

**Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

**Л. О. Бірюкович**  
**КРИСТАЛОГРАФІЯ, КРИСТАЛОХІМІЯ ТА**  
**МІНЕРАЛОГІЯ**  
**Підручник**

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як підручник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 132 «Матеріалознавство»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

**УДК 548.1**

Рецензенти: **Туркевич Володимир Зіновійович**, доктор технічних наук, професор, академік НАН України, директор інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України;

**Бякова Олександра Вікторівна**, доктор технічних наук, старший науковий співробітник відділу фізики метастабільних сплавів і руйнування високоміцних матеріалів інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Відповідальний редактор:

**Юркова Олександра Іванівна**, доктор технічних наук, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 10 від 12.11. 2018 р. )

Електронне мережне навчальне видання  
**КРИСТАЛОГРАФІЯ, КРИСТАЛОХІМІЯ ТА МІНЕРАЛОГІЯ**  
 Підручник

Кристалографія, кристалохімія та мінералогія [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 132 Матеріалознавство / Л. О. Бірюкович ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2.832 Кбайт). – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 234 с.

Розглянуто основні поняття і закони класичної кристалографії ідеальних кристалів, кристалохімічні закономірності будови кристалічних твердих тіл, основи мінералогії: походження (генезис) мінералів, їх діагностичні властивості і промислову класифікацію.

Практичні роботи присвячені аналітичному опису кристалічних многогранників і кристалічних структур. Наведено методичні рекомендації для виконання домашньої контрольної роботи. Надано контрольні питання для перевірки знань. Наведено предметний покажчик термінів вжитих у підручнику.

Для студентів матеріалознавчих, металургійних та машинобудівних спеціальностей вищих технічних навчальних закладів.

Використання класичних джерел інформації для підготовки матеріалів підручника дає можливість авторові не посилатись на ці джерела в тексті.

## ЗМІСТ

---

<b>ВСТУП.....</b>	<b>8</b>
<b>Розділ 1 ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Загальна характеристика кристалів.....</b>	<b>12</b>
1.1.1. Предмет і задачі кристалографії.....	12
1.1.2. Поняття про кристал і кристалічну речовину.....	13
1.1.3. Найважливіші макроскопічні властивості кристалів .....	14
<b>1.2. Елементи симетрії кристалічних многогранників .....</b>	<b>16</b>
1.2.1. Симетрія – головна властивість кристалів.....	16
1.2.2. Елементи симетрії кристалічних многогранників 1 і 2	
роду.....	18
1.2.3. Формула елементів симетрії.....	23
1.2.4. Теореми про сполучення елементів симетрії	
кристалічних многогранників .....	24
<b>1.3. Поняття структури кристалів і просторової ґратки.....</b>	<b>30</b>
1.3.1. Види твердих речовин.....	30
1.3.2. Закономірності розміщення частинок у твердих	
речовинах.....	32
1.3.3. Структура кристала і просторова ґратка.....	37
<b>1.4. Кристалографічні категорії, сингонії та системи</b>	
<b>осей координат .....</b>	<b>39</b>
1.4.1. Одиничні напрямки .....	39
1.4.2. Поділ кристалів за одиничними напрямками та	
симетрією на категорії .....	39
1.4.3. Класи симетрії (точкові групи).....	41
<b>1.5. Вибір кристалографічних систем координат.....</b>	<b>43</b>
1.5.1. Вибір систем координат для кристалів вищої категорії.....	43

1.5.2. Вибір систем координат для кристалів середньої категорії .....	43
1.5.3. Вибір систем координат для кристалів нижчої категорії....	45
1.5.4. Метод кристалографічної установки многогранників та запис міжнародного символу елементів симетрії .....	47
<b>1.6. Метод кристалографічного індексування. Закони кристалографії.....</b>	<b>50</b>
1.6.1. Символи вузлів .....	50
1.6.2. Символи рядів (ребер).....	50
1.6.3. Символи площин (граней) .....	53
1.6.4. Закон цілих чисел (закон Гаюї) .....	55
1.6.5. Закон Браве .....	57
1.6.6. Закон сталості кутів.....	58
<b>1.7. Кристалографічні проєкції.....</b>	<b>60</b>
1.7.1. Формула Вульфа-Брегга .....	60
1.7.2. Поняття полярного комплексу .....	62
1.7.3. Сферична проєкція .....	62
1.7.4. Стереографічна проєкція .....	65
1.7.5. Гномостереографічна проєкція.....	67
1.7.6. Гномонічна проєкція .....	68
<b>1.8. Форми кристалів .....</b>	<b>69</b>
1.8.1. Загальна і частинна прості форми .....	69
1.8.2. Опис простих форм кристалів нижчої та середньої категорій .....	72
1.8.3. Опис простих форм кристалів вищої категорії.....	78
1.8.4. Переважний розвиток простої форми в залежності від умов росту .....	81
Контрольні питання до розділу 1 .....	82

<b>Розділ 2 СТРУКТУРНА КРИСТАЛОГРАФІЯ І ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ .....</b>	<b>86</b>
<b>2.1. Основні типи ґраток Браве, їх характеристики та розподіл за сингоніями .....</b>	<b>86</b>
2.1.1. Ґратки Браве.....	86
2.1.2. Умови вибору ґраток Браве .....	87
2.1.3. Основні типи ґраток Браве.....	90
<b>2.2. Елементи симетрії кристалічних структур .....</b>	<b>92</b>
2.2.1. Площин ковзкого відображення .....	93
2.2.2. Ґвинтові осі.....	99
2.2.3. Теореми сполучення елементів симетрії кристалічних структур .....	101
<b>2.3. Просторові групи симетрії і правильні системи точок .....</b>	<b>111</b>
2.3.1. Просторові групи симетрії.....	111
2.3.2. Правильні системи точок .....	112
2.3.3. Правила запису символу просторової групи .....	113
<b>2.4. Елементи кристалохімії .....</b>	<b>115</b>
2.4.1. Поняття ефективного атомного (іонного) радіусу .....	115
2.4.2. Граничні типи хімічного зв'язку .....	118
2.4.3. Координаційні числа та координаційні многогранники ...	124
2.4.4. Побудова структур за допомогою координаційних полієдрів .....	126
2.4.5. Ближній порядок і дальній порядок .....	127
2.4.6. Число структурних та формульних одиниць .....	129
<b>2.5. Щільність упаковки частинок в структурах .....</b>	<b>131</b>
2.5.1. Щільно упакований шар частинок .....	131
2.5.2. Типи порожнин в одно- і двошаровій щільній упаковці...	132
2.5.3. Багатошарові упаковки .....	134

2.5.4. Політипія і політипи.....	137
2.5.5. Ізоморфізм і ізоморфні структури.....	140
2.5.6. Поліморфізм і види поліморфних перетворень.....	143
Контрольні питання до розділу 2.....	147
<b>Розділ 3 ОСНОВИ МІНЕРАЛОГІЇ.....</b>	<b>149</b>
<b>3.1. Генезис мінералів.....</b>	<b>149</b>
3.1.1. Будова Землі.....	149
3.1.2. Поняття про мінерали.....	149
3.1.3. Генезис мінералів.....	151
3.1.4. Ендогенні мінерали і родовища.....	156
3.1.5. Екзогенні мінерали і родовища.....	158
3.1.6. Метаморфізовані мінерали і родовища.....	160
<b>3.2. Діагностичні властивості мінералів.....</b>	<b>161</b>
3.2.1. Морфологічні особливості мінералів.....	161
3.2.2. Твердість.....	165
3.2.3. Питома вага.....	167
3.2.4. Колір.....	167
3.2.5. Колір риси.....	169
3.2.6. Блиск і прозорість.....	169
3.2.7. Спайність та злам.....	170
<b>3.3. Мінерали промислового значення.....</b>	<b>172</b>
3.3.1. Класифікація мінералів промислового значення.....	172
3.3.2. Самородні елементи.....	173
3.3.3. Сульфідні.....	176
3.3.4. Галоїдні сполуки.....	178
3.3.5. Оксиди.....	179
3.3.6. Карбонати, сульфати, вольфрамат, фосфати.....	182

3.3.7. Силікати і алюмосилікати .....	184
Контрольні питання до розділу 3 .....	185
<b>Розділ 4 ПРАКТИЧНІ РОБОТИ .....</b>	<b>187</b>
<b>Практична робота № 1 Визначення елементів симетрії</b>	
<b>кристалічних многогранників .....</b>	<b>187</b>
<b>Практична робота № 2 Вибір координатних систем для опису</b>	
<b>кристалічних многогранників і метод індексування граней</b>	
<b>кристалічних многогранників .....</b>	<b>194</b>
<b>Практична робота № 3 Методи побудови пласких проєкцій</b>	
<b>кристалічних многогранників .....</b>	<b>200</b>
<b>Практична робота № 4 Визначення класів симетрії кристалічних</b>	
<b>многогранників .....</b>	<b>206</b>
<b>Практична робота № 5 Визначення простих форм і їх комбінацій у</b>	
<b>кристалічних многогранниках .....</b>	<b>211</b>
<b>Практична робота № 6 Опис елементарної комірки кристалічної</b>	
<b>структури .....</b>	<b>216</b>
<b>Розділ 5 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ</b>	
<b>ДОМАШНЬОЇ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ .....</b>	<b>221</b>
<b>ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>224</b>
<b>ДОДАТОК А .....</b>	<b>226</b>
<b>ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....</b>	<b>227</b>

## ВСТУП

---

**М**інералогію і кристалографію відносять до числа найважливіших і найстародавніших наук, що зберегли своє фундаментальне значення і у наш час. З найдавніших часів мінерали привертали увагу людей і використовувались ними у практичних цілях. Ще в палеоліті (древній кам'яний вік, до 12000 років до н. е.) людина навчилася вибирати серед кам'яних уламків найбільш тверді і гострі шматки кременю, обсидіану, кварцу тощо, які мали форму сокири, ножа або вістря стріли. Ці уламки спочатку використовувалися первісною людиною майже без усякої обробки.

Пізніше в мезоліті (12000–7000 років до н. е., середній кам'яний вік) широкого розповсюдження набула обробка каменю технікою сколювання, а в неоліті (7000–3000 років до н. е.) і техніка шліфування кам'яними порошками. У кінці неоліту техніка виготовлення виробів із каменю досягла високої досконалості, що дозволило майстрам того часу отримувати із каменю вироби із внутрішніми порожнинами і отворами, голки, тонкі пластинки, сокири та ножі. Використовуючи зволожену глину, вдавалося формувати з неї сосуди різної форми, обпалювання яких у багатті дозволяло надавати їм достатньої міцності. Вважається, що до кінця мезоліту первісна людина знала і використовувала для своїх цілей не менше 40 мінералів і гірських порід.

Перехід від кам'яних знарядь праці і побуту до металевих вважається першою технічною революцією, що обумовила колосальне зростання продуктивності праці майстрів і значне поліпшення якості виробів. Окрім того, виявилось, що з металу можна виготовляти такі вироби, які неможливо було зробити з каменю, наприклад дріт, лист, труби. І ще, металеві вироби



допускали ремонт. Першими металами, які використовувалися людиною, були самородна мідь, а потім бронза (сплав міді з плумбумом, арсеном). Близько 1000 років до н. е. почався залізний вік, який продовжується і у наш час. Цей перехід привернув увагу людей до руд міді, олова, заліза (гематит, магнетит, сидерит, бурий залізняк) тощо і дав поштовх до розвитку мінералогії як науки, яка спочатку являла собою лише сукупність практичних порад і рецептів, необхідних для успішних пошуків корисних копалин (“мінера” (грец.) – зразок, руда; “логос” (грец.) – слово). Таким чином, розвиток мінералогії тісно пов’язаний із розвитком металургії і хімії.

Перші рукописи і книги з мінералогії були створені китайським ученим Сан-Хей-Діном (500 років до н. е., описано 17 мінералів), учнем Аристотеля Теофрастом (300 років до н. е., описано 16 мінералів), іранським алхіміком Джабіром ібн Хайяном (751–825 рр.), арабським філософом і математиком аль-Кінді (800–879 рр.).

Ломоносов М. В. (1711–1765 рр.) був родоначальником російської школи мінералогії. Він склав перший каталог зразків мінералів для російської Академії Наук (3000 зразків) і видав у 1763 р. книгу “Первые основания рудных дел” (з додатком “О слоях земли”). У книзі була інформація щодо властивостей руд, методів їх пошуку, видобування і плавлення. Окрім того, М. В. Ломоносов висловив низку цінних думок щодо походження мінералів, форм кристалів і механізмів їх росту.

Сучасна мінералогія відіграє велику роль у освоєнні багатств земних надр, пошуку нових родовищ корисних копалин. Масштаби видобутку залізних руд швидко зростають. З початку залізного віку і до 1900 р., тобто за 3000 років, людство добуло 1 млрд. т руди, а з 1901 до 1980 р. 12 млрд. т. У сферу металургійної переробки залучаються нові типи руд, що вимагає зміни традиційних методів їх видобутку, збагачення, кускування і

плавлення. Вирішення цих задач неможливе без глибокого знання мінералогії вихідної сировини.

Історію кристалографії прийнято відраховувати від 1669 р. У цей рік данські вчені зробили два фундаментальних відкриття: Нільс Стенсен (Николас Стено) (1638–1686 рр.) сформулював закон сталості відповідних кутів у кристалах, а Расмус Бартолін (1625–1698 рр.) відкрив явище подвійного заломлення світла в кристалах ісландського шпату.

Велике значення для розвитку кристалографії мали роботи таких вчених як Рене Жюст Гаюї (1743–1822 рр.), Огюст Браве (1811–1863 рр.), Уільям Хайд Волластон (1766–1828 рр.), Йоган Гессель (1796–1872 рр.) та багатьох інших, які на підставі аналізу зовнішньої форми кристалічних многогранників зробили висновки щодо їх внутрішньої будови.

У 1783 р. француз Р. Гаюї обґрунтував загальну теорію будови кристалів, а у 1813 р. англійський хімік У. Волластон увів поняття кристалічної ґратки. Пізніше у 1866 р. О. Браве довів існування лише 14 елементарних комірок кристалічних структур.

Роботи І. Гесселя (1796–1872 рр.) дозволили у 1831 р. виключно теоретично вивести 32 класи симетрії кристалів, що дозволило розробити систему класифікації кристалів. Подальші дослідження в області росту і симетрії кристалів проводив П. Кюрі (1859–1906).

Ціла епоха в кристалографії і кристалооптиці пов'язана з іменем російського вченого Є. С. Федорова (1853–1919 рр.) – винахідника відомого “універсального фёдоровского столика” до поляризаційного мікроскопу, що дозволило ефективно досліджувати кристали і визначати їх оптичні властивості. У 1891 р. Є. С. Федорову, і незалежно від нього, німецькому математику А. Шенфлісу, вдалося на підставі теорії ґратчастої будови кристалів математично вивести 230 можливих просторових груп симетрії кристалічних ґраток.

Правильність цих уявлень було підтверджено експериментально значно пізніше у 1912 р., завдяки винайденню німецьким фізиком Максом Лауе (1879–1960 рр.) ефекту дифракції рентгенівського випромінювання на кристалах. Розрахунок міжплощинних відстаней в кристалічних ґратках за довжиною хвилі рентгенівського випромінювання став можливим завдяки формулі, яку незалежно один від одного вивели професор Московського університету Ю. В. Вульф та англійські фізики Г. Брегг (батько) і Л. Брегг (син), за що англійці у 1915 році отримали Нобелівську премію.

Завдяки методам М. Лауе і формули Вульфа – Бреґга було досліджено кристалічні структури найважливіших мінералів.

До початку ХХ сторіччя в значній мірі склалися основні розділи кристалографії, пов'язані з геометрією кристалів, їх класифікацією, із законами їх росту і властивостями. Сучасна кристалографія входить у число тих фундаментальних наук, знання з яких конче необхідні інженеру. Адже, дійсно, земна кора, тобто більша частина всіх мінералів і гірських порід, складається із кристалів. Також доведено експериментально, що кристалічну будову мають метали і сплави, кераміка, бетон, цегла, порцеляна і фаянс, тверді шлаки і багато інших технічних речовин і мінералів.

## Розділ 1

# ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ

---

### 1.1. Загальна характеристика кристалів

#### 1.1.1. Предмет і задачі кристалографії

*Кристалографія* – це наука, що вивчає процеси утворення, форми, структуру і фізико-механічні властивості кристалів.

Із наведеного визначення можна зробити висновок, що кристали є предметом який кристалографія всебічно вивчає. І робить вона це застосовуючи специфічний метод – принцип симетрії.

Серед задач кристалографії – вивчення утворення, будови і властивостей кристалів, а також вивчення ідеальної і реальної структури кристалічної речовини.

Окрім того, перед кристалографією постає і низка практичних задач, найважливішою з яких є отримання штучних кристалів. Синтетичні кристали знаходять широке застосування в приладобудуванні і ювелірній промисловості, у радіотехніці, технічній оптиці й акустиці тощо.

Сучасна кристалографія базується на трьох науках – математиці, фізиці, хімії. Це привело до формування трьох розділів кристалографії:

1. *Геометрична кристалографія*, яка займається вивченням зовнішньої форми і симетрії кристалів, геометричних законів кристалографії.

2. *Хімічна кристалографія* або *кристалохімія* – вивчає внутрішню будову кристалічних речовин і її залежність від хімічного складу.

3. *Фізична кристалографія* або *кристалофізика* – розглядає головним чином симетричні закономірності фізичних властивостей кристалів.

### 1.1.2. Поняття про кристал і кристалічну речовину

Слово “κρυστάλλου” – грецьке і у перекладі означає “той, що захолов”. У часи Гомера це слово означало лід. У середні віки через зовнішню подібність до льоду кристалом почали називати гірський кришталь (кварц), а з XVII століття ця назва поширилася на всі тіла, які мають многогранну форму, будь-де знайдені в природі, чи отримані в лабораторії.

*Кристалами* називають тверді тіла, що мають природну форму многогранника і характеризуються закономірним розташуванням у просторі елементарних частинок – атомів, іонів, молекул. До них відносяться природні кристали мінералів, що утворилися у земній корі і синтетичні кристали, отримані в лабораторіях. Кристал може і не мати форму многогранника, але він має такі самі макроскопічні фізичні властивості, як і добре огранений кристал.

Окремі, цілісні кристали називають *монокристалами*, у той час як агрегати хаотично орієнтованих дрібних кристаликів різних розмірів і неправильної форми називаються *полікристалами*.

Кристалічний стан є термодинамічно рівноважним станом твердих тел. Основною властивістю кристалічного стану є наявність правильного (упорядкованого і симетричного) розташування матеріальних частинок у просторі. Частинки, з яких складаються кристали – іони, атоми, молекули, комплекси – розташовані у просторі закономірно і симетрично. Закономірність розташування частинок, їх природа, їх енергетичний спектр і сили зв'язку між ними визначають фізичні властивості *кристалічної речовини*. Кожна кристалічна речовина фіксованого хімічного складу має певну кристалічну структуру. Під *структурою кристала* розуміють

конкретне розташування матеріальних частинок у просторі, симетрію, закони цього розташування.

### **1.1.3. Найважливіші макроскопічні властивості кристалів**

З макроскопічної точки зору кристалічна речовина характеризується трьома основними властивостями, які обумовлені внутрішньою будовою кристалів: однорідністю, анізотропністю і здатністю до само огранювання.

*Однорідність* – властивість фізичного тіла бути однаковим у всьому об'ємі, тобто, однорідним називається таке фізичне тіло, яке в усіх своїх частинах має однакові властивості

Однорідність виявляється у тому, що два однакових елементарних об'єми кристалічної речовини, які однаково орієнтовані в просторі, але вирізані в різних точках цієї речовини, абсолютно однакові за усіма своїми властивостями.

Треба відзначити, що більшість реальних кристалічних речовин мають які-небудь дефекти, а отже, відрізняються недосконалістю. Внаслідок цього абсолютної однорідності в реальних кристалах часто не буває.

Однорідність кристалів виявляється за умови, що елементарні об'єми, які порівнюються, повинні значно перевищувати об'єм матеріальних частинок, з яких ці тіла складаються, бо на субмікроскопічному рівні кристалічне середовище вважається дискретним, переривчастим і тому, якщо об'єми, які порівнюються, є спів мірними із об'ємами матеріальних частинок фізичного тіла, то властивості їх у точках, де є частинка і де вона відсутня, не можуть бути однаковими. Тобто властивості у цьому випадку також є дискретними. Однак для опису більшості властивостей кристалічних речовин достатньо обрати такий об'єм, який буде значно більший за власний об'єм частинок, але значно менший за об'єм кристала у цілому. Саме у такому розумінні кристал є однорідним.

*Анізотропність (нерівність властивостей)* – особливість однорідного тіла, яка полягає у тому, що властивості тіла однакові вздовж паралельних напрямків і неоднакові вздовж непаралельних напрямків.

Гратчаста будова кристалів неминуче пов'язана із анізотропністю. Уздовж паралельних напрямків – рядів ґратки відстані між матеріальними частинками однакові, а уздовж непаралельних напрямків – різні. Тому і фізичні властивості кристалів (твердість, теплопровідність, електропровідність тощо) проявляються в залежності від напрямку в ґратках.

Анізотропним є теплове розширення кристалів. Наприклад, у графіту розширення вздовж вертикальної осі у 14 разів більше, ніж у поперечних до цієї осі напрямках.

Відрізняється у різних напрямках і теплопровідність монокристалів.

І особливо наочною є анізотропія механічних властивостей кристалів. Кристали зі шаруватою структурою – слюда, гіпс, графіт, тальк – у напрямку шарів легко розщеплюються на тонкі листочки, але набагато важче їх розколоти або розрізати у поперечному напрямку.

Твердість кристалів також залежить від напрямку шарів. Це легко побачити, якщо подряпати якимось вістрям грань кристала. В одному напрямку дряпати легше, ніж в іншому і подряпини утворюються різної глибини і ширини.

У деяких кристалічних речовинах ті чи інші властивості ізотропні (рівні властивості), тобто вони однаково проявляються в усіх напрямках. Так, в кубічних кристалах швидкість поширення світла не залежить від напрямку, тобто такі речовини оптично ізотропні.

У полікристалах через велику кількість по-різному орієнтованих кристалів властивості в усіх напрямках однакові (усереднені). Це удавана незалежність властивостей від напрямку в полікристалах називається *квазіізотропністю (хибна ізотропність)*. Якщо в полікристалах складові

кристали зорієнтувати в одному напрямку, то проявляється анізотропія властивостей.

*Здатність до само огранювання* – властивість кристалів приймати многогранну форму за певних умов їх росту. Ця властивість притаманна лише кристалам. Кристали виростають многогранними, бо швидкості росту кристалів у різних напрямках відрізняються. Здатність кристала до само огранювання тісно пов'язана із їх структурою. Так, якщо виточену із кристала кульку (наприклад, з кухонної солі NaCl) помістити у пересичений розчин, то через деякий час кулька вкриється гранями і перетвориться на куб.

Кристали металів зазвичай мають невеликі розміри. Тому металевий виріб складається з дуже великої кількості кристалів, таку будову називають *полікристалічним агрегатом*. Кристали у процесі росту заважають один одному і не мають можливості прийняти правильну форму. Кристали неправильної форми в полікристалічному агрегаті називають *зернами* або *кристалітами*.

## **1.2. Елементи симетрії кристалічних многогранників**

### **1.2.1. Симетрія – головна властивість кристалів**

Симетрія “править” світом кристалів. Це найзагальніша закономірність, що властива будові і властивостям кристалічної речовини. Саме симетрія визначає закони розташування структурних елементів у просторових ґратах, взаємне розташування граней макроскопічного кристала, диктує, за якими напрямком і які фізичні властивості можуть бути в кристалах. Виявити в кристалі специфічні кристалографічні напрями, уздовж яких спостерігаються максимальні значення фізичних властивостей (міцність, теплопровідність, електропровідність тощо) дозволяє знання елементів симетрії кристала. Знаючи симетрію кристалів можна



прогнозувати їх властивості та області застосування. Тому симетрія і є найзагальнішою властивістю кристалічного тіла, а її дослідження – однієї з найважливіших задач кристалографії. Властивість симетрії є проявом загальних фундаментальних законів природи.

Загалом під *симетрією*, що у перекладі з грецької означає співмірність, розуміють своєрідну закономірність, що спостерігається у розташуванні предметів, або їх частин на площині чи в просторі. А отже, симетричні фігури, якими є кристали, будуть складатись із рівних частин, які закономірно повторюються. Цю закономірність виявляють за допомогою деяких допоміжних геометричних образів – площин, прямих і точок, які називають *елементами симетрії*.

Симетричні фігури можуть сполучатись самі із собою в результаті деяких дій – *симетричних перетворень (операцій)*. До таких симетричних операцій, які призводять до самосуміщення фігури (кристала) відносять *обертання, відображення і перенесення*.

Якщо самосуміщення фігури відбувається в результаті дії одного симетричного перетворення, елементи симетрії називаються *простими елементами симетрії*, або *елементами симетрії I роду*. Якщо ж самосуміщення фігури досягається в результаті дії двох послідовно виконаних симетричних перетворень, то такі елементи симетрії називаються *складними*, або *елементами симетрії II роду*.

Симетричні перетворення можна розділити на два типи: 1) *кінцеві*, або *точкові*, за яких хоча б одна точка фігури залишається на місці; 2) *нескінченні*, або *просторові*, за яких не залишається на місці жодна точка фігури. Кінцеві симетричні перетворення відповідають симетрії ідеальних кристалічних многогранників, нескінченні – симетрії структур.

В кристалічних многогранниках до кінцевих елементів симетрії I роду відносять поворотні осі симетрії, площини дзеркального відображення і

центр симетрії, до кінцевих елементів симетрії II роду відносять інверсійні осі симетрії.

Для позначення симетричних перетворень і відповідних їм елементів симетрії в кристалографії використовують умовні позначення. Найбільш розповсюдженими є такі системи позначень: 1) символіка, заснована на формулах симетрії; 2) міжнародна символіка.

### 1.2.2. Елементи симетрії кристалічних многогранників 1 і 2 роду

**Центр симетрії ( $C$  або  $\bar{1}$ ).** Уявна точка усередині фігури, характерна тим, що будь-яка проведена через неї пряма по обидві сторони від неї на рівних відстанях зустрічає однакові (відповідні) точки фігури називається *центром симетрії (інверсії)*. У кристалах, що мають центр симетрії (рис. 1.1), протилежні грані попарно рівні і паралельні, тобто такі кристали складаються із попарно паралельних граней, однакових за розміром і формою, і повернутих одна щодо другої на  $180^\circ$ .

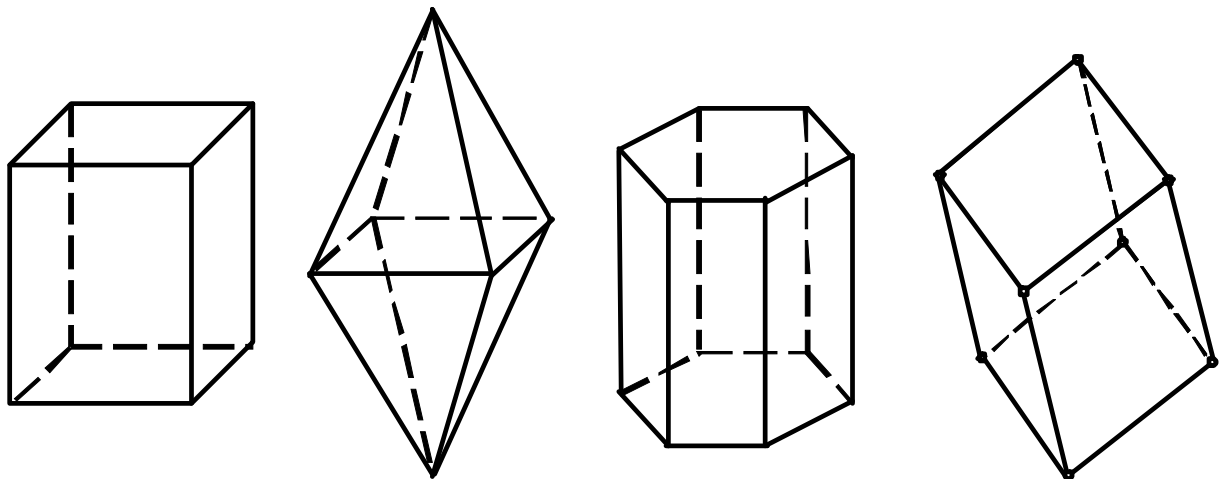


Рис. 1.1. Приклади многогранників, що мають центр симетрії

Щоб переконатися в наявності центра інверсії, потрібно покласти кристал чи його модель на стіл; якщо за будь-яких положень кристала зверху знаходиться грань рівна і паралельна (антипаралельна), то центр симетрії присутній. Якщо ж хоча б для однієї грані не знайдено відповідної їй грань, то центр симетрії відсутній.

**Площина симетрії ( $P$  або  $m$ ).** *Площиною симетрії* називається уявна площина, що поділяє фігуру на дві дзеркально рівні частини, розташовані як предмет і його дзеркальне відображення, тому ці площини ще називають *площинами дзеркального відображення*.

Площини симетрії проходять або уздовж ребра кристала, утворюючи при цьому рівні кути з обома гранями, або по бісектрисі кута між ребрами кристала, що перетинаються, або перпендикулярно до однієї з граней кристала, поділяючи її на дві дзеркально рівні частини (рис. 1.2).

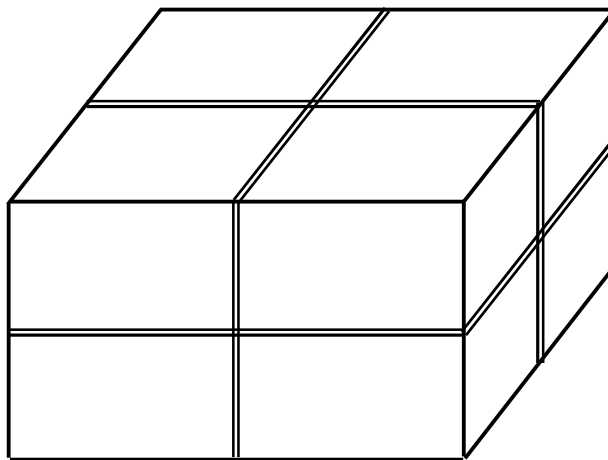


Рис. 1.2. Площини симетрії

**Осі симетрії ( $L_n$  або  $n$ ).** Уявна пряма, обертання навколо якої на деякий кут призводить до самосуміщення фігури називається *віссю симетрії*. Кут повороту за якого відбувається самосуміщення, називається *елементарним кутом повороту  $\alpha$* . За кількістю само суміщень фігури, які

виявляються під час обертання фігури на  $360^\circ$ , визначають порядок осі симетрії  $n$ . Порядок осі симетрії однозначно пов'язаний з елементарним кутом повороту, вираженим у градусах, співвідношенням  $n = 360^\circ/\alpha$ .

У кристалічних многогранниках присутні лише осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Елементарний кут повороту  $\alpha$  для цих осей складає  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  і  $60^\circ$  відповідно. Так як, у кристалах можна провести безліч осей симетрії першого порядку (фігура довільної форми, повернута навколо довільної осі на  $360^\circ$ , обов'язково само суміститься), то ці осі в кристалах не визначають.

У кристалах відсутні осі симетрії п'ятого і вище шостого порядку, що обумовлено закономірною внутрішньою будовою кристалів. За наявності, припустимо, у кристалах осей симетрії п'ятого, сьомого або восьмого порядків, матеріальні частинки повинні розташовуватись у вершинах правильних п'яти-, семи- чи восьмикутників. За такого розташування вузлів пласка сітка не може бути побудована без проміжків (рис. 1.3).

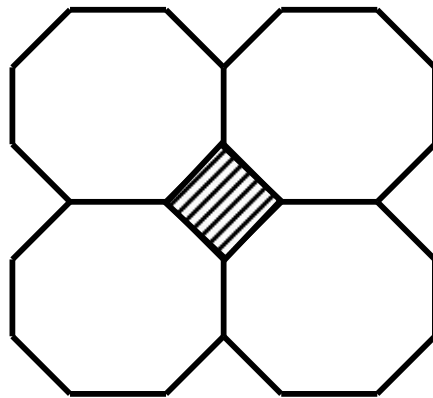


Рис. 1.3. Пласка сітка, що складається з восьмикутників

Наявність таких проміжків створювало б можливість для переміщення частинок, тобто призвело б до нестійкості структури, що не спостерігається у випадку правильних трикутників, шестикутників, прямокутників та

квадратів (рис. 1.4). Докладніше існування осей 1, 2, 3, 4 і 6-го порядків буде розглянуто у підрозділі 2.2.

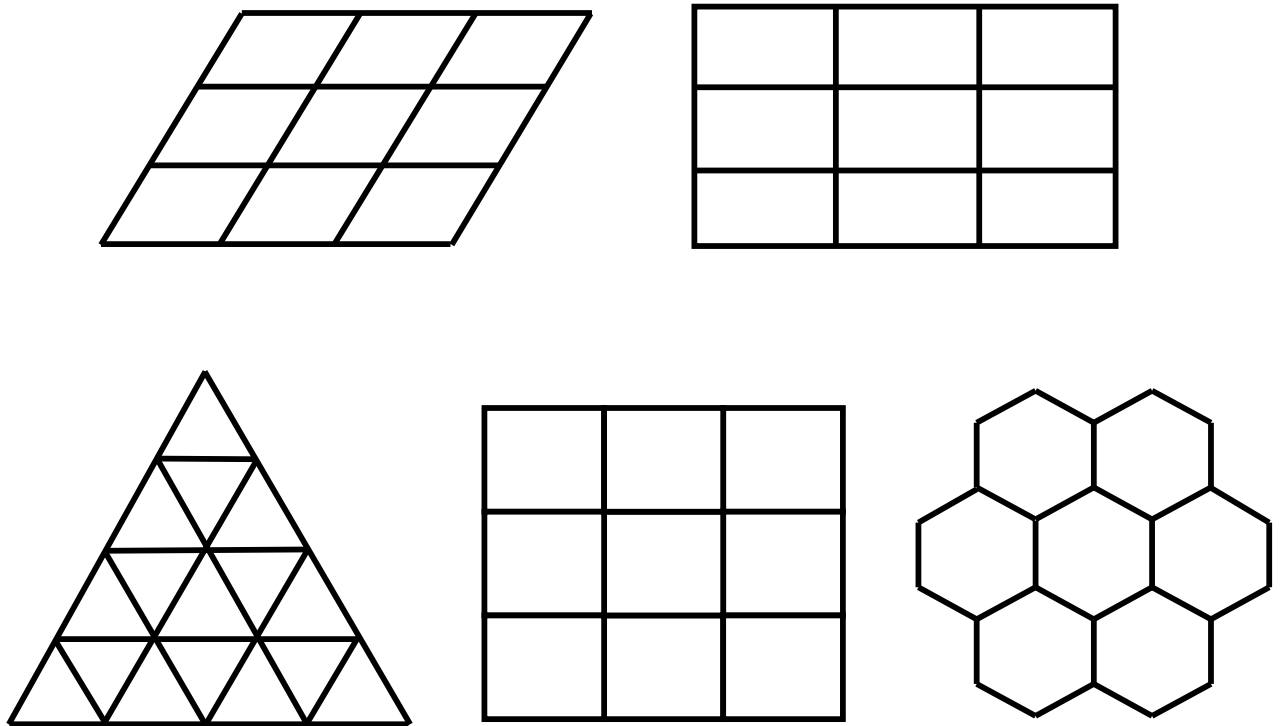


Рис. 1.4. Пласкі сітки, складені з багатокутників з осями симетрії 1, 2, 3, 4 і 6-го порядків

Осі симетрії можуть проходити через середини граней і ребер, а також через середину грані і ребра або вершину, через вершини.

**Інверсійні осі симетрії** ( $L_i \equiv L_n^-, \bar{n}$ ). Інверсійні осі симетрії відносяться до складних елементів симетрії, для яких симетричні перетворення виконуються двома послідовними операціями.

*Інверсійною віссю симетрії* називається така пряма, обертання навколо якої на деякий кут  $\alpha$  з наступним відображенням в центральній точці фігури – центрі інверсії, як в центрі симетрії, призводить до самосуміщення фігури.

Як і поворотні осі, інверсійні осі бувають першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків; інверсійних осей п'ятого і вище шостого порядків не існує.

Інверсійна вісь  $L_{1i}$  еквівалентна центру симетрії, а інверсійна вісь  $L_{2i}$  еквівалентна площині симетрії, тому в кристалах визначають інверсійні осі  $L_{3i}$ ,  $L_{4i}$  і  $L_{6i}$ . Треба також відмітити, що вісь  $L_{3i}$  співпадає із простою поворотною віссю симетрії третього порядку, якщо в кристалічному многограннику є центр симетрії, і самостійного значення  $L_{3i}$  не має. Внаслідок цього характерними елементами симетрії кристалічних многогранників є інверсійні осі  $L_{4i}$  і  $L_{6i}$  порядків.

Дія інверсійної осі четвертого порядку відповідає дії поворотної осі другого порядку за відсутності центра симетрії (наприклад, у тетрагональному тетраедрі (рис. 1.5)).

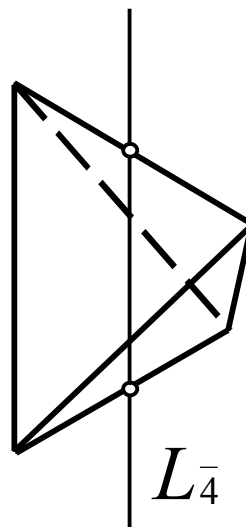


Рис. 1.5. Інверсійна вісь симетрії  $L_{4i}$  порядку в тетрагональному тетраедрі

Дія інверсійної осі шостого порядку аналогічна дії поворотної осі третього порядку і перпендикулярній їй площині симетрії (наприклад, в тригональній призмі).

### 1.2.3. Формула елементів симетрії

Елементи симетрії у формулі записуються у певній послідовності. Починається формула з осей симетрії вищого порядку, або таких, що обираються за координатні осі, наприклад, для кристалів кубічної сингонії, що не мають осей четвертого порядку, а мають осі другого порядку. Саме ці осі в формулі симетрії ставлять перед осями третього порядку, бо вони обираються за осі координат.

Потім вказують осі нижчих порядків. Коефіцієнт, що стоїть перед позначенням осі певного порядку відповідає кількості таких осей в кристалічному многограннику.

Після осей симетрії в формулі елементів симетрії записують площини симетрії. Коефіцієнт перед позначенням площини симетрії вказує на кількість таких площин.

Закінчується формула записом символу центра симетрії, якщо він є у кристалічному многограннику. Якщо центра симетрії немає, то його у формулу не записують.

Наприклад, у кристалічному многограннику знайдено одну вісь симетрії шостого порядку, сім площин симетрії, центр симетрії та шість осей симетрії другого порядку. Формула елементів симетрії тоді буде мати вигляд:  $L_6 6L_2 7PC$ .

Або у кристалічному многограннику знайдено чотири осі третього порядку, шість осей другого порядку, центр симетрії, три осі симетрії четвертого порядку і дев'ять площин симетрії, то формула буде мати вид:  $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ .

#### 1.2.4. Теореми про сполучення елементів симетрії кристалічних многогранників

Доведено, що за наявності двох елементів симетрії обов'язково присутнім буде третій елемент, дія якого дорівнює сумарній дії двох перших елементів. На цьому положенні базуються теореми сполучення елементів симетрії, використання яких дозволяє математично вивести усі сукупності елементів симетрії, тобто одержати повну формулу симетрії кристала.

*Теорема 1. Про взаємодію дзеркальних площин симетрії.*

Лінія перетину двох дзеркальних площин симетрії є віссю симетрії, порядок якої визначається кутом між площинами, що перетинаються, причому елементарний кут  $\alpha$  цієї осі вдвічі більший, ніж кут між площинами.

Доказ цієї теореми наведено на рисунку 1.6. З якого видно, що трикутники  $AKO$  і  $A'KO$ , а також  $A'KO$  і  $A''OP$  є рівними, тому послідовне відображення фігурки у двох дзеркалах, які поставлені під кутом  $\alpha$  є еквівалентними повороту на кут  $2\alpha$  навколо осі, що перпендикулярна площині креслення в точці  $O$ .

Дана теорема дозволяє зробити важливий висновок про величину кутів, які утворюються між площинами симетрії в кристалах. Оскільки в кристалах існують лише осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків з відповідними елементарними кутами ( $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ), то можливі значення двогранних кутів між площинами симетрії, що перетинаються, є відповідно  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $45^\circ$  і  $30^\circ$ .

*Теорема 1а (обернена).*

Поворот навколо осі симетрії на кут  $\alpha$  еквівалентний відображенню в двох площинах симетрії, що проходять вздовж осі, при цьому, кут між площинами відраховується у напрямку повороту і дорівнює  $\alpha/2$ .



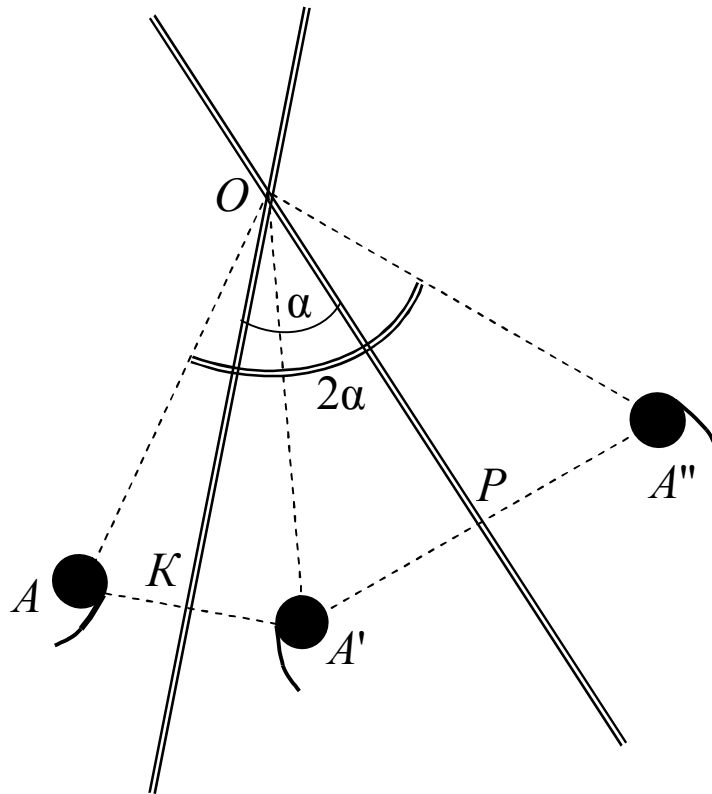


Рис. 1.6. До теореми № 1 та 1а

*Теорема 2. Про взаємодію площини симетрії з перпендикулярною віссю симетрії парного порядку.*

Точка перетину площини симетрії з перпендикулярною до неї віссю симетрії парного порядку є центром симетрії.

Доказ теореми наведено на рис. 1.7. Результат дії осі  $L_4$  представлено на рис. 1.7а. На рис. 1.7b представлено результат дії площини симетрії, яка співпадає з площиною креслення. Вочевидь, що сполучення цих двох перетворень буде мати вигляд як на рис. 1.7c, де кожна грань має парну, пов'язану з нею центром симетрії.

*Теорема 2а (обернена).*

Якщо на парній осі симетрії знаходиться центр симетрії, то перпендикулярно до осі через центр симетрії проходить площина симетрії.

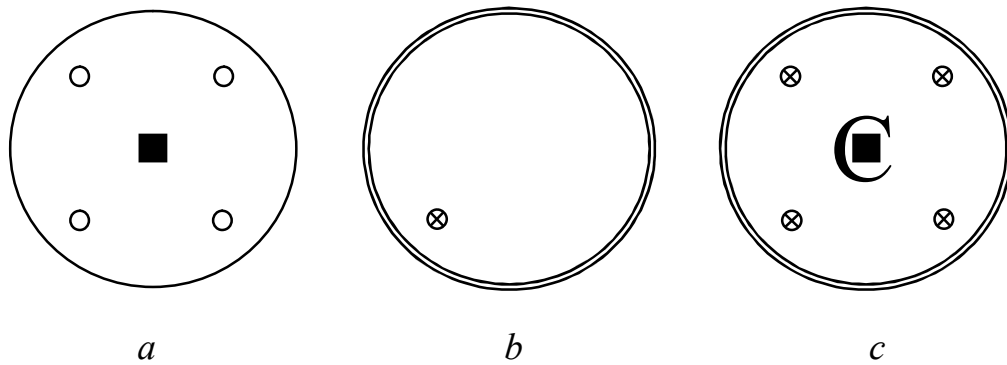


Рис. 1.7. До теореми № 2

*Теорема 2в (обернена).*

Якщо на площині симетрії знаходиться центр симетрії, то перпендикулярно до площини через центр симетрії проходить вісь симетрії парного порядку.

*Теорема 3. Про взаємодію осі симетрії  $n$ -го порядку з перпендикулярною віссю симетрії 2-го порядку.*

Перпендикулярно осі симетрії  $n$ -го порядку проходить  $n$  осей симетрії 2-го порядку, або не проходить жодної.

Доказ цієї теореми наведено на рис. 1.8. Поворот навколо осі 2-го порядку перевертає фігурку “ з лиця навиворіт” ( $A \rightarrow A'$ ), а поворот навколо осі 3-го порядку переводить  $A$  в  $B$  і  $B$ , відповідно  $A' \rightarrow B' \rightarrow B'$ . Але вочевидь, кожна пара фігурок  $B$  і  $B'$  та  $B$  і  $B'$  пов'язана між собою також поворотом навколо осі 2-го порядку, тобто є не одна вісь  $L_2$ , а три таких осі.

*Теорема 4. Про взаємодію площини симетрії з рівнобіжною віссю симетрії.*

Впродовж осі симетрії  $n$ -го порядку проходить  $n$  площин симетрії, або не проходить жодної.

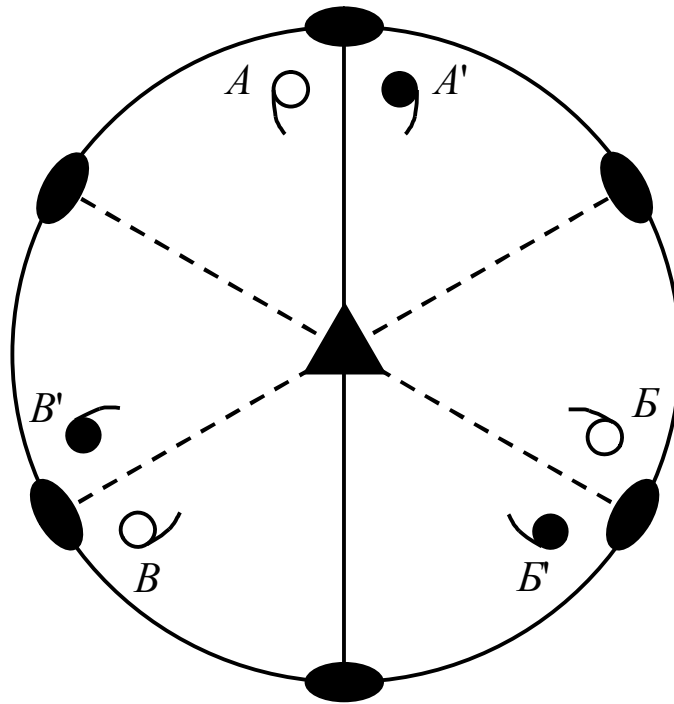


Рис. 1.8. До теореми № 3

Доказ. Площина  $P$ , яка проходить уздовж осі 3-го порядку, відображує фігурку  $A$  у  $A'$  (рис. 1.9). Поворот навколо осі  $L_3$  перетворює  $A$  в  $B$  і  $B$ ,  $A'$  в  $B'$  і  $B'$ . Але кожна пара фігурок,  $B$  і  $B'$  та  $B$  і  $B'$ , пов'язана між собою відображенням у площині симетрії, тобто усього є не одна, а три площини симетрії  $P$ .

Отже, якщо знайдено хоча б одну площину симетрії, рівнобіжної осі симетрії  $n$ -го порядку, це є безсумнівною ознакою присутності інших  $n$  площин симетрії, які розташовуються також рівнобіжно даній осі і утворюють одна з одною двогранні кути, кратні половині елементарного кута повороту  $\alpha$ .

*Теорема 5 (теорема Ейлера). Про взаємодію простих осей симетрії.*

Через точку перетину двох осей симетрії проходить принаймні ще одна, непаралельна їм вісь симетрії.

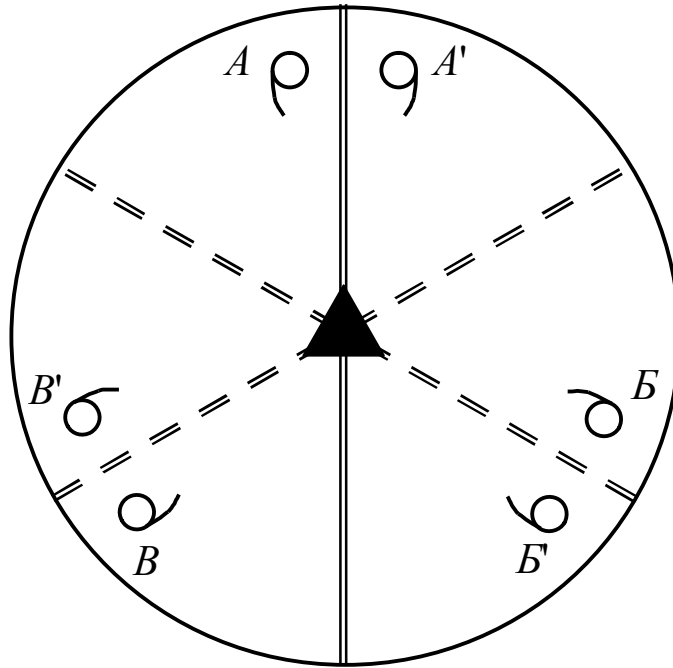


Рис. 1.9. До теореми № 4

На рис. 1.10 наведено ілюстрацію частинного випадку цієї теореми, коли дві осі 2-го порядку лежать у площині креслення і перетинаються під кутом  $\alpha$ . Поворот навколо першої осі переводить фігурку  $A$  у положення  $B$ , перевертаючи її “з лиця навиворіт”, а поворот навколо другої осі – в положення  $B'$ , знов перевертає фігурку “з вивороту на лице”. Кінцевий результат виявляється таким самим, як і у випадку повороту фігурки  $A$  у площині креслення на кут  $2\alpha$  навколо осі симетрії, яка б проходила через точку перетину заданих осей.

Таким чином, якщо в кристалі є дві непаралельні осі симетрії, то необхідно шукати інші, оскільки у відповідності до даної теореми число непаралельних осей не може бути рівним двом.

*Теорема 6. Про взаємодію площини симетрії з рівнобіжною інверсійною віссю симетрії.*

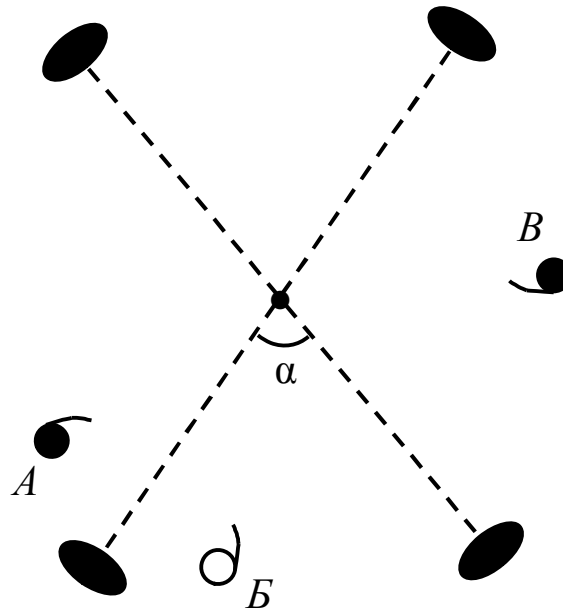


Рис. 1.10. До теореми № 5

Площина симетрії, що розташована вздовж парної інверсійної осі симетрії обумовлює появу поворотної осі 2-го порядку, яка перпендикулярна інверсійній осі та збігається із бісектрисою кута між площинами симетрії.

На рис. 1.11 наведено доказ теореми для випадку інверсійної осі 4-го порядку. Так як,  $L_{4i}$  одночасно є поворотною віссю  $L_2$ , то площина симетрії буде не одна, з'явиться друга площина симетрії. Вісь  $L_{4i}$  переведе фігурку з положення  $A$  через положення  $A'$  у положення  $B$ , а друга площина симетрії – з положення  $B$  у положення  $B$ . І можна побачити, що фігурка  $A$  пов'язана із фігуркою  $B$  поворотом навколо осі 2-го порядку, яка проходить по бісектрисі кута між площинами симетрії. Таким чином, додавання площини симетрії до  $L_{4i}$  призводить до появи другої повздовжньої площини симетрії і двох осей 2-го порядку.

