Строчки  $D_{nh}$  (*n* - порядок оси, а *h* указывает на горизонтальную плоскость) – это самые симметричные классы в своей линейке которые называются **голоэдрия**. Они замыкают таблицу. Это самые высокосимметричные классы данной сингонии, обладающие самой большой размножающей способностью, содержащие максимальное количество элементов симметрии.

В случае  $d$  вертикальная плоскость неоднозначна, поэтому значок  $v$  с  $d$  не используется, а значок  $d$  никогда не используется с буквой  $C$ , потому что в этом тоже нет физической необходимости.

Таким образом, есть три родственные группы  $C$  и три родственные группы .

С точки зрения символики Шенфлиса очень легко представить вывод всех 32 классов, он умещается в таблицу (Рис. 4.10)

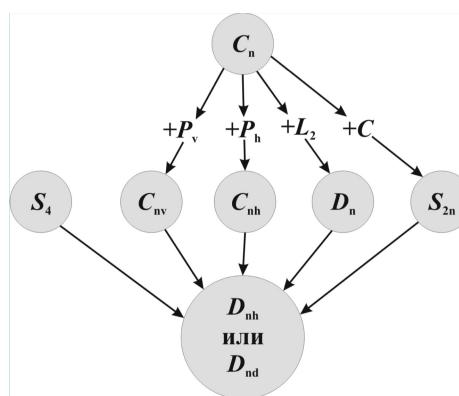


Рис. 4.10. Взаимосвязь классов симметрии с единичным направлением

К классам  $C_n$  добавляют сначала вертикальные плоскости, получается класс  $C_{nv}$ . Потом получаются горизонтальные плоскости семейства  $C_{nh}$  классов. Потом добавляются оси 2-го порядка, получаются осевые классы. Если добавить центр инверсии, то получается серия классов с единственной инверсионной осью. Если добавлять комбинации, ты выльешься либо в галоэдрический класс, либо в класс с диагональными плоскостями. Класс  $S_4$  стоит отдельно. Это класс с единственной инверсионной осью 4-го порядка, она не получается добавлением центра, это самостоятельный класс.

Так как буквы С и Д придуманы исключительно для некубических кристаллов, для пяти остальных кубических кристаллов придуманы еще две буквы, Т и О. О - осевой набор октаэдра, то есть те поворотные оси, которые существуют в октаэдре. Т - это набор поворотных осей тетраэдра (Рис. 4.11).

$$\begin{aligned} T &= 3L_34L_3 \\ O &= 3L_44L_36L_2 \end{aligned} \tag{4.1}$$

О и Т - это исключительно осевые группы к которым можно добавить плоскости. К О можно добавить любую плоскость в кристаллографическом месте, и получится только один класс. Классов О всего два, без плоскостей или со всеми плоскостями сразу (координатными и диагональными). В классе Т существует два класса с

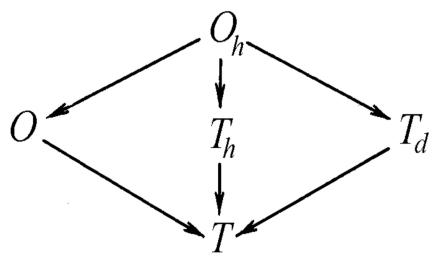


Рис. 4.11. Взаимосвязь классов кубической сингонии

плоскостями. В одном случае три координатные плоскости, а в другом шесть диагональных плоскостей.

### Международная символика

Основной недостаток символики Браве и символики Шенфлиса заключается в том, что отсутствует привязка к координатной системе.

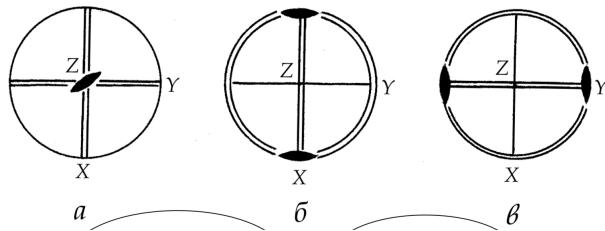


Рис. 4.12.  $C_{2v}$

На этих трех рисунках изображен один и тот же класс (Рис. 4.12). Ориентация и установки у него абсолютно разные, но с помощью значков ни в символике Браве, ни в символике Шенфлиса, это невозможно отразить. В международной символике это возможно.

Международная символика однозначно привязывает элементы симметрии к координатной системе. При этом она тоже компактна и негромоздкая. Самый главный признак формирования международного символа: *Международный символ фиксирует элементы симметрии на всех неэквивалентных особых направлениях*. Обозначения:

- **Поворотные оси** обозначаются арабскими цифрами:

1, 2, 3, 4, 6

- **Инверсионные оси** - арабские цифры с верхним подчеркиванием:

$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

- **Плоскости зеркального отражения** обозначаются латинской буквой **m** и **фиксируются нормалью**

- **Центр инверсии** обозначается как инверсионная ось :

$\bar{1}$

Неэквивалентных особых направлений в кристалле не может быть больше трех. Чтобы сформировать международный символ, необходимо три глаза, которые будут фиксировать поворотные и инверсионные оси в различных направлениях. Количество не эквивалентных направлений разное в различных категориях, поэтому позиции символа, которых в общем случае три, от категории к категории будут меняться. Например, если в низшей категории по всем трем неэквивалентным направлениям. На переходе к средней категории  $X$  становится равен  $Y$ . Но нет смысла писать одно и то же дважды, поэтому международный символ зависит от категории, потому что разное количество неэквивалентных направлений.



Рис. 4.13. Три позиции международного символа

		1 позиция Глаз 1	2 позиция Глаз 2	3 позиция Глаз 3
Низшая категория	$a \neq b \neq c$	X	Y	Z
Средняя Категория	$a \neq b = c$	Z	$X = Y$ $(=U)$	$\frac{\alpha}{2}$
Высшая категория	$a = b = c$	$X = Y = Z$	3	$\frac{\alpha}{2}$

В средней категории на первое место выходит позиция Z, потому что именно с этой осью совмещена единственная ось высшего порядка, а эта единственная ось высшего порядка определяет сингонию. На втором месте идут два других эквивалентных горизонтальных, а в случае оси 3-го и 6-го порядков три других эквивалентных направления. Потому что это средняя категория,  $X = Y$  в тетрагональной сингонии

и  $X = Y$  = третьей волшебной оси  $U$ . Все это одно и то же, все что идет по  $X$  идет и по  $Y$ , это один знак. Еще появляется третье дополнительное неэквивалентное направление, которое совмещено с диагональю. В тетрагональной сингонии это реальная диагональ между координатными направлениями. В случае гексагональной сингонии между осями  $X$  и  $Y$  ничего идти не будет.

В высшей категории находится то, что идет по координатным направлениям. На второй позиции всегда будет цифра три, которая олицетворяет четверку осей 3-го порядка. На третьей позиции диагональное направление. Между осями  $X$  и  $Y$  есть еще дополнительное направление, по которому может идти что-то другое, не обязательно то, что идет по координатному направлению. Все это позволяет отразить ориентацию любого класса.

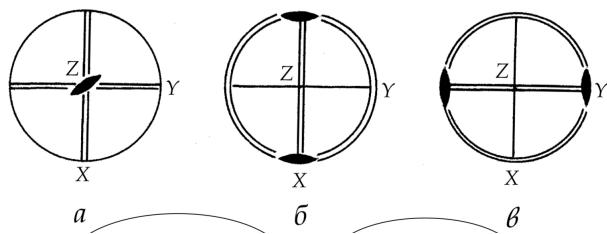


Рис. 4.14. Низшая категория

На первой позиции находится то, что идет по оси  $X$ , на втором рисунке – по оси  $Y$ , на третьем рисунке – по оси  $Z$ .

В случае (а) глаз видит нормаль к плоскости, еще одну нормаль к плоскости и ось 2-го порядка. Получаем класс который называется **mm2**.

В случае (б) ось 2-го порядка направлена вдоль оси  $X$ , поэтому двойка находится на первом месте. А две буквы  $m$  занимают второе и третье места. Получаем класс **2mm**.

В случае (в) двойка на втором месте, она совмещена с осью  $Y$ . И две не эквивалентные плоскости. Получается класс **m2m**.

Эта символика может отразить и разные установки. Если в одном направлении идет и поворотная ось, и нормаль к плоскости, то это будет записываться через дробь. В числителе записывается ось, а в знаменателе нормаль к плоскости. Плоскость никогда не заменяется инверсионным аналогом, она всегда остается плоскостью и обозначается буквой  $m$ . Более того, плоскость – это самый главный элемент симметрии. В международной символике некоторые элементы симметрии можно не писать, если они порожденные, но плоскости всегда пишутся. Вычеркиваются в основном оси 2-го порядка, если они являются порожденными.

Рассмотрим следующий класс (Рис. 4.15)

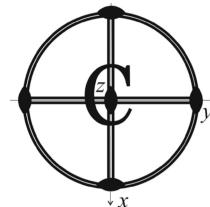


Рис. 4.15. Класс mmm

Это самый высокосимметричный голоэдрический класс ромбической сингонии. В символике Шенфлиса он назван буквой d, потому что поворотная ось не единственная. Он называется **d2h**. В международной символике он записывается следующим образом:  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ . Оси 2-го порядка здесь лишние, их можно вычеркнуть, если они порожденные. Тогда получаем класс **mmm**.

Правила выбора координатных осей по особым направлениям определены и однозначны. Иногда в кристалле могут присутствовать два особых направления (Рис. 4.16).

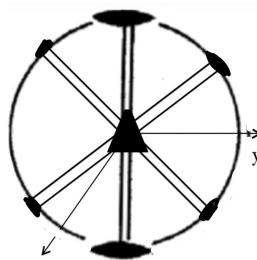


Рис. 4.16. Класс C3v

Ось Z совмещена с осью 3-го порядка, а оси X и Y выбраны по перпендикулярам к плоскостям.

Перейдем к классу (Рис. 4.17). Есть ось 2-го порядка и есть перпендикуляр к плоскости. В этом случае предпочтение отдается перпендикуляру к плоскости.

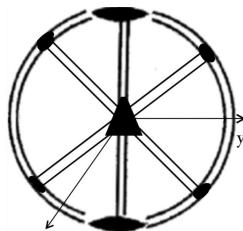


Рис. 4.17. Класс D3h

### Правила выбора координатных осей:

- Координатные оси всегда выбираются по перпендикулярам к плоскостям.
- Если их не хватает, или таких плоскостей вообще нет, то тогда выбираются по осям.
- Если не хватает ничего, то тогда выбираются по возможным или реальным ребрам кристалла.

Рассмотрим следующий класс (Рис. 4.18)

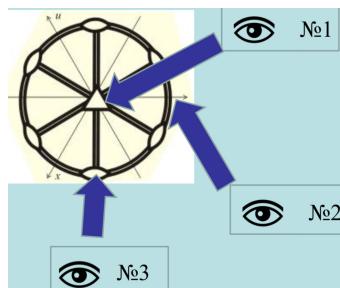


Рис. 4.18. Низшая категория

В первую очередь необходимо нанести координатную ось. В этом случае три глаза, три не эквивалентных направления. Это средняя категория, поэтому на первом месте обязательно будет высшая ось, которая всегда совмещена с вертикальным направлением, то есть с осью Z.

На втором месте будет то, что идет по горизонтальным координатным направлениям. X = Y = U

Последним идет апофемальное или диагональное направление. Это диагональ не между X и Y, а между ближайшими осями. Его называют  $\frac{\alpha}{2}$ . Нужно иметь ввиду, что  $\alpha$  здесь - это угол равный  $60^\circ$ , а не  $120^\circ$ .

На рисунке перпендикуляр к плоскости и ось 3-го порядка, они идут в одном направлении, поэтому это можно записать через дробь.  $\frac{3}{m}$

По апофемальному направлению видим только ось 2-го порядка и никакой плоскости.

В таблице такого класса нет, так как существует правило:

Если в одном направлении идет обычная поворотная и инверсионная ось,

то выбирают ту, размножающая способность которой больше.

Таким образом, название класса:  $\bar{6}m2$

Если размножающая способность поворотной и инверсионной оси равны, то пишут поворотную.

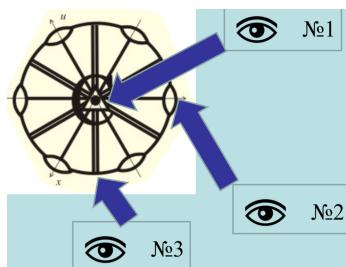


Рис. 4.19. Низшая категория

(Рис. 4.19) В этом случае сингония та же, что и в предыдущем случае. Глаз один - ось 3-го порядка, глаз два - центр. Ось 3-го порядка и центр - это инверсионная ось 3-го порядка. Нужно записать ее инверсионный аналог, потому что ее размножающая способность больше. По координатным направлениям видны перпендикуляр к плоскости и ось 2-го порядка. По апофемальному направлению ничего не видно. Получившегося класса нет в таблице, поэтому можно без потерь вычеркнуть ось 2-го порядка. Получается  $\bar{3}m$ .

## Лекция 5. Различные способы представления симметрических операций

### Модельный метод. Координатный метод.

Способы представления симметрических операций:

- 1) Модельный способ
- 2) Координатный метод
- 3) Матричный метод

#### Модельный метод

Этот метод наиболее простой и понятный.

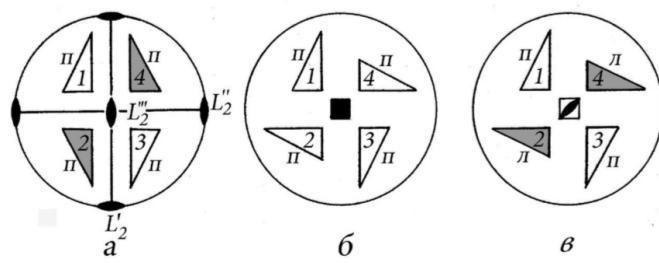


Рис. 5.1. Различие действия осей

Различные действия осей класса  $3L_2$ , где все три оси 2-го порядка не эквивалентные, позволяют получить из одной фигурки четыре.

Треугольник находится в общем случае, он подвергается действию всех симметрических операций этого кристаллографического класса. Количество треугольников, которые изображены на чертеже - это важная величина, которая называется *размножающая способность* данного класса. В данном случае размножающая способность класса равна четырем. Ось 2-го порядка - это удваивающий элемент симметрии. В данном случае осей 2-го порядка три, но на чертеже только четыре треугольника. Это связано с тем, что здесь одна из трех осей 2-го порядка является порожденной, как результат взаимодействия первых двух. Поэтому она никак не может увеличить размножающую способность этого класса. Также здесь присутствует единственная ось 4-го порядка. Все фигуры здесь правые, поскольку это элемент симметрии 1-го рода. На рисунке (в) присутствует инверсионная ось 4-го порядка, которая является элементом симметрии 2-го рода, поэтому правые и левые фигуры будут чередоваться.

Модельный метод достаточно нагляден, он помогает решить конкретные задачи. Но недостаток модельного метода заключается в том, что он не позволяет выявить законы взаимодействия симметрических операций в обобщенном случае. Более того, модельный метод сложно перевести на алгоритмический язык.

### Координатный метод

Любое симметрическое преобразование – поворот, отражение или поворот, сопровождающийся отражением в плоскости, либо в центре (то есть инверсионная ось), удобно представить с помощью координат исходной преобразованной симметрической операции точек. Такой метод называется **методом координат**.

**Упражнение 5.1.** Рассмотрим рисунок (Рис. 5.2)

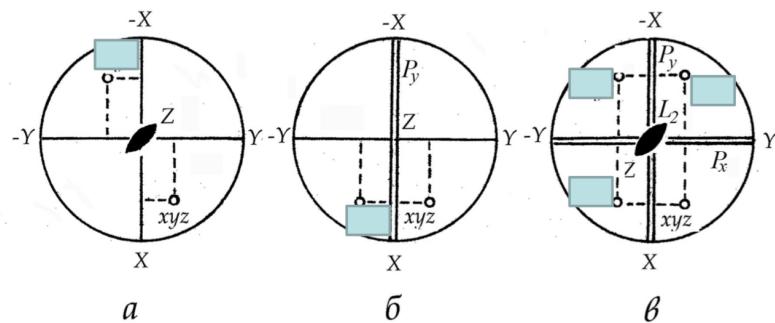


Рис. 5.2. Координатный метод

Точка на стереографической проекции будет иметь некоторые координаты  $x, y, z$ .  $x$  - это длина отрезка (пунктирной линии) вдоль 1-го координатного направления.  $Y$  - это длина отрезка, который отложен в положительную область  $Y$ . Если есть две точки с координатами  $x, y, z$  и  $-x, -y, -z$ , то значит они связаны вертикальной осью 2-го порядка, которая переводит одну точку в другую.

Возьмем точку с координатами  $x, y, z$  и подействуем плоскостью  $Y$  (потому что плоскость фиксируется положением нормали к ней).  $X$  останется положительным,  $Y$  станет таким же, только отрицательным,  $Z$  не изменится.

Далее необходимо расписать размножение точки общего положения в классе международной символики. Так как не видно ничего выше 2-го порядка, то это низшая категория, и первый глаз в оси  $X$ . Первый глаз видит т. Второй глаз находится в оси  $Y$  и видит другой т. Третий глаз находится в оси  $Z$  и видит 2. Получается класс **тт2**. Размножающая способность этого класса равна четырем.

Необходимо написать координаты четырех точек.

$$\begin{aligned} \text{точка 1} &= x, y, z \\ \text{точка 2} &= \bar{x}, y, z \\ \text{точка 3} &= x, \bar{y}, z \\ \text{точка 4} &= \bar{x}, y, z \end{aligned} \tag{5.1}$$

Класс не может из  $z$  делать  $-z$ , так как в нем нет горизонтальных элементов симметрии (которые переворачивают) и нет центра.

**Упражнение 5.2.** Необходимо рассмотреть чертеж и исправить ошибки (Рис. 5.3).

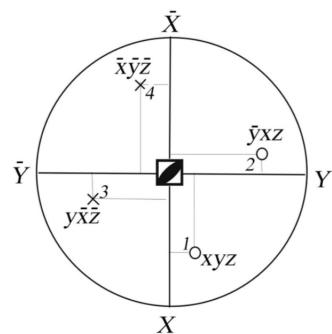


Рис. 5.3. Координатный метод

Необходимо исправить координаты точки  $x, y, z$ , которые получены размножением в классе  $4'$ , действием инверсионной оси 4-го порядка. Признаком действия 4-го порядка является то, что  $x$  и  $y$  меняются местами. Таким образом, получаем (Рис. 5.4)

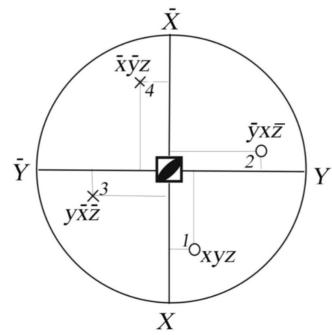


Рис. 5.4. Координатный метод

**Упражнение 5.3.** Необходимо понять, какая симметрическая операция связывает точки с координатами  $x, y, z$ .

- 1)  $90^\circ$  между  $x$  и  $y$
- 2)  $120^\circ$  между  $x$  и  $y$

Получается диагональная плоскость и еще одна диагональная плоскость (Рис. 5.5).

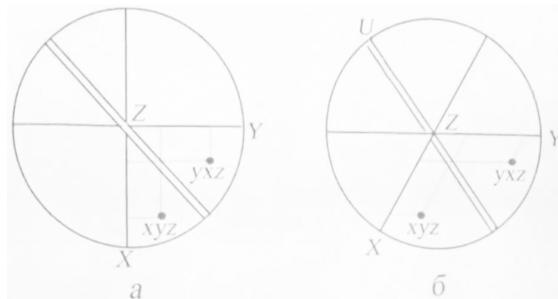


Рис. 5.5. Координатный метод

**Упражнение 5.4.** Необходимо записать координаты всех точек, полученных размножением исходной с координатами  $x, y, z$  операциями симметрии  $L_44L_2$  (Рис. 5.6).

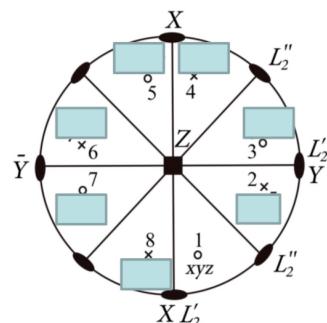


Рис. 5.6. Координатный метод

Точку  $x, y, z$  необходимо размножить. Так как видно ось 4-го порядка, то сингония тетрагональная, средняя категория. Первый глаз на оси  $Z$ , второй глаз живет в любой из точек, и там видна ось 2-го порядка. Третий глаз в одной из четырех точек. Размножающая способность данного класса равно восемь, потому что вторая 2 - порожденная.

- 1 —  $x, y, z$
  - 2 —  $y, x, \bar{z}$
  - 3 —  $\bar{y}, x, z$
  - 4 —  $\bar{x}, y, \bar{z}$
  - 5 —  $\bar{x}, \bar{y}, z$
  - 6 —  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
  - 7 —  $y, \bar{x}, z$
  - 8 —  $x, \bar{y}, \bar{z}$
- (5.2)

Точка 1 связана с точкой 3 осью 4-го порядка. Все точки связаны операциями симметрии, они отличаются только чередованием  $x$  и  $y$ , чередованием знаков и отсутствием повторов (Рис. 5.7).

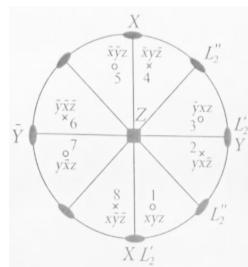


Рис. 5.7. Координаты точек после размножения

Движение отрезков происходит параллельно оси, поэтому фигурки, получающиеся при движении симметричны (Рис. 5.8).

