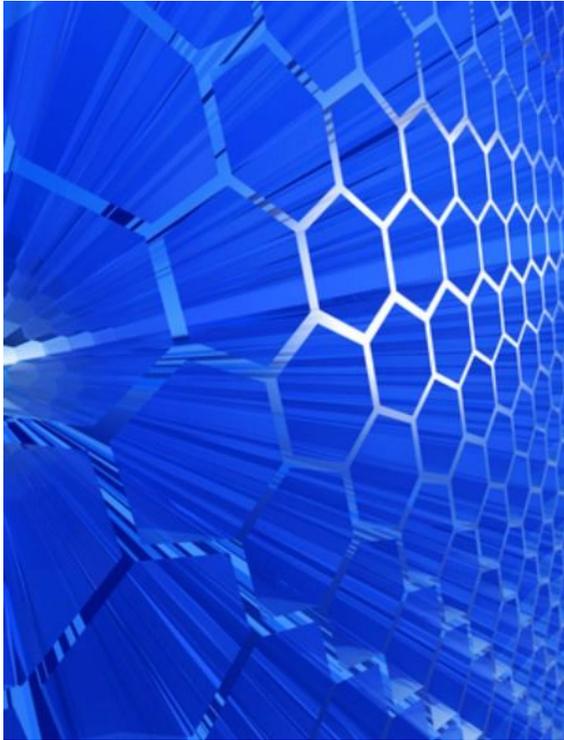


Лекция 6. **Основы кристаллохимии**



- 1. Предмет кристаллохимии.**
- 2. Симметрия кристаллических структур**
 - 2.1. Пространственная решетка**
 - 2.2. Ячейки Браве**
 - 2.3. Типы решеток Браве**
 - 2.4. Трансляционные элементы симметрии**
 - 2.5. Пространственные группы симметрии**
- 3. Координационные числа, координационные полиэдры, число формульных единиц**
- 4. Типы химической связи в кристаллах**

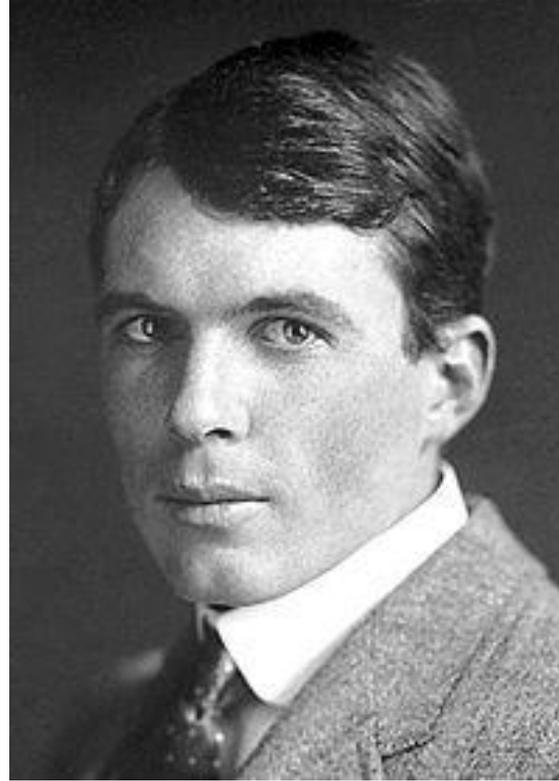
Предмет кристаллохимии

Кристаллохимия изучает закономерности внутреннего строения вещества, связи между строением кристаллов и их химическим составом, между структурой и физическими свойствами.

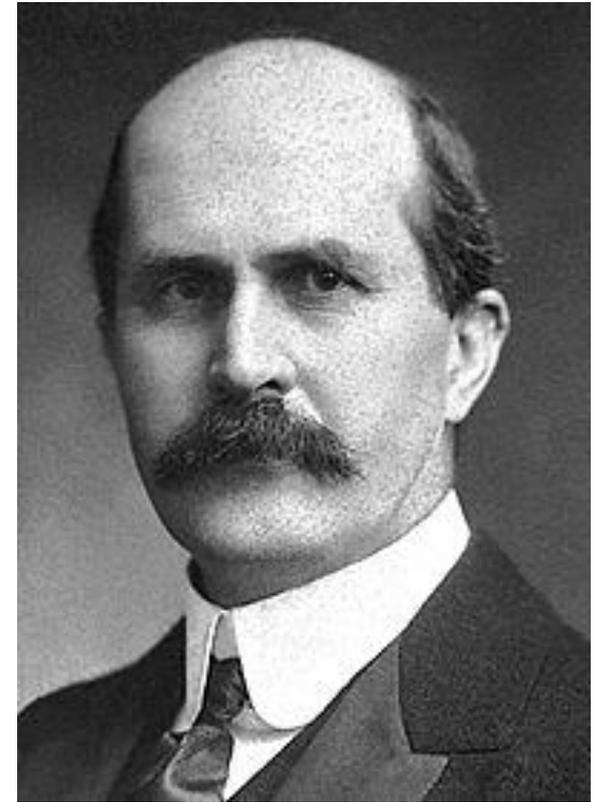
Кристаллохимия, являясь наукой о веществе и занимая промежуточное положение между двумя разделами классического естествознания — химией и кристаллографией, — неразрывно связана с геологическими науками, а также с химией и физикой твердого тела.



Макс Лауэ
(1879 — 1960)
немецкий физик, лауреат
Нобелевской премии по
физике в 1914 году «за
открытие дифракции
рентгеновских лучей на
кристаллах»



Уильям Лоренс Брэгг
(1890 — 1971)
австралийский физик,
лауреат Нобелевской премии
по физике за 1915 год.
Самый молодой нобелевский лауреат
по физике за всю историю премии.



Уильям Генри Брэгг
(1862—1942)
английский физик,
лауреат Нобелевской
премии по физике за
1915 г.



**Евграф Степанович
Фёдоров
(1853 — 1919)**
русский академик РАН,
кристаллограф, минералог и
математик.



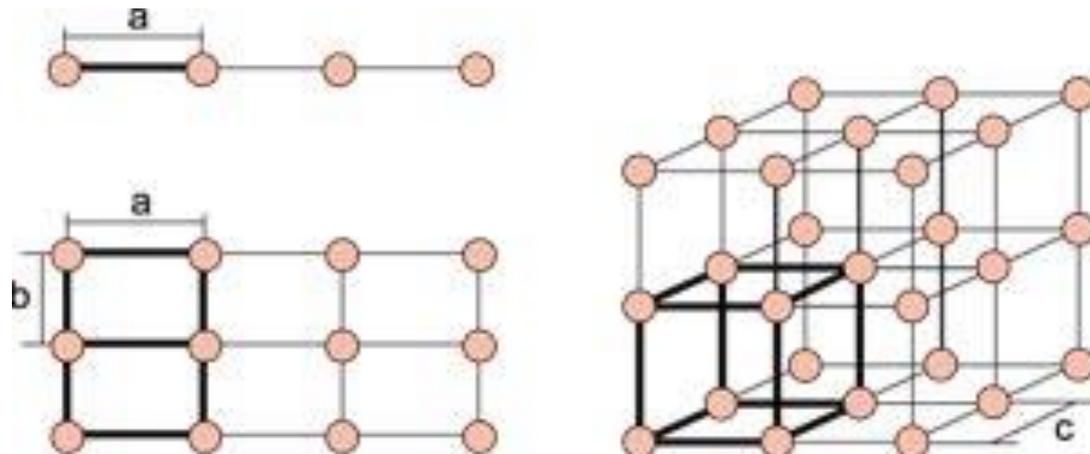
**Пауль Генрих фон Грот
(1843 — 1927)**
немецкий минералог.



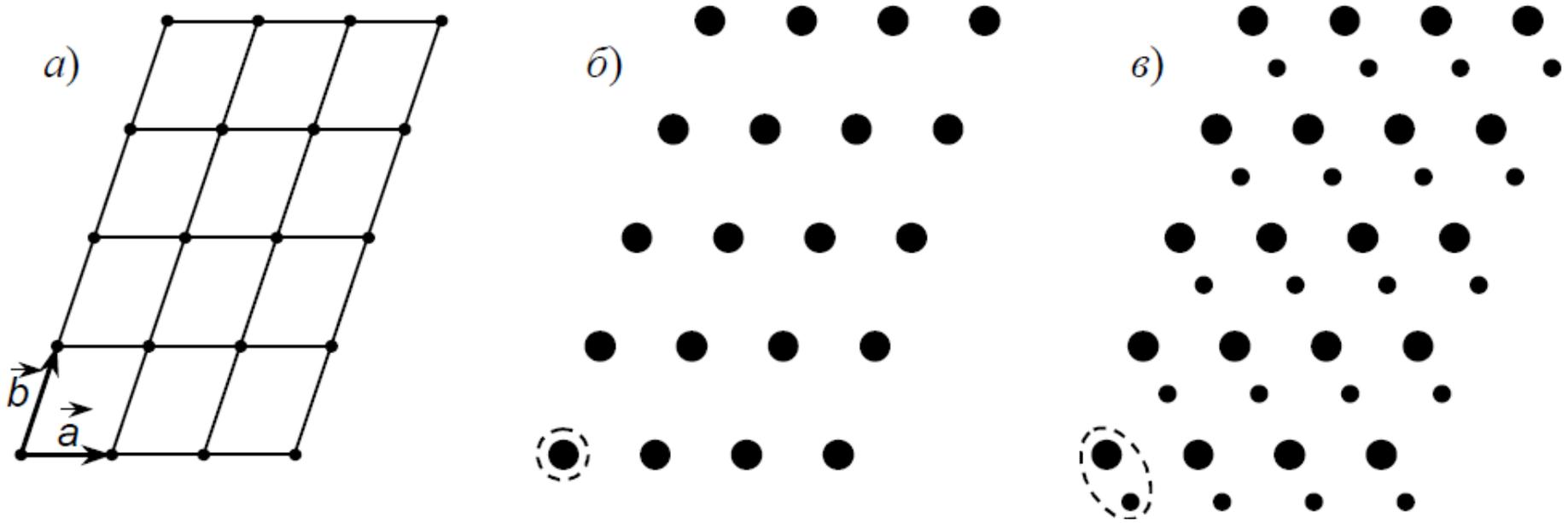
**Артур Мориц Шёнфлис
(1853 — 1928)**
немецкий математик,
известный по своим работам
о применении теории групп в
кристаллографии и по
работам в области топологии

Симметрия кристаллических структур

Классическое определение кристалла как **однородного твердого анизотропного тела, способного самоограняться** подразумевает главную особенность, отличающую кристалл от некристаллических (аморфных) тел, — **трехмерную периодичность** в расположении слагающих его структуру эквивалентных материальных частиц: атомов, ионов, молекул.