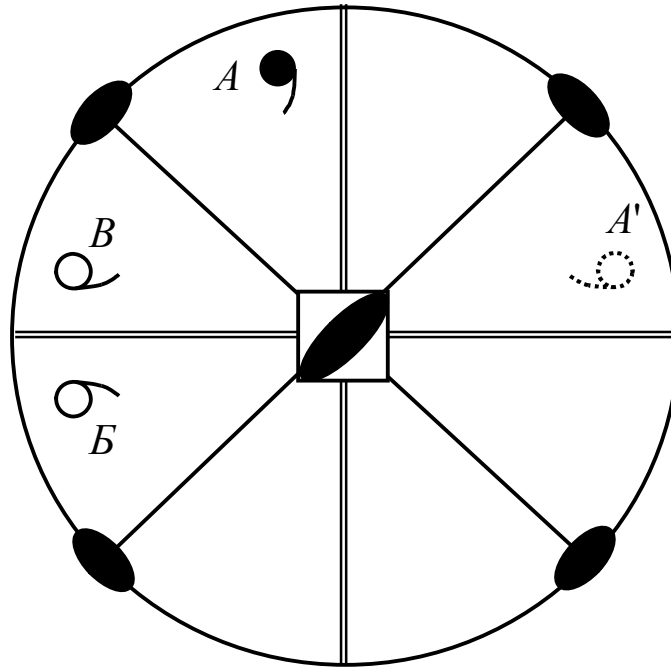


Рис. 1.11. До теореми № 6

### 1.3. Поняття структури кристалів і просторової ґратки

#### 1.3.1. Види твердих речовин

У природі існує два різновиди твердих речовин – аморфні і кристалічні, які відрізняються властивостями, а також дуже часто і зовнішнім виглядом.

Одну і ту ж речовину можна отримати як у кристалічному, так і в аморфному стані. В останні роки з'явилась нова металургійна технологія отримання аморфних металевих сплавів. Метали в аморфному стані можуть бути отримані із рідкого стану за швидкості охолодження  $\geq 10^4$  град/с. Для низки металів та сплавів така швидкість охолодження дозволяє попередити зародження кристалічної фази і отримати твердий аморфний стан подібний стеклам. В аморфному стані можуть бути отримані тонкі стрічки (завтовшки  $\sim 10$  мкм і завширшки  $\sim 1$  см) і тонкий дріт “мікродріт” (діаметром  $\sim 10$  мкм). Метали у аморфному стані мають низку властивостей, що

дозволяє знайти їм широке застосування (головки для магнітного запису, леза для гоління тощо).

У той же час, можна отримати кристалічне скло за дуже малих швидкостей охолодження. За аналогією до кристалів його назвали ситалом і воно є міцнішим, ніж звичайне скло.

Тверді тіла, які подібно склу під час нагрівання розм'якають, стають усе менш і менш в'язкими і поступово перетворюються у рідину, є *аморфними*. Вони мають плавну криву нагріву, на якій важко визначити температуру плавлення. Інакше ведуть себе під час нагріву *кристалічні тіла*, наприклад метали. Під час нагріву їх температура підвищується до того значення, коли починається плавлення. У момент плавлення збільшення температури спиняється і увесь процес відбувається за сталої температури.

Існують речовини, які є проміжними за своєю структурою між кристалічними і аморфними речовинами. Це полімерні речовини, які складаються із довгих ланцюжків молекул, і рідкі кристали. Молекули *полімерних речовин* побудовані із стійких атомних угруповань – моно вимірних ланок, поєднаних у ланцюжок міцними ковалентними зв'язками. Ланцюгові молекули в полімерних речовинах прагнуть розташовуватись паралельно одна одній. Велика довжина молекул полімерів, можливість їх заплутування, закручування тощо утруднює упорядкування та кристалізацію полімерних речовин. Тому у полімерних речовинах, як і в рівноважних кристалічних структурах спостерігаються різноманітні типи упорядкованості. Та упорядкованість у випадку полімерів завжди нижча, ніж в ідеальному кристалі, але вища, за упорядкованість в аморфних речовинах.

*Рідкі кристали* відносяться до класу речовин, що мають упорядкованість проміжну між кристалічною і рідкою фазами. Рідкі кристали текучі як звичайні рідини, але анізотропні. Вони мають певний

температурний інтервал існування, вище якого вони “плавляться” в ізотропну рідину, і нижче якого кристалізуються.

### 1.3.2. Закономірності розміщення частинок у твердих речовинах

Вірогідно, що внутрішня будова аморфних і кристалічних тіл суттєво відрізняється.

Аморфний у перекладі з грецької мови означає “безформний”; таку назву некристалічні речовини отримали тому, що їм від природи не притаманна многогранна форма. Аморфні тіла можна розглядати як переохолоджені рідини із сильно зниженою рухомістю матеріальних частинок, що їх складають. Розташування матеріальних частинок в таких тілах характеризується наявністю порядку лише у розташуванні найближчих сусідів – так званий *ближній порядок*, у той час як тверді тіла – кристали – мають окрім ближнього, також *дальній порядок*, тобто строгу періодичність у розташування частинок, які складають кристал.

Таким чином аморфними називають такі тіла, у яких розташування матеріальних частинок неупорядковане. Аморфний стан речовини є нестійким і з часом має тенденцію до кристалізації. Так, скло “кристалізується”, утворюючи агрегати дрібних кристаликів; аморфний цукор (льодяники) з часом вкривається крихкою кіркою кристалічного цукру. Час переходу з аморфного стану у кристалічний визначається природою речовини. Якщо у першому випадку потрібні сотні років, то у другому – десятки днів. Кристалічний стан твердої речовини, у порівнянні із аморфним, є стійкішим, так як закономірному розташуванню матеріальних частинок в кристалах відповідає мінімум внутрішньої енергії.

Структуру кристалічного тіла можна уявити як нескінченні, симетричні ряди, сітки та ґратки із частинок, що періодично чергуються.



Через тепловий рух, збудження і низку інших причин закономірне чергування частинок в реальних кристалах завжди трохи порушено. Але спочатку будемо розглядати кристал як ідеальний і не будемо враховувати дефекти і порушення кристалічної структури. В структурі ідеального кристала немає порушень, всі однакові частинки розташовані однаковими паралельними рядами. Завжди такі ряди треба уявляти нескінченними, так як у більшості кристалів відстань між однаковими атомами становить кілька десятих частин нанометра, то навіть у довжині в 1 мм в кристалах розташовується приблизно  $10^7$  частинок, що практично можна вважати нескінченним числом.

У шістдесятих роках XIX сторіччя теорія ґратчастої будови кристалічних тіл була започаткована Огюстом Браве і ґрунтувалась вона на емпіричних дослідженнях, що отримали підтвердження лише у 1912 році, коли фізиком Лауе було відкрито явище дифракції рентгенівського випромінювання. Це зробило можливими, з однієї сторони, дослідження за допомогою кристалів природи рентгенівських променів, а з другої сторони, дослідження будови кристалів рентгенівськими променями. Завдяки експериментальному підтвердженню теорія ґратчастої будови перетворилась у закон ґратчастої будови.

Відповідно до цієї теорії усі точки просторової ґратки кристалічного тіла є однаковими, і всі вони розташовані відносно будь-якої однієї з них так само, як і відносно будь-якої іншої. Тому точки просторової ґратки називають *відповідними точками*. Усі відповідні точки просторової ґратки розташовані на прямих лініях. Сукупність відповідних точок, що лежать на одній прямій, називають *рядом просторової ґратки*. Найкоротша відстань між однаковими точками у ряду називається *найкоротшою* або *елементарною трансляцією* або *періодом ідентичності* (період трансляції, параметр ряду) (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Симетричний нескінченний ряд з трансляцією  $a$

Якщо пересунути точки нескінченної ряду на один період ідентичності вздовж напрямку трансляції, то всі однакові точки пересунуться на однакові відстані, ряд суміститься сам із собою, так що вид його не порушиться. Так виконується симетричне перетворення, за допомогою якого точка повторюється у просторі, і яке називається *перетворенням за допомогою трансляції*. Повторюючи якусь точку за допомогою трансляції, отримаємо нескінченний періодичний ряд ідентичних точок, які знаходяться на відстані  $a, 2a, 3a, \dots, na$ . Характеристикою такого ряду є елементарна трансляція  $a$ .

Однакові точки в нескінченному ряду, пов'язані між собою трансляціями  $a$ , називаються *вузлами ряду*. Вузли не обов'язково повинні збігатися з матеріальними частинками, це можуть бути й однакові точки між частинками.

Якщо ж повторити однакові точки (вузли) за допомогою іншої трансляції  $b$ , яка не паралельна трансляції  $a$ , то отримаємо пласку двовимірну сітку, що повністю визначається цими двома елементарними трансляціями  $a$  і  $b$  або трьома довільними вузлами, що не лежать на одній прямій (рис. 1.13). Паралелограми, які утворені елементарними трансляціями і вершинами яких є вузли, називаються *комірками сітки*. Повторенням елементарної комірки за допомогою трансляцій можна отримати пласку сітку, яка заповнить усю площину без проміжків.

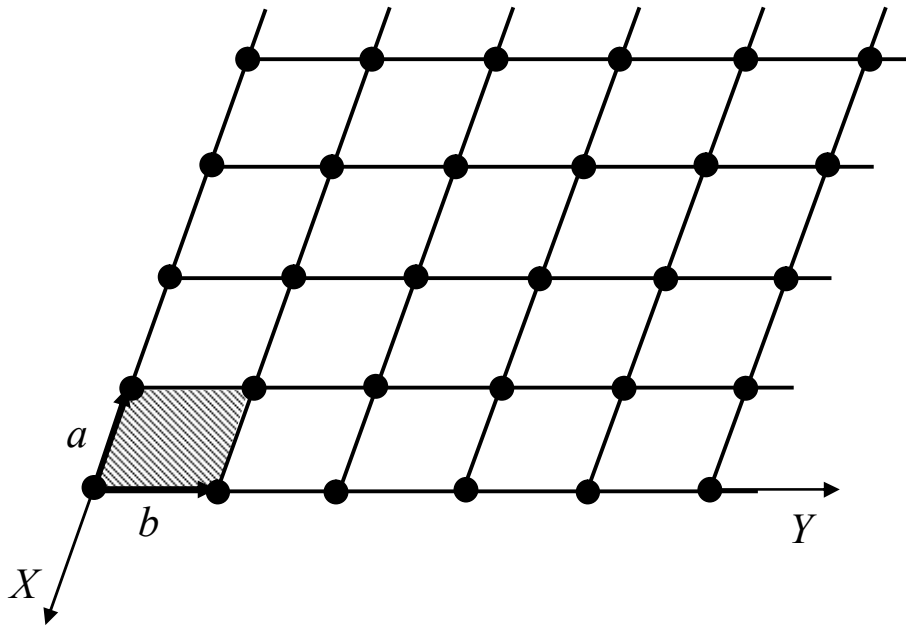


Рис. 1.13. Пласка сітка

Вибір пари елементарних трансляції  $a$  і  $b$  не є однозначним, але прийнято вибирати найкоротші трансляції і саме ті, що найкраще відображають симетрію пласкої сітки.

Елементарна комірка, в середині якої немає вузлів, називається *примітивною елементарною коміркою*. Кожен вузол, що знаходиться в вершині такої комірки, належить одночасно чотирьом коміркам, а отже, на дану комірку припадає лише  $\frac{1}{4}$  цього вузла, а всього на одну комірку припадає  $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$  вузол. Комірку, на яку припадає один вузол, можна обрати по-різному, але усі площі таких комірок є однаковими незалежно від форми комірки, тому що площа, яку займає один вузол, є величина стала для даної сітки. Число вузлів, що припадає на одиницю площі називається *ретикулярною щільністю* сітки.

Якщо ж докласти до довільної точки три елементарні трансляції  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , що не лежать в одній площині (не компланарні) (рис. 1.14) і повторити її

нескінченно у просторі, то отримаємо просторову ґратку, тобто, тривимірну систему еквівалентних вузлів.

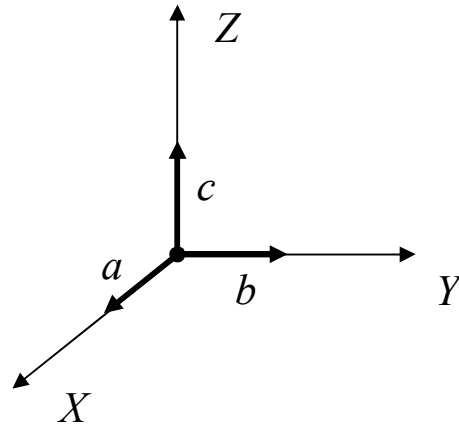


Рис. 1.14. Три не компланарні трансляції

Паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях  $a$ ,  $b$ ,  $c$  називається *елементарним паралелепіпедом* або *елементарною коміркою ґратки* (рис. 1.15). Як і в пласкій сітці, об'єм примітивної елементарної комірки не залежить від її форми і є величиною сталою для даної ґратки; він дорівнює об'єму, що припадає на один вузол. Основну трійку трансляцій – так звану *трансляційну групу* або *групу переносів* для просторової ґратки можна вибирати по-різному, але прийнято вибирати трансляції найкоротші і такі, що відповідають симетрії ґратки.

Вибір основних трансляцій в структурі кристала є дуже важливим, тому що ними визначаються кристалографічні системи координат. У загальному випадку це косокутні координатні системи з неоднаковими масштабними відрізками на осях, які вибрані у відповідності до симетрії кристала:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Напрямки кристалографічних осей координат відповідають напрямкам ребер елементарної комірки кристала, а масштабні відрізки на осях координат – довжинам ребер, тобто елементарним

трансляціям. Застосування таких систем координат суттєво спрощує аналітичний опис кристалів.

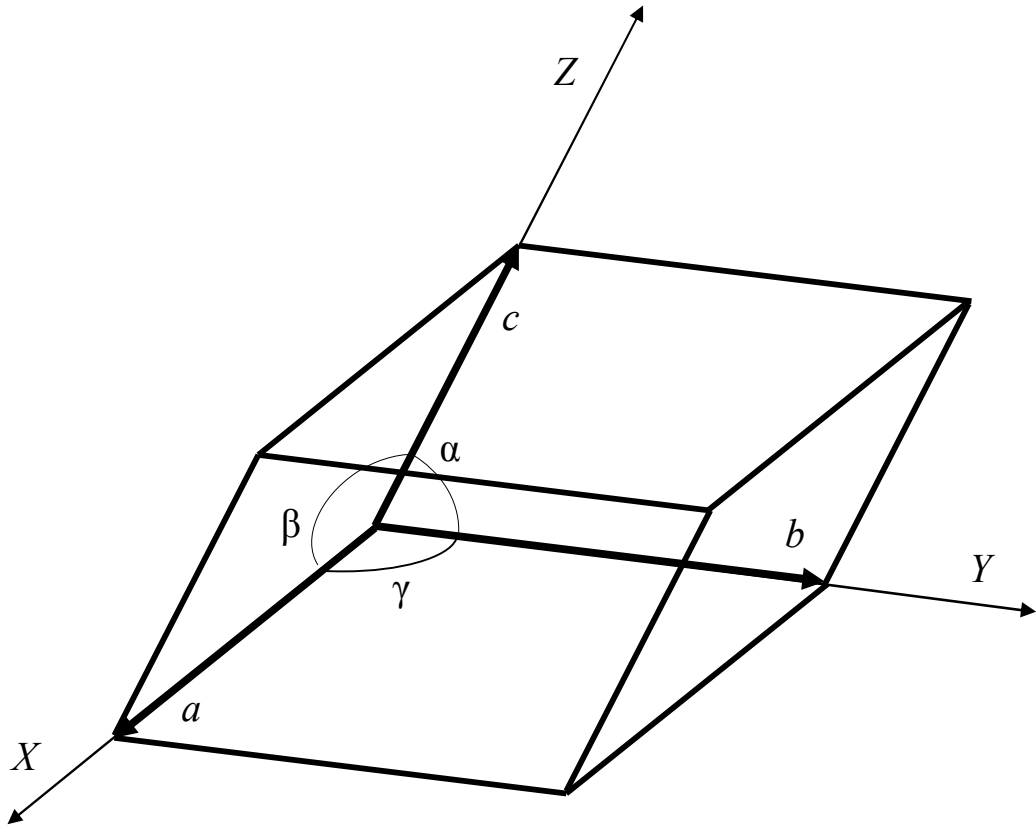


Рис. 1.15. Елементарний паралелепіпед

### 1.3.3. Структура кристала і просторова ґратка

Просторову ґратку можна розглядати також як систему паралельних елементарних комірок, які дотикаються одна до одної цілими гранями і заповнюють простір без проміжків (рис. 1.16).

У деяких випадках зручніше характеризувати пласку сітку і просторову ґратку не примітивною, а складною елементарною коміркою, у якій вузли є не тільки у вершинах, але і в середині комірки.

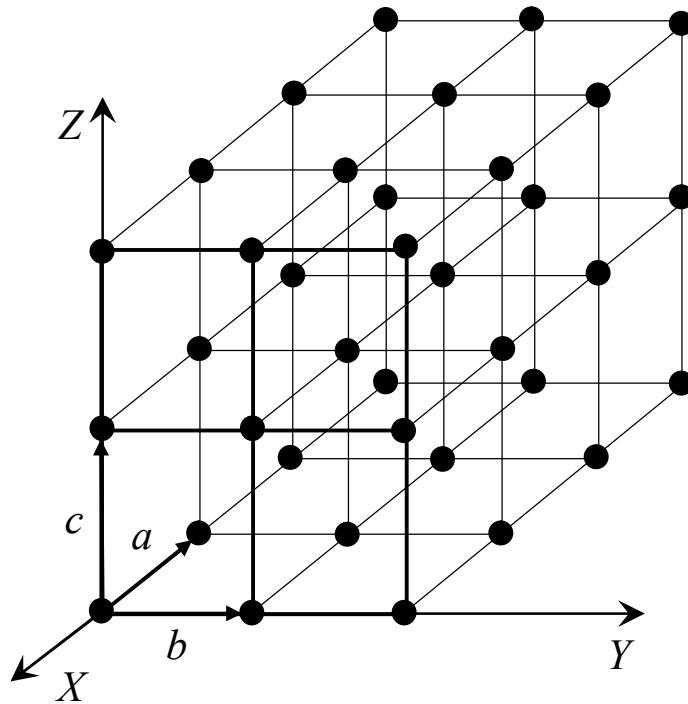


Рис. 1.16. Просторова гратка

Отже, просторова гратка – це нескінченне тривимірне періодичне утворення, або, точніше, це геометрична побудова, за допомогою якої в кристалічному просторі виявляються однакові точки.

Вузол просторової гратки не обов'язково ототожнюється з атомом або взагалі з матеріальною точкою. Між двома фундаментальними поняттями – кристалічною структурою і просторовою граткою кристала існує принципова відмінність.

*Структура кристала* – це конкретне розташування частинок у просторі. Це фізична реальність.

*Просторова гратка* – це спосіб представлення періодичності повторення у просторі окремих матеріальних частинок або груп частинок (або “порожніх місць” між частинками). Це геометрична побудова, що допомагає виявляти закони симетрії або набори симетричних перетворень кристалічної структури.

## **1.4. Кристалографічні категорії, сингонії та системи осей координат**

### **1.4.1. Одиничні напрямки**

Площини симетрії, осі симетрії поворотні і інверсійні, центр симетрії виявляються в кристалах у різних сполученнях. Наприклад, звичайна кухонна сіль (хлористий натрій) кристалізується у формі кубів, алмаз – у формі октаєдрів. Повний набір елементів симетрії в цих зовні різних многогранниках один і той же: дев'ять площин симетрії (три координатні, шість діагональних), три осі четвертого порядку, чотири осі третього порядку, шість – другого і центр симетрії. Інша симетрія спостерігається у зірочках сніжинок або голках інею, так само як в шестигранному олівці. В них є вісь симетрії шостого порядку, яку не можна повторити будь-якими іншими операціями симетрії, що є в цих кристалах. Такі напрямки в многогранниках, що не повторюються, називаються *особливими* або *одиничними*. Одиничним напрямком є вісь шостого порядку в шестигранній призмі або піраміді, в шестигранному олівці. А в кубі, або в октаєдрі взагалі немає таких особливих напрямків. Осей четвертого порядку тут три і вони можуть суміщуватись одна з одною завдяки відображенню в площинах симетрії. Такі напрямки називаються *симетрично еквівалентними напрямками*.

### **1.4.2. Поділ кристалів за одиничними напрямками та симетрією на категорії**

За симетрією і кількістю одиничних напрямків кристали поділяють на *три категорії*: вищу, середню і нижчу.

В кристалах *вищої категорії* немає одиничних напрямків. У них обов'язково є декілька осей порядку вище другого. Це високо симетричні

кристали. Будь-якому напрямку в кристалах вищої категорії відповідають інші симетрично еквівалентні напрямки. Властивості кристалів у симетрично еквівалентних напрямках також є однаковими, тому анізотропія властивостей в кристалах вищої категорія не значно виражена. Більшість фізичних властивостей (електропровідність, теплопровідність, показник заломлення) в таких кристалах ізотропні, як в аморфних речовинах, а анізотропія інших властивостей (пружність, електрооптичний ефект) значно слабша, ніж у кристалах інших категорій.

Кристали *середньої категорії* мають один одиничний напрямок, який співпадає з віссю симетрії порядку вище другого (віссю 3, 4 або 6-го порядку, поворотною або інверсійною). У цих кристалах анізотропія властивостей значно сильніша, ніж у кристалів вищої категорії. Особливо помітно відмінність властивостей вздовж і уперек головної осі симетрії.

До *нижчої категорії* відносяться кристали, у яких немає осей симетрії вище 2-го порядку, а одиничних напрямків декілька. Це найнесиметричніші кристали з яскраво вираженою анізотропією властивостей.

Три категорії, у свою чергу, поділяються на *7 сингоній* (сингонія (грец.) – подібність кутів). У сингонії об'єднують ті кристали, для яких є однаковими симетрія елементарної комірки їх структури і однакова система осей координат.

Систему координат в анізотропному кристалічному середовищі обирають у відповідності до симетрії середовища. У загальному випадку – це косокутна система осей координат з неоднаковими масштабними відрізками по осях. Вибір такої системи координат, що узгоджується із симетрією кристала суттєво спрощує його аналітичний опис. Саме в таких кристалографічних системах координат можна описати будь-яку грань або ребро кристала трьома простими цілими числами.



В кристалографії завжди користуються правими системами координат. За осі координат обирають або осі симетрії, або, у випадку відсутності осей симетрії, нормалі до площин симетрії, якщо ж немає ані осей симетрії, ані площин симетрії, то за осі координат обирають ребра кристалічного многогранника.

Початок системи координат знаходиться або у центрі симетрії кристала, або, за його відсутності у центрі мас, але завжди ця точка знаходиться у середині кристала. Координатні осі мають додатні і від'ємні напрямки. Додатній напрямок осі  $OX$  – від початку координат спрямовують на спостерігача; відповідно, осі  $OY$  – горизонтально у право і паралельно до спостерігача; осі  $OZ$  – вертикально догори.

### 1.4.3. Класи симетрії (точкові групи)

За допомогою теорем складання елементів симетрії можуть бути виведені усі їх сукупності, які можливі в геометричних фігурах. Так як в геометричних фігурах можливі осі симетрії будь-якого порядку – від осі першого порядку до осі нескінченного порядку, то таких комбінацій безмежна кількість.

В кристалах кількість можливих комбінацій суттєво обмежено законом симетрії кристалів. Тому існують лише ті комбінації, в яких третій елемент симетрії є рівнодіючим двом іншим.

Сукупність усіх елементів симетрії кристалічного многогранника називається *класом симетрії* або *точковою групою*. Спочатку 32 класи симетрії було виведено математичним шляхом І. Гесселем у 1830 р., а потім незалежно від нього А. В. Гадоліним у 1867 р. Усі кристалічні речовини розподіляються по цих 32 класах (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Класи симетрії і сингонії

№	Формула симетрії	Міжнародний символ	Сингонія
1	$L_1$	1	ТРИКЛІННА
2	$C$	$\bar{1}$	
3	$L_2$	2	МОНОКЛІННА
4	$P$	$m$	
5	$L_2PC$	$2/m$	
6	$3L_2$	222	РОМБІЧНА
7	$L_22P$	$mm2$	
8	$3L_23PC$	$mmm$	
9	$L_3$	3	ТРИГОНАЛЬНА
10	$L_3C=L_{3i}$	$\bar{3}$	
11	$L_33L_2$	32	
12	$L_33P$	$3m$	
13	$L_33L_23PC$	$\bar{3}m$	
14	$L_6$	6	ГЕКСАГОНАЛЬНА
15	$L_3P$	$\bar{6}$	
16	$L_6PC$	$6/m$	
17	$L_66L_2$	622	
18	$L_66P$	$6mm$	
19	$L_{6i}3L_23P (L_33L_24P)$	$\bar{6}m2$	
20	$L_66L_27PC$	$6/mmm$	
21	$L_4$	4	ТЕТРАГОНАЛЬНА
22	$L_{4i}$	$\bar{4}$	
23	$L_4PC$	$4/m$	
24	$L_44L_2$	422	
25	$L_44P$	$4mm$	
26	$L_{4i}2L_22P$	$\bar{4}2m$	
27	$L_44L_25PC$	$4/mmm$	
28	$3L_24L_3$	23	КУБІЧНА
29	$3L_24L_33PC$	$m3$	
30	$3L_44L_36L_2$	432	
31	$3L_{4i}4L_36P$	$\bar{4}3m$	
32	$3L_44L_36L_29PC$	$m3m$	

## 1.5. Вибір кристалографічних систем координат

### 1.5.1. Вибір систем координат для кристалів вищої категорії

Опис кристала буде однозначний, якщо осі координат вибрані у відповідності до *правил кристалографічної установки*.

Розглянемо ці правила.

У вищій категорії є лише одна сингонія – *кубічна*. Ця сингонія єдина, у якої *метрика* ( $a, b, c$  та  $\alpha, \beta, \gamma$ ) відповідає звичайній декартовій системі координат:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; елементарна комірka – куб.

*За кристалографічні осі координат в кристалах кубічної сингонії приймають три рівні взаємно перпендикулярні напрямки – осі четвертого порядку, а за їх відсутності – осі другого порядку.*

### 1.5.2. Вибір систем координат для кристалів середньої категорії

До *середньої категорії* належать *тетрагональна, тригональна (ромбоедрична та гексагональна сингонії)*, які характеризуються наявністю одного одичного напрямку – осі вищого порядку. Саме напрямком цієї осі приймають за координатну вісь *OZ*.

*Тетрагональна сингонія* ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ): за вісь *OZ* обирають поворотну або інверсійну вісь 4-го порядку; за осі *OX* і *OY* – осі симетрії 2-го порядку, або за їх відсутності нормалі (перпендикуляри) до площин симетрії, або за відсутності осей і площин симетрії напрямки паралельні двом взаємно перпендикулярним ребрам кристала. Якщо в кристалі є дві пари взаємно перпендикулярних осей, то перевагу під час вибору координатних осей надають тій парі, до якої в кристалі будуть паралельні грані (рис. 1.17).

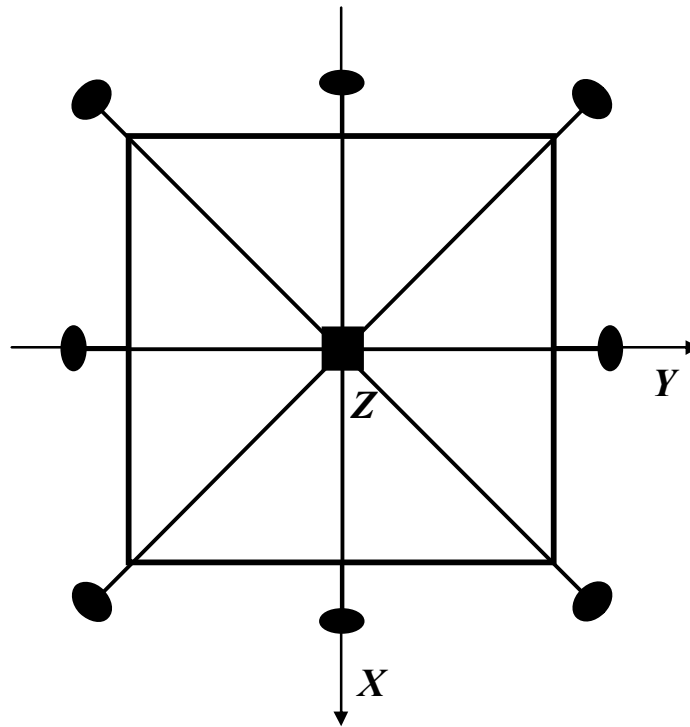


Рис. 1.17. Вибір системи координат для кристалів тетрагональної сингонії

*Тригональна та гексагональна сингонії* ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ): для цих сингоній приймають однакову систему координат, до якої додають четверту вісь координат  $OU$ , що лежить в одній площині з  $OX$  і  $OY$  під кутом  $120^\circ$  (рис. 1.18).

Такий вибір осей координат зручніший для опису граней кристалів, що належать до цих сингоній. За вісь  $OZ$  обирають поворотну або інверсійні вісь 3-го порядку для тригональної сингонії і 6-го порядку для гексагональної; за осі  $OX$ ,  $OY$ ,  $OU$  – осі симетрії 2-го порядку, або за їх відсутності нормалі (перпендикуляри) до площин симетрії, або за відсутності осей і площин симетрії напрямки паралельні трьом ребрам кристала, що відповідають метриці сингонії.

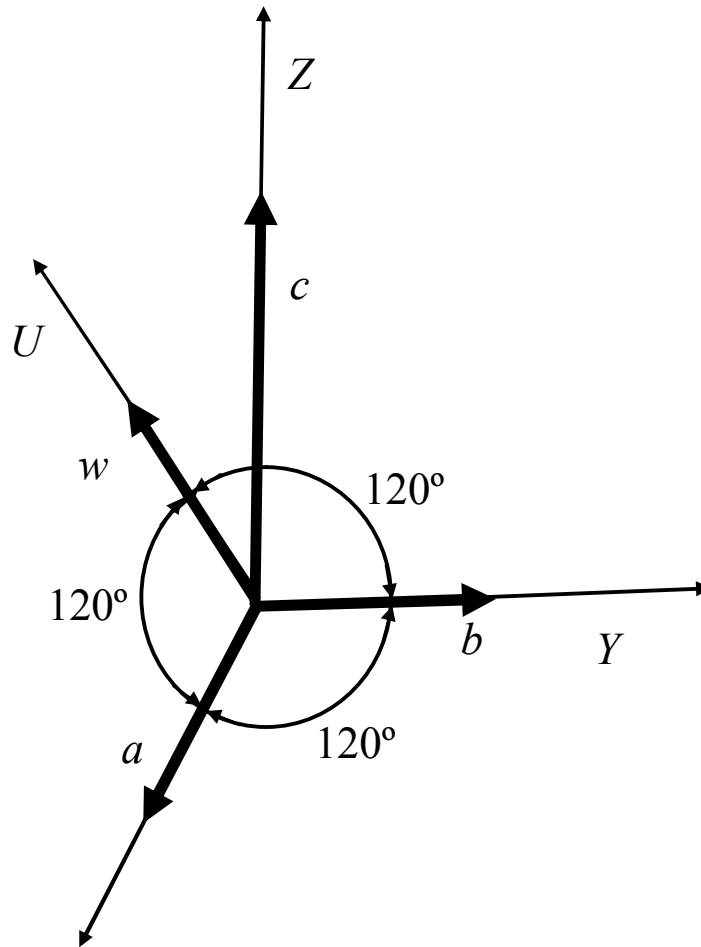


Рис. 1.18. Система координат тригональної і гексагональної сингонії

Так само, як для тетрагональної сингонії, для гексагональної обирають за осі  $OX$ ,  $OY$ ,  $OU$  ті осі, або нормалі до площин симетрії, або напрямки ребер, паралельно до яких розташовано більшість граней кристала (рис. 1.19).

### 1.5.3. Вибір систем координат для кристалів нижчої категорії

До нижчої категорії належать ромбічна (орторомбічна), моноклінна і триклінна сингонії.

Ромбічній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) відповідає прямокутна система координат з неоднаковими осьовими відрізками.

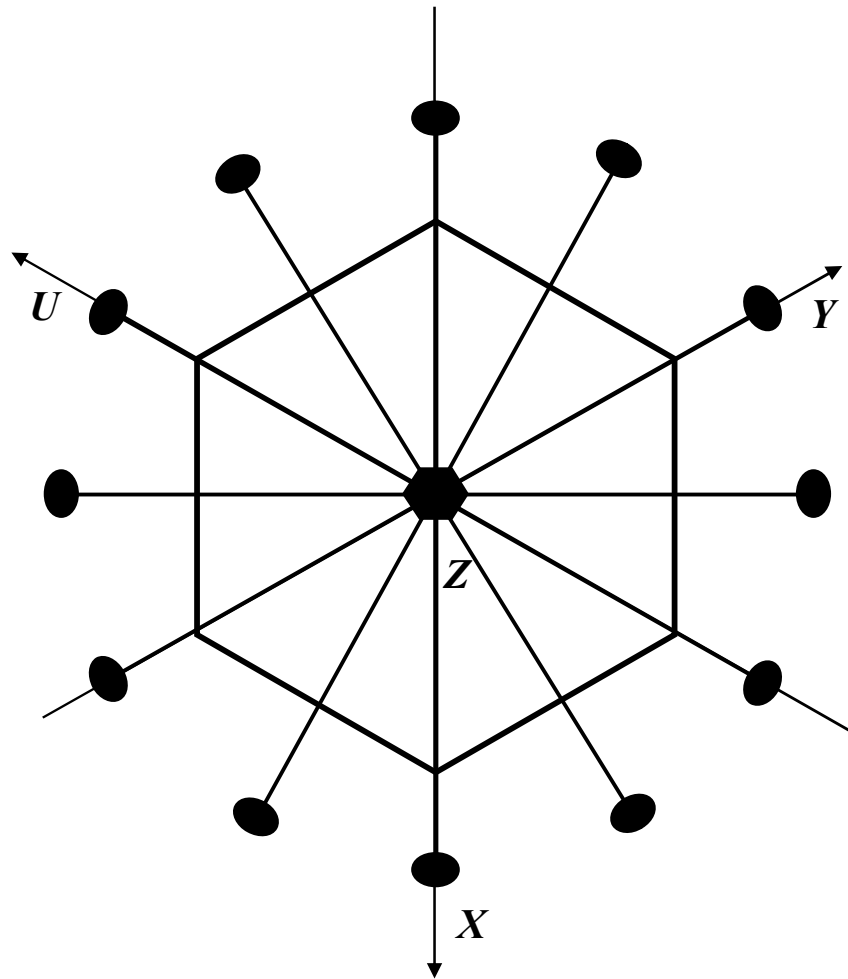


Рис. 1.19. Вибір системи координат для кристалів  
гексагональної сингонії

Осі координат проходять вздовж осей 2-го порядку з урахуванням умови  $a < b < c$ . Якщо ж осей симетрії недостатньо для вибору усіх осей, тоді за вісь  $OZ$  обирають вісь 2-го порядку, а за осі  $OX$  і  $OY$  – нормалі до взаємно перпендикулярних площин симетрії.

У моноклінній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ) спочатку обирають вісь  $OY$ , спрямовуючи її вздовж осі 2-го порядку або перпендикулярно до площини симетрії, осі  $OX$  і  $OZ$  розташовані в площині перпендикулярній до осі  $OY$ , але їх взаємне розташування і кут між ними не задані симетрією кристала. Вони обираються паралельно ребрам кристала.

У триклинній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ) усі осі координат не задані елементами симетрії, тому обираються паралельно ребрам кристала із дотриманням обов'язкової умови  $a < b < c$ .

#### 1.5.4. Метод кристалографічної установки многогранників та запис міжнародного символу елементів симетрії

Повну сукупність елементів симетрії (клас) можна записувати не тільки за допомогою формули елементів симетрії. Широко застосовується також 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 до формули 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. 1.2).

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

Символ  $m$  позначає одну (або декілька) площину симетрії.

Символ  $n/m$  означає вісь  $n$ -го порядку і площину симетрії  $m$  (горизонтальну) перпендикулярну до цієї осі.

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.

Таблиця 1.2. Правила запису міжнародного символу класу симетрії

Сингонія	Позиція в символі		
	1-а	2-а	3-я
Триклінна	Лише один символ, що відповідає будь-якому напрямку в кристалі		
Моноклінна	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 $m$ вздовж осі $OZ$
Тригональна	Головна вісь симетрії	Осі 2 або площини $m$ вздовж осей $OX, OY, OZ$	Діагональні осі 2 або площини $m$
Гексагональна			
Тетрагональна	Те саме	Осі 2 або площини $m$ вздовж осей $OX, OY$	
Кубічна	Координатні елементи симетрії	Осі 3	Діагональні елементи симетрії

У класах симетрії нижчої категорії у міжнародний символ переважно записують площини симетрії (за їх відсутності – осі 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



порядку  $(3;4;6;\bar{3};\bar{4};\bar{6})$ , потім (на другій позиції) – або горизонтальні 2 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  $\bar{6}m2$ ) або вертикальні площини симетрії (клас  $4/mmm$ ).

Наприклад, схема формування міжнародного символу класу симетрії  $4/mmm$  така:

$$L_4 4L_2 5PC = L_4^B 4L_2^\Gamma 1P^\Gamma 2P^{B, \text{коорд.}} 2P^{B, \text{діагон.}} C,$$

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 –  $m$ ;

$2P^{B, \text{діагон.}}$  – дві площини симетрії у діагональних 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 ( $3L_2$ ,  $3L_4$ ), чи 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, вказуються елементи симетрії в діагональному напрямку (якщо вони є, у класі  $432$  – це шість осей  $L_2$ ).

## 1.6. Метод кристалографічного індексування. Закони кристалографії

### 1.6.1. Символи вузлів

Для опису кристалічних многогранників і структур застосовують метод кристалографічного індексування, який робить зручним визначення символів вузлів, вузлових рядів та граней незалежно від того, чи є системи координат прямокутними, чи косокутними, чи однакові в них масштабні відрізки на осях координат, чи різні.

Якщо один із вузлів ґратки обрати за початок координат, то будь-який інший вузол ґратки визначається радіус-вектором

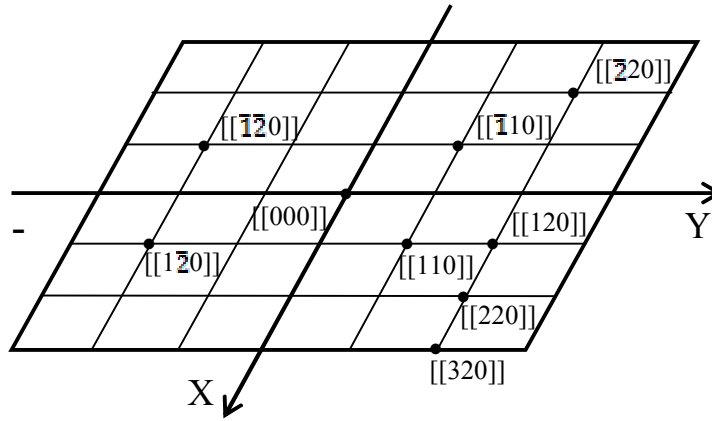
$$\mathbf{R} = t\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

де  $t, n, p$  – три числа, які називають індексами вузла.

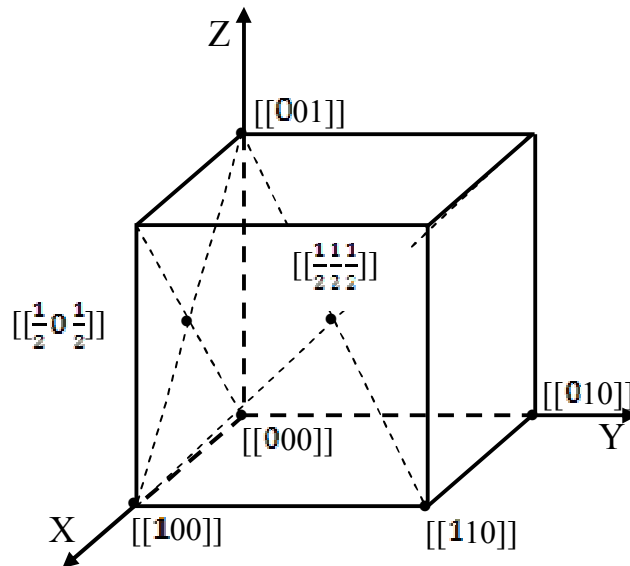
Сукупність чисел  $t, n, p$ , записаних у подвійних квадратних дужках  $[[tnp]]$ , називається *символом вузла*. Числа у символі записують підряд без знаків граматичної пунктуації. Читають числа окремо. Кому ставлять лише у тих (найрідкісніших) випадках, коли індекс є двозначним числом. Знак мінус записують над відповідною цифрою. На рис. 1.20а показані символи декількох вузлів у косокутній сітці (по третій осі індекс дорівнює нулю), а на рис. 1.20б – символи вершин, центрів граней тощо, якщо одна з вершин комірки є початком координат.

### 1.6.2. Символи рядів (ребер)

Ряд, або вузлова пряма в ґратці є ребром кристалічного многогранника і характеризується нахилом у вибраній системі координат. Напрямок ряду визначається двома точками.



*a*



*б*

*a* – пласка сітка; *б* – елементарна комірка

Рис. 1.20. Символи вузлів

Якщо ряд проходить через початок координат, то цими точками є початок координат і будь-який вузол ряду (перевагу надають вузлу найближчому до початку координат). Тоді символ цього вузла приймають за *символ ряду* і записують в одинарних квадратних дужках  $[mnp]$ .

Якщо ряд не проходить через початок координат, то його можна подумки перенести паралельно самому собі так, щоб він пройшов через

початок координат. Паралельні напрямки в кристалі є еквівалентними, тому такі переноси цілком дозволені і символ  $[mnp]$  буде символом системи паралельних рядів, а також і паралельних ребер кристалічного многогранника. Кратні індекси в символі ряду можна скорочувати на ціле додатне число.

Грані кристала, що перетинаються по паралельних ребрах, утворюють пояс, або зону, а напрямок цих ребер називають *віссю зони*, яку і характеризує символ  $[mnp]$ .

Символи деяких напрямків у пласкій сітці представлені на рис. 1.21.

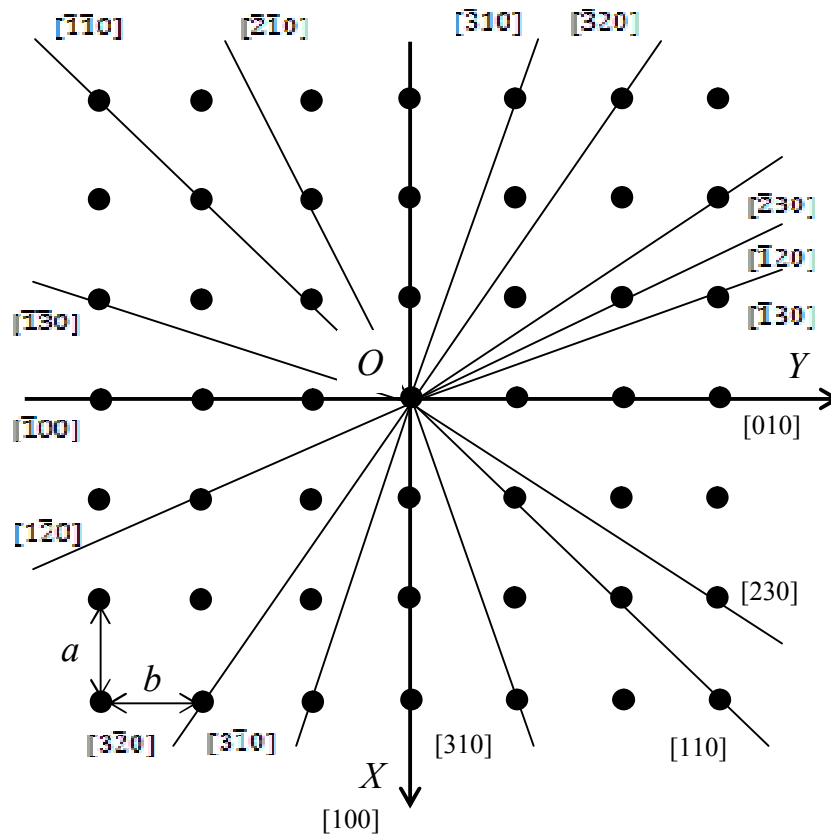


Рис. 1.21. Символи деяких напрямків у пласкій сітці

Осі координат мають символи:  $OX$  –  $[100]$ ,  $OY$  –  $[010]$ ,  $OZ$  –  $[001]$ . У цьому є перевага методу кристалографічного індексування: *символи осей*

координат не залежать від кута між осями координат і від осьових відрізків, вони однакові у будь-якій системі координат.

### 1.6.3. Символи площин (граней)

Плaskі сітки в просторовій гратці і відповідні їм грані кристалічного многогранника також характеризуються нахилом у заданій системі координат. Будь-яка грань кристала є паралельною якійсь пласкій сітці, а отже, нескінченній кількості паралельних їй пласких сіток.

Нехай деяка площина гратки перетинає усі три осі координат і відсікає на них відрізки  $ta$ ,  $nb$ ,  $pc$ . Відношення чисел  $t : n : p$  характеризує нахил площини до осей координат, а також нахил усіх паралельних до неї площин (рис. 1.22).

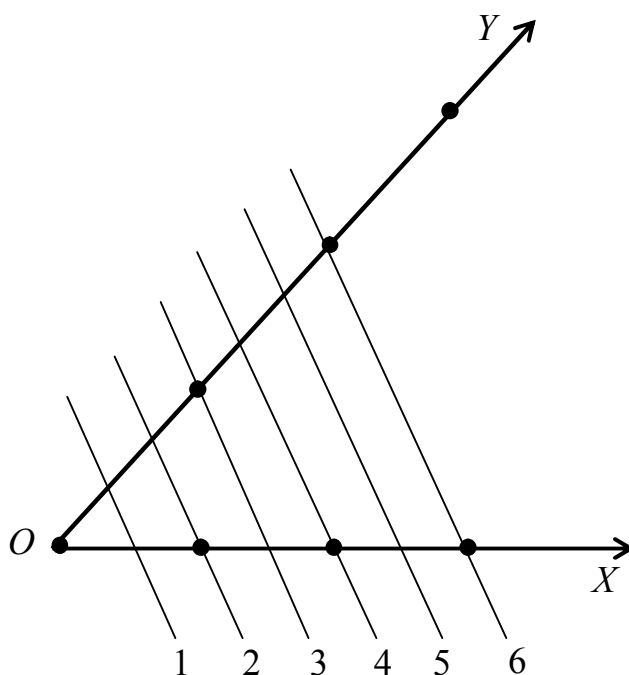


Рис. 1.22. Система паралельних площин

У таблиці 1.3 представлені співвідношення чисел  $m : n : p$  для сімейства площин наведених на рис. 1.22.

Таблиця 1.3. Співвідношення чисел  $m : n : p$

Номер площини	Відрізки по осях			$m : n : p = p : q : r$
	$X$	$Y$	$Z$	
1	$a/2$	$b/3$	$\infty$	$1/2 : 1/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$
2	$a$	$2b/3$	$\infty$	$1 : 2/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$
3	$3a/2$	$b$	$\infty$	$3/2 : 1 : \infty = 3 : 2 : \infty$
4	$2a$	$4b/3$	$\infty$	$2 : 4/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$

У 1818 році Х. Вейс запропонував представляти відношення раціональних чисел  $m : n : p$  як відношення цілих взаємно простих чисел  $p : q : r$ , так званих *параметрів Вейса*. Для цього числа  $m : n : p$  треба привести до спільного знаменника, який потім відкинути (табл. 1.3):

$$1/2 : 1/3 : \infty = 3/6 : 2/6 : \infty = 3 : 2 : \infty = p : q : r.$$

У 1839 р. У. Міллер запропонував зручнішу систему опису граней, в якій замість  $p : q : r$  взято обернені до них величини  $1/p : 1/q : 1/r$  приведені до цілих чисел:

$$1/p : 1/q : 1/r = h : k : l,$$

де  $h, k, l$  – *індекси Міллера*, або *індекси грані*.

Індекси  $h, k, l$  записані підряд у круглих дужках  $(hkl)$  називають *символом площини*. У прикладі (230).

Символ  $(hkl)$  характеризує усю сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин поділяє відрізок  $a$  на  $h$  частин,  $b$  на  $k$  частин і  $c$  на  $l$  частин.

Параметри грані  $a, b, c$  можуть приймати значення від  $-\infty$  до  $+\infty$ , у той час як індекси  $h, k, l$  можуть приймати будь-які від'ємні або додатні значення, як правило, виражені малими, однозначними числами, в тому числі – нулем. Рівність нулю того або іншого індексу показує, що дана грань паралельна відповідній осі координат.

Символи координатних площин незалежно від кутів між осями завжди будуть  $XOY = (001)$ ,  $XOZ = (010)$ ,  $YOZ = (100)$ .

Метод опису граней і ребер кристалів за допомогою індексів і символів був встановлений задовго до того, як було доведено, що структура кристалів має ґратчасту будову, на підставі емпіричного закону кристалографії – закону цілих чисел (1819 р.).

#### 1.6.4. Закон цілих чисел (закон Гаюї)

Відповідно до закону Гаюї, для будь-яких двох граней реального кристала подвійне відношення параметрів дорівнює відношенню цілих чисел.

Нехай за осі координат вибрано напрямки трьох непаралельних ребер кристалічного многогранника. Грань многогранника  $A_0B_0C_0$ , яка перетинає усі осі координат обрано за одиничну (рис. 1.23). Відрізки, які вона відсікає на осях – параметри  $OA_0, OB_0, OC_0$ , називаються одиничними відрізками і вважаються одиницями вимірювання на відповідних осях – осьові одиниці. У загальному випадку вони можуть бути не однаковими ( $OA_0 \neq OB_0 \neq OC_0$ ).

Отже, положення грані  $A_0B_0C_0$  визначається параметрами  $a, b, c$ ; положення грані  $A_1B_1C_1 - 2a, 2b, 3c$ ;  $A_2B_2C_2 - 3a, 3b, 2c$ . Абсолютні значення осьових одиниць визначають за даними рентгеноструктурного аналізу.

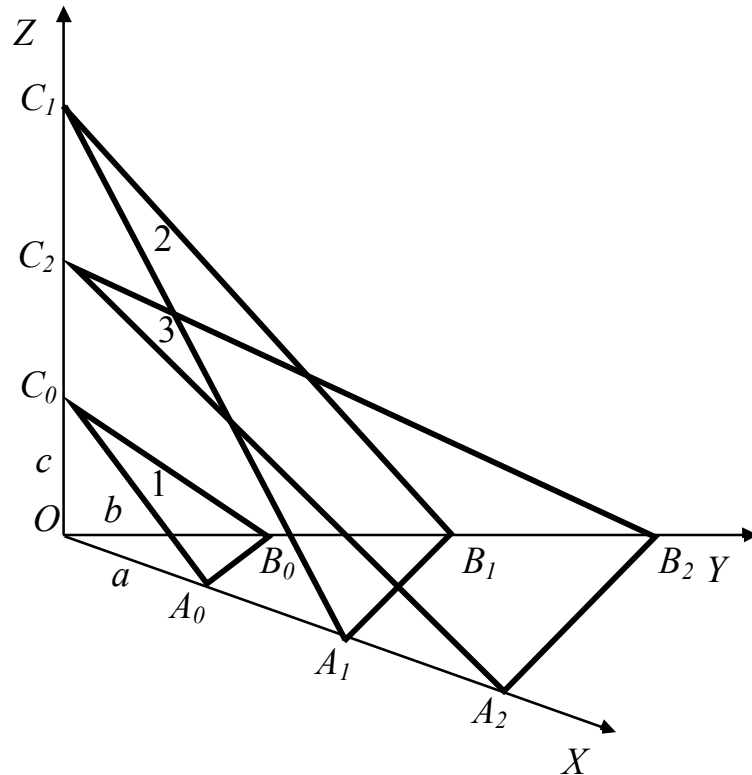


Рис. 1.23. Пояснення до закону Гаюї

Грань  $A_1B_1C_1$  може бути гранню кристала, лише якщо відрізки  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$ , які відсікаються цією гранню на осях координат, і “одиничні” відрізки  $OA_0$ ,  $OB_0$ ,  $OC_0$  пов’язані між собою співвідношенням

$$OA_1/OA_0 : OB_1/OB_0 : OC_1/OC_0 = p : q : r,$$

де  $p$ ,  $q$ ,  $r$  – цілі, взаємно прості і для реальних кристалів малі числа.

Саме тому на кристалі, що росте, з’являються грані певного нахилу, який є характерним для даної речовини.

Грані, для яких відношення  $p : q : r$  є ірраціональним, неможливі у реальному кристалі. Як правило, числа  $p$ ,  $q$ ,  $r$  – числа, що не перевищують 5. Якщо ці числа будуть цілими, але більшими за 5, то такі грані можливі, але їх поява малоімовірна.



Таким чином, відповідно до закону Гаюї, нахил будь-якої грані кристала можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрямки трьох ребер кристала, а за одиниці вимірювання – відрізки, які на цих осях відсікає одна з граней кристала.

### 1.6.5. Закон Браве

На рис. 1.24 показано символи деяких площин у пласкій сітці (індекс по осі  $OZ$  дорівнює нулю).