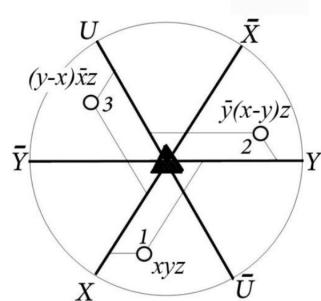


Рис. 5.8. Положения и координаты точек, размноженных осью 3-го порядка

## Преобразование координатной системы

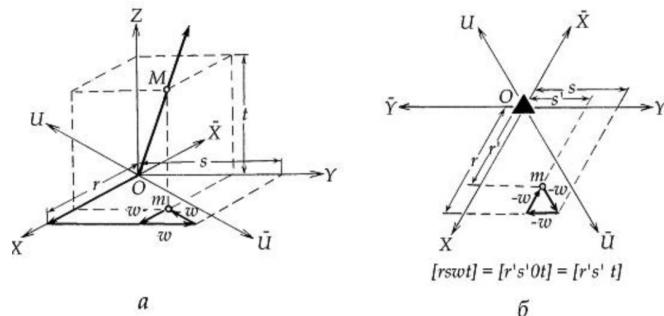


Рис. 5.9. Координатный метод в гексагональной сингонии

## Матричный метод

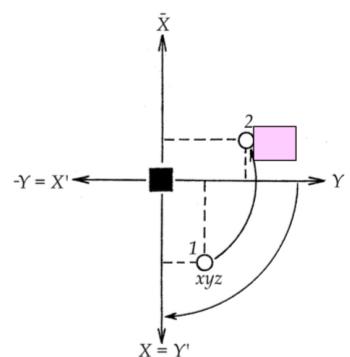


Рис. 5.10. Поворот оси 4-го порядка по часовой стрелке

В координатном методе система координат фиксирована, а крутятся точки. Но удобнее фиксировать точки, а координатную систему крутить. Это позволит выражать старую координатную систему через новую, а новую через старую и записывать матрицу соответствия. То есть тот же результат симметрической операции можно получить путем преобразования координатной системы относительно неподвижной исходной точки. В этом случае операция симметрии будет являться преобразованием координатных осей. Точка с координатами  $x, y, z$  перешла в точку с координатами  $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ . Координаты исходной точки  $1$  ( $z, y, z$ ), выраженные в новых преобразованных осях, не отличаются от координат точки  $2$ , полученной поворотом вокруг оси 4-го порядка (Рис. 5.11).

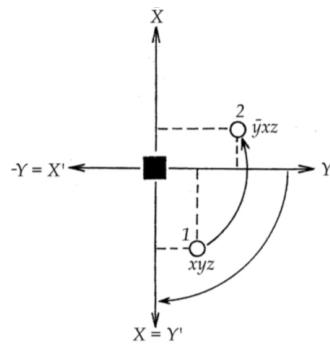


Рис. 5.11. Поворот оси 4-го порядка против часовой стрелки

Дальше это можно переложить на систему линейных уравнений. Новые вектора  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ .

$$\begin{aligned}\vec{A} &= 0 \cdot \vec{a} - 1 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \\ \vec{B} &= 1 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \\ \vec{C} &= 0 \cdot \vec{a} + 0 \cdot \vec{b} + 1 \cdot \vec{c}\end{aligned}\quad (5.3)$$

Матрица преобразования координатных осей в данном случае будет выглядеть следующим образом :

$$(M)_{\text{ст} \rightarrow \text{нов}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Это матрица перехода от старых осей к новым, которая получается путем поворота вокруг оси 4-го порядка. Свойства бывают нескольких сортов:

- 1) свойства которые никак не зависят от направления, скалярные свойства
- 2) векторные свойства

Если скалярное свойство умножить на скалярное свойство, то получится скалярное свойство, если скалярное свойство умножить на векторное, то получится векторное свойство, а если перемножить векторное и скалярное свойства, которые по-разному ориентированы в пространстве, то получится тензор 2-го ранга. На самом деле все свойства тензорные. Вектор - это тензор 1-го ранга, а скаляр - это тензор нулевого ранга.

Матрица направляющих косинусов:

$$(M)_{\text{ст} \rightarrow \text{нов}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Система 01 матриц идеальна для описания тензоров 2-го ранга. Для этого в прямоугольной системе координат используется направляющая косинуса.

$$M = \begin{pmatrix} \cos 90^\circ & \cos 180^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 0^\circ & \cos 90^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

## Взаимодействие элементов симметрии в матричном представлении

В матричном представлении  $L_{2z}$  действует следующим образом:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Это матрица поворота оси 2-го порядка вдоль оси Z.

Возьмем плоскость Z, нормаль которой идет по оси Z. Точка с координатами x, y, z стала точкой с координатами x, y,  $\bar{z}$ .

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Перемножим эти матрицы и получим третий элемент, который является результатом взаимодействия этих двух симметрических операций.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Это в матричном виде записано симметричное выражение, что ось 2-го порядка и втыкающаяся в нее под  $90^\circ$  плоскость порождают центр.

Матрицы из нулей и единиц хорошо демонстрируют симметричные операции. У каждого класса симметрии есть свои генераторы таких матриц, которые позволяют на языке математики воспроизвести все симметрические операции.

## О гексагональных матрицах

Если в строке матрицы есть две единицы, то это значит, действовала ось либо 3-го, либо 6-го порядка.

Поворот на  $60^\circ$  и  $120^\circ$  сопровождается появлением двух единиц в матричном представлении (Рис. 5.12).

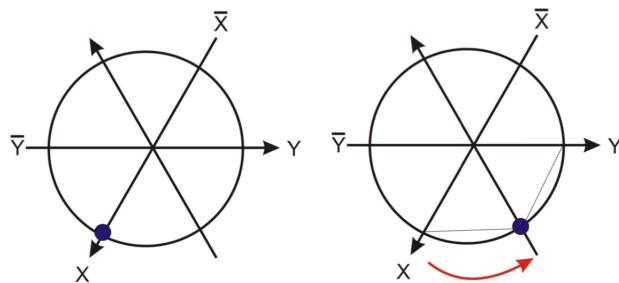


Рис. 5.12. Особенности матриц симметрических преобразований в гексагональной координатной системе

### Квадрат Кейли

Порядок структуры конечного класса симметрии выявляется произведением любых пар ее членов. Каждый класс – это некий замкнутый набор элементов симметрии, который обладает внутренней структурой. Эта структура называется **квадрат Кейли**. Это таблица, в которой все операции симметрии, составляющие данную группу, записываются по горизонтали и по вертикали, на пересечении строки и столбца находится результирующий элемент симметрии.

Рассмотрим класс  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$  (Рис. 5.13). В этом классе нет граней общего положения.

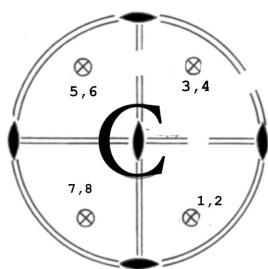


Рис. 5.13. Класс  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$

Размножающая способность класса - 8. Теперь необходимо найти все восемь эле-

ментов симметрии, которые работают в этом классе.

- Первый элемент** –  $L_1$   
**Второй элемент** –  $P_z$   
**Третий элемент** –  $P_x$   
**Четвертый элемент** –  $L_2$   
**Пятый элемент** –  $L_2$   
**Шестой элемент** –  $C$   
**Седьмой элемент** –  $P_y$   
**Восьмой элемент** –  $L_2$
- (5.10)

Это все генераторы данного класса, которые управляют взаимодействием.

Построим таблицу:

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

(5.11)

Если между собой взаимодействуют два элемента симметрии 2-го рода, обязательно появится элемент симметрии 1-го рода. Если между собой взаимодействуют два элемента симметрии 1-го рода, возникает элемент симметрии 1-го рода. Только когда взаимодействуют разные по качеству элементы, возникает элемент симметрии 2-го рода.

- $P_x$  на  $P_x$  дает  $L_1$ .
- $P_x$  на  $P_y$  дает  $L_{2z}$ .
- $P_x$  на  $P_z$ . дает  $L_{2y}$ .
- $P_x$  на  $L_{2x}$  дает центр.
- $P_x$  на  $L_{2y}$  дает  $P_z$ .
- $P_x$  на  $L_{2z}$  дает  $P_y$ .
- $P_x$  на  $C$  дает  $L_{2x}$ .

Таким образом, какое количество точек общего положения, столько операций симметрии и будет в данном классе.

**Упражнение 5.5.** Разберем класс  $C_{4h}$  (Рис. 5.14).

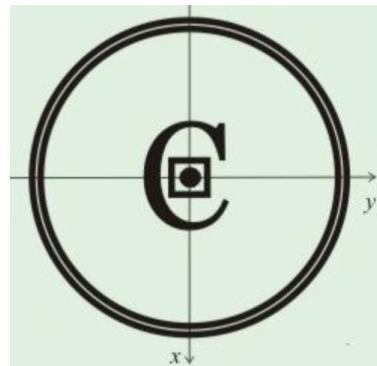


Рис. 5.14. Класс  $C_{4h}$

Категория этого класса - средняя, сингония - тетрагональная. Первый глаз видит поворотную ось 4-го порядка и нормаль к Z-ой плоскости. Второй и третий глаза видят ось 1-го порядка. В международной символике обозначеный -  $\frac{4}{m}$ . Размножающая способность - 8.

Таким образом, размножающая способность - это число граней общей формы.

## Вычисление общего количества граней простой формы

### Грань частного положения и грань общего положения

Если известен класс симметрии кристалла и величина симметрии класса, то можно вычислить число граней в простой форме. Это вычисление производится по формуле, для которой нужно знать собственную симметрию класса. **Собственная симметрия класса** – это те элементы симметрии, которые находятся в данной грани.

В грани А собственная симметрия - m.

**Величина собственной симметрии грани** - размножающая способность того комплекса, который живет в данной грани. Грань живет на плоскости, а плоскость из одной грани может делать две. Значит величина собственной симметрии плоскости - 2. Собственная симметрия - m, величина собственной симметрии - 2. Размножающая способность данного класса, то есть количество граней общей простой формы, равняется четырем. Количество простых граней простой формы А будет два, их будет в два раза меньше, чем количество граней общей простой формы, потому что она живет на удваивающем элементе симметрии.

Рассмотрим грань Б. Она живет на пересечении двух плоскостей и оси 2-го порядка. То есть ее общий симметрийный комплекс **mm2** с размножающей способностью

- 4. Величина симметрии класса тоже равна четырем значит  $\frac{4}{4} = 1$ , то есть грань Б будет одна.

У грани общего положения размножающая способность - 4. Это максимально возможное число. На этом чертеже есть частные грани. Если поставить грань на экватор, она будет частная, потому что она будет параллельна элементу симметрии. Таким образом, грань частного положения должна соответствовать одному из условий:

- перпендикулярна единичному особому направлению
- параллельна единичному особому направлению
- **Равнонаклонна к эквивалентным особым направлениям**

Эквивалентны ли оси 2-го порядка в этом классе? Да, потому что они связаны осью 3-го порядка. Если эта грань находится на биссектрисе, имеет в данном случае  $\phi = 30^\circ$ , она будет равнонаклонна к эквивалентным осям 2-го порядка и она будет частная.

В данном случае грань Г - частная, потому что она параллельна 2. На чертеже Г - 4, то есть число граней частной и простой формы может быть меньше либо равно количеству граней общего положения. То есть если в классе **mm2** есть четырехгранная простая форма, то еще не факт, что она является общей. Это необходимое, но не достаточное условие общности граней. Она должна быть непараллельна, неперпендикулярна и неравнонаклонна к эквивалентным элементам симметрии. В этом случае можно будет сказать, что она является гранью общего положения. Это общая грань, потому что эти грани равнонаклонны, но не эквивалентны. В данном случае грань равнонаклонна к неэквивалентным осям 2-го порядка, следовательно она находится в общем положении.

Разберем класс  $\frac{4}{m}$  (Рис. 5.15):

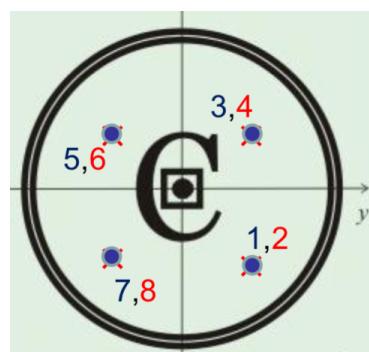


Рис. 5.15. Класс  $\frac{4}{m}$

Это грань общего положения.

Границы	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	$m_z$	$4^1$	$\bar{4}^3$	$4^2 = 2$	$\bar{1}$	$4^3$	$\bar{4}^1$
2	$m_z$	1	$\bar{4}^3$	$4^1$	$\bar{1}$	$4^2 = 2$	$\bar{4}^1$	$4^3$
3	$\bar{4}^3$	$\bar{4}^1$	1	$m_z$	$4^1$	$\bar{4}^3$	$4^2 = 2$	1
4	$\bar{4}^1$	$4^3$	$m_z$	1	$\bar{4}^3$	$4^1$	1	$4^2 = 2$
5	$4^2 = 2$	1	$4^3$	$\bar{4}^1$	1	$m_z$	$4^1$	$\bar{4}^3$
6	1	$4^2 = 2$	$\bar{4}^1$	$4^3$	$m_z$	1	$\bar{4}^3$	$4^1$
7	$4^1$	$\bar{4}^3$	$4^2 = 2$	$\bar{1}$	$4^3$	$\bar{4}^1$	1	$m_z$
8	$4^1$	$\bar{4}^3$	$4^2 = 2$	$\bar{1}$	$4^3$	$\bar{4}^1$	1	$m_z$

(5.12)

## Лекция 6. Физические свойства кристаллов

### Многомерные пространства

Люди живут в трехмерном пространстве. Если взять материальную точку, она живет в нольмерном пространстве. Но если развернуть эту точку в одномерное пространство и получится что-то похожее на карандаш, то можно сказать, что нольмерное пространство – это проекция одномерного пространства на нольмерную субстанцию. Теперь повернем этот карандаш на бок (включим второе измерение) и получим квадрат. Тогда получается, что одномерное пространство – это проекция двухмерного пространства. Данный объект имеет:

- 1 ребро
- 2 вершины

У квадрата:

- 4 вершины
- 4 ребра
- 1 грань

Понятно, что квадрат является проекцией на плоскость гексаэдра. Теперь у него;

- 8 вершин
- 6 граней
- 12 ребер



Рис. 6.1. Сверху вниз: 0-мерное пространство, 1-мерное пространство, 2-мерное пространство

Куб является проекцией на трехмерное пространство четырехмерного объекта. У четырехмерного куба:

- 16 вершин
- 32 ребра

- 24 грани
- 8 кубов

Также могут понадобиться пятимерный и шестимерный кубы.

Пятимерный куб (Рис. 6.2):

- 32 вершины
- 80 ребер
- 80 квадратов
- 40 кубов

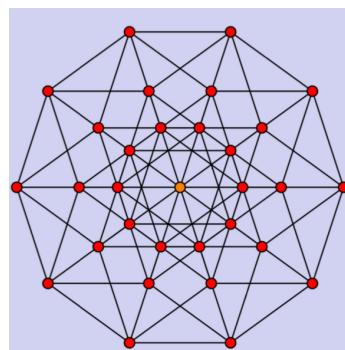


Рис. 6.2. Пентеракт

Шестимерный куб (Рис. 6.3):

- 64 вершины
- 192 ребра
- 240 граней
- 160 кубов

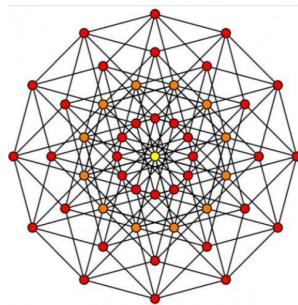


Рис. 6.3. Хексеракт

Все это нужно в кристаллографии, потому что при изучении квазикристаллов оказалось, что они периодичны в шестимерном пространстве.

## Условия существования сферических треугольников

- 1) сумма углов строго больше  $180^\circ$  и меньше или равна  $540^\circ$
- 2) Порядок оси симметрии задает угол между сторонами сферического треугольника, равный половине элементарного угла поворота оси ( $90^\circ, 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ$ )

Сочетание осей	Класс/ Сингония	
2 2 2	класс кирпича	
3 2 2	кристаллографический класс	(6.1)
4 2 2	тетрагональная сингония	
6 2 2	гексагональная сингония	
5 2 2	не кристаллографический класс	

## Тензорные свойства

Тензор 2-го ранга, который описывает взаимодействие вектора на вектор - это квадрат, а в матричном виде он имеет следующий вид:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

Это взаимодействие иксовой компоненты 1-го вектора на свойства с иксовой компонентой 2-го вектора . Так же с у-ой и с z-й компонентами.

Если есть два тензора 2-го ранга, то результатом их взаимодействия будет тензор 4-го ранга. И мы попадаем в четырехмерный куб.

## Упругие свойства

Напряжение - это действие любой части тела на соседние с некоторой силой, оно описывается тензором 2-го ранга.

Деформация - это реакция тела на предлагаемое воздействие, которое тоже описывается тензором 2-го ранга.

Таким образом, имеем взаимодействие двух свойств, которое является табличкой в виде квадратов. Размерность 2 умноженная на размерность 2 дает 4. Упругие свойства кристаллов, то есть матрица упругих свойств представляет собой тензор 4-го ранга.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (6.3)$$

В общем случае у тензора 36 независимых компонент. Но у любого физического свойства можно диагонализировать тензор, по диагонали будет проходить плоскость. Тогда у него будет всего шесть независимых компонент. Тензор 4-го порядка тоже можно диагонализировать, тогда у него останется 21 независимая компонента. То есть, чтобы полностью описать упругие свойства низкосимметричного кристаллического тела, нужна 21 компонента тензора 4-го ранга.

Когда тело обладает какими-то симметриями, оно тоже будет как-то воздействовать на эту матрицу. Тогда количество независимых компонент будет уменьшаться. Например сфера обладает всего двумя независимыми компонентами такого тензора.

- у вещества с кубической сингонией 3 независимых параметра
- у вещества с тетрагональной сингонией 6 или 7 независимых параметров
- у вещества с тригональной и гексагональной сингонией 5, 6 или независимых параметров
- у вещества с ромбической сингонией 9 независимых параметров
- у вещества с моноклинной сингонией 13 независимых параметров
- у вещества с триклинической сингонией 21 независимый параметр

Скалярным усреднением тензора являются модуль сдвига **G** и модуль объемного сжатия **K**. Пример усреднения Фойгта:

$$K = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (6.4)$$

$$G = \frac{1}{15}((C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})) \quad (6.5)$$

## Модуль Юнга

### Акустические свойства и сейсмические данные

Упругие свойства не ограничиваются только модулем всестороннего сжатия и модулем сдвига. Существует еще **модуль Юнга E**.

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)} \quad (6.6)$$

$\lambda$  и  $\mu$  - это константы Ламе.

$$\begin{aligned} \lambda &= C_{11} \\ \mu &= C_{44} \\ \lambda + 2\mu &= C_{11} \end{aligned} \quad (6.7)$$

**Коэффициент Пуассона  $\nu$**  - это отношение поперечной деформации к продольной. Он характеризует изменение площади сечения образца в процессе сжатия и растяжения.

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}, \text{ где } \frac{\lambda}{S_{12} \frac{2(\lambda + \mu)}{2(\lambda + \mu)}} \quad (6.8)$$

$C_l$  и  $C_t$  - **средние** скорости продольных и поперечных звуковых волн, которые измеряются в геофизических экспериментах.

$$C_l = \frac{3K + 4G}{3\rho} \quad (6.9)$$
$$C_t = \frac{G}{\rho}$$

$K$  - это модуль всестороннего сжатия, а  $G$  - это модуль сдвига. Если знать еще и плотность материала, то можно получить акустические свойства, а именно скорости продольных и поперечных волн.

## Оптические свойства кристаллов

Оптические свойства кристаллов:

Преломление света в изотропных веществах подчиняется закону Снеллиуса.

Показатель преломления показывает во сколько раз скорость света в одной среде отличается от скорости света в другой среде.

**Оптическая активность** - способность среды вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее оптического излучения (света). Если одна из сред – вакуум, то такая величина называется **абсолютным показателем преломления** ( $n$ ).

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

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

Оптически-активные кристаллы всегда существуют в двух формах - правой и левой; при этом они **энантиоморфны**.

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

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

Например, отличаются друг от друга левый и правый кристаллы кварца: в левом кварце ближайшие грани определенной простой формы располагаются слева от грани R, в правом - справа.

Хиральность - другая важная оптическая характеристика кристаллов, имеющая дело с молекулярными свойствами кристаллов.

Каких классов кристаллов больше - левых или правых? Например, левых кварцов на 1% больше, чем правых.

В таблице ниже приведена относительная распространенность правого и левого кварца:

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 (несдвойниковые)	50,7	49,3	США, Аляска
383 (дофинейские двойники)	50,1	49,9	США, Аляска
214 (несдвойниковые)	52,3	47,7	Австрия
840 (дофинейские двойники)	50,7	49,3	Австрия
Всего: 16807	50,5	49,5	

Объяснение этого феномена довольно простое: кристалл растет в концентрационных потоках жидкости и от того, в какую сторону жидкость закручивается, зависят получаемые статистические данные.

Таким образом, статистически, за счет преимущества концентрационного вращения одной стороны, левых кристаллов больше чем правых.

## 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.

**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:  $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$ .

Например, пироэффект очень развит у турмалинов  $((Na,Ca)(Li,Mg,Al)(Al,Fe,Mn)_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](OH)_4)$ : В структуре турмалина полярные кольца  $Si_6O_{18}$  (симметрия кольца  $6mm$ ), ориентированы все в одну сторону, что приводит к появлению пироэффекта.

Другой интересный эффект - **пьезоэлектрический эффект**. Для его возникновения нужен асимметрический класс. Он заключается в возникновении электрической поляризации под действием механических напряжений. Есть обратное к нему 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 ацентрических классов симметрии:

$1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm, 222, 4, 422, -4m2, -6, 622, -6m2, 32, -43m, -3$

## Магнитные свойства

**Магнитные свойства** – способность тел взаимодействовать с магнитным полем, то есть намагничиваться при помещении их в магнитное поле. Мерой намагниченного состояния вещества служит величина, называемая магнитный момент. В зависимости от реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все кристаллы можно подразделить на «пять» групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Магнитные свойства кристаллов описывают в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии). Существует: 58 чёрно-белых класса, 32 «серых» класса (где элемент симметрии и черный и белый одновременно) и 32 обычных класса. Итого, 122 точечных групп (классов) антисимметрии.

## Лекция 7. Простые формы кристаллов низшей и средней категорий

### Грань частного положения

### Грань общего положения

**Простая форма** - это совокупность либо семейство граней, связанных операциями симметрии данной точечной группы либо кристаллографического класса. Границы, принадлежащие одной простой форме, равны не только внешне-геометрически, но также по своим физическим и химическим свойствам. Общее количество граней в простой форме можно вычислить, зная размножающую способность класса и величину собственной симметрии грани.

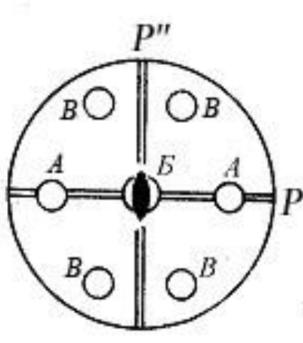


Рис. 7.1. Различие действия осей

На картинке изображено несколько принципиально разных позиций (Рис. 7.1). В центре находится грань, которая расположена на пересечении двух плоскостей и оси 2-го порядка, то есть она не размножается этими элементами. Собственная симметрия грани Б -  $mm2$ . Размножающая способность данного комплекса - 4, размножающая способность собственной симметрии грани - 4,  $\frac{4}{4} = 1$ , это значит, что грань Б представлена в единственном числе. Грань А, имея собственную симметрию  $m$  с величиной симметрии 2 (потому что плоскость - это удваивающий элемент симметрии), будет представлена в количестве двух штук. Грань В - общая простая форма, будет представлена максимально возможным числом граней, то есть четырьмя гранями.