Пространственная решётка



Атомы (ионы, молекулы) в кристалле расположены периодически, поэтому в нём можно выделить систему эквивалентных точек — **узлов**. Эти узлы образуют **пространственную решётку (решётку Бравэ) кристалла**. С каждым узлом пространственной решётки связана одинаковая группа атомов — **атомный базис** (может включать как один, так и несколько атомов)

При перемещении (трансляции) из одного узла пространственной решётки в другой мы попадаем в абсолютно идентичную точку — кристалл обладает **трансляционной симметрией**.

Вектор, соединяющий два узла пространственной решётки, называется **трансляционным**.

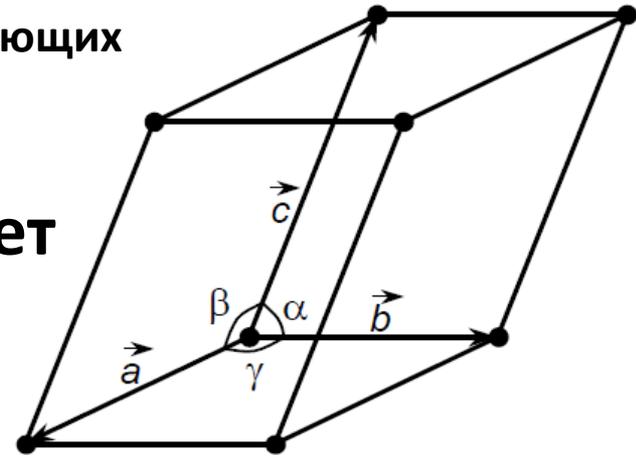
При перемещении на любой трансляционный вектор решётка совмещается сама с собой.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

тройка некопланарных векторов, соединяющих один из узлов решётки с тремя другими - **базисные вектора**.

Любой трансляционный вектор может быть выражен через базисные:

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$



Параллелепипед, построенный на базисных векторах - **элементарная ячейка пространственной решётки**

Элементарная ячейка, у которой узлы находятся только в вершинах, называется **примитивной**. Каждый из этих восьми узлов принадлежит одновременно восьми соседним ячейкам, поэтому на примитивную ячейку приходится $8 \cdot (1/8) = 1$ узел.

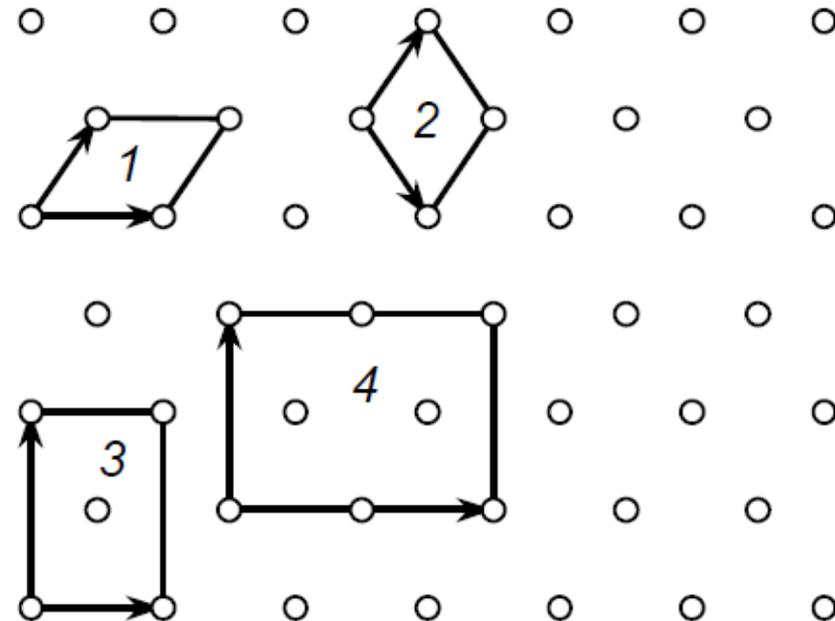
Если элементарная ячейка содержит несколько узлов, то она называется **непримитивной** или сложной.

Например, непримитивной элементарной ячейке 3 принадлежат два узла $[[00]]$ и $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$.

Совокупность координат узлов, принадлежащих непримитивной элементарной ячейке решётки

Бравэ, называют её **базисом** (мотивом!).

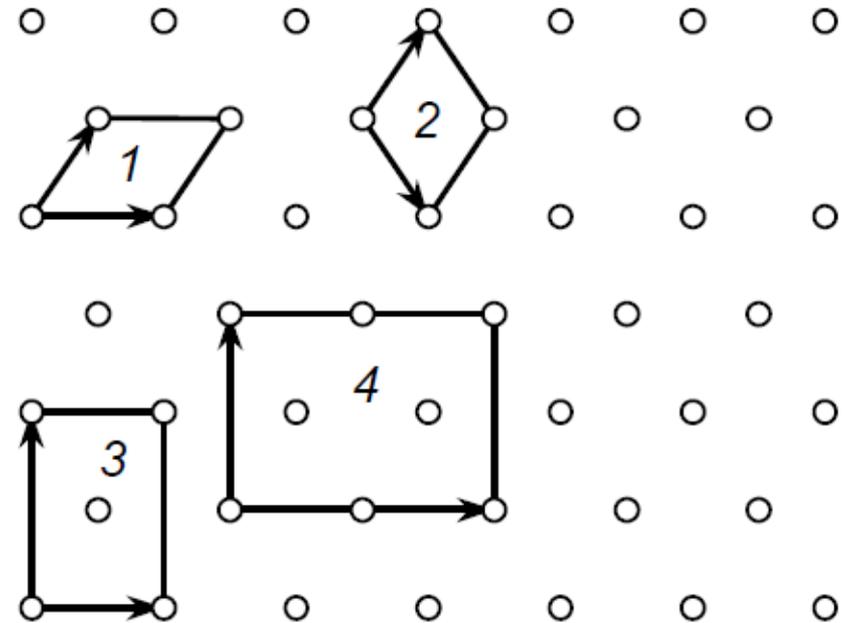
Примитивная ячейка имеет минимальный объём, а объём сложной ячейки во столько раз превышает объём примитивной, сколько узлов в ней содержится.



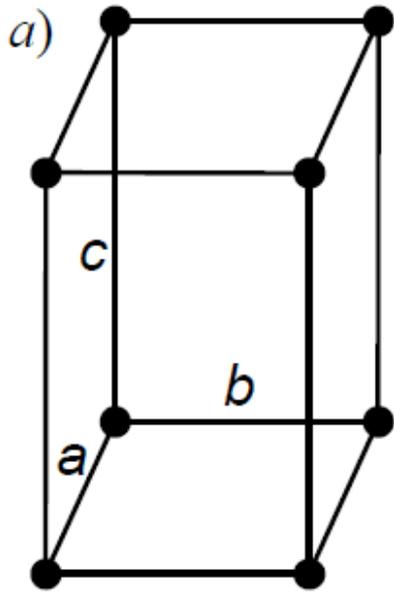
Правила выбора элементарной ячейки

- а) отражает симметрию кристалла;
- б) содержит как можно больше прямых углов, равных углов и равных рёбер;
- в) обладает минимальным объёмом.

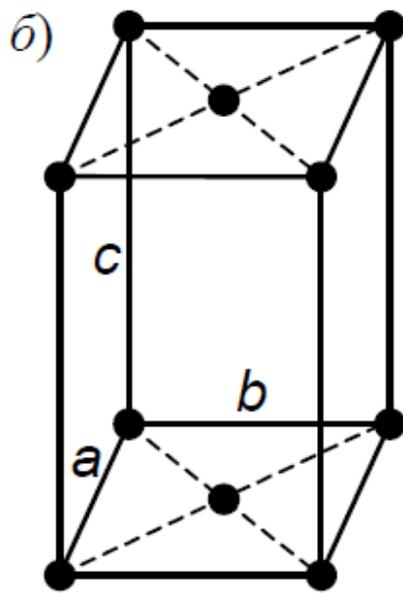
Например, 1 имеет минимальный объём, но не соответствует симметрии пространственной решётки, а 2 с таким же объёмом этой симметрии - соответствует. Ячейки 3 и 4, помимо этого, имеют прямые углы, но объём ячейки 3 вдвое, а ячейки 4 — вчетверо больше, чем ячеек 1 и 2. Поэтому в данном примере рациональным выбором будет ячейка 2 или 3.



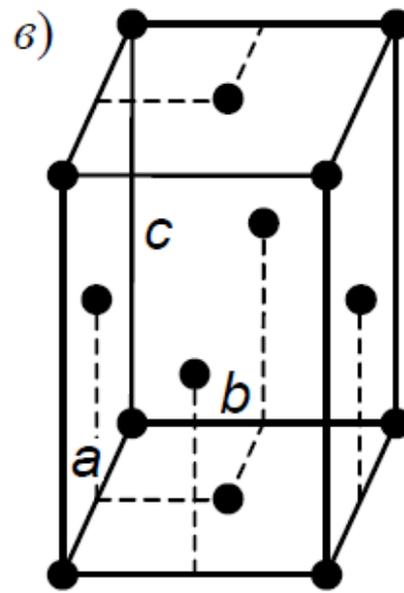
В зависимости от числа и расположения узлов различают элементарные ячейки примитивные (базис $[[000]]$), базоцентрированные (базис $[[000], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$), гранецентрированные (базис $[[000], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0], [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$, $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$) и объёмноцентрированные (базис $[[000], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$).



