

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

КРИСТАЛОХІМІЯ

***МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
до практичних занять з курсу***

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 548.1/.3(0.75)

М50

Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації

ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 2 від 19.10.2021 р.

Укладачі:

В. В. Менчук, кандидат хімічних наук, доцент

Л. А. Раскола кандидат хімічних наук, доцент

Рецензенти:

Р. Є. Хома – доктор хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. О. Кіосе – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Менчук В. В.

М50 Кристалохімія : метод. посіб. для практичних занять з курсу для студентів ф-ту хімії та фармації спеціальності 102 Хімія / В. В. Менчук, Л. А. Раскола. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 49 с.

УДК 548.1/.3(0.75)

© Менчук В. В., Раскола Л. А., 2022

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Практична робота 1. Використання гоніометрів для ідентифікації кристалів	5
Теоретичні відомості	5
Порядок виконання роботи	10
Питання та завдання для самоконтролю	11
Практична робота 2. Визначення елементів симетрії кристалічних многогранників	12
Теоретичні відомості	12
Порядок виконання роботи	16
Питання та завдання для самоконтролю	18
Практична робота 3. Методи побудови плоских проєкцій кристалічних многогранників	18
Теоретичні відомості	18
Порядок виконання роботи	22
Питання та завдання для самоконтролю	23
Практична робота 4. Визначення класів симетрії кристалічних многогранників	24
Теоретичні відомості	24
Порядок виконання роботи	27
Питання та завдання для самоконтролю	29
Практична робота 5. Опис елементарної комірки кристалічної структури	29
Теоретичні відомості	29
Порядок виконання роботи	33
Питання та завдання для самоконтролю	33
Практична робота 6. Методи вирощування кристалів	33
Теоретичні відомості	33
Порядок виконання роботи	46
Питання та завдання для самоконтролю	47
Список літератури	48

ВСТУП

Кристалохімія це дисципліна про форму, будову, внутрішню симетрію кристалів, умови структуроутворення та їх вплив на властивості кристалів. Сучасне матеріалознавство та його досягнення пов'язані з кристалохімією. Знання кристалохімії надає можливість зрозуміти та оцінити новітні наукові відкриття.

Вивчення курсу Кристалохімія» спрямоване на формування у студентів уявлень про загальні принципи будови кристалів, класифікацію кристалічних структур та зв'язок структура – фізико-хімічні властивості кристалів.

Метою викладання дисципліни «Кристалохімія» є формування у студентів системи знань та вмінь щодо дослідження та прогнозування будови, структури та властивостей речовин у кристалічному стані, а також розробки шляхів цілеспрямованих змін властивостей кристалів, отримання речовин із заданими будовою та властивостями.

Знання та вміння сформовані в результаті вивчення кристалохімії сприятимуть глибшому розумінню та засвоєнню загальнотеоретичних та фахових дисциплін.

Методичний посібник розроблений відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Кристалохімія» та призначений для методичного забезпечення практичних занять і самостійної роботи студентів з метою закріплення умінь і навичок, що передбачає проробку теоретичного матеріалу, підготовку до перевірки знань та формування здатності застосовувати набуті знання на практичних заняттях.

В методичному посібнику до кожної практичної роботи наведено основні теоретичні відомості, порядок виконання практичної роботи, питання та завдання для самоконтролю.

Практична робота № 1

ВИКОРИСТАННЯ ГОНІОМЕТРІВ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КРИСТАЛІВ

Мета роботи: освоїти методику визначення кутів кристалів за допомогою дотичного гоніометра Каранжо. Навчитися визначати сферичні координати кристалів та ідентифікувати кристали за їх сферичними координатами.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Закон сталості кутів кристалів. Цей закон був відкритий Стено (1638-1687 р.), Ломоносовим (1711-1765 р.), Роме-де-Лілем (1736-1790 р.) незалежно один від одного. Закон Стено-Ломоносова-Роме-де-Ліля формулюється так: *при постійних фізико-хімічних умовах (температурі, тиску, концентрації) кути між однотипними парами граней і ребер даної кристалічної речовини завжди сталі.*

Залежно від умов зростання кількість, форма і розміри граней змінюються. Незмінними залишаються лише кути між відповідними гранями кристала, що росте.

Відповідно до вищевикладеного закону кристали визначеної речовини характеризуються своїми визначеними кутами (рис.1.1). Тому в більшості випадків вимірами кутів можна довести належність досліджуваного кристала до тієї або іншої речовини. Звідси випливає, яку величезну роль відіграє знання закону сталості кутів в історії вивчення кристалів.

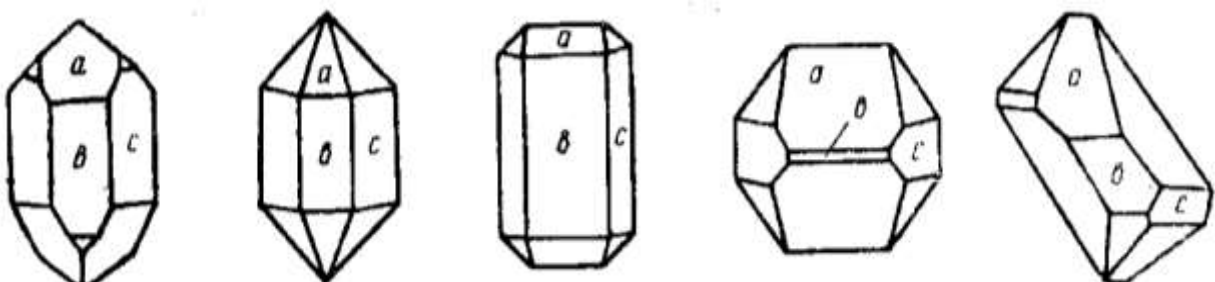


Рис. 1.1. Зовнішня форма різних кристалів кварцу

Гоніометри. З цим законом також пов'язане введення в науку вимірів кутів між гранями за допомогою дотичного гоніометра, винайденого в XVIII ст. Каранжо. Зображення цього простого приладу подано на рис. 1.2. Літерою К тут позначений досліджуваний кристал, затиснутий між двома металевими лінійками АВ і CD. Відліки беруться за допомогою краю АВ на транспортирі, приєднаному до CD.

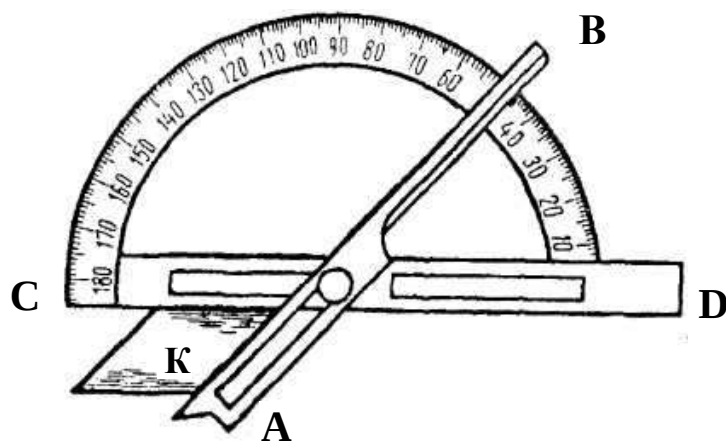


Рис. 1.2. Дотичний гоніометр Каранжо

Згодом через порівняно малу точність вимірювання (не більше $0,5^\circ$) прилад Каранжо поступився своїм місцем відбивним гоніометрам.

Великим досягненням у галузі гоніометричного дослідження кристалів є винахід у першій половині минулого століття одноколового відбивного гоніометра (Г.В. Волластон, Е.Мітчерліх).

Принцип пристрою одноколового гоніометра показаний на рис.1.3. Основні його частини подані у вигляді градуйованого лімба L, забезпеченого ноніусом N, і зорової труби АВ.

Кристал К, що вимірюється, прикріплюється всередині лімба з таким розрахунком, щоб одне з його ребер збігалось з віссю обертання лімба О. Кристал освітлюється джерелом світла S. Обертаючи лімб L навколо осі О, розміщуємо кристал так, щоб промінь SO, падаючи на одну з двох граней, що утворюють ребро, з'єднане з О, відбивався у напрямку ОА і потрапляв у зорову трубу АВ (вісь обертання лімба О орієнтована нормально до площини падаючих і відбитого променів SOA).

Нехай відбитий промінь отриманий від грані 1. Тоді, вловивши в трубі АВ відбиток джерела світла S від грані 1 і провівши його в центр поля зору, беремо перший відлік на ноніусі. При цьому нормаль до грані, що відбиває, $1-OP_1$ є бісектрисою кута SOA.

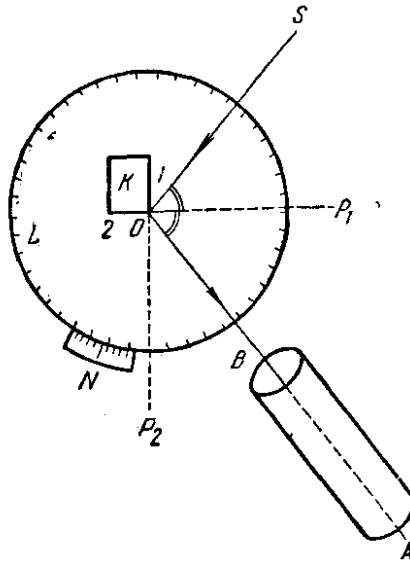


Рис. 1.3. Схема одноколового відбивного гоніометра

Таким чином, обертаючи лімб удруге, вловлюємо відбитий промінь від грані 2 і беремо другий відлік. І тут нормаль до грані $2-OP_2$ буде також являти собою бісектрису кута SOA. Різниця обох відліків дає нам кут між нормальми до граней 1 і 2 ($\angle OP_1:OP_2$). Кут між гранями 1 і 2 дорівнює 180° мінус виміряний кут між нормальми.

Розглянутий прилад відрізняється високою точністю (до однієї хвилини), але водночас має ряд істотних недоліків. Наприклад, при вимірюванні кута між нормальми до двох граней ребро перетинання останніх повинно точно збігатися з віссю обертання лімба; у зв'язку з цим перехід від одного кута до іншого пов'язаний із переставленням кристала на приладі. Така перестановка особливо затруднена у випадку вимірювання кутів між гранями, косо орієнтованими щодо площини лімба. У цьому випадку з віссю гоніометра доводиться послідовно з'єднувати не рівнобіжні один до одного ребра.

Таким чином, вимірювання усіх кутів навіть тільки одного кристала вимагає довготривалої і кропіткої роботи. Недарма стародавні натуралісти порівнювали роботу гоніометриста щодо

необхідної точності, спритності й уміння з мистецтвом досвідченого фехтувальника. Незважаючи на це, як уже зазначалося, результати вимірювання на одноколовому гоніометрі відрізняються великою точністю.

Двоколовий відбивний гоніометр, побудований за принципом теодоліта, винайшов геніальний російський кристалограф Є.С. Федоров (1853-1919). Прилад складався з двох градуйованих лімбів: вертикального, що обертався навколо горизонтальної осі ϕ , і горизонтального, що обертався разом із першим навколо вертикальної осі ρ . Пізніше аналогічні інструменти були сконструйовані В. Гольдшмідтом і З. Чапським.

Устаткування сучасного гоніометра ГС-5 наведено на рис. 1.4. Прилад складається з таких головних вузлів: зорова труба (1), коліматор для утворення паралельного пучка променів (3), столик (2) для встановлення досліджуваного об'єкта і відлікового лімба. Фокусування зорової труби і коліматора здійснюється маховичками (4) і (5) за шкалами (6) і (7). Гвинти (8) і (9) використовуються для юстування зорової труби і коліматора відносно горизонтальної осі. Зорова труба зі стійкою, в якій змонтовано мікроскоп (10), кріпиться до алідади (11) (з *арабського - лінійка*).