**Грань частного положения**, либо простая форма общего положения, если речь идет о семействе граней. Она удовлетворяет одному из трех условий:

- Перпендикулярна единичному особому направлению

- Параллельна единичному особому направлению
- Равнонаклонна к эквивалентным особым направлениям

Эта грань находится на биссектрисе между эквивалентными осями 2-го порядка, то есть она в частном положении, потому что она к ним равнонаклонна.

Простые формы бывают **открытыми и закрытыми**. Открытая простая форма - это форма, которая в отсутствие других простых форм умеет замыкать пространство самостоятельно. Если совокупность граней одной простой формы полностью замыкает заключенное между ними пространство, то она считается закрытой. Минимальное количество плоскостей для замыкания пространства равно четырем. Таким образом, если количество граней в простой форме меньше четырех, то она точно будет открытой. Если граней больше четырех, то она может быть к открытой, так и закрытой. Открытые формы встречаются в кристаллах низшей и средней категорий, но не возможны в кубических кристаллах.

Всего принципиально разных позиций для простых форм, которые фигурируют в классах симметрии, может быть 3, 5, либо 7. В примитивных классах, там где есть только единственное особое направление, есть три принципиально разные позиции граней:

- Перпендикулярно единственному особому направлению
- Параллельно единственному особому направлению
- Наклонно ему

Третья позиция - общая, а 1 и 2 - частные. В более сложных классах, где есть какие-то горизонтальные элементы симметрии, используют такой методический прием:

- 1) выделяют независимый сферический треугольник. У него три вершины, эти позиции будут частными.
- 2) позиции на сторонах этого треугольника (позиции 4, 6, 3). Таких троек может быть несколько штук в огранке кристалла. Точка 3 - частная, потому что она равнонаклонна. Точка 6 - частная, так как она равнонаклонна к эквивалентным направлениям. Точка 4 - частная, так как она параллельна оси 3-го порядка. Только точка 7 находится в общей позиции. Она является общей простой формой данного класса.

Таким образом, в сложных классах всегда 7 разных позиций.

## Комбинационные многогранники и общее число простых форм в кристаллах. Простые формы средней и низшей категории

Чаще всего дело имеют комбинационными многогранниками. В одном классе есть несколько принципиально разных форм и одна общая. Во всех 32 классах общие формы представлены формами разными по названию. То есть общая форма может быть общей только в одном классе. Поэтому класс можно назвать по названию общей простой формы. общая простая форма является характеристикой данного класса симметрии, передавая ему свое название.

Число простых форм конечно и равно 47.

В основу названий простых форм положены греческие слова:

МОНО - один

ди - два

три - три

тетра - четыре

пента - пять

гекса - шесть

окта - восемь

дека - десять,

додека - двенадцать,

эдра - грань,

трапеца - 4-угольник с двумя неравными и двумя равными сторонами

призма - призма

пирамида - пирамида

пинакоид - имеющий вид доски,

скалена - косоугольный треугольник

### Простые формы кристаллов в классах $n$

Всего таких классов пять.  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ . Это простые классы. Есть всего три принципиально разные позиции:

- Перпендикулярно элементу симметрии
- Параллельно элементу симметрии
- Наклонно элементу симметрии

Если находиться в перпендикулярном положении, то грань не размножается. Тогда получается простая форма, представленная одной гранью. Получится моноэдр.

В зависимости от порядка оси в позиции два может появиться призма (тетрагональная призма). Система из двух параллельных плоскостей называется пинакоид. Он нужен, чтобы замкнуть плоскость, так как призма этого сделать не может.

Позиция №3 - пирамида. В классе  $C_6$  это будет гексагональная пирамида. В классе  $C_4$  будет тетрагональная пирамида, а в классе  $C_3$  будет тетрагональная пирамида. В  $C_2$  простая форма представляется диагональной пирамидой. Здесь обе грани связаны элементом симметрии 1-го рода.

Классы с единственным особым направлением  $C_n$ :

	Класс	1	2	3	Название по общей форме	
1	$C_1$	моноэдр			моноэдрический	
2	$C_2$	моноэдр	пинакоид	диэдр (ос.) класс	диэдрический осевой	(7.1)
3	$C_3$	моноэдр	тригональная призма	тригональная пирамида	тригонально-пирамидальный	
4	$C_4$	моноэдр	тетрагональная призма	тетрагональная пирамида	тетраэдрально-пирамидальный	
5	$C_6$	моноэдр	гексагональная призма	гексагональная пирамида	гексагонально-пирамидальный	

### Простые формы в кристаллах $C_{nv}$

Если расположить бывшие формы на плоскостях, то они не изменятся, но пирамиды перестанут быть частными, потому что они будут находиться на элементах симметрии. Тогда получится несколько простых форм.

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, и ди- $n$ -гональные пирамиды.

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

пирамидой.

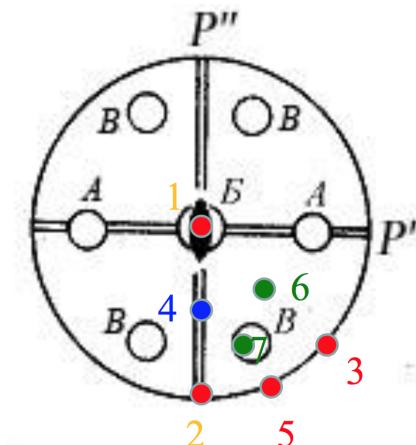


Рис. 7.2. Класс mm2

1, 3, 2, - это вершины сферического треугольника. В данном классе позиции 6 и 7 - это одно и то же (Рис. 7.2).

1. Моноэдр
2. Пинакоид
3. Ромбическая призма
4. Симметризованный ииэдр
5. Ромбическая призма
6. Ромбическая пирамида (одна)
7. Ромбическая призма (другая)

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

## Простые формы кристаллов в классах $C_nh$ и $D_{nh}$

Здесь возникает удваивающий элемент симметрии в горизонтальной плоскости. Эта горизонтальная плоскость перебрасывает диэдры из северного полюса в южный полюс. И если в классе  $C_n$  могли жить два независимых моноида, то в классе  $C_{nh}$  это невозможно, так как они будут связаны горизонтальной плоскостью и будут относиться к одной простой форме, которая называется *пинакоид*. Призмы останутся на месте, так как они перпендикулярны удваивающей плоскости. Пирамиды вырастут вниз.

Класс	1	2	3	Название по общей форме	
$C_2h$	пинакоид	пинакоид	ромб. призма	ромбо-призматический	
$C_3h$	пинакоид	тригональная	тригональная бипирамида	тригонально-бипирамидальный	(7.3)
$C_4h$	пинакоид	тетрагональная пирамида	тетрагональная бипирамида	тетрагонально-бипирамидальный	
$C_6h$	пинакоид	гексагональная пирамида	гексагональная бипирамида	гексагонально-бипирамидальный	

Если ввести экваториальные плоскости и оси 2-го порядка, то таким образом осуществляется переход к классу  $D_{nh}$ .

## Простые формы кристаллов в классе $D_n$

При переходе из одной позиции в другую, возникают и левые, и правые формы и возникают четырехугольные образования.

Их простая форма называется трапециоэдр. Если речь идет о трапециоэдре, то это значит, что мы находимся в чисто осевом классе. 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 выведененные 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**. В классе  $D_2$  – **ромбический тетраэдр**.

У тетрагонального трапециоэдра 8 граней. У гексагонального трапециоэдра 12 граней.

## Простые формы кристаллов в классе $S_{2n}$

Класс с инверсионной осью 3-го порядка и инверсионной осью 4-го порядка, который представляет собой комбинацию  $L_3$  и центра. В оси 3-го порядка есть пинакоид, а на экваторе живет гексагональная призма. В ромбоэдрическом классе могут быть либо ромбоэдры, либо гексагональные призмы, либо пинакоиды. В инверсионной оси 4-го порядка тоже пинакоид, тетрагональный тетраэдр и тетрагональная призма.

## Простые формы кристаллов в классах $D_{nd}$

Тригональный скаленоэдр бывает только в классах  $D_{nd}$ . Всего в нем 12 граней. В классе  $D_{1d}$  тетрагональный тетраэдр превратился в тетрагональный скаленоэдр. Одни и те же формы могут встречаться в одном классе, но только в одном классе они будут являться общей, давая название.

Простые формы низшей категории:

Четыре кристалла имеют одинаковый набор простых форм и одинаковый набор элементов симметрии, однако различная степень развития простых форм, участвующих в огранке делает их совершенно не похожими друг на друга.

Облик помогает понять форму кристалла.

Кристаллы 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.

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.

**Пример 7.1.** Опишем кристалл (Рис. 7.3)

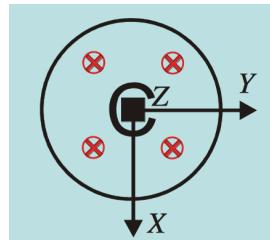


Рис. 7.3. Кристалл

категория	<i>Средняя (<math>a = b \neq c</math>)</i>
сингония	<i>Тетрагональная (<math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math>)</i>
класс по $\Gamma$ -М	$\frac{4}{m}$
класс по III	$C_{4h}$
класс по Браве	$L_4PC$
класс по общей форме	<i>тетрагонально-бипирамидальный</i>
величина симметрии класса (BCK)	$4 \times 2 = 8$

(7.4)

<i>Nº</i>	1
<i>символ простой формы</i>	111
<i>собственная симметрия грани (CCГ)</i>	1
<i>класс по III</i>	$C_{4h}$
<i>величина собственной симметрии (BBC)</i>	1
<i>число граней</i>	$1 (= \frac{BCK}{BCC})$
<i>открытая - закрытая</i>	<i>закрытая</i>
<i>общая - частная</i>	<i>общая</i>
<i>название</i>	<i>тетрагональная бипирамида</i>

(7.5)

**Пример 7.2.** Разберем класс:

1. Пинакоид
2. Гексагональная призма
3. Гексагональная призма 2
4. Ромбоэдр

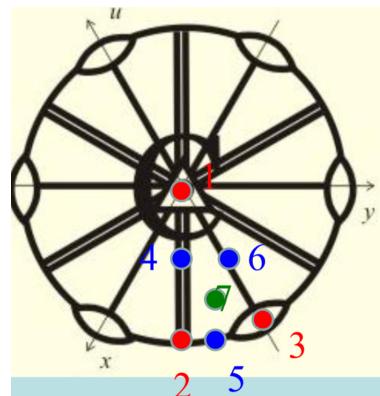


Рис. 7.4. Класс

5. Дигексагональная призма
6. Гексагональная бипирамида
7. Триганаальный скаленоэдр

## Лекция 8. Простые формы кристаллов высшей категории

### Простые формы кубических кристаллов

Число конечных кристаллов конечно и якобы равно 47. Общие формы во всех 32 не повторяется, то есть у каждого кубического класса есть тоже свое название по одной общей форме, которое встречается только в этом классе. В кубических кристаллах невозможны открытые простые формы. В независимом сферическом треугольнике есть 7 принципиально разных позиций:

1. Три вершины сферического треугольника
2. Три стороны
3. Внутренность, в которой находится точка общего положения.

В каждом классе может быть одна форма, символизирующая вершину, либо две формы. Несколько форм, которые находятся на сторонах сферического треугольника, они будут одинаково по названию отличаться символами. И очень много форм в общей позиции.

Считается, что в высшей категории 15 форм. Рассмотрим различные позиции граней на стереограмме кубических классов симметрии.

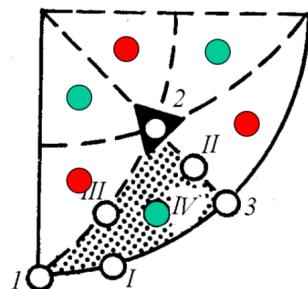


Рис. 8.1. 1/8 часть сферы

#### Границ основных простых форм:

- 1 - выход координатных осей
- 2 - выход осей 3-го порядка
- 3 - диагональное направление

#### Границ производных форм:

- I - параллельно оси Z

II - равнонаклонно к осям X и Y

III - равнонаклонно к осям Z и Y

IV - общая форма

Таким образом, в каждом кубическом классе 7 различных по названию простых форм.

Точка 1 - это частная позиция, потому что в ней живет координатная ось 2-го (либо 4') порядка. Точка 2 - тоже частная, потому что в ней живет ось 3-го порядка или инверсионная ось 3-го порядка, если есть центр. Точка три тоже частная позиция, потому что она параллельна оси Z и потому что она равноудалена от эквивалентных направлений. В данном случае от направления X и направления Y. В кубических кристаллах X и Y - это эквивалентные направления.

I - это сторона сферического треугольника и она является частной позицией, потому что она параллельна оси Z. Грань является частной, если она параллельна элементу симметрии. III - частная позиция, потому что она равноудалена от Y и Z. II - частная позиция, потому что она равноудалена от X и Y. Таким образом все стороны являются частными позициями. Общая позиция будет уникальна для каждого класса и давать названия. В каждом классе 7 форм разных по названию, классов 5.

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

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

Базовыми для названия будут являться частные простые формы, которые Белов назвал основными. Это те формы, которые находятся в вершинах сферических треугольников, это самые важные формы. Названия производных форм строятся из слов, которые состоят из трех частей:

#### 1. Характеристика формы грани:

*Тригон* (греч. три - три, гония – угол) – треугольная

*Тетрагон* (греч. тетра – четыре) – четырехугольная

*Пентагон* (греч. пента – пять) – пятиугольная;

Таким образом, первая часть слова - это форма грани.

2. Количество граней, заменивших исходную грань основной простой формы
3. Название простой формы, на основе которой выводится полученная производная форма

Рассмотрим тетраэдр. На одной грани тетраэдра выросло три произвольных грани, форма грани - треугольная. Тогда форма будет называться тригон - три - тетраэдр.

В сферическом треугольнике 7 важных позиций. Это три вершины, самое главное место - это выход координатного направления. Общая простая форма в этом классе встречается только в одном классе.

Гексаэдр - это важная простая форма. Она присутствует всегда во всех классах кубических кристаллов и всегда на выходе координатной позиции. Вторая очень важная позиция - это вершина сферического треугольника, где живет ось 3-го порядка. Там будет находиться частная простая форма, которая не подчиняется общей закономерности, это - ромбододекаэдр. Во всех пяти классах будут только эти две фигуры.

В выходе осей 3-го порядка будут жить две формы. В некоторых классах это будет тетраэдр, а в некоторых это будет октаэдр.

Размножающая способность класса 23 стала равна 12, потому что производная из ромбического класса 222 ввела удваивающий элемент симметрии.

Рассмотрим независимый сферический треугольник. Посчитаем количество граней в каждой из семи простых форм. При попадании на элемент симметрии, количество граней будет во столько раз меньше во сколько меньше размножающая способность того симметрийного набора, в котором мы живем. Например:  $\frac{12}{3} = 4, \frac{12}{2} = 6$

В гексаэдре 6 граней. А во всех остальных точках  $\frac{12}{1} = 12$ . Таким образом, в этом классе живет только одна диксаэдрическая простая форма, четырехгранная простая форма. В огранке конкретного кристалла данного класса таких форм может быть две. Важно, что два тетраэдра могут быть в огранке одного кристалла в классе 23. В центре будет пентагон-три-тетраэдр, в котором будет 12 граней.

Таким образом, класс 23 можно назвать по называть по общей простой формуле. Он называется пентагон-три-тетраэдрический класс (Рис. 8.3).

Рассмотрим следующий класс  $\bar{4}3m$  (Рис. 8.3). Ничего интересного не произошло, только появились две новые формы. Размножающая способность теперь 24, потому что была введена удваивающая плоскость. Тогда здесь могут быть двадцатичетырехгранные формы.

Появились две новые формы: тригон-тетра-гексаэдр, который находится в част-

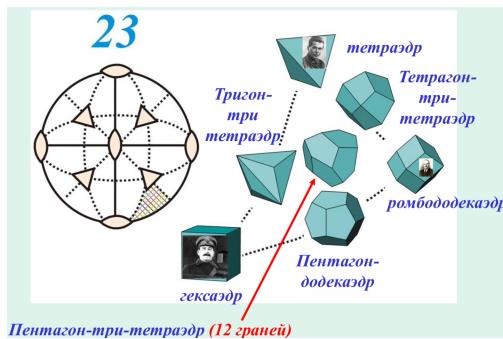


Рис. 8.2. класс 23

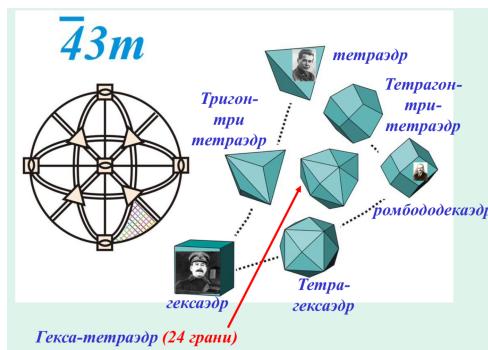


Рис. 8.3. класс 43m

ной позиции, и гекса-тетраэдр. Класс называется гексатетраидический.

Следующий класс **3m**.

Произошел ряд изменений. Размножающая способность класса равна 24.

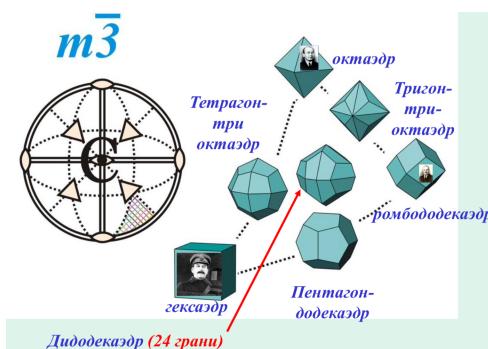


Рис. 8.4. класс  $m\bar{3}$

Класс называется Диодекаэдр (Рис. 8.4).

Рассмотрим следующий класс **432**

У него есть два отличия с предыдущим классом. В вершинах сферического тре-

угольника живут частные формы.  $\frac{24}{4} = 6$   $\frac{24}{3} = 8$   $\frac{24}{2} = 12$

Гексаэдр, октаэдр и ромбододекаэдр остаются на месте. В остальных местах живут двадцатичетырехгранные простые формы. Двенадцатигранные формы нужно убрать.

В результате получаем:



Рис. 8.5. класс 432

Пентагон-три-октаэдрический класс.

Рассмотрим класс **m3m**. Это самый высокосимметрический класс кубической сингонии. Размножающая способность равно 48.

Все двадцатичетырехгранные формы остались, все частные простые формы в вершинах сферического треугольника тоже остались. Появилась сорокавосьмигранная простая форма. Таким образом, получаем (Рис. 8.6)

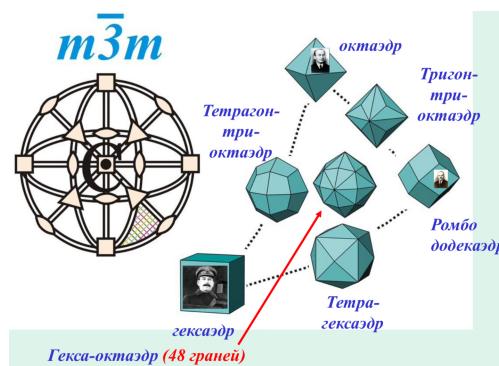


Рис. 8.6. класс m3̄m

Гекса-октаэдрический класс, сорокавосьмигранная форма.

Рассмотрим следующую фигуру класса m3m.

В случае этой фигуры могут быть простые формы с одинаковым количеством граней. Чтобы вычислить формы, которые там находятся, нужно посмотреть где она

находится на проекции. Мы находимся на линии, которая соединяет грань октаэдра и грань гексаэдра.

Рассмотрим грань октаэдра.

Выход оси 3-го порядка находится в центре. Выход оси 4-го порядка находится в вершине треугольника. Стоило только начать двигаться от оси 3-го порядка к оси 4-го порядка, и грань растроилась (их стало три). Получаем форму новой грани, это тетрагон-три-октаэдр (Рис. 8.7).

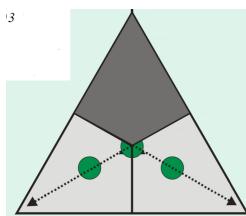


Рис. 8.7. тригон-три-октаэдр

В тетраэдрическом исполнении тригон-три-тетраэдр выглядит так (Рис. 8.8)

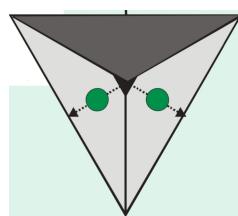


Рис. 8.8. тригон-три-тетраэдр

## Путешествия по сферическому треугольнику

В классах  $m3m$ ,  $432$ ,  $43m$  вместо каждой квадратной грани гексаэдра (куба) появится четырехгранная пирамида. Такая двадцатичетырехгранная форма называется тригон-тетрагексаэдром. Еще ее называют – пирамидальный куб. Завершает этот ряд ромбододекаэдр (историческое название - гранатоэдр).

В классах  $m3$  и  $23$  грань куба «ломается» с образованием двух граней в форме неправильных пятиугольников. Такая двенадцатигранная форма названа пентагон-додекаэдром (историческое название – пиритоэдр) Собственная симметрия пентагон-додекаэдра  $m\bar{3}$ , но он может присутствовать в классе с более низкой симметрией.

Тетрагон-триоктаэдр в классе  $m\bar{3}m$  (Рис. 8.9)

Тригон-тритетраэдр в классе  $43m$  (Рис. 8.10).

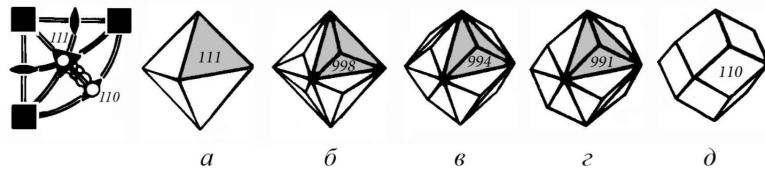


Рис. 8.9. Простые формы производные октаэдра (тетраэдра) или гексаэдра

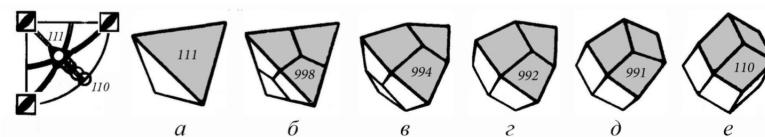


Рис. 8.10. Простые формы производные октаэдра (тетраэдра) или гексаэдра

## Общие простые формы кристаллов кубической сингонии

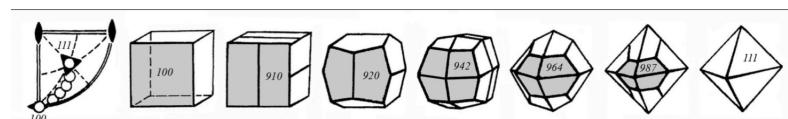


Рис. 8.11. Общая простая форма класса  $m\bar{3}$  дидодекаэдр

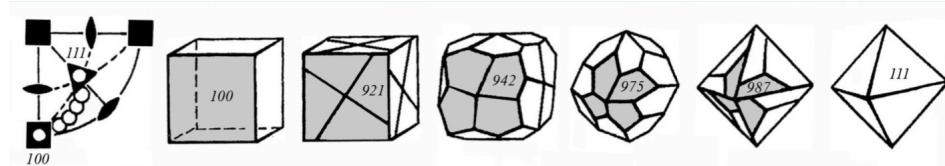


Рис. 8.12. Общая простая форма класса 432 – пентагон-триоктаэдр

По форме грани в комбинационном многограннике нельзя называть простую форму. Необходимо смотреть на ее положение на проекции.