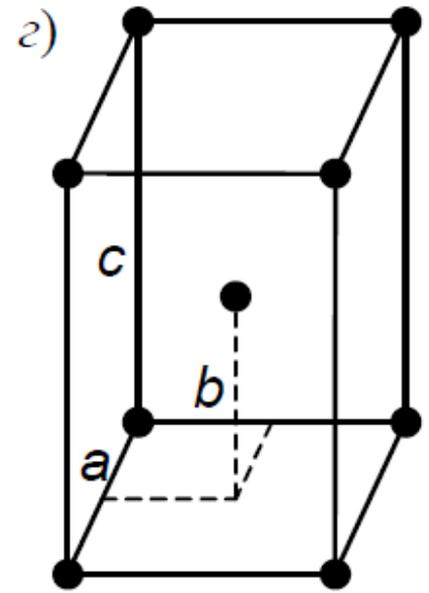
Примитивная



Базоцентри-
рованная



Гранецентри-
рованная

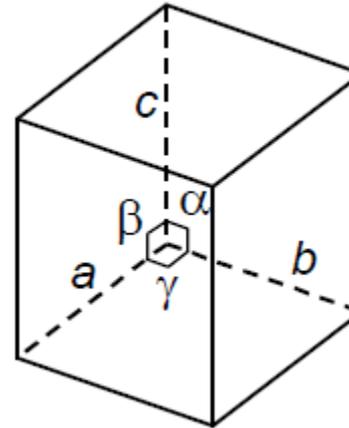


Объёмноцентри-
рованная

Элементарные ячейки различаются также формой. В зависимости от формы элементарного параллелепипеда кристаллические структуры делятся на семь **СИНГОНИЙ**:

1) **кубическая** — элементарная ячейка представляет собой куб;

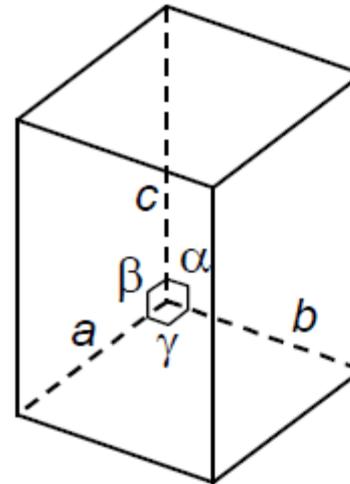
Возможные типы
решёток Бравэ: П, ГЦ, ОЦ



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

2) **тетрагональная** — куб,
растянутый вдоль оси c;

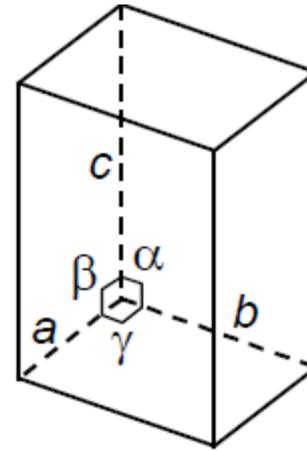
Возможные типы
решёток Бравэ: П, ОЦ



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

3) **ромбическая или орторомбическая**
— прямоугольный параллелепипед с
разными длинами сторон;

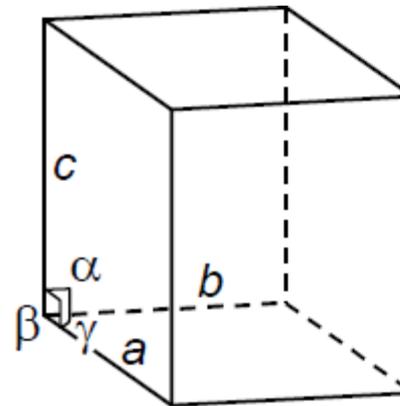
Возможные типы
решёток Бравэ: П, БЦ, ГЦ, ОЦ



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

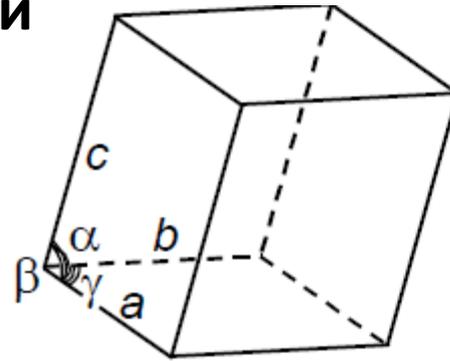
4) **моноклинная** — параллелепипед с
одним отличающимся от прямого углом;

Возможные типы
решёток Бравэ: П, БЦ



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

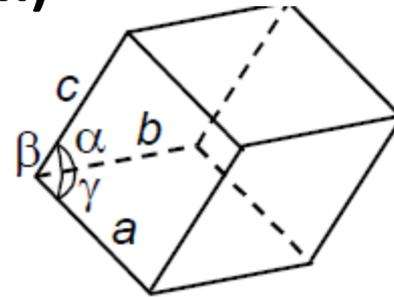
5) **триклинная** — произвольный параллелепипед;



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

Возможные типы
решёток Бравэ: П

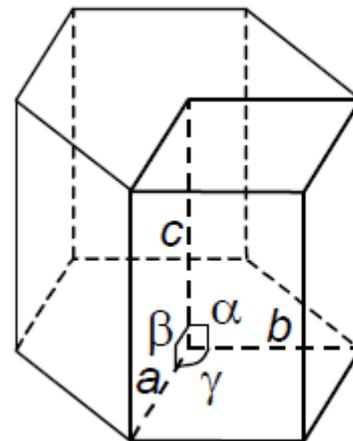
6) **тригональная** (ромбоэдрическая)
— куб, растянутый вдоль
пространственной диагонали;



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

Возможные типы
решёток Бравэ: П

7) **гексагональная** — правильная
шестигранная призма.



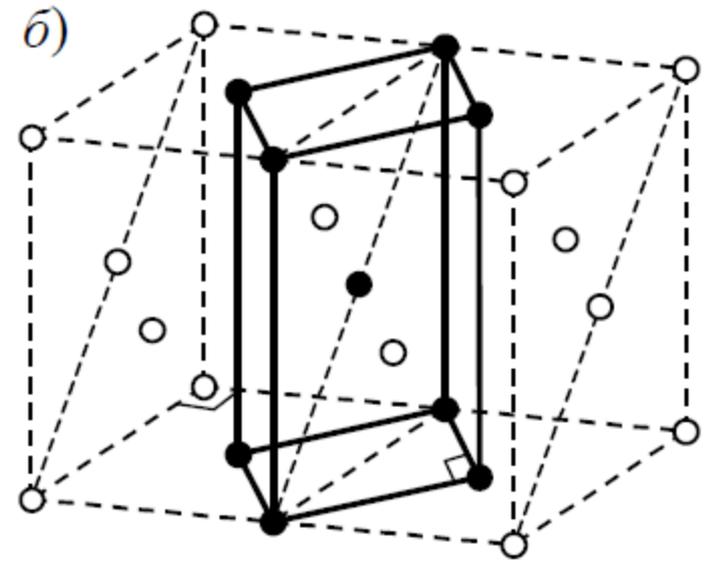
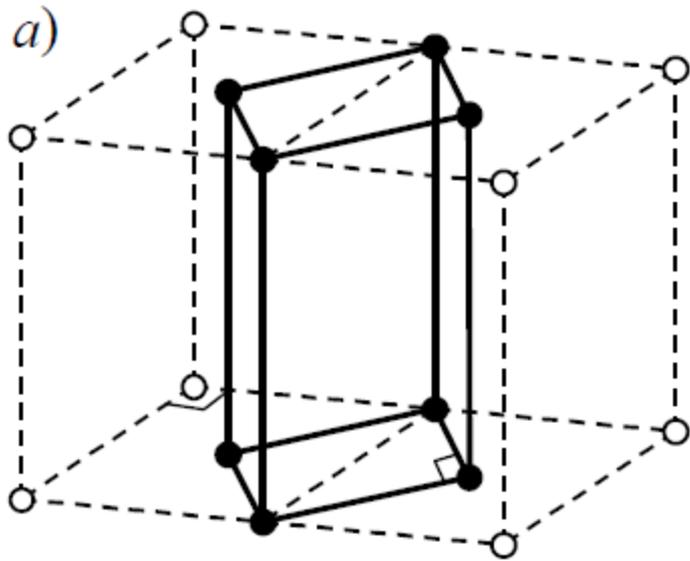
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ;$$
$$\gamma = 120^\circ$$