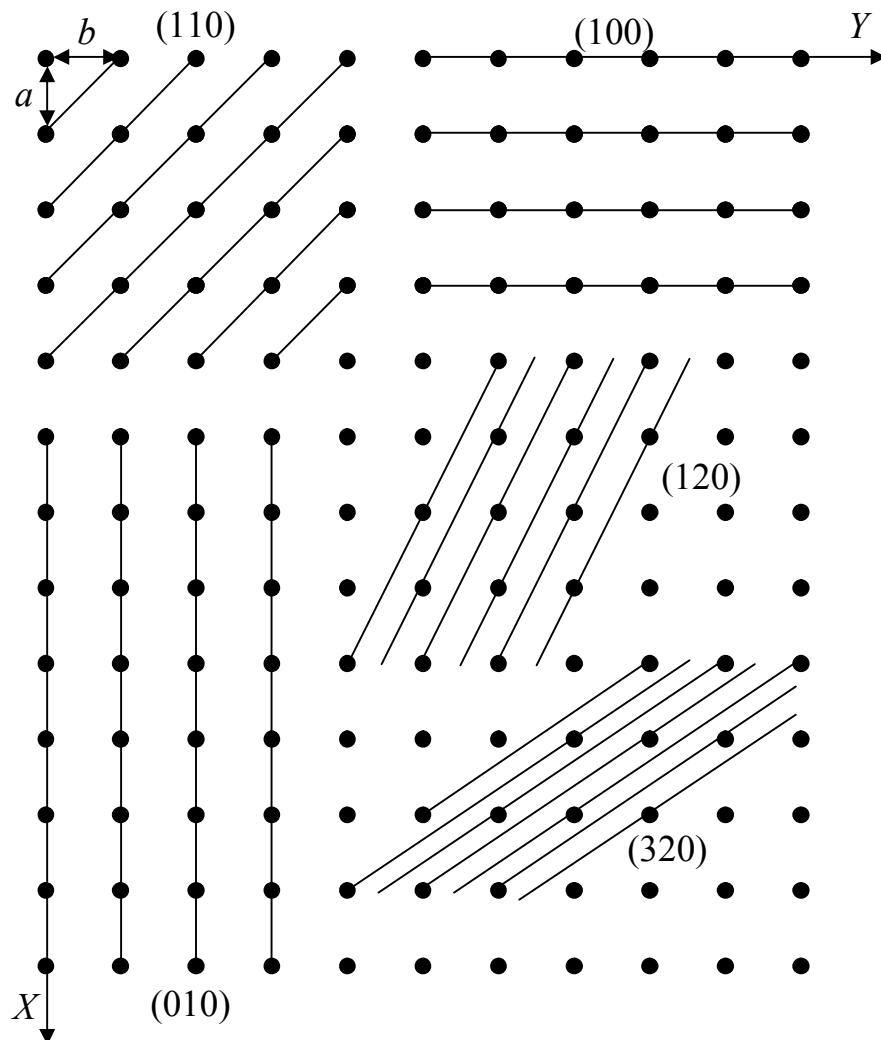


Рис. 1.24. Сліди площин з різними символами у простій кубічній гратці

Не важко помітити характерну особливість, яка є загальною для усіх структур: чим простіший символ площини (тобто, чим меншим є значення індексів), тим більшою є ретикулярна щільність цієї площини. Площини з великими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів на одиницю об'єму для кожної даної структури є величиною сталою, то відстань між паралельними площинами повинна бути тим більшою, чим більшою є ретикулярна щільність цих площин. Таким чином, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більшу міжплощинну відстань. Саме ці площини, за *законом Браве*, найчастіше зустрічаються на реальних кристалах.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу можна визначити симетрію структури, форму і параметри елементарної комірки і відповідно символи площин і напрямків за рентгенограмами та за їх проєкціями.

Символи граней та ребер кристалічних многогранників також зручно визначати за допомогою кристалографічних проєкцій.

#### **1.6.6. Закон сталості кутів**

Під час росту кристала частинки шикуються у симетричні ряди, сітки, ґратки, дотримуючись певної закономірності. При цьому грані кристалічних многогранників відповідають площинам складеним з матеріальних частинок – сіткам, ребра кристала – лініям перетину цих площин – рядам матеріальних частинок.

Із навколишнього середовища частинки речовини відкладаються на гранях кристала, які наростають паралельно самим собі (рис. 1.25). В результаті, під час росту кристала змінюються площі граней. І, окрім того, одні грані можуть витіснятися іншими і заростати (зникати з поверхні кристала), що змінює форму кристала. Але при цьому взаємний нахил між

відповідними гранями лишається незмінним, а, отже, і кути між цими гранями теж лишаються сталими.

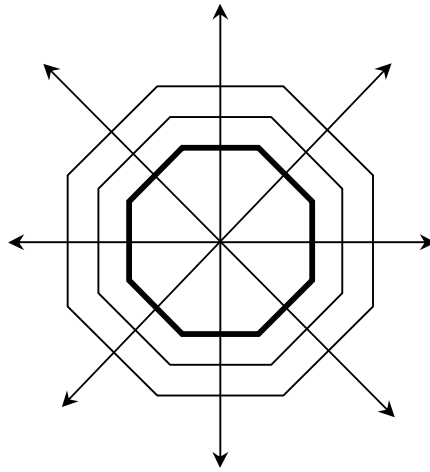


Рис. 1.25. Схема росту граней кристала

Це сутність *закону сталості кутів* – кількісного закону кристалографії, відкритого Николею Стеноном у 1669 р.:

*В усіх кристалах даної речовини за однакових умов кути між відповідними гранями кристалів є сталими.*

У законі під однаковими умовами розуміють однакові температуру й тиск. Тим самим мається на увазі, що якщо у речовини є кілька поліморфних модифікацій, то мова йде про одну із них.

Кристали різних речовин відрізняються один від одного зовнішньою формою. Та кристали однієї речовини на вигляд також можуть бути різним, різними за розмірами, формою і навіть кількістю граней, але кути між відповідними гранями кристалів однієї речовини завжди однакові.

Закон сталості кутів дає можливість звести усі різноманітні форми кристалічних многогранників до сукупності кутів між гранями і зобразити їх за допомогою проєкції. Цей закон зіграв величезну роль у розвитку кристалографії.

## 1.7. Кристалографічні проєкції

### 1.7.1. Формула Вульфа-Брегга

Так як грані кристалічних многогранників відповідають площинам складеним з матеріальних частинок – сіткам, то кути між гранями відповідають кутам між плоскими сітками в структурі кристала. Якщо раніше, до відкриття дифракції рентгенівських променів і розробки методів рентгеноструктурного аналізу кристалічні речовини характеризували і відрізняли одну від одної за кутами між їх гранями, визначеними за допомогою приладу гоніометра, то тепер ці кути вимірюють за допомогою рентгенограм, для чого не обов'язково мати великий кристал з правильним зовнішнім огранюванням, а досить крупинки кристалічної речовини.

Оскільки довжини хвиль рентгенівського випромінювання співмірні міжатомним відстаням (відстаням між плоскими сітками) у кристалічних структурах, то кристали представляють собою природні дифракційні ґратки для цих променів, що відбиваються атомами, які належать цим сіткам. Коли пучок монохроматичних рентгенівських променів  $S_0$  падає на сімейство паралельних атомних площин під кутом  $\theta$ , то він відбивається від системи площин як пучок дифракційних променів  $S$  (рис. 1.26).

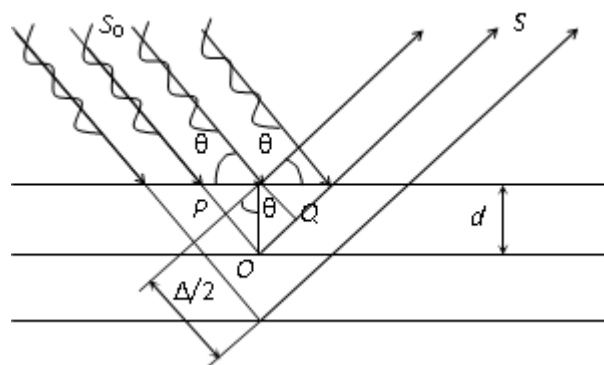


Рис. 1.26. Схема падіння і відбиття рентгенівських променів атомними площинами

Відбиті промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу  $\Delta$  між ними буде дорівнювати цілому числу довжин хвиль, тобто

$$\Delta = n\lambda,$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів.

З креслення видно, що різниця ходу між променями, що падають і що відбиваються дорівнює

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d\sin\theta.$$

Щоб хвилі, які розсіяні двома сусідніми пласкими сітками (а отже, і всім сімейством пласких паралельних сіток), дали максимум інтенсивності, необхідно виконання основного закону дифракції рентгенівських променів у кристалах

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

Ця рівність є умовою Вульфа – Брегга.

Інакше кажучи, якщо промінь з довжиною хвилі  $\lambda$  падає на сукупність паралельних атомних площин, які відстоять одна від одної на відстані  $d$ , то він породжує дифракційний промінь, що йде так, як ішов би промінь, відбитий під кутом  $\theta$ . Таким чином, за певних кутів падіння пласкі сітки в структурі кристала можуть “відбивати” рентгенівські промені. Ці відбиття (точніше, максимуми інтенсивності дифракційних променів) можна зареєструвати на рентгенівській плівці або за допомогою лічильників квантів.

Симетричний, закономірний візерунок на рентгенограмі відображає симетрію і закономірність структури кристала і дає можливість вимірювати

відстані між атомними площинами і кути між ними, які для кристалів є кутами між його гранями. За рентгенограмами на підставі умови Вульфа – Брегга можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані  $d$ .

### 1.7.2. Поняття полярного комплексу

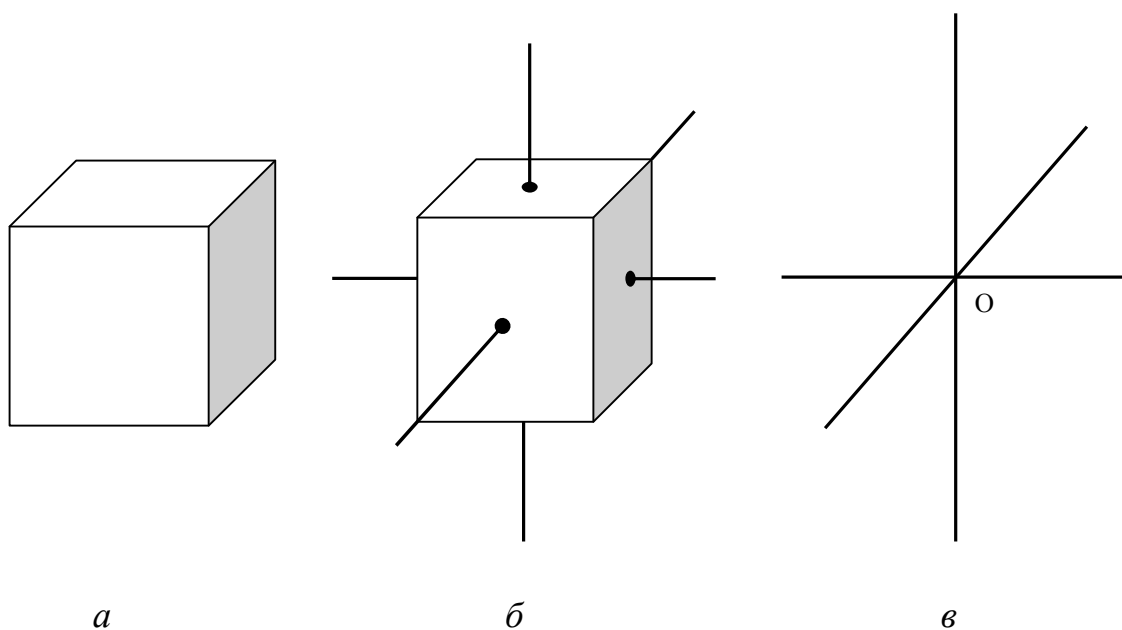
Відповідно до закону сталості кутів, характерними параметрами будь-якої кристалічної речовини є кути між гранями кристала (тобто між певними пласкими сітками в структурі). Тому форму кристалічного многогранника, розташування його елементів симетрії, анізотропію властивостей можна характеризувати набором кутів між гранями.

У кристалографії частіше користуються кутами між нормаллями до граней; саме ці кути визначаються за гоніометричними вимірами і за рентгенограмами.

Знаючи кути між нормаллями до граней, можна подумки замінити кристалічний многогранник його *полярним комплексом*, тобто сукупністю напівпрямих, перпендикулярних до граней кристала і, таких, що проходять через одну точку в центрі комплексу (рис. 1.27). Якщо грань розташована так, що нормаль, проведена до неї не проходить через центр комплексу, то нормаль (або грань) треба перенести паралельно самій собі, що не порушує кутових співвідношень.

### 1.7.3. Сферична проекція

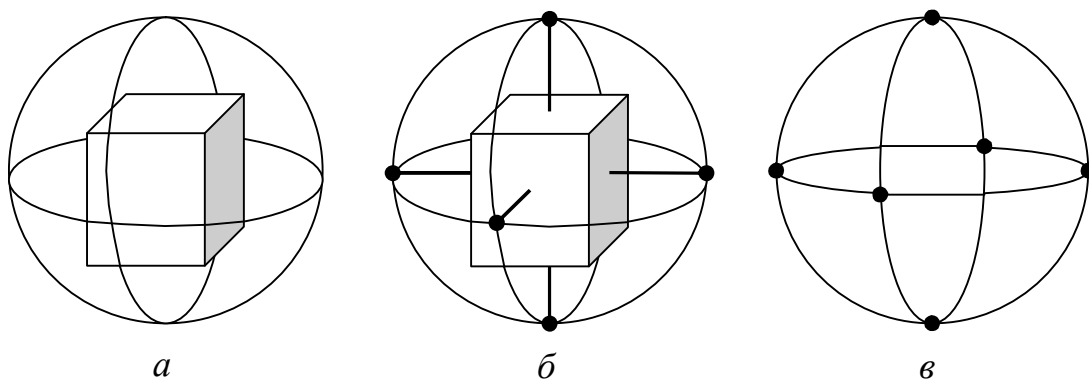
Щоб побудувати сферичну проекцію, треба з точки  $O$  перетину нормалей до граней многогранника (рис. 1.27в) описати сферу (рис. 1.28а).



*a* – тетрагональна призма; *б* – нормалі до граней тетрагональної призми;  
*в* – полярний комплекс тетрагональної призми

Рис. 1.27. Побудова полярного комплексу тетрагональної призми

Тоді перетин нормалей до граней кристала з поверхнею сфери є сферичною проекцією цих нормалей (рис.1.28б).



*a* – побудова сфери проєкцій; *б* – сферична проєкція тетрагональної призми;  
*в* – повна сферична проєкція тетрагональної призми

Рис. 1.28. Побудова сферичної проєкції тетрагональної призми

Кожна нормаль (як і будь-який інший напрямок) проектується на поверхню сфери проекції у вигляді точки. На рис. 1.28в представлено окремо повну сферичну проекцію кристала. Кожній точці проекції відповідає одна з граней кристала. Сферичну проекцію можна будувати без заміни граней кристала на їх нормалі. В цьому випадку всі грані кристала шляхом паралельного перенесення переміщують в центр сфери проекцій (отримують так званий *кристалічний комплекс*) і будують сліди перетину цих граней зі сферою проекцій.

Положення будь-якої точки на поверхні сфери проекцій можна охарактеризувати двома сферичними координатами:  $\rho$  – полярна відстань, яка відраховується у будь-якому напрямку від нуля (північний полюс) до  $180^\circ$  (південний полюс);  $\varphi$  – довгота, яка відраховується по екватору від меридіана, прийнятого за нульовий меридіан (рис. 1.29).

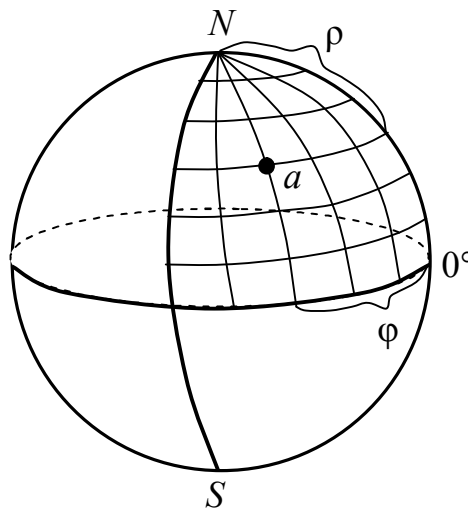


Рис. 1.29. Сферичні координати на поверхні сфери проекцій

Сферична проекція кристала наочна, але для практичного застосування її зручніше спроектувати на площину і користуватись плоскими проекціями – *стереографічною*, *гномостереографічною* і *гномонічною проекціями*.



#### 1.7.4. Стереографічна проекція

Принцип побудови стереографічної проекції показано на рис. 1.30. За площину стереографічної проекції  $Q$  обирають екваторіальну площину, на яку сфера проектується у вигляді кола проекцій. В одному з полюсів цієї сфери знаходиться точка зору (“зорова точка”)  $S$ .

Щоб спроектувати пряму, наприклад  $Oa_1$ , проводимо лінію  $AS$  від полюсної точки  $A$  цього напрямку на сфері проекцій до точки  $S$ . Тоді точка  $a$ , що є перетином лінії  $AS$  з колом, буде стереографічною проекцією напрямку  $OA = Oa_1$ .

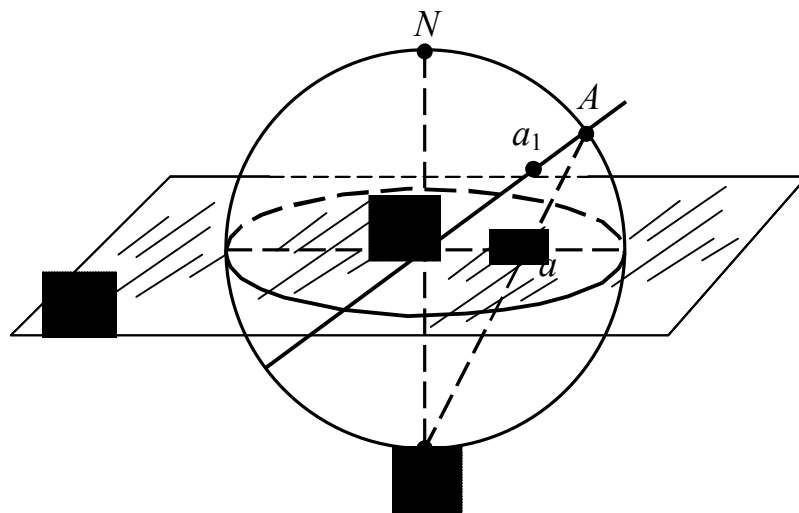
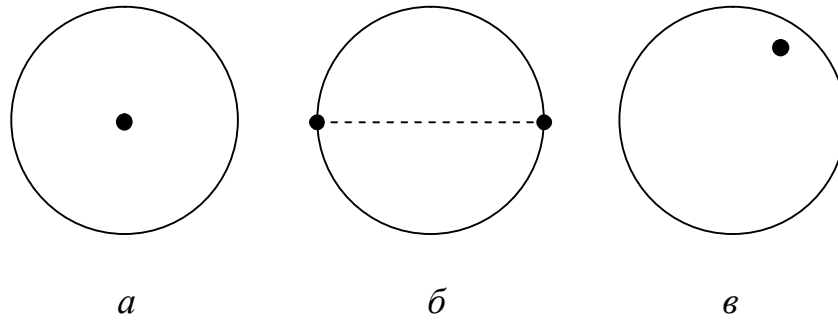


Рис. 1.30. Принцип побудови стереографічної проекції

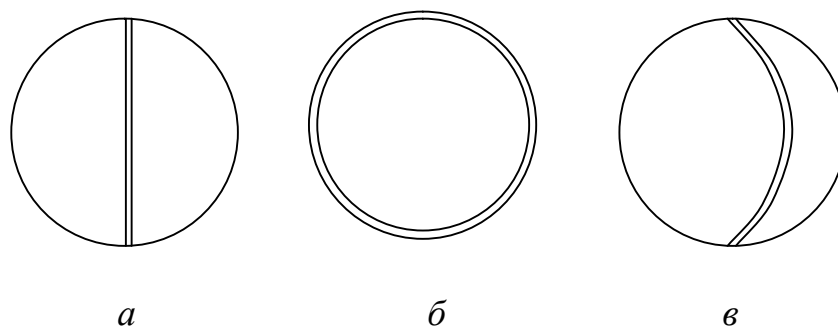
Стереографічні проекції напрямків зображуються точками всередині кола проекцій. При цьому вертикальний напрям проектується як точка у центрі кола проекцій, горизонтальний – як дві точки на екваторі (рис. 1.31).



*a* – розташованих перпендикулярно площині проєкцій; *б* – в площині проєкцій;  
*в* – під кутом до площини проєкцій

Рис. 1.31. Стереографічні проєкції напрямків  
(або гномостереографічні проєкції площин)

Стереографічні проєкції горизонтальних площин (рис. 1.32) є кола, що збігаються з колом проєкцій; проєкції вертикальних площин збігаються з діаметрами кола проєкцій; проєкції похилих площин зображуються дугами, що спираються на кінці діаметра кола проєкцій. Щоб не завантажувати креслення, проєктують тільки перетин площин із верхньою півсферою, а нижню частину площин зазвичай не зображують.



*a* – розташованих перпендикулярно площині проєкцій; *б* – в площині проєкцій;  
*в* – під кутом до площини проєкцій

Рис. 1.32. Стереографічні проєкції площин  
(або гномостереографічні проєкції напрямків)

Важливими для побудови стереографічної проекції є дві її властивості:

1) будь-яке коло, проведене на сфері, зображується на стереографічній проекції колом (в окремому випадку прямою лінією);

2) на цій проекції не спотворюються кутові співвідношення: кут між полюсами граней на сфері (визначений по дугах великих кіл), дорівнює куту між стереографічними проекціями тих же дуг.

Сtereoграфічні проекції використовують головним чином для зображення елементів симетрії кристалів.

### 1.7.5. Гномостереографічна проекція

Ця проекція найчастіше застосовується для зображення кристалічних многогранників. При цьому проектується не сам многогранник, а його полярний комплекс, тобто не грань кристала, а нормаль до неї.

Площиною гномостереографічної проекції, як і стереографічної, є екваторіальна площина сфери проекцій. Гномостереографічна проекція кристала є сукупністю стереографічних проекцій нормалей до граней кристала.

Щоб отримати гномостереографічну проекцію площини, нормаль до цієї площини проводять до перетину зі сферою проекцій і далі, отриману полюсну точку сполучають лінією із “точкою зору”  $S$ .

Щоб побудувати гномостереографічні проекції нормалей, які перетинають сферу в нижній півсфері, переносять “точки зору” у північний полюс сфери  $N$ , інакше нормалі проектувалися б поза колом проекцій.

Проекції граней, розташованих вище площини проекцій, позначають на гномостереографічній проекції кружальцем, а нижче – хрестиками. Горизонтальні грані проектуються в центрі кола проекцій, вертикальні грані – на самому колі проекцій, а похилі грані – у середині кола.

Комплекс граней, нормалі яких лежать в одній площині, утворюють *зону*, тобто сукупність граней, паралельних одному ребру – так званої *осі зони*. Проекції граней, що належать одній зоні (таутозональні грані), розташовуються на одній дузі великого кола.

### 1.7.6. Гномонічна проекція

Цей вид проекції широко застосовується в рентгеноструктурному аналізі. Площина гномонічної проекції паралельна площині стереографічної і гномостереографічної проекцій, але вона не екваторіальна, а дотична до північного полюса сфери проекцій (рис. 1.33). Щоб побудувати гномонічну проекцію нормалі до грані кристала, її проводять із центру сфери проекцій до перетину з площиною проекцій. Гномонічна проекція площини – точка, проекція напрямку – пряма. Проекції граней однієї зони лежать на одній прямій. Полюси граней, перпендикулярних площині проекцій, відсуваються у нескінченність. Їхнє положення на проекції вказується стрілками.

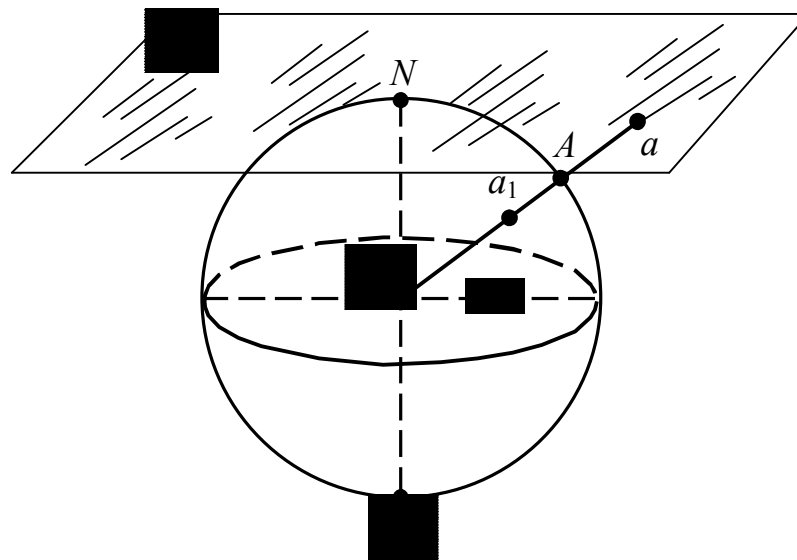


Рис. 1.33. Принцип побудови гномонічної проекції

Недоліком гномічної проекції є те, що на ній не зберігаються кутові співвідношення: кути між лініями зон на проекції не рівні кутам між відповідними площинами однієї зони на кристалі. Великою перевагою цієї проекції є те, що координати точки на гномонічній проекції прямо пропорційні індексам Міллера.

Гномонічні проекції особливо зручні для розшифрування рентгенограм монокристалів.

## **1.8. Форми кристалів**

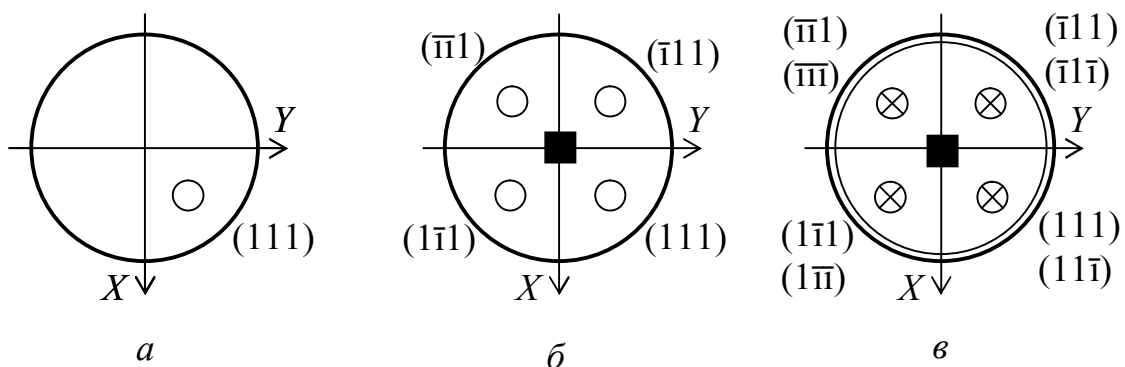
### **1.8.1. Загальна і частинна прості форми**

Кожний кристал характеризується цілком певним комплексом елементів симетрії. При цьому відомі кристали, які відрізняються своєю зовнішньою формою, але мають однакові елементи симетрії, наприклад, куб і октаедр ( $3L_44L_36L_29PC$ ). Значно спростити аналітичний опис кристалічних многогранників дозволяє поділ усіх граней кристала на типи. Число типів граней, які утворюють усі відомі кристали ( $\sim 10^4$ ), становить усього 47.

*Зовнішньою формою кристалів (габітусом)* називають сукупність усіх його граней, яку можна поділити на сукупності симетрично рівних одна одній граней. Сукупність граней, які можна отримати з однієї заданої грані за допомогою симетричних перетворень, властивих точковій групі симетрії (класу) даного кристала (тобто *симетрично еквівалентні*), називають *простою формою*. Всі грані ідеальної простої форми симетрично рівні не тільки геометрично, за своєю формою, але також за фізичними і хімічними властивостями. Швидкості росту таких граней однакові.

До поняття кристалографічної рівності включають також випадок, коли грані рівні за величиною, але антипаралельні, тобто симетрично перетворюються одна в одну за допомогою відображення в центрі інверсії.

Для виведення симетрично еквівалентних граней скористаємося гномографічною проекцією. Розглянемо, наприклад, кристал, що належить до класу  $m\bar{3}m$ . Як вихідну оберемо грань  $(111)$  і розмножимо її за допомогою операцій симетрії даного класу, тобто  $3L_44L_36L_29PC$  (рис. 1.34а). У результаті поворотів навколо осі  $4_z$  (рис. 1.34б) утворяться грані  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$  (кружальця на гномостереографічній проекції). Завдяки відображенню цих граней в площині симетрії (рис. 1.34в), яка співпадає з площиною проекції, утворяться ще чотири грані –  $(11\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  (на проекції вони зображені хрестиками). Застосування усіх інших елементів симетрії цього класу не призведе до утворення нових граней. Таким чином, з вихідної грані  $(111)$  завдяки елементам симетрії класу було отримано всього вісім граней, які усі однаково нахилені до осей координат і у сукупності утворюють октаедр. Символи всіх восьми граней октаедра  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  можна об'єднати одним символом, записавши його у фігурних дужках  $\{111\}$ . Символ у фігурних дужках означає сукупність усіх симетрично еквівалентних граней, які належать до даної простої форми.

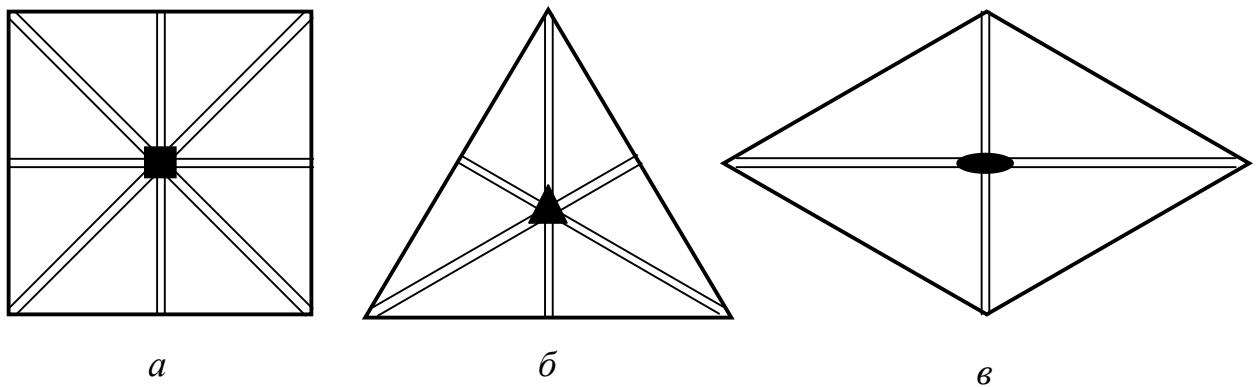


$a$  – вихідна грань  $(111)$ ;  $b$  – грані, що утворюються завдяки дії осі  $4_z$ ;  
 $v$  – грані, що утворюються завдяки дії площини симетрії

Рис. 1.34. Утворення простої форми з вихідної  
 грані  $(111)$  класу  $m\bar{3}m$

Кожен клас симетрії характеризується відповідними простими формами.

Якщо в класі  $m\bar{3}m$  задати вихідну грань як (100), то утворюється куб із 6-ма гранями (рис. 1.35а); (111) – октаедр (8 граней) (рис. 1.35б); (110) – ромбододекаедр (12 граней) (рис. 1.35в). Не важко побачити, що чим менша кількість елементів симетрії проходить через вихідну грань, тим більша кількість симетрично повторюваних граней у простій формі. Якщо вихідну грань задати у найзагальнішому положенні, де немає виходу ніяких елементів симетрії, то в класі  $m\bar{3}m$  отримаємо 48-гранник  $\{hkl\}$ .



*a* – гексаедр (куб); *б* – октаедр; *в* – ромбододекаедр

Рис. 1.35. Елементи симетрії, які проходять через грані кристалічних многогранників

На цьому прикладі можна пояснити відмінність загальної і частинної простих форм кристала.

Вид простої форми і кількість граней в ній залежить від розташування вихідної грані відносно елементів симетрії. Якщо через грань не проходить жодний елемент симетрії, то утворюється *загальна проста форма*. Якщо через вихідну грань проходять елементи симетрії, то утворюється *частинна проста форма*. І чим більше елементів проходить через вихідну грань, тим меншу кількість граней має проста форма.

У кожний клас симетрії входять декілька частинних простих форм і одна загальна проста форма.

Прості форми також бувають *відкриті* і *закриті*. Грані однієї *закритої простої форми* замикають простір з усіх боків на відміну від *відкритих простих форм*, грані яких самі по собі не можуть утворювати (без участі інших простих форм) обмежений об'єм.

Кристалічний многогранник не може бути утворений однією відкритою простою формою. Сполучення декількох простих форм в одному кристалічному многограннику називається *комбінацією простих форм*. Комбінація може складатися із двох або більшої кількості простих форм.

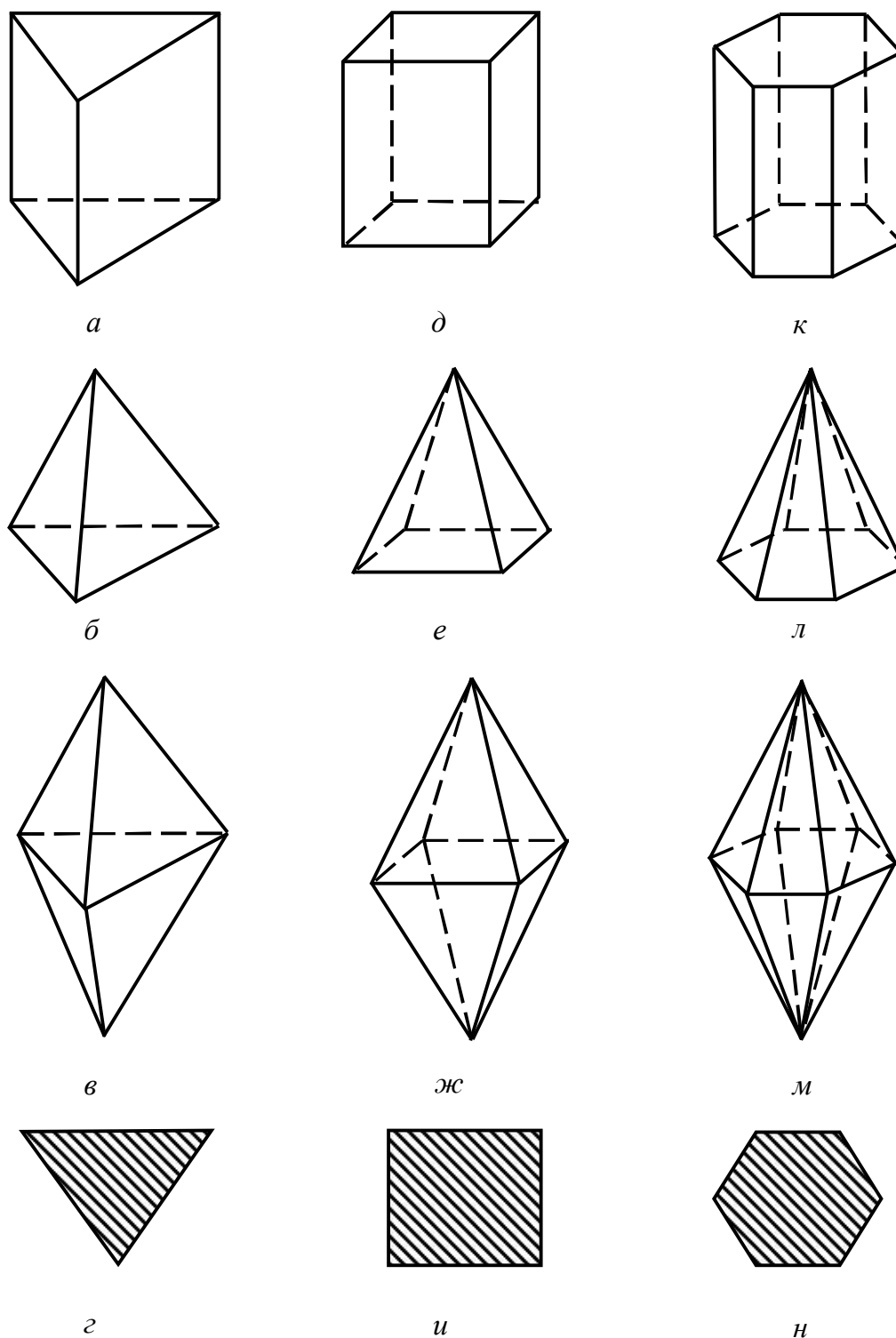
У більшості випадків огранка природного кристала складається з декількох простих форм, тобто утворюється комбінацією декількох простих форм. Якщо складну огранку такого кристала розділити на складові прості форми, то задачу індексування множини граней кристала зводять до визначення єдиного типового символу для кожної із простих форм.

Щоб визначити вид конкретної простої форми, необхідно встановити який вигляд мають її грані і подумки продовжити їх до перетину одна з одною. За виглядом многогранника, що утворився, визначають назву даної простої форми. Більшість назв простих форм походить від грецьких слів: *моноедр* (моно – один і едра – грань), *діедр* (ді – два), *тетраедр* (тетра – чотири), *гексаедр* (гекса – шість), *октаедр* (окта – вісім), *додекаедр* (додека – дванадцять).

### **1.8.2. Опис простих форм кристалів нижчої та середньої категорій**

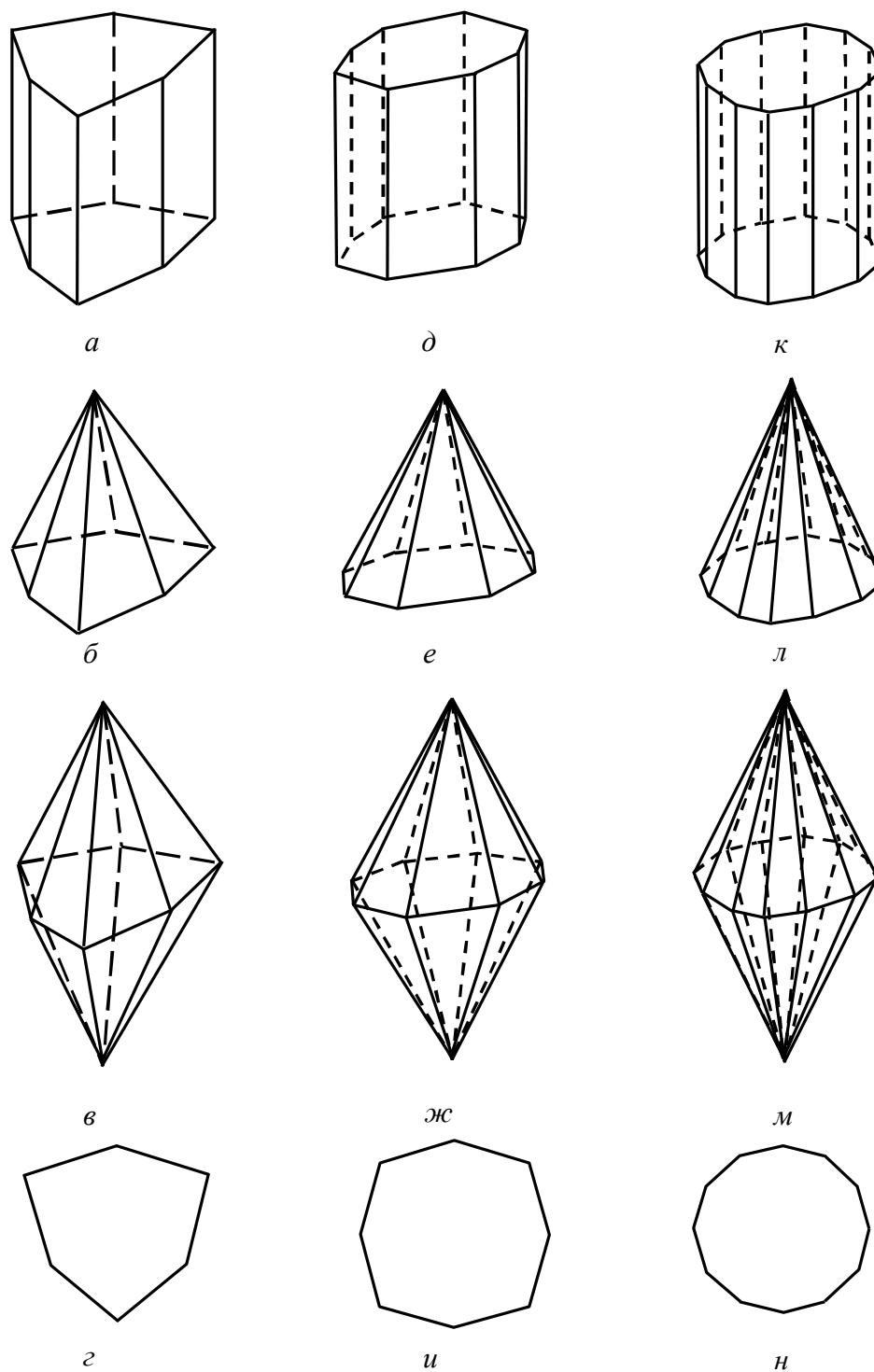
Назви більшої частини простих форм *нижчої* і *середньої категорій* утворюються за простою схемою – вказуються дві ознаки: форма основи відповідної фігури і її загальна назва, як то *призма*, *піраміда* або *діпіраміда*. Зовнішній вигляд цих простих форм наведено на рис. 1.36 та 1.37.





*a* –призма тригональна; *б* – піраміда тригональна; *в* – діпіраміда тригональна;  
*г* – тригон; *д* – призма тетрагональна; *е* – піраміда тетрагональна;  
*ж* – діпіраміда тетрагональна; *и* – тетрагон; *к* – призма гексагональна;  
*л* – піраміда гексагональна; *м* – діпіраміда гексагональна; *н* – гексагон

Рис. 1.36. Призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи



*a* –призма дітригональна; *б* – піраміда дітригональна; *в* – діпіраміда дітригональна;  
*з* – дітригон; *д* – призма дітетрагональна; *е* – піраміда дітетрагональна;  
*жс* – діпіраміда ді-тейрагональна; *и* – дітетрагон; *к* – призма дігексагональна;  
*л* – піраміда дігексагональна; *м* – діпіраміда дігексагональна; *н* – дігексагон

Рис. 1.37. Подвоєні призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи

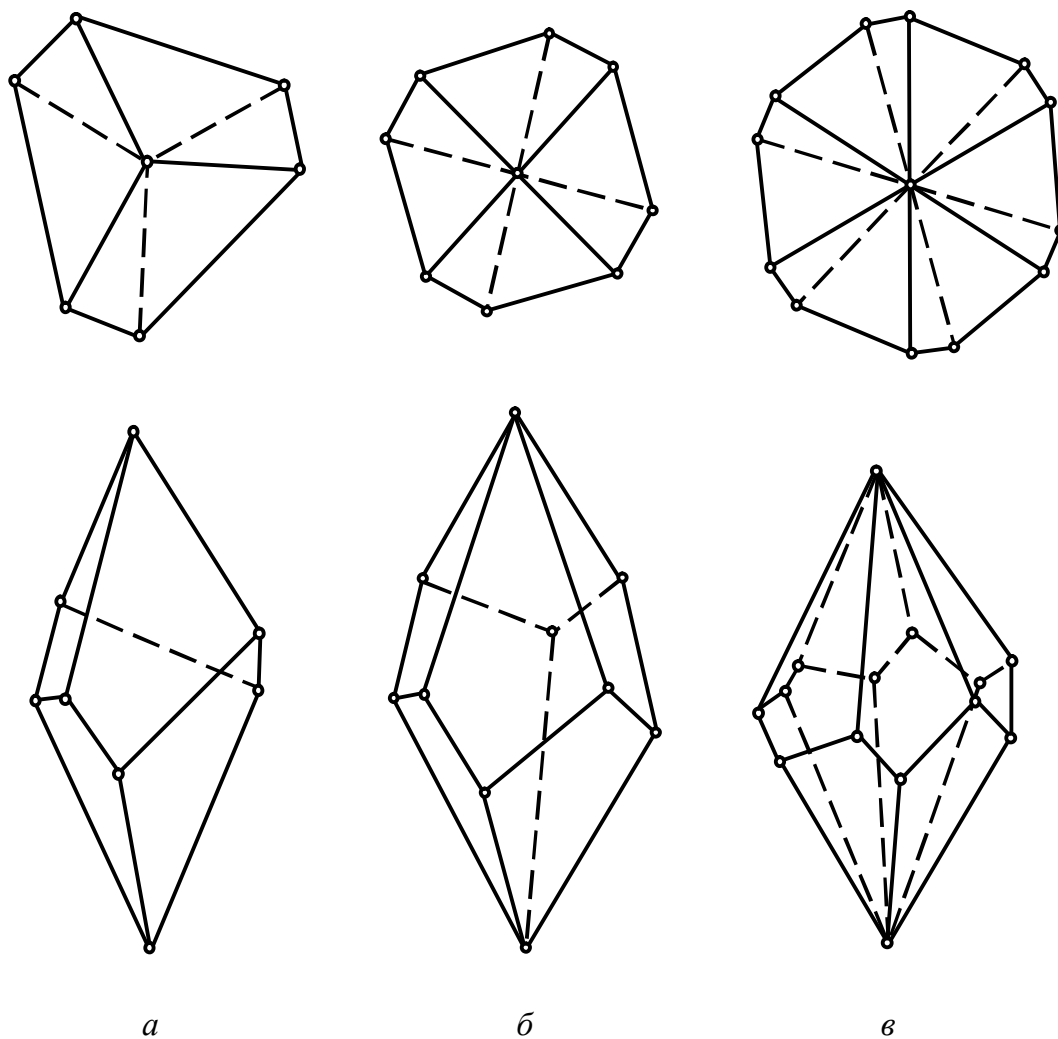
Основою призми, піраміди і дїпіраміди може служити один із правильних пласких багатокутників: ромб, рівносторонній трикутник – тригон (рис. 1.36г), дїтригон – подвоєний трикутник, одержаний із рівностороннього трикутника за рахунок подвоєння його сторін (рис. 1.37г), тетрагон – квадрат (рис. 1.36и), дїтетрагон – подвоєний квадрат (рис. 1.37и), гексагон – правильний шестикутник (рис. 1.36н), дїгексагон – подвоєний гексагон (рис. 1.37н).

Сполучення обох ознак визначає повну назву простої форми. Наприклад, тригональна призма, ромбічна піраміда, дїгексагональна дїпіраміда, дїтетрагональна піраміда.

Особливе положення займає сімейство *трапєцєдрів* (від грецького слова “*τραπέζιον*” – чотирикутник). На рис. 1.38 показано трапєцєдри трьох сингоній. Кожний з них утворений чотирикутними гранями у формі не рівнобедреної трапєції.

Серед простих форм нижчої і середньої категорій варто відмітити *ромбічний* (рис. 1.39а) і *тетрагональний* (рис. 1.39б) *тетраєдри*. Ромбічний тетраєдр утворений чотирма гранями у формі косокутних трикутників. Тетрагональний – чотирма гранями у формі рівнобедрених трикутників.

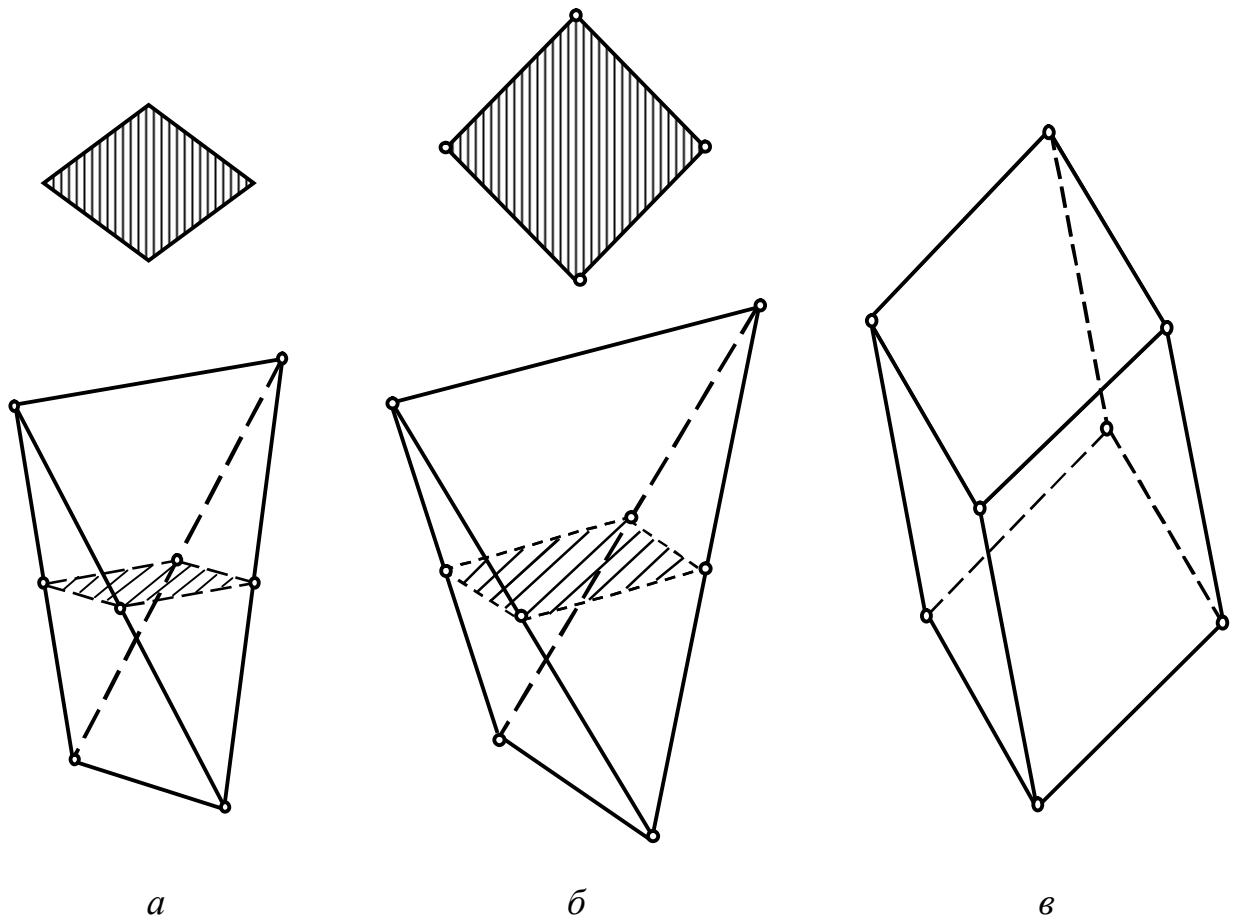
Ще одна проста форма нижчої та середньої сингоній – *ромбєдр* (рис. 1.39в). Ромбєдр можна зобразити як стиснутий (або розтягнутий) по одній з об’ємних діагоналей куб. Він складається з шести граней у вигляді правильних ромбів, які можуть утворювати трьохгранну вершину, сполучаючись або гострими кутами, і тоді утворюється витягнутий ромбєдр, або тупими кутами, тоді ромбєдр буде стиснутий. Через цю трьохгранну вершину проходить інверсійна вісь симетрії третього порядку.



*a* – тригональний; *б* – тетрагональний; *в* – гексагональний

Рис. 1.38. Трапезоєдри

Оригінальною зовнішньою огранкою виділяються *скаленоедри* (рис. 1.40). Скаленоедри бувають тригональні (рис. 1.40*a*) та тетрагональні (рис. 1.40*б*). Тригональний скаленоедр зображують як ромбоєдр із подвоєною кількістю граней (число граней тригонального скаленоедра вдвічі більше числа граней ромбоєдра). Тетрагональний скаленоедр зображують як тетрагональний тетраєдр із подвоєними гранями.



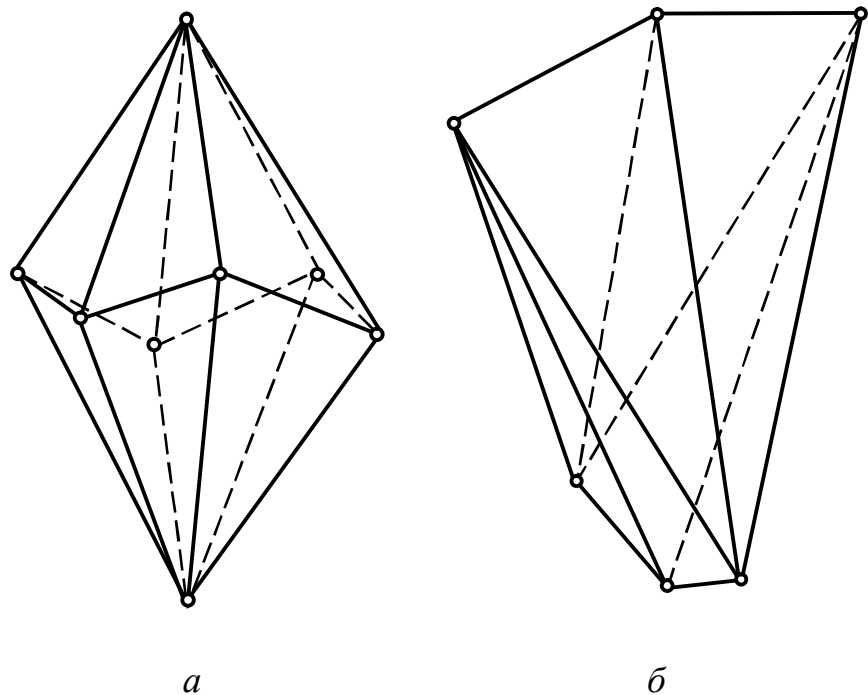
*a* – ромбічний тетраедр; *б* – тетрагональний тетраедр; *в* – ромбоедр

Рис. 1.39. Тетраедри і ромбоедр

*Діедр* – проста форма, що утворена парою однакових граней, які перетинаються під деяким кутом. Якщо між цими гранями можна провести площину симетрії, то такий діедр називається *д`ома*, якщо вісь симетрії 2-го порядку – *сфеноїд*.