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

**Пример 8.1.** Необходимо написать габитус комбинационного многогранника, представленного всеми простыми формами класса  $O_h$

Получаем Гексаэдрически тетрагонтриоктаэдрически октаэдрически тригонотриоктаэдрически ромбододекаэдрически тетрагексаэдрически гексаоктаэдрический габитус.

Простых форм якобы 15.

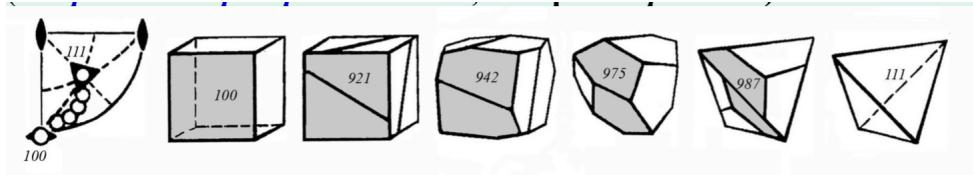


Рис. 8.13. Гексаэдры

Собственная симметрия граней у них разная.

- 1) 4mm; BCC = 8;  $\frac{48}{8} = 6$
- 2) 4; BCC = 4;  $\frac{24}{4}$
- 3) mm2; BCC = 4;  $\frac{24}{4}$
- 4) (mm2); BCC=4;  $\frac{24}{4}$
- 5) 2; BCC=2;  $\frac{12}{2}$

Сетка на пирите - это грани роста пентагондодекаэдра. Но если этой сетки нет, то нужно будет смотреть на фигуры травления. Реальную симметрию кристаллов можно выявить не только по фигурам роста, но и по фигурам травления, 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. По фигурам травления можно легко отличить 5 разновидностей дексаэдра. Они внешне выглядят одинаково, но у них разная симметрия граней.

## Лекция 9. Символы граней и ребер кристаллов

### Уравнение плоскости в отрезках

Из геометрии известно, что любую плоскость можно описать уравнением:

$$Ax + By + Cz = D \quad (9.1)$$

В кристаллографии наиболее удобным является уравнение в отрезках.

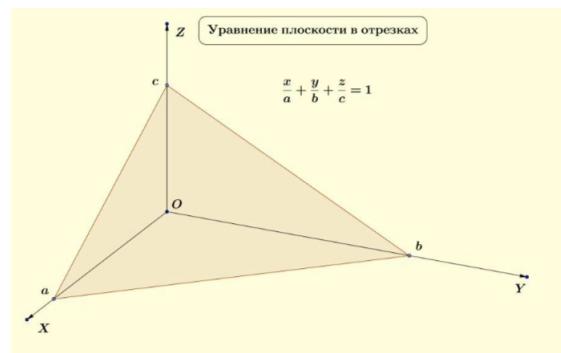


Рис. 9.1. Уравнение плоскости

$a, b, c$  -отрезки, отсекаемые плоскостью на соответствующих осях называемые *параметрами грани* (Рис. 9.2).

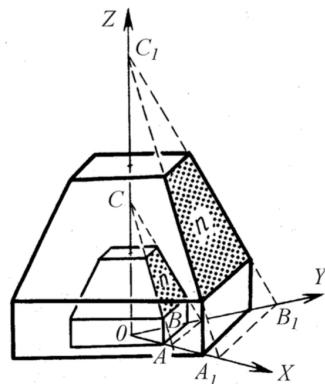


Рис. 9.2. Кристалл

При росте кристалла абсолютные значения  $a, b, c$  изменяются. Но так как грань (n) перемещается параллельно самой себе, отношение параметров остается постоянным:

$$a : b : c = const \quad (9.2)$$

Возможности введения индексов предшествовал второй закон кристаллографии:  
**Двойное отношение отрезков, отсекаемых гранями на ребрах кристалла, есть всегда отношение целых небольших взаимнопростых чисел.**

В современной интерпретации этот закон звучит так:

**Двойные отношения параметров двух любых граней одного и того же кристалла - это всегда отношение целых небольших взаимнопростых чисел**

**Полиморфизм** - это возможность для одного и того же вещества кристаллизоваться в разных формах.

**Изоморфизм** - это возможность разных веществ кристаллизоваться в одной и той же кристаллической форме.

Ко второму закону нужно приписать предложение, что постоянство углов наблюдается для данного конкретного вещества только при определенных температуре и давлении.

## Понятие индексов кристаллов и основной принцип индицирования

Этот закон позволил ввести понятие индексов. Это понятие было введено как характеристика любой грани кристалла:

$$p_1 : q_1 : r_1 = \frac{a_1}{a} : \frac{b_1}{b} : \frac{c_1}{c} \quad (9.3)$$

$a_1, b_1, c_1$  - параметры определяемой грани,  $a, b, c$  - параметры другой грани того же самого кристалла.

Основной принцип индицирования заключается в том, что параметры всех граней измеряются относительно параметров одной специально выбранной грани (Рис. 9.3).

$$a_A = 2\text{ см}, \quad b_A = 3\text{ см}, \quad c_A = 1\text{ см}$$

$$a_B = 1\text{ см}, \quad b_B = 6\text{ см}, \quad c_B = 4\text{ см}$$

$$a_C = 4\text{ см}, \quad b_C = 2\text{ см}, \quad c_C = 3\text{ см}$$

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

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

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

Основной принцип индицирования заключается в том, что из всей массы граней

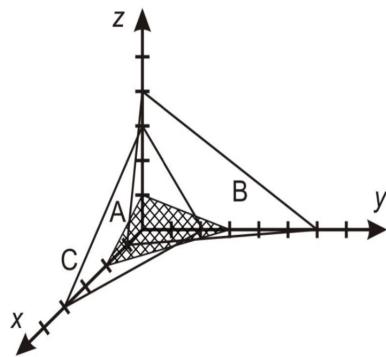


Рис. 9.3. Выбор грани

криスタлла нужно выбрать одну единичную. И параметрами этой единичной грани нужно измерять параметры всех остальных.

**Масштаб** - это период трансляции вдоль направления. Если кристалл ромбический, то период идентичности по направлению x, по направлению y и по направлению z будет различным.

То есть теперь не нужно знать масштаб. Потому что если брать отношение, то величина самого отрезка сокращается, остается только отношение натуральных чисел, которое характеризует количество этих отрезков.

### Правила выбора единичной грани

Выбор единичной грани - это очень важный момент. Правила выбора существуют для того, чтобы можно было максимально точно индуцировать и чтобы цифры получились минимальными.

1. Грань должна пересекать все координатные оси в соответствии с категорией (Рис. 9.4).

- а - кубическая
- б - тетрагональная
- в - гексагональная
- г - ромбическая
- д - моноклинная

2. Грань должна быть максимально развитой

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

Если единичная грань пересекает эквивалентные оси, то она должна на них отсекать равные отрезки. Поэтому в средней категории единичная грань обязана находиться на биссектрисе между осями, чтобы отсекать на эквивалентных горизонталь-

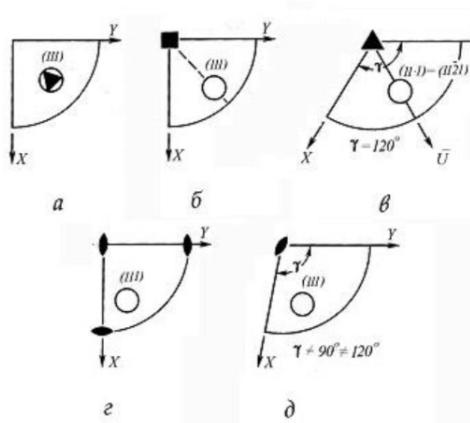


Рис. 9.4. Единичные грани

ных осях  $x$  и  $y$  (в тетрагональной сингонии) одинаковые отрезки. В гексагональной сингонии правила не меняются.

В случае низшей категории правило гласит только то, что грань должна отсекать отрезки на всех осях. В моноклинной сингонии все то же самое, но нужно следить, чтобы эта грань не оказалась на перпендикуляре к координатным осям.

В кубической сингонии единичная грань не нужна. Потому что мы имеем дело с декартовой системой координат. Это значит, что

$$p : q : r = \frac{a}{a_e} : \frac{b}{b_e} : \frac{c}{c_e} \quad (9.4)$$

Единичная грань не нужна потому что она может находиться только на выходе оси 3-го порядка. На выходе оси 3-го порядка может находиться две простые формы, которые называются тетраэдры и октаэдры.

Если индекс увеличивается по какой-либо оси, то угол между гранью и этой осью уменьшается. Если грань параллельна оси соответствующий индекс равен бесконечности.

## Индексы Миллера

Английский минералог предложил использовать в качестве индексов граней обратные величины.

$$(hkl) = h : k : l = \frac{a_e}{a} : \frac{b_e}{b} : \frac{c_e}{c} \quad (9.5)$$

Индексы Миллера  $h, k, l$ , заключенные в круглые скобки  $(hkl)$  без знаков соотношения, составляют *символ грани кристалла*.

Границы в одном и том же кристалле могут обладать одними и теми же названиями, но с одними и теми же (hkl)-никогда. (hkl) - это математически точная характеристика грани, которая отражает не только ее ориентацию относительно координатных осей, но и ее отношения с другими гранями.

Рассмотрим вырезку ромбической структуры. Масштабы по осям x и y разные. Следы плоскостей параллельны оси z. У всех этих систем плоскостей по z будет 0.

$$h : k : l = \frac{a_e}{a_e} : \frac{b_e}{b_e} : \frac{c_e}{c_e}$$

Расчет индекса Миллера.

**Если за единичную грань принять грань A:**

$$\begin{aligned}(h_A k_A l_A) &= h_A : k_A : l_A = \frac{a_e}{a_A} : \frac{b_e}{b_A} : \frac{c_e}{c_A} = \frac{2}{2} : \frac{3}{3} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 = (111) \\(h_B k_B l_B) &= h_B : k_B : l_B = \frac{a_e}{a_B} : \frac{b_e}{b_B} : \frac{c_e}{c_B} = \frac{2}{1} : \frac{3}{6} : \frac{1}{4} = 8 : 2 : 1 = (821) \\(h_C k_C l_C) &= h_C : k_C : l_C = \frac{a_e}{a_C} : \frac{b_e}{b_C} : \frac{c_e}{c_C} = \frac{2}{4} : \frac{3}{2} : \frac{1}{3} = 3 : 9 : 2 = (392)\end{aligned}\quad (9.6)$$

**Если за единичную грань принять грань B:**

$$\begin{aligned}(h_A k_A l_A) &= h_A : k_A : l_A = \frac{a_e}{a_A} : \frac{b_e}{b_A} : \frac{c_e}{c_A} = \frac{1}{2} : \frac{6}{3} : \frac{4}{1} = 1 : 4 : 8 = (148) \\(h_B k_B l_B) &= h_B : k_B : l_B = \frac{a_e}{a_B} : \frac{b_e}{b_B} : \frac{c_e}{c_B} = \frac{1}{1} : \frac{6}{6} : \frac{4}{4} = 1 : 1 : 1 = (111) \\(h_C k_C l_C) &= h_C : k_C : l_C = \frac{a_e}{a_C} : \frac{b_e}{b_C} : \frac{c_e}{c_C} = \frac{1}{4} : \frac{6}{2} : \frac{4}{3} = 3 : 36 : 16 = (33616)\end{aligned}\quad (9.7)$$

$$\begin{aligned}a_A &= 2\text{ см}, b_A = 3\text{ см}, c_A = 1\text{ см} \\a_B &= 1\text{ см}, b_B = 6\text{ см}, c_B = 4\text{ см} \\a_C &= 4\text{ см}, b_C = 2\text{ см}, c_C = 2\text{ см}\end{aligned}\quad (9.8)$$

Максимальная ретикулярная плоскость у грани с минимальными индексами. Перпендикуляры к зонам - это особые направления. Если грань лежит в большом количестве пересечений с зонами, то она и есть наибольшая.

В этом тетрагональном кристалле размножены и проиндицированы грани дитетрагональной призмы и тетрагональной бипирамиды.

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

Это тетрагональная призма простой формы тетрагонального кристалла. Все индексы разные. При повороте вокруг вертикальной оси 4-го порядка индексы меняются так же как координаты. Для ортогональных систем они меняются так же, как и координаты.

По аналогии с индексами граней, вводятся индекс направлений (Рис. 9.5)

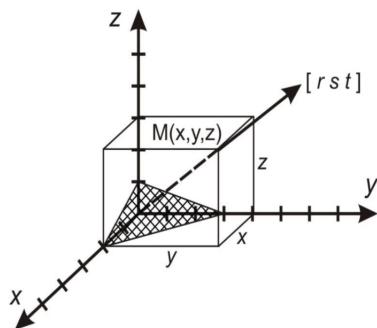


Рис. 9.5. Индекс направлений

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

То есть фиксируется направление некоторой точки (направление начинается в центре кристалла (сферы)). То есть достаточно одной точки, чтобы фиксировать направление. Внешне они не отличаются от индексов граней, но у них абсолютно разный геометрический смысл. Заключение в квадратные скобки используется для того, чтобы отличать их от индексов граней.

Для направлений используются символы Вейса. 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:  $hx + ky + lz = 0$  - уравнение грани в отрезках.

Плоскость в кристалле может быть реализована в виде грани только если числа  $h, k, l$  (коэффициенты при текущих координатах) - натуральные, рациональные, взаимно простые и сравнительно небольшие.

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 в виде  $hr + ks + lt = 0$  - это уравнение Вейсса.

Из этого уравнения можно вывести следующий факт: зная символы двух граней ( $h_1k_1l_1$ ) и ( $h_2k_2l_2$ ), можно определить символ ребра  $[rst]$ , по которому они пересекаются. Пусть первая и вторая грань задаются уравнениями:

$$h_1r + k_1s + l_1t = 0$$

$$h_2r + k_2s + l_2t = 0$$

$$\begin{array}{c} h_1 \quad | \quad l_1 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ k_1 \quad l_1 \quad h_1 \quad k_1 \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \quad | \\ h_2 \quad l_2 \quad h_2 \quad k_2 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ k_2 \quad l_2 \quad h_2 \quad k_1 \end{array}$$
$$r : s : t = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (h_2 l_1 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Рис. 9.6. Перекрестное умножение

Такие системы удобно решать с помощью мнемонического правила перекрестного умножения (Рис. 9.6)

Это - векторное произведение векторов, разложенное по ортогональному реперу. То есть векторное произведение коэффициентов граней - коэффициенты ребра, по которому они пересекаются.

Сущность закона Вейсса - закона поясов (зон) заключается в следующем: 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. Основой этого закона является теория зон. **Зона** (пояс) кристалла - это совокупность граней (таутозональных граней), нормали которых лежат в одной плоскости. Это означает, что они пересекаются по параллельным ребрам. Зная символы пересекающихся граней, можно рассчитать символ ребра, по которому они пересекаются, т.е. определить символ зоны.

Особенности индицирования гексагональных кристаллов обусловлены принятой для описания гексагональных кристаллов четырехосной системой координат. Обязательное присутствие оси 3-го или 6-го 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 (в двумерном пространстве) делает параметр по третьей оси зависимым от двух остальных: всегда верно, что  $n + k + i = 0$ .

Четырехпозиционные индексы граней, связанных осью 3-го или 6-го порядка в явном виде демонстрируют их однотипность. Повороты на 120 градусов меняют расположение индексов.

В конце отметим свойства символов направлений и граней:

- 1) Они 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.

Индексы несут полный объем кристаллографической информации и, в то же время, являются математически точными.

## Лекция 10. Икосаэдрические группы симметрии

Икосаэдрические группы симметрии - это такие группы, которые содержат ось 5-го порядка в сочетании с другими осями 5-го порядка. Если ось 5-го порядка вступает в отношение с другими осями высшего порядка, икосаэдрическая симметрия будет в находиться в выше категории. Икосаэдрическая симметрия выше, чем кубическая.

### Платоновы тела

У правильных многогранников все вершины и грани одинаковы. Все грани – правильные многоугольники. Легко вывести все возможные многогранники, учитывая, что сформировать вершину могут не меньше трех граней, а сумма углов при вывести все возможные правильные вершине не превышает  $360^\circ$ :

- 3 равносторонних треугольника с углом  $60^\circ$  - тетраэдр
- 4 равносторонних треугольника с углом  $60^\circ$  - октаэдр
- 5 равносторонних треугольников с углом  $60^\circ$  - икосаэдр
- 3 квадрата - гексаэдр
- 3 правильных пятиугольника - додекаэдр

Из пяти Платоновых тел в кристаллах встречаются только 3: гексаэдр, тетраэдр и октаэдр.

Формула Эйлера - Декарта:

$$V + F = E + 2 \quad (10.1)$$

Многогранник	V	F	V + F	E	E + 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

**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.

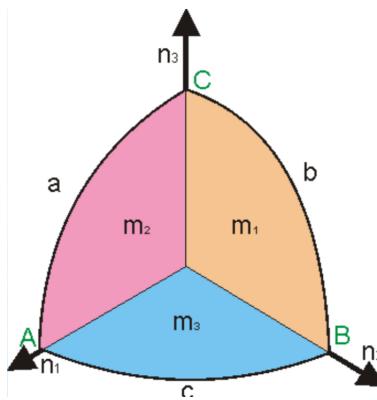


Рис. 10.1. Сферический треугольник

Если в центре каждой грани икосаэдра поставить точку и соединить эти точки ребрами, то получится додекаэдр и наоборот. Так как они дуальны, то обладают одинаковой осевой и плоскостной симметрией.

Если шестиугольники выложить на стол, станет ясно, что они покрывают плоскость без зазоров. 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. Объемная форма пчелиных сот - ромбододекаэдр.

### Теорема Эйлера

$$180^\circ < 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 < 540^\circ$$

$$\begin{aligned} \text{Так как } n = \frac{360^\circ}{\alpha} \\ 180^\circ < \frac{360^\circ}{2n_1} + \frac{360^\circ}{2n_2} + \frac{360^\circ}{2n_3} < 540^\circ \\ 1 < \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} < 3 \end{aligned} \tag{10.2}$$

Таким же осевым набором может обладать пентагонтриоктаэдр. Выведем ось 5-го порядка в кубической сингонии. Вариант  $L_5 - L_3 - L_2$  разрешает существование многогранников, причем высокосимметричных (Рис. 10.4).

Введем еще одну ось 3-го порядка под строго определенным углом (почти  $21^\circ$ ). Углы Эйлер вычислил по теореме косинусов. Она имеет вид:

$$\cos A = \cos B \cos C + \sin B \sin C \cos a \tag{10.3}$$

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, трапециоэдры, бипирамиды, скаленоэдры, ромбоэдр
4, 2, 2	$\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1,25 > 1$	Тетрагональные призмы, тетраэдры, бипирамиды, трапециоэдры,
5, 2, 2	$\frac{1}{5} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1,2 > 1$	Пентагональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапециоэдры
6, 2, 2	$\frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1,17 > 1$	Гексагональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапециоэдры
N, 2, 2	$\frac{1}{N} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 + \dots > 1$	N-гональные призмы, тетрагональный тетраэдр, бипирамиды, трапециоэдры

Рис. 10.2. Выведенные Эйлером комбинации осей

Эта теорема позволяет найти сторону по трем известным углам при вершине.

$$\cos a = \frac{\cos A - \cos B \cos C}{\sin B \sin C}$$

$$a \approx 37^\circ 22' 29''$$

$$b \approx 31^\circ 43' 3''$$

$$c \approx 20^\circ 54' 19''$$
(10.4)

Введенная ось 3-го порядка размножит оси 2-го порядка (Рис. 10.5).

Размножаем с помощью зеленых и черных  $L_3$  оси  $L_2$  получим всего 12 новых осей 2-го 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 3-го порядка, показанных на рисунке красным цветом. Итого всего на чертеже  $10L_3$ . Осей 2-го порядка получилось 15. Получим стереографическую проекцию пернагондодекаэдра (Рис. 10.6).

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	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1! < 1$	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

Рис. 10.3. Возможные комбинации осей для всех многогранников

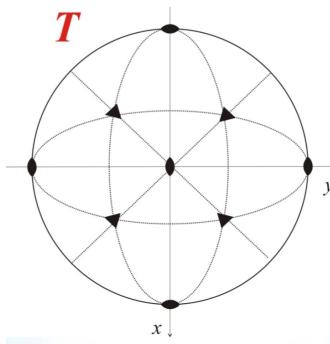


Рис. 10.4. Класс Т

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) получится правильный додекаэдр (Рис. 10.7).

Получился икосаэдрический класс с размножающей способностью 60. Максимальная размножающая способность кубического класса равно 48. Здесь нет плоскостей, а исключительно осевой набор. Так как присутствует ось 5-го порядка, то можно выбирать координатные направления.

Группа Y:

$$6L_5 10L_3 15L_2 \text{с порядком группы } 60(5 * 3 * 2 * 2) \quad (10.5)$$

По аналогии с кубической сингонией, нужно выделить условно независимый сферический треугольник, в вершинах, сторонах и теле которого будут жить принципиально разные простые формы.