Возможные типы
решёток Бравэ: П

Вывод 14 типов решеток Браве

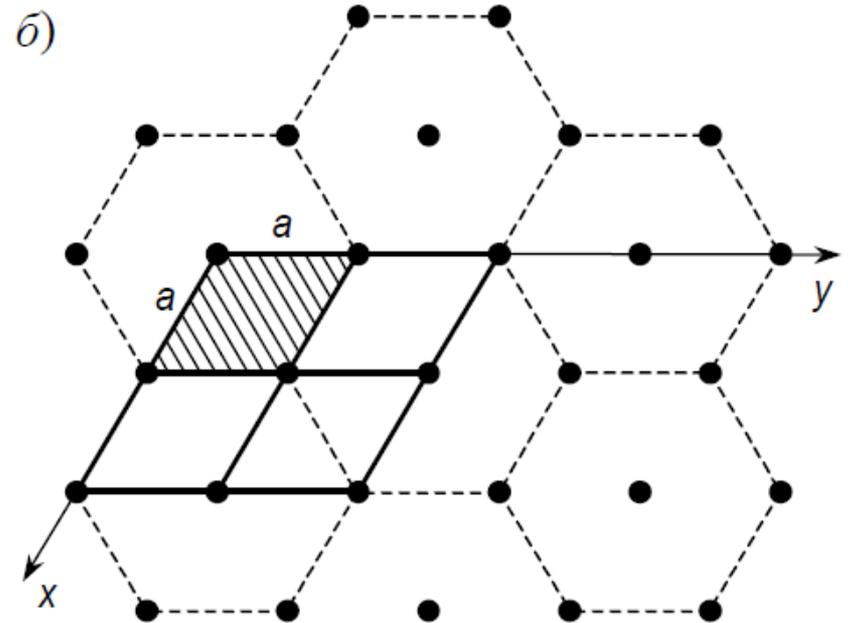
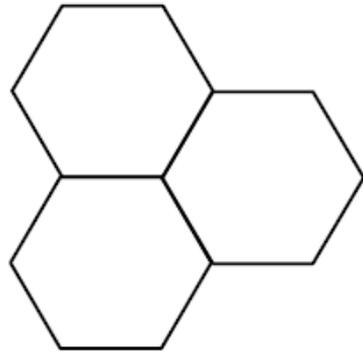
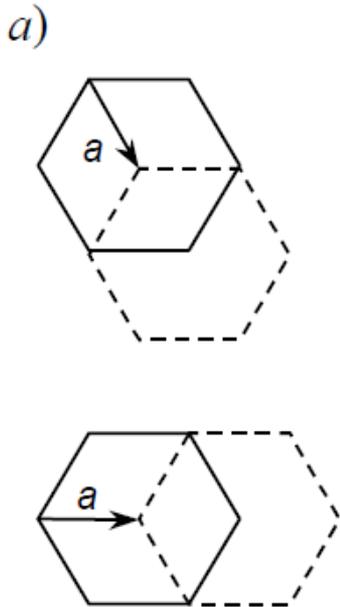
	Примитивная <i>P</i> - ячейка	Базо (боко- центрированная) <i>C</i> - ячейка (<i>A</i> , <i>B</i>)	Объемно центрированная <i>I</i> - ячейка	Гране- центрированная <i>F</i> - ячейка
Триклинная сингония		Любая триклинная ячейка может быть представлена одним из косоугольных параллелепипедов минимального объема без дополнительных узлов		
Моноклиная сингония				$F=I=B$
Ромбическая сингония				
Тетрагональная сингония		$C=P$ 		$F=I$
Гексагональная сингония		Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла	Дважды объемноцентрированная <i>R</i> -ячейка 	Симметрия позиции не соответствует симметрии вершинного узла
Кубическая сингония		$C \rightarrow F$ 		

в кристаллах возможны только 14 типов решёток Бравэ!



Преобразование базоцентрированной тетрагональной ячейки в примитивную (а) и гранецентрированную в объёмноцентрированную (б) путём смены базисных векторов. Границы исходных ячеек показаны пунктирными линиями, новой ячейки — сплошными

Особенность гексагональной сингонии: Симметрию гексагональной решётки, имеющей поворотную ось 6 порядка, отражает ячейка в форме правильной шестигранной призмы. Однако такая ячейка не обладает свойством трансляционности: при переносе вдоль ребра основания на один параметр призма не совпадает сама с собой. Поэтому в качестве элементарной ячейки выбирают одну третью часть от полной шестигранной призмы; такая ячейка при параллельном переносе вдоль координатных осей полностью воспроизводит пространственную решётку кристалла.



Волшебная арифметика

14 решеток +

32 класса

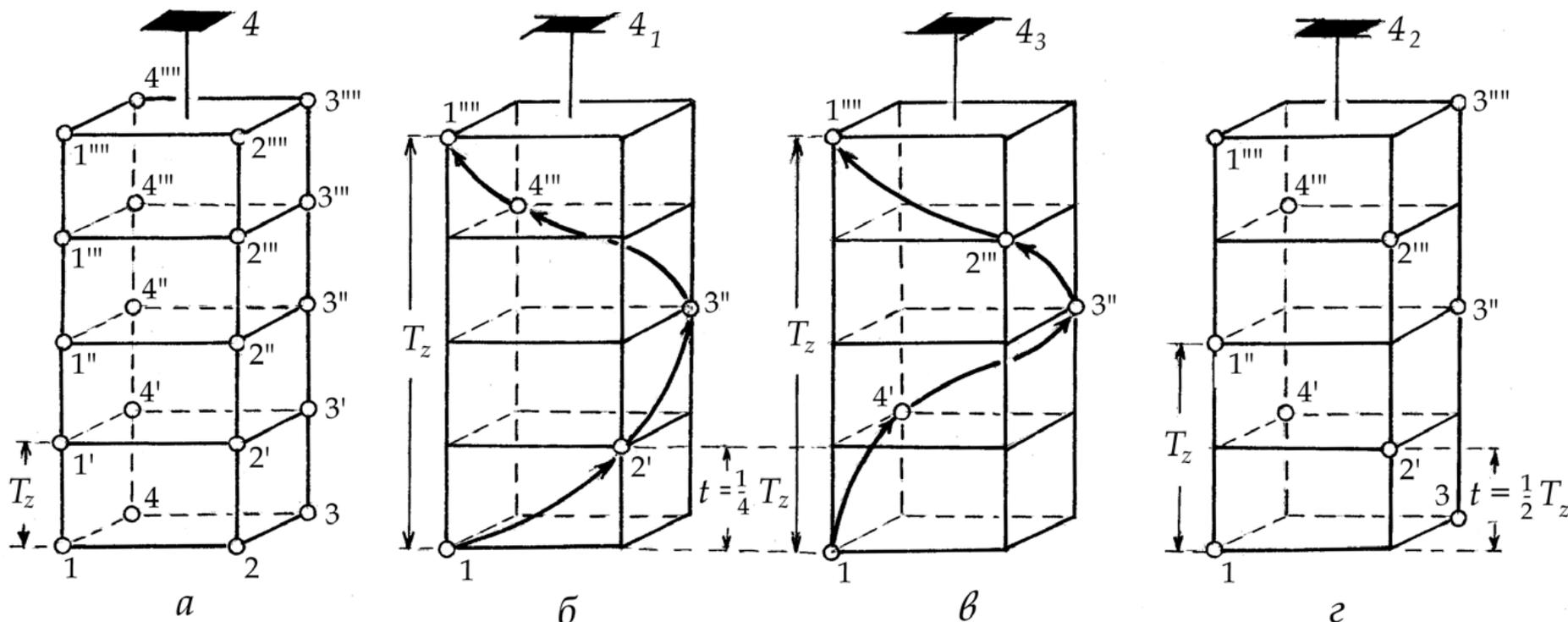
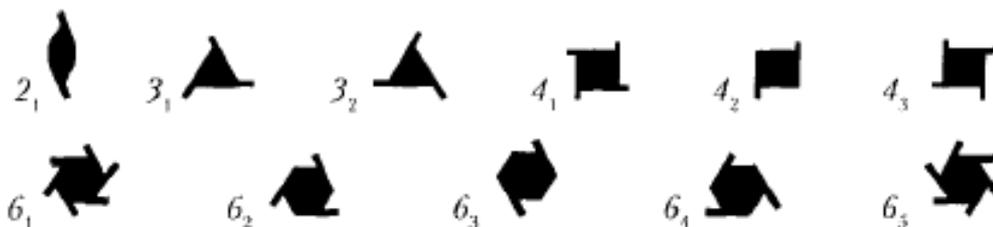
=

230 пространственных групп!

В отличие от трансляции, центр, оси и плоскости симметрии оставляют неподвижной как минимум одну точку кристалла (отсюда и термин «точечная группа»). С учётом же трансляций число групп симметрии кристаллов вырастает до 230 - **пространственными группами**.

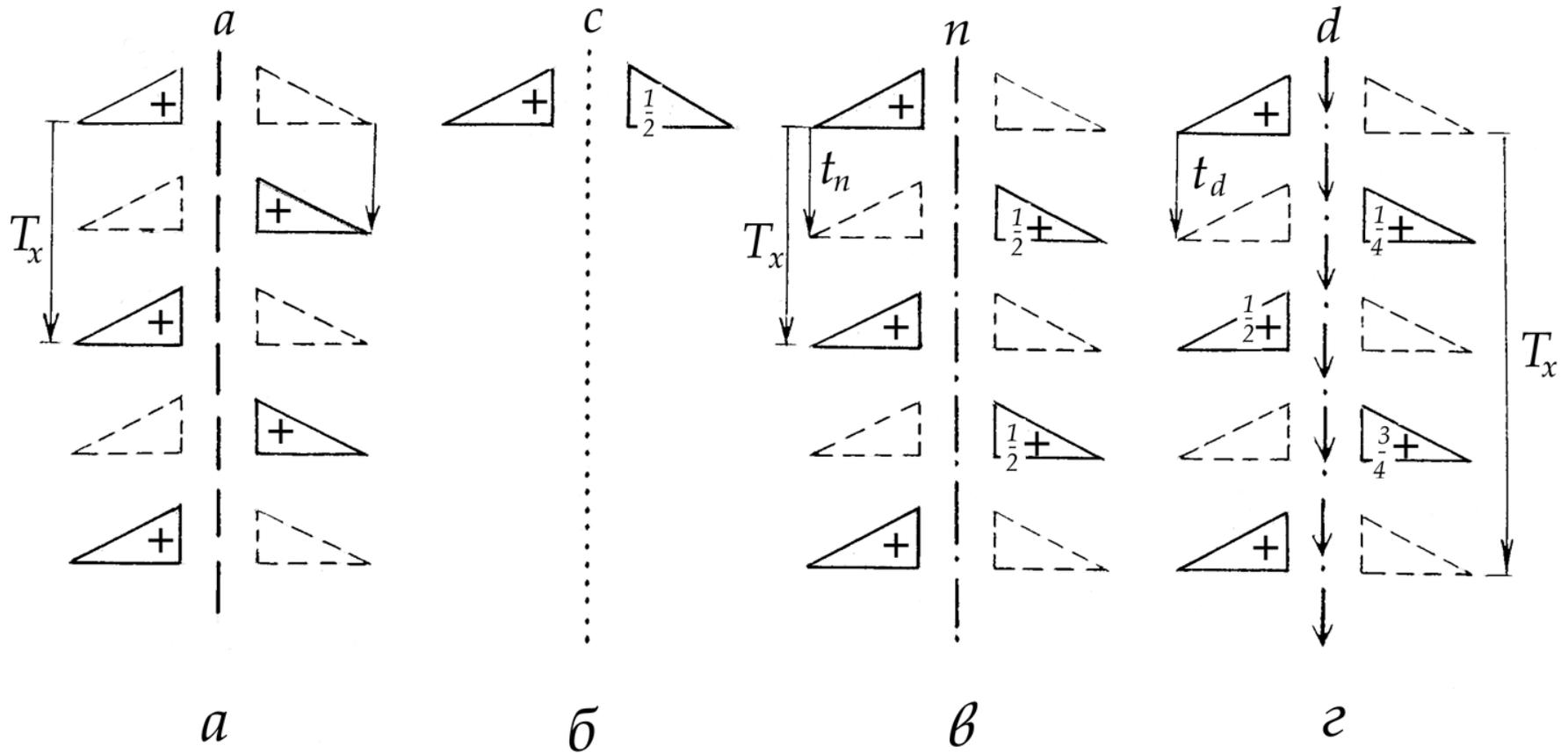
При взаимодействии с трансляциями поворотные оси иногда преобразуются в **винтовые оси**, соответствующие одновременному повороту кристалла около оси и параллельному переносу вдоль неё (на вектор, меньший трансляционного), а плоскости зеркального отражения — в **плоскости скользящего отражения**, соответствующие одновременному отражению в плоскости и параллельному переносу вдоль неё.