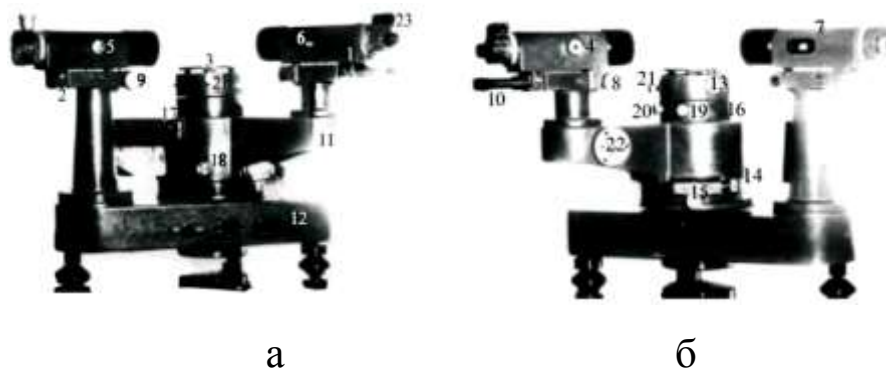


Рис. 1.4. Двоколовий гоніометр ГС-5
(фото отримані з різних положень прилада)

Коліматор закріплено нерухомо на основі (станині) (12). У середній частині основи жорстко закріплено циліндричну вісь, на якій встановлено лімб, алідаду і столик, який закріплено гвинтом (13). Алідаду можна обертати грубо, від руки, і точно за допомогою

мікрометричного гвинта, при затиснутому гвинті (15). Точне обертання столика здійснюється мікрометричним гвинтом (16) при затиснутому гвинті (13). При вимірах потрібно закріпити столик і гвинт, а обертати тільки алідаду.

Щоб у процесі вимірювання не зрушити лімб, потрібно:

- щоб гвинт (26) увесь час був затиснутий;
- не крутити мікрометричний гвинт (13), що обертає лімб разом зі столиком;
- не натискати на важіль (7), що з'єднує лімб із алідадою;
- не торкати маховичок (18), яким здійснюється самостійне обертання лімба.

Для правильної установки вимірюваного предмета передбачений нахил столика у двох взаємно перпендикулярних напрямках, що здійснюється гвинтами (21).

Кристал К прикріплюється воском до спеціального стрижня – кристалоносія. За допомогою гвинтів згаданої вище підставки будь-який напрямок у кристалі можна з'єднати з горизонтальною віссю φ . Як правило, з віссю φ з'єднується будь-який характерний для даного кристала напрямок.

Кристал вважається повністю обміряним, коли для кожної його грані будуть знайдені сферичні координати φ і ρ (рис. 1.5).

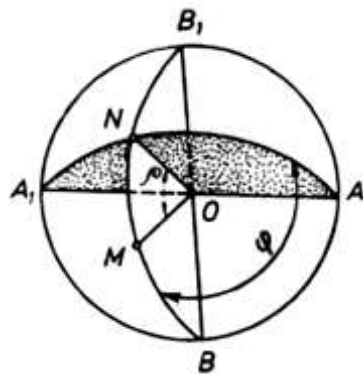


Рис. 1.5. Схема підрахунків сферичних координат φ і ρ на двоколовому гоніометрі

Обертанням кристала навколо двох осей гоніометра можна при даній установці знайти шукані координати майже для всіх граней кристала. Невимірними залишаються лише грані, заклеєні воском кристалоносія.

Таким чином, гоніометричне визначення кутів між гранями кристалів дає можливість не тільки провести їх діагностику, але й підтвердити закон сталості двогранних кутів, побудувати об'ємну модель кристала, а також вирішити ряд інших кристалографічних завдань.

Серед сучасних слід відмітити гоніометри Г-5М, ГС-5 та ГС-2. Гоніометр Г-5М (Г5), похибка виміру кута ± 5 кут. с, призначений для виміру кутів між плоскими полірованими гранями твердих прозорих і непрозорих деталей, виміру показника переломлення прозорих твердих матеріалів, виміру кута пірамідальності призм.

Модель гоніометра-спектрометра ГС-5 (різновид гоніометра Г-5М), похибка вимірювання кута становить ± 5 кут. с, призначений для вимірювання кутів між плоскими полірованими гранями твердих прозорих і непрозорих деталей, вимірювання показника переломлення прозорих твердих матеріалів, вимірювання дисперсії й кута найменшого відхилення призм, виміру пірамідальності призм.

Гоніометр-спектрометр ГС-2, похибка вимірювання кута - ± 2 кут. с, призначений для високоточного вимірювання кутів між плоскими полірованими гранями твердих прозорих і непрозорих деталей, вимірювання показника переломлення прозорих твердих матеріалів і пірамідальності призм. Гоніометр-спектрометр ГС-1М (Г1), похибка вимірювання кута становить - ± 1 кут. с, призначений для високоточного вимірювання кутів між плоскими полірованими гранями оптичних деталей, вимірювання їхнього показника переломлення, виміру дисперсії, кута найменшого відхилення й пірамідальності призм.

Порядок виконання роботи

Під час роботи з кристалом-моделлю необхідно дотримуватись наступного порядку:

1. Нарисувати кристал в аксонометричній проекції.
2. Виміряти кути кристала за допомогою дотичного гоніометра.
3. Визначити їх сферичні координати.
4. Ідентифікувати кристал, порівнюючи його з ескізами

кристалів та їх сферичними координатами.

5. Результати вимірювань і розрахунків занести до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Результати вимірювань і розрахунків

Кут		Сферична			Назва кристала
грань	значення	грань	φ	ρ	

Зміст звіту

1. Тема роботи.
2. Мета роботи.
3. Схема дотичного гоніометра.
4. Аксонометричні проекції кристалів.
5. Формули симетрії кристалів, сингонія.
6. Результати вимірювань і розрахунків подати у вигляді таблиці.
7. Висновки.

Питання та завдання для самоконтролю

1. Сформулюйте закон сталості кутів кристалів.
2. Поясніть методику вимірювання дотичним гоніометром Каранжо.
3. Поясніть методику вимірювання одноколовим відбивним гоніометром.
4. Назвіть переваги і недоліки одноколового відбивного гоніометра.
5. Поясніть методику вимірювання двоколовим відбивним гоніометром.
6. Назвіть переваги і недоліки двоколового відбивного гоніометра.

Практична робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІЧНИХ МНОГОГРАННИКІВ

Мета роботи: навчитись визначати елементи симетрії кристалічних многогранників на конкретних моделях.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Симетрія – основна властивість кристалів. Симетрія «царює» у світі кристалів. Це найзагальніша закономірність, що властива будові та властивостям кристалічної речовини. Саме симетрія визначає закони розташування структурних елементів у просторовій ґратки, взаємне розташування граней макроскопічного кристала, диктує, у яких напрямках і які фізичні властивості можуть бути в кристалі.

Визначення симетрія – початкова і найважливіша задача під час роботи з будь-якими кристалами.

У перекладі з грецької симетрія означає співмірність. *Симетричний кристал (многогранник)* складається з рівних частин, які можуть суміщатись одна з одною в результаті певних дій, що називаються *симетричними перетвореннями* або *симетричними операціями*. До таких операцій відносять – *відображення у площині, обертання навколо осі та перенос через точку*.

Симетричні перетворення можна поділити на два типи:

1) *кінцеві, або точкові*, під час дії яких хоча б одна точка фігури лишається на місці;

2) *нескінченні, або просторові*, під час дії яких жодна точка фігури не залишається на місці. Кінцеві симетричні перетворення відповідають симетрії кристалічних многогранників, нескінченні – симетрії структур.

Площина, пряма та точка є геометричними зразками, які характеризують відповідно відображення у площині, обертання навколо осі та перенос через точку і називаються *елементами симетрії*.

В кристалічних многогранниках присутні такі елементи симетрії

як *центр симетрії, осі симетрії та площини симетрії*.

Всі елементи симетрії, характерні для кристалічних многогранників, підрозділяються на *прості і складні*. *Прості елементи симетрії* є результатом дії одного симетричного перетворення. Наприклад, площина симетрії є результатом симетричного перетворення “відображення у площині”. *Складні елементи симетрії* є результатом послідовної дії двох симетричних перетворень. Наприклад, інверсійна вісь є результатом послідовної дії “обертання навколо вісі” та “перенос через точку”.

Для позначення симетричних перетворень та відповідних їм елементів симетрії в кристалографії використовують умовні символи. Найрозповсюдженішими системами позначення є :

- 1) запис міжнародного символу;
- 2) запис за допомогою формули (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Позначення елементів симетрії кристалічних багатогранників

Назва елемента симетрії		Міжнародний символ	Формула симетрії
Площина		m	P
Центр		1	C
Поворотна вісь симетрії	будь-яка	n	L_n
	подвійна	2	L_2
	потрійна	3	L_3
	четверна	4	L_4
	шестерна	6	L_6
Інверсійна вісь симетрії	будь-яка	$\bar{n}$	$L_{\bar{n}}$
	потрійна	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}}$
	четверна	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}}$
	шестерна	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}}$

Центром симетрії називається така уявна точка всередині багатограннику, яка характеризується тим, що будь-яка проведена через цю точку пряма по обидва боки від неї на рівних відстанях зустрічає однакові (відповідні) точки фігури.

Центр симетрії це елемент симетрії, що дозволяє здійснити симетричне перетворення – відображення всього багатогранника в цілому і будь-якої його частини в центральній точці фігури, що приводить фігуру до самосуміщення (рис. 2.1). Багатогранники, які мають центр симетрії, характеризуються тим, що мають попарно паралельні грані розгорнуті одна відносно одної на кут 180° та рівні за формою і розміром. Якщо хоча б одна грань не має відповідної паралельної рівної за формою та розміром грані, то такий багатогранник не має центру симетрії.

Площиною симетрії або *площиною дзеркального відбиття* називається уявна площина, яка поділяє многогранник на дві дзеркально рівні частини, що розташовані одна відносно одної як предмет і його дзеркальне відбиття. Це елемент симетрії, що дозволяє здійснити симетричне перетворення – відображення у площині (рис. 2.1).

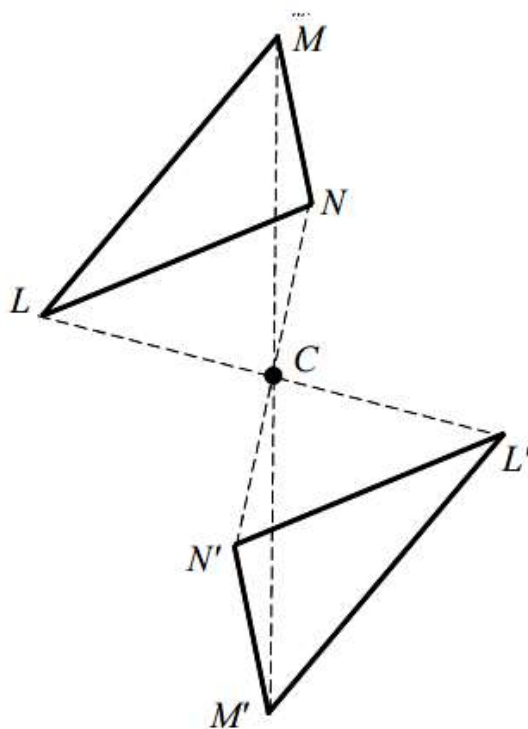


Рис. 2.1. Дія симетричного перетворення “перенос через точку”

Вісь симетрії це така уявна пряма, під час повороту навколо якої на деякий кут фігура самосуміщується. Порядок осі симетрії n визначається кількістю самосуміщень багатогранника за повороту на кут 360° . Кут повороту, за якого відбувається самосуміщення, називається елементарним кутом повороту α ($\alpha = 360/n$).