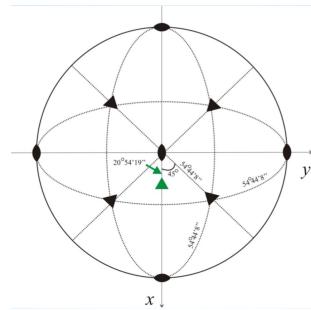


Рис. 10.5. Класс Т с осью 2-го порядка

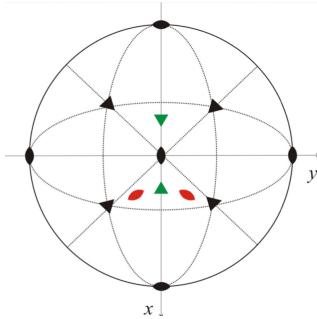


Рис. 10.6. Класс Т

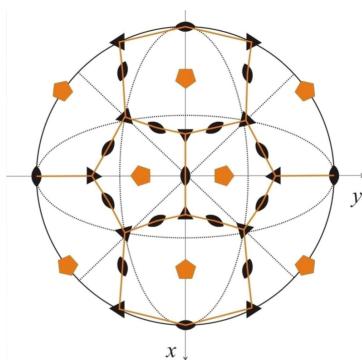


Рис. 10.7.  $6L_5 10L_3 15L_2$

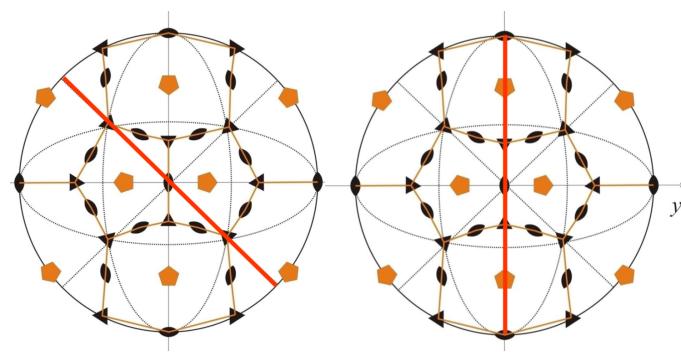


Рис. 10.8. Варианты расположения плоскости

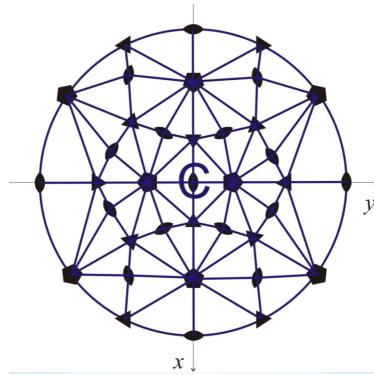


Рис. 10.9. Полученная фигура

Введем плоскость. Плоскость можно ввести только так, чтобы осевой набор не размножился. То есть осевой набор задан теоремой Эйлера, он не может меняться. То есть диагонально плоскость ввести нельзя, потому что тогда сразу размножится ось 5-го порядка. Но можем ввести согласно примеру на рис. 10.8.

Это единственное положение плоскости, которое можно ввести. Таким образом приходим к следующему классу (Рис. 10.12).

$$\begin{aligned} Yh : & 6L_5 10L_3 15L_2 15PC \\ & 120(5 * 3 * 2 * 2 * 2) - \text{порядок группы} \end{aligned} \tag{10.6}$$

Так как большинство простых форм останутся на плоскостях, то с ними ничего не случится, изменится только название. Но седьмая изменится, она превратится в тригон-дека-додекаэдр.

Всего в икосаэдрической симметрии 8 простых форм (Рис. 10.10).

1	2	3	4	5	6	7	8
Правильный пентагонододекаэдр	Ромбический триаконтаздр	Икосаэдр	Пирамидальный икосаэдр (треугон-три-икосаэдр)	Пирамидальный додекаэдр (треугон-пента-додекаэдр)	Триаконс-икосаэдр (тетрагон-три-икосаэдр) (тетрагон-пента-додекаэдр)	Пентагональный пентагон-изоэдр (левый - правый) (пентагон-пента-додекаэдр)	Гексаксис-икосаэдр (треугон-дека-додекаэдр)
12 граней CCG - L <sub>1</sub> (I) CCG - L <sub>5</sub> P (I <sub>b</sub> )	30 граней CCG - L <sub>2</sub> (I) CCG - L <sub>2</sub> P (I <sub>b</sub> )	20 граней CCG - L <sub>1</sub> (I) CCG - L <sub>2</sub> P (I <sub>b</sub> )	60 граней CCG - 1 (I) CCG - P (I <sub>b</sub> )	60 граней CCG - 1 (I) CCG - P (I <sub>b</sub> )	60 граней CCG - 1 (I) CCG - P (I <sub>b</sub> )	60 граней общая форма класса I	120 граней общая форма класса I <sub>b</sub>

Рис. 10.10. Простые формы

## Квазикристаллы

Кристалл - это физическая среда, которая обладает периодичностью, анизотропностью, плоскогранностью и т. д. Это закон формирования всех твердых тел кроме квазикристаллов.

**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. Первые квазикристаллы были получены напылением на быстро вращающемся диске с понижением температуры около 1000 000 000 градусов в секунду .

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. Апроксимация структуры квазикристаллов апериодическими трехмерными мозаиками, построенными по принципу двумерной мозаики Пенроуза.

Двумерную мозаику Пенроуза можно представить как матрицу для помещения атомов в квазикристаллических постройках.

Мозаика Пенроуза состоит из ромбов двух типов: толстого и тонкого.

Толстых ромбов в 1,5 раза больше, чем тонких. Из этих ромбов можно сложить периодическую структуру, так как длина их ребер абсолютно одинакова, то есть они могут стыковаться. Квазикристаллы - изотропны.

## Свойства мозаик Пенроуза

Мозаики Пенроуза обладают свойствами дефляции и инфляции (расширение и разрезание). То есть любой из ромбов можно разрезать так, что получатся такие же

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

Рис. 10.11. Примеры использования квазикристаллов

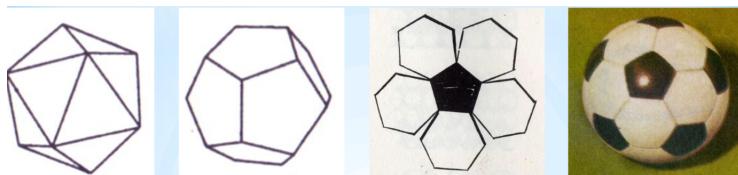


Рис. 10.12. Покрышка мяча

ромбы, но меньшего размера.

Для перехода квазикристалл-кристалл было успешно применено проецирование фрагментов 8-мерной решетки E8. 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, 8 и 12 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).

Примеры использования квазикристаллов приведены на (Рис. 10.11).

Ось 5-го порядка встречается в:

- нанотрубках (углеродных цилиндрах толщиной в один атом)

— фуллеренах (стабильных каркасных молекулах углерода, состоящих из 60 и более атомов)

**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.

**Фуллерены** - молекулярные соединения углерода представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

У большинства современных мячей покрышка состоит из изогнутых многоугольников (Рис. 10.12). 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. Вокруг каждого черного пятиугольника располагается шесть белых шестиугольников. Пятиугольники с шестиугольниками не могут выполнить всю плоскость без зазоров. Но если соединить такие многоугольники из кожи, получится комбинационный многогранник, приближенный к шару - футбольный мяч.

Икосаэдрическая симметрия может присутствовать в кластерах. По правилу Юма-Розери элемент в простом ковалентном соединении хочет иметь столько соседей, сколько ему не хватает до восьми.

В отличие от известных крупных молекул из одного элемента (например фуллеренов), где все атомы равноправны, здесь имеются две отличные структурные единицы: икосаэдрический кластер B12 и кластер B2, 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 B12 и B2 — 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.

## Лекция 11. Методы исследования кристаллических структур веществ

### Чем определяются физические свойства кристаллов?

- 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).

### 14 решеток Браве. Понятие решетки и структуры.

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. Пространственные решетки - это законы, по которым происходят параллельные переносы какого-то характеристического объекта в бесконечном транслируемом кристалле. Кристалл с точки зрения атомов в нем - бесконечный.

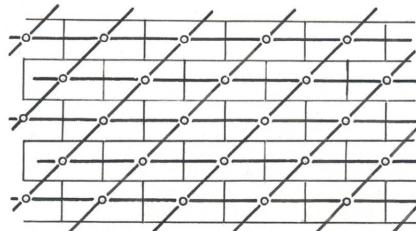


Рис. 11.1. Параллелепипедальная решетка, которой подчиняется кирпичная кладка

### 230 групп пространственной симметрии

Внутреннее строение кристаллов описывается 230 пространственными группами симметрии. 32 класса симметрии кристаллических многогранников - классы точечной симметрии. Точечные потому что начало координат в точке (0,0,0), объект рассматривается относительно фиксированной системы координат с неподвижной точкой, которая символизирует начало координат. Если разрешить точке начала координат двигаться по законам кристаллической решетки, то получим 230 законов

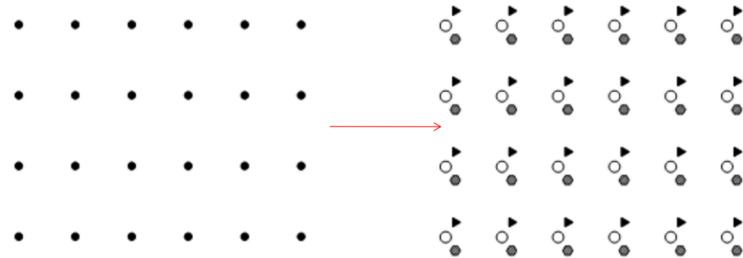


Рис. 11.2. Решетка+Базис = Кристаллическая структура

микрокристаллографии (законов размножения эквивалентных точек в бесконечном повторяющемся кристалле)

Сведение 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), инфракрасный (ИК), ядерный гамма-резонанс (ЯГР - эффект Мессбауэра, методы комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), и др.** (Рис. 11.3)

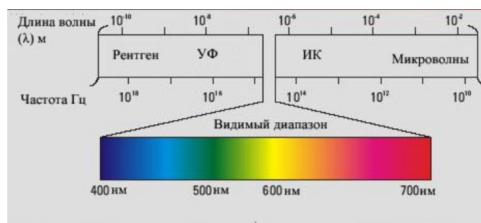


Рис. 11.3. Длины электромагнитных волн

## Дифракционные методы исследования вещества.

### Рентгеновские методы

М.Лауэ и ученики В.Рентгена **П.Фридрих и В.Книппинг** зарегистрировали дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Исследование строения кристаллов с помощью рентгеновских лучей названо **рентгеновским анализом.**

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

## Обратная решетка 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

Скалярное произведение 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 (Рис. 11.4). Их величины:  $a^*=1/a$ ,  $b^*=1/b$ ,  $c^*=1/c$ .

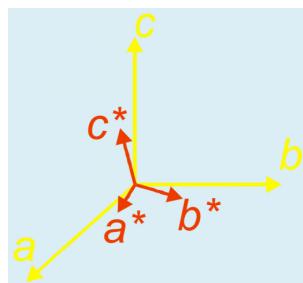


Рис. 11.4. Обратная решетка

Представление дифракции рентгеновских лучей как их отражения серией атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда

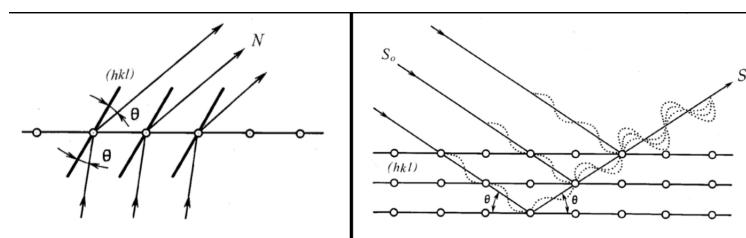


Рис. 11.5. «Отражение» произойдет лишь только в том случае, если волны, рассеянные параллельными плоскостями, окажутся в фазе, т.е. будут усиливать друг друга.

Уравнение Брэгга-Вульфа

$$n\lambda = 2d \times \sin\theta \quad (11.1)$$

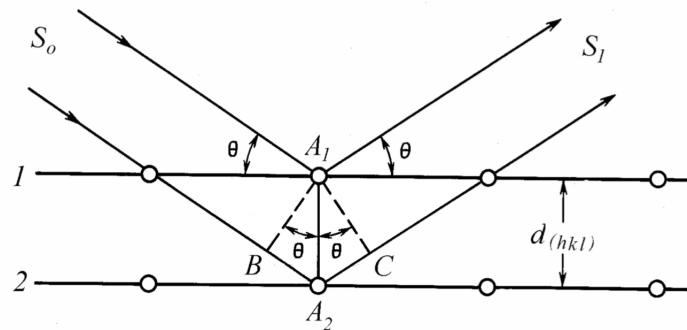


Рис. 11.6. Отражение

## Способы получения дифракционных картин и методы анализа

Методы сбора дифракционных картин разделяются на **монокристалльные** и **порошковые**.

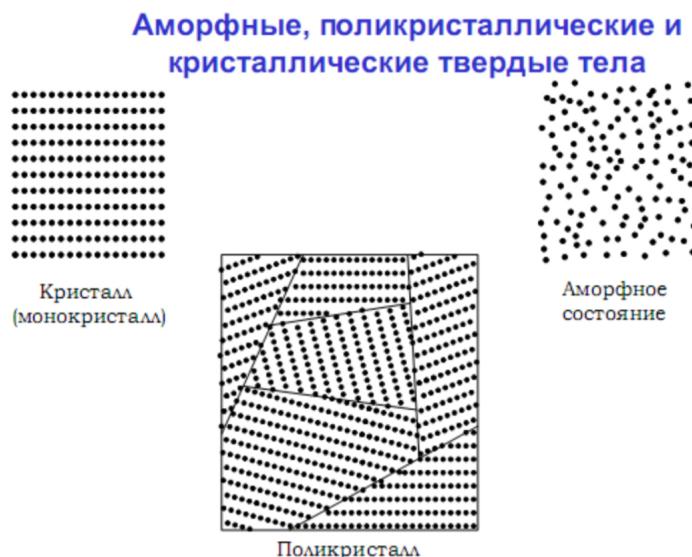


Рис. 11.7. Аморфные, поликристаллические кристаллические твердые тела

## Метод Лауэ

Монокристаллы изучают в камере, где всего один луч. Неполяризованный луч имеет в своем составе рентгеновское излучение с большим диапазоном длин волн. Длина волны не фиксированная, а меняется. Симметрия прямой и обратной решетки совпадает.

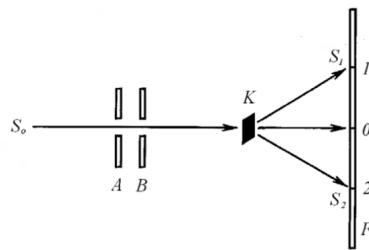


Рис. 11.8. РКОП - рентгеновская камера определения параметров

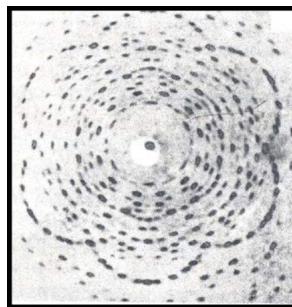


Рис. 11.9. Лауэграмма гексагонального кристалла

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 (Рис. 11.10).

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.

### 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.

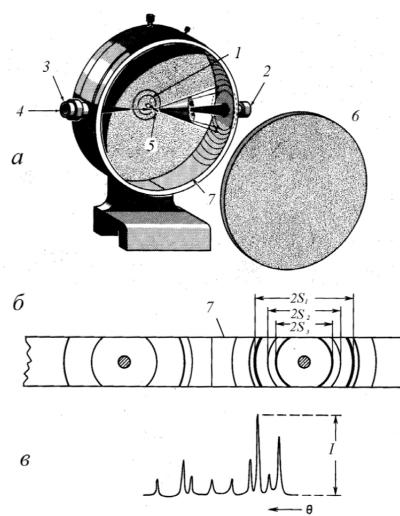


Рис. 11.10. Метод Дебая-Шерера а - камера РКД; б - порошкограмма; в - дифрактограмма;

## Электронография

**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**.

## Нейtronография

**Нейtronография** 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 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.

Рентгеноспектральный метод используется для анализа химического состава зерен минералов весьма малых объемов. При анализе используется очень узкий пучок катодных лучей (порядка  $1 \mu\text{m}$ ).

Этот анализ позволяет установить **качественное и количественное содержание элементов на микроучастке**.

### Электронный парамагнитный резонанс(ЭПР)

Заключается в способности парамагнита кристаллов поглощать высокочастотную энергию за счет переходов между спиновыми уровнями электронов. ЭПР может наблюдаться только в минералах, содержащих атомы с неспаренными спинами электронов.

Используются для диагностики примесей Fe, TR, и ряда других

### Ядерный магнитный резонанс(ЯМР)

Явление ядерного магнитного резонанса по сути своей подобно 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 отражение, 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,  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), определять форму вхождения воды в структуры минерала ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $H_3O^+$ ).

## Ядерный гамма-резонанс(ЯГР) - эффект Месбауэра

При прохождении  $\gamma$ -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 переходом ядра изотопа из возбужденного состояния в основное с испусканием  $\gamma$ -кванта.

Используется для определения валентности и структурного положения, катионного упорядочения в Fe, Sn - минералах.

## Методы теоретического моделирования кристаллических структур и свойств

### 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 основ-

ных компонентов высокопрочных керамик; большое число минералов и их синтетических аналогов классов силикатов, боратов, боросиликатов, карбонатов, окислов и т.д.

**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.

## Лекция 12. Предельные группы симметрии Кюри

### Условия существования сферических треугольников, содержащие в вершинах оси симметрии

- 1)  $180^\circ < \text{сумма углов} \leqslant 540^\circ$
- 2) Порядок оси симметрии задает угол между сторонами сферического треугольника, равный половине элементарного угла поворота оси  $90^\circ, 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ$ .

### Предельные группы симметрии Кюри

Предельные группы Кюри описывают симметрию физических явлений, в том числе свойств кристаллов и поэтому кристаллографичны.

Группы Кюри являются обобщениями конечных точечных групп при условии, что порядок оси симметрии стремится к бесконечности (Рис. 12.1).

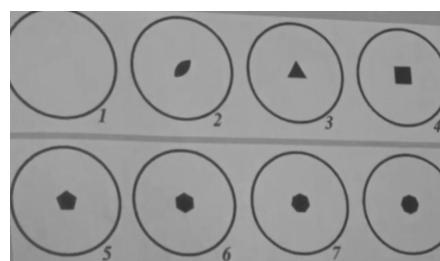


Рис. 12.1. Группа  $\infty$  вращающегося конуса правая и левая

Если взять осевые классы, где в качестве элемента симметрии будет присутствовать одна единственная выделенная вертикальная ось, то увидим определенное количество классов на рисунке. Некоторые из них являются кристаллографическими, такие, как классы 2, 3, 4, 6, но если мы будем увеличивать порядок оси и придем в ось бесконечного порядка, то есть ось, которая поворачивает наш объект на любой предельно малый угол, мы придем в группу *бесконечность* (Рис. 12.2).

Ее характеристическим, геометрическим телом, которое описывается симметрией этой группы является конус, который может вращаться как вправо так и влево, поскольку ось симметрии, проходящей через его вершину вертикально, не запрещает вращение этого объекта. Таким образом здесь сразу две фигуры: левый и правый конус, закрученный в обе стороны (Рис. 12.3).

Мы можем ввести к оси плоскость и перейти к группам, обладающим вертикальными плоскостями, и в месте их пересечения ось определенного порядка:

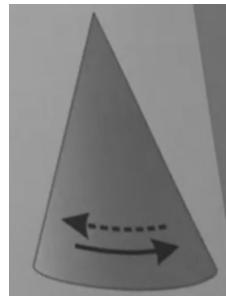


Рис. 12.2. Физическое свойство: описывает симметрию среды с особым полярным направлением

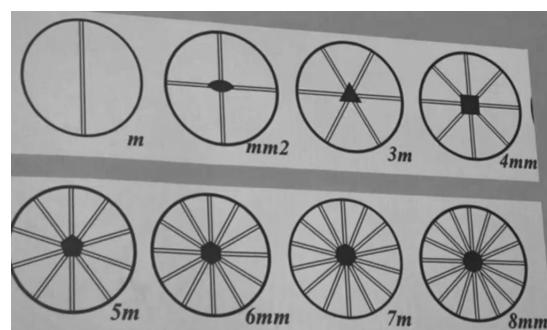


Рис. 12.3. Группа  $\infty m$  неподвижного конуса

- Класс  $m$  обладающий только одной плоскостью.
- Класс  $mm2$  с двумя неэквивалентными плоскостями.
- Класс  $3m$ , где ось 3-го порядка соседствует с 3-мя эквивалентными плоскостями, поскольку они связаны друг с другом операциями симметрии, а именно поворотом на  $120^\circ$  градусов.
- Класс  $4mm$  с двумя группами неэквивалентных плоскостей. И т.д.

В пределе мы получаем группу симметрий конуса, но он в данном случае уже неподвижен, поскольку неподвижность его фиксируется плоскостями вертикального характера, запрещающего движения (Рис. 12.16).

Внедрим плоскость к осевому классу не в вертикальном, а в горизонтальном (экваториальном) направлении. При наличии четной оси получим центр. В других случаях, с нечетными осями, центр не получим, но придем к цилиндру (Рис. 12.6).

Наличие горизонтальной плоскости не запрещает этому цилинду крутиться (либо по часовой стрелке, либо против часовой стрелки). Таким образом получаем еще два объекта: цилиндр, вращающийся в левую сторону, и цилиндр, вращающийся в правую сторону (Рис. 12.7).

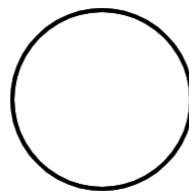


Рис. 12.4. Физическое свойство: однородное электрическое поле, описывается именно неподвижным конусом

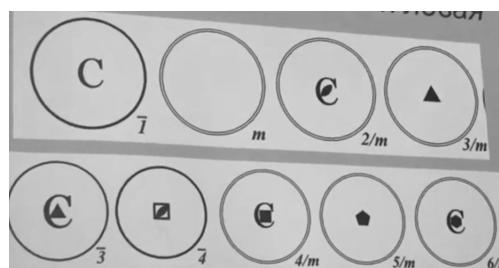


Рис. 12.5. Группа  $\infty 2$  скрученного цилиндра правая и левая

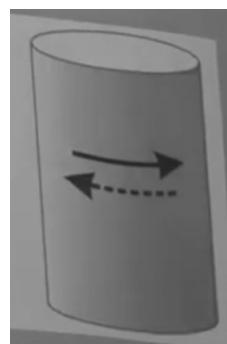


Рис. 12.6. Физическое свойство: описывает симметрии однородного магнитного поля

Скрученный цилиндр - это цилиндр, который имеет различные вращения: верхняя часть в северном полушарии крутится в одну сторону, а нижняя часть крутится в другую сторону. Он получается путем внедрения в экваториальной плоскости нужного количества осей 2-го порядка, совпадающих с порядком главной вертикальной оси (Рис. 12.8).

Неподвижный цилиндр получается из голоэдрических классов симметрии, то есть классов, обладающих максимальным набором элементов симметрии (Рис. 12.10).

Рассмотрим классы высшей категории – осевые, без плоскостей (Рис. 12.11).