Трансляционные элементы симметрии



**Иллюстрация действия осей 4-го порядка:
 а – поворотной оси 4, б – винтовой оси 4₁,
 в – винтовой оси 4₃, г – винтовой оси 4₂**

Плоскости скользящего отражения

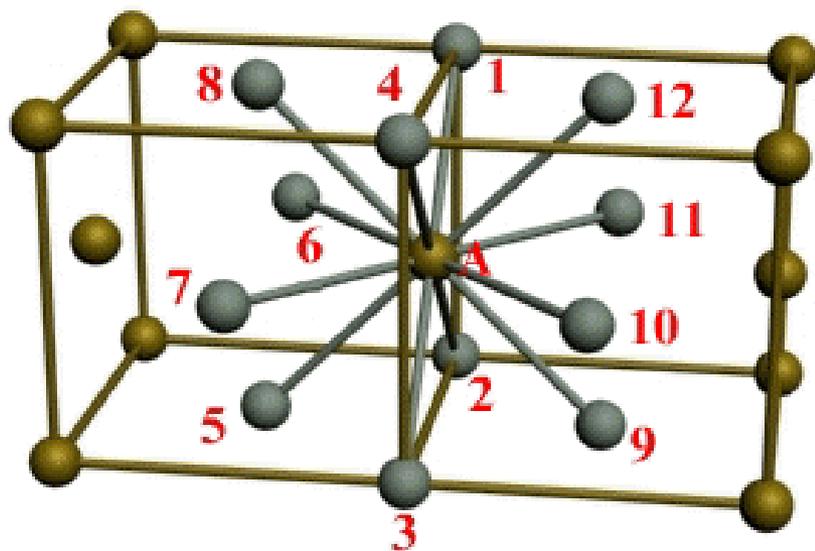


Действие различных типов плоскостей скользящего отражения:

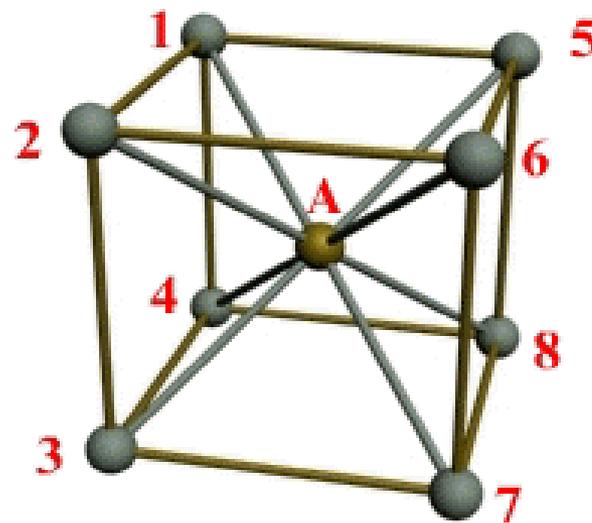
- а) плоскости а,
- б) плоскости с,
- в) клиноплоскости n,
- г) клиноплоскости d

Координационное число (КЧ)

число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в структуре кристалла независимо от того, являются они атомами того же сорта, что и центральный, или иного.

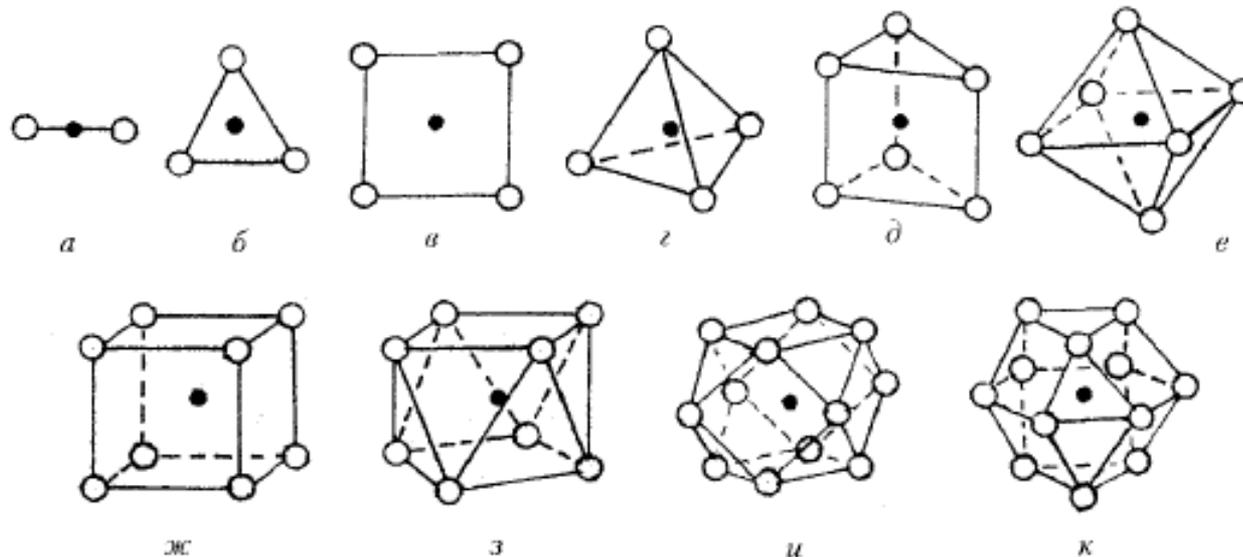


КЧ = 12



КЧ = 8

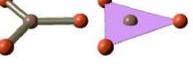
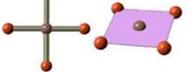
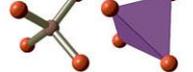
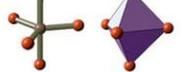
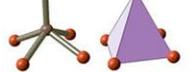
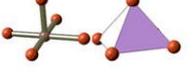
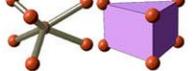
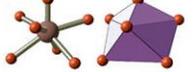
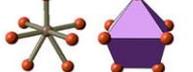
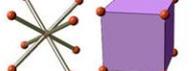
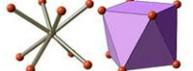
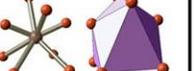
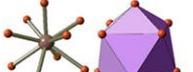
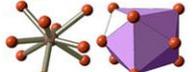
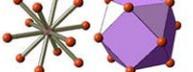
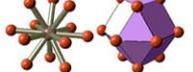
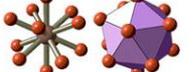
Координационные полиэдры (КП)



Некоторые координационные полиэдры, встречающиеся в кристаллических структурах:

- а — гантель (КЧ = 2); б — треугольник (КЧ = 3); в — квадрат (КЧ = 4);**
- г — тетраэдр (КЧ = 4); д — тригональная призма (КЧ = 6);**
- е — октаэдр (КЧ = 6); ж — куб (КЧ = 8); з — томсоновский куб (КЧ = 8);**
- и — архимедов кубооктаэдр (КЧ = 12);**
- к — гексагональный аналог кубооктаэдра (КЧ = 12)**

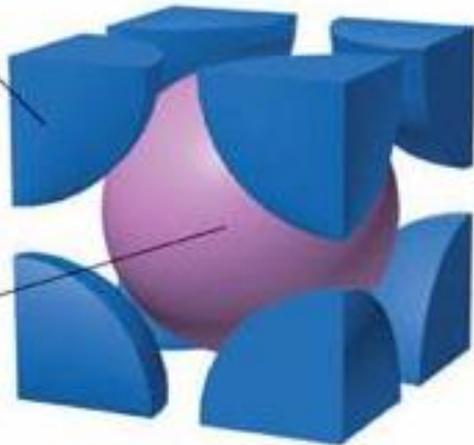
Таблица наиболее типичных координационных многогранников

КЧ	Координационные многогранники			
1				
2	 гантель			
3	 треугольник	 треугольный зонтичный полиэдр		
4	 квадрат	 тетраэдр		
5	 треугольная бипирамида	 треугольная пирамида	 треугольная пирамида (половина октаэдра)	
6	 октаэдр	 треугольная призма		
7	 пентагональная бипирамида	 одношапочный октаэдр	 одношапочная треугольная призма	
8	 куб	 куб Томпсона (квадратная антипризма)	 дисфеноид	 двухшапочная треугольная призма
9	 одношапочный томпсоновский куб	 трёхшапочная треугольная призма		
10				
11				
12	 кубооктаэдр	 гексагональный аналог кубооктаэдра	 икосаэдр	

Число формульных единиц (Z)

$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

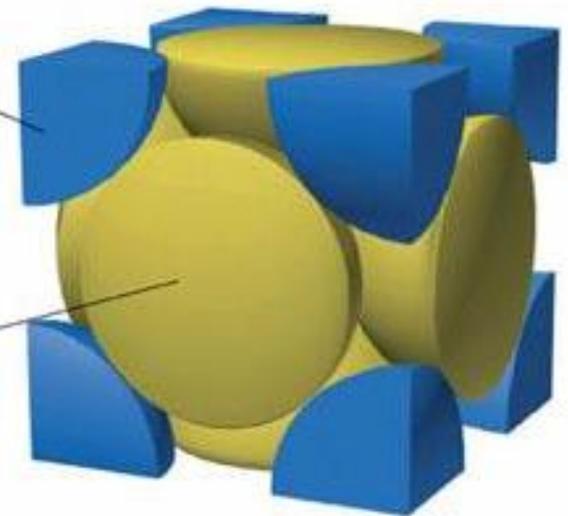
1 atom
at center



$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$

$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

$\frac{1}{2}$ atom
at 6 faces



$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

Число формульных единиц (Z)

Число формульных единиц можно определить в процессе R - исследования вещества. Определив параметры ячейки Браве (ее объем), можно вычислить массу одной ячейки $M = V \cdot \rho$, где V — объем ячейки, а ρ — плотность в г/см³.