У кристалічних многогранниках можуть бути лише осі першого, другого, третього, четвертого та шостого порядків і не може бути осей симетрії п'ятого, сьомого і вищих порядків: $n \neq 5, 7, 8, \dots$. Це обумовлено закономірною внутрішньою будовою кристалів: неможливо заповнити без проміжків атомну площину кристала фрагментами з одних правильних п'яти- та семикутників, у той час як це можливо зробити за допомогою правильних трикутників і шестикутників, а також квадратів і прямокутників (рис. 2.2.).

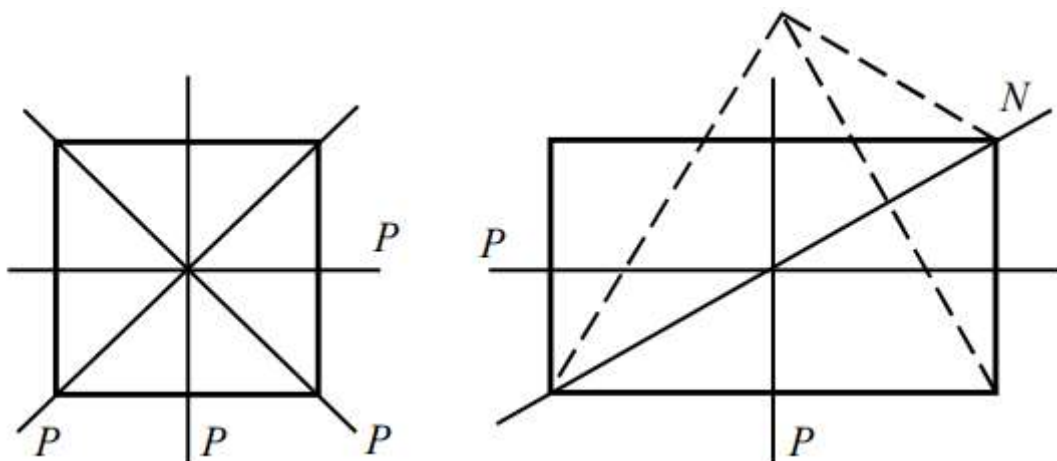


Рис. 2.2. Площини симетрії
a – квадрата; *б* - прямокутника

Інверсійна вісь симетрії – елемент симетрії, що дозволяє здійснити складне симетричне перетворення – поворот фігури на певний кут і одночасне відображення її в центрі інверсії, як у центрі симетрії. На рисунку 2.3 представлено інверсійну вісь симетрії 4-го порядку. Самостійне значення мають лише три інверсійні осі симетрії (третього, четвертого (4) і шостого (6) порядків. Інверсійна вісь симетрії першого порядку еквівалентна центру симетрії, інверсійна

вісь другого порядку – площині симетрії.

Максимально можливе число елементів симетрії, що зустрічаються в кристалічному многограннику: площин симетрії – 9; осей симетрії: другого порядку - 6; третього порядку - 4; четвертого порядку - 3; шостого порядку - 1; інверсійних осей симетрії: третього порядку - 4; четвертого порядку - 3; шостого порядку - 1.

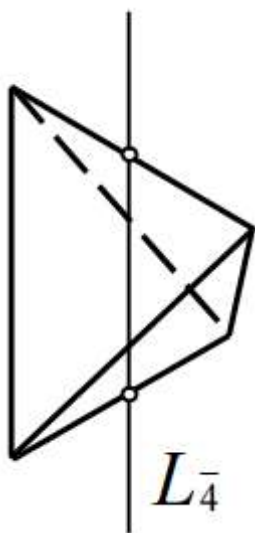


Рис. 2.3. Інверсійна вісь симетрії четвертого порядку

В одному многограннику одночасно не можуть бути присутніми всі згадані елементи симетрії.

Порядок виконання роботи

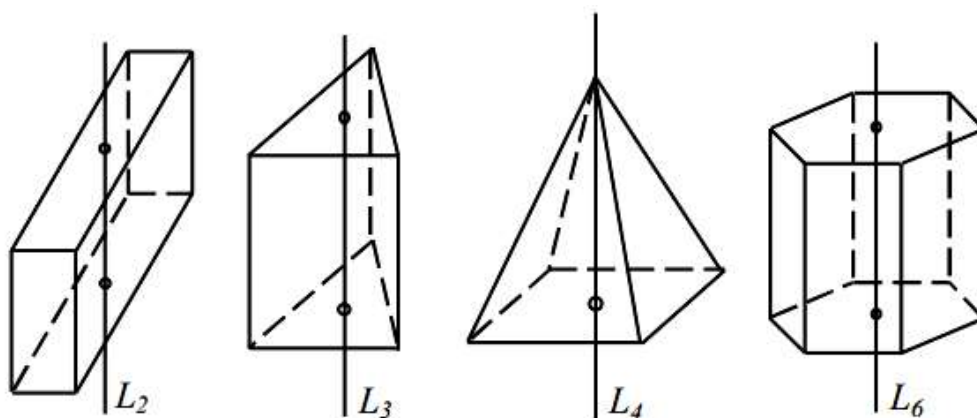
1. Знайти вісі симетрії вищого порядку (вище другого), а потім вже переходити до знаходження вісей другого порядку та інших елементів симетрії (площин і центру симетрії). Вісь симетрії вищого порядку проходять через вершини, де сходяться рівні ребра, або через центри граней із числом ребер, кратним порядку вісі симетрії.

2. При визначенні вісі симетрії потрібно намагатися не перевертати многогранник, тому що це може призвести до помилки під час підрахунку числа однакових елементів симетрії.

3. Вісь симетрії другого порядку проходить або через середину ребра, перпендикулярно йому, або через центр грані, перпендикулярно грані, що має форму прямокутника або ромба, або через вершину, утворену парним числом граней із попарно рівними

протилежними і двогранними кутами (рис. 2.4 а).

4. Вісь симетрії третього порядку (а також інверсійні осі третього і шостого порядків) проходить або через правильну (утворену трьома рівними плоскими кутами) тригранну вершину, або через центр грані у вигляді правильного трикутника, або шестикутника перпендикулярно цій грані (рис. 2.4 б).



a – L_2 ; *б* – L_3 ; *в* – L_4 ; *г* – L_6

Рис. 2.4. Багатогранники з поворотними осями симетрії різного порядку

5. Вісь симетрії четвертого порядку може проходити або через правильну чотирьохгранну (восьмигранну, дванадцятигранну) вершину, або через центр грані з числом ребер, кратним чотирьом, перпендикулярно грані квадрата (рис. 2.4 в).

6. Вісь симетрії шостого порядку може проходити або через правильну шестигранну (дванадцятигранну) вершину, або через центр гексагона – правильного шестикутника – перпендикулярно грані (рис. 2.4 г).

Площина симетрії проходить або уздовж ребра кристала, створюючи при цьому рівні кути з обома гранями, що граничать по даному ребру, або через бісектрису кута між ребрами кристала, які пересікаються, розділяючи її на дві дзеркально рівні частини. Площина симетрії присутня у кристалах, що мають інверсійну вісь симетрії шостого порядку, перпендикулярно останній.

Центр симетрії виявляється по обернено рівнобіжним граням: кристал, у якому є центр симетрії утворений рівнобіжними гранями, однаковими за розміром та формою і повернутими одна відносно одної на 180° .

Питання та завдання для самоконтролю

1. Перелічите відомі типи симетричних перетворень.
2. Який елементарний кут відповідає осі симетрії другого порядку?
3. Чим відрізняються інверсійні осі симетрії від поворотних осей симетрії
4. Яким осям симетрії можуть відповідати кути повороту 60° , 90° , 120° , 180° ?

Практична робота № 3

МЕТОДИ ПОБУДОВИ ПЛАСКИХ ПРОЕКЦІЙ

КРИСТАЛІЧНИХ МНОГОГРАННИКІВ

Мета роботи: навчитися будувати стереографічні і гномостереографічні проекції кристалічних многогранників.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Зовнішня форма природних кристалів, як правило, є доволі складною. Для її зображення, а також для зображення елементів симетрії кристалів та для проведення вимірів двогранних кутів між їх відповідними гранями в кристалографії застосовують різні види проекцій. Відповідно до закону сталості кутів, величини двогранних кутів між відповідними гранями кристала є сталими та однозначно характеризують грані кристала.

Центральні сферичні проекції вдало передають ці кутові співвідношення кристалічних многогранників. Для цього кристалічний багатогранник заміняють *полярним комплексом*, що представляє собою сукупністю нормалей до граней многогранника,

які перетинаються в одній точці в центрі многогранника. Якщо полярний комплекс помістити у центр сфери довільного радіусу (сфера проєкцій) та знайти сліди перетину елементів комплексу зі сферою, то отримаємо *сферичну проєкцію полярного комплексу*.

Зручнішими для зображення та кристалографічних вимірів є пласкі проєкції – *стереографічні та гномостереографічні*. Для перетворення об'ємної сферичної проєкції у пласку потрібно сферу проєкцій перетнути площиною Q . За площину стереографічної проєкції приймається екваторіальна площина, на яку сфера проєктується у вигляді кола проєкції.

Принцип побудови стереографічної проєкції показаний на рис. 3.1. В одному із полюсів (південному) сфери проєкцій розташовують точку зору S .

Щоб спроектувати напівпрямку, наприклад OA , проводимо пряму AS від полюсної точки A цього напрямку на сфері проєкції до точки зору S . Тоді перетин лінії AS із колом проєкції точка a є стереографічною проєкцією напрямку $OA.N$

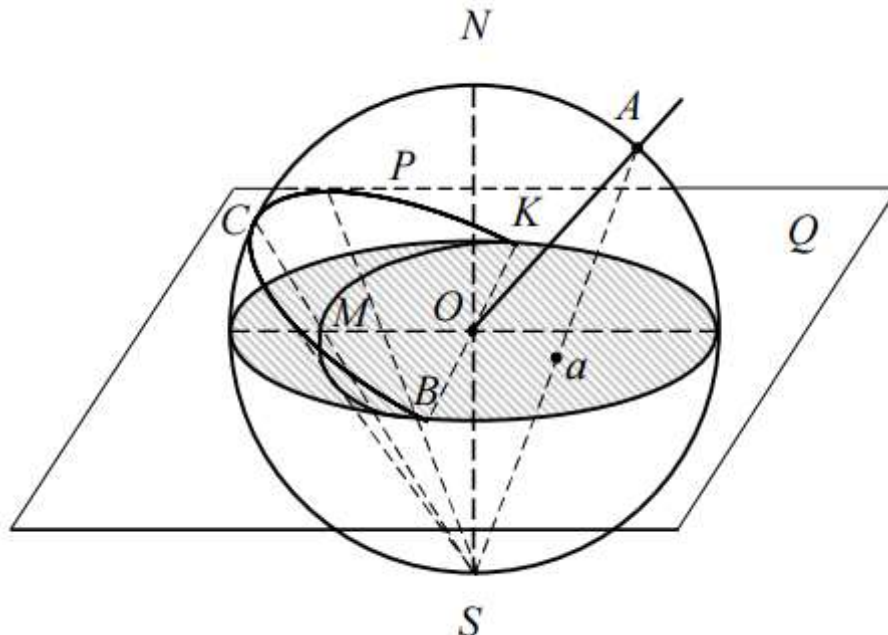


Рис. 3.1. Принцип побудови стереографічної проєкції напрямку OA і площини P

Стереографічна проєкція вертикального напрямку зображується точкою в центрі кола проєкції.

Стереографічна проекція горизонтального напрямку зображується точкою на межі кола стереографічної проекції.