*Пінакоїд* утворений також двома гранями, але гранями паралельними.

*Моноедр* – це одна грань, наприклад, грань основи піраміди є моноедром.



*a* – тригональний; *б* – тетрагональний

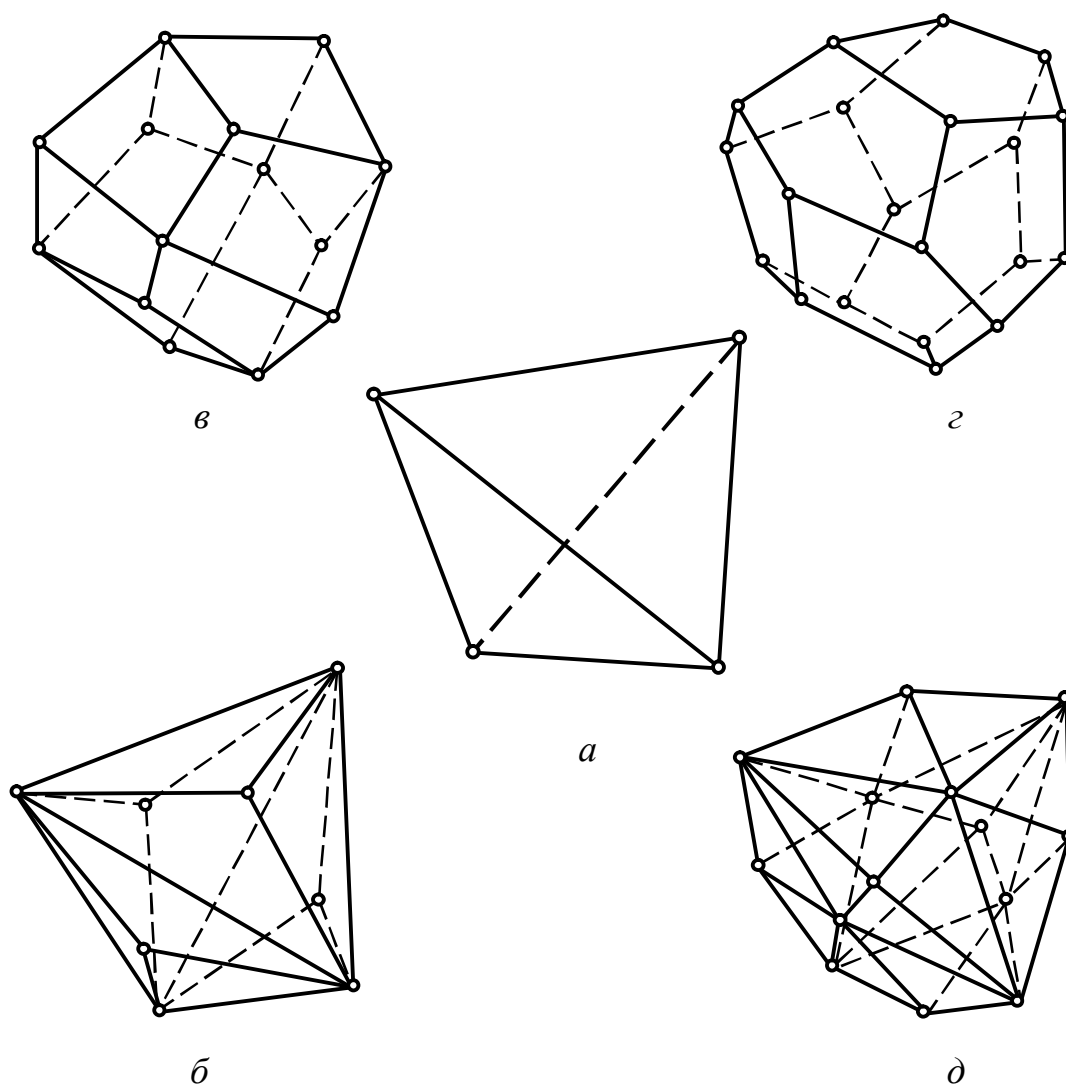
Рис. 1.40. Скаленоедри

### 1.8.3. Опис простих форм кристалів вищої категорії

Прості форми вищої категорії умовно можна розбити на три групи по п'ять простих форм у кожній: *група тетраедра*, *група гексаедра (куба)*, *група октаедра*.

Назви цих п'ятнадцяти простих форм вищої категорії на перший погляд здаються складними. Хоча по суті більшість цих назв формуються з трьох частин: а) в першій частині вказана форма грані (тригон, тетрагон, пентагон); б) в другій – число цих граней, утворених в результаті поділу однієї грані вихідної простої форми (тетраедра, октаедра або куба) – три, чотири (тетра) або шість (гекса); в) в останній – назва вихідної простої форми (тетраедр, октаедр або гексаедр).

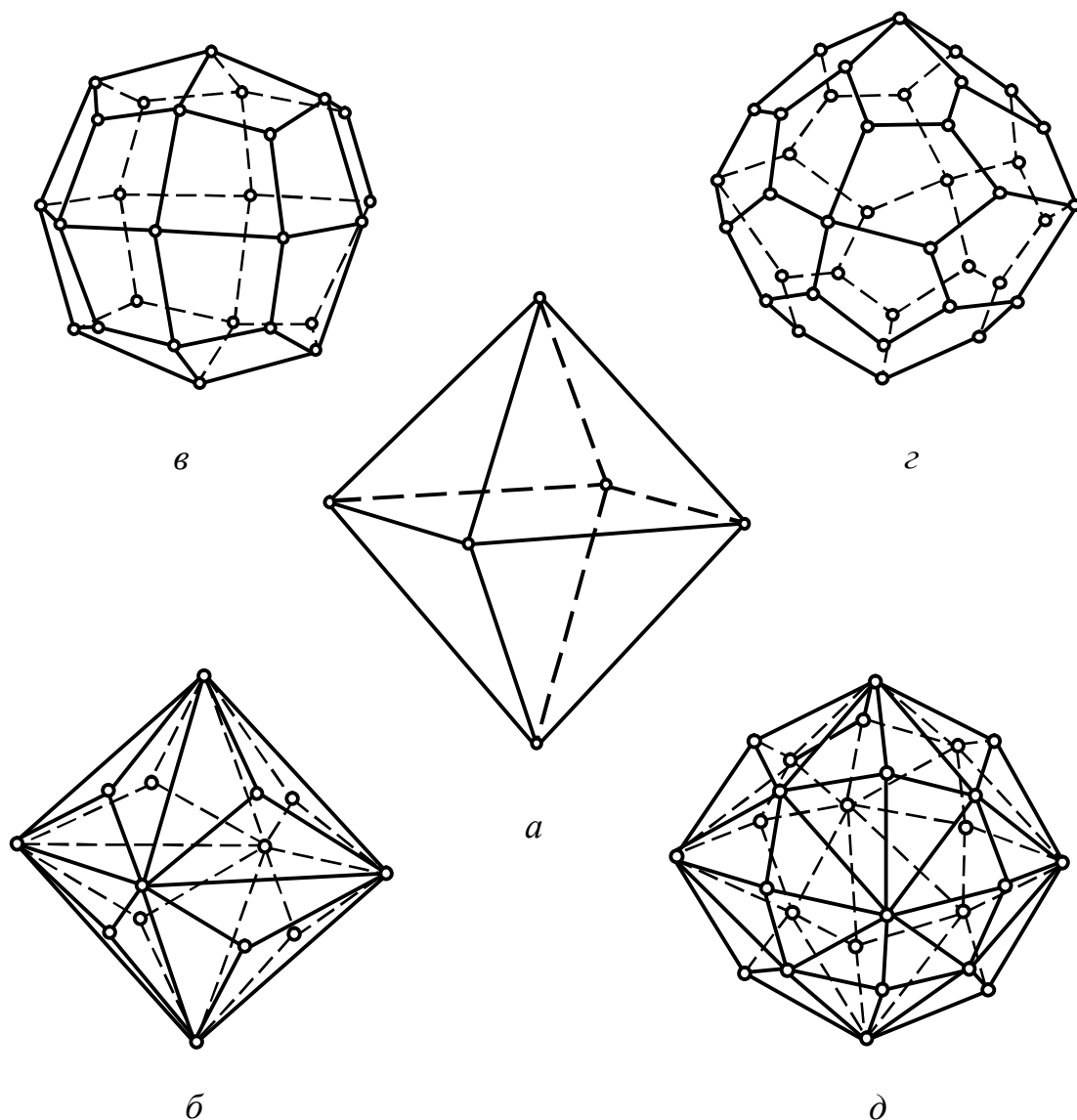
До групи тетраедра (рис. 1.41) входять такі похідні форми як тригонритетраедр, тетрагонритетраедр, пентагонритетраедр та гексатетраедр.



*a* – тетраедр кубічний; *б* – тригонритетраедр; *в* – тетрагонритетраедр;  
*г* – пентагонритетраедр; *д* – гексатетраедр

Рис. 1.41. Група тетраедра

До групи октаедра (рис. 1.42) – тригонтриоктаедр, тетрагонтриоктаедр, пентагонтриоктаедр та гексаоктаедр.

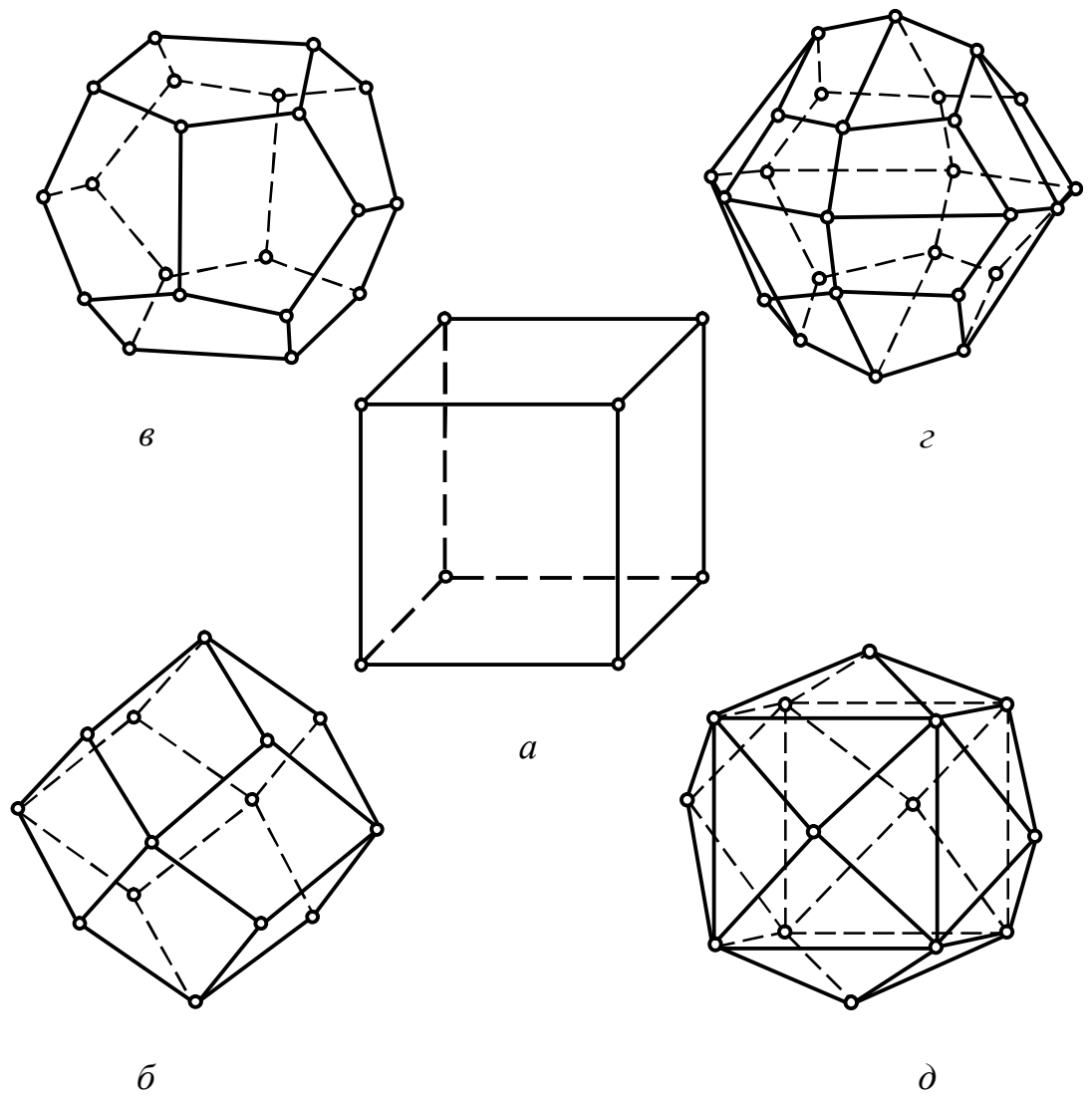


$a$  – октаедр;  $б$  – тригонтриоктаедр;  $в$  – тетрагонтриоктаедр;  
 $г$  – пентагонтриоктаедр;  $д$  – гексаоктаедр

Рис. 1.42. Група октаедра

До групи гексаедра (куба) (рис. 1.43) – ромбододекаедр, який має 12 граней у формі ромбів, пентагондодекаедр (12 граней у формі п'ятикутників), діододекаедр (подвоєний додекаедр) та тетрагексаедр.





*a* – гексаедр (куб); *б* – ромбододекаедр; *в* – пентагондодокаедр;  
*г* – дідодокаедр; *д* – тетрагексаедр

Рис. 1.43. Група гексаедра (куба)

#### 1.8.4. Переважний розвиток простої форми в залежності від умов росту

Переважаючий розвиток тієї чи іншої простої форми або сполучення простих форм в комбінаціях залежить від умов росту кристала. Найрозвиненішими на кристалі виявляються зазвичай грані тих простих

форм, у яких швидкості росту найменші. Цим гранях відповідають найпростіші символи, тобто найменші індекси. Чим більша кількість симетрично еквівалентних граней у простій формі, тим складніше її символ і тим більші значення індексів, але тим рідше зустрічаються такі форми у кристалах. Відповідно до закону Гаюї, грані кристала характеризуються трьома цілими, малими числами: чим більші значення цих чисел, тим менше ретикулярна щільність грані і тим рідше зустрічається ця грань в реальних кристалах. Як правило, під час росту утворюються прості форми з малою кількістю граней і малими індексами. Хоча різні сполучення простих форм утворюють величезну кількість різноманітних природних форм кристалів.

### **Контрольні питання до розділу 1**

1. Яке розташування елементарних частинок (атомів, молекул, іонів) характерне для кристалічних тіл?
2. З яких елементів складається огранювання кристалів?
3. Як називаються окремі цілісні кристали?
4. Як називається макроскопічна властивість кристалічного тіла, якщо два рівних за розміром елементарні об'єми, однаково орієнтовані в просторі та вирізані у різних точках цього тіла є абсолютно однаковими за своїми властивостями?
5. Як називається макроскопічна властивість однорідного кристалічного тіла, що характеризується однаковістю його властивостей у паралельних напрямках та неоднаковістю у непаралельних напрямках?
6. Для яких тіл характерна квазіізотропність?
7. Яке симетричне перетворення (операція) у кристалічному многограннику відповідає осі симетрії?
8. Яке симетричне перетворення (операція) у кристалічному многограннику відповідає площині симетрії?

9. Яке симетричне перетворення (операція) у кристалічному многограннику відповідає центру симетрії?
10. Яка умова визначає наявність центра симетрії в кристалічному многограннику?
11. Якого порядку бувають поворотні осі симетрії кристалічних многогранників?
12. Які симетричні перетворення у кристалічному многограннику відповідають інверсійній осі симетрії?
13. Якого порядку бувають інверсійні осі симетрії кристалічних многогранників?
14. Які з елементів симетрії кристалічних многогранників відносяться до складних елементів симетрії?
15. Які елементи симетрії властиві лише кристалічним структурам?
16. В інверсійних осях якого порядку центр інверсії збігається з центром симетрії?
17. Якому елементу симетрії еквівалентна дія інверсійної осі 1-го порядку?
18. Якому елементу симетрії еквівалентна дія інверсійної осі 2-го порядку?
19. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат гексагональної сингонії?
20. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат тригональної сингонії?
21. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат тетрагональної сингонії?
22. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат ромбічної сингонії?

23. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат триклинної сингонії?
24. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат моноклінної сингонії?
25. Скільки осей координат в кристалографічній системі координат кубічної сингонії?
26. Якою є метрика кристалів триклинної сингонії?
27. Якою є метрика кристалів моноклінної сингонії?
28. Якою є метрика кристалів ромбічної сингонії?
29. Якою є метрика кристалів тетрагональної сингонії?
30. Якою є метрика кристалів тригональної сингонії?
31. Якою є метрика кристалів кубічної сингонії?
32. Як розміщується одинична грань по відношенню до кристалографічних осей координат?
33. Який закон кристалографії став основою для виводу символів граней кристалів?
34. Як записується символ грані кристала?
35. Як записується символ вузла кристалічної структури?
36. Як записується символ вузлового ряду (ребра) кристалічної структури (кристала)?
37. Що означають індекси Міллера?
38. Як називається сукупність напівпрямих, які проходять через точку в середині кристала і перпендикулярні до його граней?
39. Якими координатами визначається положення точки на сфері проєкцій?
40. На підставі якого закону кристалографії під час аналітичного опису кристала його грані заміняють нормаллями до них?
41. Що залишається незмінним під час росту кристала?

42. Що таке ретикулярна щільність?
43. Що називають елементарною трансляцією кристалічної структури?
44. Який порядок вимог до вибору елементарної комірки кристалічної структури?
45. Яку елементарну комірку кристалічної структури називають примітивною?
46. Що в кристалографії називають просторовою ґраткою?
47. В яких межах може змінюватись сферична координата  $\varphi$ ?
48. В яких межах змінюється сферична координата  $\rho$ ?
49. На якій кристалографічній проекції спотворюються кутові співвідношення?
50. Як позначають поворотні осі симетрії на стереографічній проекції?
51. Як позначають на стереографічній проекції дзеркальні площини симетрії?
52. За кількістю яких напрямків здійснюється поділ кристалів на категорії?
53. Яка формула елементів симетрії відповідає міжнародному символу  $3m$ ?
54. Який міжнародний символ відповідає формулі елементів симетрії  $3L_4L_36L_29PC$ ?
55. Які елементи симетрії записують у міжнародному символі?
56. Наведіть прості форми, що відносяться до відкритих?
57. Які прості форми відносяться до вищої категорії кристалів?
58. Які прості форми відносяться до нижчої та середньої категорії кристалів?
59. Яка проста форма є вихідною для таких простих похідних форм як ромбододекаедр, пентагондодокаедр, дідодокаедр та тетрагексаедр?

## Розділ 2

# СТРУКТУРНА КРИСТАЛОГРАФІЯ І ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ

---

### 2.1. Основні типи ґраток Браве, їх характеристики та розподіл за сингоніями

#### 2.1.1. Ґратки Браве

**М**атеріальні частинки (атоми, йони, молекули), які утворюють кристалічну структуру, розташовуються у просторі закономірно, періодично повторюючись у строго визначених напрямках, через строго визначені проміжки. Геометричною схемою, що описує розташування матеріальних частинок в кристалі, є *просторова ґратка*. Вона побудована на трьох основних некопланарних *трансляціях*, або *параметрах ґратки*  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . В залежності від величини і взаємної орієнтації трансляцій  $a$ ,  $b$ ,  $c$  просторові ґратки мають різну симетрію. Симетрія кристалічної структури обмежує кількість можливих ґраток. Основні трансляції, а отже і ґратки, повинні відповідати симетрії структури кристала.

Точки перетину трансляцій, що складають просторову ґратку, називаються *вузлами*. Вузол може знаходитись як у центрі мас однієї частинки або групи частинок, так і в проміжку між матеріальними частинками.

Три елементарні трансляції ґратки визначають *елементарну комірку* або *паралелепіпед повторюваності*. Головна умова під час вибору паралелепіпеда повторюваності, його відповідність симетрії ґратки.

На підставі ідеї про періодичність розташування центрів мас сферичних матеріальних частинок у кристалічній речовині, Огюст Браве у 1848 р. показав, що усю різноманітність кристалічних структур можна описати 14-ма комірками, які відрізняються за формою і симетрією та, які нерівномірно розподіляються між 7-ма сингоніями. Ці ґратки назвали *ґратками (комірками) Браве*.

Кожна ґратка Браве – це група трансляцій, які характеризують розташування матеріальних частинок у просторі.

Ґратки Браве відіграють виключно важливу роль в кристалографії. Будь-яку структуру можна представити за допомогою однієї із 14 ґраток Браве.

### **2.1.2. Умови вибору ґраток Браве**

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти три 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:

1. Симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала.
2. Елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів.
3. Елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Ці умови повинні виконуватись послідовно, тобто під час вибору комірки перша умова є важливішою за другу, друга за третю.

Вибір за цими умовами примітивної комірки (тобто такої, що має вузли лише у вершинах) дає систему координат, яка є найзручнішою для опису структури і властивостей кристала. Хоча в деяких випадках виявляється зручніше обрати комірку не примітивну. Щоб визначити тип ґратки Браве необхідно виявити додаткові трансляції.

Розглянемо, які типи комірок Браве можливі для плоских сіток. Плоска сітка визначається парою трансляцій  $a$  і  $b$ . Комірки плоскої сітки повинні заповнювати площину без проміжків. У плоскій сітці можуть існувати тільки повороти навколо осей  $1, 2, 3, 4, 6$ , перпендикулярних до плоскої сітки, і відображення в площинах симетрії, які також перпендикулярні плоскій сітці. Усі інші перетворення симетрії виведуть плоску сітку з її площини.

Тому симетрію плоских систем описують десятьма двовимірними кристалографічними точковими групами:  $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$  (рис. 2.1а). Усі можливі значення трансляцій  $a$  і  $b$  і кута між ними  $\gamma$ , а отже, і усі типи елементарних комірок, можливих у плоских сітках, показано на рис. 2.1б–2.1е.

Косокутна сітка з неоднаковими сторонами у комірці відповідає точковим групам  $1$  і  $2$  (рис. 2.1б). Наявність осі  $4$  у точкових групах  $4$  і  $4mm$  вимагає, щоб ґратка була квадратною, тобто  $a = b$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 2.1в). Гексагональна ґратка з елементарною коміркою у вигляді ромба ( $a = b$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) відповідає плоским точковим групам  $3, 3m, 6, 6mm$  (рис. 2.1г). Прямокутна сітка з прямокутною коміркою ( $a \neq b$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ) відповідає плоским точковим групам  $m, mm2$  (рис. 2.1д). Цим же групам відповідає ще одна прямокутна сітка, в якій також  $a \neq b$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , але елементарна комірка не примітивна, а центрована (рис. 2.1е): у центрі елементарної комірки є вузол, який визначається додатковими трансляціями  $(a + b) / 2$ . Для такої ґратки можна було б обрати елементарну комірку у вигляді ромбу, але вибір центрованої комірки задовольняє першим двом умовам, а примітивна комірка – тільки третій. У цьому випадку центрована комірка задовольняє правилам вибору краще, ніж примітивна. Отже, для плоских сіток є усього п'ять комірок Браве. За таким же принципом виводяться 14 комірок Браве для трьохвимірного простору.



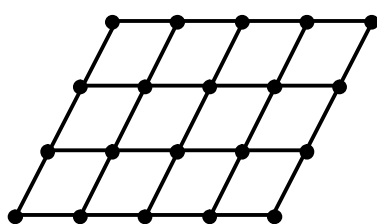
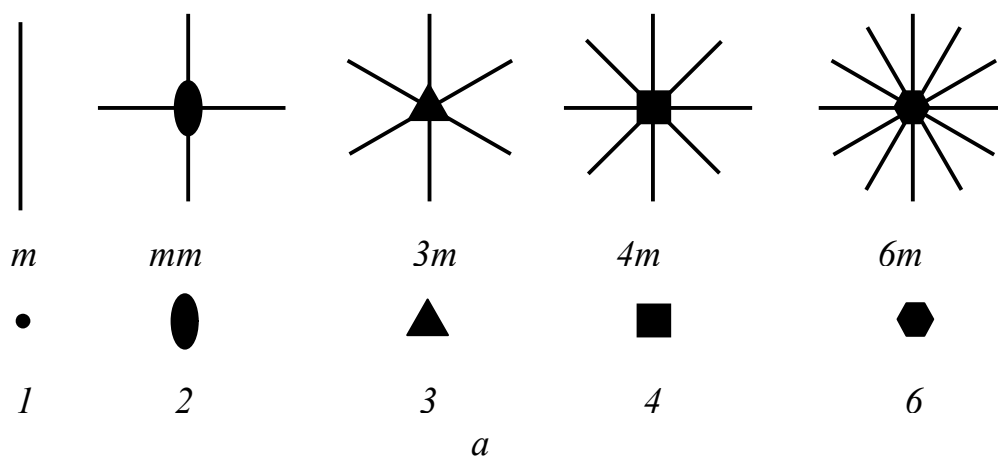
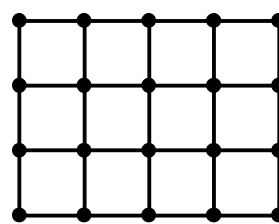
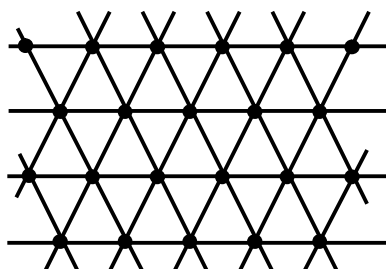
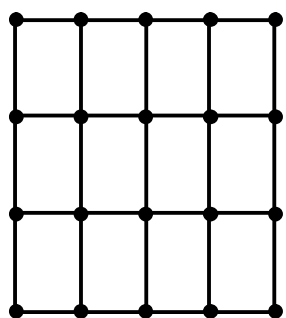
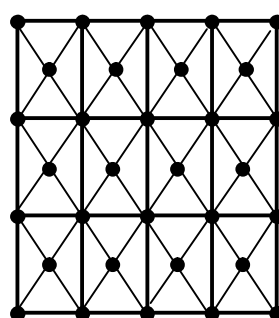
*b**v**z**d**e*

Рис. 2.1. Плоскі кристалографічні групи симетрії та плоскі сітки

### 2.1.3. Основні типи ґраток Браве

За характером взаємного розташування основних трансляцій або за розташуванням вузлів усі кристалічні ґратки поділяють, за Браве, на чотири основних типи:

- примітивні ( $P$ );
- базоцентровані ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ );
- об'ємноцентровані ( $I$ );
- гранецентровані ( $F$ ).

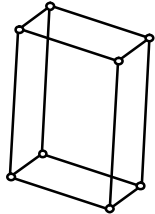
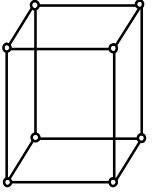
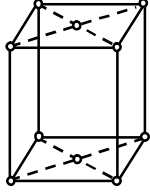
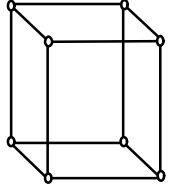
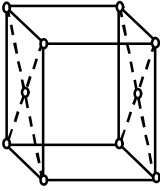
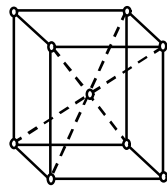
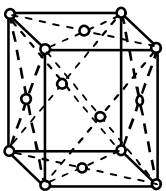
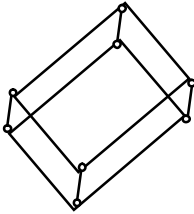
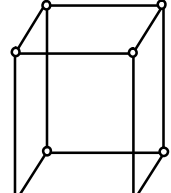
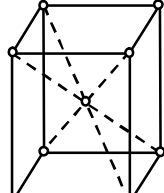
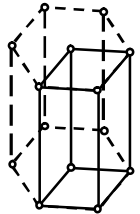
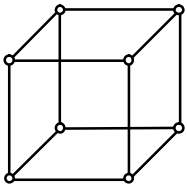
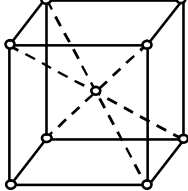
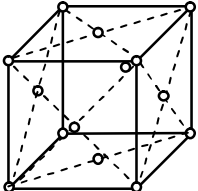
Перелік ґраток Браве і їх розподіл за сингоніям наведені в таблиці 2.1.

Наявність примітивних комірок, таких що не містять додаткових трансляцій, характерно для усіх сингоній. Усі чотири базові типи ґраток Браве зустрічаються лише в структурах ромбічної сингонії. Відсутність деяких типів комірок Браве 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 кутами у вершинах  $60^\circ$  та  $120^\circ$ . Ця комірка втричі менша колишньої базоцентрованої  $C$ -комірки.

З переходом від  $C$ -комірки до  $P$  трикратно зменшується об'єм елементарної комірки і відповідно змінюється кількість атомів в ній, а також числа структурних та формульних одиниць.

Таблиця 2.1. Розподіл ґраток Браве за сингоніями

Сингонія, осьові одиниці	Типи ґраток Браве			
	Примітивна <i>P</i>	Базоцентрована <i>A, B, C</i>	Об'ємноцентрована <i>I</i>	Гранецентрована <i>F</i>
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 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Сукупність координат вузлів, що входять до елементарної комірки, називається *базисом комірки*. Усю кристалічну структуру можна отримати, повторюючи вузли базису сукупністю трансляцій комірки Браве. При цьому початок координат обирають у вершині комірки і координати вузлів представляють у долях елементарних трансляцій  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

## 2.2. Елементи симетрії кристалічних структур

Головна властивість кристалічної структури і кристалічної ґратки, що її характеризує, це нескінченна періодичність: будь-які два вузла ґратки можна сумістити один з одним завдяки трансляції. А отже, трансляцію можна представити як здійснення переносу на певну відстань, що нескінченно повторюється у певному напрямку. І у цьому сенсі трансляція є найхарактернішим елементом симетрії кристалічної структури – *періодом трансляції*.

Систематичне закономірне повторення матеріальних частинок у просторі кристала та існування трансляції, як основної властивості кристалічного простору, накладає суттєве обмеження на поворотні осі симетрії так, як точки, що генеруються осями симетрії, повинні розташовуватись у вузлових рядах, паралельних до основного ряду і мати ту ж саму трансляцію. Тому, якщо у кожному вузлі ряду  $AA'''$  із трансляцією  $t$  діють осі симетрії, які генерують під час повороту на кут  $\alpha$  точки  $B$  і  $B'''$ , то відстань  $BB'''$  повинна бути рівною або кратною трансляції  $t$  ряду  $AA'''$ , тобто  $BB''' = nt$  (рис. 2.2). Так як  $BB''' = t + 2t \cos \alpha$ , то  $nt = t + 2t \cos \alpha$ , а отже,  $\cos \alpha$  буде рівний  $(n - 1) / 2$ . Для кута повороту  $\alpha$  можливими лишаються значення  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  та  $0^\circ$  або  $360^\circ$ . Тому в кристалічних структурах, як і в кристалічних многогранниках існують поворотні та інверсійні осі симетрії лише 1-го, 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків і площини дзеркального відображення.

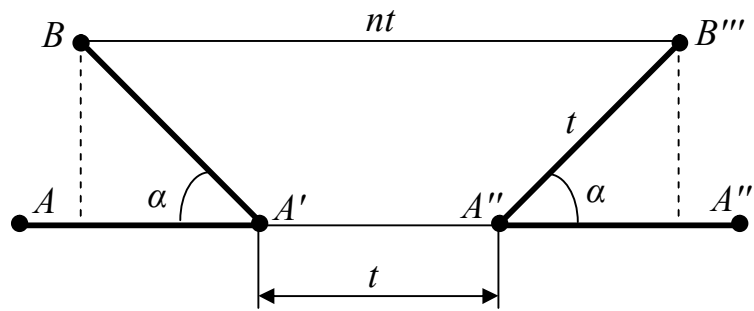


Рис. 2.2. До визначення порядку поворотних осей у кристалі

Але існують елементи симетрії, які мають місце лише в кристалічних структурах.

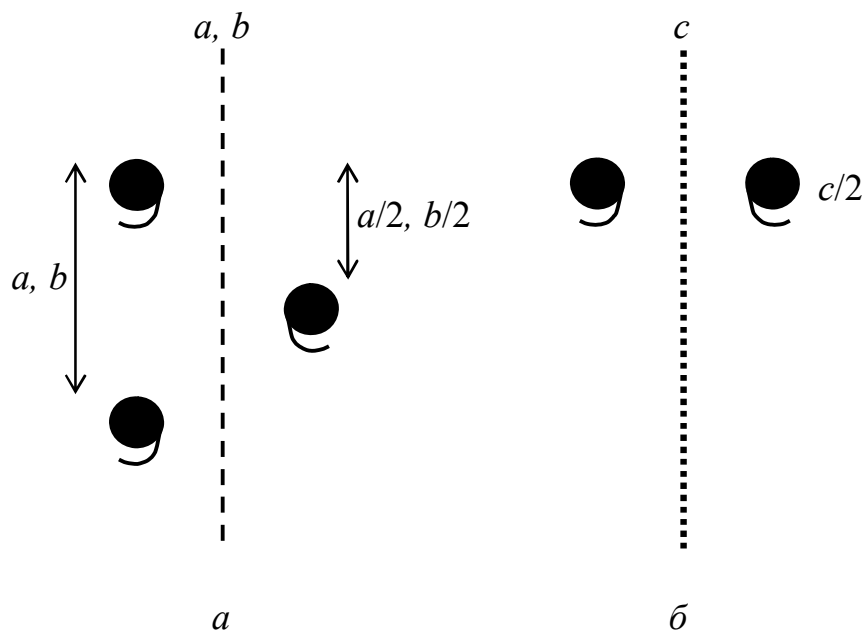
Поєднання трансляції з площинами і осями симетрії утворює два нових елементи симетрії – *площини ковзкого відображення* і *гвинтові осі симетрії*. Ці елементи симетрії є складними, для яких симетричні перетворення виконуються двома послідовними операціями. І вони відносяться до нескінченних, так як в результаті їх дії жодна точка структури не лишається на місці. Для їх позначення використовують міжнародні символи. Розглянемо можливі комбінації трансляцій з відображеннями та поворотами.

### 2.2.1. Площин ковзкого відображення

*Площиною ковзкого відображення* називається сукупність сумісно діючих площин симетрії та паралельної до неї трансляції. В залежності від частини періоду трансляції, на величину якого відбувається перенос, площини ковзкого відображення поділяють на такі типи:

- типу  $a, b, c$ ;
- типу  $n$  (клиноплощини);
- типу  $d$  (алмазні).

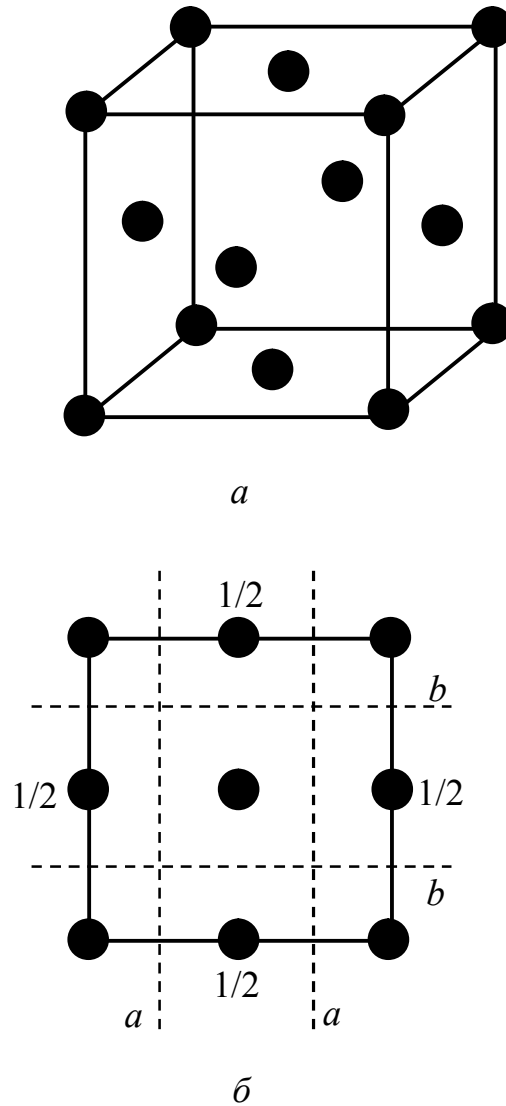
Яскравим прикладом дії площин ковзкого відображення типу  $a$ ,  $b$ ,  $c$  є шахова дошка. Якщо вважати, що дошка є нескінченною площиною, то щоб сумістити білу клітинку з аналогічною білою клітинкою потрібно спочатку дзеркально відобразити її у чорну, а потім пересунути на величину  $1/2$  величини раппорту. В залежності від того, вздовж якої осі координат відбувається ковзання  $X$ ,  $Y$  чи  $Z$ , площини позначають як  $a$ ,  $b$  чи  $c$  відповідно. Дія площин  $a$  і  $b$  представлена на рис. 2.3а, площини  $c$  – на рис. 2.3б.



$a$  – типу  $a$  і  $b$ ;  $б$  – типу  $c$

Рис. 2.3. Дія площин ковзкого відображення

Такі площини ковзкого відображення можна знайти в структурах, що мають гранецентровані елементарні комірки, наприклад, в структурі  $\gamma$ -заліза (рис. 2.4), кухонної солі  $\text{NaCl}$ , флюориту  $\text{CaF}_2$  тощо. Але в структурі сфалерита ( $\text{ZnS}$ ) таких площин немає, бо для 4-х атомів цинку, що знаходяться у середині комірки, причому два з них знаходяться на висоті  $1/4$  і два на висоті  $3/4$  параметра  $c$ , ці площини не діють, як і для атомів карбону в алмазі.



$a$  – елементарна комірка;  $b$  – проекція на площину (001)

Рис. 2.4. Площини ковзкого відображення  $a, b$  в структурі  $\gamma$ -Fe

Умовним позначенням площин ковзкого відображення типу  $a$  і  $b$  є штрихова лінія (рис. 2.3а), а площин типу  $c$  – точкова лінія (рис. 2.3б).

Є ще один тип площин ковзкого відображення – площина типу  $n$ , у якої компонент ковзання направлений по діагоналі паралелограма, побудованого на елементарних трансляціях, що лежать у цій площині, і дорівнює  $1/2$  довжини діагоналі.

Діагональ утворює косий кут з координатними осями. Звідси і назва таких площин ковзкого відображення – *клинплощини*. Для площини ковзкого відображення типу  $n$  на рис. 2.5а величина ковзання дорівнює  $(a + c) / 2$ .

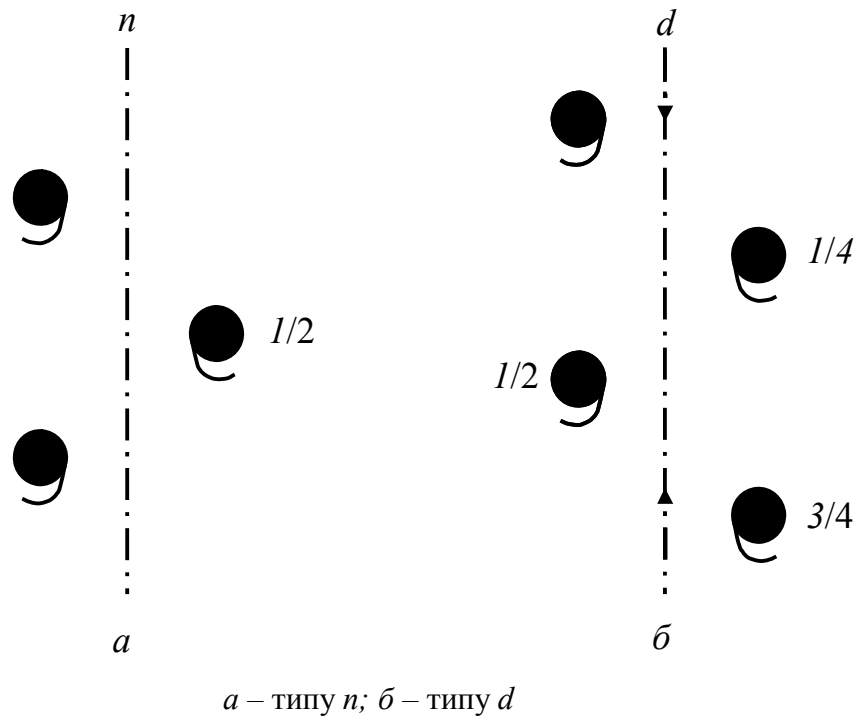
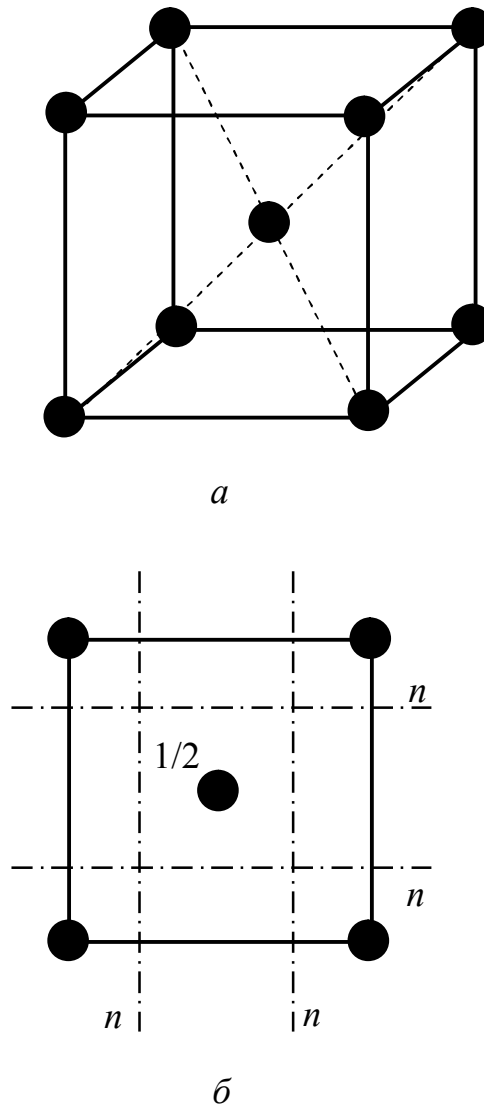


Рис. 2.5. Дія площин ковзкого відображення

Такий тип площин можна знайти, наприклад, в об'ємноцентрованій кубічній комірці  $\alpha$ -заліза (рис. 2.6): на проекції комірки на площину (001) атоми, що знаходяться у вершинах комірки, будуть знаходитись у площині проекції, а атом у центрі комірки – над площиною проекції на відстані  $c/2$ . Атом у вершині комірки можна сумістити з атомом у центрі, якщо здійснити одночасно відображення у площині  $n$ , нормальній до площини проекції, і ковзання у цій площині на  $(a + c) / 2$  або  $(b + c) / 2$ . Умовним позначенням площин типу  $n$  є штрих-пунктирна лінія.



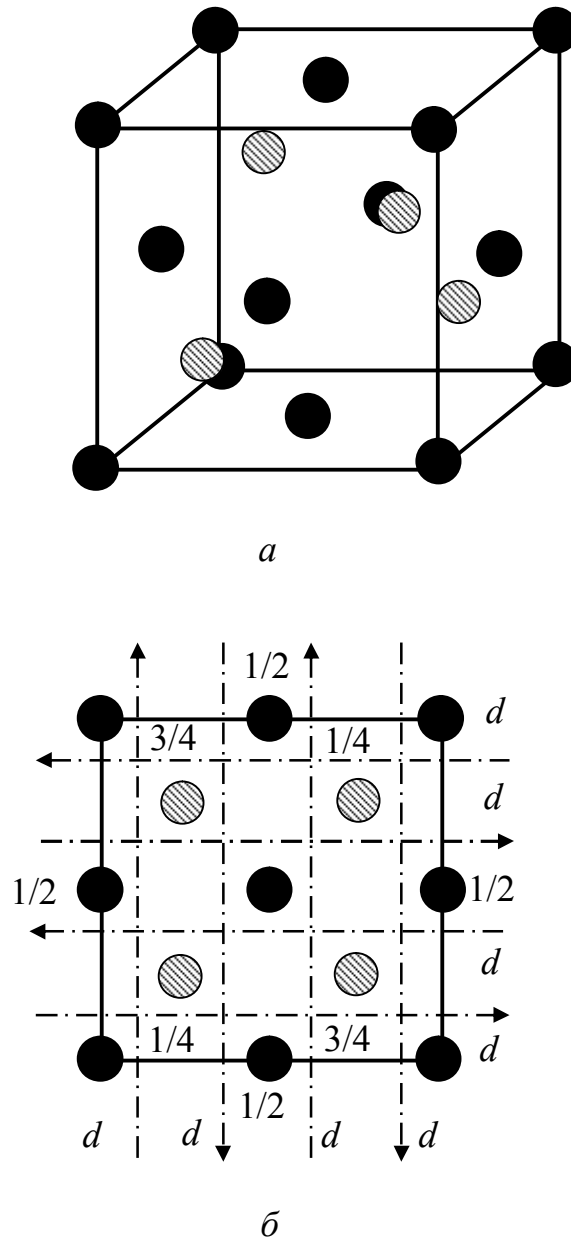


*a* – елементарна комірка; *b* – проекція на площину (001)

Рис. 2.6. Площини ковзкого відображення *n* в структурі  $\alpha$ -Fe

Площини ковзкого відображення типу *d*, або “алмазні” площини, можна зустріти в таких гранецентрованих комірках, як, наприклад, в структурі алмаза (рис. 2.7), сіліцію, германія тощо.

Компонент ковзання площин *d*, як і *n*, направлений вздовж діагоналі елементарного паралелограма, але величина переносу складає  $1/4$  діагоналі:  $(a + b) / 4$ ,  $(a + c) / 4$ ,  $(b + c) / 4$  (рис. 2.5б).



$a$  – елементарна комірка;  $b$  – проекція на площину (001)

Рис. 2.7. Дія площини ковзкого відображення типу  $d$

Елементарна комірка структури алмаза – гранецентрована кубічна комірка, всередині якої знаходиться ще чотири атома – два на висоті  $1/4 c$  і два на висоті  $3/4 c$ . Ці атоми розміщуються в центрах октантів, на які подумки можна розбити куб, якщо провести площини через середини граней паралельно координатним площинам.

На рис. 2.7 видно, що атом, який знаходиться у вершині куба можна сумістити із атомом у центрі октанта, якщо відобразити його в площині  $d$  і посунути на  $(b + c) / 4$ .

Умовним позначенням площин типу  $d$  є штрих-пунктирна лінія, на якій стрілками вказано напрямки ковзання.

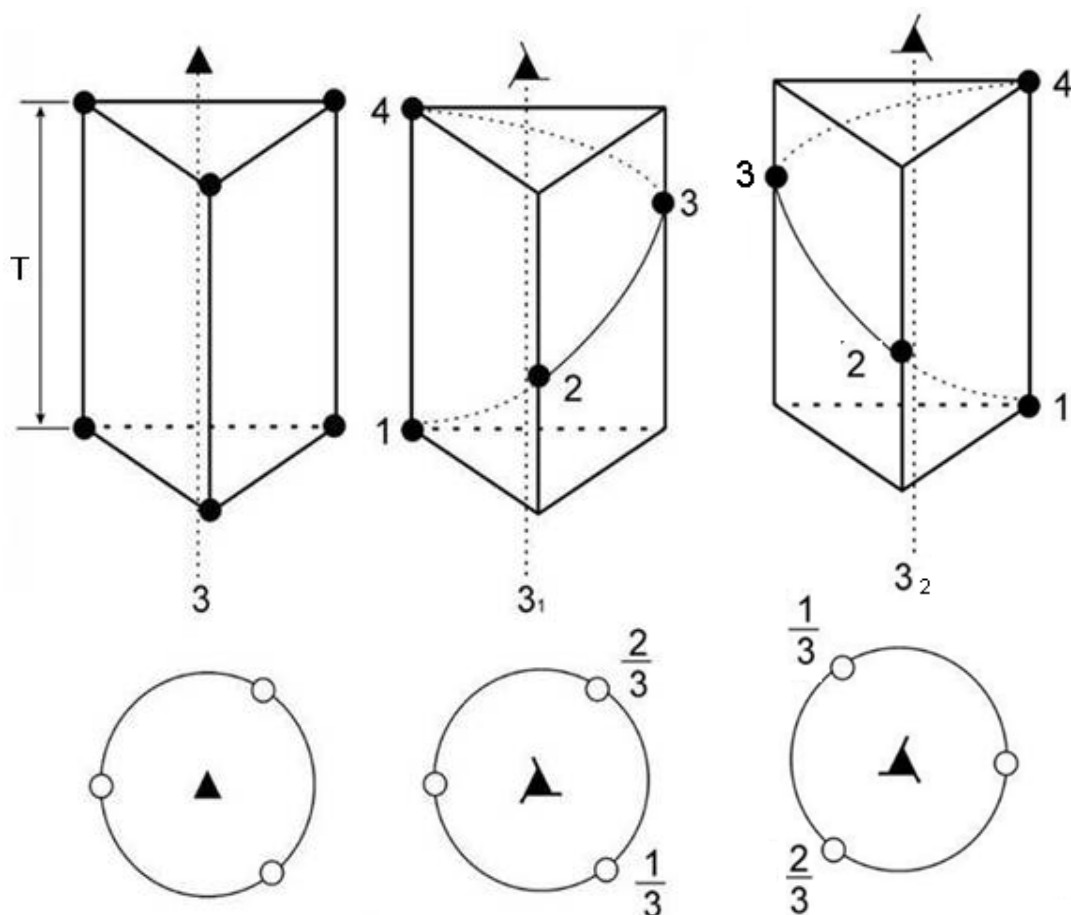
### 2.2.2. Гвинтові осі

До елементів симетрії кристалічних структур належать і гвинтові осі, які поєднують дію поворотної осі з переносом (трансляцією) на певну величину.

За аналогією із простими та інверсійними осями гвинтові осі симетрії кристалічної структури можуть бути тільки подвійними, потрійними, четверними та шестерними. Порядок гвинтової осі визначається елементарним кутом повороту  $\alpha$ .

Розрізняють *праві* та *ліві гвинтові осі*. У випадку *правої гвинтової осі* переміщення вздовж осі спряжене із обертанням за годинниковою стрілкою, а у випадку *лівої* – проти годинникової стрілки.

Гвинтова вісь позначається міжнародним символом, який складається з двох цифр, наприклад  $4_1$ . Велика цифра вказує порядок осі. Частка від ділення цифри, яка стоїть в індексі (1), на велику (4), тобто  $1/4$ , дає величину переносу вздовж осі, виражену через елементарну трансляцію вздовж цієї осі. Вектор переносу ще називають *ходом гвинтової осі*. Деякі гвинтові осі є еквівалентними. Наприклад, ліва вісь  $3_2$  та права  $3_1$  (рис. 2.8). Права вісь  $4_1$  еквівалентна лівій осі  $4_3$ , так само як ліва  $4_1$  – правій  $4_3$ , а вісь  $4_2$  є нейтральною: поворот за або проти годинникової стрілки приводить до однакового результату. Одночасно вісь  $4_2$  є поворотною віссю 2 (але не навпаки!).



$a$  – поворотна вісь  $3$ ;  $b$  – гвинтової осі  $3_1$  лівої або  $3_2$  правої;

$c$  – гвинтової осі  $3_1$  правої або  $3_2$  лівої

Рис. 2.8. Дії осей симетрії третього порядку

Серед гвинтових осей шостого порядку (рис. 2.9) ліва вісь  $b_1$  рівнодійна правій  $b_5$  і навпаки, а ліва  $b_4$  рівнодійна лівій  $b_2$ . Вісь  $b_3$  є нейтральною. Осі  $b_2$  і  $b_4$  є одночасно поворотними осями  $2$ , а вісь  $b_3$  – поворотною віссю  $3$  (але не навпаки!). Гвинтова вісь  $\bar{1}$  еквівалентна трансляції.

Еквівалентність відповідних лівих та правих гвинтових осей дозволяє під час опису симетрії структур користуватися тільки правими або тільки лівими осями.

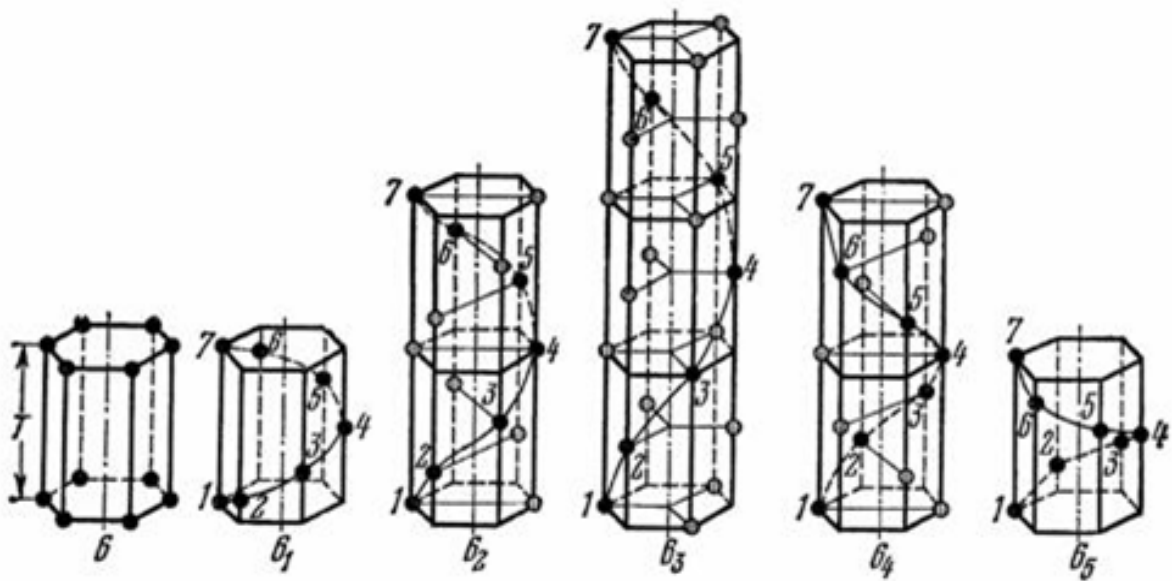


Рис. 2.9 – Дія гвинтових осей шостого порядку

Умовні позначення гвинтових осей наведено в таблиці 2.2.