С другой стороны, масса той же ячейки - произведение массы молекулы (молекулярной массы, выраженной в граммах) на число формульных единиц: $M = \mu \cdot m \cdot Z$, где μ — молекулярная масса вещества; m — масса атома водорода, равная $1,64 \cdot 10^{-24}$ г.

Иными словами, $V \cdot \rho = \mu \cdot m \cdot Z$

$$Z = \frac{V\rho}{\mu \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}$$

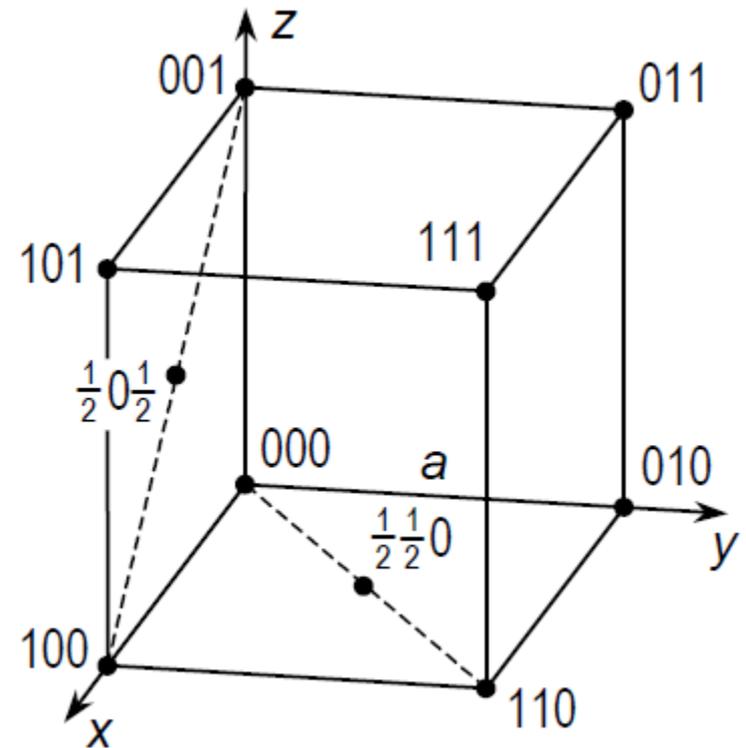
$$\rho_{\text{рентг}} = Z \frac{\mu m}{V}$$

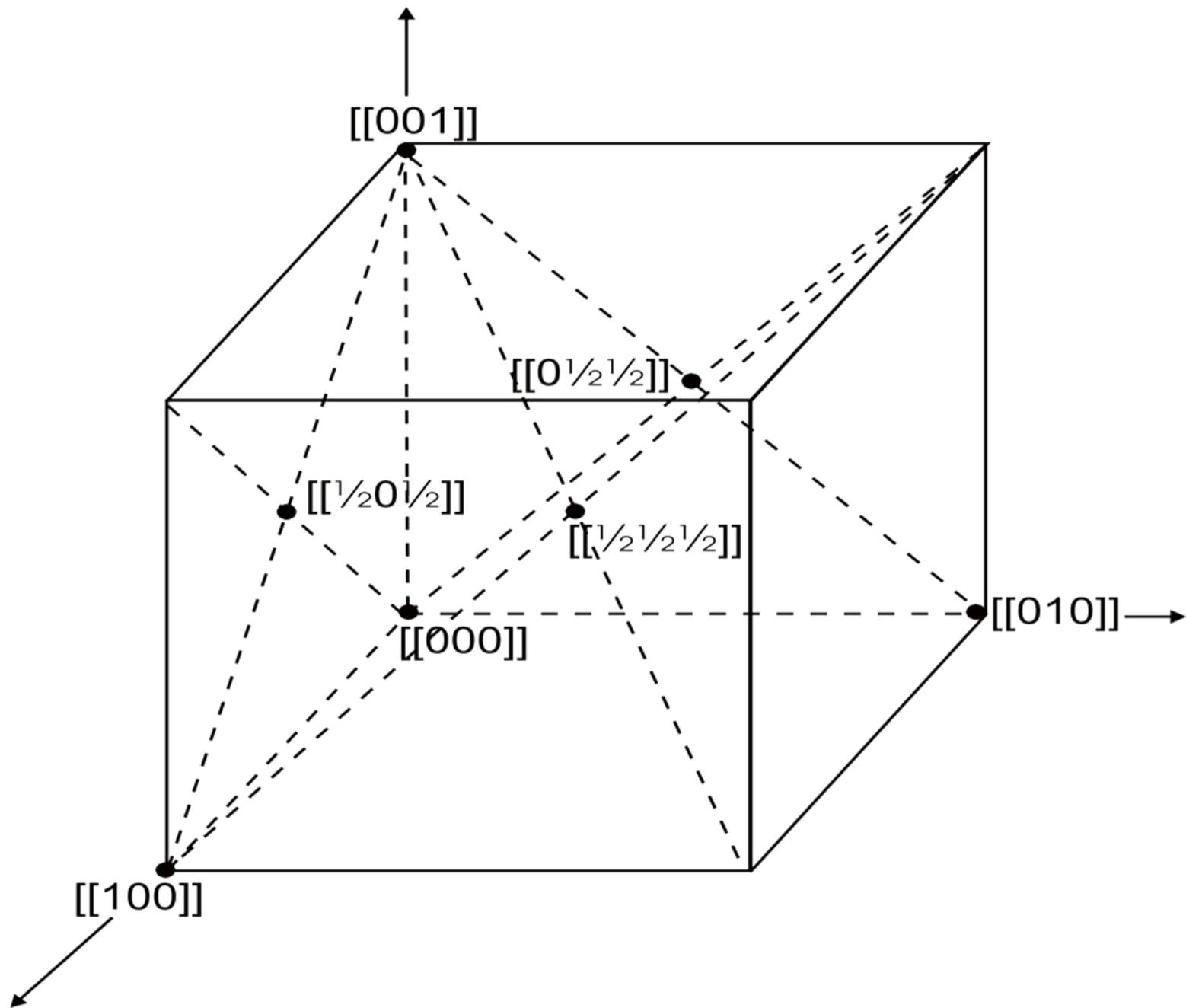
плотность идеального монокристалла -
рентгеновская плотность

ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

Узлы, направления и плоскости в кристаллической решётке принято обозначать тройками чисел

Индексы узла представляют собой его координаты, выраженные в единицах параметров решётки. Индексы узлов заключают в двойные квадратные скобки или приводят без скобок: $[[001]]$ или 001.





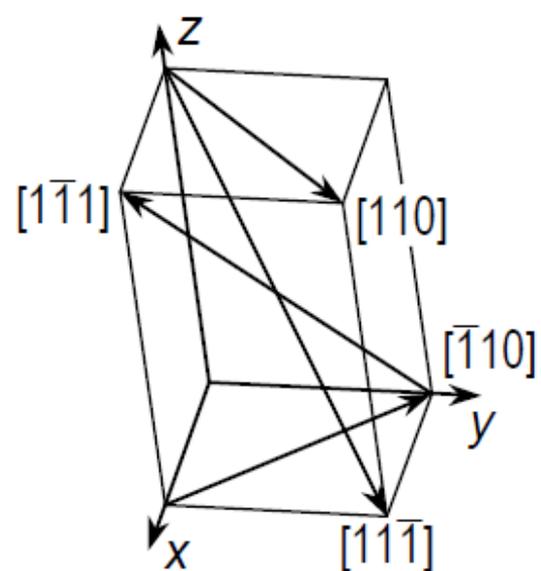
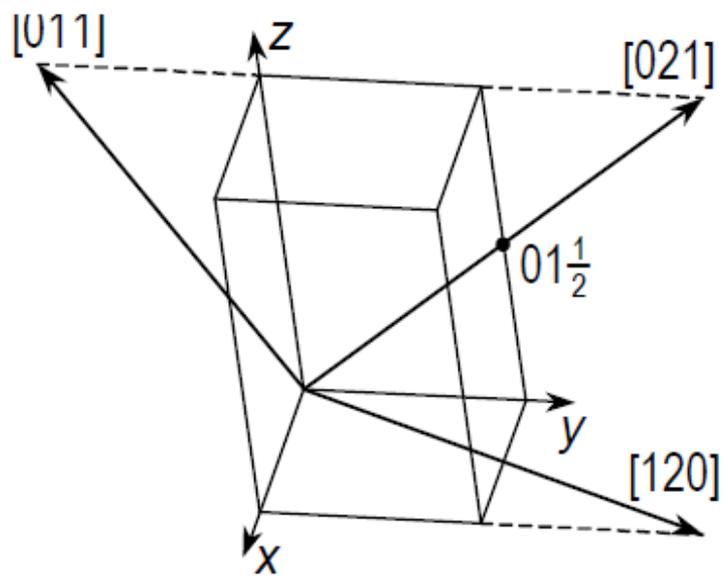
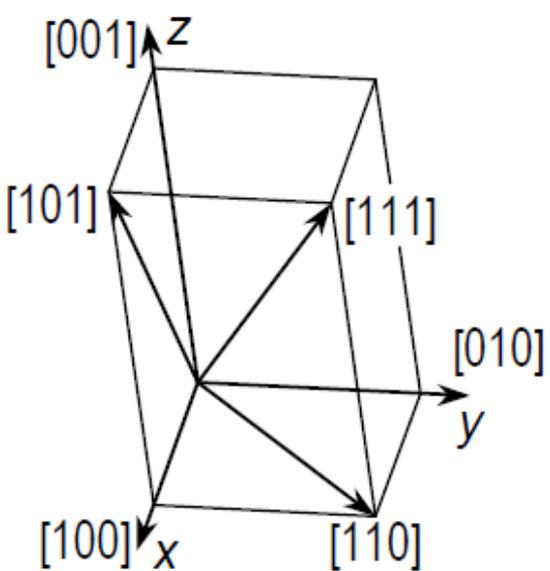
За индексы направления, проходящего через начало координат, принимают координаты первого узла, лежащего на этом направлении.

Индексы направлений заключают в одинарные квадратные скобки: $[111]$. Если какой-либо из индексов отрицателен, то минус ставят над цифрой.

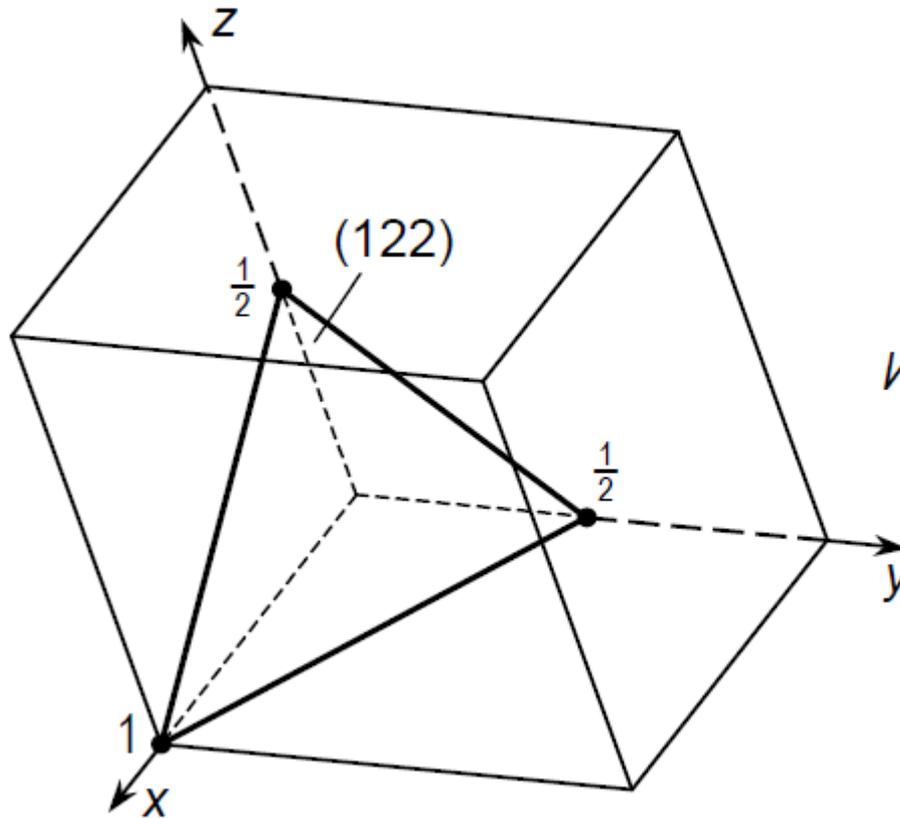
Часто удобнее бывает взять любую точку, лежащую на направлении, и привести её координаты к трём наименьшим целым числам.

Индексы направления всегда представляют собой три взаимно простых целых числа: пишут не $[01 \frac{1}{2}]$, а $[021]$, не $[224]$, а $[112]$. Если направление не проходит через нулевой узел, то нужно перенести (параллельным переносом) либо начало координат так, чтобы оно лежало на направлении, либо само направление так, чтобы оно проходило через начало координат.

Индексы направлений



Индексами плоскости, не проходящей через начало координат, являются числа, обратные величинам отрезков, которые плоскость отсекает на координатных осях.



Отрезки на осях:

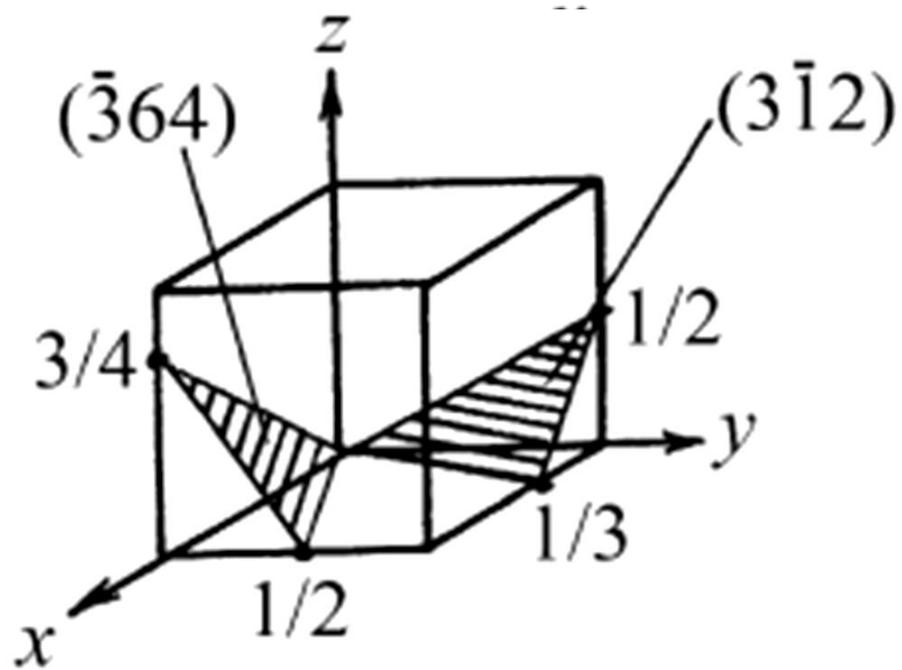
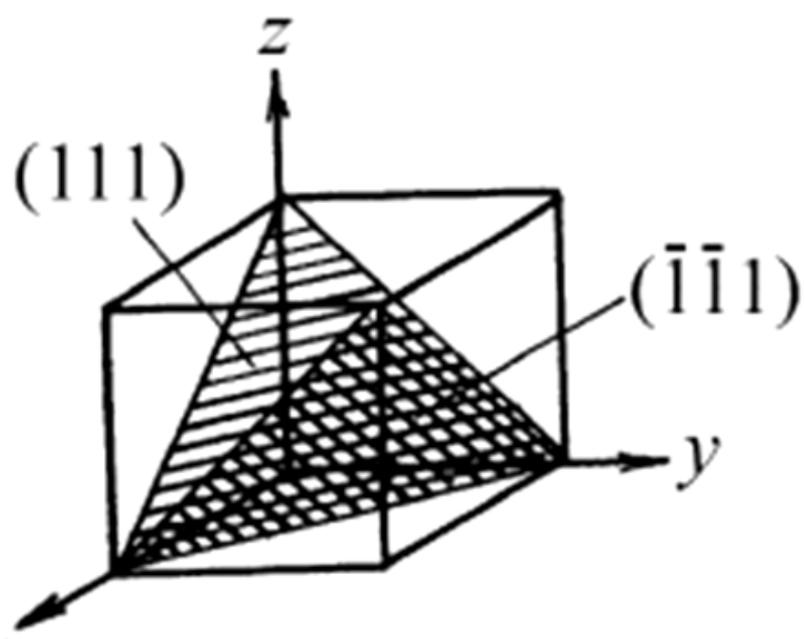
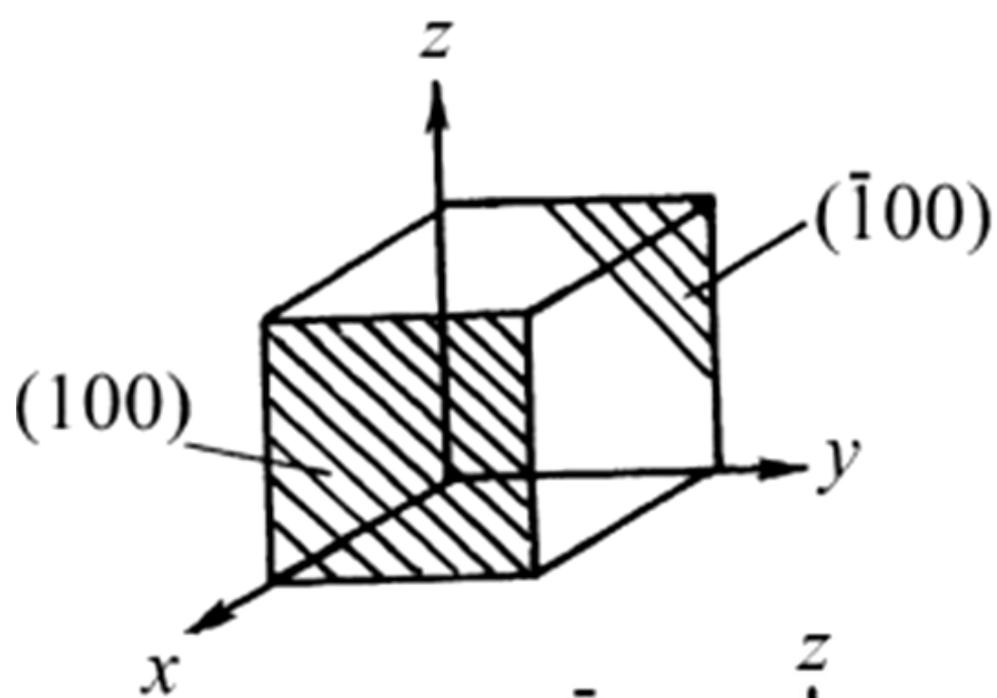
$$1; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$$

Индексы плоскости:

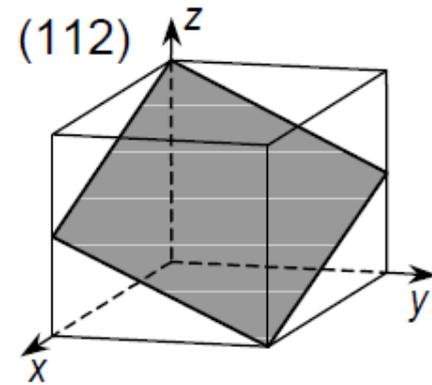
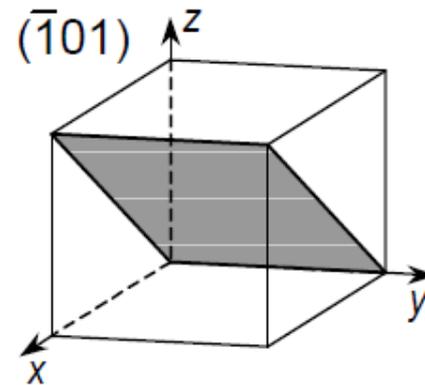
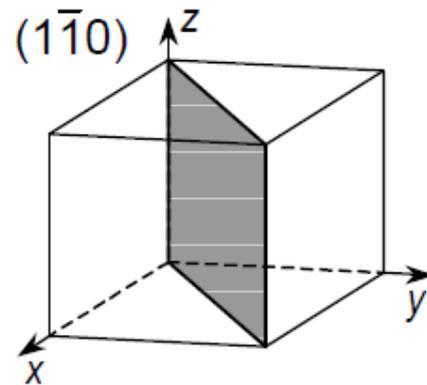
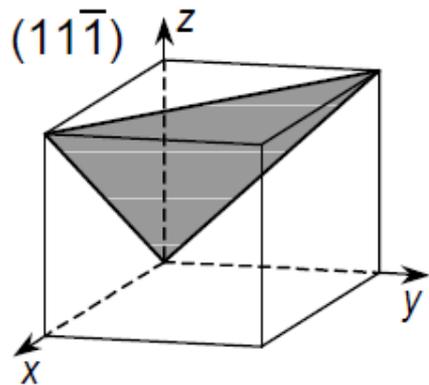
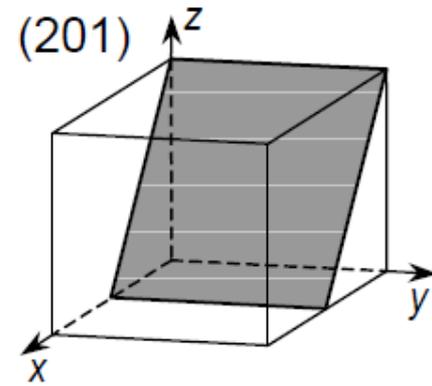
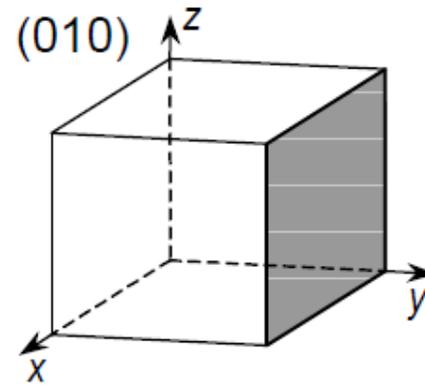
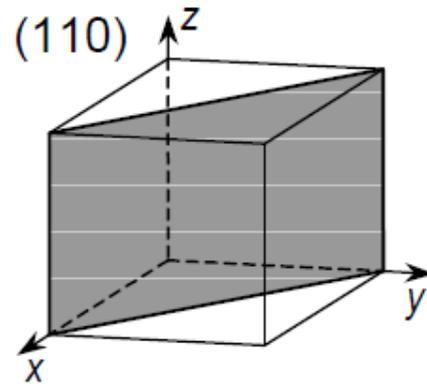
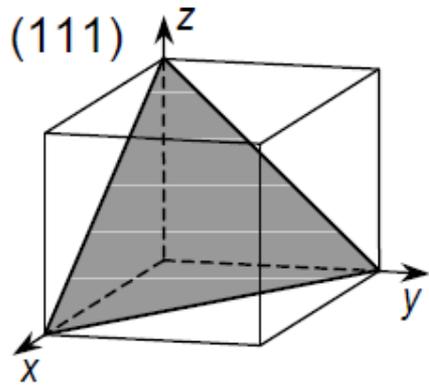
$$\frac{1}{1} = 1$$

$$\frac{1}{1/2} = 2$$

$$\frac{1}{1/2} = 2$$



Индексы плоскости заключают в круглые скобки. Если плоскость параллельна одной из осей («пересекается в бесконечности»), то соответствующий индекс равен нулю ($1/\infty = 0$). Если начало координат лежит в плоскости, то либо саму плоскость, либо нулевой узел необходимо перенести так, чтобы она не проходила через него. Как и для направлений, индексы плоскостей всегда приводят к трём наименьшим (взаимно простым) целым числам.



При перемещении начала координат в другой узел решётки индексы всех остальных узлов изменяются, а индексы направлений и плоскостей остаются неизменными. Иначе говоря, тройка индексов задаёт не одну прямую или плоскость, а всё множество параллельных прямых (плоскостей) кристалла.

Некоторые непараллельные плоскости и направления являются тем не менее **кристаллографически эквивалентными**.

Например, все рёбра элементарной ячейки кубической сингонии физически идентичны, хотя имеют разные индексы: $[100]$, $[010]$ и $[001]$; то же можно сказать и о её гранях (100) , (010) и (001) .

Совокупность кристаллографически эквивалентных направлений или плоскостей называется **семейством**. Индексы семейства направлений заключают в угловые скобки: $\langle 100 \rangle$, а семейства плоскостей — в фигурные: $\{100\}$.

Все направления (плоскости), входящие в семейство, могут быть переведены друг в друга путём симметричных преобразований, характерных для данной решётки.

Важно запомнить: для кубических кристаллов в семейство входят все направления (плоскости), которые можно получить из данного набора индексов путём их перестановки или замены знаков.

Пример:

**для кубической сингонии символ {100} отвечает
плоскостям (100), (010), (001),**

$$\left(\bar{1}00\right), \left(00\bar{1}\right), \left(0\bar{1}0\right)$$

связанным между собой преобразованиями симметрии.

**Множитель повторяемости - число плоскостей в
кристаллической форме.**

Пример, в кубической сингонии для

$$\{100\} p = 6,$$

$$\{111\} p = 8,$$

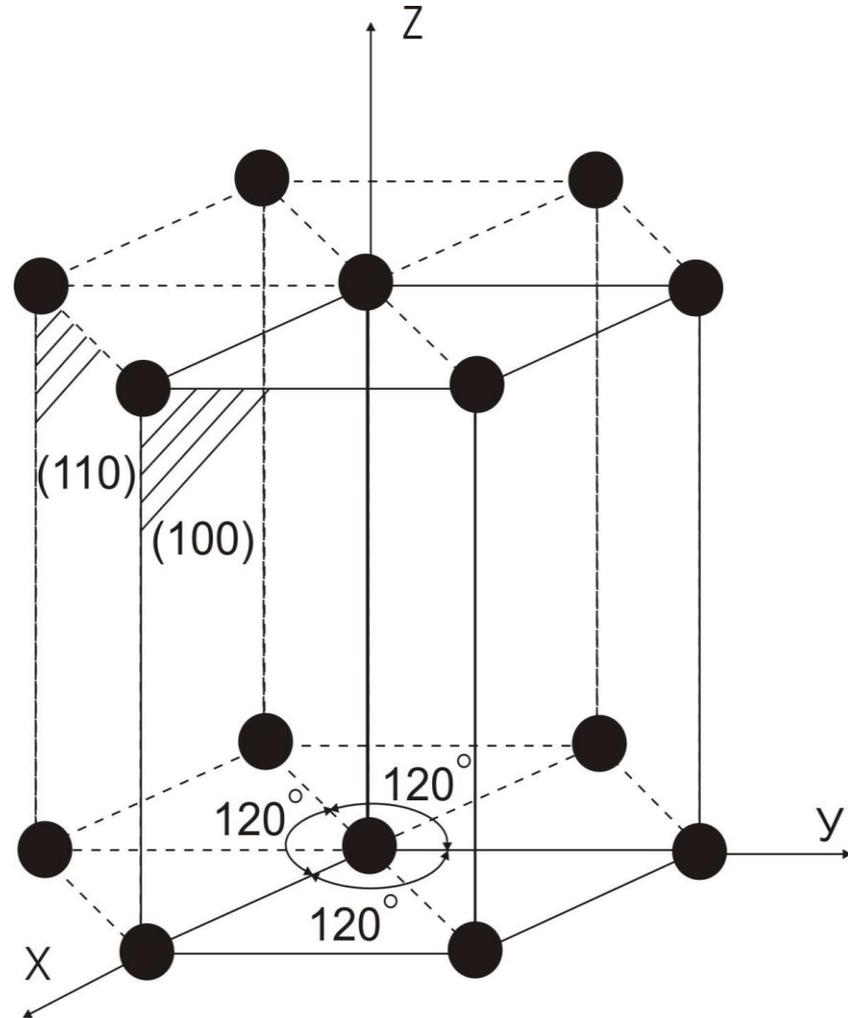
$$\{110\} p = 12,$$

$$\{123\} p = 24.$$

Особенности индцирования в гексагональной сингонии

В кристаллах гексагональной сингонии наряду с индексами Миллера используется и другая система обозначений плоскостей и направлений - **индексы Миллера – Бравэ**.

В этом случае вводят четвёртую, дополнительную координатную ось t , лежащую в плоскости xOy и направленную под углом 120° к осям x и y .



В гексагональной сингонии любая плоскость характеризуется четырьмя индексами $(h k i l)$ или $(h k \cdot l)$

$$i = - (h + k)$$

Индексы же направлений при переходе от 3-индексовой записи к 4-ехиндексовой меняются полностью, и определять их по проекциям лежащего на направлении узла на четыре координатные оси становится нельзя.

Если направление имеет индексы Миллера $[uvw]$, то его индексы Миллера – Бравэ $[rstn]$ рассчитываются по

$$r = 2u - v ; s = 2v - u ; t = -(u + v) ; n = 3w.$$

Для обратного перехода

$$u = \frac{2r + s}{3} ; v = \frac{r + 2s}{3} ; w = \frac{n}{3}$$

Как и у плоскостей, индексы направления подчиняются соотношению $r + s + t = 0$.