Стереографічна проекція похилого напрямку зображується точкою у середині кола проекції, яка не співпадає з його центром.

Щоб отримати стереографічну проекцію площини P , необхідно усі точки дуги $ВСК$, яка утворюється на перетині площини P зі сферою проекцій, сполучити з точкою зору S , прямими. В результаті отримуємо конус проекцій, який на перетині з площиною проекцій Q утворить дугу $ВМК$. Ця дуга, що спирається на кінці діаметру кола проекцій, є стереографічною проекцією площини P .

В кристалографії стереографічні проекції застосовують для зображення елементів симетрії кристалічних многогранників. *Стереографічна проекція горизонтальної вісі симетрії* зображується двома діаметрально протилежними точками на колі проекції.

Стереографічна проекція вертикальної вісі симетрії – точками, що накладаються одна на одну в центрі кола проекції.

Стереографічна проекція похилої осі симетрії – точками у середині кола проекцій.

Стереографічна проекція вертикальної дзеркальної площини симетрії зображується діаметральними подвійними лініями.

Стереографічна проекція горизонтальної дзеркальної площини симетрії, яка співпадає з площиною кола проекцій, позначається подвійною лінією вздовж лінії кола проекцій (два концентричні кола).

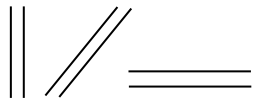
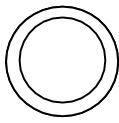
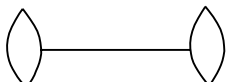
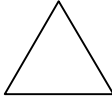
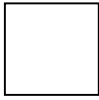
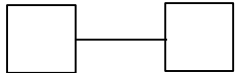
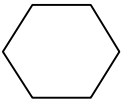
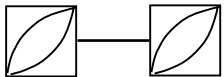
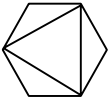
Стереографічні проекції похилої дзеркальної площини симетрії є дугами, що спираються на діаметр кола проекцій і позначаються подвійними лініями.

Умовне позначення осей симетрії та площин дзеркального відбиття на стереографічній проекції наведено в таблиці 3.1.

Для зображення граней многогранника використовують *гномостереографічні проекції* (від грецького слова “гномон” – нормаль). При цьому зображують не многогранник, а його полярний комплекс, тобто не грані кристала, а нормалі до граней.

Таблиця 3.1

**Умовні позначення елементів симетрії кристалічних
багатогранників на стереографічній проекції**

Назва елемента симетрії		Умовне позначення	Зображення елементів симетрії відносно площини проекції	
			перпендику- лярно та похило	паралельно
Площина дзеркального відбиття		P		
Центр симетрії		C	C	
Поворотні вісі порядків	другого	L_2		
	третього	L_3		
	четвертого	L_4		
	шостого	L_6		немає
Інверсійні вісі порядків	третього	$L_{\bar{3}}$		немає
	четвертого	$L_{\bar{4}}$		
	шостого	$L_{\bar{6}}$		немає

Площиною гномостереографічної проекції, як і для стереографічної проекції, служить екваторіальна площина сфери проекцій Q .

Щоб одержати гномостереографічну проекцію площини, проводять нормаль від цієї площини до перетину зі сферою проекції, а потім отриману полюсну точку з'єднує з точкою зору S прямою.

Щоб побудувати, гномостереографічні проекції нормалей, що перетинають сферу в нижній півсфері, переносять точку зору з південного полюсу сфери S у північний полюс N . Проекції граней, розташованих вище площини проекції, позначають кружками, а нижніх – хрестиками. Іноді верхню грань зображують порожнім кружком, нижню – зачорненим.

Горизонтальної грані проектується в центрі кола проекції (верхня – кружком, нижня – хрестиком), вертикальної грані – на самому колі проекції, а похилі грані – усередині його. Чим більше кут нахилу до осі OZ похилої грані, тим далі від центру розташовується точка, що є її проекцією.

Порядок виконання роботи

1. Визначити елементи симетрії кристалічного многогранника та записати сингонію та категорію, до яких належить многогранник.
2. Визначити спеціальну координатну систему для кристалічного многогранника і встановити його в ній.
3. Зобразити стереографічну і гномостереографічну проекції кристалічного многогранника.

Приклад. На рис. 3.2. зображені загальний вигляд тетрагональної діпіраміди (а) та її стереографічна (б) і гномостереографічна (в) проекції.

Елементи симетрії кристала – L_4L_25PC . Сингонія – тетрагональна. Категорія – середня. Вибираємо за вісь OZ – вісь L_4 , за осі OX і OY – координатні осі L_2 .

Питання та завдання для самоконтролю

1. Яке основне призначення стереографічних проекцій?
2. Чим відрізняються стереографічна і гномостереографічна проекції кристала?
3. Принцип побудови стереографічної проекції.
4. Де на гномостереографічній проекції розташовуються вертикальні грані кристала?
5. Як відрізнити на гномостереографічній проекції верхню і нижню грані кристала?

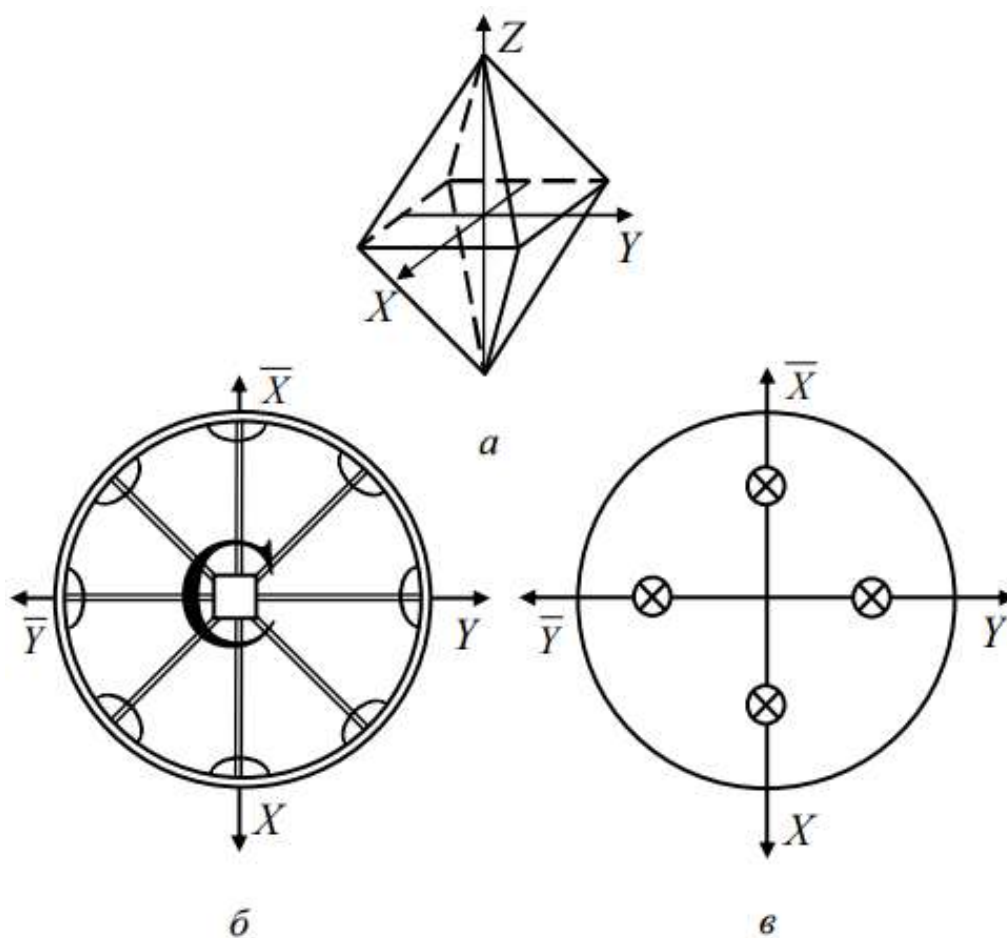


Рис. 3.2. Загальний вид та проекції тетрагональної діпіраміди: а – загальний вигляд тетрагональної біпіраміди;
б – стереографічна проекція;
в – гномостереографічна проекція

Практична робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСІВ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІЧНИХ МНОГОГРАННИКІВ

Мета роботи: вивчити принципи визначення класів симетрії та навчитись записувати міжнародний символ для класів симетрії.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Площини симетрії, осі симетрії прості та інверсійні, центр симетрії знаходяться в кристалах у різних сполученнях. Число можливих сполучень елементів симетрії в кристалічних многогранниках обмежено через відсутність у кристалах осей симетрії п'ятого, сьомого і більш високих порядків і певного числа способів взаємного розташування елементів симетрії. Якщо у многограннику є єдиний напрямок, що не повторюється, то такий напрямок називається *особливим* або *одиничним*.

Відповідно до числа одиничних напрямків та симетрії всі кристали поділяються на три *категорії*: вищу, середню та нижчу.

До вищої категорії відносять кристали, що не мають одиничних напрямків, а осей порядків вище другого мають декілька.

Середню категорію складають кристали, що мають один одиничний напрямок та декілька осей другого порядку.

До нижчої категорії відносять кристали, що мають декілька одиничних напрямків і не мають осей вище другого порядку.

Три категорії, в свою чергу, поділяються на сім *сингоній*. У сингонію об'єднують кристали, що мають однакову симетрію елементарних комірок та однакову систему координат.

До вищої категорії належить лише одна сингонія – *кубічна*; до середньої три сингонії – *тригональна*, *тетрагональна* та *гексагональна*; до нижчої також три – *ромбічна*, *моноклінна* та *триклінна*.

Сім сингоній, у свою чергу, поділяються на 32 класи. *Класом симетрії* називається повна сукупність (комбінація) елементів симетрії кристалічного многогранника.

Російський кристалограф А. В. Гадолін теоретичним шляхом вивів всі 32 класи симетрії кристалічних многогранників.

Для виведення класу симетрії зазвичай беруть два або три елементи симетрії (елементи симетрії, що породжують), і знаходять потім (наприклад, розмножуючи пробну грань і проекції) інші (породжені) елементи симетрії.

Повну сукупність елементів симетрії (клас) можна записувати не тільки за допомогою формули елементів симетрії. Широко застосовується *міжнародний символ класу симетрії*. На відміну від формули симетрії міжнародний символ налічує лише три позиції на яких записують лише деякі характерні елементи симетрії, що входять у формулу симетрії, так звані *породжуючі елементи симетрії*. Повна формула симетрії легко може бути виведена з міжнародного символу з урахуванням теорем сполучення елементів симетрії і правил запису міжнародних символів класів симетрії (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Правила запису міжнародного символу класу симетрії

Сингонія	Позиція в символі		
	1-а	2-а	3-я
Триклинна	Лише один символ, що відповідає будь-якому напрямку в кристалі		
Моноклинна	Єдина вісь 2 або площина m вздовж осі OY		
Ромбічна	Вісь 2 або площина m вздовж осі OX	Вісь 2 або площина m вздовж осі OY	Вісь 2 або площина вздовж осі OZ
Тригональна	Головна вісь симетрії	Вісь 2 або площина m вздовж осей OX, OY, OU	Діагональні осі 2 або площина m
Гексагональна			
Тетрагональна	Те саме	Вісь 2 або площина m вздовж осей OX, OY	
Кубічна	Координатні елементи симетрії	вісь 3	Діагональні елементи симетрії

Цифри в міжнародному символі класу симетрії позначають порядок вісі симетрії (1,2,3,4,6), розташованої (або розташованих) у певному напрямку.