Класс 23 описывает осевой набор тетраэдра и класс 432, который описывает осе-

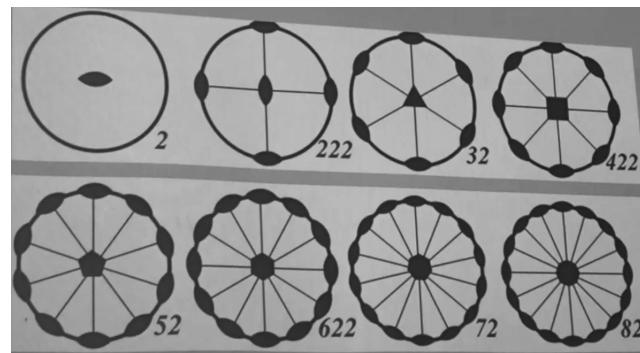


Рис. 12.7. Группа  $\infty 2$  скрученного цилиндра, правая и левая

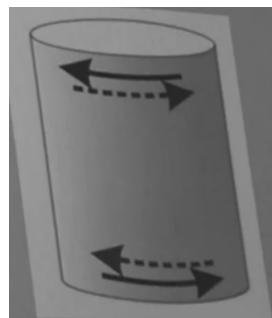


Рис. 12.8. Физическое свойство: описывает симметрию оптически активной анизотропной среды

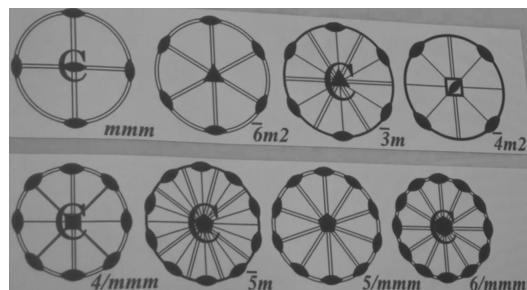


Рис. 12.9. Группа  $\infty/m mm$  неподвижного цилиндра

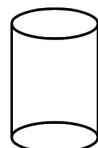


Рис. 12.10. Физическое свойство: описывает симметрию однородного поля одноосных механических напряжений (сжатие, растяжение)

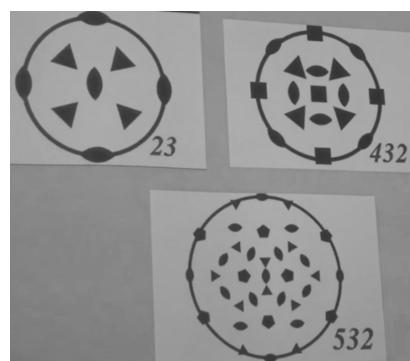


Рис. 12.11. Группа  $\infty/\infty$  вращающейся сферы правая и левая  
вой набор октаэдра либо гексаэдра (Рис. 12.12).



Рис. 12.12. Физическое свойство: описывает симметрию оптически активной изотропной среды

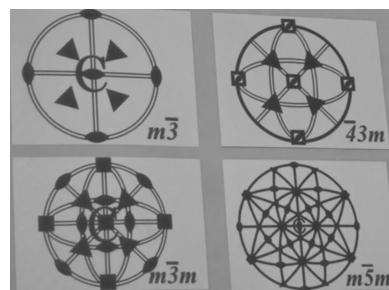


Рис. 12.13. Группа  $\infty/\infty$  m неподвижной сферы

$\infty/\infty$  - это бесконечное количество осей бесконечного порядка и бесконечное количество плоскостей, которые проходят по произвольному меридиану и разрезает сферу на две  $n$ -антиоморфные половины (Рис. 12.15).

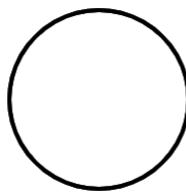


Рис. 12.14. Физическое свойство: описывает симметрию скалярных воздействий (однородное нагревание, гидростатическое сжатие)

### Принцип Неймана

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 появления 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.**

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.**

### 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 (nano- 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  $\infty/\infty m$  (Рис. 12.15).

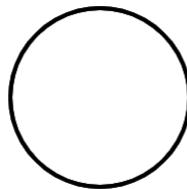


Рис. 12.15. Круг

**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. **a<sub>1</sub>,a<sub>2</sub>,a<sub>3</sub>** – на координатные оси X,Y,Z. Симметрия векторного свойства соответствует симметрии неподвижного конуса -  $\infty mm$  (Рис. 12.16).

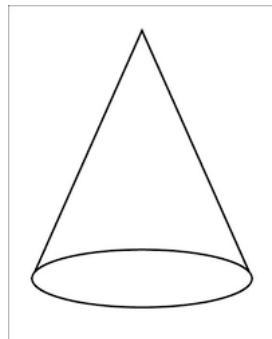


Рис. 12.16. Конус

**Тензорные свойства** – это направленные физические величины, описываемые в некоторой системе координат. Если одна векторная величина **b** является функцией другой **a**, то в простейшем случае они связаны линейной зависимостью:

$$b = s \times a. \quad (12.1)$$

связь между этими векторами (**a** и **b**) зависит от их направления. При этом каждая компонента вектора ( $b_1, b_2, b_3$ ) является линейной функцией каждой компоненты

вектора  $\mathbf{a}$  ( $a_1, a_2, a_3$ ) и может быть выражена системой линейных уравнений:

$$\begin{aligned} b_1 &= T_{11} * a_1 + T_{12} * a_2 + T_{13} * a_3 \\ b_2 &= T_{21} * a_1 + T_{22} * a_2 + T_{23} * a_3 \\ b_3 &= T_{31} * a_1 + T_{32} * a_2 + T_{33} * a_3 \end{aligned} \quad (12.2)$$

Девять коэффициентов  $T_{ij}$ , где  $i,j = 1, 2, 3$ , выписанные для удобства в виде квадратной таблицы и заключенные в квадратные скобки, обозначают **тензор 2-го ранга**:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \quad (12.3)$$



Рис. 12.17. Скаляр, вектор, тензор 2-го ранга

Коэффициенты – **компоненты** этого тензора - представляют собой **определенные физические величины** в заданной системе координат. Число подстрочных индексов у компонент тензора соответствует его **рангу**.

## Лекция 13. Основы роста и морфология кристаллов. Методы синтеза

В природе кристаллы образуются при различных геологических процессах из растворов, газов или твердой фазы:

- из водных растворов
- из расплава - огненно-жидкой магмы
- из газов и паров
- при перекристаллизации твердых веществ

Большую роль играет нарушение кристаллической структуры (Рис. 13.1).

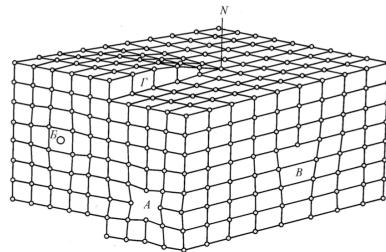


Рис. 13.1. Дефекты кристаллической структуры

Типы дефектов кристаллических структур:

- точечные дефекты – вакансия (A);  
внедрение атома в междоузлие (Б);  
линейные дефекты – краевая дислокация (В);  
винтовая дислокация (Г) + сама поверхность кристалла – это двумерный дефект.

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.

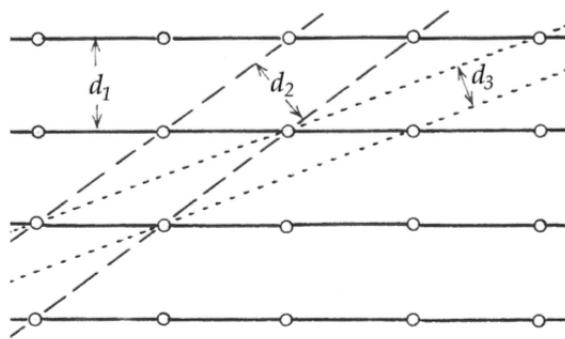


Рис. 13.2. Межплоскостные расстояния в кристалле

### Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов

Если представить определенное направление в кристалле как атомную параллельную сетку, то можно увидеть интересную картину (Рис. 13.2). Возьмем сетку 001, которая перпендикулярна оси z. Расстояние между соседними узлами - это период повторяемости в этом направлении. **Ретикулярная плотность** - это количество узлов кристалла, приходящегося на единицу площади. У граней с маленькими значениями индексов Миллера, ретикулярная плотность самая большая.

**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

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  $E_{\text{пов}}$  (не больше нескольких Дж/м<sup>2</sup>).

Согласно Гиббсу кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии со средой имеет форму, отвечающую 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  $E_{\text{пов}}$ .** Для определения

ния огранки необходимо рассчитать энергию 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) (Рис. 13.3).

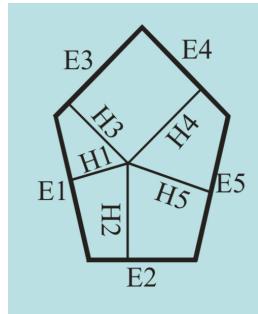


Рис. 13.3. Термодинамическая равновесная огранка

$H1:H2:H3 = E1:E2:E3$  Те плоскости, которые расположены близко к 0 образуют огранку Грани, удаленные дальше не пересекаются с ближайшими и в огранке не участвуют.

### 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 (Рис. 13.4).

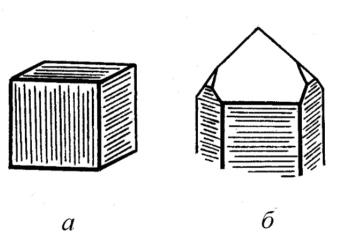


Рис. 13.4. Штриховка на гранях перита

Штриховка на гранях пирита  $FeS_2$ . Штрихи, параллельные ребрам куба (представляющие собой фрагменты грани пентагон-додекаэдра), указывают не только на истинную симметрию кристаллов пирита, но и на быструю смену условий кристаллизации при их образовании.

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 (Рис. 13.5).

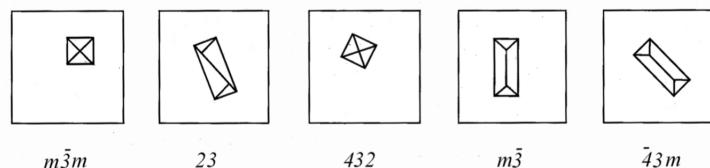


Рис. 13.5. Фигуры растворения

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. Кристалл, помещенный в пересыщенную среду, начинает восстанавливать свою форму — «залечивать» искажения, **регенерация** (Рис. 13.6).

Признаки, которые указывают на историю развития кристалла называются **ти-поморфными признаками**.

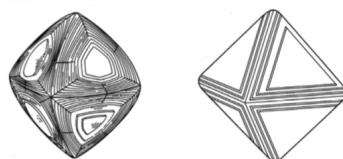


Рис. 13.6. Фигуры растворения на гранях алмаза

Границы 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 пирамиды роста граней в кристалле.

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 (Рис. 13.7).

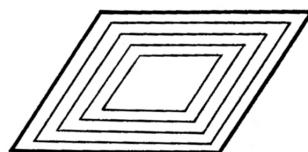


Рис. 13.7. Схема зонального строения кристалла

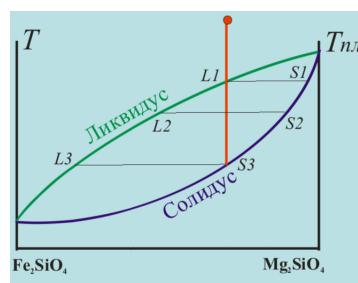


Рис. 13.8. Олевит

**Ликвидус** – это линия химического состава в жидкой фазе, находящейся в равновесии с кристаллической фазой.

**Солидус** – это линия, по которой эволюционирует твердость.

## 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

### 2) Снежинки – пример скелетных форм кристаллов

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

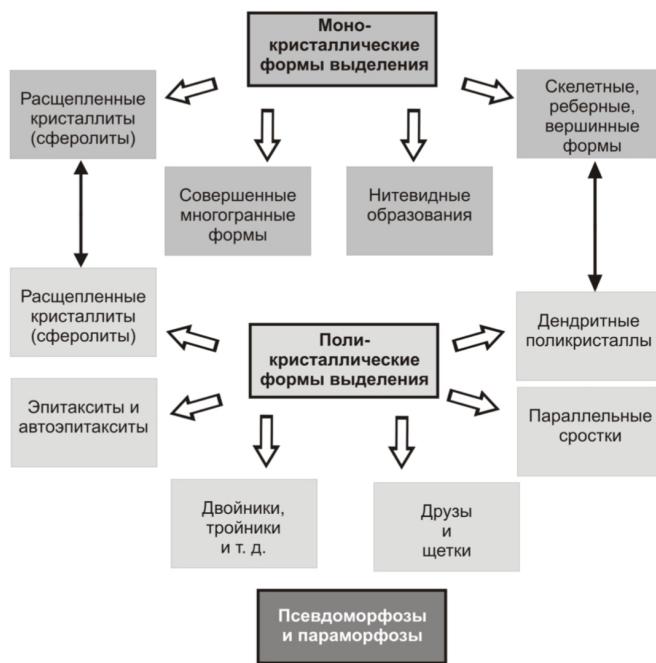


Рис. 13.9. Схема

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.

### 3) Реберные и вершинные формы

При быстром росте ребер и вершин на некоторых гранях образуются внутренние полости – в результате возникают воронкообразные кристаллы (Рис. 13.10).

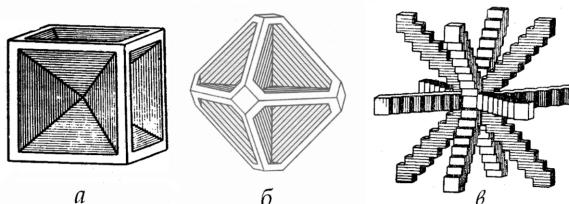


Рис. 13.10. Реберные и вершинные формы кристаллов: NaCl (а), FeS<sub>2</sub> (б) и Cu (в)

### 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.

### 6) Радиально-лучистые агрегаты

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 дружой 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. Отдельно стоят псевдоморфозы.

**Псевдоморфозы** образуются в результате замещения одного минерала другим с сохранением внешних форм исходных кристаллов (объектов) или при последующем заполнении пустот, образовавшихся при растворении минерала.

**Параморфозы** - частный случай псевдоморфоз. Происходит перестройка кристаллической структуры минерала без изменения его химического состава и внешней формы кристаллов.

К незакономерным сросткам можно отнести:

**Друзы** – несколько индивидов, растущих в разных направлениях из одного центра.

**Щетки** – группы кристаллов, наросших одним концом на общее основание (Рис. 13.11).

Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке (III). Описанный процесс назван А. В. Шубниковым *геометрическим отбором*.

**Закономерные срастания кристаллов:**

- 1) Параллельные сростки: (одинаково ориентированные индивиды)
- 2) Эпитаксические срастания кристаллов.

**Эпитаксия** – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного

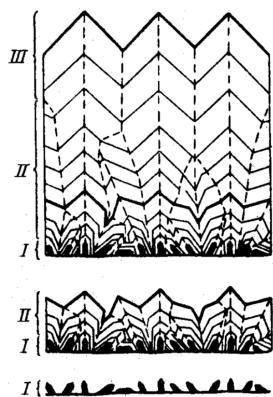


Рис. 13.11. Геометрический отбор

минерала на поверхность другого.

3) **Автоэпитаксические срастания** кристаллов Автоэпитаксия – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного и того же минерала.

#### 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  $180^\circ$ , отражением в плоскости или инверсией. Двойникоющие элементы симметрии не должны совпадать с уже имеющимися элементами симметрии индивидов, иначе будет иметь место параллельный сросток (Рис. 13.12).

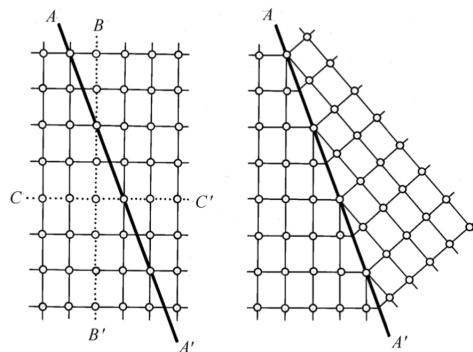


Рис. 13.12. Схема образования двойника срастания

АА – возможная плоскость двойникования; ВВ и СС – реальные плоскости симметрии структуры – не могут служить двойникоющими.

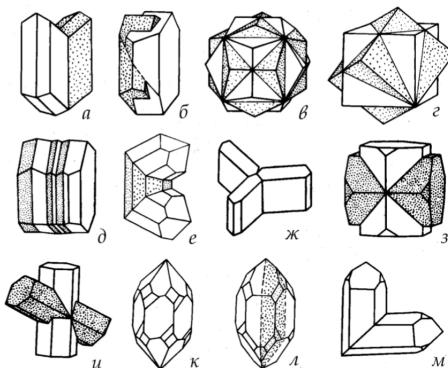


Рис. 13.13. Наиболее распространенные двойники

На рис. 13.13 – 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.

В природных условиях для выращивания идеальных кристаллов все не так хорошо: 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».

## Лекция 14. Симметрия микромира

Пьер Симон Лаплас во время французской революции предложил ввести новую «революционную» единицу длины – метр – равную  $1/40,000,000$  части длины парижского меридиана. Результат измерения был принят за эталон единицы длины.

- Много позднее было предложено определение метра, связанное с консервативным природным процессом:  $1.650\,736\,73$  длин волн излучения в вакууме при переходе от уровня  $2p10$  к уровню  $2d5$  атома криптона-86.
- С введением системы СИ использование метра как единицы длины стало обязательным. 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  $1 \text{ \AA}$ , равная  $10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$ , – ангстрем, наилучшим образом соизмеримая с размерами атомов и длинами межатомных расстояний.

### Понятие атома. Трехмерная периодичность

В кристалле существует **атомный ряд**, где через равные расстояния находятся атомы одного сорта.

Главная особенность, отличающая кристалл от некристаллических (аморфных) тел – это трехмерная периодичность в расположении слагающих его структуру эквивалентных материальных частиц: атомов, ионов, итд.

**Трансляция** задает периодичность для эквивалентных точек.

Одномерная решетка или узловой ряд – ряд эквивалентных точек управляет одной трансляцией (Рис. 14.1).



Рис. 14.1. Узловой ряд

Выразителем трехмерной периодичности является **пространственная решетка**

— элемент симметрии, задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства в трех некомпланарных направлениях. Решетка как бы управляет расположением атомов в кристалле и является тем главным элементом симметрии, без которого нельзя представить строение ни одного кристалла (Рис. 14.2).

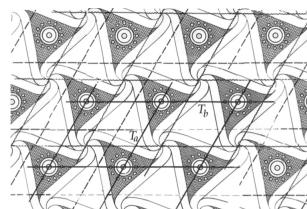


Рис. 14.2. Узловая сетка

### Симметрия кристаллических структур

**Пространственная решетка** — своеобразный элемент симметрии, задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства в трех некомпланарных направлениях (Рис. 14.3).

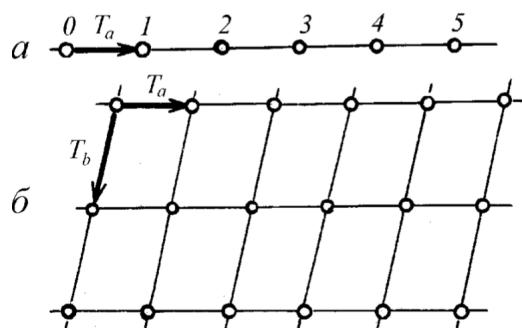


Рис. 14.3. Решетка на плоскости

Трехмерная пространственная решетка с параллелепипедом повторяемости способна обслужить все трехмерное пространство (Рис. 14.4).

Нельзя смешивать термины «кристаллическая решетка» и «кристаллическая структура», потому что первый обозначает один из элементов симметрии, с помощью которых можно описать симметрию кристаллической структуры, а второй — конкретное химическое наполнение пространства.

Кристаллическая структура - это решетка + базис. Трехмерная решетка - выражитель кристаллического состояния вещества.

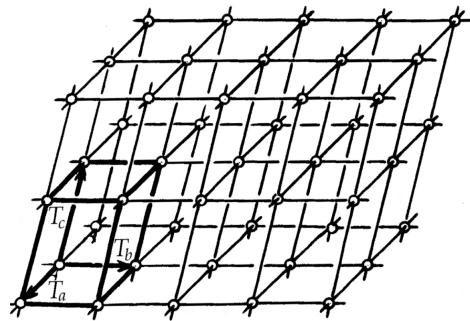


Рис. 14.4. Трехмерная решетка

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.

Кристаллическая решетка – это математический образ, 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).

Чтобы правильно выбрать параллелепипед повторяемости на плоскости нужно следовать некоторым правилам.

Элементарная ячейка (ячейка Браве) – это параллелепипед, построенный на трех трансляционных векторах, совпадающих с направлениями максимальной симметрии кристалла (Рис. 14.5).

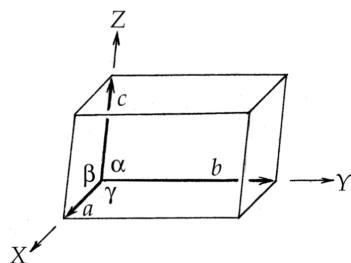


Рис. 14.5. Элементарная ячейка

Каждая ячейка Браве характеризуется своими параметрами – константами решетки: тремя координатными векторами  $t_x, t_y, t_z$  (или  $a, b, c$ ) и углами  $\alpha, \beta, \gamma$ . Основная ячейка построена на трех минимальных трансляциях решетки:  $a_{min} \leq b_{min} \leq c_{min}$ .

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

Основная ячейка и ячейка Браве не всегда равны друг другу.

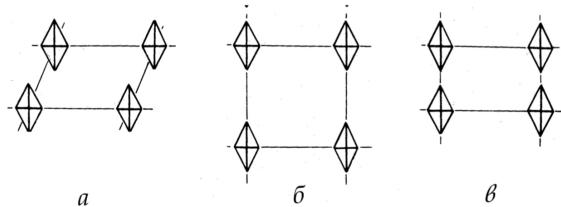


Рис. 14.6. Решетки

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.

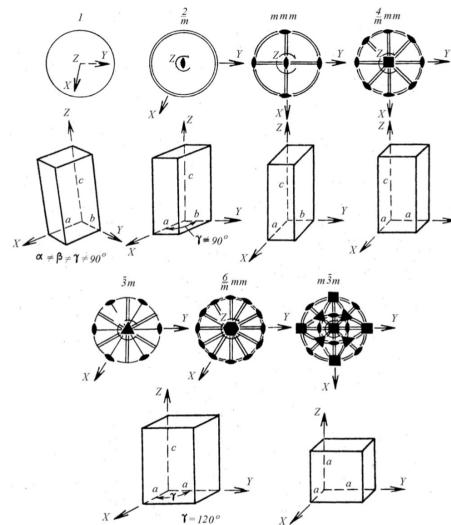


Рис. 14.7. Решетки Браве

Шесть различных по форме решеток Браве (элементарных ячеек) соответствуют шести сингониям (Рис. 14.7):

Триклинная -1 Моноклинная 2/m Ромбическая mmmm Тетрагональная 4/mmm  
Гексагональная 6/mmm Кубическая m-3m

Симметрия всех 12 групп гексагональной сингонии может быть передана бесконечному узору решеткой гексагональной голоэдрии  $\frac{6}{mmmm}$ . Однако принцип минимума возможной симметрии позволяет для групп с осями 3-го порядка – групп тригональной подсингонии использовать решетку пониженной симметрии гексагональной гемиэдрии: -3m ( тригональной голоэдрии)

Внутри параллелепипеда Браве могут оказаться узлы с эквивалентной симметрией. Рассмотрим случаи, где они могут находиться (Рис. 14.8).