### 2.2.3. Теореми сполучення елементів симетрії кристалічних структур

Раніше вже говорилося, що сполучення двох елементів симетрії кінцевих фігур завжди породжує третій елемент симетрії. Повний набір елементів симетрії кінцевої фігури складає одну з 32 точкових груп симетрії, або класів симетрії.

Результуючим дії двох елементів симетрії (*породжуючі*) нескінченних структур також є третій елемент симетрії (*породжений*).

Повний набір елементів симетрії структури складає *просторову*, або *Федорівську групу* симетрії.

Таблиця 2.2. Умовні позначення гвинтових осей симетрії

Порядок осі	Компонент ковзання в долях трансляції						
	1/6	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	5/6
2							
3							
4							
6							

Усього існує 230 просторових груп симетрії. Вони виводяться на підставі теорем про сполучення елементів симетрії структур. Нижче на конкретних прикладах розглянемо деякі з цих теорем.

*Теорема 1.*

Послідовне відображення в двох рівнобіжних площинах симетрії рівносильне трансляції на параметр  $t = 2a$ , де  $a$  – відстань між двома площинами.

*Теорема 1а (обернена).*

Будь-яку трансляцію можна замінити відображенням у двох рівнобіжних площинах, що відстоять одна від одної на відстані  $a = t/2$ , де  $t$  – параметр трансляції.

Доказ обох теорем пояснюється на рис. 2.10.

Тут  $I$  і  $II$  – площини симетрії, нормальні до площини креслення;  $AO = OB$ ,  $BP = PC$ , тобто  $AC = 2a = t$ . Таким чином, фігурку  $C$  можна отримати або послідовним відображенням в площинах  $I$  і  $II$  ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), або трансляцією  $AC = 2a$ .

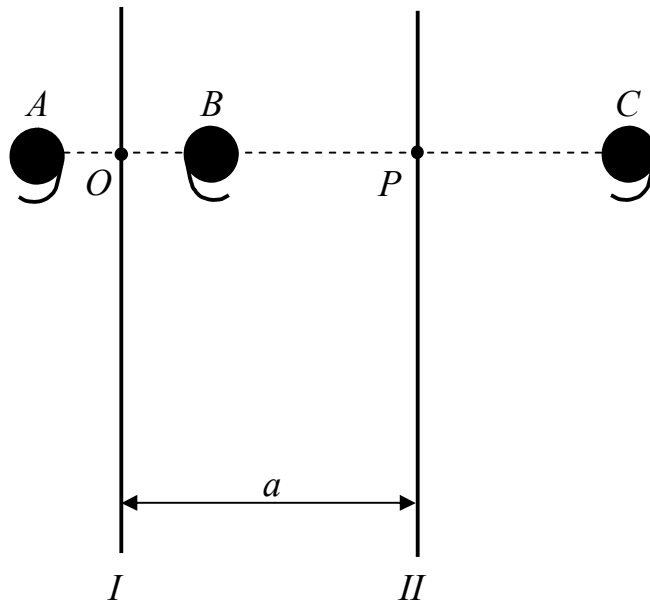
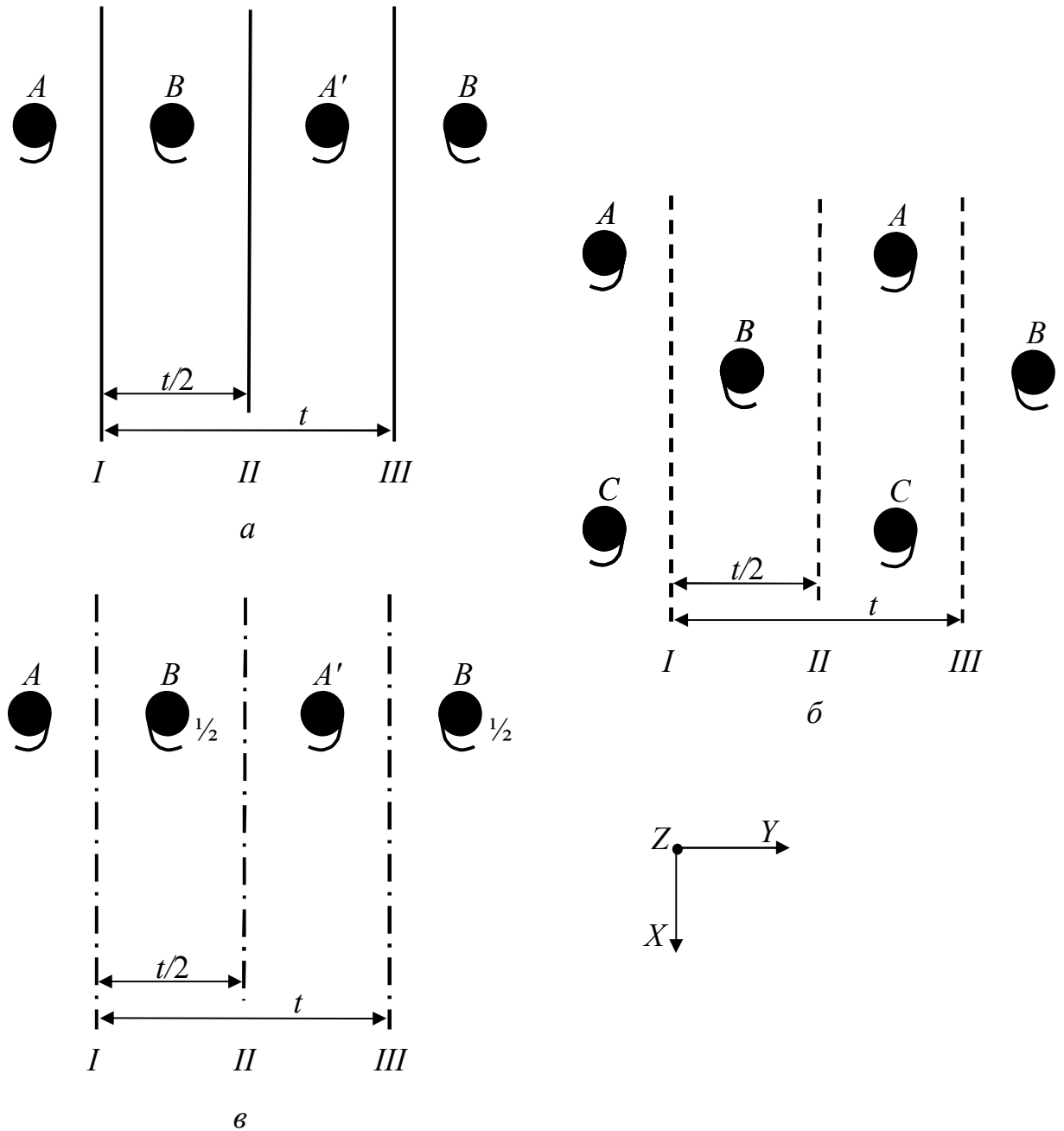


Рис. 2.10. До теореми № 1 і № 1а

### Теорема 2.

Площина симетрії і перпендикулярна їй трансляція з параметром  $t$  породжують нові вставлені площини симетрії, паралельні породжуючій, аналогічні їй за типом і віддалені від неї на відстань  $t/2$ .

Розглянемо теорему № 2 для випадку площини ковзкого відображення. Нехай є площина ковзкого відображення  $I$  типу  $a$ , яка перпендикулярна площині креслення і трансляція у напрямку осі  $X$  та трансляція  $t$  уздовж осі  $Y$  (рис. 2.11б). Завдяки останній площина  $I$  відображається у площину  $III$  і далі у нескінченний ряд рівнобіжних площин ковзкого відображення.



*a* – дзеркальні площини *m*; *б* – площини ковзкого відображення *a*;

*в* – площини ковзкого відображення *c*

Рис. 2.11. До теореми № 2

Фігурки *A*, *B*, *C* пов'язані між собою площиною ковзкого відображення *I* типу *a*, фігурки *A'*, *B'*, *C'* – площиною *III* типу *a*. Фігурки *A* і *A'*, *B* і *B'*, *C* і *C'* пов'язані між собою ще й трансляціями *t*. Але крім того, фігурки *A'*, *B*, *C'*, а також *A*, *B'*, *C* пов'язані одна з одною новою площиною ковзкого



відображення  $II$  також типу  $a$ . У такий спосіб дві паралельні площини ковзкого відображення породжують вставлену між ними таку ж за типом площину ковзкого відображення.

На рис. 2.11в дано площину ковзкого відображення  $I$  типу  $c$ , що перпендикулярна площині креслення, трансляцію  $t$  перпендикулярну площині  $c$ . Фігурка  $B$ , отримана з фігурки  $A$  перетворенням у площині  $I$ , знаходиться не в площині креслення, а над цією площиною на відстані, що дорівнює  $1/2$  періоду трансляції уздовж осі  $Z$ . Додавання до площини  $I$  перпендикулярної трансляції  $t$  у площині креслення дає симетричні фігурки  $A$  і  $A'$ ,  $B$  і  $B'$ . Неважко бачити, що фігурки  $B$  і  $A'$ ,  $A$  і  $B'$ , пов'язані між собою також і відображенням у породженій площині ковзкого відображення  $II$  типу  $c$ , що з'являється між площинами  $I$  і  $III$ . Трансляція в цій площині також спрямована вздовж осі  $Z$ .

Оскільки елементарна комірка просторової ґратки завжди побудована на трійці основних трансляцій  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , то з теореми № 2 випливає, що якщо уздовж сторони прямокутної примітивної елементарної комірки проходить площина симетрії (породжуюча), то через середини сторін комірки обов'язково пройде породжена площина симетрії того ж типу, що і породжуюча.

Площини симетрії, що проходять уздовж сторін непрямокутних і непримітивних елементарних комірок, також утворюють породжені площини симетрії відповідно до наступної теореми.

### *Теорема 3.*

Площина симетрії  $m$  і трансляція  $t$ , що складає з площиною кут  $\alpha$ , породжують площину ковзкого відображення, паралельну породжуючій площині і віддаленої від неї у бік трансляції на  $t/2\sin\alpha$ . Величина ковзання уздовж породженої площини дорівнює  $t\cos\alpha$ .

Звернемося до двох попередніх теорем. Розкладемо трансляцію  $t$ , розташовану в площині креслення, на компоненти  $t \sin \alpha$  і  $t \cos \alpha$  (рис. 2.12). За теоремою № 1, трансляція  $t \sin \alpha$  породжує вставлену площину на відстані  $1/2 t \sin \alpha$ , а трансляція  $t \cos \alpha$  цю площину робить площиною ковзкого відображення; тип породженої площини залежить від того, чи знаходиться трансляція в площині креслення чи під кутом до неї.

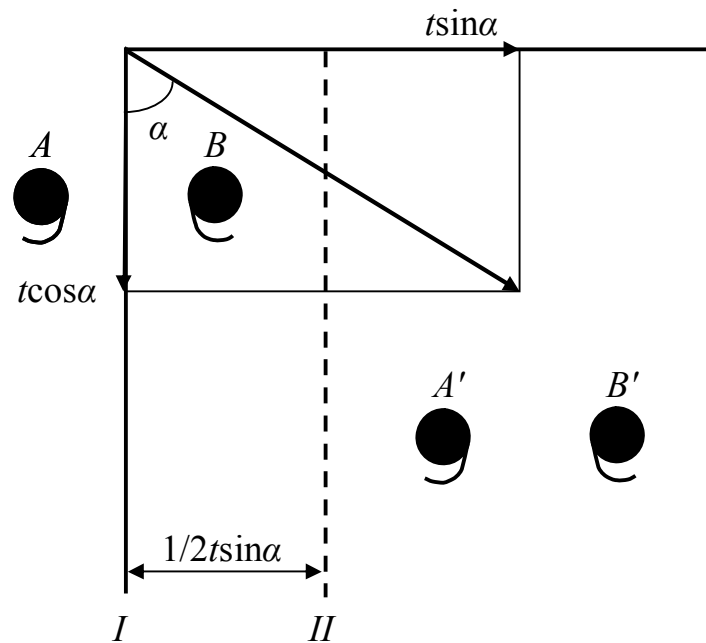


Рис. 2.12. До теореми № 3

Можна довести цю теорему і за допомогою симетричних перетворень фігурки  $A$ : відображення в площині  $I$  дає  $A \rightarrow B$ , трансляція дає  $A \rightarrow A'$ ,  $B \rightarrow B'$ , але і  $B'$  та  $A$ ,  $B$  та  $A'$  пов'язані між собою площиною ковзкого відображення типу  $a$ , що має компоненту ковзання в площині креслення. Якби трансляція  $t$  не лежала в площині креслення, то компонента ковзання породженої площини теж виходила б із площини креслення.

Нагадаємо, однак, що набір компонентів ковзання в площині ковзкого відображення обмежений, оскільки ковзання повинне відбуватися уздовж трансляцій ґратки.

Тип породжених площин залежить як від типів породжуючих площин, так і від набору трансляцій елементарної комірки. Наприклад, породжуюча площина проходить уздовж сторони  $XOZ$  елементарної комірки. Відмітимо, що тут трансляції уздовж  $a$  чи  $c$  можуть викликати переміщення в площині  $XOZ$ , а трансляція  $b$  не може, тому що вона перпендикулярна площині ковзання.

#### *Теорема 4.*

Відображення в двох площинах симетрії, що перетинаються, можна замінити обертанням навколо осі симетрії, що збігається з лінією перетину цих площин. Кут повороту навколо цієї осі дорівнює подвоєному куту між площинами.

Розглянемо частинні приклади.

1. Площини симетрії  $I$  і  $II$  нормальні до площини креслення і взаємно перпендикулярні (рис. 2.13а).

Відображення в площині  $I$  дає перетворення  $A \rightarrow B$ , відображення в площині  $II$  дає  $B \rightarrow C$ . Але можна і відразу одержати  $A \rightarrow C$  поворотом навколо породженої осі 2 перпендикулярної площині креслення.

2. Площина ковзкого відображення  $I$  типу  $c$  і площина симетрії  $II$  перпендикулярна площині креслення і взаємно перпендикулярна із  $c$  (рис. 2.13б). Відображення в площині  $I$  дає  $A \rightarrow B$ , у площині  $II$  –  $B \rightarrow C$ , причому  $B$  і  $C$  підняті над площиною креслення на  $1/2$  періоду трансляції по осі  $Z$ , тобто на  $c/2$ .

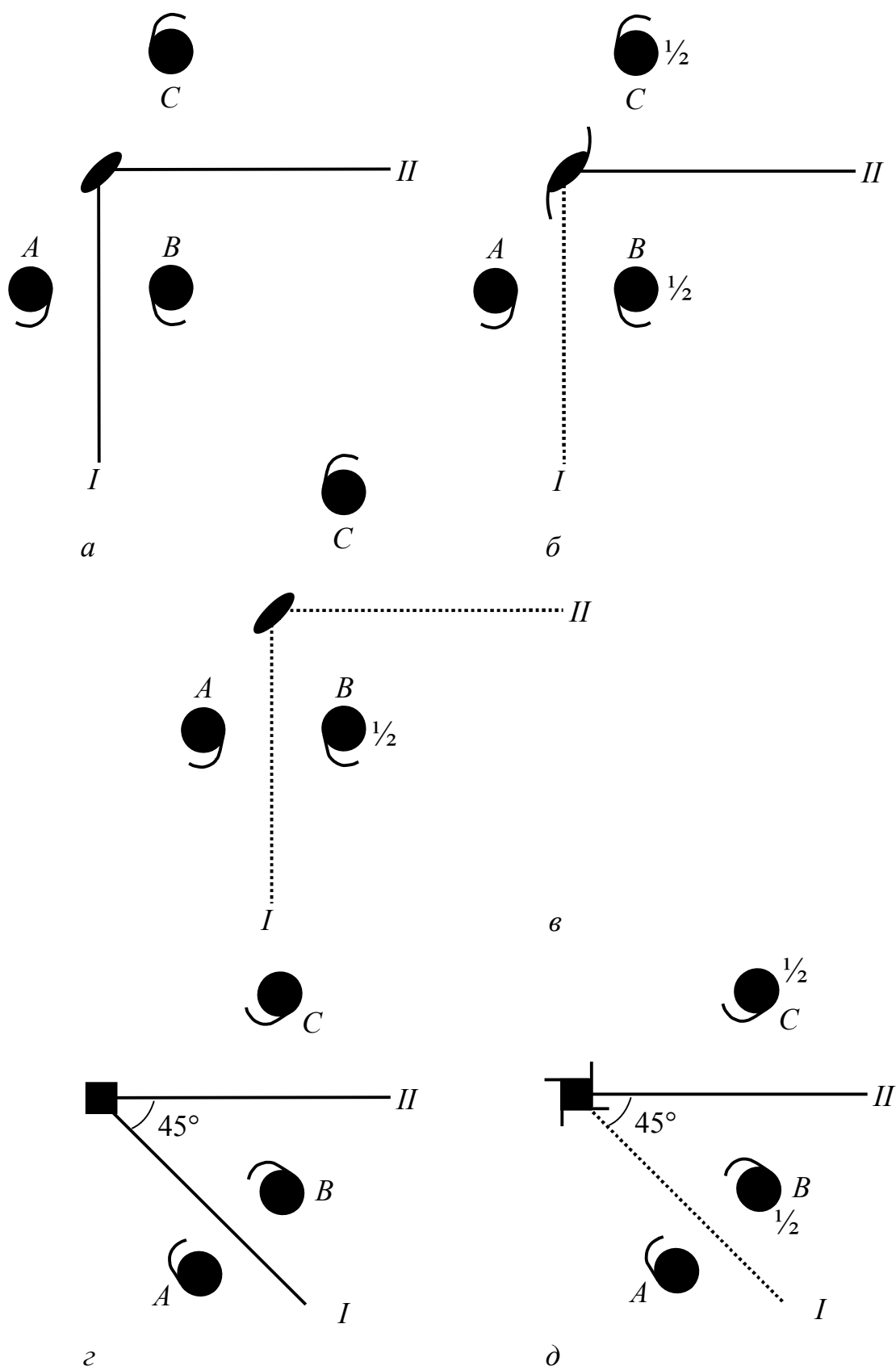


Рис. 2.13. До теореме № 4

Але  $C$  можна одержати з  $A$  також і поворотом навколо породженої гвинтової осі  $2_I$ , що проходить уздовж лінії перетину площин  $I$  і  $II$ .

3. Дві взаємно перпендикулярні площини ковзкого відображення  $I$  і  $II$  типу  $c$  із трансляцією уздовж осі  $Z$  перпендикулярні до площини креслення (рис. 2.13в). Відображення в площині  $I$  дає  $A \rightarrow B$ , у площині  $II$  дає  $B \rightarrow C$ . Фігурка  $B$  піднята над площиною креслення на  $c/2$ , а фігурка  $C$  – ще на  $c/2$ , тобто на  $c$ , але це значить, що є такі ж фігурки  $C$  в самій площині креслення і у паралельних їй площинах на відстанях  $c, 2c, 3c$  тощо. Але фігурку  $C$  можна одержати з фігурки  $A$  поворотом на  $180^\circ$  навколо породженої осі  $2$ , що проходить уздовж лінії перетину породжуючих площин.

4. Дві нормальні до площини креслення площини симетрії  $I$  і  $II$ , що перетинаються під кутом  $45^\circ$ , породжують осі  $4$  (рис. 2.13г).

5. Нормальні до площини креслення площина симетрії  $m$  і площина ковзкого відображення  $c$ , що перетинаються під кутом  $45^\circ$ , породжують гвинтову вісь  $4_I$  (рис. 2.13д).

#### *Теорема 4а (обернена).*

Вісь симетрії, просту чи гвинтову, можна замінити парою площин симетрії, дзеркального чи ковзкого відображення, що перетинаються під кутом, який відповідає порядку осі.

#### *Теорема 5.*

Трансляція, перпендикулярна осі симетрії, породжує таку ж вісь симетрії, паралельну породжуючій і зміщену на  $1/2$  у напрямку трансляції.

Ця теорема стосується будь-яких осей симетрії – простих, гвинтових чи інверсійних, у тому числі і осі  $\bar{1}$ , тобто центра симетрії.

Розглянемо приклади.

1. Дано вісь 2 у точці  $O$  і трансляція  $t$  (рис. 2.14а). Замінімо вісь 2 двома площинами симетрії  $OP$  і  $OR$  (за теоремою № 4), а трансляцію  $t$  – двома площинами  $OR$  і  $MN$ . Одержимо перетворення  $A \rightarrow B$  (відображення в площині  $OP$ ),  $B \rightarrow C$  і  $C \rightarrow B$  (подвійне відображення в площині  $OR$ ),  $B \rightarrow D$  (площина  $MN$ ). У результаті одержуємо перетворення  $A \rightarrow D$ , яке можна одержати також і поворотом навколо породженої осі 2, нормальної до площини креслення в точці  $M$  і паралельної до породжуючої осі.

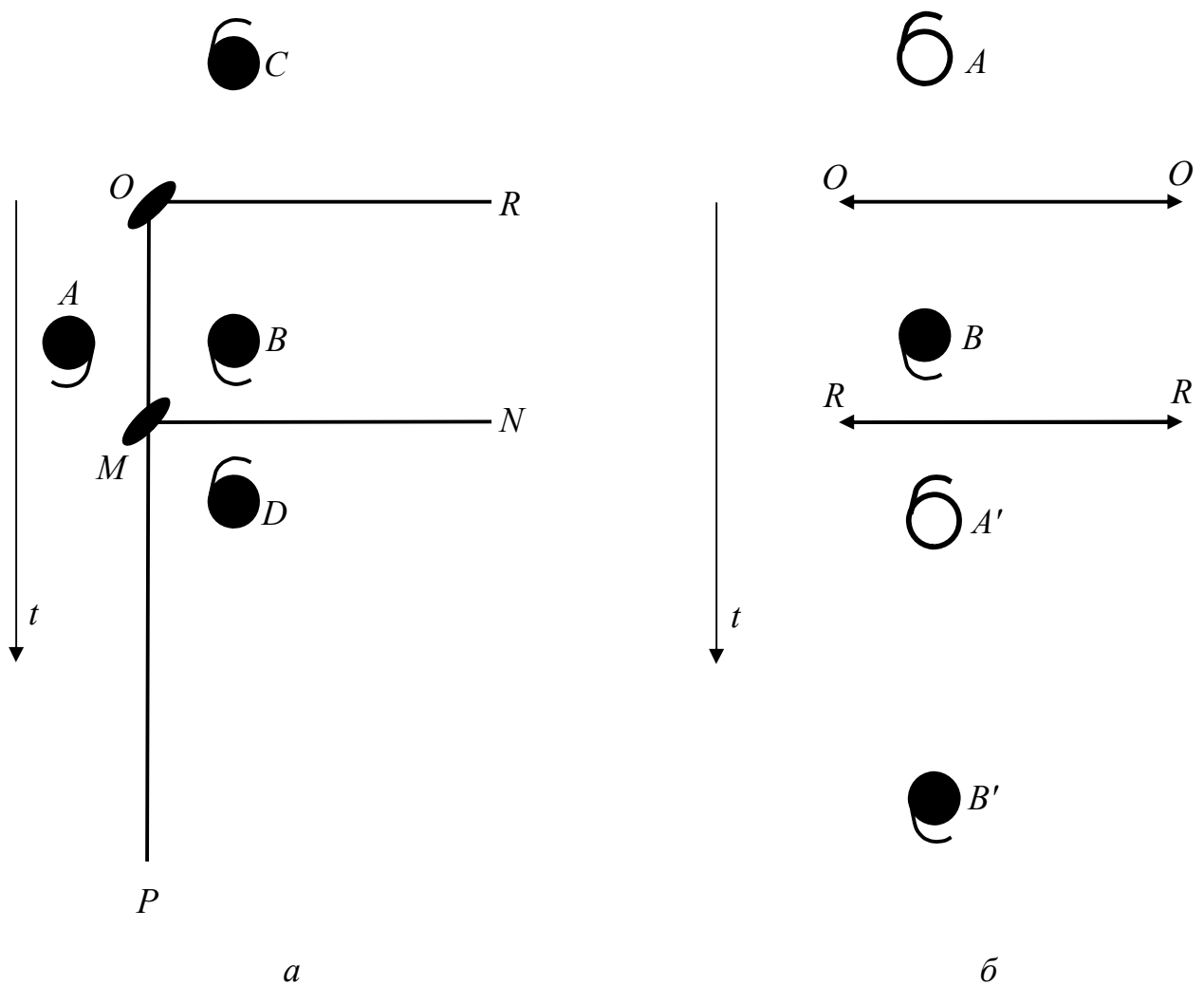


Рис. 2.14. До теореми № 5

2. Дано вісь 2 у площині креслення (позначимо  $OO$ ) і перпендикулярна їй трансляція  $t$  (рис. 2.14б). Одержуємо перетворення  $A \rightarrow B$  (вісь 2),  $A \rightarrow A'$ ,  $B \rightarrow B'$  (трансляції). У результаті з'являється породжена вісь 2 (позначимо  $RR$ ), що пов'язує між собою  $B$  і  $A'$ ,  $A$  і  $B'$ .

Приведені теореми і приклади не вичерпують можливих сполучень симетричних перетворень, але дають можливість скласти уявлення про те, яким чином утворюється таке різноманіття просторових груп, коли до сполучення елементів симетрії кожної з 32 точкових груп додається набір трансляцій, обумовлених комірками Браве, можливими для даної групи.

## 2.3. Просторові групи симетрії і правильні системи точок

### 2.3.1. Просторові групи симетрії

Сукупність усіх можливих елементів симетрії кристалічної структури називається *просторовою групою симетрії*.

Як точкова група симетрії характеризує симетрію зовнішньої форми кристала і його фізичних властивостей, так просторова група симетрії характеризує симетрію структури кристала.

Кожній точковій групі відповідає декілька просторових груп. Точкову групу легко отримати із просторової групи симетрії кристала. Для цього треба подумки знищити усі трансляції, тобто перетворити площини ковзкого відображення у площини дзеркального відображення, а гвинтові осі – у поворотні осі симетрії. Потім перенести всі елементи симетрії, що залишилися, таким чином, щоб вони перетиналися в одній точці.

Вивести з точкової групи усі відповідні їй просторові групи – задача складніша. Так, наприклад, якщо в точкову групу входять осі 3 і 2, то в просторовій групі ці осі можуть бути – 3,  $3_1$ ,  $3_2$ , 2 і  $2_1$ , а також усі можливі їх сполучення.

Виходячи із таких міркувань у 1890–1894 рр. одночасно і незалежно один від одного Є. С. Федоровим і А. Шенфлісом було виведено 230 просторових перервних груп симетрії кристалічної структури, які ще називають Федорівськими групами. Зроблено це було за двадцять років до того, як вдалося експериментально довести існування кристалічних структур.

Просторова група характеризується не тільки набором елементів симетрії, але і кількістю симетричних еквівалентних позицій.

### 2.3.2. Правильні системи точок

*Правильною системою точок* називається сукупність симетрично еквівалентних позицій (точок), пов'язаних між собою симетричними перетвореннями просторової групи. Правильну систему точок можна одержати з однієї точки, повторивши її за допомогою всіх операцій симетрії, властивих даній просторовій групі.

Поняття правильної системи точок для просторової групи відіграє таку ж роль, як поняття простої форми для точкової групи. Правильна система точок характеризує геометричні закони просторового розташування структурних одиниць у кристалі.

Знання правильної системи точок необхідне для того, щоб встановити кількість атомів різного типу, які можна розмістити в елементарній комірці. Так як усі точки правильної системи сполучаються одна з одною перетвореннями симетрії просторової групи, то вочевидь, атоми різного сорту не можуть займати одну систему.

Як і для простої форми, для правильної системи точок існують поняття *загальної* і *частинної систем*. *Частинна правильна система точок* утворюється, якщо вихідна точка лежить хоча б на одному з елементів симетрії або відстоїть на рівних відстанях від однакових елементів симетрії.



Загальна правильна система точок утворюється, якщо вихідна точка (а виходить, і всі інші, їй симетрично еквівалентні) не співпадає із жодним елементом симетрії і лежить не на рівних відстанях до однакових елементів симетрії.

Кількість точок в елементарній комірці, які симетрично еквівалентні одна одній називається *кратністю правильної системи точок*. Кратність аналогічна кількості граней простої форми. У точок загальної правильної системи кратність вище, ніж у частинної.

Отже, підсумовуючи, можна навести такі співставлення:

<b>Кінцеві фігури (многогранники)</b>	<b>Нескінченні фігури (структури)</b>
Задані точки (грані)	Задані точки (центри мас структурних одиниць)
Проста форма	Правильна система точок
Прості форми (загальні і частинні)	Правильні системи точок ( загальні і частинні)
Кількість граней (кількість симетрично еквівалентних площин)	Кратність точок (кількість симетрично еквівалентних точок в об'ємі елементарної комірки)

### 2.3.3. Правила запису символу просторової групи

Для позначення просторової групи використовують міжнародні символи або символи Шенфліса.

Міжнародний (інтернаціональний) символ просторової групи складений так, що за виглядом символу за допомогою теорем про сполучення елементів симетрії можна наочно представити усю сукупність операцій симетрії цієї групи (табл. 2.3). У символі просторової групи записують тільки породжуючі елементи симетрії.

Таблиця 2.3. Правила запису символу просторової групи

Сингонія	Позиція в символі			
	1-а	2-а	3-я	4-а
Триклінна	Тип ґратки Браве	Нааявний елемент симетрії	–	–
Моноклінна		Вісь 2 чи $2_1$ і площина, їй перпендикулярна	–	–
Ромбічна		Площина перпендикулярна чи вісь паралельна		
		осі $X$	осі $Y$	осі $Z$
Тригональна і гексагональна		Вісь вищого порядку і площина, їй перпендикулярна	Координатна площина чи вісь	Діагональна площина чи вісь
Тетрагональна				
Кубічна	Координатна площина чи вісь	3	Діагональна площина чи вісь	

У міжнародному символі просторової групи на першому місці завжди стоїть буква, яка позначає тип ґратки Браве; далі – породжуючі елементи симетрії, кожний на визначеному місці. Порушення порядку запису змінює сутність символу.

Якщо в одному напрямку є і площини дзеркального відображення, і площини ковзкого відображення, то в символ групи записують позначення простої площини  $m$ . Якщо ж в одному напрямку є і площини, і осі, то в символі записують площину. Якщо на якійсь позиції немає елемента симетрії, то пишуть цифру  $1$  (наприклад,  $P312$ ,  $P3_112$ ).

У визначенні і записі просторової групи надзвичайно важливо розрізняти координатні і діагональні елементи симетрії, тому що відповідно до теорем сполучення вони породжують різні елементи симетрії.

Визначення просторової групи кристала проводять за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Знання правильної системи точок полегшує знаходження координат атомів в елементарній комірці.

Розподіл кристалів за 230 просторовими групами дуже нерівномірний. Практично більшість вивчених кристалічних структур описують 3–4 десятками просторових груп. Інші групи зустрічаються значно рідше, а для багатьох ще не знайдені представники.

## **2.4. Елементи кристалохімії**

Кристалохімія вивчає зв'язок структури кристалів з їх фізико-хімічними властивостями.

Відмінності і різноманіття кристалічних структур залежить від хімічної природи речовини, від розміру атомів або іонів (структурних одиниць), від сили зв'язку між ними.

Точкове розташування матеріальних часток (структурних одиниць) в кристалічних ґратках, що використовується для відображення просторової ґратки та її елементів, представляє собою спрощену схему.

### **2.4.1. Поняття ефективного атомного (іонного) радіусу**

Однією з найважливіших характеристик хімічних елементів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, є розмір атома (іона): з його збільшенням міцність міжатомних зв'язків знижується. Розмір атома (іона) прийнято визначати величиною його радіуса або діаметра. Так як атом (іон) не має чітких меж, то поняття «атомний (іонний) радіус» має на увазі,

що 90–98 % електронної густини атома (іона) знаходиться у сфері цього радіусу. Знання величин атомних (іонних) радіусів дозволяє оцінювати міжядерні відстані в кристалах (тобто визначати структуру цих кристалів), так як для багатьох завдань найкоротші відстані між ядрами атомів (іонів) можна вважати сумою їх атомних (іонних) радіусів, хоча така адитивність приблизна і виконується не в усіх випадках.

*Атомним радіусом* хімічного елемента, що бере участь в утворенні хімічного зв'язку, в загальному випадку домовились вважати половину рівноважної міжядерної відстані між найближчими атомами в кристалічній ґратці елемента. Це поняття, вельми просте, якщо розглядати атоми у вигляді жорстких куль, але фактично виявляється складним і часто не однозначним. Атомний радіус хімічного елемента не є незмінною величиною, а змінюється в залежності від низки факторів, найважливішими з яких є тип хімічного зв'язку і координаційне число.

*Іонні радіуси*, природно, не можуть бути визначені як півсума відстаней між ядрами найближчих іонів, тому що, як правило, розміри катіонів та аніонів суттєво відрізняються.

Так як відповідно до планетарної моделі атома, його уявляють як ядро, навколо якого на орбітах обертаються електрони, то внаслідок взаємодії атомів (іонів) в кристалічній структурі навколо кожного з них існує певна сфера дії. В цю сферу, як правило, не можуть проникнути інші атоми або іони. Така сфера дії називається *атомною* або *іонною сферою*, а її радіус – *атомним* або *іонним радіусом*. Отже, *ефективний атомний* або *іонний радіус* називається відстань від центру сфери атома (іона) до поверхні сфери сусіднього атома (іона).

Ефективні атомні та іонні радіуси було визначено експериментально рентгенівським вимірюванням міжатомних відстаней і розраховано теоретично на основі квантовомеханічних уявлень. Першу роботу з

визначення іонних радіусів було проведено В. М. Гольдшмідтом у 20-х роках ХХ сторіччя.

Про іонні радіуси корисно знати наступне (у прикладах, наведених нижче, дано величини іонних радіусів за роботами Г. Б. Бокія і М. В. Белова).

1. Іонний радіус одного і того ж елемента змінюється в залежності від його заряду, а для одного і того ж іона залежить від координації оточення.

2. Всередині одного вертикального ряду, точніше всередині однієї групи, періодичної системи радіуси іонів з однаковим зарядом зростають із збільшенням атомного номера елемента, оскільки зростає число зайнятих електронами оболонок, а значить і розмір іона.

Іон	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Атомний номер	3	11	19	37	55
Радіус, Å	070	100	133	152	170

3. Іонні радіуси позитивно заряджених іонів з одного періоду швидко зменшуються зі збільшенням заряду. Швидке зменшення пояснюється дією двох основних факторів: сильним притягуванням “своїх” електронів катіоном, заряд якого збільшується зі збільшенням атомного номера; збільшення сили взаємодії між катіоном і оточуючими його аніонами із збільшенням заряду катіона. Наприклад:

Іон	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>
Радіус, Å	137	112	105	076

4. Іонні радіуси негативно заряджених іонів з одного періоду збільшуються із збільшенням негативного заряду. Два фактори, про які йшла мова в попередньому пункті, в цьому випадку діють у протилежному напрямку, причому переважає перший чинник (збільшення негативного

заряду аніона супроводжується зростанням його іонного радіуса), тому збільшення іонних радіусів із зростанням негативного заряду відбувається значно повільніше, ніж зменшення у попередньому випадку. Наприклад:

Іон	$F^-$	$O^{2-}$	$Cl^-$	$S^{2-}$
Радіус, Å	133	136	181	182

5. Для одного і того ж елемента, тобто за однакової вихідної електронної конфігурації, радіус катіона менше, ніж радіус аніону. Це обумовлено зменшенням сили притягання зовнішніх “додаткових” електронів до ядра аніону і збільшенням ефекту екранування за рахунок внутрішніх електронів (у катіона нестача електронів, а в аніона надлишок). Наприклад:

Іон	$Pb^{4-}$	Pb	$Pb^{2+}$	$Pb^{4+}$
Радіус, Å	215	174	118	084

6. Розміри іонів з однаковим зарядом відповідають періодичності системи Менделєєва. Однак величина іонного радіуса не пропорційна заряду ядра, що обумовлено сильним притяганням електронів до ядра. Крім того, виключенням періодичної залежності є лантаноїди і актиноїди, в рядах яких радіуси атомів і іонів з однаковим зарядом не збільшуються, а зменшуються зі збільшенням атомного номера (так зване лантаноїдне стиснення і актиноїдне стиснення).

#### 2.4.2. Граничні типи хімічного зв'язку

Зв'язки між частинками в структурі кристала можна поділити на чотири граничних типи: металеві, ван-дер-ваальсові, іонні та ковалентні. Кожен тип зв'язку накладає певні вимоги на геометрію структури, на фізичні і хімічні властивості кристала. Як правило, у кристалічних сполуках існують

зв'язки декількох видів, що описують умовно як змішані зв'язки. Коротко опишемо основні особливості граничних типів зв'язків.

*Металевий зв'язок* здійснюється (наприклад, у міді) взаємодією вільних електронів і позитивно заряджених атомних ядер. Металевий кристал можна представити як ґратку, що складається із позитивно заряджених атомних ядер, занурену у негативно заряджений “газ” із вільних електронів. Завдяки незначній енергії іонізації від кожного атома можуть легко відщеплюватись електрони, які узагальнюються кристалом. Металевий зв'язок є сферично симетричним. Для металевих кристалів характерні великі координаційні числа, щільні упаковки частинок, високі електро- і теплопровідність (обумовлені наявністю вільних електронів), мала ширина забороненої зони, малі коефіцієнти стиснення і теплового розширення. Електроопір металів зростає із підвищенням температури. Метали непрозорі для електромагнітних хвиль від найнижчих частот і до дальньої ультразвукової області та мають високу відбивну здатність.

Переважає більшість металів утворюють структури типу міді (елементарна комірка гранецентрована кубічна, найщільніша упаковка), магнію (елементарна комірка гексагональна, найщільніша упаковка) або вольфраму (об'ємноцентрована кубічна комірка).

*Ван-дер-ваальсовий зв'язок* (наприклад, в аргоні) характерний для молекулярних кристалів. Це рихлі структури з малими координаційними числами, з низькою температурою плавлення, з малою теплотою плавлення і випаровування, із великою стисливістю. За електричними властивостями молекулярні кристали – діелектрики. Зазвичай вони прозорі для електромагнітних хвиль аж до дальньої ультрафіолетової області. Молекулярні кристали утворюють у твердому стані благородні гази, гази  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$  і органічні кристали.

*Іонний зв'язок* (наприклад, у хлористого натрію) здійснюється силами електростатичної взаємодії між позитивними і негативними іонами, що утворюються через нестачу чи надлишок електронів у атомів. Цей зв'язок малонаправлений, хоча направленість його помітніше, ніж у металевому зв'язку. Для нього характерні великі координаційні числа, прагнення до утворення найщільніших упаковок. Більшість діелектриків є іонними кристалами. Електропровідність іонних кристалів за кімнатної температури на 20 порядків менша, ніж електропровідність металів. Із підвищенням температури електропровідність їх зростає. На відміну від металів електропровідність іонних кристалів здійснюється в основному рухом іонів, що зв'язано із переносом маси, тоді як за електронної провідності переносу маси немає.

Іонні кристали прозорі для електромагнітних хвиль у широкій області частот, аж до деякої граничної частоти – так званої основної, чи граничної частоти поглинання, що відповідає власній частоті коливань іонів у ґратках.

Так як протилежно заряджені іони притягаються один до одного незалежно від їх відносних положень, то структури кристалів з чисто іонними зв'язками визначаються геометричними факторами, тобто відносним числом різних іонів і їхніх радіусів.

Іонні структури є стійкими, якщо кожен іон дотикається тільки до протилежно заряджених іонів (рис. 2.15а).

Схема на рис. 2.15б показує границю стійкості структури: аніони дотикаються один до одного і до катіона. Якщо ж розмір катіона буде ще меншим (рис. 2.15г), то структура стає нестійкою, сили відштовхування однойменно заряджених іонів призведуть до перебудови структури у стійкішу (рис. 2.15д) з іншим координаційним числом.

На підставі такої простої геометричної схеми можна розрахувати границі співвідношень  $r_A/r_X$  ( $A$  – катіон,  $X$  – аніон), за яких структури з



відомим координаційним числом будуть стійкими. Рис. 2.16 є ілюстрацією такого розрахунку для структури з к. ч. = 6.

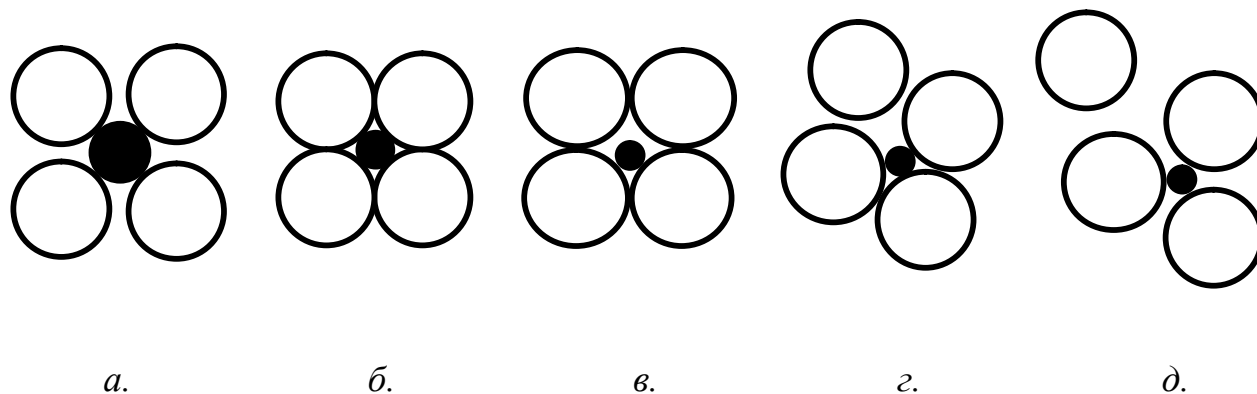


Рис. 2.15. Схема, що ілюструє ступінь стійкості іонних структур

З рисунка видно, що нижня границя стійкості структури буде

$$2r_A + 2r_X = 2r_X \sqrt{2},$$

звідки

$$\frac{r_A}{r_X} = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

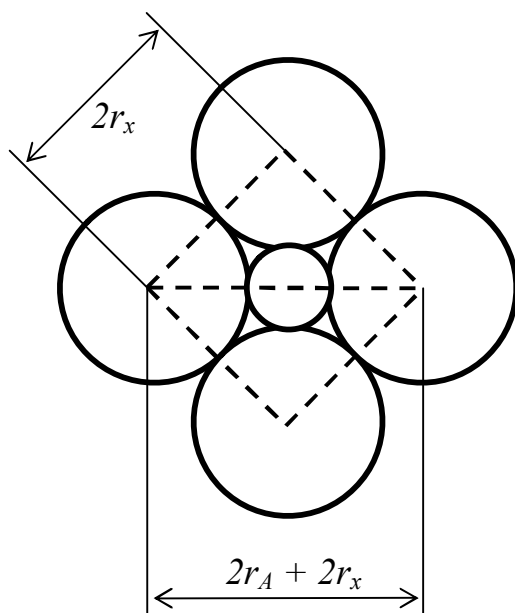


Рис. 2.16. Схема для визначання границі стійкості структури з к. ч. = 6

Границі стійкості, які наведені у таблиці 2.4 для інших типів іонних структур, отримані подібними розрахунки.

Таблиця 2.4. Границі стійкості іонних структур

$r_A/r_X$	К. ч.	Координаційний многогранник
0–0,15	2	Гантель
0,15–0,22	3	Трикутник
0,22–0,41	4	Тетраедр
0,41–0,73	6	Октаедр
0,73–1	8	Куб (гексаедр)

*Ковалентний зв'язок* (наприклад, в алмазі) здійснюється за допомогою спарених (узагальнених) електронів: два зовнішніх електрони із протилежними спінами належать одночасно двом атомам. Зв'язок є строго направленим. Для ковалентних кристалів характерні малі координаційні числа, відсутність щільних упаковок, суттєва залежність ширини забороненої зони від температури, істотний вплив домішок і температури на провідність, високі значення твердості, температури плавлення і теплоти плавлення. Ковалентний зв'язок – ознака напівпровідникових кристалів. Електропровідність ковалентних кристалів змінюється в дуже широких межах: від хороших ізоляторів до хороших провідників.

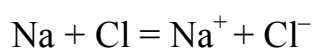
Усі ковалентні кристали відповідають “*правилу 8 – N*”: кожен атом пов'язаний з  $(8 - N)$  найближчими сусідами, де  $N$  – порядковий номер групи в періодичній таблиці, до якої належить даний атом. Так, карбон, силіцій, германій і сіре олово належать до 4-ї групи періодичної системи і утворюють ковалентні кристали типу алмаза, в яких кожен атом пов'язаний чотирма  $(8 - 4)$  зв'язками із сусідніми атомами. Усі ці зв'язки направлені уздовж

напрямку  $\langle 111 \rangle$  кубічної ґратки, тобто уздовж напрямку ребер тетраедра. Такі ж локалізовані парні зв'язки існують у кристалі карборунду SiC між атомами силіцію і карбону.

Відмітимо, що чим нижче розташовано елемент 4-ї групи в періодичній таблиці, тим більше в нього тенденція до утворення металевого зв'язку: у стануму є інша, набагато розповсюдженіша модифікація – металеве біле олово, а наступний за ним у 4-й групі свинець є типовим металом.

Елементи третьої групи (B, Al, Ga) пов'язані ковалентними зв'язками з елементами 5-ї групи (N, P, As), утворюючи напівпровідникові сполуки типу  $A_3B_5$  (де  $A$  – катіон,  $B$  – аніон, індекс – вказує номер стовпця в періодичній таблиці). Елементи 2-ї групи утворюють сполуки типу  $A_2B_6$  з елементами 6-ї групи. Окрім ковалентного зв'язку, в усіх цих сполуках присутня деяка частка іонного зв'язку.

Прагнення атома набути стійкої оболонки із заповненими зовнішніми рівнями, як у благородних газів, призводить до утворення іонного зв'язку. Наприклад, атом Na (№ 11 у періодичній таблиці) має дві заповнені оболонки з числом електронів  $2+8$  і один електрон на зовнішньому рівні, який він прагне віддати, а атом Cl має 7 електронів на зовнішній оболонці – йому не вистачає одного електрона, щоб придбати конфігурацію, як у аргону. Тому в іонному кристалі відбувається об'єднання:



і утворюється іонний кристал NaCl.

Здатність атома віддавати зовнішні електрони характеризується потенціалом іонізації  $I$  – енергією, яку треба надати атому, щоб відірвати зовнішній електрон. Здатність приєднувати електрон вимірюється спорідненістю до електрона  $E$ , тобто енергією приєднання. Під час взаємодії

різномірних атомів важливою є їх здатність приєднувати чи віддавати електрони, яка характеризується величиною *електронегативності*  $x$  і дорівнює

$$x = \frac{1}{2}(I + E).$$

Якщо електронегативності атомів рівні чи дуже близькі, то між ними утворюються ковалентні зв'язки, а якщо електронегативності атомів істотно розрізняються, то зв'язки будуть сильно полярні, тобто переважно іонні.

Ступінь іонності чи ковалентності зв'язку характеризується електронною густиною. У чисто іонних кристалах максимуми електронних густин збігаються із центрами іонів. В чисто ковалентних кристалах електронна густина розподілена симетрично між атомами у відповідності до імовірності перебування двох “узагальнених” електронів у будь-якому положенні вздовж зв'язку між атомами.

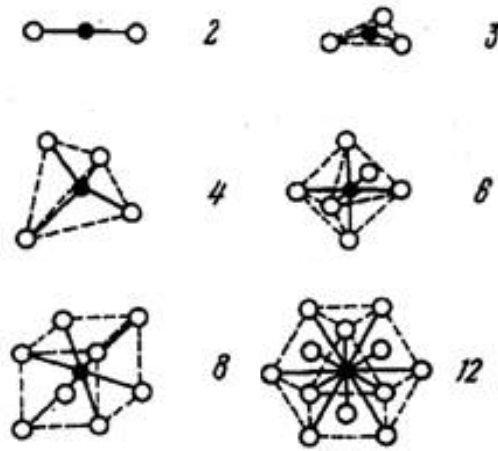
### 2.4.3. Координаційні числа та координаційні многогранники

Одним із понять, що відноситься до аналітичного опису кристалічних структур, є поняття координаційного числа.

*Координаційним числом* (к. ч.) даного атома (іона) називають кількість найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) в кристалічній структурі. Якщо центри цих найближчих атомів або іонів подумки сполучити один з одним прямими лініями, то отримаємо *координаційний многогранник* (к. м.). Атом, для якого будують координаційний многогранник, знаходиться у центрі цього многогранника.

Координаційним числам у більшості кристалічних структур відповідають конкретні координаційні многогранники: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр,

тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8 – куб; 12 – кубооктаедр (рис. 2.17).



2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр; 6 – октаедр;  
8 – куб; 12 – кубооктаедр

Рис. 2.17. Координаційні многогранники

Координаційний многогранник ніяк не пов'язаний із зовнішньою формою кристала і не відповідає їй.

Для визначення координаційних чисел шаруватих структур потрібно враховувати 2 координаційних числа. Так, у структурі графіту атом у 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; у другому – 12, тоді координаційні числа 3 і 12.

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

#### 2.4.4. Побудова структур за допомогою координаційних поліедрів

В іонних кристалах розташування аніонів зазвичай визначено найщільнішим упакуванням аніонних сфер, а уся різноманітність структур залежить від способів розміщення катіонів у порожнинах між сферами. Американський хімік і кристалограф Лайнус Полінг запропонував зображувати такі структури не сферами, а координаційними многогранниками, які утворюються в результаті сполучення центрів аніонів, що оточують катіон прямими лініями. Кількість вершин многогранника дорівнює координаційному числу (к. ч.) катіона, а просторове розподілення многогранників наочно показує узор розташування катіонів.

Структуру кристалів можна будувати із шарів таких многогранників. Так для найщільніших упаковок кубічної і гексагональної сингонії многогранниками із к. ч. рівними 4 і 6 є тетраедр (рис. 2.18б) і октаедр (рис. 2.18а) і відповідно тетраедричні і октаедричні порожнини.

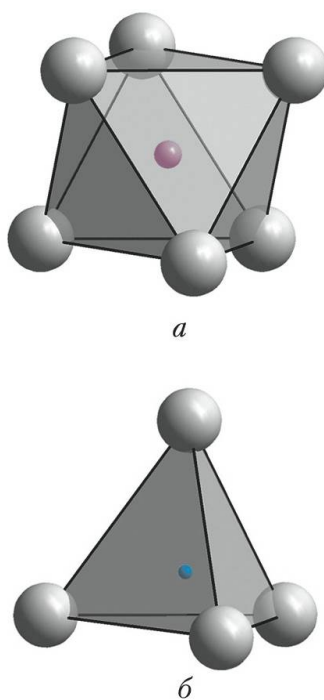


Рис. 2.18. Катіонні октаедри (а) і тетраедри (б)

Вершини, якими дотикаються многогранники, відповідають центрам аніонів. Питання про те, які порожнини зайняті в іонному кристалі, тетраедричні або октаедричні, залежить від співвідношення іонних радіусів. Якщо  $0,225 < r_X/r_A < 0,414$ , то має місце тетраедрична координація, якщо  $0,414 < r_X/r_A < 0,732$  – октаедрична. Доля зайнятих катіонних місць залежить тільки від хімічної формули речовини.

Пізніше радянський вчений академік М. В. Белов запропонував використовувати координаційні многогранники для зображення шаруватих структур та структур органічних кристалів, які є дуже складними.

#### **2.4.5. Близній порядок і дальній порядок**

Упорядкованість у взаємному розташування атомів на відстанях, які можна порівняти із міжатомними, називається *близнім порядком*.

Упорядкованість у взаємному розташування атомів, яка повторюється на необмежено великих відстанях, називається *дальнім порядком*.

В ідеальному газі розташування атомів у будь-якій точці простору не залежить від розташування інших атомів, а отже, в ідеальному газі відсутні як близній, так і дальній порядки.