Символ m позначає одну (або декілька) площину симетрії. Символ n/m означає вісь n -го порядку і площину симетрії m (горизонтальну) перпендикулярну до цієї вісі

Особливе значення мають цифри 1 і $\bar{1}$ що позначають відповідні класи симетрії триклинної сингонії. Клас 1 формально позначає наявність осі симетрії першого порядку L_1 , як єдиного елемента симетрії, тобто відсутність площин симетрії, осей симетрії другого, третього, четвертого та шостого порядків, а також центру симетрії.

Клас $\bar{1}$ містить єдиний елемент симетрії – центр симетрії, що формально подається як інверсійна вісь першого порядку. У класах симетрії нижчої категорії у міжнародний символ переважно записують площини симетрії (за їх відсутності – вісі симетрії). Елементів симетрії тут небагато, виняток складає клас mmm , у міжнародному символі якого зазначені три взаємно перпендикулярні площини симетрії (наведене позначення даного класу є скороченим, бо утворюється від повного $2/mmm$, де послідовно зазначені вісь L_2 , горизонтальна площина симетрії, дві вертикальні площини симетрії).

У класах симетрії середньої категорії на першій позиції в міжнародному символі записується вертикальна вісь симетрії вищого по рядку (3; 4; 6; $\bar{3}$; $\bar{4}$; $\bar{6}$) потім (на другій позиції) – або горизонтальні координатні осі симетрії (наприклад, клас 622), або координатні вертикальні площини симетрії (клас $6mm$). Якщо є горизонтальна площина симетрії, то її записують таким чином – $6/m$. На третій позиції вказуються діагональні елементи симетрії – або горизонтальні осі симетрії другого порядку (клас $\bar{6}m2$) бо вертикальні площини симетрії (клас $4/mmm$). Наприклад, схема формування міжнародного символу класу симетрії $4/mmm$ така:

$$L_4 L_2 5PC = L_4^B L_2^{\Gamma} 1P^{\Gamma} 2P^B, \text{ коорд. } 2P^B, \text{ діагон. } C,$$

де L_4^B – вертикальна вісь четвертого порядку – 4;

$1P^{\Gamma}$ – горизонтальна площина симетрії, розташована перпендикулярно до L_4^B – /m;

$2P^{B, \text{коорд.}}$ – дві площини симетрії у координатних напрямках – m.

У класах симетрії вищої категорії в міжнародному символі спочатку записується символ трьох однакових елементів симетрії, що розташовуються в трьох взаємно перпендикулярних (координатних) напрямках – чи осі симетрії ($3L_2$, $3L_4$, $3L_4$) и площини симетрії; потім пишеться цифра 3, яка вказує, що кожний з цих класів симетрії, містить $4L_3$, розташовані як просторові діагоналі в кубі; і, нарешті, указуються елементи симетрії в діагональному напрямку (якщо вони є, у класі 432 – це шість осей L_2).

Порядок виконання роботи

1. Визначити елементи симетрії кристалічного многогранника, вказати сингонію і категорію до яких він належить.

2. Побудувати стереографічну проекцію елементів симетрії кристалічного многогранника, виділяючи елементи симетрії в координатних напрямках. Проаналізувати кратність того або іншого елемента симетрії, взаємозв'язок між окремими елементами симетрії. Наприклад, при наявності центру симетрії число парних осей симетрії дорівнює числу площин симетрії (площини перпендикулярні осям симетрії парного порядку).

3. У записі міжнародного символу перевагу віддають площинам симетрії. Наприклад, за наявності в координатному напрямку осі симетрії і нормалі до площини симетрії в міжнародному символі указується лише площина симетрії.

4. У класах симетрії кубічної сингонії необхідно фіксувати увагу на різниці між координатними і діагональними елементами симетрії і їх кратності (три для координатних і шість для діагональних). У кубічних кристалах завжди присутні чотири осі симетрії L_3 , що розташовуються як об'ємні діагоналі в кубі. У кубічних кристалах координатні елементи симетрії повторюються тричі ($3L_4, 3L_4, 3L_2, 3P$)

У кубічній сингонії діагональні елементи симетрії повторені шість разів ($6L_2$, $6P$). У кубічних кристалах число площин симетрії кратно трьом: а - коли кристал містить тільки координатні площини симетрії (нормалі їх збігаються з координатними напрямками), то їх буде три (наприклад, $m\bar{3}$); б - діагональних площин симетрії в кристалі шість (наприклад, $\bar{4}3m$) в – якщо кристал містить як координатні, так і діагональні елементи симетрії, загальне число площин симетрії буде дорівнює дев'яти (наприклад, $m\bar{3}m$).

5. На підставі теорем про сполучення елементів симетрії кристалічних многогранників записати міжнародний символ класу кристала.

6. Стрілками вказати місцезнаходження елементів симетрії, які входять до міжнародного символу, на стереографічній проекції (рис. 11 б). Приклад: На рисунку 4.1. а представлено кубічний кристал. Формула елементів симетрії для даного кристала має вид: $3L_44L_36L_29PC$.

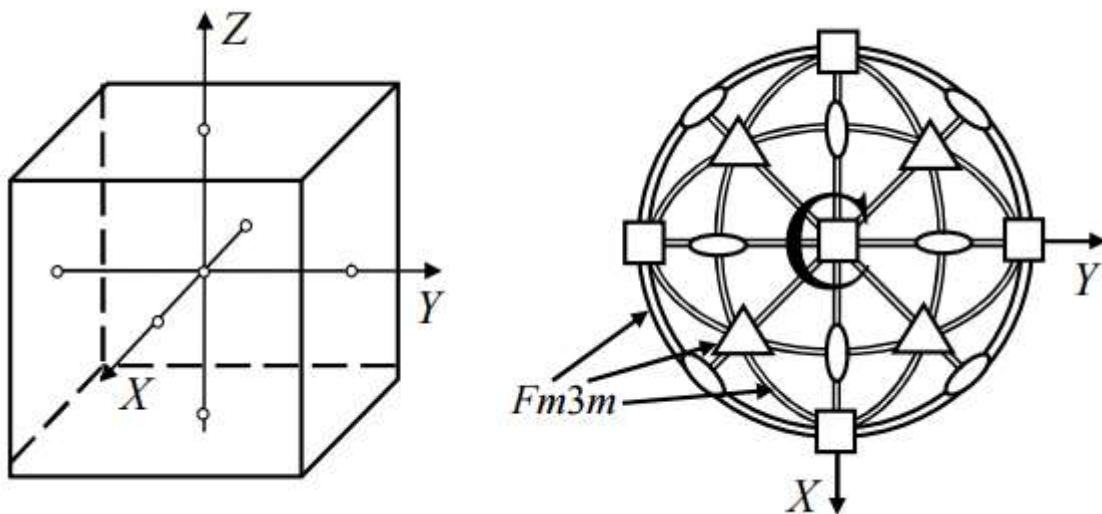


Рис. 4.1. Зовнішній вигляд кристала кубічної сингонії та його стереографічна проекція: а – кристал кубічної сингонії; б – стереографічна проекція

Після зображення стереографічної проекції кристала (рис. 4.1. б), виділимо координатні і діагональні елементи симетрії: три площини симетрії координатні, позначимо символом m ; чотири осі L_3 –

символом 3 ; шість площин симетрії діагональних – символом m . У результаті одержуємо міжнародний символ класу кристала кубічної сингонії $m\bar{3}m$.

Питання та завдання для самоконтролю

1. Що називають класом симетрії?
2. Що називають сингонією?
3. Які елементи симетрії входить у клас симетрії $3m$?
4. Чим відрізняються класи симетрії 32 і 23 ; $3m$ і $\bar{3}m$; $\bar{4}2m$ і $43m$; $mm2$, $4mm$

Практична робота № 5

ОПИС ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Мета роботи: навчитися виділяти елементарну комірку в кристалічній структурі, визначати її тип, координаційні числа і координаційні багатогранники, числа структурних та формульних одиниць.

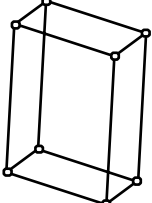
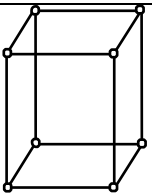
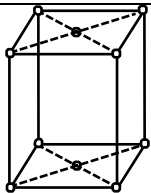
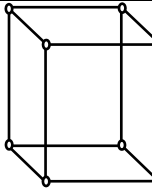
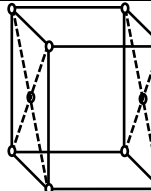
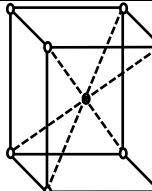
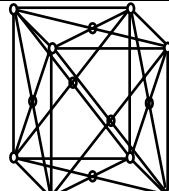
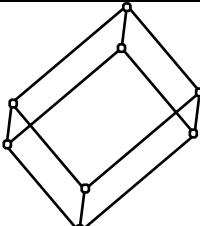
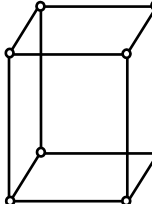
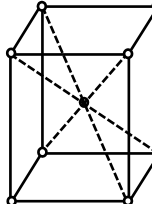
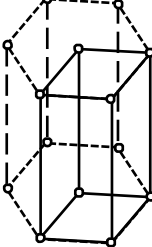
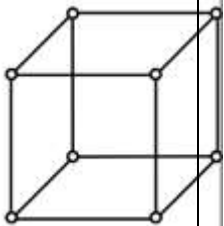
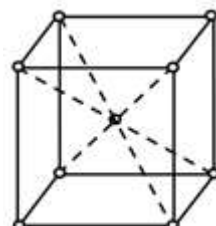
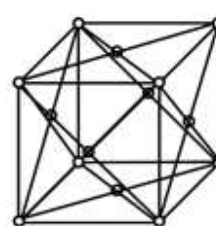
ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Все різноманіття кристалічних структур описується 14-ма комірками (гратками) Браве, які відрізняються за формою і симетрією. Перелік цих ґраток і їх розподіл по сингоніях наведені в таблиці 5.1.

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є *число структурних одиниць*, тобто кількість атомів, що припадає на одну комірку. Відношення чисел структурних одиниць атомів різного виду визначає стехіометричну формулу хімічної сполуки.

Під поняттям “*число формульних одиниць*” мають на увазі кількість формул (молекул) даної сполуки, що припадають на одну елементарну комірку. Формула – це сукупність атомів в емпіричній або брутто-формулі, яка показує загальне число атомів в молекулі даної речовини.

Розподіл ґраток Браве по сингоніях

Сингонія, осьові одиниці	Типи ґраток Браве			
	Примітивна	Базоцент- рована А, В, С	Об'ємно- центрована І	Гранецент- рована F
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (ромбоедрична) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Координаційне число визначає кількість найближчих до атома чи іона, що розглядається, сусідніх однотипних атомів чи іонів кристалічної структури. Якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднати прямими лініями та утворюється *координаційний многогранник*. Атом, для якого будується координаційний многогранник, знаходиться у його центрі.

Координаційний многогранник отримують, якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднують прямими лініями. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться в центрі многогранника.

Виділення елементарної комірки. Для вибору ґратки Браве, необхідно знайти 3 найкоротші некомпланарні трансляції a , b , c , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на однакових вузлах. Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3 основні умови:

- а) симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала;
- б) елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів;
- в) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Визначення типу ґратки Браве. Цей метод в основному пов'язаний з виявленням додаткових трансляцій. Вся різноманітність структур описана 14 ґратками Браве (табл.5.1).

Для усіх сингоній характерно наявність примітивних комірок, що не містять додаткових трансляцій. Лише в ромбічних структурах є 4 типи ґраток Браве. Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлено особливістю симетрії, яка дозволяє вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє трьом основним умовам.