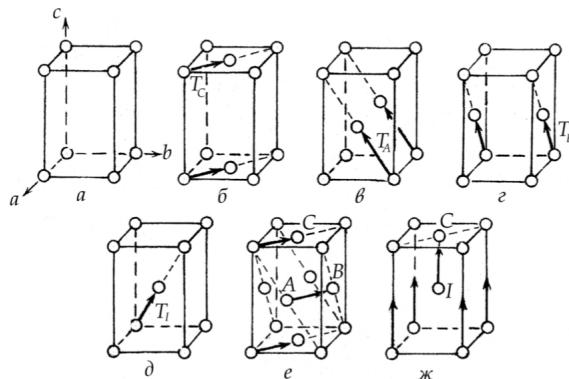


Рис. 14.8. Параллелепипед Браве

- а) Примитивная ячейка;
- б) Базоцентрированная ячейка;
- в-г) Бокоцентрированная ячейка;

Р - примитивная ячейка, ее размножающая способность = 1.

У А, В и С размножающая способность = 2.

У I тоже 2.

У F = 4.

- д) объемоцентрированная (I);

е) центрировка граней А и В приведет центрировке и грани С, т.е. к гранецентрированная ячейке (F);

ж) центрировка грани С и объема (I) приведет к центрировке ребра с ячейки, т.е. к выбору ячейки меньшего размера.

Центрировка двух пар граней ведет к центрировке третьей.

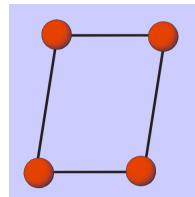


Рис. 14.9. Триклинная сингония

### Триклинная сингония. Моноклинная сингония

Любая триклиническая ячейка может быть представлена одним из косоугольных параллелепипедов минимального объема без дополнительных узлов.

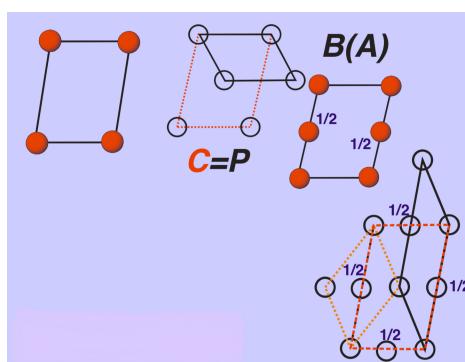


Рис. 14.10. Моноклинная сингония

В этом случае могут быть:

- 1) Примитивная Р - ячейка;
- 2) Базо (боко- центрированная) С - ячейка (А, В) — нет;
- 3) Объемоцентрированная I - ячейка. Сводится к В-ячейке;
- 4) Гранецентрированная F - ячейка. Сводится к В-ячейке;

### Ромбическая сингония (Рис. 14.11)

- 1) Примитивная Р - ячейка;
- 2) Базо- (бокоцентрированная) С - ячейка (А, В);
- 3) Объемоцентрированная I - ячейка;
- 4) Гранецентрированная F - ячейка;

### Тетрагональная сингония (Рис. 14.12)

- 1) Примитивная Р - ячейка;

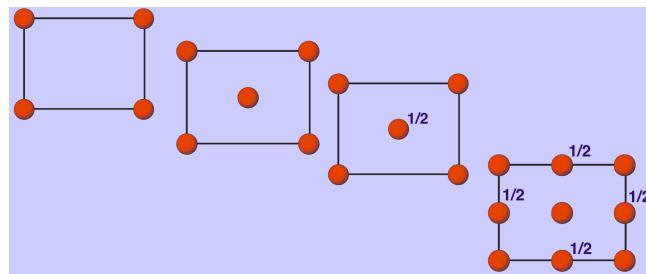


Рис. 14.11. Ромбическая сингония

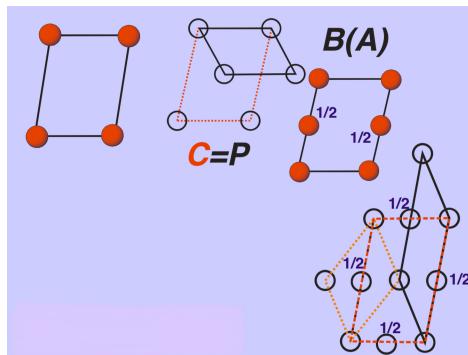


Рис. 14.12. Тетрагональная сингония

- 2) Базо- (бокоцентрированная) С - ячейка (A, B) — нет;
- 3) Объемоцентрированная I - ячейка;
- 4) Гранецентрированная F - ячейка — нет;

**Кубическая сингония** (Рис. 14.13)

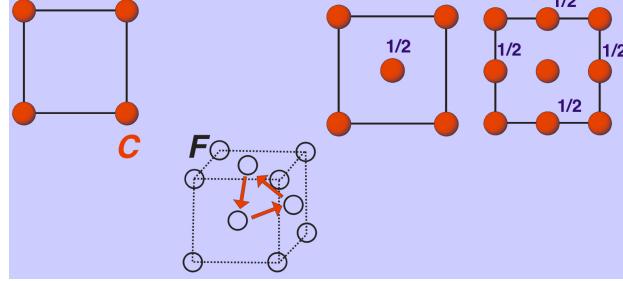


Рис. 14.13. Кубическая сингония

- 1) Примитивная P - ячейка;
- 2) Базо- (бокоцентрированная) С - ячейка (A, B) — нет;
- 3) Объемоцентрированная I - ячейка;
- 4) Гранецентрированная F - ячейка;



Рис. 14.14. Гексагональная сингония

### Гексагональная сингония (Рис. 14.14)

- 1) Примитивная Р - ячейка;
- 2) Базо- (бокоцентрированная) С - ячейка (A, B) — нет;
- 3) Объемоцентрированная I - ячейка — нет;
- 4) Гранецентрированная F - ячейка — нет;

Таким образом имеем 14 ячеек Браве, которые соответствуют 14 решеткам Браве (Рис. 14.15).

Сингония	Тип решетки				
	примитивная P	базо- центри- рованная C (A, B)	объемно- центри- рованная I	гране- центри- рованная F	базо- объемно- центри- рованная (ромбоди- ическая) R
Триклинная					
Моноклинная					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

Рис. 14.15. Решетки Браве

В физике твердого тела особенное значение имеет примитивная ячейка Вигнера-Зейтца, которая конструируется следующим образом:

- 1) Строим линии, соединяющие ближайшие узлы решетки.
- 2) Проводим перпендикуляры к этим линиям в их середине.

### 3) 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. Можно сказать, что ячейка Вигнера-Зейтца – это совокупность точек пространства, которые находятся к нашему узлу ближе, чем ко всем остальным.

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

**Параллелоэды** – это многогранники, заполняющие пространство в параллельном положении и имеющие попарно равные параллельные грани. 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

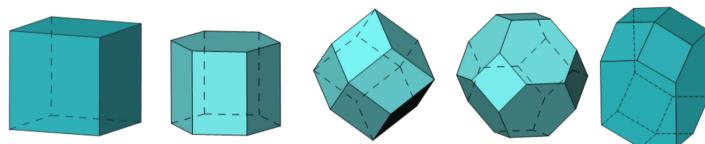


Рис. 14.16. Пять основных параллелоэдров: а – куб; б – гексагональная призма; в – ромбододекаэдр; г – кубооктаэдр; д – многогранник с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями.

## Разбиение решеток Делоне

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.

При учете возможной кристаллографической симметрии многогранников получится новая симметрийно - топологическая классификация кристаллических решеток. Установленные таким образом 24 различных симметрийно - топологических класса кристаллических решеток называются **сортами решеток Делоне**.

Таким образом:

$$14 \text{ решеток} \leftrightarrow 32 \text{ класса} = 230 \text{ пространственных групп} \quad (14.1)$$

Получаем 230 законов размножения эквивалентных точек внутри пространства элементарной ячейки в кристаллических многогранниках.

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.

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.

## Лекция 15. Координационные многогранники в кристаллических структурах. Плотнейшие упаковки

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 *стереохимический* подход 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. Иногда допустимо также аналогичное по смыслу название **координационный многогранник**.

Рассмотрим еще одно важное понятие - **многогранник Вороного-Дирихле**:

Многогранник Вороного-Дирихле некоторого атома и его координационный полиэдр связаны между собой следующим образом: каждой вершине координационный полиэдр соответствует грань многогранник Вороного-Дирихле.

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: многогранник Вороного-Дирихле – ромбододекаэдр, координационный полиэдр – кубооктаэдр. Но в объемноцентрированной кубической структуре (структурный тип - *Fe*) дуальность не соблюдается: многогранник Вороного-Дирихле – усеченный октаэдр, а координационный полиэдр – ромбододекаэдр.

Если сохранить условие эквивалентности вершин, но допустить существование правильных многоугольных граней более чем одного типа, то получатся так называемые **полуправильные полиэдры**.

Для них  $n^p$  (многогранник, где в вершине сходятся  $p$   $n$ -угольных граней) 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  $3^1, 6^2$ .

Полуправильные многогранники относятся к трем различным группам. Первая группа состоит из 13 полидров (**тела Архимеда**), получаемых из правильных тел усечением их вершин (кроме ромбокубооктаэдра); из них первые пять представляют

существенный интерес применительно к координационному полиэдру атомов в периодических неорганических кристаллах; тогда как остальные восемь имеют меньшее значение.

Полуправильные многогранники (Архимедовы тела) представлены в таблице ниже:

Символ	Название	Число Г, F	Число В, V	Число Р, E
$3, 6^2$	усеченный тетраэдр	8	12	18
$3, 8^2$	усеченный гексаэдр	14	24	36
$4, 6^2$	усеченный октаэдр	14	24	36
$32, 4^2$	кубоктаэдр	14	12	24
$4, 6, 8$	усеченный кубоктаэдр	26	48	72
$3, 4^3$	ромбокубоктаэдр	26	24	48
$3^4, 4$	курносый куб	38	24	60
$3, 10^2$	усеченный додекаэдр	32	60	90
$3^2, 5^2$	икосододекаэдр	32	30	60
$5, 6^2$	усеченный икосаэдр	32	60	90
$4, 6, 10$	усеченный икосододекаэдр	62	120	180
$3, 4, 5, 4$	ромбоикосододекаэдр	62	90	120
$3^4, 5$	курносый додекаэдр	92	60	150

Рис. 15.1. Полуправильные многогранники

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  $\alpha = \frac{360}{2n}$ .

п квадратных граней заменяются на  $2n$  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

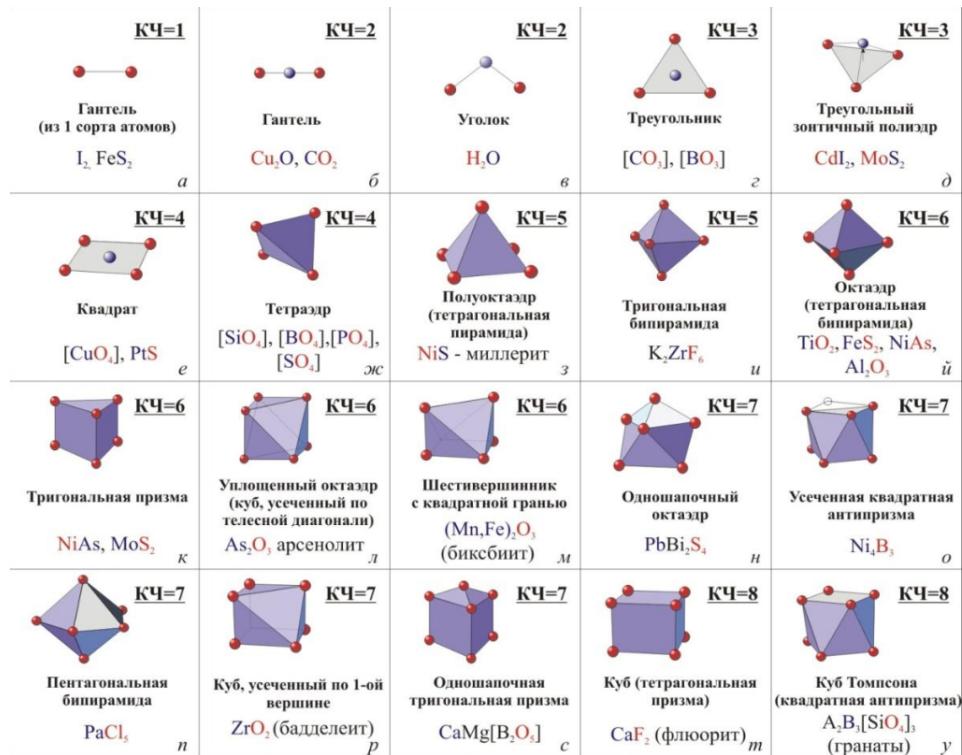


Рис. 15.2. Лиганды в формуле выделены красным цветом, а центральный атом показан синим. В квадратных скобках показаны устойчивые структурные фрагменты

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).

К телам Каталана, например, относятся ромбододекаэдр и n-гональные бипирамиды.

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.

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.

Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является непрерывное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии. Атомы в кристалле располагаются симметрично и наиболее плотно.

## Теория плотнейших упаковок

Характеристики плотнейших упаковок любой слойности: Плотнейшие упаковки характерны: 1) 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;

2) КЧ любого шара упаковки = 12, расстояния между шарами в слое и между слоев одинаковы, коэффициент заполнения пространства = 74,05 процентов; Таким образом, плотнейшие упаковки любой слойности характерны для ненаправленных и ненасыщенных связей.

Различные 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 русской литературе с легкой руки Н.В.Белова гексагональные и кубические слои

обозначаются буквами г и к соответственно. Поэтому в дальнейшем, 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. Компактно последовательность «гкгк» можно записать как  $(\text{гк})_2$ , 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: ...АВ-САСВ... и ...АВАВАС...

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.

### Характеристики плотнейших упаковок любой сложности:

Плотнейшие упаковки характерны: 1) Для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур металлов и благородногазовых элементов: Mg, He – двухслойная упаковка, Cu, Ar – трехслойная упаковка, La – четырехслойная упаковка;

2) Для структур с частично ионным типом связи, в которых крупные по разме-

ру ионы ( $O_2^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S_2^-$ ) создают плотнейшую упаковку, а обычно более мелкие катионы располагаются в пустотах плотнейшей упаковки.

Разнообразие кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок, связано с геометрией заполнения пустот того или иного типа.

- 1) Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами;
- 2) На каждый шар любой плотнейшей упаковки приходятся две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота;
- 3) Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры;

#### **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.

## Лекция 16. Относительные размеры атомов и ионов. Силикаты с конечными мотивами

### Система ионных радиусов

*Кристаллография, относящаяся к атомарному строению вещества называется кристаллохимией.* Данная наука стала точной в 1912 г. Связано это с открытием явления дифракции.

Как только была изучена кристаллическая структура вещества, возник вопрос о размере атома в кристалле. В 20-е годы А.Ланде, В.Гольдшмидт и Л.Полинг вывели свои системы ионных радиусов, которые хорошо согласовались между собой. Сейчас наиболее обоснованной и подробной является система Р.Шеннона и Ч.Прюитта (1970), основанная на предыдущих оценках Ланде, Полинга и Гольдшмидта.

Радиус зависит от координационного числа (КЧ). Например, Al с КЧ 6 и Al с КЧ 4, это разные элементы с точки зрения размера. Размер зависит также от степени ионности, спинового состояния, валентности и т.д.

Важно, что радиус в кристалле не сферичен. Существование многочисленных существующих систем размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам в наши дни. Реальные размеры атомов и ионов в ионных структурах отличаются от их размеров в простых веществах. Например, радиус Mg больше радиуса O в атомарном состоянии. Однако, в структуре MgO, анион существенно больше катиона. Представление неправильной системы радиусов может привести к серьезной ошибке.

### Химические элементы и время их образования

Договоримся, что в первом приближении в кристаллических структурах система ионных радиусов наиболее удобна, чем система атомных радиусов. Химический элемент определяется количеством протонов. Он может также иметь несколько протонов, которые могут отличаться по своим химическим свойствам.

Согласно современным представлениям, образование химических элементов произошло при температуре  $10^7$  К через 10 дней после "большого взрыва".

Распространенность элементов в космическом пространстве неравномерная, легких элементов гораздо больше, чем тяжелых. Так как чем больше атомный номер элемента, тем сложнее создать систему нуклонов. Распространенность элементов экспоненциально падает с ростом порядкового номера. В 1914 г. ученые Оддо и Гаркинс

обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером. Четные элементы более распространены чем нечетные, так как у них нет неспаренных электронов.

Большинство элементов в космическом пространстве сосредоточено в звездах. Аномальный провал на 3-4-5 номерах связан с тем, что нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции. Подробная таблица распространенности элементов в космосе принадлежит В.М.Гольдшмидту (1937 г.).

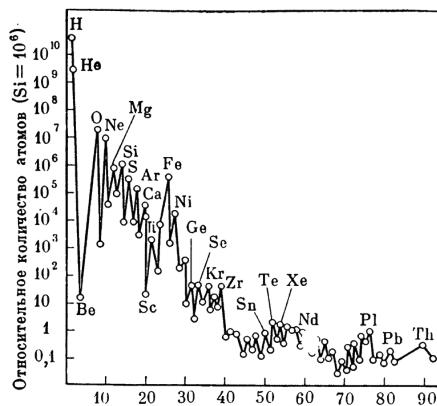


Рис. 16.1. Распространенность элементов в космосе с ростом порядкового номера

## Земля – космический объект

Изначально состав Земли должен соответствовать составу космической вселенной. При этом Земля в процессе эволюции дифференцировалась на оболочки, которые отличаются по химическому составу друг от друга. Массовое содержание элементов в земной коре отличается от содержания элементов в Земле в целом, поскольку химические составы коры, мантии и ядра различны. В составе земной коры 8 главных элементов, из которых анионную функцию выполняет только кислород (47 % массы земной коры).

Цвет в геохимической системе обозначает роль элемента в земле. **Розовые** элементы – атмофильные (инертные газы). Элементы не вступают в химические реакции: He, Ne, Ar, H, Kr, N, Xe и Rn.

**Желтые** элементы – лиофильные. Тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в литосфере. **Зеленые** элементы – халькофильные. Главный анион – Se. Тяготеют к соединениям с серой. **Оранжевые** – сидерофильные. Тяготеют к ядру Земли.

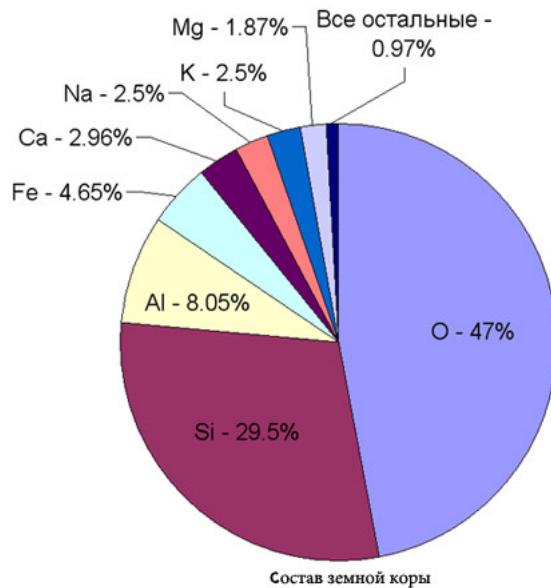


Рис. 16.2. Состав земной коры

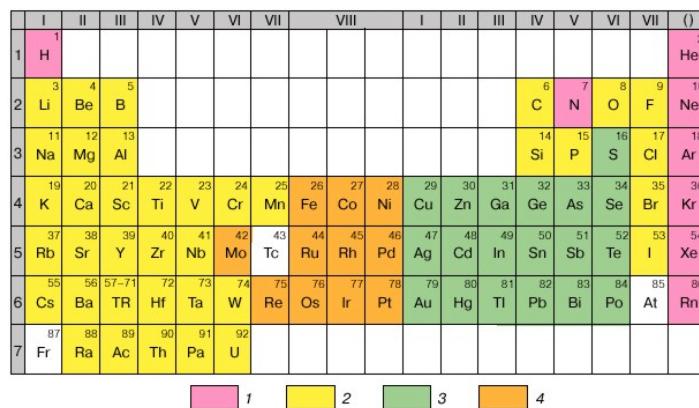


Рис. 16.3. Периодическая система и геохимическая классификация элементов

### Наиболее распространенные элементы в земной коре

94% объема земной коры – это кислород (плотная упаковка). Остальные катионы находятся в пустотах плотнейшей упаковки. Среди таких пустот – тетраэдрическая и октаэдрическая пустоты. Более мелкие катионы находятся в тетраэдрических пустотах, более крупные – в октаэдрических.

При построении кристаллической структуры нужно рассмотреть структурные фрагменты (структурные единицы) – **полиэдры**.

**Полиэдры** – это устойчивые группировки, обладающие повышенной стабильностью, которая без изменения переходит из одной кристаллической структуры в

другую.

Примеры:

- в карбонатах – треугольник  $[CO_3]$
- в фосфатах – тетраэдр  $[PO_4]$ ;
- в сульфатах – тетраэдр  $[SO_4]$ ;
- в силикатах – тетраэдр  $[SiO_4]$ ;
- в боратах – треугольник  $[BO_3]$  и тетраэдр  $[BO_4]$ .

Тетраэдр  $SiO_4$  имеет возможность **полимеризоваться** т.е. объединяться в устойчивые единицы с другими  $SiO_4$ . Это связано с тем, что  $SiO_4$  имеет заряд  $4^-$ .

Полимеризация может происходить вершинами, ребрами и гранями. Тетраэдры  $SiO_4$  могут быть изолированными или связываться между собой через общие вершины. Реберные и граничные соединения во всех силикатах запрещены.

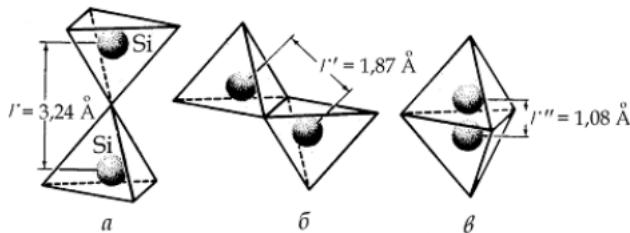


Рис. 16.4. Варианты сочетания  $SiO_4$  тетраэдров

Рассмотрим фрагмент (а), кислород находится на общей линии между  $SiO_4$  с зарядом  $4^+$ . Расстояние между силикатами составляет  $3,24$  ангстрема. Это расстояние соответствует диаметру атома кислорода. При соединении ребрами данное расстояние уменьшится до  $1,87$  ангстрема. Отталкивание между силикатами в случае (б) в  $3$  раза сильней, чем в случае (а) и в  $9$  раз сильней, чем (в). Случаи (б) и (в) запрещены в связи с маленькими расстояниями, в центрах полиэдры которых находится высоко-заряженный катион  $4^+$ .

Крупные высоко-заряженные катионы (например азот) стремятся не иметь общих анионов. А  $Be$  имеет возможность объединяться ребрами по причине относительно малых размеров и заряда.