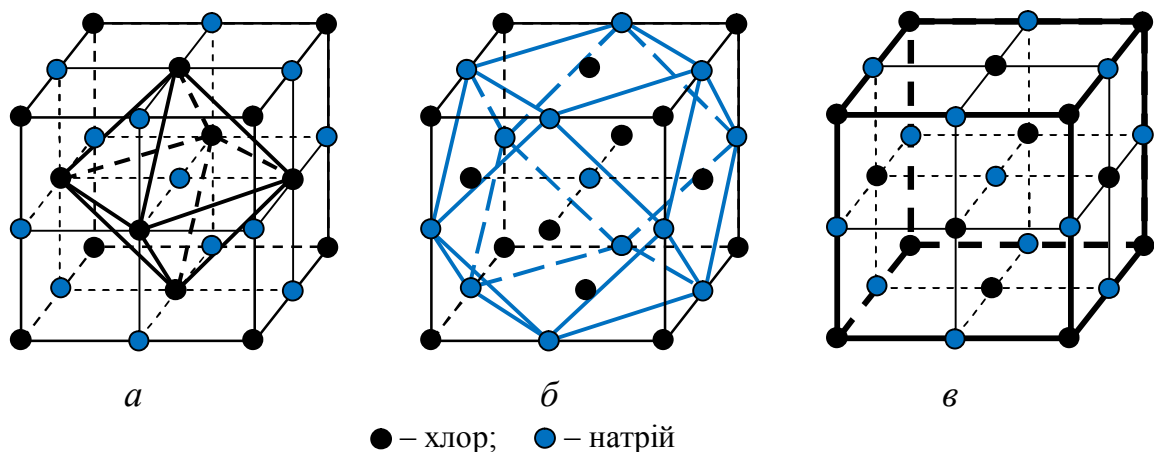
У рідинах і аморфних тілах вже спостерігається деяка закономірність у розташування сусідніх атомів, тому тут є близній порядок і координаційне число можна визначити статистично як середнє число найближчих сусідів будь-якого атома. За ступенем наближення к. ч. рідини до к. ч. кристалла визначають квазікристалічність рідини. На великих відстанях порядок “розмивається” і поступово переходить у “безлад”. Дальнього порядку в рідинах і аморфних тілах немає, а близній обмежується першою, зрідка другою координаційною сферами.

В кристалах атоми розташовані правильними рядами, сітками, які складають просторові ґратки, і правильне чергування атомів повторюється

для атомів віддалених на будь-яку відстань, тобто існує і ближній і дальній порядок.

Іонні, ковалентні і металеві ґратки утворюють дуже важливий клас *координаційних ґраток*, в яких сили зв'язку між центральним атомом і усіма його сусідами в координаційній сфері однакові і молекули в ґратці відсутні.

Якщо в кристалі NaCl будь-який іон, наприклад  $\text{Na}^+$ , обрати за нульовий, то першу координаційну сферу навколо нього утворюють 6 іонів  $\text{Cl}^-$ , що знаходяться у центрах граней елементарної комірки (к. ч. = 6); координаційний многогранник – октаедр (рис. 2.19а). Другу координаційну сферу утворюють 12 іонів  $\text{Na}^+$  в центрах ребер (к. ч. = 12), координаційний многогранник – кубооктаедр (рис. 2.19б). Третю координаційну сферу утворюють 8 іонів  $\text{Cl}^-$  у вершинах кубу (к. ч. = 8), координаційний многогранник – куб (рис. 2.19 в). В четвертій координаційній сфері 6 іонів  $\text{Na}^+$  (к. ч. = 6), в 5-й – 24 іони  $\text{Cl}^-$  (к. ч. = 24) тощо. Утворюється шарувата сфера, яка складається з множини концентричних шарів чергування іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ .



*a* – перша;   *б* – друга;   *в* – третя

Рис. 2.19. Координаційні сфери (перша, друга, третя)  
в структурі NaCl



Отже, ідеальний кристал той, атоми якого утворюють структуру із дальнім порядком. Характеризуючи дальній поряд в реальних кристалах необхідно розглядати порушення дальнього порядку: геометричні – незайняті вузли, зайняті міжвузловини (порожнини), тріщини тощо і фізико-хімічні – атоми домішок у міжвузловинах тощо. Існування дальнього порядку з усіма його дефектами є найважливішою ознакою кристалічного стану речовини.

Ближній і дальній порядок є важливою характеристикою не тільки в розташуванні частинок в твердих тілах, а і в орієнтації молекул в рідких кристалах, магнітних моментів у феромагнетиках і антиферомагнетиках.

#### **2.4.6. Число структурних та формульних одиниць**

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є *число структурних одиниць* (ч. с. о.), 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*” (ч. ф. о.) 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.

Розглянемо визначення числа структурних одиниць на прикладі структури кам'яної солі NaCl, яка має кубічну гранецентровану елементарну комірку. У побудові елементарної комірки приймають участь 14 атомів хлору, які займають положення у вершинах комірки і у центрі кожної грані і 13 атомів натрію, які знаходяться на ребрах і у центрі комірки. Визначаючи число структурних одиниць треба пам'ятати, що в залежності від положення, яке атом займає в комірці, він належить декільком сусіднім коміркам і лише

атом у центрі комірки цілковито належить їй. Атоми у вершинах належать восьми коміркам і поділяються на 8 частин. Таких атомів вісім, тому їх внесок –  $1/8 \cdot 8 = 1$ ; атоми в центрі грані належать двом коміркам і їх шість, а отже –  $1/2 \cdot 6 = 3$ . Тому

$$\text{ч. с. о.}^{\text{Cl}} = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4.$$

Відповідно атоми натрію, що знаходяться на ребрах належать чотирьом коміркам і їх 12, то  $1/4 \cdot 12 = 3$ . Тоді

$$\text{ч. с. о.}^{\text{Na}} = 1/4 \cdot 12 + 1 = 4.$$

Отже, щоб побудувати одну елементарну комірку кам'яної солі потрібно не 14 атомів хлору і 13 атомів натрію, а по чотири кожного.

На прикладі елементарної комірки гексагональної сингонії розглянемо як знайти число структурних одиниць для комірки, в якій двогранні кути не прямі (рис. 2.20). В цій комірці є два типи двогранних кутів:  $60^\circ$  і  $120^\circ$ . Атоми, що лежать в вершинах із двограним кутом  $60^\circ$ , належать 12 коміркам, а отже до однієї комірки від такого атома потрапляє лише  $1/12$  частина. Атоми, що лежать у вершинах із двограним кутом  $120^\circ$ , належать 6 коміркам, а отже до однієї комірки від такого атома потрапляє  $1/6$  частина.

$$\text{Тоді ч. с. о.} = 4 \cdot 1/12 + 4 \cdot 1/6 = 1.$$

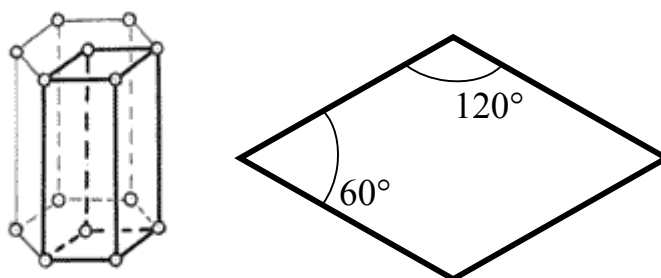
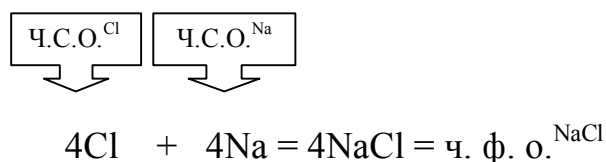


Рис. 2.20. Елементарна комірка гексагональної сингонії і її проекція на площину (0001)

Знаючи формулу сполуки і число структурних одиниць кожного з компонентів сполуки, наприклад, сполуки NaCl, визначити число формульних одиниць можна зрівнявши ліву і праву частини рівняння, в якому в лівій частині компоненти сполуки знаходяться у атомарному стані



Числа структурних і формульних одиниць завжди більші за одиницю і приймають цілочисельні значення.

## 2.5. Щільність упаковки частинок в структурах

### 2.5.1. Щільно упакований шар частинок

Рівень вільної енергії речовини у твердій фазі за даної температури є найменшим у порівнянні із рідкою або газоподібною фазами. Необхідною умовою стійкості кристалічної структури є мінімум її потенційної енергії. Одним з факторів зменшення потенційної енергії є максимальне зближення структурних одиниць, їх найщільніша упаковка. Тенденція до утворення найщільнішої упаковки властива усім типам кристалічних структур, але набагато сильніше вона виражена в металевих та іонних структурах, де зв'язки не направлені і атоми чи іони можна вважати сферичними.

Якщо такі атоми (іони) одного сорту представити як рівновеликі нестисненні сфери, що притягуються одна до одної, то дотикаючись вони будуть заповнюватимуть більшу частину простору. Щонайбільша кількість контактів, тобто максимально можливе координаційне число, забезпечить такій системі мінімум потенціальної енергії. А отже, відповідно до рис. 2.21 у пласкому шарі кожна сфера максимально може бути оточена шістьма подібними сферами (к. ч. = 6) і шістьма порожнинам (лунками), у яких можуть розташовуватись менші за розміром сфери інших сортів.

Чим більше координаційне число, тим більше *коефіцієнт компактності* в структурі, який визначається відношенням:

$$K = \frac{\text{об'єм сфер}}{\text{загальний об'єм (сфери + порожнини)}} .$$

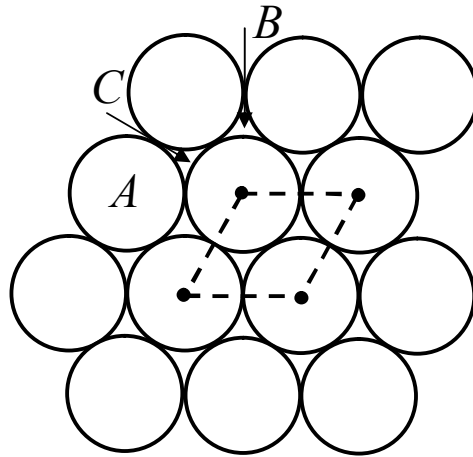


Рис. 2.21. Плаский шар щільно укладених сфер

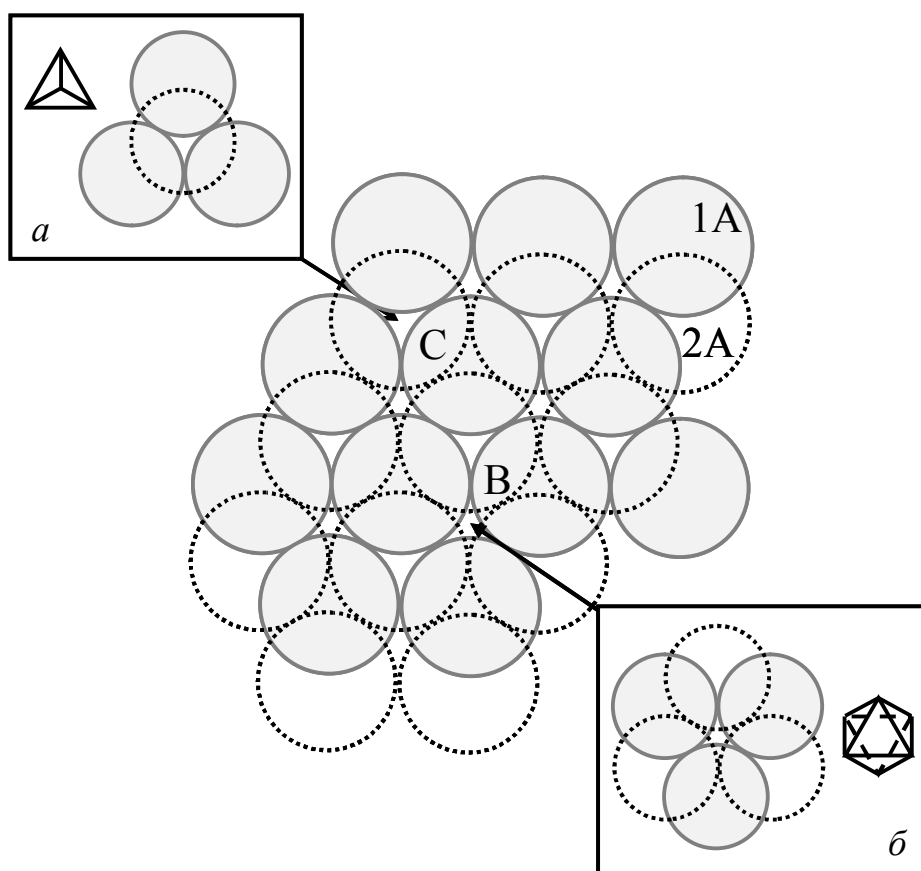
Перпендикулярно до площини шару проходять: через центр кожної сфери площина симетрії –  $6m$ ; через кожну порожнину –  $3m$ . Елементарна комірка шару – ромб зі стороною, яка дорівнює діаметру сфери. Таке розташування атомів характерне для площин  $\{111\}$  гранецентрованої кубічної структури і площині базису  $(0001)$  гексагональної щільно упакованої структури. Кількість лунок в шарі вдвічі більше кількості сфер. Позначимо сфери літерами „ $A$ ”, лунки – літерами „ $B$ ” і „ $C$ ”; лунки „ $B$ ” – трикутники напрямлені вершинами догори, „ $C$ ” – донизу.

### 2.5.2. Типи порожнин в одно- і двошаровій щільній упаковці

Немає сенсу накладати наступний щільно упакований шар на попередній сфера на сферу ( $A-A$ ), бо упаковка шарів при цьому не буде

щільною. Сфери  $A$  другого шару треба покласти або в лунки  $B$ , або в лунки  $C$  (рис. 2.22).

І якщо лунки першого шару мають однакове координаційне оточення і відрізняються тільки поворотом у площині шару, то в результаті накладання другого щільно упакованого шару утворюються лунки двох типів, які відрізняються координаційним оточенням (рис. 2.22):



$a$  – тетраедричні порожнини;  $b$  – октаедричні порожнини

Рис. 2.22. Найщільніше упакування двох шарів зі сфер

- *тетраедричні порожнини  $T$*  (рис. 2.22а), коли над лункою першого шару знаходиться сфера другого шару (або лунка другого шару над сферою першого шару). Порожнина в обох випадках оточена чотирма сферами, центри яких утворюють правильний тетраедр;

- *октаедричні порожнини*  $O$  (рис. 2.22б), коли порожнина другого шару знаходиться над порожниною першого шару і порожнина оточена шістьма сферами, які розташовані у вершинах октаедра.

Кількість порожнин  $O$  дорівнює кількості сфер, а кількість порожнин - вдвічі більше. Розміри порожнин між сферами характеризуються радіусом сфери, яку можна в них розташувати. Якщо прийняти радіус основної сфери за одиницю, то радіуси сфер, які можна розташувати в порожнинах типу  $O$  – 0,41; в порожнинах  $T$  – 0,22.

Накладання другого шару змінює симетрію упаковки: зникають осі  $b$ , через сфери та порожнини проходять тільки осі  $z$  і три площини  $m$ .

### 2.5.3. Багат шарові упаковки

Оскільки в другому шарі є два типи порожнин, то сфери третього шару можна накладати двома методами: або в лунки  $T$ , або в лунки  $O$ .

Якщо сфери третього шару покласти в лунки  $T$ , то кожна сфера шару III буде знаходитись над сферою шару I, і третій шар повторить перший. Відповідно отримуємо упаковку *...ABABAB...* .

Якщо сферу третього шару накласти на лунки  $C$ , тобто шар III не повторює шар I, то отримуємо упаковку *...ABCABCABC...* .

Подальші шари можна накладати за тими ж правилами, отримуючи будь-яке чергування (окрім повторення двох літер). Однак *найщільнішими упаковками* виявляються лише дві:

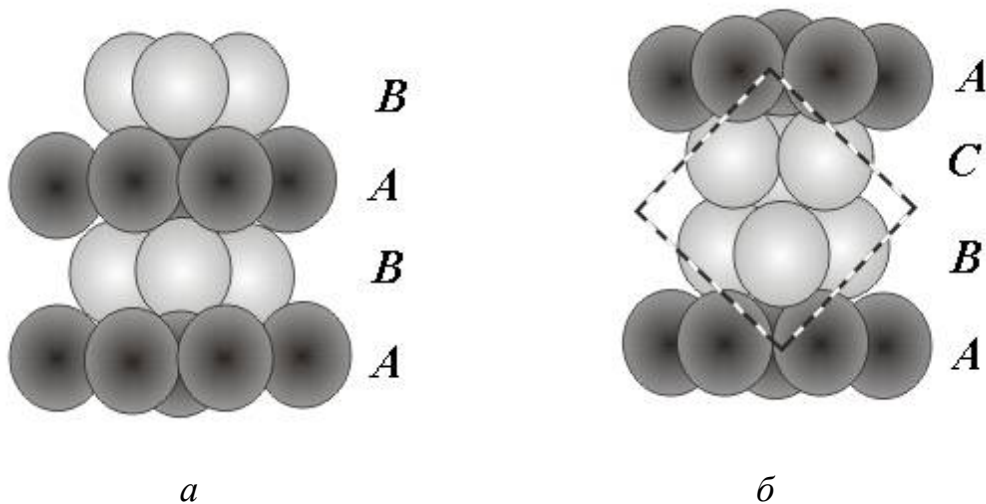
- двошарові *...ABABAB...* (рис. 2.23а) й

- трьохшарові *...ABCABCABC...* (рис. 2.23б).

Для обох упаковок коефіцієнт компактності  $K$  дорівнює 74,05%, тобто сфери займають приблизно  $3/4$  об'єму.

У двошаровій, або в гексагональній найщільнішій упаковці (ГЩУ) *...ABABAB...* сфери парного шару розташовані над сферами парного шару, а

сфери непарного шару – над сферами непарного. Кожна сфера оточена 12 сферами: шістьма у тій самій площині, трьома знизу та трьома зверху, тобто  $k.ч. = 12$ . Такі упаковки мають наскрізні порожнини типу  $O$ , які тягнуться із шару у шар як суцільні канали. Цими каналам може проходити дифузія домішок в кристалі. Перпендикулярно щільно упакованим шарам через центри октаедричних порожнин пролягає вісь  $b_3$ .



$a$  – двошарова;  $b$  - трьохшарова

Рис. 2.23. Найщільніші упаковки

ГЦУ характерна для таких металів як Mg, Be, Zn, Cd, Te, Ti, Zr, Hf, Sr, Os, для інтерметалідів  $AgCd$ ,  $AgCd_3$ ,  $AuCd$ ,  $CuZn_3$  тощо. Відношення параметрів комірки  $c/a$  для такої упаковки дорівнює 1,633.

У трьохшаровій, або кубічній найщільнішій упаковці  $...ABCABCABC...$  перпендикулярно до шарів найщільнішої упаковки розташована вісь  $z$ . В таких упаковках над порожнинами  $O$  розташовуються порожнини  $T$  і навпаки; суцільні канали з порожнин не утворюються. Лише четвертий шар повторює розташування першого. В результаті сфери розташовуються по вузлам гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК). Щільно упаковані шари перпендикулярні чотирьом об'ємним діагоналям куба, тобто напрямкам

$\langle 111 \rangle$ . У цій структурі усі площини  $\{111\}$  – найбільш щільно упаковані: атоми дотикаються один до одного вздовж діагоналей граней. Тому в кубічній найщільнішій упаковці не один, а чотири напрямки  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярно яким розташовані шари з найщільнішими упаковками. Координаційне число також дорівнює 12. Щільно упаковану кубічну структуру мають такі метали як Cu, Au, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ca, Sr, Th, Nb,  $\alpha$ -Co, Ni.

В порожнинах між найщільніше упакованими сферами металів можуть розташовуватися атоми неметалів Si, C, O, H, N, утворюючи силіциди, карбіди, оксиди, гідриди та нітриди. Найщільніші упаковки справедливі і для іонних сполук: аніони утворюють найщільнішу упаковку, а катіони розміщуються у порожнинах, які вони утворюють.

Двошарова та трьохшарова упаковки є найщільнішими. В усіх інших структурах коефіцієнт компактності  $K < 74,05\%$ . Усі інші щільні упаковки це різні поєднання гексагональної  $\dots ABABAB \dots$  або кубічної  $\dots ABCABCABC \dots$  упаковок.

Існують чотирьохшарові упаковки, п'ятишарові тощо. Відомі структури з багатшаровими упаковками, які складаються з десятків та сотень шарів.

Зі збільшенням кількості шарів збільшується і кількість варіантів кожної  $n$ -шарової упаковки. Так чотирьох- та п'ятишарових упаковок є по одній, шестишарових – дві, семишарових – три, восьмишарових – шість, десятишарових – 16, дванадцятишарових – 43. Для опису упаковки, що складається з будь-якої кількості шарів необхідно всього три літери. Наприклад, чотирьохшарова упаковка  $\dots ABCABCABC \dots$ , п'ятишарова  $\dots ABCABABCABABCAB \dots$  тощо. Символи з двома однаковими сусідніми літерами неможливі тому, що таке сполучення значило б, що кулі у сусідніх шарах розташовуються одна над одною, а не в лунках, тобто укладаються не найщільнішим чином.



Координаційне число 12 – обов'язкова ознака найщільнішої упаковки. Сфери кубічної упаковки утворюють координаційний многогранник – кубооктаедр, а сфери гексагональної щільнішої упаковки – гексагональний кубооктаедр.

Об'ємноцентрована кубічна структура (ОЦК) не відповідає найщільнішій упаковці, але близька до неї. Коефіцієнт компактності для ОЦК  $K = 0,68$ , к. ч. = 8. Усі порожнини в ОЦК структурі тетраедричні.

Дослідження тонкої структури кристалів показало, що найщільніші упаковки структурних одиниць (атомів, іонів, молекул) здійснюється у більшості кристалічних структур. А отже, прагнення до здійснення найщільніших упаковок – один з основних принципів структурної кристалографії.

Шукати найщільніші упаковки треба в структурах, які мають вісь 3, тобто таких, що належать до тригональної, гексагональної та кубічної сингоній у напрямку перпендикулярному до цієї осі.

Для визначення долі заповнених порожнин спочатку підраховують кількість куль  $N$  найщільнішої упаковки для однієї елементарної комірки. Тоді кількість тетраедричних порожнин у комірці дорівнює  $2N$ , октаедричних  $N$ . Потім знаходять кількість атомів  $K$  розташованих в тетраедричних порожнинах однієї комірки. Тоді  $K/2N$  і є доля заповнення тетраедричних порожнин.

Визначивши кількість атомів  $L$ , які розташовані в октаедричних порожнинах однієї комірки знаходимо долю  $L/N$  зайнятих октаедричних порожнин.

#### **2.5.4. Політипія і політипи**

*Політипія* (або *політипізм*) – явище, яке характерне для деяких щільно упакованих або шаруватих структур. Структури, які побудовані з однакових

шарів із різною послідовністю їх упакування називаються *політипами*. Параметри ґратки політипів в площині шару лишаються незмінними, змінюється параметр перпендикулярний до шару, при цьому він завжди є кратним відстані між найближчими шарами. Відмінності політипів проявляються не лише у геометрії ґратки, а й у деяких їх фізичних властивостях, особливо оптичних.

Найбільшу кількість політипів виявлено у карбіда силіцію SiC, тобто хімічної сполуки силіцію і карбону ( $A_4B_4$ ) з високою температурою плавлення (більше 2000 °C). Ці кристали мають цінні напівпровідникові властивості. А завдяки виключно високій твердості карбід кремнію широко застосовують в абразивній промисловості. Карбід кремнію має дві модифікації: кубічну типу сфалериту – так званий  $\beta$ -SiC і гексагональну  $\alpha$ -SiC. Саме гексагональна модифікація карбіду кремнію утворює політипи, для неї знайдено більш ніж 50 політипних модифікацій.

На рис. 2.24 представлено структуру  $\alpha$ -SiC.

Структура гексагональної модифікації карбіду кремнію відповідає просторовій групі  $R\bar{6}_3/mc$  і складається із паралельних щільно упакованих (к. ч. = 12) шарів атомів силіцію і атомів карбона, які розташовуються на однакових відстанях один від одного перпендикулярно до осі  $b_3$ . Координаційне число карбону за силіцієм і силіцію за карбоном дорівнює 4, координаційний многогранник – тетраедр.

Упаковка шестишарова із чергуванням шарів ...*B ABCACB ABCACB ABCACB A*... є найрозповсюдженішою упаковкою карбіду кремнію. Окрім неї у цієї речовини зустрічаються політипні модифікації, що представляють собою упаковку з таких же шарів, але з іншим їх чергуванням. Таким чином, параметри  $a$  і  $b$  залишаються незмінними, а параметр  $c$  приймає значення  $nc$ , де  $n$  – період ідентичності чергування шарів у структурі. Для карбіду

кремнію відомі політипи, для яких  $n = 4, 6, 15, 21, 33, 51 \dots 192, 270, 400, 594, 1200$ . Для політипа  $594 R$  параметр ґратки  $c = 1500 \text{ \AA}$ .

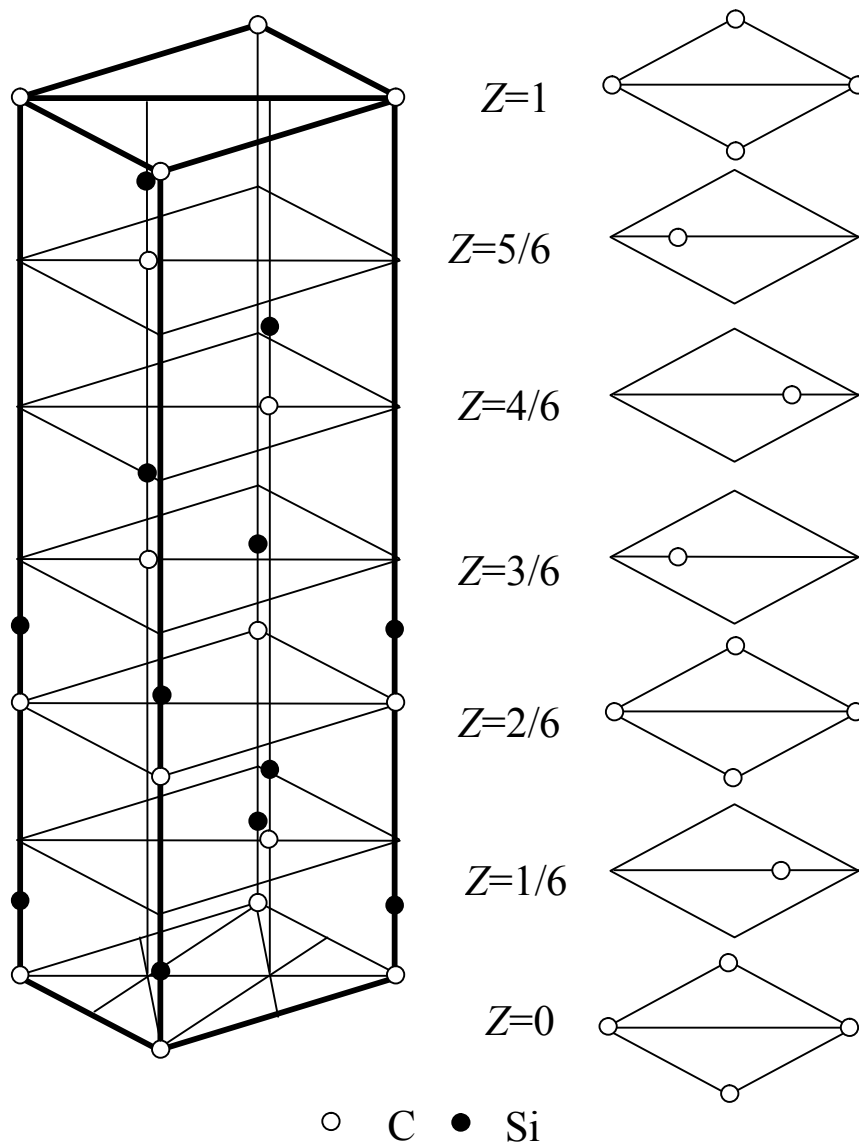


Рис. 2.24. Елементарна комірка структури гексагонального карбіду кремнію зі схемою розподілу іонів карбону у шарах

Політипи характеризують цифрою, яка вказує кількість шарів в елементарній комірці, і літерою, яка вказує на тип комірки:  $nH$  означає структуру з  $n$ -шаровим періодом повторюваності вздовж осі  $c$  і примітивну гексагональну комірку, а  $nR$  – структуру з  $n$ -шаровим періодом

повторюваності вздовж осі  $c$  і примітивною ромбоедричною коміркою. Шестишарова комірка карбїду кремнію позначається як  $6H$ .

У кристалів політипних модифікацій дещо відрізняються і фізичні властивості, в основному ті, що залежать від параметра по осі  $c$ . Так величина подвійного заломлення світла прямо пропорційна ступеню ускладнення політипу, тобто параметра  $nc$ .

Політипні модифікації мають і інші речовини, так, наприклад, у монокристалів сульфїду цинку  $ZnS$  їх виявлено більше десятка. Мають політипи і кристали графіту, молібденїту  $MoS_2$ , йодиду і бромїду кадмію ( $CdI_2$ ,  $CdBr_2$ ) тощо. Переважно це кристали із шаруватою структурою.

### 2.5.5. Ізоморфізм і ізоморфні структури

Серед мінералів немає хімічно чистих речовин. Їх структура містить різні хімічні домішки. В одних мінералах кількість домішок незначна – це мінерали постійного складу, наприклад, кварц, кам'яна сіль, в яких кількість домішок не перевищує 0,01 %. Інші містять різних хімічних домішок від незначної кількості до великої. Так, в різних зразках сфалериту ( $ZnS$ ) кількість заліза коливається від 0 до 20 ат. % від суми  $Zn$  і  $Fe$ . Такі мінерали називаються *мінералами змінного складу*. Головною причиною цього є явище ізоморфізму.

*Ізоморфізм* – це властивість хімічно і геометрично близьких атомів (іонів) заміщувати один одного в кристалічній ґратці, утворюючи кристали змінного складу. *Хімічно близькими* вважаються атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією, *геометрично близькими* – атоми (іони), радіуси або об'єми яких відрізняються не більш ніж на 5–7 %.

Прикладом ізоморфізму може служити випадок ізоморфізму магнезиту  $MgCO_3$  і сідерїту  $FeCO_3$ . Ці мінерали мають кристали однакової форми. А речовини, що утворюються між  $MgCO_3$  і  $FeCO_3$  мають усі проміжні за

складом різновиди. Як кажуть, вони утворюють між собою неперервний ряд *твердих (кристалічних) розчинів*. Записують формули таких мінералів, об'єднуючи елементи, які ізоморфно заміщують один одного, дужками і між елементами ставлять кому –  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$ . Якщо відомі точні кількісні співвідношення цих елементів, то у формулі записують коефіцієнти –  $(\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{1,0}\text{CO}_3$  тощо. У цьому прикладі сума коефіцієнтів за дужками дорівнює сумі коефіцієнтів всередині дужок:  $0,8 + 0,2 = 1,0$ .

У парі магнезит-сідерит радіуси  $\text{Mg}^{2+}$  (0,078 нм) і  $\text{Fe}^{2+}$  (0,082 нм), близькі, хімічні властивості також подібні, обидва метали є двовалентними, тобто нейтральність кристалічної ґратки зберігається.

Типи ізоморфізму розрізняються між собою за характером збереження електронейтральності кристалічної ґратки (за типом компенсації валентностей), за кількістю атомів, що беруть участь в ізоморфних обмінах, за структурним положенням ізоморфних домішок, за ступенем досконалості.

За характером компенсації валентності розрізняють *ізовалентний* і *гетеровалентний ізоморфізм*.

а) за ізовалентного ізоморфізму відбувається заміна одного елемента іншим елементом із такою ж валентністю, наприклад у парі магнезит  $\text{MgCO}_3$  – сідерит  $\text{FeCO}_3$  відбувається заміна  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$ ;

б) у гетеровалентному ізоморфізмі беруть участь іони різної валентності і існує три різновиди гетеровалентного ізоморфізму;

1) *поява діркових вакансій*. Наприклад, сфалерит  $\text{ZnS}$  з домішками індію ( $\text{In}^{3+}$ ). Місця  $\text{Zn}^{2+}$  у трьох вузлах кристалічної ґратки поступаються місцем двом іонам індію і одній вакансії за схемою  $3\text{Zn}^{2+} \leftarrow 2\text{In}^{3+}$ . Структура мінералу стає дефектною. З'являється діркова вакансія. У фізичній хімії речовини з такими ізоморфними домішками називаються *твердими розчинами віднімання*;

2) *гетеровалентний ізоморфізм із впровадженням додаткового атома у міжвузловий простір*. Прикладом такого ізоморфізму може служити кварц. Наприклад, в аметисті присутні незначні домішки (0,01 %) заліза і лугів. Вважається, що залізо в кристалічній ґратці кварцу займає позиції силіцію, замінюючи його за схемою  $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ . Катіони лужних металів  $\text{R}^+$  розташовуються у міжвузловому просторі кристалічної ґратки кварцу, компенсуючи валентність. Загальна схема ізоморфізму така  $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}\text{R}^+$ ;

3) *гетеровалентний ізоморфізм заміщення*. Прикладом цього виду ізоморфізму можуть бути кристали плагіоклазу. Плагіоклаз – це кальціє-натрієві польові шпати змінного складу. Між мінералами  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  і  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  є усі проміжні різновиди складу. Ізоморфізм відбувається за схемою  $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$ , при цьому кількість атомів залишається сталою і електронейтральність кристалічної ґратки зберігається. Атоми натрію і кальцію розташовуються в одних і тих же вузлах ґратки, замінюючи один одного, так само як і атоми силіцію і алюмінію. Цей тип серед гетеровалентного ізоморфізму вважається основним.

Ізоморфізм можна класифікувати також за ступенем досконалості як *досконалий (необмежений) і недосконалий (обмежений)*.

а) *необмежений ізоморфізм* спостерігається, коли можлива повна заміна одних атомів іншими, тобто можуть існувати два граничних і усі проміжні за складом мінерали, як в ряду магнезит - сідерит.

б) *обмежений ізоморфізм* спостерігається, коли кількість ізоморфної домішки не може перевищувати якоїсь границі. Наприклад, корунд і рубін, в якому кількість хрому не може перевищувати 1,5–2 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 2.5.6. Поліморфізм і види поліморфних перетворень

Рівноважна кристалічна структура відповідає мінімуму вільної енергії. Але у широкому інтервалі температур і тисків таких мінімумів може бути декілька. Кожному з них може відповідати своя кристалічна структура із властивим їй типом хімічного зв'язку; такого роду структури називаються *поліморфними модифікаціями*. А *поліморфізмом* називається властивість деяких речовин існувати у декількох кристалічних фазах (поліморфних модифікація), які відрізняються за симетрією структури, властивостями, а іноді і типом зв'язку. Поліморфізм простих речовин прийнято називати *алотропією*. Для позначення різних поліморфних модифікацій однієї і тієї ж речовини прийнято літерне позначення  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  тощо. Явище поліморфізму широко розповсюджене, воно було відкрите у 1822 р. на прикладі кристалів сірки і вуглекислого калію. Більшість простих речовин існує у декількох модифікаціях. Так, за атмосферного тиску та температури нижче  $+13,3$  °C стійкою є кубічна модифікація  $\alpha$ -олова (сіре олово), яка має структуру типу алмаза. Вище  $+13,3$  °C стійкою є інша модифікація олова –  $\beta$ -олово (біле олово), яка має об'ємноцентровану тетрагональну комірку. Сіре  $\alpha$ -олово крихке і є напівпровідником, біле  $\beta$ -олово пластичне і є типовим металом. Перехід з  $\beta$ - в  $\alpha$ -модифікацію олова супроводжується не лише зміною типу хімічного зв'язку з металевого на ковалентний, а і різкою зміною об'єма. Сіре  $\alpha$ -олово розсипається у порошок, так як його лінійне розширення у чотири рази більше за біле  $\beta$ -олово. Це явище отримало назву “олов'яної чуми”.

Поліморфне перетворення може бути зворотним – *енантіотропним* (грец. “енантіос” – протилежний, “тропос” – зміна), як наприклад, у заліза.

Для чистого заліза за атмосферного тиску відомо три модифікації:



А може бути одностороннім – *монотропним*: перехід від нестійкої модифікації до стійкої. Так, ромбічна модифікація  $\text{CaCO}_3$  (арагоніт) за температури  $400\text{ }^\circ\text{C}$  не зворотно перетворюється в тригональну (кальцит).

Якщо речовина має декілька поліморфних модифікацій, то останні можуть бути або енантіотропними, або монотропними, або одні енантіотропними, інші монотропними по відношенню до перших.

Так поліморфне перетворення карбону є енантіотропним. За температури  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  алмаз легко переходить у графіт. У той же час перехід графіту в алмаз може відбутись лише за температур вище  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  і тисках до  $10^8\text{ Па}$ .

Ті чи інші поліморфні модифікації даної речовини є стійкими за певних фізико-хімічних умов, у певних інтервалах температур і тисків. Зміна цих умов може призвести до поліморфного перетворення. Хоча, у багатьох випадках швидкість перетворення може бути настільки малою, що нестійка модифікація здатна існувати в умовах іншої модифікації достатньо довгий час, наприклад, біле  $\beta$ -олово може переохолоджуватись значно нижче температури поліморфного перетворення  $+13,3\text{ }^\circ\text{C}$ .

Суттєвий вплив на поліморфні перетворення мають домішки, вони можуть або прискорювати, або затримувати, або перешкоджати проходженню перетворення. Так добавка  $0,001\%$  вісмуту перешкоджає за низьких температур переходу білого  $\beta$ -олова в сіре  $\alpha$ -олово; прискорює цей процес добавка  $0,1\%$  алюмінію; у той же час добавка  $0,75\%$  германію стабілізує сіре  $\alpha$ -олово до температури  $+60\text{ }^\circ\text{C}$ .

М. Бюргер (1951 р.) поділив поліморфні структурні перетворення на чотири групи.



1. Перетворення в першій координаційній сфері – змінюється координаційне число. Це призводить до порушень у розташуванні найближчих сусідів і створенню нового типу ґратки (наприклад, на рис. 2.25 представлено перетворення арагоніт (к. ч. = 9, ромбічна) → кальцит (к. ч. = 6, тригональна)).

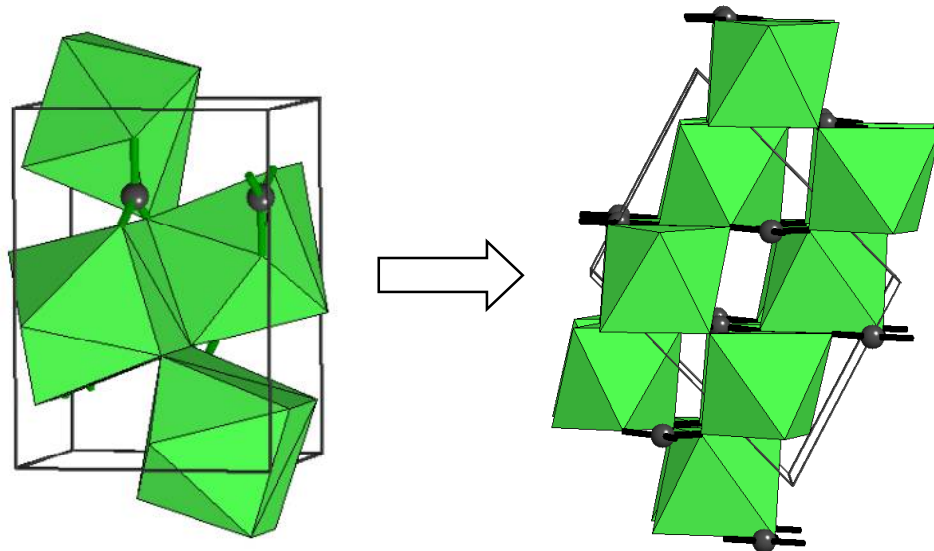
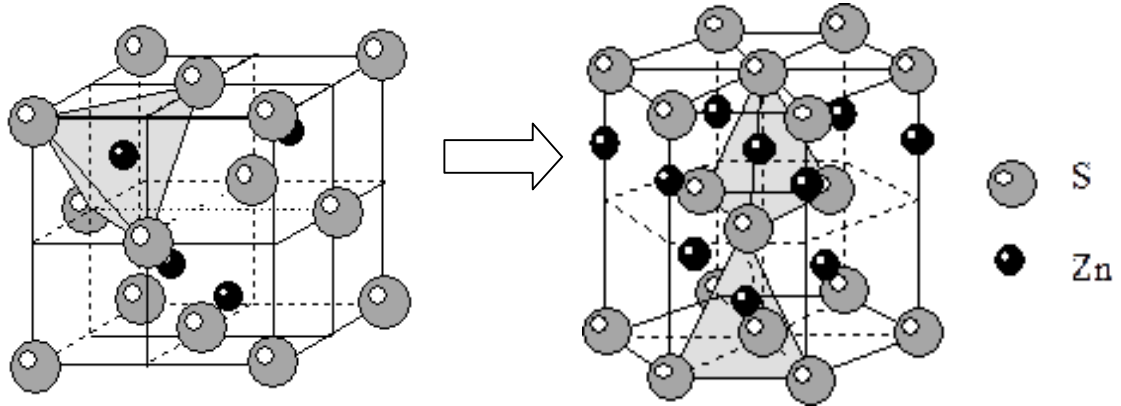


Рис. 2.25. Перетворення арагоніт → кальцит

2. Перетворення в другій координаційній сфері – змінюється число дальніх сусідів, а число ближніх – зберігається, тобто координаційне число першої сфери лишається незмінним (наприклад,  $\alpha$ -кварц →  $\beta$ -кварц, сфалерит → вюрцит (рис. 2.26)). Друге перетворення відбувається у більшості випадків повільніше за перше.

3. Перетворення з розупорядкуванням (перехід порядок → безлад). Так, у гранецентрованій ґратці сплаву CuAu вище 408 °С позиції у центрах граней займають атоми Cu і Au статистично (змішані кристали), у той час як нижче цієї температури настає упорядкування, ґратка стає простою із чергуванням шарів із атомів кожного сорту. При цьому утворюється, так звана, надструктура із суттєво іншими тепловими, електричними і

механічними властивостями у порівнянні із неупорядкованою структурою (рис. 2.27). Швидкість такого перетворення досить мала, через необхідність проходження дифузії атомів.



Риунок 2.26. Перетворення сфалерит  $\rightarrow$  вюрцит

4. Перетворення зі зміною типу зв'язку, наприклад, алмаз  $\rightarrow$  графіт, або  $\alpha$ -олово і  $\beta$ -олово. Ці перетворення відбуваються зазвичай дуже повільно.

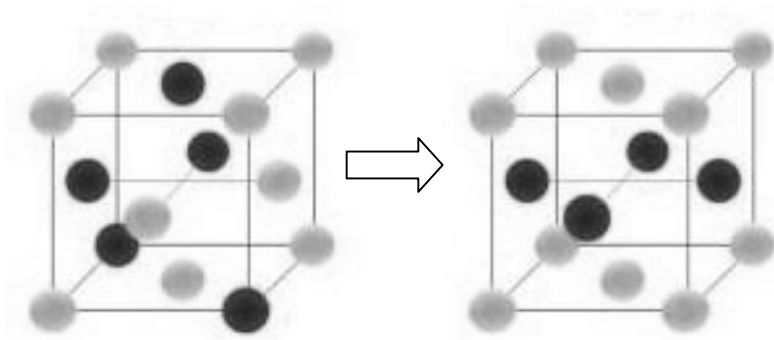


Рис. 2.27. Перехід порядок  $\rightarrow$  безлад на прикладі CuAu

Для поліморфних модифікацій, які відрізняються координаційним числом, властива за Бюргером така закономірність: структури з великими координаційними числами є стійкими за низьких температур і великих

тисків і, навпаки, структури з меншими к. ч. є стійкими за вищих температур і нормального тиску.

За поліморфних перетворень нерідко зовнішня форма вихідної модифікації зберігається під час перебудови структури; утворюються, так звані, *параморфози*.

### Контрольні питання до розділу 2

1. Що називають числом структурних одиниць елементарної комірки?
2. Що називають числом формульних одиниць елементарної комірки?
3. Що називають координаційним числом кристалічної структури?
4. Який тип комірок Браве зустрічається в кожній із семи сингоній?
5. Які координаційні многогранники (поліедри) можуть утворюватись, якщо к. ч. = 6?
6. Які координаційні многогранники (поліедри) можуть утворюватись, якщо к. ч. = 12?
7. Які симетричні перетворення відповідають гвинтовій осі симетрії?
8. На яку величину трансляції відбувається ковзання вздовж гвинтової осі  $6_3$ ?
9. На яку величину трансляції відбувається ковзання вздовж гвинтової осі  $4_3$ ?
10. Якого порядку гвинтові осі симетрії мають однакові складові ковзання?
11. Які складові ковзання має площина ковзкого відображення типу  $d$ ?
12. Які складові ковзання має площина ковзкого відображення типу  $n$ ?
13. Які складові ковзання має площини ковзкого відображення типу  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ?
14. Яка упаковка є щільною?

15. Скільки октаедричних та тетраедричних порожнин в гранецентрованій кубічній комірці?

16. В якій елементарній комірці коефіцієнт компактності частинок дорівнює 0,68?

17. В якій елементарній комірці коефіцієнт компактності частинок дорівнює 0,74?

18. Що таке політипи?

19. Що таке ізоморфізм?

20. Що таке поліморфізм?

21. Як змінюються фізичні властивості ізоморфних твердих розчинів заміщення?

22. Які фазові переходи супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, стрибкоподібною зміною внутрішньої енергії?

23. Які фазові переходи супроводжуються стрибкоподібною зміною питомої теплоємності?

24. Які фазові переходи відносяться до фазових переходів 1-го роду?

25. Які фазові переходи відносяться до фазових переходів 2-го роду?

## Розділ 3

# ОСНОВИ МІНЕРАЛОГІЇ

---

### 3.1. Генезис мінералів

#### 3.1.1. Будова Землі

**Т**ак як до складу землі входять різноманітні речовини, які відрізняються за масою і густиною, то структура земної кулі є шаруватою (складається із шарів), а не однорідною (рис. 3.1). Найважчі з речовин, такі як метали – залізо і нікель – знаходяться у центрі і утворюють *ядро*. Вважається, що внутрішнє ядро знаходиться у твердому стані, а зовнішня частина ядра – у рідкому і її температура досягає 5000 °С. Навколо ядра існує дуже широкий шар завтовшки 2900 км, який називається *мантією*, і складається із твердих речовин з великою густиною.

Самий верхній шар, який утворюють легші за питомою вагою тверді речовини називається *корою*. Її товщина змінюється від 5 км до 75 км і в середньому складає 35 км. До складу земної кори входять силіцій, алюміній, а також кальцій, натрій і калій.

Мантія і кора утворюють *літосферу* – кам'яну оболонку Землі.

#### 3.1.2. Поняття про мінерали

Мінералогія належить до числа наук, що вивчають земну кору. Назва науки походить від латинського терміну “мінера” – рудний шурф, зразок руди і “логос” – слово. Тобто, дослівно у перекладі означає – “опис зразків руди”. Предметом вивчення мінералогії є мінерали.



Рис. 3.1. Будова Землі

*Мінералом* називають фазову складову земної кори із фіксованим складом або таким, що змінюється у певних межах. Потрібно відмітити, що до мінералів прийнято відносити лише природні утворення. Через це велику кількість штучних кристалів хімічних сполук, отриманих в лабораторіях або на заводах відносять до області хімії і в перелік мінералів вони не входять.

До недавнього часу мінералогія обмежувалась лише вивченням фазового складу земної кори. Але, з 1969 року, коли автоматичними пристроями та космонавтами на Землю були доставлені перші проби місячного ґрунту, у цій науці відкрився новий напрям досліджень – мінералогія Місяця. Ймовірно, у майбутньому, у сферу дослідження мінералогії поступово увійде інформація щодо фазового складу усіх планет сонячної системи та їх супутників.

У наведеному вище визначені поняття мінералу враховано, що у природі дуже рідко зустрічаються мінерали, які зовсім позбавлені домішок. Домішки можуть дещо змінювати властивості мінералу не змінюючи його характерну кристалічну ґратку.

За однакового хімічного складу мінерали можуть мати різні типи кристалічних ґраток, зовнішній вид кристалів, колір та відрізнятись багатьма іншими властивостями, які пов'язані із різноманітними умовами існування мінералів у земній корі.

Мінералогія займається не лише детальним вивченням властивостей мінералів, але й прагне відновити історію мінералу, тобто умови його виникнення, існування і руйнування.

### **3.1.3. Генезис мінералів**

*Генезис* (походження) мінералів тісно пов'язане з історією планети, тобто з умовами, що панували на Землі у різні епохи. У зв'язку з цим доцільно розглядати разом сучасне уявлення про будову земної кулі і геохронологію, тобто геологічну історію Землі.

Близько 4,5 млрд. років тому земна куля ще була згустком розплаву, що обертався. 4 млрд. років тому на землі утворився перший материк, який у подальшому розколювався на частини, які почали дрейфувати і дрейфують і в наші дні, щонайменше двічі. Так, виміряна за допомогою лазерних пристроїв швидкість руху Північної Америки на захід, і Австралії на схід складають відповідно 15 і 70 мм/рік. Відповідно до сучасних уявлень, материки рухаються по речовині, в якій маса рідкої фази ймовірно не перевищує 1 %, але яке, тим не менше, характеризується певною пластичністю.

За час поступового охолодження сформувалась суцільна тверда земна кора. Середньорічна температура поверхні земної кулі під час зародження

життя (приблизно 2,3 млрд. років назад) складала 72 °С, в епоху панування плазунів (200 млн. років тому) вона була близька 20 °С, а сьогодні – 14,8 °С. Температура в центральних зонах земної кулі в наш час не перевищує 2500 °С. Температура лави, що витікає із діючого вулкану складає 1200–1400 °С.

Крім поступового повільного охолодження земна куля, рухаючись із сонячною системою в космосі переживає час від часу ще й відносно короткочасні охолодження поверхні. Так, тільки за останні 500 тис. років на земній кулі було чотири періоди зледеніння. Останній раз льодовик пішов 16 тис. років тому, і залишки його зустрічаються в Гренландії і Антарктиді.

Під час буріння нафтових свердловин, будівництва шахт занурення у надра Землі на кожні 100 метрів супроводжуються підвищенням температури на 3 °С (геометричний градієнт), проте, ця величина витримується лише у зовнішніх зонах земної кори – глибше зростання температури сповільнюється.

Зовнішня сфера земної кулі – *земна кора* (рис. 3.1) – це силікатна оболонка Землі завтовшки 70–80 км із середньою густиною 2,74 г/см<sup>3</sup>. Джерелом речовин, які утворюють земну кору є магма. *Магмою* називається природний, переважно силікатний розплав, який знаходиться в глибинах земної кулі. Хімічний склад магми змінюється в широких межах. Окрім SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> магма містить в своєму складі багато газів (в тому числі і водяної пари), розчинність яких в силікатних розплавах за величезних тисків, характерних для надр земної кулі, велика. Крім того, в загальному випадку, в магмі присутні і сульфіді.

Магму і гірські породи – продукти її кристалізації – за вмістом SiO<sub>2</sub> поділяють на ультралужні (<40% SiO<sub>2</sub>), лужні (40–55% SiO<sub>2</sub>), середні (55–65% SiO<sub>2</sub>) і кислі (65–75% SiO<sub>2</sub>).



Верхня зона кори складається з осадових порід, які утворюються під час руйнування та перевідкладання продуктів руйнування шарів, що лежать нижче, а також під час відкладання осаду на дні водойм – морів і океанів. Цей шар відносно тонкий, а подекуди відсутній зовсім. Під ним розташовується шар граніту – продукту кристалізації кислої магми, що на 65–75% складається з  $\text{SiO}_2$  і базальтовий шар, що утворюється під час кристалізації більш лужної магми (40–55%  $\text{SiO}_2$ ).

Під океанами земна кора тонка – 4–8 км, на континентах вона в 3–10 разів товстіша. В районі найвищих гір (Памір, Гімалаї) – товщина земної кори сягає 70–80 км.

Одним із джерел дослідження складу земної кори є гірські породи, з яких вона складається. Американські вчені Ф. Кларк і Г. Вашингтон, дослідивши результати 5000 аналізів гірських порід з різних частин земної кулі, вивели середній вміст хімічних елементів в земній корі, який є константою, названою академіком А. Е. Ферсманом “кларком”. *Кларком* елементу прийнято називати його концентрацію (за масою) в земній корі завтовшки 16 кілометрів, яка включає гідросферу, біосферу і частину атмосфери, що прилягає до земної кори.

За результатами досліджень Ф. Кларка і Г. Вашингтона земна кора складається головним чином з кисню – 49,13 %, силіцію (26 %), алюмінію (7,45 %) і заліза (4,2 %). Серед мінералів найбільше значення мають мінерали групи силікатів – 75 % маси земної кори, оксиди – 17 %, карбонати – 1,7 % , галогенні сполуки – 0,5 % (рис. 3.2). Більша частина земної кори знаходиться в твердому стані.

Нижня межа земної кори називається *поверхнею Мороховичича* (рис. 3.3), на честь відомого югославського вченого С. Мороховичича, який відкрив її у 1909 р.

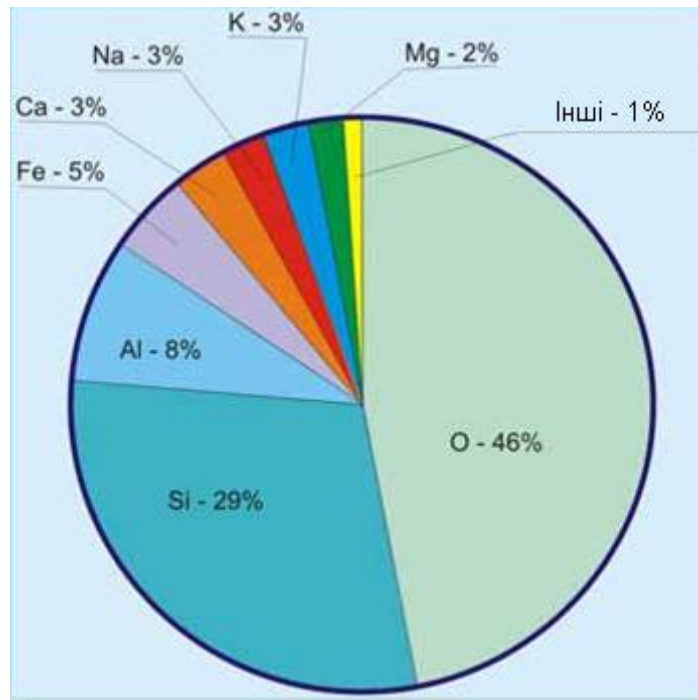


Рис. 3.2. Склад земної кори

Нижче цієї поверхні розташована *мантія* Землі (рис. 3.1), сумарна товщина якої досягає 2830–2999 км. Речовина в мантії знаходиться у рідкому в'язкому стані. Ультралужна магма ( $< 40\% \text{ SiO}_2$ ) з цих зон іноді виливається з вулканів на поверхню Землі. Мантія складається із *верхньої* і *нижньої мантії*. В нижній мантії поряд з силікатами присутні у значній кількості оксиди, і, можливо, сульфіди.

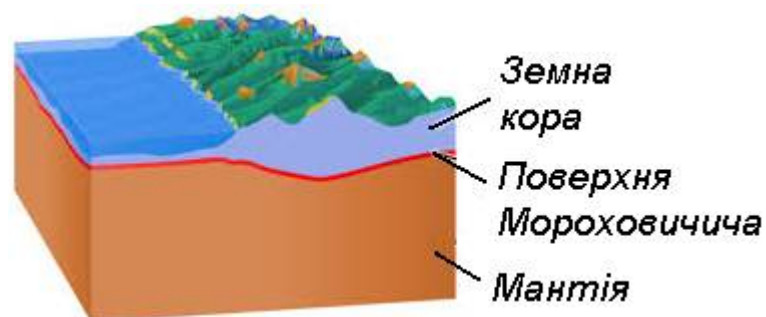


Рис. 3.3. Поверхня Мороховичича

Під мантією знаходиться *ядро*, яке складається із *зовнішнього ядра*, що представляє собою залізо-нікелевий розплав і *внутрішнього* – твердий сплав заліза, нікеля, кобальта (рис. 3.1). Між мантією і зовнішнім ядром пролягає *границя Віхерта – Гутенберга*.

Моря, океани, річки і озера вкривають в наш час 71 % поверхні Землі. Рівень океану в історії планети неодноразово змінювався. Встановлено, що 400-500 млн. років тому рівень океану був на 300–350 м вищим за сучасний. Біля 200 млн. років тому в триасовому періоді мезозойської ери цей рівень знизився. В наш час за рахунок танення льодовиків Антарктиди і Гренландії рівень світового океану щорічно підвищується на 2 мм.

В земній корі вода заповнює пори, тріщини і пустоти, фільтрується у певних напрямках на величезних ділянках. Крім того, вода входить до складу гідратів у вигляді так званої кристалізаційної води, а також велика кількість водяної пари розчинена у розплавленій магмі. Під час охолодження магми пара виділяється, конденсується і рухається потім до поверхні, вперше приймаючи участь у кругообігу води в природі. Це так звана *магмагенна, ювенільна вода*. Всього в земній корі міститься води стільки ж, скільки і в океанах (1,3 млрд. км<sup>3</sup>), а в мантії – води у 10–12 разів більше. І вода відіграє величезну роль в генезисі мінералів. Окрім того, океани ізолюють значну частину земної кори від впливу атмосфери – від вітрів, льодовиків і багатьох інших факторів руйнування. Тут панують процеси накопичення осадів, які поступово перетворюються на нові гірські породи. На материк – навпаки – головну роль відіграють процеси окислення мінералів повітрям, яке містить 21 об. % кисню, вивітрювання і руйнування гірських порід. З урахуванням співвідношення площ океанів і материків, у цілому, на площі земної кори переважають процеси формування мінералів і гірських порід, а не їх руйнування.

Геологічна історія земної кулі поділяється на величезні відрізки часу – ери, які в свою чергу включають в себе коротші періоди (системи, епохи).

Усі відомі науці мінерали, гірські породи, мінеральні родовища поділяються за *генезисом* (походженням) на дві великих групи: на *ендогенні* (кристалізація магми в глибинних зонах земної кори або кристалізація магми, винесеної з глибин земної кулі на земну поверхню) і *екзогенні* (осадові процеси, вивітрювання земної кори). Ендо- і екзогенні (ендогенні – від грецького “народжені всередині”; екзогенні – “народжені зовні”) мінерали і породи після формування піддаються перетворенням, у нових, змінених умовах (*метаморфізм*), які суттєво змінюють їх структуру і склад. Іноді, в окрему групу виділяють мінерали космічного походження, і мінерали, які утворились під час ударів метеоритів об земну поверхню. Проте, поширеність цих утворень в земній корі дуже незначна.

Сукупність трьох відмінних процесів – ендогенних, екзогенних і метаморфічних повністю охоплює усе мінералоутворення.

### **3.1.4. Ендогенні мінерали і родовища**

Процеси формування магми, які проходять на великих глибинах, нажаль, недоступні прямому дослідженню. Але за продуктами кристалізації магми і за складом лави, що вилілась із вулкану, можна зробити висновки щодо властивостей і складу самої магми.

Кристалізація магми, що відбувається в глибинах земної кори проходить повільно і призводить до утворення повнокристалічних, так званих *інтрузивних* (інтрузія (грец.) – впровадження магми у відносно холоднішу тверду земну кору) порід, які не містять скла. Процеси кристалізації проходять в цьому випадку в зоні високих тисків, які сприяють утриманню летючих компонентів розплаву. Більше того, в ході кристалізації, концентрація летючих речовин у залишковому розплаві зростає, що знижує

в'язкість магми, робить її значно рухомішою, здатною проникати в тріщини земної кори і утворювати так звані пегматитові жили, що містять у своєму складі особливо великі кристали польового шпату, кварцу тощо.

Магма, яка вилилась з вулкану на поверхню землі навпаки – кристалізується швидко, утворюючи так звані *еффузивні* (у перекладі з грецької – ті, що вилились) гірські породи, які містять велику кількість скла.

Початку кристалізації магми на поверхні земної кори часто передують її ліквідація, тобто розділення, розшарування на важкий сульфідний і легший силікатний розплав. У ході вже самої кристалізації магми тугоплавкі метали, що виділяються першими і мають густину, відмінну від густини розплаву, тому можуть або занурюватись у глибину магми, або впливати на її поверхню. Це так звана *кристалізаційна диференціація магми*.

Під час кристалізації основної та ультраосновної магми утворюються магматичні залізородні родовища.

До ендегенних відносяться також *контактово-метасоматичні* родовища, які утворюються під впливом прямої дії розплавленої основної магми на тверді карбонатні породи, які її оточують. Впроваджуючись у земну кору, магма спочатку розчиняє породи на межі «магма-тверда порода» і асимілює (розчиняє) їх. З часом, за поступового охолодження магми з неї, в області низьких тисків, тобто на контакті з твердими умісними породами, виділяються летучі компоненти – пара і газ, які потім конденсуються в гарячі водні розчини. Отже на умісні тверді породи на контакті з магмою безпосередньо впливає низка факторів – розплав, газ і пара (пневматоліз), гарячі водні розчини (гідротермальні процеси). У результаті вапняки, доломіти і інші карбонатні породи термічно дисоціюють із повним хімічним заміщенням – *контактний метасоматоз* (від грецького – заміщення). У контактній зоні утворюються великі скупчення вкраплених або масивних магнетитових руд і силікатів кальцію, заліза, алюмінію, які називаються

скарнами. При цьому, головним джерелом заліза є гарячі водні розчини, які таким чином переносять у зону скарнів мільйони тон заліза із зони магматичного джерела.

Дія гарячих водних розчинів, які рухаються від магми, що охолоджується, до денної поверхні Землі під дією центробіжної сили розповсюджується не лише на контактну зону, але і на ділянки земної кори, віддалені від магматичного джерела на декілька кілометрів. Рухаючись порами і тріщинами термальні водні розчини поступово охолоджуються.

У контакті із кварцом і гірськими породами, які утворюють стінки тріщин і пор з розчинів випадає низка цінних елементів і сполук. Так утворюються гідротермальні родовища, які часто мають форму жил, що заповнюють тріщини. Такий генезис характерний, наприклад, для корінних жильних родовищ золота. Із гідротермальних родовищ добувається головна частина руд рідкісних металів – Mo, W, Sn, Bi, As, Mg, значна частина Ni, Co, а також вапняк, благородні і радіоактивні метали (Cu, Pb, Zn, Au, Ag, U, Ra, Th).

### **3.1.5. Екзогенні мінерали і родовища**

На поверхні землі і в безпосередній близькості від неї проходить руйнування ендегенних порід під дією циклічного нагріву і охолодження вдень і вночі, влітку і взимку, а також за рахунок руйнівного впливу льоду, води, мікроорганізмів, окисної дії кисню і вуглекислого газу повітря, ультрафіолету. Цей складний процес, який називається загальним терміном “*вивітрювання*” приводить до механічного руйнування ендегенних порід і до розчинення частини елементів і сполук у воді. Окрім того, у поверхневій зоні активно відбуваються процеси гідратації, карбонізації і окислення. При цьому утворюються нові мінерали, які є стійкішими у специфічних умовах поверхні земної кори, тобто у так званій зоні окислення.

У результаті розмивання продуктів вивітрювання водою проходить перенесення частинок і перевідкладання їх у відповідності до густини у долинах річок і на морському узбережжі. Таким чином утворюються розсипи золота, платини, алмазів і інших мінералів, які мають промислове значення. Під час розмивання магматичного родовища титаномагнетитових руд морським прибоєм, легкі мінерали пустої породи вимиваються водою. Зерна важких мінералів або залишаються на місці руйнування або відносяться на порівняно невелику відстань. Так утворились ільменітові і магнетитові розсипи на берегах великої кількості островів Тихого океану, а також на узбережжі Чорного моря на ділянці від Новоросійська до турецького кордону. Підземні води, що фільтруються гірськими породами, також приймають участь у складних процесах хімічного вивітрювання.

До екзогенних процесів формування родовищ корисних копалин відносяться також процеси утворення осаду на дні водойм.

Неперервний процес відмирання морських тварин та молюсків призводить до накопичення на дні водойм їх кістяків та черепашок. Так утворюються величезні скупчення вапняку і крейди, які використовуються чорною металургією як флюси для доменних плавок і сталеплавильних. Ці процеси у великих масштабах відбуваються і в наш час.

Скупчення залишків древніх дерев, кущів, деревовидних папоротей і продуктів їх розкладу дають промисловості поклади бурого і кам'яного вугілля, які, таким чином, мають також виключно осадове екзогенне походження.

Річки, які впадають в озера, моря і океани, несуть в складі водних розчинів і у вигляді солей багатьох хімічних елементів і сполук. Відбувається поступове насичення водних басейнів цими речовинами до границі розчинності, перевищення якої призводить до випадання мулу на дно. Зниження температури води, зміна її солоності, а також випаровування

води у мілководних лагунах сприяє проходженню процесів осадження. Так утворюються родовища гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) і кам'яної солі ( $\text{NaCl}$ ).

### 3.1.6. Метаморфізовані мінерали і родовища

*Метаморфізм* це перетворення (перекристалізація) магматичних або осадових порід в результаті зміни тиску і температури, а також під впливом розчинів. Найпоширенішим на Землі є регіональний метаморфізм. Утворення метаморфічних порід пов'язують із зануренням великих мас на велику глибину, що може відбуватися під час різноманітних тектонічних процесів. У цих умовах суттєво змінюється мінералогічний склад порід, а також їх зовнішній вигляд. Породи часто набувають сланцевої будови, коли мінерали розташовуються паралельними шарами, перпендикулярно до дії тиску. За *регіонального метаморфізму* породи перетворюються під впливом зростаючих температури і тиску. Відбувається утворення мінералів із компактнішою структурою, що займають менший об'єм. Деякі мінерали, такі як сіль, самородна сірка, фосфорити, гіпс, алуніт, ангідриди та сульфати ніколи не зустрічаються в метаморфічних товщах. Осадові родовища залізних і марганцевих руд утворюються в результаті коагуляції і випадання на дно згустків гідроксидів цих елементів. Ці згустки, які спочатку мали форму кульок, у подальшому скріплювались вторинними силікатними мінералами і під дією тиску дещо деформувались.

Особливе місце серед осадових залізородних родовищ займають древні докембрійські осадові метаморфізовані руди. За часів їх утворення існували умови, які сприяли осадженню величезної кількості оксидів заліза на дні морів і океанів. Ці умови ніколи більше не повторювались в історії планети. Сотні мільярдів тон осадових докембрійських руд складають сьогодні основу сировинної бази чорної металургії в усьому світі. Їх запаси складають



майже 60 % усіх запасів руд земної кулі; з цих руд виплавляють до 90 % усього чавуну і виробляється 100 % губчастого заліза.

За довгу історію утворення тіла докембрійського родовища були перекриті товстими шарами інших осадових порід, у першу чергу вапняком, крейдою, мергелем (крейда з глиною). Висота цього покриття досягає 200–500 м і чинить сильний гірський тиск на рудну речовину, яка ущільнюється, стає плитчастою (перпендикулярно напрямку гірського тиску) і перекристалізовується. До дії гірського тиску додається збільшення температури, вплив пари і газів, гарячих водних розчинів і підземних вод. Все це призвело до повного переродження первинної структури руди, до її *метаморфізації* (“метаморфоза” – перетворення). Звідси і назва цих родовищ – осадові “метаморфізовані”, тобто такі, що втратили первинну структуру, яка була характерна для них мільярди років тому.

Мінеральний склад метаморфізованих порід залежить від складу вихідного матеріалу (осадового або магматичного), а також дуже сильно залежить від тиску і температури. Залежно від фізико-хімічних умов метаморфізму – глибини (тиску), температури, складу метаморфічних розчинів і складу вихідних порід – утворюються найрізноманітніші за складом кристалічні сланці: багаті польовим шпатом гнейси, слюдяні сланці, амфіболіти, тальк, хлоритові сланці, а також серпентиніти, мармури, кварцити.

## **3.2. Діагностичні властивості мінералів**

### **3.2.1. Морфологічні особливості мінералів**

Найчастіше мінерали в природі зустрічаються у вигляді зернистих скупчень, які не мають правильних кристалографічних обрисів. Добре огранені кристали мінералів зустрічаються порівняно рідко, але їх знахідки мають велике значення, адже для кожного мінерала характерні особливі

кристалографічні форми, визначення яких дозволяє судити про те, з яким мінералом маємо справу. За формою розрізняють такі типи кристалів:

- кристали ізометричної форми, приблизно однаково розвинені в усіх напрямках, наприклад кубічні і октаедричні кристали піриту;
- кристали стовбчасті, голчастого типу;
- кристали пластинчатого, таблитчастого, лускатого вигляду (кристали слюди).

Іноді спостерігаються закономірні зростання кристалів гранями з максимальною ретикулярною щільністю. При цьому утворюються, так звані, двійники і трійники (рис. 3.4).

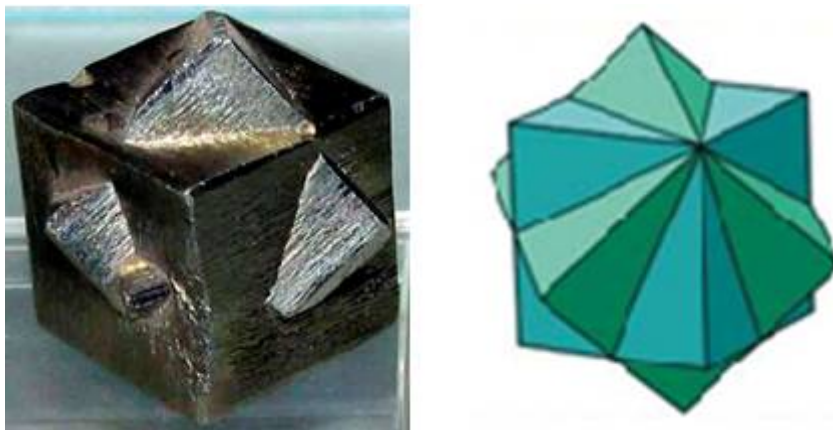


Рис. 3.4. Двійники проростання піриту

На стінах печер з крапель води, що стікає, кристалізуються системи паралельних кристалів, що розташовуються на стіні у вигляді щітки, грецькою “*друзи*” (рис. 3.5).

Особливими формами кристалізації мінеральної речовини є конкреції і секреції. Для *конкрецій*, розміри яких можуть змінюватись від декількох міліметрів до метрів, характерною є послідовна кристалізація речовини навколо деякого запалу, центру (рис. 3.6).



Рис. 3.5. Друзи кварцу (гірського кришталю)

Таким чином, поступово збільшуючись у розмірах і живлячись речовиною з водних розчинів і гелів, конкреція приймає характерну концентрично-зональну або променеву будову.



Рис. 3.6. Конкреція піриту у сланці

*Секреція* утворюється під час заповнення порожнин земної кори через їх стінки. Таким чином, кристалізація речовини проходить тут від периферії до центра (рис. 3.7). Часто у центрі секреції лишається порожнина, на стінках якої розташовуються друзи кварцу. Крупні секреції із центральними порожнинами називаються *жеодами*.



Рис. 3.7. Секреція аметисту

Під час висихання і перекристалізації рухомих гелів утворюються так звані натічні форми – *сталактити* та *сталагміти* (рис. 3.8). Такі форми характерні для гідроксидів заліза і марганцю, а також кальциту, арагоніту і опалу.



Рис. 3.8. Сталактити і сталагміти

Окрім будови кристалів існує низка властивостей, які мають діагностичне значення – такі як колір мінералу, колір риски, блиск, твердість тощо.

### 3.2.2. Твердість

Твердість здавна була однією із досить характерних властивостей мінералів. В мінералогії під *твердістю* мають на увазі здатність мінералу чинити опір дряпаючій дії будь-якого вістря. Ця властивість пов'язана із характером сил зчеплення властивих даній речовині, що у свою чергу залежить від характеру хімічних зв'язків у кристалічній ґратці кристала. Чим енергетично сильніший зв'язок між частинками, що утворюють кристал, тим більша його твердість. Так атомний (ковалентний) зв'язок в алмазі обумовлює його максимальну твердість. Валентні (іонні) зв'язки також дають досить міцний зв'язок (корунд). Твердість також прямо пропорційна ступеню щільності структури.

На початку XIX століття (1820 р.) австрійський мінеролог Ф. Моос склав шкалу твердості (табл. 3.1), за якою мінерали умовно поділяють на 10 основних груп, розташовані таким чином, що мінерали наступної групи залишають риску, яка не стирається пальцем, на мінералах попередньої рупи.

Таблиця 3.1. Шкала твердості Ф. Мооса

№	Мінерал	Приклад
1	Тальк $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	Резинова підметка влітку
2	Гіпс $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	Ніготь
3	Вапняковий шпат (кальцит) $CaCO_3$	Мідна монета
4	Плавиківий шпат (флюорит) $CaF_2$	-
5	Апатит $Ca_5(PO_4)_3F$	Зуб або скло в окулярах
6	Ортоклаз (польовий шпат) $K(AlSi_3O_8)$	Сталевий ніж
7	Кварц $SiO_2$	Напиллок
8	Топаз $Al_2(SiO_4)F_2$	-
9	Корунд $Al_2O_3$	-
10	Алмаз C	-

Загалом, твердість мінералів відрізняється у різних кристалографічних напрямках, що пов'язано із відміною у будові кристалічної структури в цих напрямках. У деяких мінералів, наприклад кіаніту, ця різниця може досягати значних значень.

Для мінералів однієї ізоморфної групи зміна твердості підпорядковується таким закономірностям:

1. Твердість тим більше, чим менше розміри атомів або іонів, що утворюють кристалічне тіло. Так, твердість у ряду кальцит-магнезит збільшується від 3 до 4 (величина іонних радіусів змінюється від 1,00 Å у Са до 0,57 Å у Mg). Ще одним характерним прикладом цього твердження служить гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6) і корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9).

2. Твердість збільшується зі збільшенням валентності або заряду катіонів, що входять в даний мінерал. Так, натрієва селітра ( $\text{NaNO}_3$ ) і кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) мають однакову структуру, а розміри іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$  близькі між собою. Однак твердість селітри дорівнює 2, а кальциту 3.

3. Твердість зростає зі збільшенням щільності упаковки. Це добре демонструється на прикладі різних поліморфних модифікацій мінералів, наприклад, кальцит (3) і арагоніт (4), графіт (1) і алмаз (10).

Хімічний склад мінералу також впливає на його твердість. Існують такі закономірності, що зв'язують твердість із хімічним складом мінералів:

1. Мінерали, що складаються з важких металів, зокрема золота, срібла, міді, ртуті та свинцю, мають низьку твердістю, що рідко перевищує 3. Виняток становлять платина (4–4,5) і залізо (4,5).

2. Твердість більшості водних мінералів порівняно невисока (<5).

3. Для більшості сульфідів характерна низька твердість (<5). Винятками є сульфіди заліза (пірит), платини (спьориліт), нікелю (арсенопірит) і кобальту (глаукодит) (6–7).

4. Для більшості оксидів і силікатів характерна висока твердість (>5,5). Винятком є оксиди і силікати важких металів.

5. Твердість галоїдів, карбонатів, сульфатів і фосфатів порівняно низька (<5).

### 3.2.3. Питома вага

Як відомо, *питома вага* речовини залежить, з одного боку, від його складу, а, з другого боку, від густини розподілення атомів. Так для кварцу питома вага дорівнює  $2,655 \text{ г/см}^3$ , тоді як для його модифікації тридиміт –  $2,26 \text{ г/см}^3$ . Перехід від однієї модифікації (кварцу) до другої (тридиміт) під дією високих температур спричинить значну зміну об'єму і, як наслідок, руйнування вогнетривкої кладки металургійної печі, яка складена з кварцової (діанісової) цегли.

За питомою вагою мінерали поділяються на легкі, важкі і дуже важкі.

До легких відносяться гіпс, кам'яна сіль, кварц, польовий шпат. До важких – цинкова обманка, пірит, червоний залізняк. До дуже важких – свинцевий блиск, вольфраміт, кіновар, самородна мідь.

Усі методи точного вимірювання питомої ваги полягають у визначенні відношення ваги зразка до ваги води або рідини з відомою питомою вагою, що витісняється зразком. Ще один метод полягає у визначенні втрати маси зразка, який занурено у воду або іншу рідину.

### 3.2.4. Колір

Наявність забарвлення у мінералу може бути викликана різними причинами.

Так *забарвлення мінералу* може бути пов'язане із присутністю елемента, який називається “хромофором”, тобто носієм забарвлення.

Такими елементами є залізо, нікель, кобальт, титан, ванадій, уран тощо. Присутність навіть незначної кількості цих елементів може викликати досить інтенсивне забарвлення мінералу. Тому один і той самий мінерал може мати різне забарвлення в залежності від вмісту домішок. Це, так зване *ідіохроматичне забарвлення*, прикладами якого можуть бути рубін і сапфір.

Також забарвлення мінералів може бути пов'язане із особливостями будови його кристалічної ґратки (*стеріохроматичне забарвлення*, наприклад, у лазурита).

Забарвлення мінералу може бути пов'язане із наявністю в ньому тонко дисперсних механічних домішок (*алохроматичне забарвлення*, наприклад, червоне скло, забарвлене тонко дисперсними частинками золота або сині кристали галеніта забарвлені тонко дисперсними домішками елементарного натрію).

У межах одного кристала колір мінералу іноді теж може змінюватись (*поліхроматичне забарвлення*, наприклад, у турмаліна).

А також *наявність оксидних плівок* на поверхні шматка мінералу може спотворювати і навіть зовсім змінювати його справжній колір. Так пістрява мідна руда (борніт) має мідно-червоний колір, який не видно, через те, що поверхня кристала вкрита оксидною плівкою.

У деяких випадках забарвлення є настільки характерною ознакою мінералу, що дозволяє не лише визначити його, але й вказує на певний хімічний склад.

Однак, приймаючи до уваги різноманітність забарвлення мінералів, кольором мінералу необхідно користуватись обережно, і керуватись їх постійними властивостями, такими як твердість, спайність тощо.



### 3.2.5. Колір риски

Багато мінералів у дрібно роздробленому стані мають інший колір, ніж у шматку. Так пірит у шматку – солом'яно-жовтого кольору, а в порошку – майже чорного. Для визначення кольору риски шматком мінералу проводять декілька разів по неглазурованій порцеляновій пластині, так званому “бісквіту” (рис. 3.9).

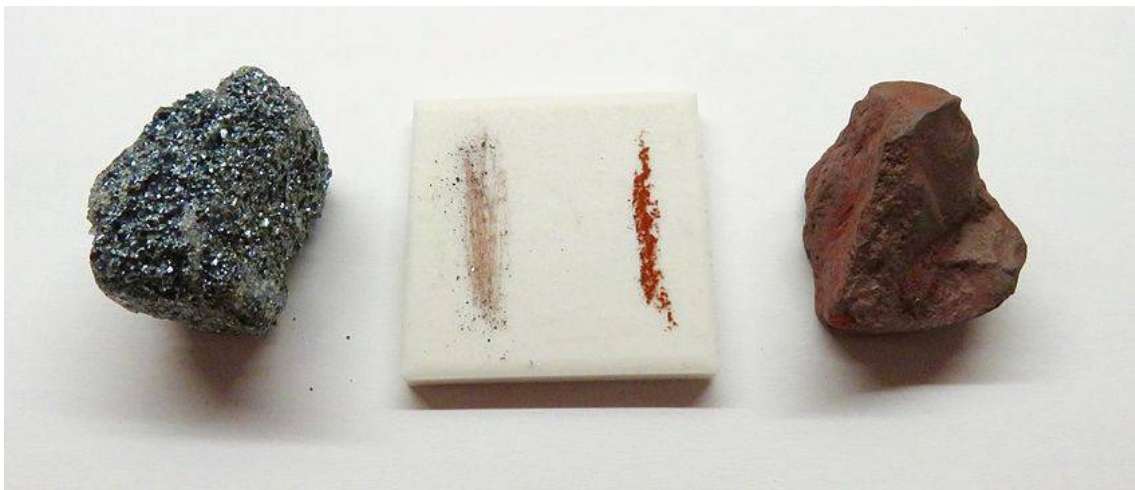


Рис. 3.9. Визначення кольору риски

### 3.2.6. Блиск і прозорість

У відбитому світлі більшість мінералів мають *блиск*. Небагато з них у шматках мають матову поверхню. Основною причиною блиску є два фактори: показник заломлення світла речовиною з одного боку і коефіцієнт поглинання світла з другого. Речовини, що мають великий коефіцієнт поглинання світла, характеризуються металевим блиском і зазвичай вони не прозорі у навіть дуже тонких зернах або пластинах. Тому риска таких мінералів чорна або дуже темно забарвлена.

Мінерали прозорі, тобто такі, що не дуже сильно поглинають світло, мають інший характерний блиск. У цьому випадку блиск обумовлений величиною показника заломлення світла. За величини показника у межах 1,9–2,6 блиск має характер алмазного. Він є властивим таким мінералам як цинкова обманка, церусит, кіновар тощо. За величини показника у межах 1,3–1,9 блиск має характер скляного, який є властивим для багатьох мінералів.

На характер блиску впливає також стан поверхні відбиття: якщо на ній утворюються найдрібніші нерівності, то відбите світло частково розсіюється і блиск набуває характер *жирного*. Типовим прикладом такого характеру блиску є спайний шматок кам'яної солі. Після перебування його деякий час у вологій атмосфері, блискуча поверхня відколу перетворюється на поверхню із характерним жирним блиском.

Деякі мінерали мають *перламутровий блиск*, який спричинений явищем інтерференції світла від тонких пластинок або тріщинок за спайністю. Такий блиск мають кристали слюди та тальку.

Для кристалів, що мають паралельно волокнисту будову характерним є *шовковистий блиск* (азбест, гіпс-селеніт, малахіт).

Явище відбиття світла (блиск) широко застосовується для вивчення багатьох рудних мінералів і є предметом спеціальної галузі діагностичної мінералогії – *мінераграфії*.

Іноді блиск спотворює колір мінералу. Так, наприклад, алмазний блиск кіноварі маскує червоний колір її кристалів, надаючи їм сіруватого забарвлення.

### **3.2.7. Спайність та злам**

*Спайністю* називається властивість кристала розколюватись за певними напрямкам, утворюючи гладкі блискучі поверхні розколу.

Спайність властива виключно кристалічним речовинам і завжди направлена паралельно до однієї із можливих граней кристала або такій, що дійсно спостерігається.

Вона спричиняється слабкими силами зчеплення (притягання) у перпендикулярному до неї напрямку і залежить від характеру притягання. Молекулярні сили зчеплення між елементами кристалічної ґратки значно слабкіші за валентні зв'язки. Також суттєву роль відіграє насиченість цих зв'язків. Наприклад, у слюди у напрямку перпендикулярному напрямку розколу, знаходиться шар іонів калію, кожний з яких оточений 12-ма іонами кисню, що суттєво збільшує міцність зв'язку.

В залежності від того, наскільки чітко проявляється ця властивість, розрізняють такі ступені досконалості спайності:

- *спайність дуже досконала* – коли мінерал у певних напрямках легко розділяється на листочки або пластини і площини спайності утворюються рівними і дзеркально блискучими (слюда, гіпс);

- *спайність досконала* – проявляється у тому, що від удару мінерал розсипається на уламки, обмежені спайними площинами. Неправильні поверхні зламу утворюються дуже рідко (кальцит, свинцевий блиск, кам'яна сіль);

- *спайність середня* – розколювання мінералу супроводжується утворенням уламків, на яких однаково часто зустрічаються як гладкі поверхні спайності, так і не рівні поверхні зламу (польовий шпат, рогова обманка, плавиковий шпат);

- *спайність недосконала* визначається важко, бо більша частина уламків мають неправильні поверхні зламу, поверхні спайності треба вишукувати (апатит, берил);

- *спайність дуже недосконала*, часто межує із повною відсутністю ознак спайності (кварц, корунд).

За відсутності кристалічного огранювання спайність є іноді єдиним критерієм для визначення сингонії мінералу.

Спайність може спостерігатись у одному напрямку (слюда), у двох напрямках (польовий шпат), у трьох (кам'яна сіль), у чотирьох (плавиковий шпат) і навіть у шести напрямках (цинкова обманка).

Нерівні поверхні, які утворюються під час розколювання мінералу називаються *зламом*. Чим досконаліша спайність, тим важче встановити характер зламу, який найчастіше властивий мінералам без спайності або з недосконалою спайністю.

Розрізняють такі види зламів:

- *черепашкоподібний* – схожий на внутрішню поверхню черепашок (кварц, опал, халцедон);
- *скалко подібний* – коли на поверхні зламу помітні дрібні напіввільні скалки (азбест, кремній);
- *крючкоподібний* – поверхня зламу вкрита дрібними крочечками (самородна мідь, срібло та інші ковкі метали);
- *землистий* – поверхня зламу матова і наче вкрита дрібним пилом (каолін).

### **3.3. Мінерали промислового значення**

#### **3.3.1. Класифікація мінералів промислового значення**

Мінерали класифікують за хімічним складом і кристалічною ґраткою на такі групи:

- самородні елементи;
- сульфіди і сульфосоли;
- галоїдні сполуки (галогеніди);
- оксиди;

- кисневмісні солі (карбонати, сульфати, вольфрамати, фосфати, силікати).

### 3.3.2. Самородні елементи

Земна кора містить не більше 0,1 % (за масою) самородних елементів (83 мінералу). Їх видобуток пов'язаний зі значними труднощами, у зв'язку із чим багато хто із них дуже високо ціняться і являються еталоном людської праці, використовуються в золотих запасах країн як забезпечення національної валюти у міжнародній торгівлі. Генетично пов'язані із процесами кристалізації магми платина, алмаз, графіт, із гідротермальними процесами – золото, із осадовими процесами – сірка. Самородне залізо часто має космічне походження.

Для самородних металів характерна надзвичайна пластичність, металевий блиск, ковкість, високі тепло- і електропровідність, зумовлені металевим зв'язком у кристалічній ґратці.

Ці мінерали виділяються великими густинами. Такі з них, як невьянскіт має густину  $21,5 \text{ г/см}^3$ , сисертскіт  $22,5 \text{ г/см}^3$ .

Окрім самородних металів (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Zr, Pt, Au, Fe, Cu, Ni, Hg) зустрічаються також самородні металоїди (As, Sb, Bi) і неметали (S, Se, Te, C).

**Золото Au.** Отримало назву від лат. “soll” – знак сонця у алхіміків. Зовсім чисте, так зване “губчасте” золото зустрічається рідко. Зазвичай, золото утворює неперервний ряд твердих розчинів зі сріблом (мінерал кюстеліт містить до 20 % Au; електрум більше 20 % Au), від якого золото біліє, а також з міддю (купроаурит до 20 % Cu), яка надає золоту червонуватий відтінок.

Кристали золота (октаедри, додекаедри і куби) зустрічаються рідко. Характерними є зерна неправильної форми, вкраплення яких зустрічається у

кварці. Корінні родовища золота виникають в результаті кристалізації під час руху термальних вод тріщинами і порами у кварці. Часто золото випадає із розчинів разом із сульфідами. Під час вивітрювання корінних родовищ вода виносить частинки золота у джерела, ріки, на дні яких утворюються розсипи золота, що добуваються драгами.

Так як золото дуже м'яке, його сплавляють із міддю і сріблом (червоне і біле каратне золото). *Пробою* золота називається кількість грамів Au в 1 кілограмі сплаву.

Промисловими вважаються родовища, які містять більше 5 грам Au на 1 тону породи, що видобувається.

Найбільші світові родовища: Урал і Сибір, ПАР, Каліфорнія і Аляска (США), провінція Вікторія в Австралії, штат Мінас-Жерано у Бразилії.

**Поліксен Pt.** Назва походить від грецьких слів “полі” – багато та “ксенос” – чужий (мається на увазі наявність численних домішок у платині). У техніці і побуті називається платиною (від іспанського “плата” – срібло), тобто подібна до срібла. Містить до 30 % Fe, що надає мінералу магнітності, до 14 % Cu, до 7 % Pd, до 7 % Zr, до 4 % Ro і до 26 % Ni.

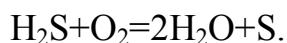
Платина кристалізується у вигляді дрібних зерен з ультралужних магм.

**Залізо Fe.** Самородне залізо буває телуричного (тобто земного), і метеоритного (тобто космічного) походження.

Самородний чавун (телуричне залізо) утворюється в результаті взаємодії залізної магми з вуглецем, графітом або під час підземних пожеж вуглецевих пластів на контакті із залізною рудою.

Метеоритне залізо у більшості випадків містить велику кількість нікелю (до 48 %), який розподілений у метеориті нерівномірно, концентруючись смугами, що перетинаються на шліфу під кутом один до одного.

**Сірка S.** Має характерний алмазний блиск, жовтий колір, крихка. Утворюється під час вивітрювання гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і сульфідів, або за участю мікробів, а також за окислення сірководню, що виділяється із вулканів за реакцією



Використовується для виготовлення порошу, для вулканізації гуми, в медицині і хімії.

**Графіт С** названий від грецького слова “графіа” – пишуть, тобто мається на увазі здатність графіту залишати чорну смугу на папері. Утворюється під час кристалізації магми за високих температур і низького тиску, а також під час природного коксування вугілля, яке контактує із магмою. Утворює такі різновиди, як приховано кристалічний графіт і аморфний шунгіт.

**Алмаз С.** Названий від грецького слова “адамас” – неперевершений (мається на увазі надзвичайна твердість алмаза). Кристалізується з ультралужної магми у вигляді октаєдрів за тиску більше 10 ГПа, і температури близько 2000 °С. Алмаз, вірогідно, кристалізується із магми першим на великих глибинах, після чого виноситься рідкою магмою на поверхню через кратери вулканів. Залишки таких вулканічних трубок (діатрел), заповнених ультралужною магмою, які вивітрювались упродовж 140-150 млн. років, знаходять у наш час в Якутії (Росія) і в ПАР.

Масу алмазів та інших дорогоцінних каменів вимірюють в спеціальних одиницях – *каратах* (1 карат = 0,2 грами).

Вперше (1456 р.) почав обробляти дорогоцінні камені Луї де Беркен (Бельгія). А у 1600 році у Парижі вперше вдалося обробити алмаз. Обробка посилює ефект прояву внутрішньої будови алмаза, для якої характерним є надзвичайно високий показник заломлення світла ( $n=2,41$ ). Алмаз має

середню спайність за октаедром і доволі крихкий. Алмазна кристалічна ґратка з ковалентними зв'язками обумовлює високу твердість мінералу.

### 3.3.3. Сульфіди

Земна кора вміщує не більше 0,15 % (за масою) мінералів цієї групи (230 мінералів).

З хімічної точки зору ці сполуки є солями сірководневої кислоти. Існують як сульфіди строго стехіометричного складу ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  тощо), так і сполуки, в яких вміст сірки змінюється у певних межах.

Для сульфідів характерними є іонні кристалічні ґратки. Більшість сульфідів важкі, м'які, блискучі і мають високу електропровідність.

Сульфіди є рудною базою кольорової металургії і сировиною для виготовлення сірчаної кислоти.

**Пірит  $\text{FeS}_2$ .** Назва походить від грецького “пір” – вогонь (дає стійку іскру під час удару металевим предметом; використовувався для отримання іскор в старовинній зброї). Синонімами піриту є сірчаний колчедан, залізний колчедан. Має характерний солом'яно-жовтий колір, чорний колір риски, штрихуватість граней, яка орієнтована взаємно перпендикулярно.

**Піротин  $\text{FeS}$ .** Названий від грецького слова “пірос” – червонуватий. Синонім – магнітний колчедан, для якого характерним є металевий блиск, бронзово-жовтий колір, магнітність. Є сировиною для виготовлення сірчаної кислоти. У залізних рудах піротин є шкідливою домішкою.

**Халькопірит  $\text{CuFeS}_2$ .** Назва з грецького “халькос” – мідь і “пір” – вогонь. Синонім – мідний колчедан. Має металевий блиск, зеленкувато-жовтий колір. Є найважливішою мідною рудою. У чавуні і сталі присутність міді недопустима. У зв'язку з цим халькопірит вважається шкідливою домішкою в залізній руді.



**Борніт  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .** Назву дано на честь австрійського мінералога Іоаніма фон Берна (1742–1791 рр.). Синоніми – барвіста мідна руда, павичева руда. Має металевий блиск.

Дряпання сталевим ножом виявляє дійсний мідно-червоний колір мінералу, який є цінною мідною рудою.

**Галеніт  $\text{PbS}$ .** Назву отримав від латинського “галена” – свинцева руда. Синонім – свинцевий блиск. Має сильний металевий блиск, ідеальну спайність по кубу, свинцево-сірий колір, м’який. Найважливіша свинцева руда. Присутність галеніту в залізних рудах, як це має місце в родовищах на Алтаї, неприпустима і зовсім знецінює руду. Свинець легко відновлюється у доменній печі, входить у шви цегляної кладки, що приводить до спливання цегли, швидкому знищенню кладки і до тяжких аварій, зв’язаних з проривом горна і витіканням чавуну із доменної печі через її фундамент та стінки горна.

**Сфалерит  $\text{ZnS}$ .** Назва походить від грецького “сфалерос” – облудний (сфалерит часто плутають із іншими мінералами). Синонім – цинкова обманка. Гексагональний  $\text{ZnS}$  називають вюрцит. Має металевий блиск, тетраедричний обрис кристалів. Важлива цинкова руда. Присутність сфалериту в залізних рудах недопустима. У доменних печах пари цинку і цинкіту конденсуються у швах кладки шахти, що призводить до її здуття, до розриву герметичного кожуха печі і до важких аварій.

**Молібденіт  $\text{MoS}_2$ .** Названий так від грецького “молібдас” – свинець (допускали присутність свинцю в мінералі; молібден був відкритий пізніше і названий за назвою мінералу). Синонім – молібденовий блиск. Має ідеальну спайність по базису, сильний металевий блиск, низьку твердість (дряпається нігтем) і пише на папері світліше за графіт. Важлива молібденова руда.

**Кіновар  $\text{HgS}$ .** Цей мінерал названий від індійського “кров дракона”, так як має інтенсивний червоний колір. Колір риски також червоний, блиск -

алмазний. Синонім – метациннабарит. Є м'яким, крихким. Є практично єдиним джерелом отримання ртуті.

**Антимоніт  $Sb_2S_3$ .** Названий від латинського “антимоніум” – сурма. Синоніми – сурм'яний блиск, стибніт. Зазвичай зустрічається у вигляді призматичних кристалів з вертикальною штриховкою з ідеальною спайністю, має яскравий металевий блиск. Важлива руда для отримання сурми.

**Аурипігмент  $As_2S_3$ .** Названий від латинського “аурум” – золото і “пігментум” – краска (мається на увазі колір мінералу). Має алмазний блиск, лимонно-жовте забарвлення, досить досконалу стійкість. Руда для отримання миш'яку.

**Реальгар  $AsS$ .** Названий від арабського “шахтний пил”. Кристали мають призматичну структуру. Часто у вигляді суцільних зернистих агрегатів, корок, землястих рихлих мас. Під дією світла постійно вицвітає, перетворюючись у аурипігмент. Сировина для отримання миш'яку.

### 3.3.4. Галоїдні сполуки

Земна кора містить близько 0,5 % (за масою) галоїдних сполук, які мають гідротермальне або осадове походження. З хімічної точки зору мінерали являються солями кислот: HF, HI, HBr, HCl. Для усіх мінералів цієї групи характерними є скляний блиск, малі густини, розчинність у воді. Галоїдні сполуки мають іонні ґратки.

Галоїдні сполуки знаходять широке застосування у хімії, в металургії, в сільському господарстві (добрива), у харчовій промисловості.

**Флюорит  $CaF_2$ .** Названий від італійського “флюоре” – текти (добавки флюориту розріджують металургійні шлаки). Синонім – плавиковий шпат. Безбарвний або зафарбований у зелений чи фіолетовий колір. Характерна флюоресценція, тобто світіння у рентгенівських променях. Є важливим

металургійним флюсом, використовується також в оптиці і у виробництві емалей.

**Галіт NaCl.** Названий від грецького “галос” – море (мається на увазі отримання солі випаровуванням морської води). Кам’яна сіль.

**Сильвін KCl.** Названий на ім’я голландського лікаря Сильвич де-ля Баш. Молочно-білого кольору, рожевий або червоний.

**Карналіт  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ .** Названий на честь німецького інженера фон Карнала.

### 3.3.5. Оксиди

Земна кора містить до 17 % (за масою) оксидів. Найбільш розповсюдженим є кварц (12,6 %), оксиди і гідрооксиди заліза (3,9 %), оксиди і гідрооксиди Al, Mn, Ti, Cr. Мінерали групи оксидів є рудною базою чорної металургії. Найважливіші рудні мінерали заліза і марганцевих руд: гематит ( $Fe_2O_3$ ), магнетит ( $Fe_3O_4$ ), бурий залізняк ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ), піролюзит ( $MnO_2$ ), брауніт ( $Mn_2O_3$ ), гаусманіт ( $Mn_3O_4$ ), псиломелан ( $MnO_2 \cdot MnO \cdot nH_2O$ ), манганіт ( $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ ).

**Магнетит  $Fe_3O_4$ .** Назву отримав від провінції Магnezія (Греція). Синонім – магнітний залізняк. Важка залізна руда. Магнетит у чистому виді (без пустої породи)вміщує до 72,4 %. В ґратці магнетиту є дво- та тривалентне залізо:  $Fe^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3$ . В зоні окислення під дією кисню повітря магнетит поступово перетворюється в гематит.

Найчастіше магнетит утворює суцільні зернисті маси чорного кольору. Іноді він зустрічається у вигляді октаедричних кристалів, які мають чорну риску і сильну магнітність.

**Гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ .** Назва пов’язана із червоним кольором мінералу і його риси (“гематикос” – грецькою кривавий). Синонім – червоний залізняк. Кристали гематиту мають пластинчатий, ромбоедричний вигляд,

які розташовуються серед полос кварцової пустої породи. Колір мінералу вишнево-червоний, залізно-чорний, сталеве-сірий. Колір риски вишнево-червоний. Натічні різновидності з гладкою червоною поверхнею називаються червоною склянню головою. Крупнокристалічна різновидність темного сталевого кольору – залізний блиск (спекуляріт). Під дією гірського тиску виникають листку ваті, лускаті різновидності гематиту – залізна слюда, залізна сметана. Більша частина гематитових руд, що видобуваються, відносяться до докембрійських осадових руд (див. стор. 164).

**Гетит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Отримав назву на честь німецького поета Гете. Існує низка бурих залізників, які відрізняються один від одного кількістю гідратованої води: гідро гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  (твердий розчин води в гематиті), турьїт  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (механічна суміш гутрогематита з гетитом), гетит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гідрогетит  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , лімоніт  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ксантосидерит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , лімніт  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . У цьому ряду лише гетит має власну фіксовану рентгенограму. Гідрогетит, лімоніт, ксантосидерит, лімніт є твердими розчинами води в гетиті. Також треба відмітити натічну різновидність бурого залізняка – буру склянню голову і прозору слюду – лепідокрокіт  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ . Найбільша маса бурого залізняка має осадове походження і є важливою залізною рудою.

**Хроміт  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .** Синонім – хромистий залізник. Зустрічається зазвичай у вигляді суцільних зернистих агрегатів або окремих вкраплених зерен. Від гематиту відрізняється бурою рисою і відсутністю магнітності. Найважливіша руда для видобутку хрому.

**Ільменіт  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ .** Назву отримав від Ільменських гір (Південний Урал). Синонім – титановий залізник. Від схожого темного гематиту відрізняється слабкою магнітністю і буро-чорною рисою.

**Піролюзит  $\text{MnO}_2$ .** Назву отримав від грец. “піро” – вогонь і “люзис” – знищено (добавки піролюзиту знищують кольорове забарвлення скла).

Осадова порода, яка є м'якою, землистою, чорного кольору, бруднить руки. Найважливіша марганцева руда, яка широко використовується для виплавки чавуну і сталі, феросплавів.

**Брауніт  $Mn_2O_3$ .** Назву отримав на честь німецького хіміка К. Брауна. Різновидності вміщують до 8 %  $SiO_2$  у вигляді механічної тонко дисперсної домішки і до 10 % Fe, який входить до кристалічної ґратки мінералу  $(Mn, Fe)_2O_3$ . Найчастіше зустрічається у вигляді зернистих агрегатів. Має помітну спайність. Важлива марганцева руда.

**Корунд  $Al_2O_3$ .** Назва має індійське походження. Утворює бочкоподібні, стовбчасті, пірамідальні кристали синього, жовто-сірого, червоного кольорів. Прозорі кристали корунду забарвлені у різні кольори є його дорогоцінними різновидностями: лейко сапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), східний топаз (жовтий), східний смарагд (зелений) і східний аметист (фіолетовий). Усі різновидності корунду мають твердість 9 і поступаються лише алмазу. Корундовий порошок використовують широко застосовують в абразивній промисловості для виготовлення точильних кругів, шліфувальних порошоків. Гідроксиди алюмінію є основою бокситів – цінної сировини для виплавляння алюмінію та для виготовлення вогнетривів.

**Кварц  $SiO_2$ .** Назва походить від німецького “круерерц” – поперечна руда (маються на увазі кварцові жили, які розташовуються зазвичай по тріщинах у поперечному напрямку до пластів гірських порід) кристали кварцу мають зовнішній вид псевдо гексагональних призм і діпірамід із характерною поперечною штриховкою граней призм. Земна кора вміщує до 13 % (за масою) кварцу, який є найрозповсюдженішим мінералом на землі. Походження кварц має магматичне і гідротермальне. Кристали мають раковистий злам і відсутність спайності, високу твердість.

Дорогоцінні різновидності кварцу, халцедону, агати і опали широко використовуються в ювелірній справі. В промисловості кварц використовують для виготовлення пьезокварцевих пластин для звукознімачів, в оптиці, в точній механіці для виготовлення опорних підшипників і підп'ятників, для виготовлення хімічного посуду, вогнетривів та у виготовленні скла.

### **3.3.6. Карбонати, сульфати, вольфрамати, фосфати**

Карбонати складають близько 1,7 % від маси земної кори і є осадовими або гідротермальними мінералами. З хімічної точки зору це солі вугільної кислоти –  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Карбонати мають іонні кристалічні ґратки, малі густини, скляний блиск, світле забарвлення (за виключенням карбонатів міді), твердість 3–5, взаємодіють із розбавленою соляною кислотою. Карбонати широко застосовують у чорній металургії як флюси і як сировину для виробництва вогнетривів і вапна.

Земна кора вміщує 0,1 % (за масою) сульфатів, які мають в основному хімічне осадове походження і є солями сірчаної кислоти. Зазвичай мінерали м'які, легкі, світлі. Зовні вони дуже схожі на карбонати, але не взаємодіють із соляною кислотою. Вони є надзвичайно шкідливими домішками в залізних рудах, так як під час агломерації видаляється у газову фазу не більше 60–70 % сульфатної сірки.

Фосфати мають магматичне (апатит) і осадове (фосфорит) походження.

Вольфрамати зустрічаються найчастіше у гідротермальних і пегматитових жилах.

**Кальцит  $\text{CaCO}_3$ .** Отримав назву від грец. “кальк” – палене вапно. Синонім – вапняковий шпат. Мінерал осадовий органогенний, гідротермальний. Кристали у формі ромбоєдрів, скаленоєдрів, мають

довершену спайність по ромбоєдру. В основному із кальциту складаються товщі осадових порід: крейди, вапняку, мармуру, а також вапняковий туф – турмалін.

Чорна металургія використовує мільйони тон вапняку як флюс. Окрім того, випалене вапно використовують у будівельній промисловості. Ісландський шпат використовують в оптиці для виготовлення поляризаторів.

**Магнезит  $MgCO_3$ .** Названий на честь грецької провінції Магнезія. Синонім – магнезіальний шпат. Зовнішній вид кристала ромбоєдричний із досконалою спайністю по ромбоєдру. У більшості випадків зустрічається у вигляді зернистих агрегатів сніжно-білого кольору з раковистим зламом (“аморфний” магнезит) і у вигляді сірих видовжених зерен (кристалічний магнезит). Є гідротермальним мінералом і важливою сировиною для виготовлення вогнетривів.

**Малахіт  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ .** Названий від грец. “малахе” – мальва (мається на увазі зелений колір листя мальви). Є сировиною для видобутку міді, а також декоративним камінням.

**Гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .** Назву отримав від грецького терміна, який стосується випаленого гіпсу і штукатурки. Має різновидність волокнистий гіпс-селеніт; пластинчастий, прозорий – “Мар’їне скло”; тонкозерниста щільна масивна різновидність – алебастр. Кристали гіпсу є таблитчасті кристали із досконалою спайністю, двійники зростання та інші, що нагадують троянди. Використовують гіпс у будівельній промисловості, в хімії і в медицині, для виготовлення скульптур та предметів мистецтва.

**Вольфраміт  $(Mn, Fe)WO_4$ .** Назва походить від нім. “вовча піна” (домішки цього мінералу до олов’яної руди спричиняє до утворення під час плавки шлаку кольору вовчої шерсті). Синонім – будяк. Має буровато-чорний колір, бурий колір риски і високу густину. Найважливіша вольфрамова руда. Використовується в металургії для отримання твердих

сплавів і швидкоріжучих сталей, а також в електротехнічній промисловості для виготовлення ниток розжарювання в електролампах і рентгенівських трубках.

**Шеєліт  $\text{CaWO}_4$ .** Названий так на честь шведського хіміка Шеєле (1742–1786 рр.). Ще одна важлива вольфрамова руда.

### 3.3.7. Силікати і алюмосилікати

Земна кора на 75 % (за масою) складається із силікатів, кількість яких складає майже третину від усіх відомих на цей час мінералів. Силікати є найважливішими породоутворюючими мінералами.

У природі силіцій завжди знаходиться у сполученні з киснем. Чотирьохвалентний катіон  $\text{Si}^{4+}$  оточений чотирма аніонами кисню, розташованих у вершинах тетраедра, що утворює групу  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , яка сполучається із сусідніми групами тільки вершинами тетраедра. Особливості мотивів сполучення тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  покладено в основу класифікації силікатів – силікати з ізольованими тетраедрами; силікати з одинарними ланцюжками з тетраедрів; силікати із спареними ланцюжками із тетраедрів; силікати із шарами з тетраедрів; силікати з трьохвимірними каркасами.

У алюмосилікатах частина позицій  $\text{Si}^{4+}$  у центрах тетраедрів займає  $\text{Al}^{3+}$ , іонний радіус яких (0,045 нм) близький до іонного радіусу  $\text{Si}^{4+}$  (0,039 нм).

З хімічної точки зору силікати є солями кремнієвої кислоти і поділяються на водні і безводні. Більша частина силікатів має магматичне і гідротермальне походження. Силікати є найважливішими складовими гірських порід.

Для більшості силікатів характерним є скляний блиск, невеликі густини, висока твердість. Фізичні властивості силікатів обумовлені у значній мірі особливостями кристалічних ґраток.



Використовуються силікати у керамічному і вогнетривкому виробництвах, у будівництві, в електротехніці (слюди). У залізних рудах силікати відносяться до пустої породи і у доменних печах зазвичай переводяться у шлак.

### **Контрольні питання до розділу 3**

1. Які мінерали утворюються під час кристалізації магми в глибинних шарах Землі?
2. Які мінерали утворюються під час кристалізації магми на поверхні Землі?
3. Які мінерали утворюються в результаті перетворення під впливом високих температур та тисків?
4. За вмістом якого мінералу магми поділяють на кислі, середні, основні та ультра основні?
5. Які оболонки Землі утворюють літосферу?
6. Скільки мінералів-еталонів твердості має шкала Мооса?
7. Які властивості відносяться до діагностичних властивостей мінералів?
8. Як називається здатність мінералу під час руйнування утворювати гладкі рівні поверхні?
9. Як називається спайність мінералу, який легко розколюється на тонкі листки з утворенням дзеркальних площин?
10. Як називається спайність мінералу, який подрібнюється з утворенням зерен з нерівною, в раковинах поверхнею та з малопомітними гладкими площинами?
11. Як називаються елементи, які надають мінералу забарвлення?
12. Від чого залежить прозорість кристалів?

13. Від чого залежить блиск мінералів?
14. Як називається здатність мінералу утворювати під час руйнування нерівні поверхні?
15. Що обумовлює твердість мінералу?
16. З якою метою досліджують колір риски мінералу?

## Розділ 4

### ПРАКТИЧНІ РОБОТИ

---

#### Практична робота № 1

#### Визначення елементів симетрії кристалічних многогранників

**М**ета роботи – навчитись визначати елементи симетрії кристалічних многогранників на конкретних моделях.

#### Основні теоретичні відомості

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

Визначення симетрії – 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, і 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 осі” 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, та 2) запис за допомогою формули (табл. 4.1).

*Центром симетрії* називається така уявна точка всередині многогранника, 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 многогранника в цілому і будь-якої його частини в центральній точці фігури, що приводить фігуру до самосуміщення (рис. 4.1). Многогранники, які мають центр симетрії, характеризуються тим, що мають попарно паралельні грані розгорнуті одна відносно одної на кут  $180^\circ$  та рівні за формою і розміром. Якщо хоча б одна

грань не має відповідної паралельної рівної за формою та розміром грані, то такий многогранник не має центра симетрії.

Таблиця 4.1. Позначення елементів симетрії кристалічних многогранників

Назва елемента симетрії		Міжнародний символ	Формула симетрії
Площина		$m$	$P$
Центр		$\bar{1}$	$C$
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	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}}$

*Площиною симетрії* або *площиною дзеркального відображення* називається уявна площина, яка поділяє многогранник на дві дзеркально рівні частини, що розташовані одна відносно одної як предмет і його дзеркальне відображення. Це елемент симетрії, що дозволяє здійснити симетричне перетворення – відображення у площині (рис. 4.2).

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

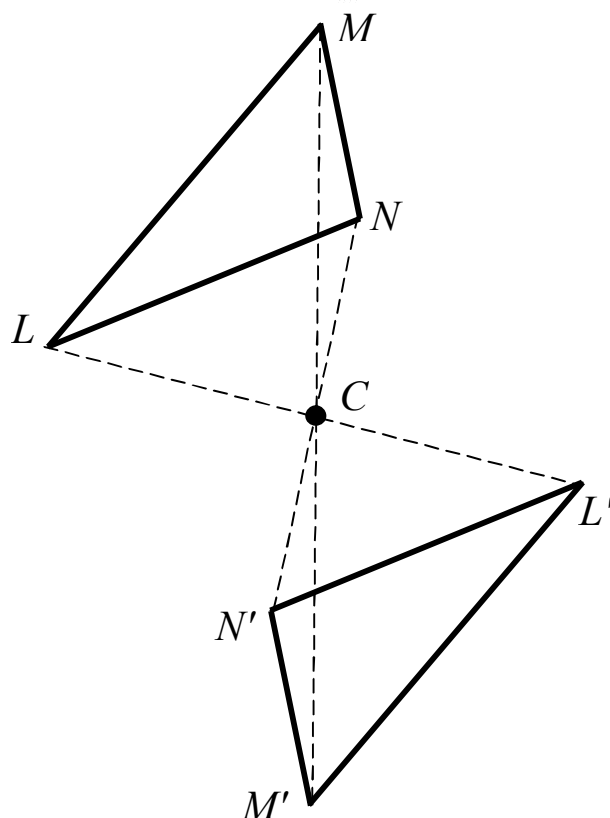
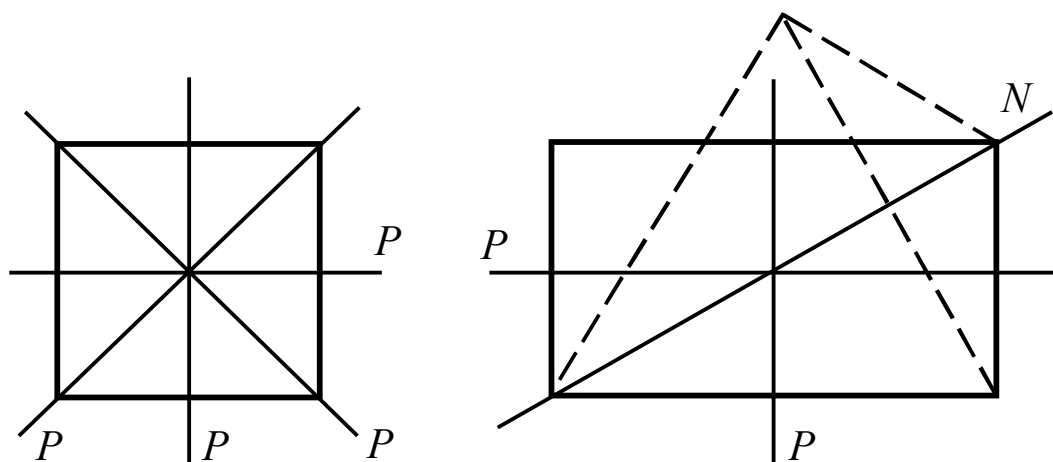


Рис. 4.1. Дія симетричного перетворення “перенос через точку”

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- і семикутників, у той час як це можливо зробити за допомогою правильних трикутників і шестикутників, а також квадратів і прямокутників.

*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.



$a$  – квадрата;  $b$  - прямокутника

Рис. 4.2. Площини симетрії  $P$

Самостійне значення мають лише три інверсійні осі симетрії третього ( $\bar{3}$ ), четвертого ( $\bar{4}$ ) і шостого ( $\bar{6}$ ) 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. В одному многограннику одночасно не можуть бути присутніми всі згадані елементи симетрії.

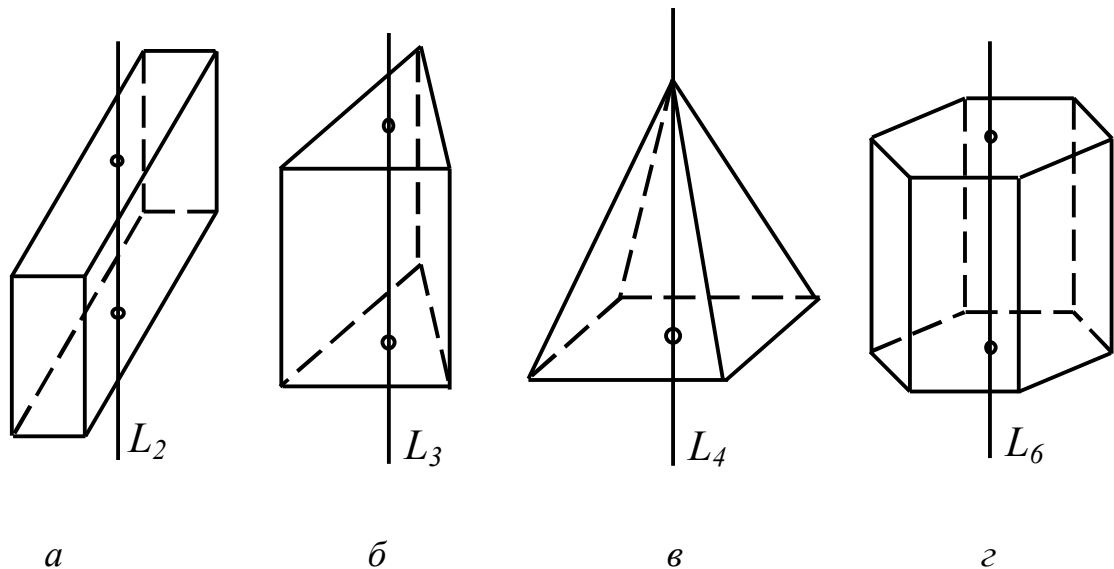
### Порядок виконання роботи

1) Спочатку треба знайти осі симетрії вищого порядку (вище другого), а потім вже переходити до знаходження осей другого порядку та інших елементів симетрії (площин і центру симетрії). Осі симетрії вищого

порядку проходять через вершини, де сходяться рівні ребра, або через центри граней із числом ребер, кратним порядку осі симетрії.

2) При визначенні осей 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 двогранными кутами (рис. 4.3а).



$a - L_2$ ;  $б - L_3$ ;  $в - L_4$ ;  $г - L_6$

Рис. 4.3. Многогранники з поворотними осями симетрії  
різного порядку

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. 4.3б).



5) Вісь симетрії четвертого порядку може проходити або через правильну чотириохгранну (восьмигранну, дванадцятигранну) вершину, або через центр грані з числом ребер, кратним чотирьом, перпендикулярно грані квадрата (рис. 4.3в).

6) Вісь симетрії шостого порядку може проходити або через правильну шестигранну (дванадцятигранну) вершину, або через центр гексагона – правильного шестикутника – перпендикулярно грані (рис. 4.3г).

7) 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.

8) 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  $180^\circ$ .

### **Контрольні питання**

- 1) Перелічіть 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  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ?

## Практична робота № 2

### Вибір координатних систем для опису кристалічних многогранників і метод індексування граней кристалічних многогранників

Мета роботи – навчитись на моделях кристалічних многогранників вибирати кристалографічні координатні системи та описувати в них грані многогранників за допомогою метода індексування.

#### Основні теоретичні відомості

Для опису будь-якого кристалічного многогранника можна використовувати дві координатні системи: полярну та спеціальну.

*Полярна система координат* (рис. 1.29) застосовується для визначення координат точок будь-якого кристала за допомогою двох координат – довготи ( $\varphi$ ), яка визначається кутом між площиною нульового меридіана і площиною меридіана, який проходить через задану точку та полярною відстанню ( $\rho$ ). Ця координата є кутом між північним полюсом сфери та заданою точкою.

*Спеціальна система координат – кристалографічні* – застосовується для певної групи (сингонії) кристалів. Кожна зі спеціальних координатних систем забезпечує максимальну простоту опису кристалів відповідної симетрії. Так як для координатних напрямків спеціальних координатних систем вибирають або певні елементи симетрії самих многогранників (осі симетрії, нормалі до площин симетрії), або напрямки ребер, то ці системи називають природними.

Початок координат в таких системах завжди знаходиться у середині кристалічного многогранника і співпадає або з центром симетрії, або, за відсутності першого, з центром мас. Ці системи координат є правими. Вісь

$OX$  завжди направлена на дослідника, вісь  $OY$  – у право, вісь  $OZ$  – догори. Осі мають як додатні, та і від’ємні напрямки.

Спеціальні системи координат для кожної сингонії характеризуються метрикою, до якої входять одиничні відрізки по координатних осях  $a$ ,  $b$ ,  $c$  та кути між осями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 4.4).

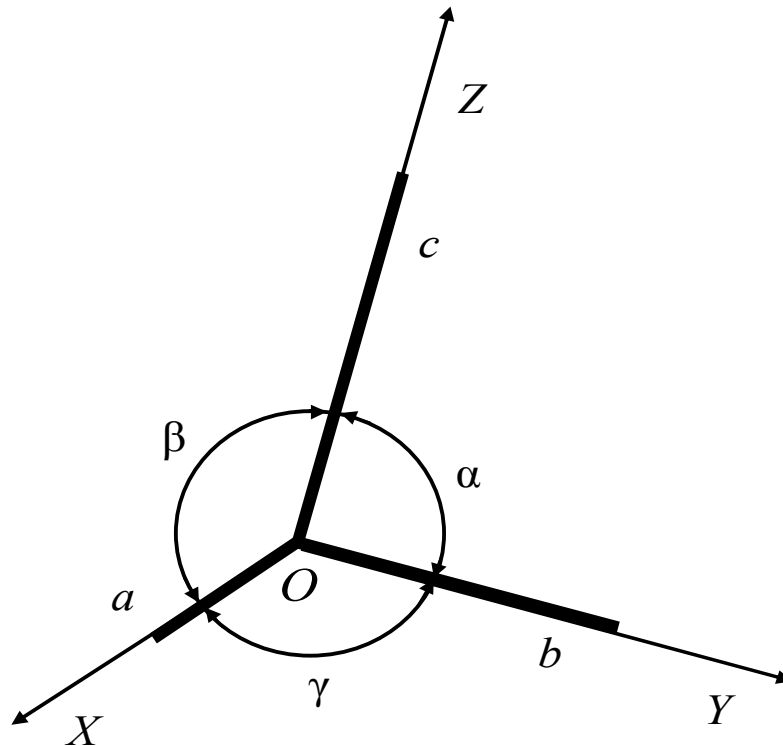


Рис. 4.4. Загальний вигляд кристалографічної системи координат

*Триклінна* (тричі косокутна, клінео (грец.) – нахил) кристалографічна система координат дуже зручна для опису найбільш низько симетричних кристалів. Ця координатна система характеризується неоднаковими (і непрямыми) кутами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  між осями координат  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  ( $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ), а також нерівними осьовими (масштабними) одиницями ( $a \neq b \neq c$ ).

У *моноклінній* координатній системі (моно (грец.) – один) один кут ( $\beta$ ) не прямий, а два інші кути між осями координат ( $\alpha$  та  $\gamma$ ) – прямі ( $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ;  $a \neq b \neq c$ ).

У ромбічній координатній системі всі кути між осями координат – прямі ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), а осьові одиниці нерівні ( $a \neq b \neq c$ ). Часто цю систему називають орторомбічною (ортогональною ромбічною).

Тетрагональна координатна система є також ортогональною ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), дві осьові одиниці збігаються ( $a = b \neq c$ ).

Тригональна координатна система характеризується наявністю чотирьох координатних осей. Між трьома осями  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ , що лежать в одній площині, кут складає  $120^\circ$ , а вісь  $OZ$  перпендикулярна до цих трьох осей ( $\alpha = \beta = \delta = 120^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ). Для осьових відрізків діє співвідношення  $a = b = w \neq c$ . Ідентична система координат приймається для гексагональної сингонії (рис. 1.18).

Кубічна координатна система (найбільш широко відома під назвою декартової) є ортогональною ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), рівно осьовою ( $a = b = c$ ) і застосовується для опису найбільш високо симетричних кристалів.

Для опису граней кристалічних многогранників застосовується метод кристалографічного індексування, зручний для всіх кристалографічних систем координат незалежно від того, прямокутні вони чи косокутні, однакові в них масштабні відрізки по осях чи різні.

При індексуванні кожна грань кристалу характеризується певним набором індексів – символом грані.

Якщо грань  $A_0B_0C_0$  вибрати за одиничну, то її параметри  $OA_0$ ,  $OB_0$ ,  $OC_0$  (одиничні відрізки) вважаються одиницями вимірювання по відповідних осях – осьові одиниці (рис. 1.23). У загальному випадку вони можуть бути не однаковими ( $OA_0 \neq OB_0 \neq OC_0$ ). Осьові одиниці позначають: по осі  $X$  –  $a$ , по осі  $Y$  –  $b$ , по осі  $Z$  –  $c$ . Отже, положення грані  $A_0B_0C_0$  визначається параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; положення грані  $A_1B_1C_1$  –  $2a$ ,  $2b$ ,  $3c$ ;  $A_2B_2C_2$  –  $3a$ ,  $3b$ ,  $2c$ .

Індекси грані  $ABC$  (індекси Міллера) – три цілі числа  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , що визначаються як обернені величини до параметрів грані:

$$h : k : l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}.$$

Параметри грані  $a, b, c$  можуть приймати значення від  $-\infty$  до  $+\infty$ , у той час як індекси  $h, k, l$  можуть приймати будь-які від'ємні або додатні значення, як правило, виражені малим, однозначним числом, в тому числі – нулем. Рівність нулю того або іншого індексу показує, що дана грань паралельна відповідній осі координат.

Індекси Міллера показують, що площина  $ABC$  поділяє одиничний відрізок по осі  $OX$  на  $h$  частин, по осі  $OY$  на  $k$  частин, по осі  $OZ$  на  $l$  частин.

Три індекси, взяті у круглі дужки  $(hkl)$ , називаються символом грані  $ABC$ . Грані кристала, які пов'язані тими або іншими елементами симетрії (і тому мають однакові розміри і форму), мають однотипні символи, тобто такі, що відрізняються лише знаками індексів та порядком їхнього запису в символі грані.

### Порядок виконання роботи

- 1) Визначити елементи симетрії кристалічного многогранника.
- 2) Визначити сингонію та категорію кристалічного многогранника.
- 3) Вибрати спеціальну координатну систему для відповідної сингонії.

Рекомендації щодо вибору напрямків координатних осей у кристалічних многогранниках різних сингоній:

*кубічна* – за осі координат приймають три взаємно перпендикулярних осі  $3L_4$  або  $3L_2$ , а у випадку їх відсутності –  $3L_2$ ;

*гексагональна і тригональна* – за вісь  $OZ$  приймають  $L_6$  або  $L_3$  (гексагональна сингонія),  $L_3$  або  $L_2$  (тригональна), за осі  $OX, OY, OU$  – горизонтальні осі  $L_2$ , а за їх відсутності – нормалі до вертикальних площин

симетрії, за відсутності останніх – три горизонтальних ребра, розташованих під кутом  $120^\circ$ ;

*тетрагональна* – за вісь  $OZ$ , приймають  $L_4$  або  $L_{\bar{4}}$ , за осі  $OX$  і  $OY$  – взаємно перпендикулярні горизонтальні осі  $L_2$ , а за їх відсутності – нормалі до вертикальних взаємно перпендикулярних площин симетрії, за відсутності останніх – два горизонтальних взаємно перпендикулярних ребра;

*ромбічна* – три взаємно перпендикулярні осі  $3L_2$ , за їх відсутності єдина вісь  $L_2$  приймається за  $OZ$ , а нормалі до двох взаємно перпендикулярних площин симетрії – за осі  $OX$  і  $OY$ ;

*моноклінна* – за вісь  $OY$  приймають  $L_2$  або нормаль до площини симетрії, за осі  $OX$  і  $OZ$  – два ребра, розташовані перпендикулярно до  $OY$ ;

*триклінна* – напрямки трьох не компланарних ребер.

4) Розбити всі наявні грані кристалічного многогранника на групи, у які входять грані однакової форми й однакового розміру.

5) Визначити символи граней кристалічного многогранника, записуючи їх в окремі групи відповідно до п. 4. Для спрощення запису відрізки, що відтинаються на координатних осях, приймаються рівними одиниці.

*Приклад.* На рис. 4.5 зображено кристалічний многогранник у вигляді тетрагональної призми.

Елементи симетрії цього кристалічного многогранника  $L_44L_25PC$ .

Вибираємо спеціальну координатну систему для тетрагональної сингонії. Вісь  $OZ$  – вісь  $L_4$ ; осі  $OX$  і  $OY$  – дві взаємно перпендикулярні координатні осі  $L_2$ . Грані кристалічного многогранника складають дві групи. У першу входять чотири вертикальні грані, а в другу – дві горизонтальні.

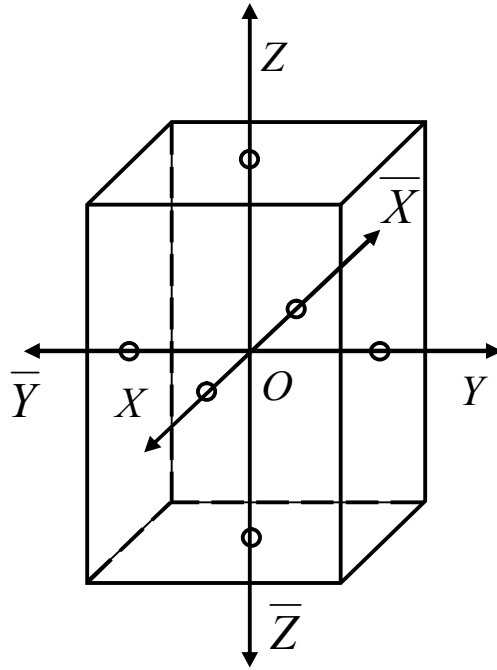


Рис. 4.5. Установка кристалів тетрагональної сингонії

Записуємо символи граней кристала по групах:

I група	II група
(100)	(001)
( $\bar{1}$ 00)	(00 $\bar{1}$ )
(010)	
(0 $\bar{1}$ 0)	

Під час запису символу грані на першому місці ставлять індекс по осі  $OX$ , на другому – по осі  $OY$ , на третьому – по осі  $OZ$ . Для гексагональної і тригональної сингонії символ грані складається з чотирьох індексів (на третьому місці стоїть індекс по осі  $OU$ , а на четвертому – по осі  $OZ$ ).

### Контрольні питання

- 1) Скільки типів координатних систем застосовується в кристалографії?
- 2) Особливості моноклінної координатної системи.

- 3) Що таке параметри площини  $a, b, c$ ?
- 4) Що таке індекси площини  $h, k, l$ ?

### **Практична робота № 3**

#### **Методи побудови пласких проєкцій кристалічних многогранників**

Мета роботи – навчитися будувати стереографічні і гномостереографічні проєкції кристалічних многогранників.

#### **Основні 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 проєкцій. Відповідно до закону сталості кутів, величини двогранних кутів між відповідними гранями кристала є сталими та однозначно характеризують грані кристала.

Центральні сферичні проєкції вдало передають ці кутові співвідношення кристалічних многогранників. Для цього кристалічний многогранник 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. 4.6.

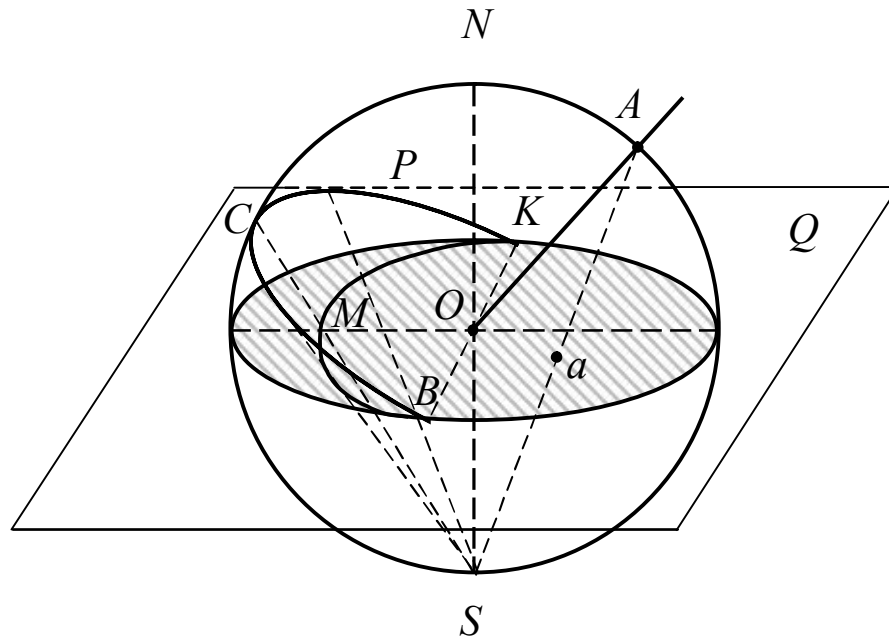


Рис. 4.6. Принцип побудови стереографічної проєкції напрямку  $OA$  і площини  $P$

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  $OA$ .

*Сtereoграфічна проєкція вертикального напрямку зображується точкою в центрі кола проєкції.*

*Сtereoграфічна проєкція горизонтального напрямку зображується точкою на межі кола стереографічної проєкції.*

*Сtereoграфічна проєкція похилого напрямку зображується точкою у середині кола проєкції, яка не співпадає з його центром.*

Щоб отримати стереографічну проекцію площини  $P$ , необхідно усі точки дуги  $BCK$ , 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.

*Сtereoграфічна проекція горизонтальної осі симетрії* зображується двома діаметрально протилежними точками на колі проекції.

*Сtereoграфічна проекція вертикальної осі симетрії* – точками, що накладаються одна на одну в центрі кола проекції.

*Сtereoграфічна проекція похилої осі симетрії* – точками у середині кола проекцій.

*Сtereoграфічна проекція вертикальної дзеркальної площини симетрії* зображується діаметральними подвійними лініями.

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

*Сtereoграфічні 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 у таблиці 4.1.

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 4.1. Умовні позначення елементів симетрії кристалічних многогранників на стереографічній проекції

Назва елемента симетрії		Умовне позначення	Зображення елементів симетрії відносно площини проекції	
			перпендикулярно та похило	паралельно
Площина дзеркального відбиття		$P$		
Центр симетрії		$C$	<b>C</b>	
Поворотні осі порядку	другого	$L_2$		
	третього	$L_3$		немає
	четвертого	$L_4$		
	шостого	$L_6$		немає
Інверсійні осі порядку	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.

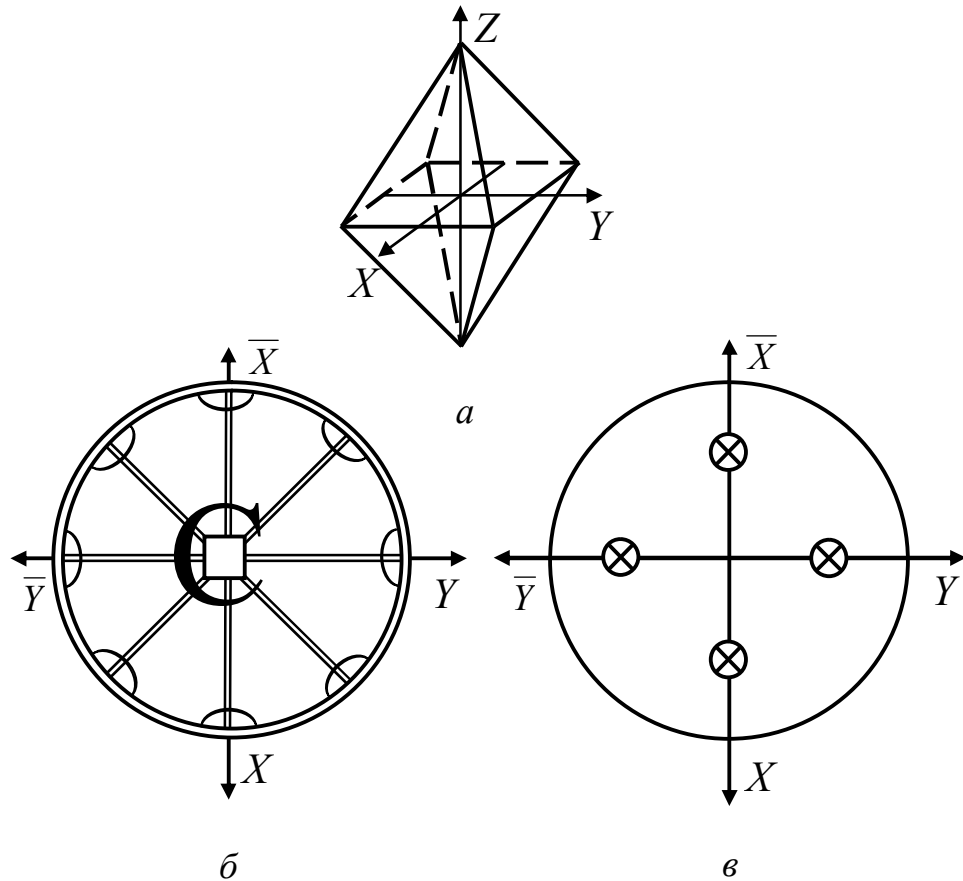
Горизонтальної грані проектується в центрі кола проекції (верхня – кружком, нижня – хрестиком), вертикальної грані – на самому колі проекції, а похилі грані – усередині його. Чим більше кут нахилу до осі  $OZ$  похилої грані, тим далі від центру розташовується точка, що є її проекцією.

### **Порядок виконання роботи**

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

*Приклад.* На рис. 4.7 зображені загальний вигляд тетрагональної діпіраміди (*a*) 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  $L_2$ .



$a$  – загальний вигляд тетрагональної діпіраміді;  $b$  – стереографічна проекція;  $v$  – гномостереографічна проекція

Рис. 4.7. Загальний вид та проекції тетрагональної діпіраміді

### Контрольні питання

- 1) Яке основне призначення стереографічних проекцій?
- 2) Принцип побудови стереографічної проекції.
- 3) Чим відрізняються стереографічна і гномостереографічна проекції кристала?

- 4) Де на гномостереографічній проекції розташовуються вертикальні грані кристала?
- 5) Як відрізнити на гномостереографічній проекції верхню і нижню грані кристала?

## Практична робота № 4

### Визначення класів симетрії кристалічних многогранників

Мета роботи – навчитись записувати міжнародний символ точкових груп (класів) симетрії використовуючи знання теорем сполучення елементів симетрії кристалічних многогранників і правил кристалографічної установки.

### Основні 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 (точковою групою)* 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 проєкції) інші (породжені) елементи симетрії.

Повну сукупність елементів симетрії (клас) можна записувати не тільки за допомогою формули елементів симетрії. Широко застосовується також *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. 1.2).

Цифри в міжнародному символі класу симетрії позначають порядок осі (осей) 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 осі.

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 – осі 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 порядку ( $3; 4; 6; \bar{3}; \bar{4}; \bar{6}$ ), 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  $\bar{6}m2$ ) або вертикальні площини симетрії (клас  $4/mmm$ ).

Наприклад, схема формування міжнародного символу класу симетрії  $4/mmm$  така:



$$L_4 4L_2 5PC = L_4^B 4L_2^\Gamma 1P^\Gamma 2P^{B, \text{коорд.}} 2P^{B, \text{діагон.}} C,$$

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 –  $m$ ;

$2P^{B, \text{діагон.}}$  – дві площини симетрії у діагональних 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 ( $3L_2$ ,  $3L_4$ ,  $3L_4$ ), чи 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 ( $6L_2, 6P$ ).

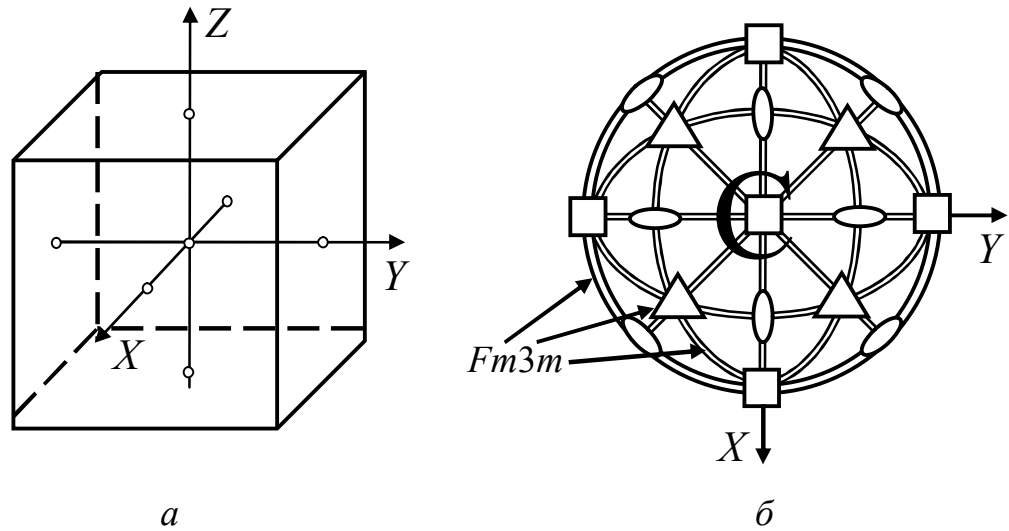
У кубічних кристалах число площин симетрії кратне трьом: а - коли кристал містить тільки координатні площини симетрії (нормалі їх збігаються з координатними напрямками), то їх буде три (наприклад,  $m\bar{3}$ ); б - діагональних площин симетрії в кристалі шість (наприклад,  $\bar{4}3m$ ); в - якщо кристал 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. 4.8б).

*Приклад:* На рис. 4.8а представлено кубічний кристал. Формула елементів симетрії для даного кристала має вид:  $3L_44L_36L_29PC$ .

Після зображення стереографічної проекції кристала (рис. 4.8б), виділимо координатні і діагональні елементи симетрії: три площини симетрії координатні, позначимо символом  $m$ ; чотири осі  $L_3$  – символом  $3$ ; шість площин симетрії діагональних – символом  $\bar{4}$ . У результаті одержуємо міжнародний символ класу кристала кубічної сингонії  $m\bar{3}m$ .



*a* – кристал кубічної сингонії; *b* – стереографічна проекція

Рис. 4.8. Зовнішній вигляд кристала кубічної сингонії та його стереографічна проекція

### Контрольні питання

- 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

#### Визначення простих форм і їх комбінацій у кристалічних многогранниках

Мета роботи – навчитися визначати прості форми та їх комбінації у кристалічних многогранниках.

## Основні теоретичні відомості

Зведення всіх граней, що утворюють кристалічний многогранник, до порівняно невеликого числа типів цих граней значно спрощує опис кристалічних многогранників. Незважаючи на величезну кількість відомих кристалів ( $\sim 10^4$ ), число типів граней, що утворюють ці кристали, складає усього 47.

*Проста форма* це сукупність граней кристала однакового розміру і форми, які пов'язані між собою елементами симетрії. Грані однієї простої форми позначаються однотипними індексами. Повна сукупність граней однієї простої форми може бути отримана розмноженням будь-якої із цих граней за допомогою елементів симетрії кристала. Кількість граней, що входять до однієї простої форми, відрізняється і змінюється в залежності від виду простої форми і може налічувати від однієї (моноедр) до 48 (гексаоктаедр) граней.

Більшість назв простих форм походить від грецьких слів: моноедр (моно – один і едра – грань), діедр (ді – два), тетраедр (тетра – чотири), гексаедр (гекса – шість), октаедр (окта – вісім), додекаедр (додека – дванадцять).

Кількість граней в простій формі залежить від розташування вихідної грані відносно елементів симетрії. Якщо через грань не проходить жодного елемента симетрії, то утворюється *загальна проста форма*. Якщо через вихідну грань проходять елементи симетрії, то утворюється *частинна проста форма*. І чим більше елементів проходить через вихідну грань, тим меншу кількість граней має проста форма.

У кожний клас симетрії входять декілька частинних простих форм і одна загальна проста форма.

Прості форми також бувають *відкриті* і *закриті*. Грані однієї *закритої простої форми* замикають простір з усіх боків на відміну від *відкритих простих форм*, грані яких самі по собі не можуть утворювати (без участі інших простих форм) обмежений об'єм.

Кристалічний многогранник не може бути утворений однією відкритою простою формою. Сполучення декількох простих форм в одному кристалічному многограннику називається *комбінацією простих форм*. Комбінація може складатися із двох або більшої кількості простих форм.

У більшості випадків огранка природного кристала складається з декількох простих форм, тобто утворюється комбінацією декількох простих форм. Якщо складну огранку такого кристала розділити на складові прості форми, то задачу індексування множини граней кристала зводять до визначення єдиного типового символу для кожної із простих форм.

Щоб визначити вид конкретної простої форми, необхідно встановити який вигляд мають її грані і подумки продовжити їх до перетину одна з одною. За виглядом многогранника, що утворився, визначають назву даної простої форми.

Назви більшої частини простих форм нижчої і середньої категорій утворюються за простою схемою – вказуються дві ознаки: форма основи відповідної фігури і її загальна назва, як то *призма*, *піраміда* і *діпіраміда*. Зовнішній вигляд цих простих форм наведено на рис. 1.36 та 1.37.

На рис. 1.38 показані трапезоєдри трьох сингоній. Кожний з них утворений чотирикутними гранями у формі не рівнобедреної трапеції.

Серед простих форм нижчої і середньої категорій варто відмітити *ромбічний* (рис. 1.39а) і *тетрагональний* (рис. 1.39б) *тетраєдри*, *ромбоєдр* (рис 1.39 в).

На рис.1.40 представлено *скаленоедри* – тригональний (рис. 1.40а) та тетрагональний (рис. 1.40б).

До простих форм нижчої та середньої категорії належать також такі прості форми як *діедр* (*д`ома* і *сфеноїд*), *пінакоїд* і *моноедр*.

Прості форми вищої категорії умовно можна розбити на три групи по п'ять простих форм у кожній: *група тетраедра* (рис. 1.41), *група октаедра* (рис. 1.42) та *група гексаедра (куба)* (рис. 1.43).

### **Порядок виконання роботи**

- 1) Визначити елементи симетрії кристалічного многогранника.
- 2) Визначити сингонію, категорію многогранника.
- 3) Вибрати для даного многогранника систему координат та встановити його в ній.
- 4) Визначити грані одного розміру і форми та записати символ простої форми. Вказати назву простої форми та зазначити кількості граней, що їй належать.
- 5) Зробити висновок, щодо комбінації простих форм кристалічного многогранника.

*Приклад.* На рис. 4.9 зображено кристалічний многогранник. Елементи симетрії цього многогранника  $L_66L_27PC$ . Сингонія – гексагональна; категорія – середня. Обрана система координат приведена на рис. 4.9. Многогранник має дві групи граней, кожна з яких утворює просту форму.

У таблиці 4.2 наведено символи усіх граней многогранника, символи простих форм та назви простих форм, яку утворюють грані.

Перша група складається із шести граней, що утворюють бічну поверхню многогранника.

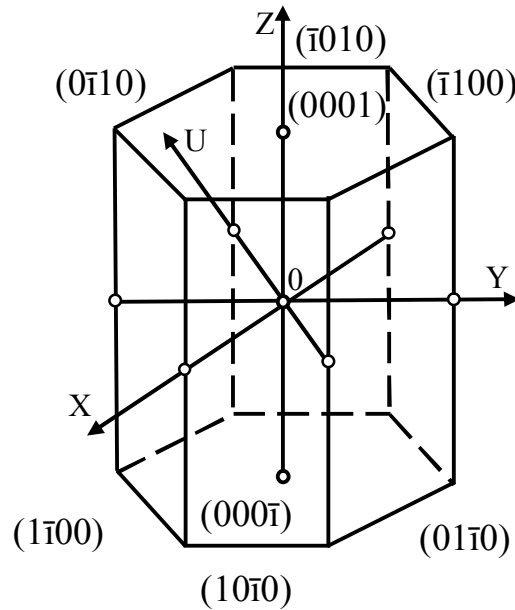


Рис. 4.9. Кристалічний многогранник, утворений гексагональною призмою і пінакоїдом

Символ цієї простої форми  $\{10\bar{1}0\}$ , кількість граней – 6, назва – гексагональна призма.

Друга група складається з двох граней, розташованих горизонтально. Символ простої форми  $\{0001\}$ , кількість граней – 2, назва – пінакоїд. Гексагональна призма і пінакоїд – відкриті прості форми, які існують лише в комбінації.

### Контрольні питання

- 1) Чим відрізняються відкриті і закриті прості форми?
- 2) Що називається комбінацією простих форм?
- 3) Чи можуть бути у кристалічного многогранника декілька різних однойменних простих форм?
- 4) Яким символом позначається повна сукупність граней, які входять в одну просту форму?
- 5) Чи може призма мати дванадцять однакових граней?

Таблиця 4.2. Символи граней та прості форми многогранника

Символи граней	Символ простої форми	Назва простої форми
$(1\bar{1}00)$	$\{10\bar{1}0\}$	гексагональна призма
$(10\bar{1}0)$		
$(01\bar{1}0)$		
$(\bar{1}100)$		
$(\bar{1}010)$		
$(0\bar{1}10)$		
$(0001)$	$\{0001\}$	пінакоїд
$(000\bar{1})$		

## Практична робота № 6

### Опис елементарної комірки кристалічної структури

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

### Основні 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 1.4.

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.

*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.

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти 3 найкоротші не компланарні 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.

Щоб визначити тип ґратки Браве необхідно виявити додаткові трансляції.

Наявність примітивних комірок, таких що не містять додаткових трансляцій, характерно для усіх сингоній. Усі чотири базові типи ґраток Браве зустрічаються лише в ромбічних структурах. Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлена особливістю симетрії, яка дозволяє вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє трьома основним умовам.

Для кристалічних структур гексагональної сингонії замість прийнятої раніше базоцентрированої елементарної комірки типу  $C$  у вигляді

гексагональної призми використовують елементарну комірку типу  $P$  у вигляді паралелепіпеда з основою у формі ромба з кутами при вершинах  $60^\circ$  та  $120^\circ$ . Ця комірка втричі менша колишньої базоцентрованої  $C$ -комірки.

З переходом від  $P$  до  $C$ -комірки трьохкратно зменшується об'єм елементарної комірки і відповідно змінюється кількість атомів в ній, а також числа структурних та формульних одиниць.

Визначаючи 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 належить вибраній комірці. 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 їй.

Таким чином, визначаючи 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 многогранників.* Розглядаючи моделі кристалічних структур речовини, можна впевнитись, що будь-який атом або іон в найщільнішій кубічній чи гексагональній упаковці

оточений 12-ма сусідами, тобто його координаційне число дорівнює 12, а координаційний многогранник – кубookтаедр.

Координаційним числам в більшості кристалічних структур відповідають конкретні координаційні многогранники: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр, тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8 – куб; 12 – кубookтаедр.

При визначенні координаційних чисел шаруватих структур потрібно враховувати 2 координаційних числа. Так, у структурі графіту 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 многогранників, 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 – числа структурних одиниць для кожного елемента сполуки та число формульних одиниць.
- 5) Визначити координаційні числа і координаційні многогранники.

### Контрольні питання

- 1) Яким вимогам повинна відповідати елементарна комірка?
- 2) Перерахуйте сингонії, в яких зустрічається просторова комірка

Браве типу *I*.

- 3) Визначте число структурних одиниць для міді.
- 4) Визначте число формульних одиниць для *NaCl*.
- 5) Назвіть координаційні числа і координаційні многогранники для алмазу і  $\gamma$ -*Fe*.

## Розділ 5

# МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ ДОМАШНЬОЇ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ

---

**М**етою домашньої контрольної роботи (ДКР) є засвоєння студентами матеріалу розділу №1 Геометрична кристалографія.

*Завдання для ДКР має вид:*

### ЗАВДАННЯ № 1

для домашньої контрольної роботи

з дисципліни «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія»

Для класів симетрії  $L_2PC$ ,  $L_33L_23PC$ ,  $L_44P$ ,  $3L_44L_36P$

1. Зобразити стереографічну проекцію.
2. Записати міжнародний символ.
3. Вказати стрілками на стереографічній проекції місцезнаходження елементів симетрії, з яких складається символ.

*Вимоги до оформлення ДКР.* ДКР виконується на аркушах білого паперу формату А4, які скріпляються скобками. Робота складається з титульної сторінки (додаток А), умови завдання та розв'язку завдання.

*Для виконання ДКР студент повинен:*

1. За формулою елементів симетрії визначити до якої сингонії відноситься многогранник указанного в завданні класу симетрії і записати її поряд із формулою елементів симетрії.
2. Зобразити коло стереографічної проекції.
3. Обрати кристалографічну систему координат і нанести її на коло стереографічної проекції.
4. Використовуючи умовні позначення зобразити елементи симетрії многогранника на колі стереографічної проекції.
5. Поряд із рисунком записати міжнародний символ.
6. Стрілками вказати, де на стереографічній проекції знаходяться елементи симетрії, що записані у міжнародному символі.

Для виконання ДКР студенту необхідні знання підрозділів 1.1–1.3 розділу 1 Геометрична кристалографія.

*Рейтингова система оцінювання ДКР.* Кожне завдання містить чотири формули елементів симетрії кристалічних многогранників, за максимально оцінюється у 100 балів.

При оцінюванні кожного з виконаних завдань оцінка визначається за такими критеріями:

- за правильну відповідь – 25 балів;
- за неправильно записаний міжнародний символ елементів симетрії оцінка знижується на 10 балів;
- за неправильно обрану систему координат оцінка знижується на 10 балів;
- за відсутність на проекції або неправильне зображення положення кожного елемента симетрії на стереографічній проекції оцінка знижується на 2 бали;

- за не підписані або неправильно підписані на стереографічній проекції осі координат оцінка знижується на 5 балів;
- за відсутності назви сингонії, стрілок, які вказують розташування на стереографічній проекції елементів симетрії з міжнародного символу оцінка знижується на 2 бали.

Загальна кількість робіт –1, ваговий коефіцієнт  $a_1=0,1$ :

$$P_{ДДКР} = 0,1 \quad N_1 = 0,1 * 100 = 10.$$

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

---

1. Шаскольская М. П. Кристаллография : учеб. для втузов / Шаскольская М. П. – М. : Высшая школа, 1982. – 375 с.
2. Попов Г. М. Кристаллография : учеб. для втузов / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. – М. : Высшая школа, 1970. – 368 с.
3. Шафрановский И. И. Краткий курс кристаллографии : учеб. для втузов / И. И. Шафрановский, В. Р. Алявдин. – М. : Высшая школа, 1984. – 120 с.
4. Современная кристаллография : в 4 т. / под ред. Б. К. Вайнштейна. – М. : Наука, 1979–1981.
5. Розин К. М. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических многогранников : учеб. пособие для втузов / К. М. Розин, Э. Б. Гусев. – М. : Metallurgia, 1982. – 164 с.
6. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.
7. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия : учебник / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. И. Расторгуев. – М. : Metallurgia, 1982. – 632 с.
8. Вегман Е. Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография : учеб. пособие для вузов / Е. Ф. Вегман, Ю. Г. Руфанов, И. Н. Федорченко. – М. : Metallurgia, 1990. – 262 с.
9. Куровець М. І. Кристаллографія і мінералогія : навч. посіб. для студ. втузів : в 2 ч. / М. І. Куровець. – Львів : Світ, 1996.



10. Сколоздра О. Є. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія : навч. посіб. / О. Є. Сколоздра. – Луцьк : Вид. центр ЛНТУ, 2010. – 240 с.

11. Розин К. М. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур : учеб. пособие для вузов / К. М. Розин, Э. Б. Гусев. – М. : Metallurgia, 1985. – 167 с.

## ДОДАТОК А

---

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського”**

**Інженерно-фізичний факультет**

**ДОМАШНЯ КОНТРОЛЬНА РОБОТА**

з дисципліни

**“КРИСТАЛОГРАФІЯ, КРИСТАЛОХІМІЯ ТА МІНЕРАЛОГІЯ”**

варіант № \_\_\_\_

Виконав: студент 2 курсу гр. ФК-21  
Іванов Михайло Петрович  
Перевірив: доцент каф. ВТМ та ПМ,  
к.т.н. Бірюкович Л.О.

Київ 20\_\_

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

### А

Алмазна площина симетрії.....	94
Алотропія .....	140
Алохроматичне забарвлення .....	164
Аморфні тверді тіла .....	31
Анізотропність .....	15
Атомний радіус хімічного елемента .....	113

### Б

Базис комірки .....	89
Ближній порядок .....	32
Блиск.....	165
Будова Землі.....	145

### В

Ван-дер-Ваальсовий зв'язок.....	116
Вивітрювання .....	154
Відкрита проста форма.....	72
Відповідні точки .....	33
Вісь зони .....	52
Вісь симетрії.....	19
Вузол ряду .....	34

### Г

Гвинтові осі .....	96
Гексагональна сингонія .....	44
Гексаедр.....	78

Геометрична кристалографія.....	12
Гетеровалентний ізоморфізм.....	138
Гномонічна проекція.....	68
Гномостереографічна проекція .....	67
Границя Віхерта – Гутенберга .....	151
Границя стійкості структури.....	117
<b>Г</b>	
Гратки (комірки) Браве .....	84
<b>Д</b>	
Дальній порядок.....	32
Дієдр.....	77
Діпіраміда.....	72
Досконалий (необмежений) ізоморфізм .....	139
Друзи.....	158
<b>Е</b>	
Екзогенні мінерали .....	152
Електронегативність .....	121
Елементарна трансляція або період ідентичності.....	33
Елементарний кут повороту.....	19
Елементарний паралелепіпед або елементарна комірка ґратки .....	36
Елементи симетрії.....	17
Ендогенні мінерали.....	152
Ефективний атомний або іонний радіус .....	113
Еффузивні ендогенні мінерали .....	153
<b>З</b>	
Забарвлення мінералу .....	163

Загальна правильна система точок .....	109
Загальна проста форма.....	71
Закон Браве.....	57
Закон сталості кутів .....	59
Закон цілих чисел (закон Гаюї).....	55
Закрита проста форма .....	72
Здатність до само огранювання.....	16
Земна кора .....	148
Злам.....	168
Зовнішня форма кристалів (габітус) .....	69
<b>I</b>	
Ідіохроматичне забарвлення .....	164
Ізовалентний ізоморфізм .....	138
Ізоморфізм .....	137
Інверсійна вісь симетрії.....	21
Індекси Міллера .....	54
Інтрузивні ендегенні мінерали.....	152
Іонний зв'язок .....	116
<b>К</b>	
Карат .....	171
Категорії .....	39
Кларк.....	149
Клас симетрії або точкова група .....	41
Клиноплощина .....	93
Ковалентний зв'язок.....	119
Коефіцієнт компактності .....	129
Колір риси .....	165

Комбінація простих форм .....	72
Комірка сітки.....	34
Конкреції .....	158
Контактово-метасоматичні родовища .....	153
Координаційне число .....	121
Координаційний многогранник .....	121
Координаційні ґратки .....	125
Кратність правильної системи точок .....	109
Кристал .....	13
Кристалізаційна диференціація магми .....	153
Кристалічний комплекс .....	64
Кристалічні тверді тіла .....	31
Кристаліграфічні осі координат .....	43
Кристаліграфія .....	12
Кубічна сингонія .....	43
<b>М</b>	
Магма.....	148
Мантія Землі.....	150
Металевий зв'язок.....	116
Метаморфізм .....	156
Метрика сингонії.....	43
Міжнародний (інтернаціональний) символ просторової групи .....	110
Міжнародний символ класу симетрії .....	47
Мінераграфія .....	166
Мінерал.....	146
Моноєдр .....	77
Моноклінна сингонія .....	46
Монокристал .....	13

## Н

Найщільніші упаковки.....	131
Недосконалий (обмежений) ізоморфзм .....	139

## О

Однорідність .....	14
Октаедр .....	78
Октаедричні порожнини.....	131
Особливий або одиничний напрямок .....	39

## П

Параметри Вейса.....	54
Параморфози .....	144
Перетворення за допомогою трансляції .....	34
Питома вага .....	163
Пінакоїд.....	77
Піраміда.....	72
Площина ковзкого відображення.....	90
Площина симетрії .....	19
Поверхня Мороховичича.....	149
Полікрисалами.....	13
Полімерні речовини .....	31
Поліморфізм .....	140
Поліморфні модифікації .....	140
Політип .....	135
Політипія або політипізм.....	134
Полярний комплекс .....	62
Породжуючі елементи симетрії .....	47
Правила запису міжнародного символу класу симетрії .....	48

Правило 8-N .....	119
Правильна система точок .....	109
Призма .....	72
Примітивна елементарна комірка .....	35
Проба .....	170
Проста форма .....	69
Просторова ґратка .....	38
Просторова група симетрії .....	108
Просторові або Федорівські групи .....	99
<b>Р</b>	
Ретикулярна щільність .....	35
Рідкі кристали .....	31
Ромбічна сингонія .....	45
Ромбоедр .....	75
Ряд просторової ґратки .....	33
<b>С</b>	
Секреції .....	159
Символ вузла .....	50
Символ площини .....	54
Символ ряду .....	51
Симетричні перетворення (операції) .....	17
Симетрично еквівалентні напрямки .....	39
Симетрія .....	17
Сингонія .....	40
Скаленоедр .....	76
Скарни .....	154
Спайність .....	166



Сталагміти .....	160
Сталактити.....	160
Стереографічна проекція .....	65
Структура кристала.....	38
Структура кристалічного тіла .....	32
Сферична проекція.....	63
<b>Т</b>	
Тверді (кристалічні) розчини .....	138
Твердість.....	161
Теорема про сполучення елементів симетрії кристалічних многогранників .....	24
Теорема сполучення елементів симетрії кристалічних структур .....	99
Тетрагональна сингонія .....	43
Тетраедр.....	75
Тетраедричні порожнини .....	130
Трансляційна група або група переносів.....	36
Трапезоєдр .....	75
Тригональна сингонія .....	44
Триклінна сингонія .....	47
<b>У</b>	
Умова Вульфа – Брегга.....	61
<b>Ф</b>	
Фізична кристалографія або кристалофізика .....	12
Формула елементів симетрії.....	23
<b>Х</b>	
Хімічна кристалографія або кристалохімія .....	12

Ход гвинтової осі .....	96
Ц	
Центр симетрії (інверсії).....	18
Ч	
Частинна правильна система точок .....	109
Частинна проста форма.....	71
Число структурних одиниць.....	126
Число формульних одиниць .....	126
Я	
Ядро Землі .....	151