Для кристалічних структур гексагональної сингонії замість прийнятої раніше базоцентрованої елементарної комірки типу C у вигляді гексагональної призми використовують елементарну комірку типу P у вигляді паралелепіпеда з основою у формі ромба з кутом при вершині 120° . Ця комірка втричі менша колишньої базоцентрованої C -комірки. При переході від P до C -комірки потрібно врахувати трьохкратне зменшення об'єму елементарної комірки і відповідну

зміну кількості атомів в ній, а також числа формульних одиниць.

Визначення числа структурних одиниць, стехіометричного відношення і числа формульних одиниць. При визначенні числа структурних одиниць необхідно враховувати, що елементарна комірка геометрично представляє собою паралелепіпед, а атоми чи іони - сфери. Тому положення атома в елементарній комірці визначає, яка частина сфери відноситься до вибраної комірки. Якщо розглядати атом, розташований у вершині елементарної комірки (окрім тригональної і гексагональної сингонії), де сходяться одночасно 8 комірок, то одній комірці буде належати лише $1/8$ частина даного атома. Якщо атом знаходиться на ребрі, то він одночасно належить чотирьом коміркам і частка його внеску становить $1/4$. Атом розташований на грані елементарної комірки належить двом коміркам і тому на кожну з них припадає по $1/2$ атома. Лише атоми, які знаходяться в середині комірки, повністю належать до неї.

Таким чином, при визначенні числа структурних одиниць необхідно частину внеску кожного атома помножити на їх кількість і результати скласти. Число структурних одиниць, як правило, виражається цілим числом.

Визначення хімічної чи стехіометричної формули сполуки базується на підрахунку числа атомів кожного елемента, що приходить на одну елементарну комірку.

Визначення координаційних чисел і координаційних багатогранників. Розглядаючи моделі кристалічних структур речовини, можна впевнитись, що будь-який атом або іон в найщільнішій кубічній чи гексагональній упаковці атом в шарі оточений трьома атомами, але його оточення атомами із сусідніх шарів різне. В одному випадку на найближчій відстані знаходяться 2 атоми, тоді координаційні числа відповідно дорівнюють 3 і 2; в другому - 12, тоді координаційні числа 3 і 12.

Розгляд структур, що складаються з двох або більше типів атомів, потребує визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників, як для однойменних атомів, так і для атомів різного типу

Порядок виконання роботи.

1. Виділити елементарну комірку і зобразити її.
2. Спроекувати елементарну комірку на площину (001).
3. Визначити сингонію і тип комірки Браве.
4. Визначити число структурних одиниць, а для хімічних сполук – число формульних одиниць.
5. Визначити координаційні числа і координаційні багатогранники.

Питання та завдання для самоконтролю

1. Яким вимогам повинна відповідати елементарна комірка?
2. Перерахуйте сингонії, в яких зустрічається просторова комірка Браве типу I.
3. Запишіть трансляції для решіток Браве P, F, C, I.
4. Визначте число структурних одиниць для міді.
5. Визначте число формульних одиниць для NaCl.
6. Назвіть координаційні числа і координаційні багатогранники для алмазу і 6-Fe.

Практична робота № 6 МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

МЕТА РОБОТИ

Ознайомитися з методиками вирощування кристалів: із пари, із розчинів і із розплавів.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Методи вирощування кристалів надзвичайно численні і різноманітні. У промисловості і дослідних і лабораторіях кристали вирощують: із парів, із розчинів, із розплавів, із твердої фази і багатьма спеціальними способами, як, наприклад, синтез шляхом

хімічних реакцій, синтез при високих тисках, електролітична кристалізація, кристалізація із гелей та інше.

Вирощування з парів застосовується в основному для отримання епітаксійних плівок і ниткоподібних кристалів. З газової фази можна виростити і кристали, дуже досконалі, правильно ограновані, але відносно невеликі.

Методи **сублімації**, тобто кристалізації речовини з власної пари, зручні для тих речовин, які легко сублімуються, не переходячи в рідку фазу (нафталін, йод, карбід кремнію, CdS). Вирощування проходить в закритій посудині (запаяні скляні або кварцеві трубки), в якій є дві температурні області: в одній температура вища за температуру сублімації, в іншій - значно нижча. У першій посудині кристал перегоняється, у другій росте на стінках посудини або на приманці.

Для кристалізації із газової фази широко використовують хімічні транспортні реакції, перевага яких полягає в тому, що кристалізацію можна вести при температурах, значно менших, ніж температура сублімації. Схема методу транспортної реакції (рис. 6.1) полягає в тому, що над початковою речовиною проходить потік газу, що утворює і виносить з собою газоподібні продукти реакції, які осідають потім у зоні кристалізації.

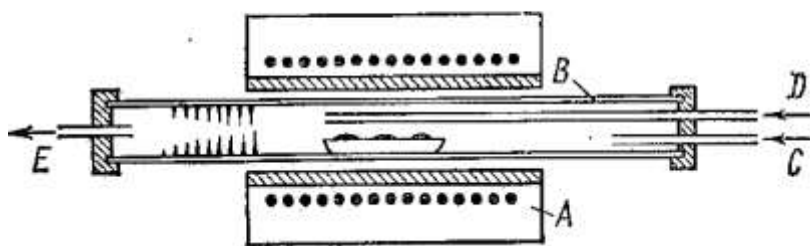


Рис. 6.1. Схема вирощування кристала CdS за методом газотранспортної реакції: А – піч; В – посудина, на дні якої знаходиться металевий кадмій; С – введення водню, D – введення сірководню; E – виведення продуктів реакції

Наприклад, монокристалльні плівки CdS вирощують при безперервному потоці водню і сірководню над металевим кадмієм. Швидкості зростання кристалів із газової фази невеликі, близько декількох мікрметрів за 1 годину.

Вирощування з розчинів. Цей спосіб ґрунтується на дифузії молекул розчиненої речовини до зростаючого кристала при зниженій температурі, або збільшеній концентрації. Вирощування, як правило, проводять на приманках. З розчинів вдається вирощувати досконалі кристали, без внутрішньої напруги, добре ограновані, дуже великі (до десятків кілограмів). Досконалість кристала тим вища, чим менша швидкість росту. При вирощуванні з розчинів швидкість росту, як правило становить соті частки міліметра за 1 годину, так що процес вирощування іноді триває місяцями. Малі швидкості зростання є недоліком розчинних методів через велику тривалість процесу вирощування. З розчинів вирощують кристали водорозчинних сегнетоелектриків (сегнетова сіль, ізоморфні сегнетоелектрики, тригліцинсульфат, етилендіамінтарtrat та інші), галун, селітру, цукор і т. п.

На рис. 6.2 зображена проста схема вирощування кристалів із розчину методом охолодження. Посудина Б з розчином А міститься в посудині Д'юара В. Концентрація розчину зростає через те, що розчинність речовини зменшується при охолодженні.

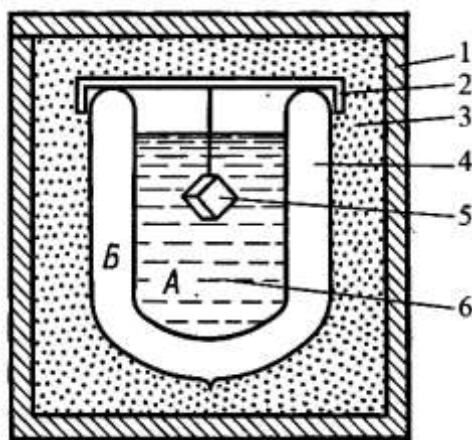


Рис. 6.2. Схема вирощування кристалів із розчину методом охолодження: 1 – контейнер; 2– кришка; 3 – наповнювач; 4 - посудина Д'юара; 5 – кристал; 6 – розчин.

Зменшення розчинності при зниженні температури спостерігається у більшості речовин. Існує, проте, небагато речовин з так званою ретроградною розчинністю, що ростуть при зниженні температури. Для них, природно, метод кристалізації шляхом зниження температури непридатний.

На рис. 6.3 показано дві прості схеми вирощування кристалів із розчинів шляхом випаровування розчину (схеми за А.В.Шубниковим)

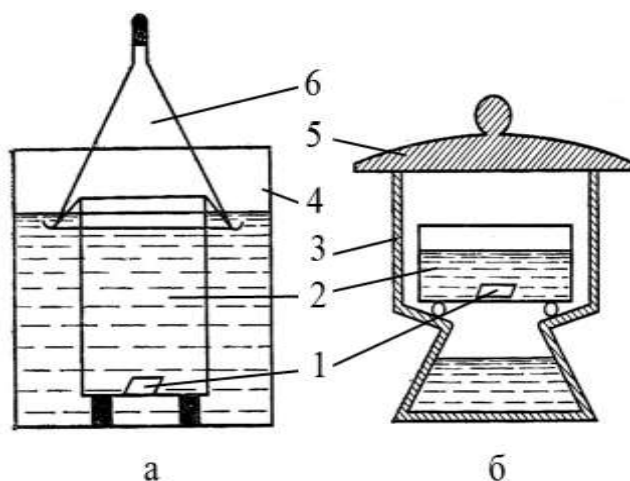


Рис. 6.3 Найпростіші схеми вирощування кристалів із розчину шляхом випаровування: 1 – кристал; 2 – посудина з розчином; 3 – ексикатор; 4 – посудина з водою; 5 – кришка ексикатора; 6 – скляна воронка

На рис. 6.3а посудина із зростаючим кристалом 1 - так званий кристалізатор - поміщена у велику посудину з водою для того, щоб зменшити коливання температури в розчині. Розчин 2 випаровується в повітря. Згори кристалізатор нещільно прикритий скляною лійкою 6, щоб запобігти попаданню пилинок з повітря в розчин, тому що будь-яка порошинка неминуче стане новим центром кристалізації і на ній почнуть рости нові, дрібні, так звані паразитні кристали, що заважають зростанню основного кристала. На рис. 3б кристалізатор із зростаючим кристалом 1 поміщено в ексикатор 3, на дні якого міститься речовина, що поглинає вологу з розчину, через що знову-таки збільшуються концентрація речовини в розчині і приманка 1, що розміщена на дні ексикатора, зростає. Обидві схеми (рис. 6.3)

придатні для дослідів з вирощування кристалів у будь-якій шкільній або студентській лабораторії.

На рис. 6.4 показана складніша схема вирощування з розчину (схема А. В. Шубникова).

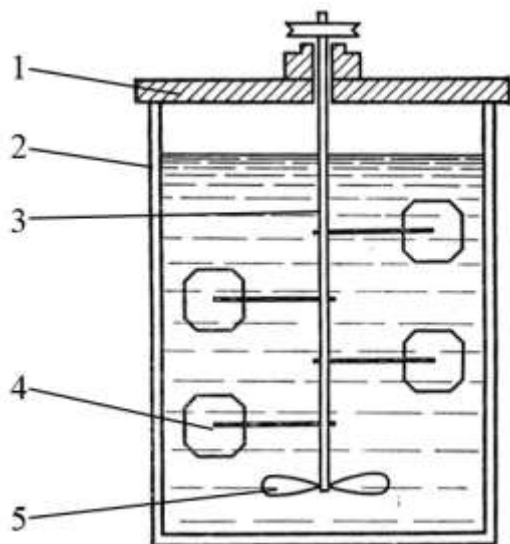


Рис. 6.4. Вирощування кристалів із розчину шляхом випаровування з обертанням зростаючих кристалів: 1- кришка; 2 - ємність з розчином; 3 – вал; 4 - кристали "приманки"; 5 - вентилятор

Концентрація речовини в розчині збільшується завдяки випаровуванню розчинника. Приманки, на яких ростуть кристали, обертаються в розчині, внаслідок чого зменшується вплив нерівномірного розподілу концентрації розчину і форма кристала виходить досконалішою, а міра дефектності зменшується.

На рис. 6.5 ще більш ускладнена схема: приманки зі зростаючими кристалами обертаються в розчині, і, крім того, відбувається циркуляція розчину. У середній посудині підтримується температура більш висока, ніж температура кристалізації, тому речовина, що знаходиться на дні посудини, розчиняється.