## Почему Si – главный ?

**Кремний** – самый распространенный по катионам земной коры.

Кислород находится в виде плотнейшей упаковки, и если провести геометрический эксперимент и посмотреть какого размера шарик можно вставить в тетраэдрическую пустоту, то это 0,25 от размера аниона.

При делении 1,36 (радиус кислорода) на 5, получим приблизительно 0,3 ангстрема – это размер кремния. Геометрический кремний идеально подходит под размер тетраэдрической пустоты кислородной упаковки. У кремния 4 электрона на внешнем уровне, что означает, что кремний может образовывать ровно 4 связи. Также, по гибридизации.  $1s$  и  $3p$  образуют 4 гибридные  $sp^3$  орбитали, лопасти в которых располагаются по тетраэдрическому закону.

**Кремний в первую очередь занимает место в тетраэдре.**

## Силикаты алюминия и алюмосиликаты

Алюминий занимает противоположное место относительно кремния. Это связано с его размерами (0,6 ангстрем), из-за которых он не помещается в тетраэдр кислорода и оказывается мал для октаэдра.

**Алюминий** – кристаллохимически амфотерен. Для него характерны КЧ и 6 и 4.

**Силикаты алюминия** – это кремний и алюминий, они занимают в структуре разные позиции (несвязанные с друг другом).

**Алюмосиликаты** – это случай, где алюминий изоморфно замещает кремний в тетраэдрической позиции.

**Алюмосиликаты алюминия** – это случай, где алюминий изоморфно замещает кремний в тетраэдрической позиции, а также занимает иную кристаллическую позицию.

## Классификационная таблица силикатов

Таблица основана на степени полимеризации кислородного тетраэдра. Есть силикаты, где изолированы  $SiO_4$ , но также пространство нужно заполнить и другими катионами. В данном случае алюминиевые октаэдры. *Силикаты, содержащие изолированные  $SiO_4$  называются ортосиликаты.* Отношение кремния к кислороду равно 1:4.

## Ортосиликаты, примеры структур

### 1) Минералы группы оливина $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$

Чаще всего представлены изоморфной смесью в октаэдрических позициях Mg и Fe. Из атомов O атомы Mg и Fe заполняют половину октаэдрических пустот так, что образуется **оливиновая лента**.

**Оливиновая лента** – это устойчивая структурная единица для многих минералов.

Оливиновые ленты скрепляются одиночными тетраэдрами. Кремний заполняет 1/8 часть тетраэдрических пустот.

Минералы группы оливина относятся к непрерывному ряду твердых растворов **форстерит**  $Mg_2[SiO_4]$  – оливин  $Mg[SiO_4]$  – **фаялит**  $Fe_2[SiO_4]$ . Прозрачные красиво-окрашенные разновидности форстерита (перидот) с давних пор используются в ювелирных изделиях.



Рис. 16.5. Изображение перидота

Плавкость фаялита на 600 градусов больше плавкости форстерита. Связано это с тем, что расстояние магния в октаэдре на 0,06 короче расстояния железа. А чем связь длиннее, тем её легче порвать.

### 2) Топаз $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$

Для структуры топаза характерна 4-х слойная (ABAC) плотная упаковка, часто называемая топазовой, т.к. впервые определена для этого минерала.

Каждый четный слой составлен атомами O, в нечетных слоях находятся и O и другие анионы. Al занимает 1/3 октаэдрических пустот, а Si - 1/12 тетраэдрических.

Характерная особенность структуры – это плотная упаковка, при которой создается и кислород и (OH, F). Плотность упаковки дает аномальную плотность, из-за чего топаз называют "тяжеловесом".

### 3) Циркон $Zr[SiO_4]$

Для циркона характерно КЧ-8 и достаточно своеобразный многогранник, постоянно повторяющийся в большинстве структур Zr-соединений.

Тетрагональная сингония. Основная структурная единица – это колонка, в которой чередуются Zr-8-вершинники и тетраэдры, соединенные друг с другом по ребрам. Эти колонки, сочленяясь, образуют массивную структуру.

Циркон – достаточно редкий минерал, прозрачные красиво окрашенные разновидности которого с давних пор используются в ювелирных изделиях.

Циркон радиоактивен, так как уран, торий и другие элементы часто замещают цирконий в додекаэдрических позициях. Так, зная начальное и конечное количество радиоактивных изотопов можно определить возраст породы, в которой находится циркон.



Рис. 16.6. Изображение циркона

### 4) Гранаты $A_3^{2+}B_2^{3+}[SiO_4]_3$

В структуре граната выделяются следующие структурные единицы:

- 1) тетраэдры  $SiO_4$ ;
- 2) октаэдры  $B^{3+}O_6$ ;
- 3) 8-ми вершинники ("томсоновские кубы")  $A^{2+}O_8$ .

Среди минералов группы граната выделяют 2 подгруппы:

1) Позиции 2 валентных катионов – Ca (уваровит  $Ca_3Cr_2$ , гросскуляр  $Ca_2Al_2$  и андрадит  $Ca_3Fe_2$ ). Общее название – **уграндиты**.

2) Позиции 3 валентных катионов- Al (пироп  $Mg_3Al_2$ , альмандин  $Fe_2Al_2$ , спескартин  $Mn_3Al_2$ ). Общее название группы – **пиральспиты**.

Самый главный с точки зрения гранат – **пироп**. По наличию пиропа определяют в кимберлитовых трубках наличие алмаза.

## Диортосиликаты, примеры структур

**Диортосиликаты** – это силикаты, содержащие двойную кремний-кислородную группировку –  $Si:O = 1:3,5$   $[Si_2O_7]$

1) *Тортвейтит*  $Sc_2[Si_2O_7]$

Относится к низшей категории сингонии – моноклины. Относительно крупные катионы  $Sc^{3+}$  оказались в искаженной октаэдрической координации. Ребра  $Sc$ -октаэдра несоизмеримы с ребрами  $Si-O$  тетраэдров с образованием нескольких деформированных диортогрупп, каждая из которых замыкается на ребро  $Sc$ -октаэдра.

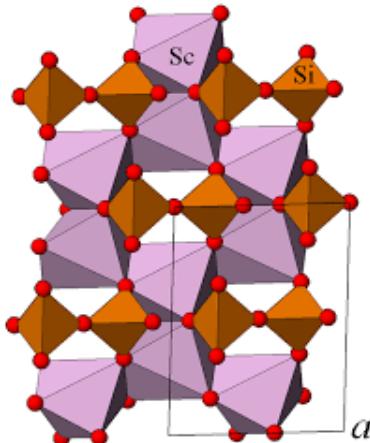


Рис. 16.7. Кристаллическая структура тортвейтита в полиэдрах

2) *Каламин*  $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2H_2O$

Вода в структуре минералов присутствует в следующем виде:

- Гидроксильная группа OH, входящая в окружение катионов;

- Нейтральные молекулы  $H_2O$ , заполняющие крупные пустоты структур.

В первом случае связи между катионами гидроксильной группы достаточно прочные. Во втором случае, связь практически отсутствует. Убедиться в этом можно проведя термический анализ. Так, для каламина, при нагревании наблюдаются 2 температурных интервала потери веса, т.е. ухода воды: 400 °C и > 500 °C.

## Триортосиликаты, примеры структур

- 1) *Таленит*  $Y_3[Si_3O_{10}](OH)$
- 2) *Киноит*  $Cu_2Ca_2[Si_3O_{10}]2H_2O$

## Кольцевые силикаты

*Кольцевые силикаты* – это силикаты, содержащие конечные кольца.

- 1) *Бенитоит*  $BaTi[Si_3O_9]$

Структура минерала бенитоита характеризуется присутствием трехчленных изолированных колец  $[Si_3O_9]$ , расположенных друг над (под) другом и связанных между собой  $Ti$ - и  $Ba$ -полиэдрами. Наиболее распространены кольца с большей членностью.

- 2) *Баотит*  $Ba_4Ti_4[Ti_{0,48}Nb_{0,36}Fe_{0,16}]_4ClO_{16}[Si_4O_{12}]$

Минералы с четырехчленными кольцами  $[Si_4O_{12}]$  встречаются чрезвычайно редко. Такой радикал обнаружен в структуре минерала баотита, по названию которого названо "баотитовым" кольцо  $[Si_4O_{12}]$ .

- 3) *Берилл*  $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$

Для берилла 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 как каркасный бериллосиликат.

Изоморфные замещения части  $Al$  на  $Cr$  приводят к появлению уникальной цветной разновидности берилла – изумруда, относящегося к 5 драгоценным камням, считающимся валютной собственностью государства.

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

В структуре турмалина полярные кольца  $[Si_6O_{18}]$  ориентированы все в одну сторону, что приводит к появлению уникального свойства – пироэффекта (появление электрических свойств при нагревании).

Для турмалина характерны многочисленные изоморфные замещения катионов, приводящие к появлению разнообразных цветных разновидностей.

5) *Диоптаз*  $Cu_6[Si_6O_{18}]6H_2O$

Расположение колец в структуре такое, что приводит понижению симметрии. Кольца  $[Si_6O_{18}]$  наследуют симметрию жесткой структурной единицы - вырезки из структуры льда  $6H_2O$ . Этот пример подчеркивает гибкость и способность кремне-содержащих радикалов подстраиваться под "жесткие структурные единицы".

## Лекция 17. Силикаты с бесконечными кремнекислородными мотивами

### Цепочечные силикаты

**Цепочечные силикаты** – это  $Si - O$  цепочки с формулой  $[Si_2O_6]_\infty$  (один знак бесконечности указывает на протяженность  $Si - O$ -постройки в одном направлении), встречающиеся в структурах минералов – пироксенов.

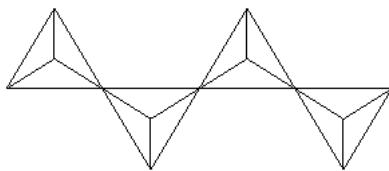


Рис. 17.1. Изображение цепочечного силиката

В данном случае период повторяемости равен 2 ( $[Si_2O_6]_\infty$ ). Геометрически более простой является цепочка  $[SiO_3]_\infty$ . Однако она реализуется лишь в германатах, где межатомные расстояния  $Ge - Ge$  оказываются большими, и поэтому не столько велики силы отталкивания высокоразрядных ионов.

Существуют различные типы кремне-кислородных тетраэдрических цепочек:

- 1) Метагерманатная  $[GeO_3]_\infty$ ;
- 2) Пироксеновая  $[Si_2O_6]_\infty$ ;
- 3) Волластонитовая (пироксеноидная)  $[SiO_9]_\infty$ ;
- 4) Батиситовая  $[Si_4O_{12}]_\infty$ ;
- 5) Родонитовая  $[Si_5O_{15}]_\infty$ ;
- 6) Стакситовая  $[Si_6O_{18}]_\infty$ ;
- 7) Астрофиллитовая  $[Si_4O_{12}]_\infty$ .

#### 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.

В классе пироксенов очень развито явление изоморфизма.

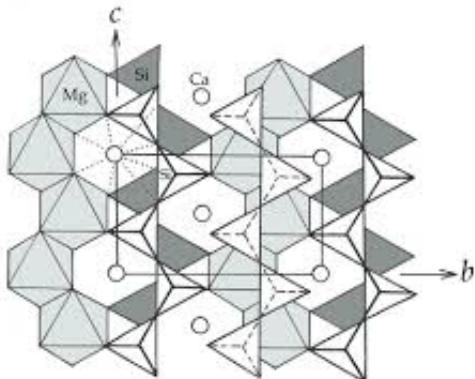


Рис. 17.2. Изображение кристаллической структуры диопсида

**Изоморфизм** заключается в способности атомов разного сорта занимать одни и те же позиции в кристаллической структуре и образовывать смешанные кристаллы в произвольных химических соотношениях.

Например, диопсид образует твердый раствор замещения с энстатитом, где кальций замещается на магний. При замене кальция на двухвалентное железо получится минерал гиперстен.

В случае гетеровалентного изоморфизма двухвалентный магний и кальций заменяется на трехвалентное железо и одновалентный натрий (эгирин).

## Пироксеноиды

**Пироксеноиды** – это цепочечные силикаты и с периодом повторяемости цепочки больше 2.

У пероксидов как и у пироксенов сохраняется отношение кремния к кислороду (1:3). Однако кремне-кислородный радикал - цепочка является другой (период цепочки не равен двум тетраэдрам).

Волластонит  $(CaMg)_2Si_2O_6$

Волластонит относится к группе пироксеноидов, у которых отношение кремния к кислороду 1:3. Однако кремне-кислородный радикал - цепочка  $[Si_3O_9]_{\infty}^{6-}$  является компромиссным, состоящим их трех  $Si - O$  - тетраэдров.

Основу структуры волластонита составляют трехрядные ленты из крупных  $Ca$ -октаэдров, ребра которых несоизмеримы 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.

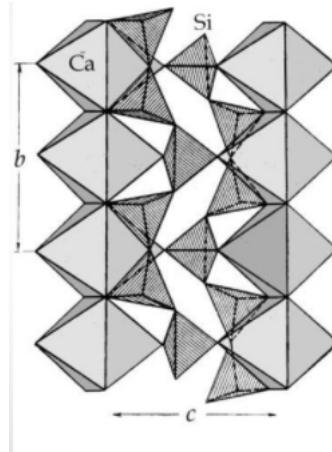


Рис. 17.3. Изображение кристаллической структуры волластонита

#### *Батисит $BaNaNaTi_2[Si_4O_{12}]$*

В структуре, где основой являются постройки из полиэдров крупных катионов, строительной  $Si - O$  - единицей становится диортогруппа  $[Si_2O_7]$ , на основе которой образуются цепочки более сложной конфигурации.

Например, цепочки  $[Si_4O_{12}]$  в батисите.

#### *Родонит $(Mn, Fe^{2+} Ca)_5[Si_5O_{15\infty}]$*

Расшифровка большого количества структур силикатов существенно расширила инвентарь цепочечных кремне-кислородных мотивов. Так, известны цепочки с периодом повторяемости в 5, 6, 7, 9 и т.д. до 24 тетраэдров (например, в родоните присутствует пятичленная цепочка).

#### *Астрофиллит $BaNaNaTi_2[Si_4O_{12}]$*

Кристаллическая структура астрофиллита представлена в виде раздвоенной цепочки  $[Si_4O_{12}]$ , которая склеивается между собой титановыми октаэдрами.

## Ленточные силикаты

*Сдвоенные цепочки называются лентами.*

Формула одной цепи  $[Si_2O_6]$ , при соединении двух цепочек формула запишется как  $[Si_4O_{12}]$ , а так как существует место склейки, то один кислород – лишний. Получим конечную формулу  $[Si_4O_{11}]$  (амфиболы).

Большая группа ленточных силикатов представлена амфиболами, на каждый из которых приходится хотя бы один амфиболит.



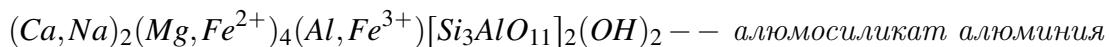
Рис. 17.4. Изображение астрофиллита

Помимо амфиболовых лент существуют также силлиманитовая  $[Si_4O_5]$ , ксонотлитовая  $[Si_6O_{17}]$  и эпидидимитовая  $[Si_6O_{15}]$ .

В случае силлиманитовой ленты происходит чередование кремния и алюминия в шахматном порядке  $[AlSiO_5]$ . Наличие алюминия в цепочке обуславливается электростатически невыгодной конфигурацией, при которой два  $[Si^{4+}]$  - тетраэдра являются ближайшими соседями. Соединение кремния с алюминием повышает стабильность кристаллической структуры. Примером амфиболов является *тремолит*.

Основу структуры tremolite составляются трехэтажные вытянутые вдоль оси элементарной ячейки минерала блоки, центральная часть которых представлена *Mg*-октаэдрической лентой, с двух сторон зажатой амфиболовыми тетраэдрическими лентами.

Относительно сложным и переменным составом (из-за изоморфных замещений) обладает **роговая обманка**.



В структуре формулы  $Ca^{2+}$  может быть заменен на  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{3+}$ ,  $AL^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ .

К настоящему времени в кристаллических структурах силикатов обнаружено большое количество самых разнообразных по геометрии кремне-кислородных лент. Например, ксонотлитовая лента  $[Si_6O_{17}]$ .

При рассмотрении кристаллической структуры  $Al_2SiO_5$  выделяют несколько полиморфных модификаций:

- 1) Силлиманит  $AL[AlSiO_5]_\infty$ . Силлиманит – алюмосиликат алюминия.



Рис. 17.5. Изображение роговой обманки



Рис. 17.6. Изображение ксонотлита

- 2) Кианит  $Al_2[SiO_4]O$ . Поперечная анизотропия твердости соответствует 7, а твердость вдоль кристалла 4,4. Кианит – силикат алюминия.
- 3) Андалузит  $AlAl[SiO_4]O$ . Поперечная анизотропия твердости соответствует 7, а твердость вдоль кристалла 4,4.

Самая стабильная модификация соответствует андалузиту. Силлиманит – это высокотемпературная модификация, а кианит синтезируется в условиях высокого давления. Вспомним, что при повышении давления происходит рост координационного числа, так как отношение радиуса катиона к радиусу аниона увеличивается и в определенный момент катион перестает помещаться в полиэдр, образованный сильно-сжатыми анионами. Следовательно, высокобарные модификации обладают самыми высокими КЧ (модификация кианита). У силлиманита самая высокая температура, потому что в подавляющем большинстве случаев, давление и температура обратно пропорциональны.

## Слоистые силикаты

При увеличении количества лент, приходим к их конденсации. 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 связны с соседними тетраэдрами, что обуславливает соотношение  $Si : O = 1 : 2,5$ . Наиболее распространенными являются слои из 6 - членных колец с формулой  $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$ .

- 1) *Антигорит и хризотил*  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$  – триоктаэдрические слоистые силикаты (все три октаэдра заполнены).
- 2) *Каолинит*  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$  – диоктаэдрические слоистые силикаты (заполнены 2 из 3 октаэдров).

Триоктаэдрические и диоктаэдрические разделяются по характеру заполнения октаэдрических слоев магнием, появляется несоразмерность октаэдров магния и тетраэдров кремния. Октаэдрические слои сворачиваются в кольцо, внутри которого находится слой  $[SiO_4]$  (трубка). Трубки формируют игольчатую жаропрочную структуру.

- 3) Тальк  $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$ .
- 4) Пирофилит  $Al_2[Si_2O_5]_2(OH)_2$ .
- 5) Мусковит  $KAl_2[Si_3O_10](OH, F)_2$ . Мусковит – это алюмосиликатный алюминий.
- 6) Флогопит (биотит)  $KMg_3[AlSi_3O_10](F, OH)_2$ . Флогопит также является алюмосиликатом.
- 7) Хлориты  $Mg_2AL(OH)_6[AlSi_3O_10]Al_2(OH)_2$ . Хлориты представляют октаэдрический слой.

## Каркасные силикаты

В каркасных силикатах на один кремний приходится 2 кислорода с зарядом  $2^-$  и получается электронейтральная формула  $[SiO_2]$ . Наиболее распространенным представителем является кварц.

При увеличении температуры кварц превращается в тридимит, при дальнейшем повышении – в кристобалит. В природе встречены две модификации кварца: низкотемпературный  $\alpha$ -кварц, который при температуре 573 °С переходит в высокотемпературную модификацию –  $\beta$ -кварц, отличающуюся от низкотемпературной более высокой симметрией: точечная группа симметрии низкотемпературного  $\alpha$ -кварца – 32,  $\beta$ -кварца – 622.

Кристаллические структуры обеих модификаций кварца отличаются лишь незначительным изменением ориентации  $[SiO_4]$  тетраэдров каркаса. Поэтому полиморфный переход осуществляется достаточно легко, т.е. без разрыва связей (деформационный переход).

$\alpha$  и  $\beta$  модификации кварца могут быть использованы в качестве геотермометров, фокусирующих температуру перехода между ними – 573 °С. С ростом давления (2 ГПа), кварц превращается в моноклинный **коэсит**.

Коэсит синтезирован в 1953 г. американским химиком Коэсом. В 1960 году обнаружен в кварц-содержащих породах ударного метеоритного кратера в Аризоне. Коэсит устойчив в диапазоне давлений 2 - 9 ГПа. При меньших давлениях переходит в кварц, при больших – в **стишовит**.

С. Стишов в 1961 году получил новую модификацию кремнезёма, которая вскоре была обнаружена в Аризонском метеоритном кратере и названа в его честь. При давлении до 8 ГПа, существующем на глубине 230 км, кремний не помещается в тетраэдр и меняет свою координацию с 4 на 6. Поле устойчивости стишовита ограничено диапазоном давлений 8 - 50 ГПа (давление в центре Земли 360 ГПа). При повышении давления осуществляется **дисторсионный переход** в ромбическую структуру типа  $CaCl_2$ .

При увеличении глубины до 2300 км (90 ГПа)  $CaCl_2$  переходит в **зейферит**  $\alpha - PbO_2$ . При 210 ГПа появляется фаза со структурой "пирита" которую нельзя описать с позиции ПУ анионов. Переходы в "пиритовую" структуру экспериментально зафиксированы при высоких давлениях в соединениях  $SnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $PbO_2$  и  $GeO_2$ .

#### Полевые шпаты (ПШ)

Так как в центрах всех каркасов тетраэдров находится  $Si^{4+}$ , валентности ионов  $O^{2-}$  оказывается полностью скомпенсированными. Поэтому свободные связи для присоединения дополнительных катионов отсутствуют.

Такие возможности появляются только с заменой части атомов кремния на алюминий. При этом каркас оказывается заряженным, и для достижения электронейтральности в качестве ионов-компенсаторов пустоты входят крупные катионы -  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и т.д.

### *Калиевые полевые шпаты (КПШ)*

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 до двум кристаллографическим тетраэдрическим позициям, а катионы  $K^+$  занимают особые позиции на зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных к оси *b* элементарной ячейки.

В структуре *миноклина* – низкотемпературной полиморфной модификации  $K[AlSi_3O_8]$  распределение *Si* и *Al* полностью упорядочено. Это понижает симметрию структуры минерала до триклиинной.

*Ортоклаз* представляет собой еще одну модификацию  $K[AlSi_3O_8]$  с промежуточным распределение *Si* и *Al*. Калиевые полевые шпаты это геоспидометры, показывающие скорость охлаждения калиевого шпата. Определение скоростей геологических процессов требует знания кинетических характеристик превращения кристаллического вещества, таких как порядок - беспорядок.

### *Плагиоклазы*

- 1) Альбит  $Na[AlSi_3O_8]$ ;
- 2) Анортит  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ .

Для ряда плагиоклазов при высоких температурах существует непрерывный твердый раствор.

### *Фельдшпатоиды*

- 1) Солдалит  $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$
- 2) Нефтелин  $KNa_3[AlSiO_4]$

Нефтелин является заменителем кварца в щелочных горных породах обедненных кремнеземом.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