Пересичений розчин, що утворюється при цьому, за допомогою мішалки перекачується з середньої посудини в праву, в якій температура дорівнює температурі кристалізації. У правій посудині розчин охолоджується, перемішується і, залишаючись пересиченим, надходить по нижній трубці в ліву посудину, де змішується з тим розчином, з якого виростає кристал; збіднені частинки розчину, стають легші, піднімаються вгору і виносяться з лівої посудини в праву, де вони знову розчиняють речовину, що знаходиться на дні.

Таким чином, кристал росте в умовах безперервного підживлення розчину.

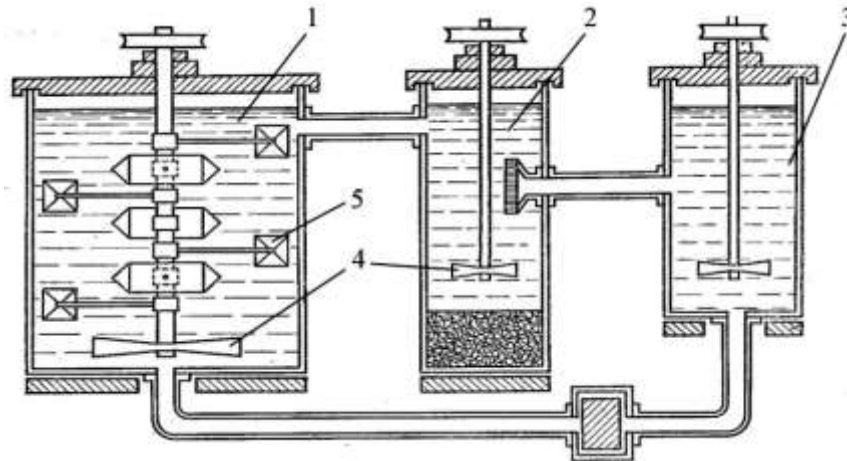


Рис. 6.5. Схема вирощування кристала із розчину з циркуляцією розчинника: 1 - ліва посудина; 2 - права посудина; 3 - ліва посудина; 4 – мішалка; 5 - кристали "приманки"

Особливий метод кристалізації з розчинів - це гідротермальний синтез, застосовуваний для речовин, у яких розчинність при кімнатній температурі і нормальному тиску мала, а при підвищенні тиску і температури вона різко підвищується. Принцип методу полягає в безперервному перенесенні розчиненої речовини конвекційними потоками, які утворюються в розчині через наявність градієнта температури. Гідротермальний метод особливо широко застосовується для вирощування синтетичного кварцу (рис. 6.6).

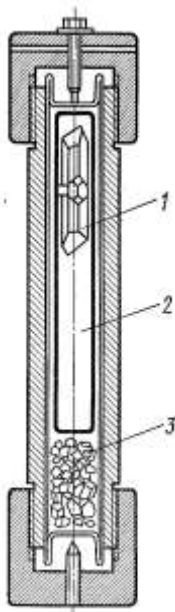


Рис. 6.6. Схема гідротермального вирощування кристалів кварцу:
1 - кристал, який росте на затравці;
2 - лужний розчин;
3 - вихідна речовина

Кварц вирощують з лужних розчинів при 400°C в автоклавах під тиском до 10^8 Па. У нижній частині автоклава температура вища, ніж у верхній, тому початкова речовина, що міститься на дні автоклава, розчиняється. Пересичений розчин, що утворився, циркулюється по автоклаву і, піднімаючись вгору, живить зростаючий кристал. Початковою речовиною для вирощування більших кристалів кварцу служить природний низькосортний полікристалічний кварц.

При гідротермальному синтезі ріст кристала проходить надзвичайно повільно (приблизно 1 мм або навіть 0,1 мм за день), і кристали зростають досконалими. Гідротермальний синтез вимагає складної і громіздкої апаратури, автоклави потрібно робити зі спеціальних матеріалів, стійких при високих температурах і тисках, антикорозійних і таких, що не взаємодіють з вирощуваною речовиною і її розчином. Окрім кварцу гідротермальним методом вирощують окисел цинку, гранати, алюмосилікати, вольфрамати.

Особливо потрібно зупинитися на методах зростання з розчинів у розплаві, вживаних для речовин, що важкорозчинні в звичайних рідинах або розкладаються при нагріванні і плавляться лише при дуже високих температурах. Такі речовини - титанат і цирконат барію, гранати, флюорит, рутил, кальцит, ферити та ін. Розчинником є розплавлені солі або оксиди, які в рідкому стані необмежено змішуються зі зростаючою речовиною, але не утворюють з ним твердих розчинів або сполук і не впливають на властивості вирощуваного кристала. Це накладає особливі вимоги на вибір розчинника і матеріалу для кристалізаційної апаратури; найчастіше користуються платиновими контейнерами. Для вирощування з розчинів у розплаві застосовують ті самі способи, що і для звичайної кристалізації з розчинів, тобто повільне охолодження, випаровування або циркуляцію розчину в полі температурного градієнта з перенесенням речовини. Основною проблемою методу є підбір розчинників і матеріалу для апаратури. Кристали ростуть кристалографічно огранованими; дефекти, що виникають в кристалі, обумовлені в основному входженням розчинника в кристал.

Вирощування з розплавів застосовується в промисловості найширше. Є декілька груп методів, що поділяються залежно від способу відведення тепла в розплаві: зміна температури при нерухливому тиглі; переміщення кристала в полі температурного градієнта; переміщення тигля або печі в полі температурного градієнта; безтигельні методи.

Перевагами методів кристалізації з розплаву є відносна простота апаратури, можливість використання високих швидкостей зростання - до десятків міліметрів за годину і вирощування дуже великих кристалів - до декількох десятків кілограмів. Але зростаючі кристали містять безліч дефектів, які утворюються через температурні напруги при зростанні і в основному в процесі охолодження готового кристала. Після зростання потрібен спеціальний відпал.

До першої групи методів відноситься метод Киропулоса (рис 6.7.)

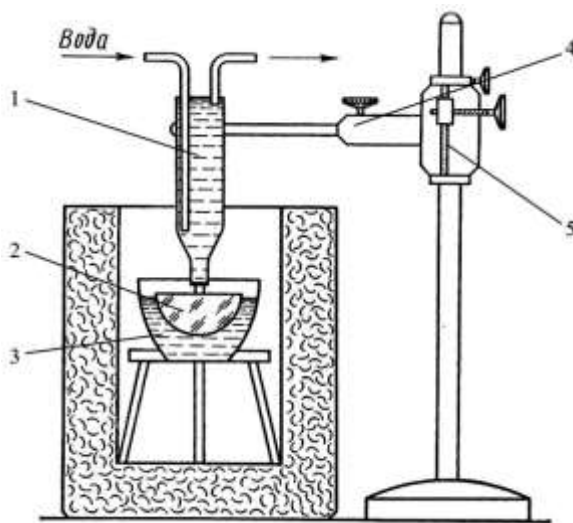


Рис. 6.7. Схема установки для вирощування кристалів з розплаву за методом Киропулоса: 1 – холодильник; 2- кристал "приманка"; 3 - нерухомий тигель з розчином; 4 – утримувач; 5 - підйомник

Розплав знаходиться в нерухомому тиглі, від зростаючого кристала безперервно відводиться тепло: приманка закріплена на холодильнику, який охолоджується проточною водою. У міру зростання кристала холодильник піднімають (автоматично або вручну) так, щоб при зіткненні з розплавом був не увесь кристал, а

лише невеликий шар, прилеглий до зростаючої поверхні. Метод Киропулоса застосовують для вирощування оптичних лужно-галоїдних і металевих кристалів.

З другої групи найбільш поширений, метод Чохральського, застосовуваний в основному для вирощування напівпровідникових кристалів, - германію, кремнію, сполук GaAs, InSb та ін., а також монокристалів металів. Приманка (затравка), опущена в розплав, змочується розплавом і підводиться над його поверхнею з розплавом, що до неї прилип (рис. 6.8). Підйомний механізм, який витягує затравку, охолоджується проточною водою. Як і в методі Киропулоса, зростання відбувається завдяки відведенню тепла від зростаючого кристала, але відмінність цих двох методів полягає в тому, що в методі Киропулоса кристал росте в розплаві, а в методі Чохральського - над розплавом.

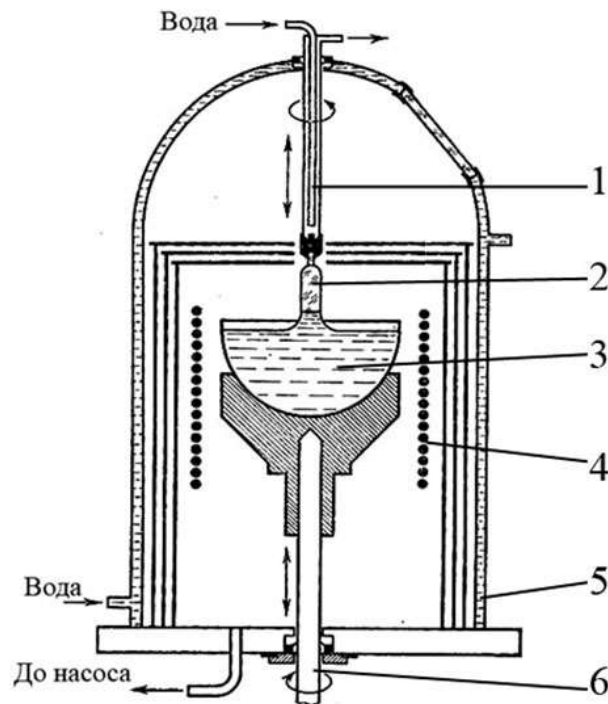


Рис. 6.8. Схема вирощування кристалів із розчину за методом Чохральського: 1 – холодильник; 2 – затравка; 3 - ємність з розчином; 4 – нагрівач; 5 - охолоджуємий кожух; 6 - обертово-підйомний механізм

Швидкість витягування монокристала з розплаву має дорівнювати швидкості кристалізації; остання, у свою чергу, залежить від градієнта температури біля фронту кристалізації. Головна перевага методу Чохральського полягає в тому, що зростаючий кристал не обмежений стінками посудини. Тому його можна застосовувати для вирощування речовин, що сильно розширюються при твердінні (наприклад, германій, тверднучи, збільшує свій об'єм на 5%).

У третій групі методів розглянемо метод Бриджмена - Стокбаргера (рис. 6.9).

Запаяний тигель 3 з розплавом повільно опускається в печі 2, спіраль якої 4 намотана нерівномірно, так, що всередині печі є область, більш нагріта, ніж вгорі і внизу. Найкращий розподіл температури з висотою печі зображено на рис. 9 б. Кристалізація починається на нижньому кінці тигля в мить, коли він переходить з верхньої зони печі в нижню. У міру опускання тигля поступово зростаючий кристал заповнює увесь тигель.

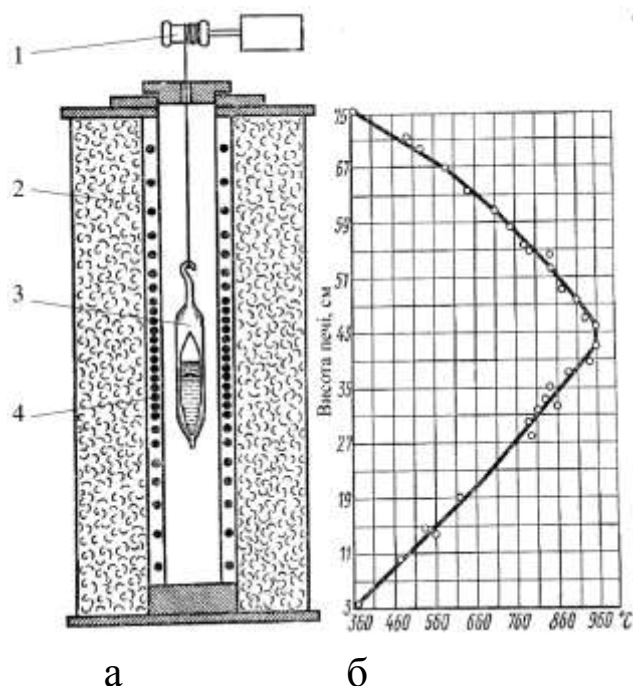


Рис. 6.9. Схема вирощування кристалів з розплаву за методом Бриджмена-Стокбаргера (а) і розподіл температури з висотою печі (б).

Схема (б) дана для конкретного випадку, коли температура кристалізації дорівнює 950°C . 1 - підйомний механізм; 2 - піч; 3 - тигель з розплавом; 4 - нагрівачі

Метод Бриджмена відрізняється від методу Чохральського тим, що закристалізовується увесь об'єм розплаву, що міститься в циліндричному контейнері. Метод Бриджмена широко застосовується для вирощування жароміцних матеріалів. Вирощування відбувається шляхом безперервного переміщення зразка в керамічній формі у вертикальному кристалізаційному пристрої печі для спрямованої кристалізації (рис. 6.10). Основною перевагою методу Бриджмена є його технічна простота.

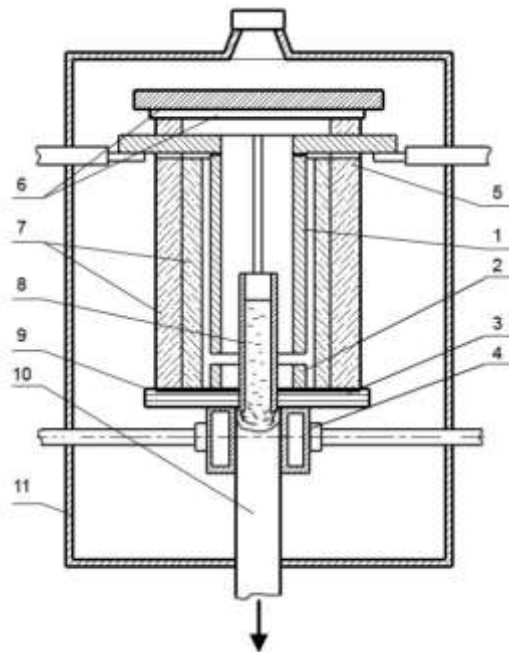


Рис. 6.10. Схема установки (за методом Бриджмена) для спрямованої кристалізації жароміцних матеріалів:

1, 2 – графітові нагрівачі опору; 3 – нижні теплові екрани; 4 – кільцевий водо охолоджуваний холодильник; 5 – бічні теплові екрани; 6 – верхні теплові екрани; 7 – корпус теплових екранів; 8 – керамічна форма з розплавом; 9 – графітова пробка; 10 – водоохолоджуваний шток-кристалізатор; 11 – корпус вакуумної камери

Проте в кристалі можуть виникнути великі напруження через те, що він обмежений стінками тигля.

У методі зонної кристалізації матеріал міститься в ампулі 1, на одному кінці якої поміщена монокристалічна приманка 2 (рис. 6.11).

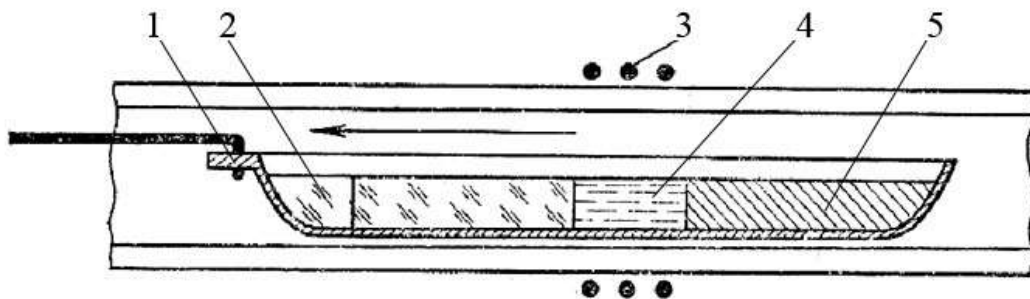


Рис. 6.11 Схема вирощування кристалів із розплаву за методом зонної кристалізації 1 - ампула; 2 - приманка; 3 - нагрівач; 4 - розплав; 5 - матеріал

Вузький нагрівач 3 плавить матеріал 5 на невеликій ділянці у вузькій зоні біля приманки, а далі розплавлена зона переміщається вздовж зливка від приманки, яка починає зростати. Переміщення розплавленої зони робиться або рухом нагрівача вздовж зливка, або рухом ампули зі зливком крізь нагрівач. При зростанні кристала одночасно відбувається очищення матеріалу: домішки відтісняються в кінець зростаючого кристала. Повторюючи неодноразово зонні переміщення, можна добитися дуже високої міри очищення матеріалу і досконалості кристала. Методом зонної кристалізації вирощують дуже багато речовин.

З четвертої групи розглянемо значно поширений метод Вернейля, широко застосовуваний для вирощування рубіна, шпінелів, гранатів, оксидів (рис.6.12). Метод Вернейля - перший із промислових методів кристалізації, розроблений ще на початку XX століття.

Метод Вернейля належить до безтигельних методів. Сутність його полягає в такому: порошок початкового матеріалу 1 засипається через полум'я газу 2 і, розплавляючись в цьому полум'ї, падає на кристал 3, який росте подібно сталагміту. Недоліком методу є, передусім, дуже велика температурна напруга в готовому кристалі.

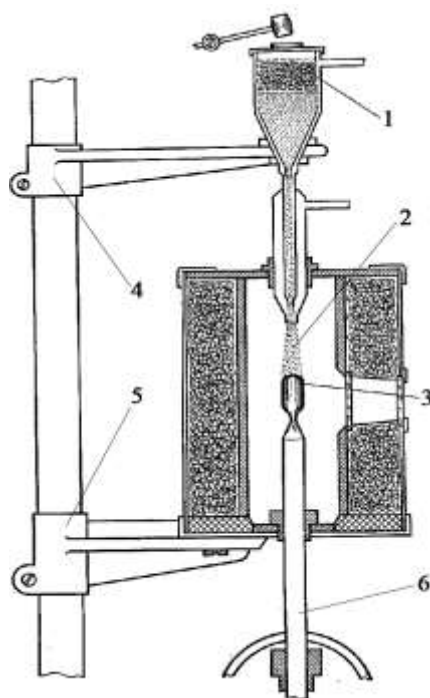


Рис. 6.12. Схема вирощування кристалів із розплаву за методом Вернейля: 1 - порошок початкового матеріалу; 2 - полум'я газу; 3 – кристал; 4 – верхній кронштейн; 5 – нижній кронштейн; 6 - тримач

Метод Вернейля належить до безтигельних методів. Сутність його полягає в такому: порошок початкового матеріалу 1 засипається через полум'я газу 2 і, розплавляючись в цьому полум'ї, падає на кристал 3, який росте подібно сталагміту. Недоліком методу є, передусім, дуже велика температурна напруга в готовому кристалі.

Метод Багдасарова (рис. 6.13) полягає в такому: в контейнер 5, що має форму човника, завантажують речовину, що кристалізується, розплавляють її шляхом переміщення контейнера крізь зону нагріву і закристалізовують. Для отримання строго орієнтованого монокристала у вершину човника встановлюють приманку 1 і візуально спостерігають як за моментом затравлення, так і за процесом кристалізації.

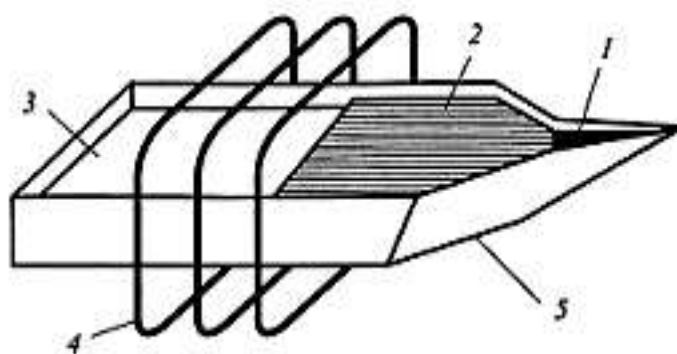


Рис. 6.13. Схема установки для вирощування монокристалів методом Багдасарова: 1 – приманка; 2 – моно-кристал; 3 – розплав; 4 – нагрівач; 5 – контейнер

Вирощування монокристалічних матеріалів за допомогою спрямованої кристалізації отримало великий розвиток не лише в дослідницький, але і в промисловій техніці. Окрім названих вище, у промисловості і дослідницьких лабораторіях застосовується безліч інших методів вирощування кристалів. Техніка вирощування кристалів безперервно вдосконалюється, у міру того, як швидко росте і поширюється застосування кристалів.

Порядок виконання роботи

1. На рисунках наведені найпоширеніші схеми вирощування кристалів з парів, розчину і розплаву. Необхідно ознайомитись із ними, вивчити і законспектувати.

2. Робота по вирощуванні монокристалів $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $NaCl$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та ін. виконується студентами індивідуально в лабораторії (за окремим завданням та методикою)

Питання та завдання для самоконтролю

1. Назвіть основні методи вирощування кристалів.
2. Що таке вирощування кристалів з пари? Назвіть приклади.
3. Які методи вирощування кристалів з розчину ви знаєте?

Наведіть приклади.

4. У чому сутність вирощування кристалів з розплаву?

Назвіть декілька прикладів.

5. У чому полягає метод вирощування кристалів за Шубниковим?

6. Поясніть сутність гідротермічного синтезу кристалів.

7. Охарактеризуйте метод Киропулоса.

8. Наведіть схему вирощування кристалів за методом Чохральського.

9. У чому полягає вирощування кристалів за методом Бриджмена?

10. Які переваги при вирощуванні кристалів має метод зонної кристалізації?

11. Охарактеризуйте метод Вернейля.

12. Поясніть сутність методу Багдасарова.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Говорун Т. П., Пчелінцев В. О., Дегула А. І. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія» – Суми: Сумський держ. ун-т, 2011, – 95 с.
2. Бірюкович Л. О. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія» для студентів усіх форм навчання напряму підготовки 6.050403 «Інженерне матеріалознавство» – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 52 с.
3. Бірюкович Л. О. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія» - Київ: Політехніка, 2005. – 32 с.
4. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 132 Матеріалознавство / Л. О. Бірюкович ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 234 с.
5. Куровець М. І. Кристалографія і мінералогія. – Львів: Світ, 1996. – 236 с.
6. Шеченко Л. Л. Кристалохімія. – Київ. – Вища школа. 1993. – 174 с.
7. Гладишевський С. І., Бодак О. І. Методичні вказівки до лабораторних робіт з кристалографії. – Львів: Вища школа, видавництво при Львівському у-ті, 1974. – 130 с.
8. Розин К. М., Гусев Є. Б. Практическое руководство по кристаллографии кристаллохимии. – М.: Металлургия, 1985. – 167 с.
9. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

Навчальне видання

**Менчук Василь Васильович
Раскола Людмила Анатоліївна**

КРИСТАЛОХІМІЯ

***МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
до практичних занять з курсу***

В авторській редакції

Підп. до друку 09.03.2022. Формат 60х84/16.

Ум. друк. арк. 2,79. Тираж 12 пр.

Зам. № 2451.

Видавець і виготовлювач

**Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова**

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua