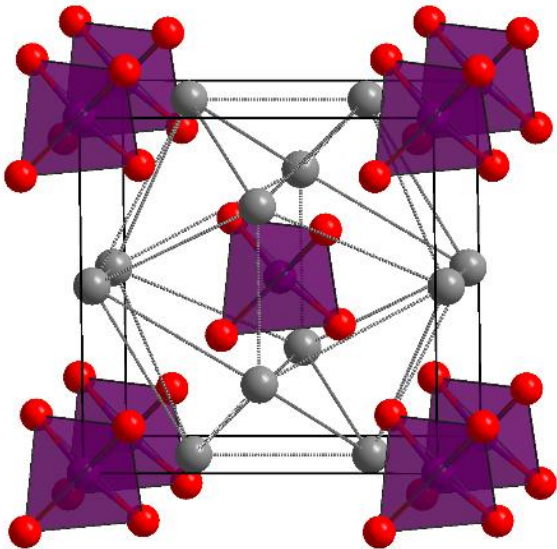


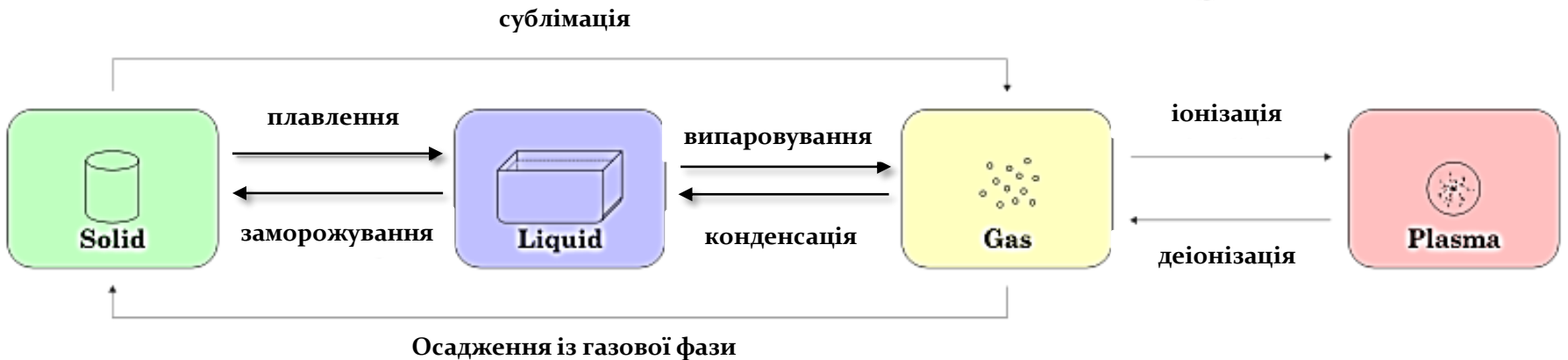
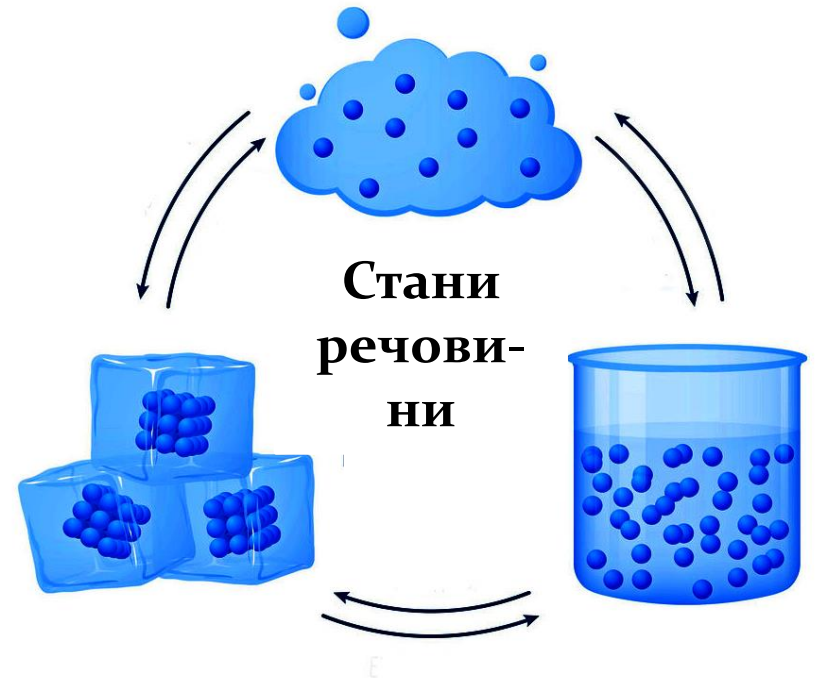
«Кристалохімія»

Лекція 2

КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ



Агрегатні стани речовини



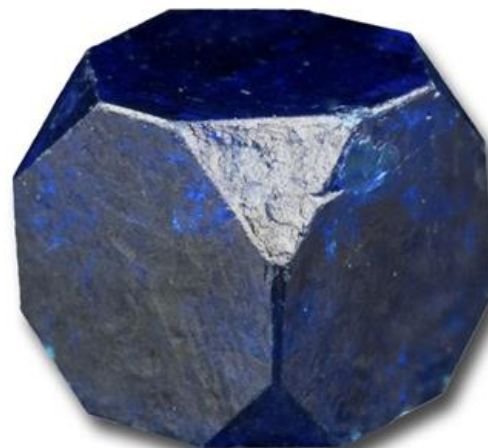
Матерія вважається суто кристалічною, якщо атоми, іони чи молекули, що її складають, розподіляються у трьох незалежних напрямках простору регулярним та повторюваним способом.

Цю форму речовини називають **кристалом** (*крύσταλλος, crustallos, або фонетично Kroos'-tal-los = холод + крапля*), слово «кристал» давні греки ототожнювали з мінералом кварц, визначаючи його як бурульки надзвичайної твердості і дуже холодні.

Кристали зазвичай показують свій внутрішній порядок появою регулярних зовнішніх морфологій, тобто через помітні грані та краї.

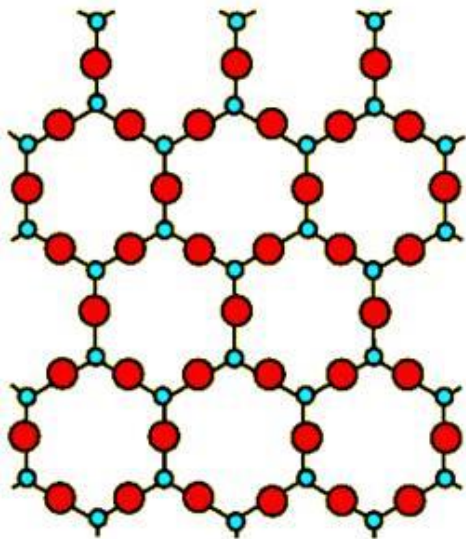


Кристал кварцу SiO_2

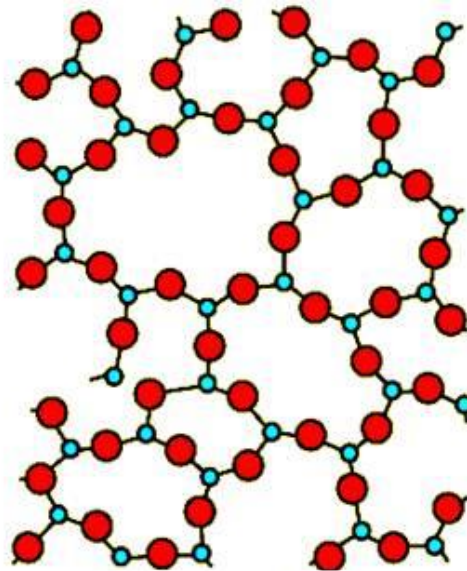


**Кристал болейту
 $\text{Pb}_{26}\text{Cu}_{24}\text{Ag}_9\text{Cl}_{62}(\text{OH})_{47}\cdot\text{H}_2\text{O}$**

КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН має ближній і дальній порядок у розташуванні структурних одиниць.



КВАРЦ
(дальній порядок)



СКЛО
(ближній порядок)

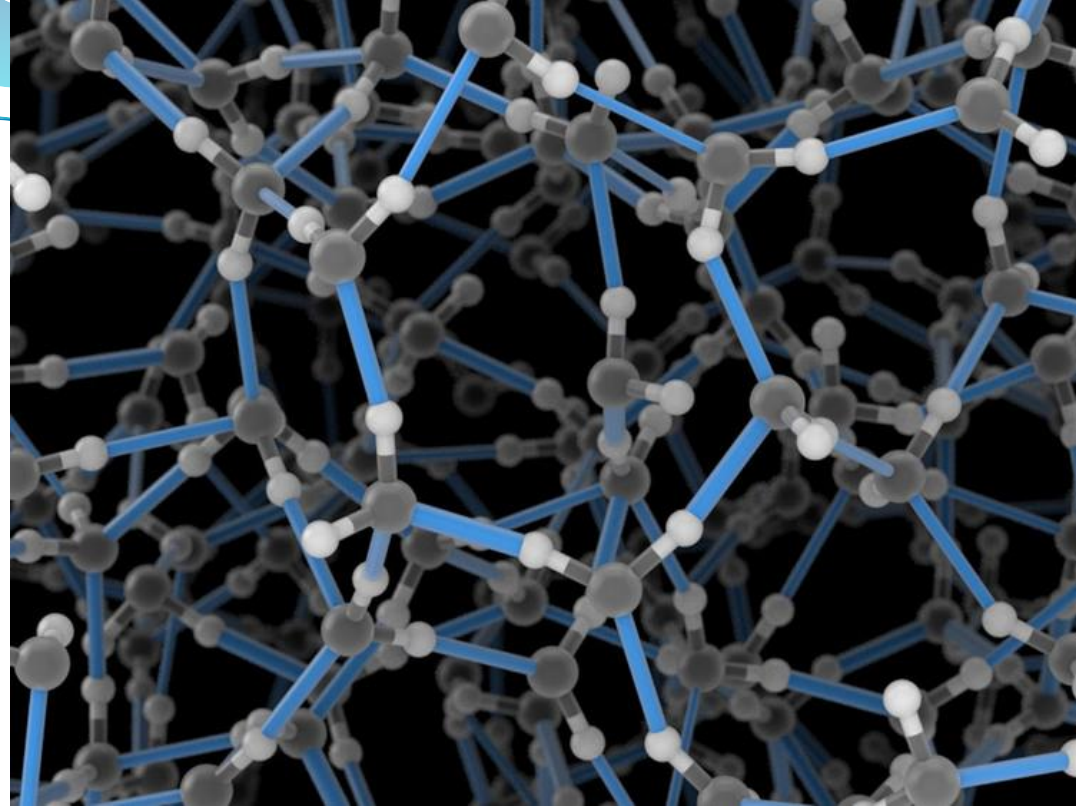
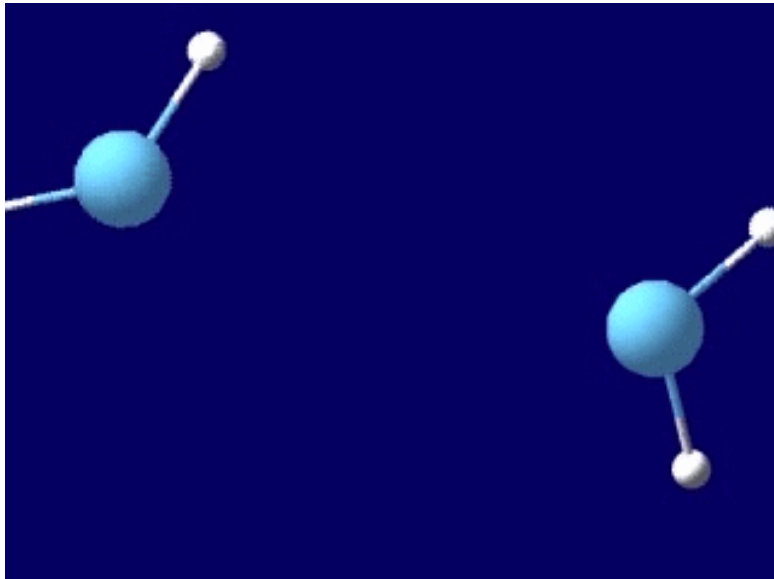
● Si

● O

ДАЛЬНІЙ порядок –
закономірне
розташування
структурних одиниць
по всьому кристалу
незалежно від відстані.

БЛИЖНІЙ порядок –
закономірне
розташування
структурних одиниць
навколо кожної з них на
декілька міжатомних
відстаней.

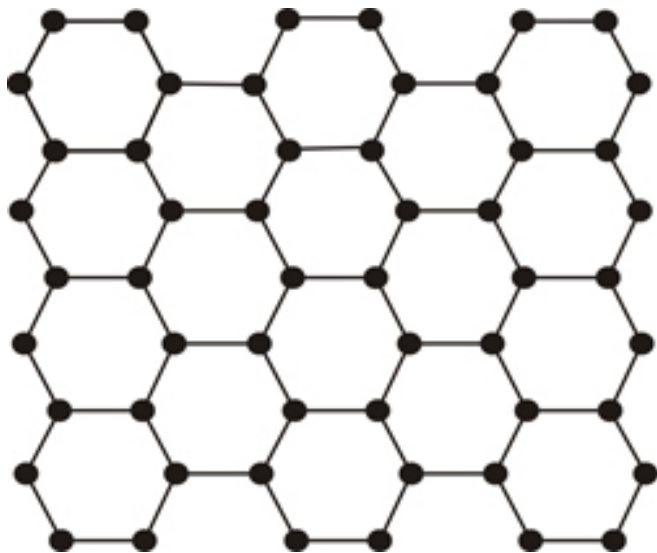
РІДКИЙ стан має лише ближній порядок. Окремі молекули або їх групи можуть переміщуватися. Об'єм речовини сталий, форма відсутня.



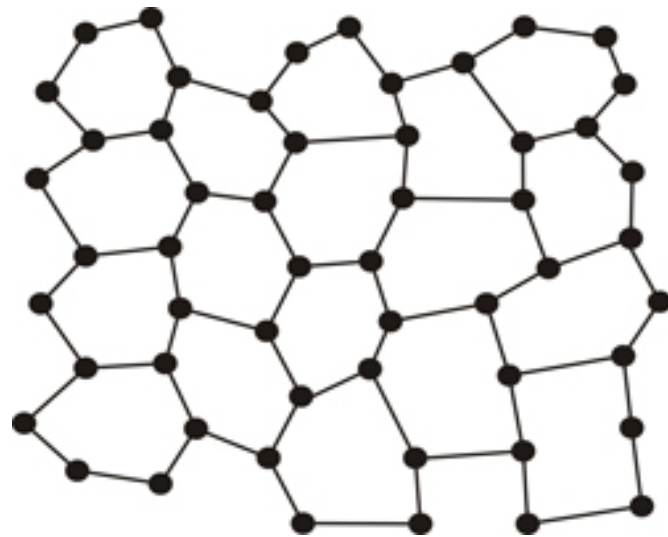
Liquid Water, H₂O
white = H, gray = O, blue = hydrogen bond

Молекули води в рідкому стані притягують одна одну за допомогою особливого типу диполь-дипольної взаємодії, відомої як водневий зв'язок. Молекули зазнають швидких теплових рухів, тому час життя будь-якої конкретної кластерної конфігурації дуже короткий.

АМОРФНІ речовини або СКЛО мають тільки ближній і не мають дальнього порядку. Вони утворюються при швидкому охолодженні розплавів. За структурою вони нічим не відрізняються від рідини. Фактично це дуже в'язкі рідини. Вони метастабільні і при зміні зовнішніх умов кристалізуються.



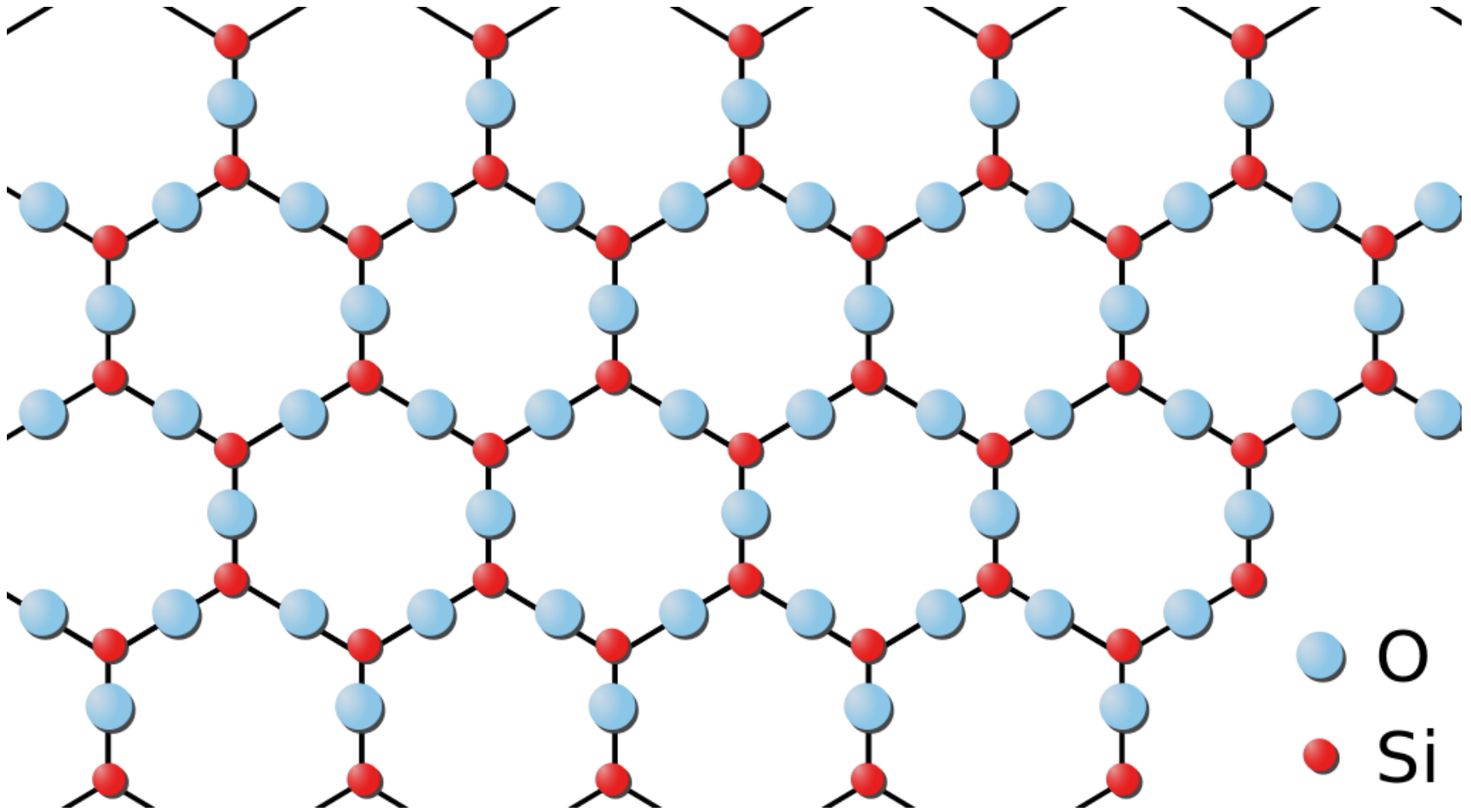
Плоска атомна модель
впорядкованого матеріалу (кристал)



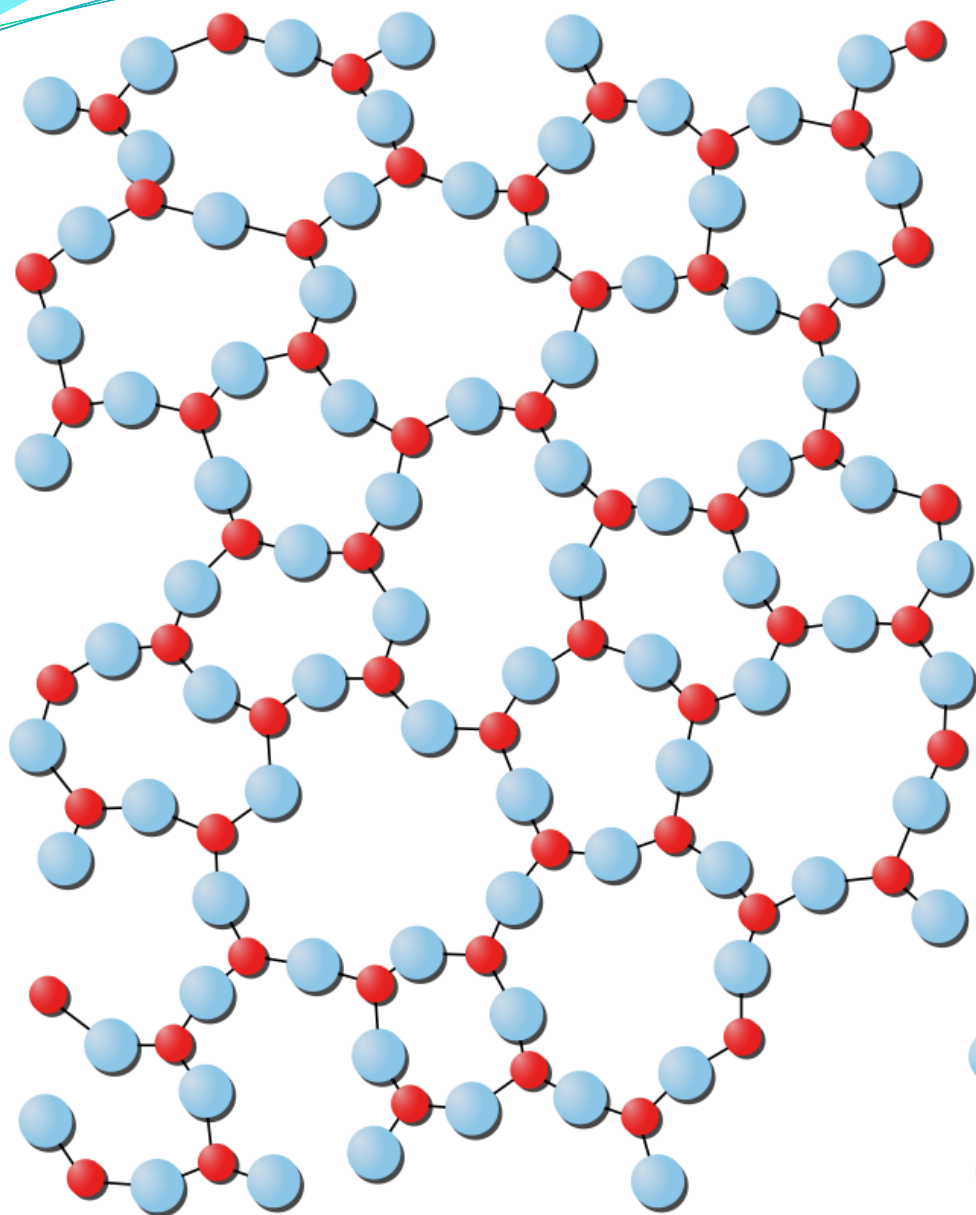
Плоска атомна модель скла
(аморфний матеріал)

Скло є одним із найважливіших матеріалів нашого століття. Вам залишається лише подумати про смартфони, келихи або подивитися у вікно, щоб зрозуміти, що скло у різних його формах є всюдишним.

- Волоконно-оптичні кабелі переносять нашу електронну пошту та дослідницькі роботи у світ, а будівлі без архітектурного віконного скла сьогодні навряд чи можна уявити. Скло відіграє важливу роль у повсякденному житті, не знаючи про його складну структуру.
- Найпоширеніші типи скла на основі SiO_2 . Його структура прийнята за аморфне. Термін скло використовується синонімічно для аморфних матеріалів.
- Властивості матеріалу можна змінювати, додаючи до скла різні добавки.
- Але хоча дослідники досліджували скло протягом багатьох десятиліть, ми маємо лише неясне уявлення про його атомну структуру. Однак ця інформація, зокрема, має вирішальне значення для характеристики та розуміння матеріалів. Уточнення атомної структури скла – одне з найважливіших, але ще не вирішених питань науки.



The periodic crystalline lattice structure of SiO_2 in two-dimensions



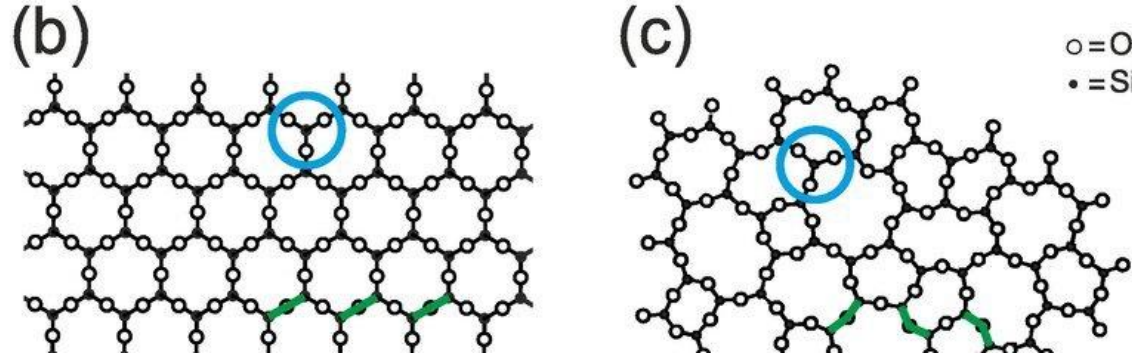
Невпорядкована структура склоподібного SiO_2

Зверніть увагу, що, як і в кристалі, кожен атом Силіцію зв'язаний з 4 атомами Оксигену, де четвертий атом Оксигену закритий від вигляду в цій площині.





Порівняння структури кристалічних та аморфних матеріалів.



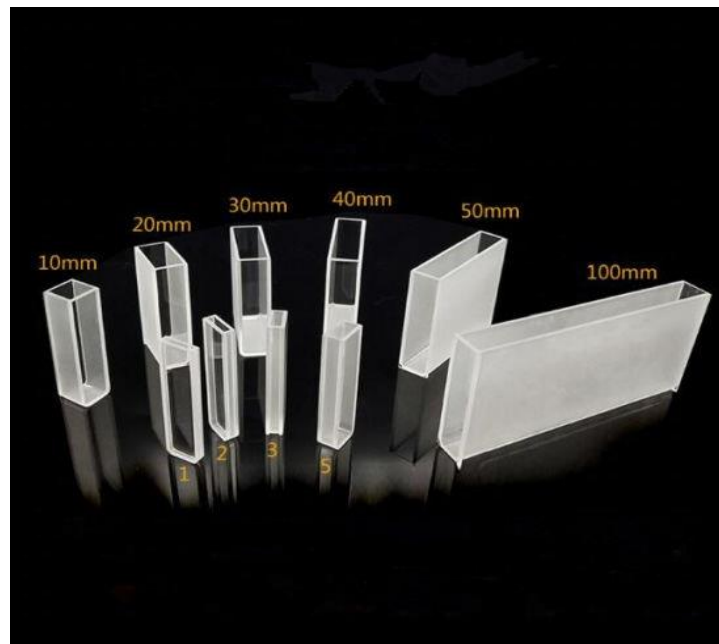
Ілюстрація (а) показує кристалічний зразок SiO_2 поряд з аморфним. Обидва зразки оптично прозорі.

Але в чому різниця між цими двома фазами? Порівняльні дослідження зразків кристалічного та аморфного SiO_2 були проведені близько ста років тому, майже як тільки був розроблений метод Лауе для дифракції рентгенівських або нейтронних пучків на твердих тілах. Кристалічні зразки створюють дискретні дифракційні картини.

Більшість застосувань кварцу пов'язані із його широким діапазоном прозорості, який поширюється від УФ до ближнього ІЧ.



Кварцові кювети



Кварц є ключовим вихідним матеріалом для оптичного волокна, що використовується для телекомунікацій.

Отже, що унікального в кристалах відрізняє їх від інших типів матеріалів? Так звана **мікроскопічна кристалічна структура** характеризується групами іонів, атомів або молекул, розташованих в рамках якоїсь періодичної моделі повторення, і це поняття (**періодичність**) легко зрозуміти, якщо подивитися на креслення в килимі, у мозаїці, або військовий парад ...



**Повторювані мотиви
в килимі**

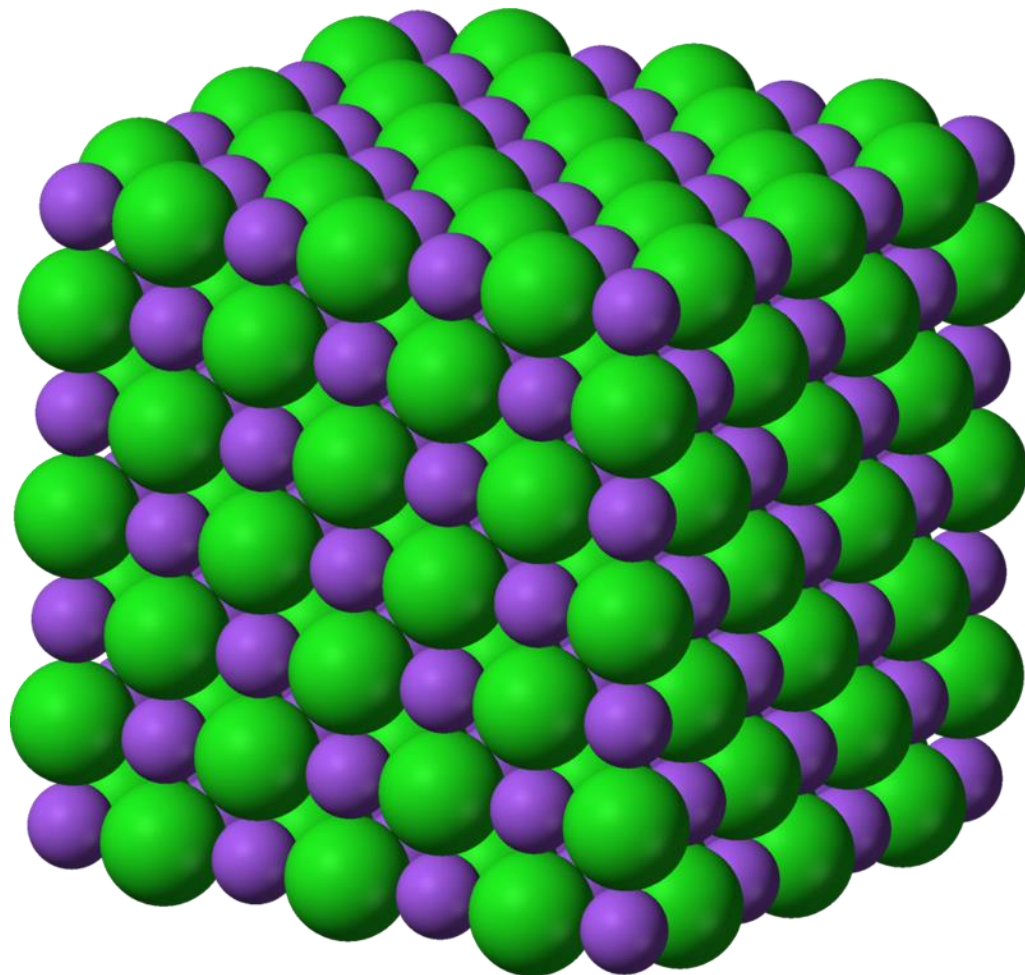


**Повторювані мотиви
в мозаїці**



**Повторювані мотиви
під час військового
параду**

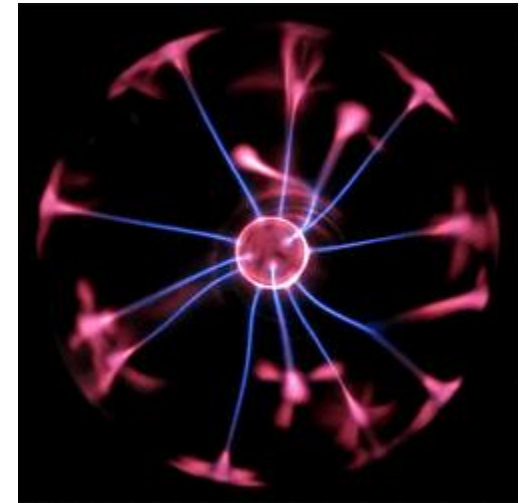
Структура кристалу NaCl (кухонна сіль)

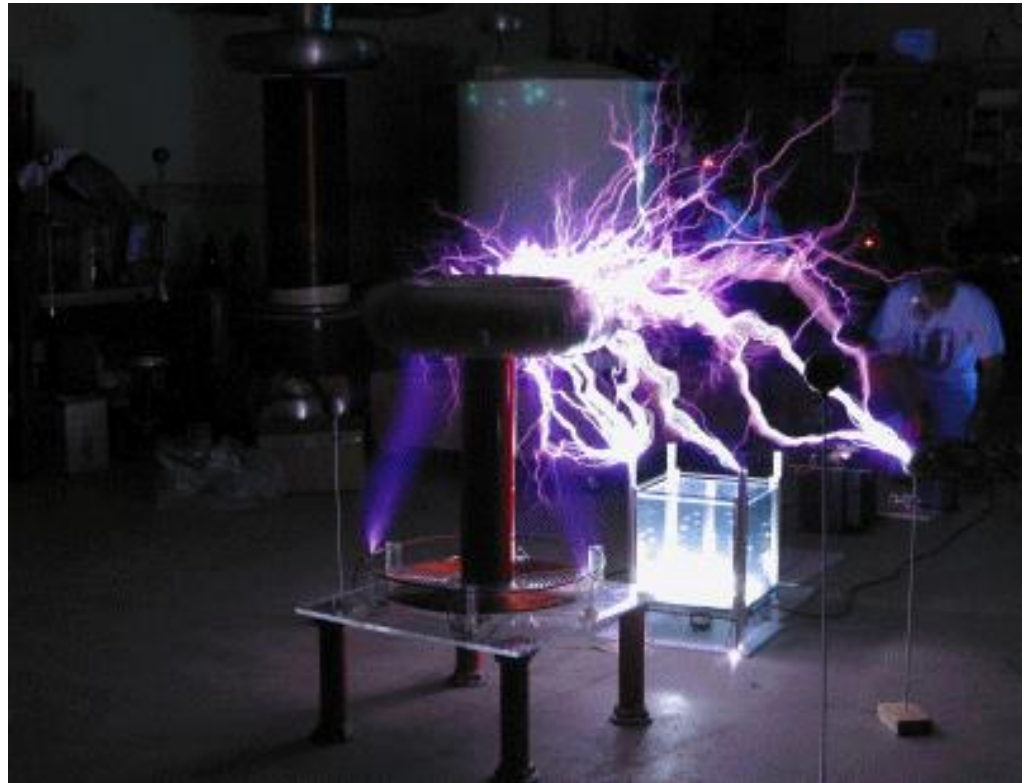


Однак речовина не є цілком упорядкованою або невпорядкованою (кристалічною або некристалічною), і тому ми можемо знайти безперервну деградацію порядку (ступінь кристалічності) у матеріалах, яка переходить від ідеально впорядкованого (кристалічного) до повністю невпорядкованого (аморфного) . Ця поступова втрата порядку, яка присутня в матеріалах, еквівалентна тому, що ми бачимо на дрібних деталях наступної фотографії гімнастичного тренування, яка є дещо впорядкованою, але є деякі люди, одягнені в штани, інші в спідницях, деякі в різних положеннях або трохи не відповідає ...



Плазма — це іонізований, електрично-квaziнейтральний стан речовини.

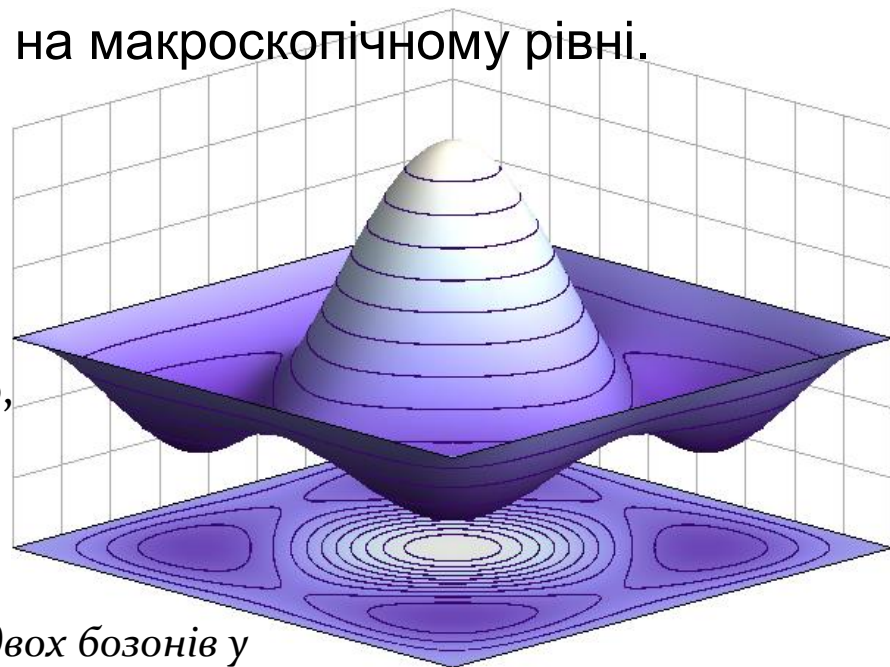




Конденсат Бóзе - Ейнштéйна (бóзе-конденсат) – п'ятий !!! агрегатний стан речовин, основу якого складають бозони, охолоджуючі до температури, близькі до абсолютного нуля (менше мільйонної долі кельвіна).

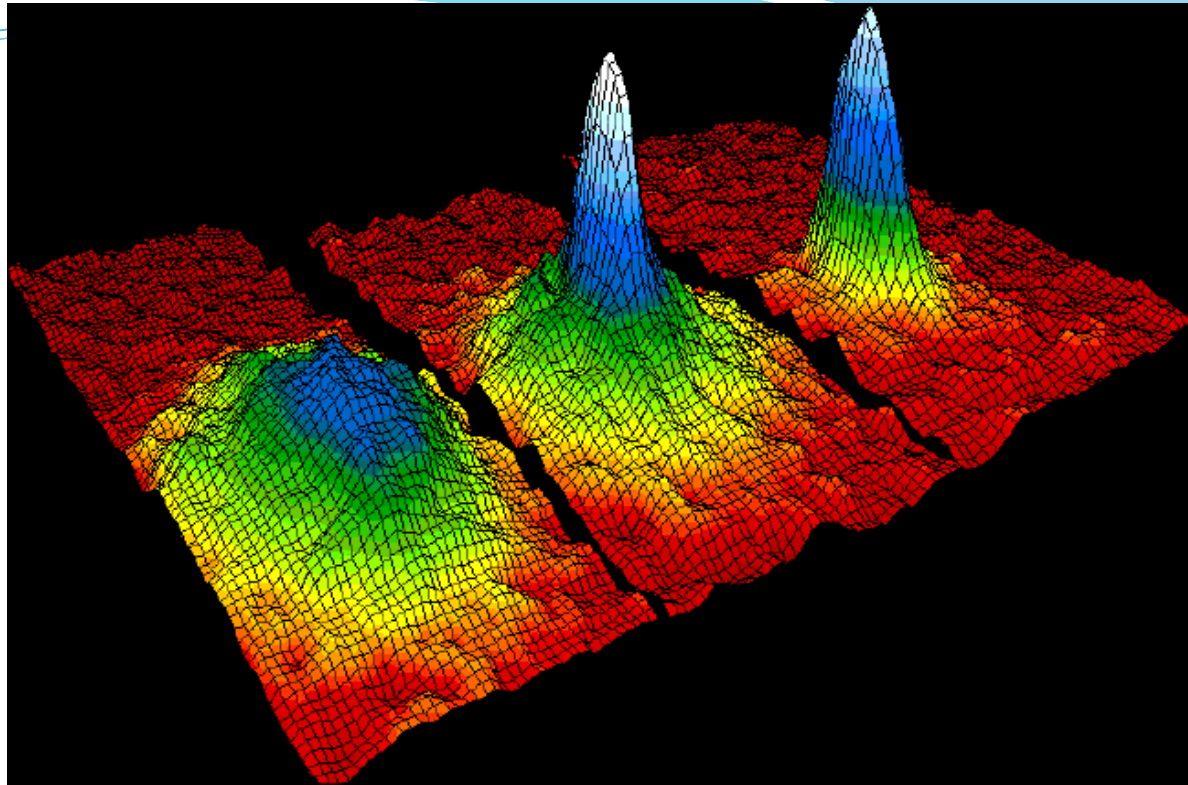
У такому сильно охолоджену стані досить велике число атомів виявляється у своїх мінімально можливих квантових станах і квантових ефектах, які починають проявлятися на макроскопічному рівні.

Бозон (від прізвища фізика Шатъендраната Бозе) — частинка або квазічастинка з цілим значенням спіну (0, 1, 2, ... у одиницях Планка).



Симетрична хвильова функція двох бозонів у нескінченній квадратній потенційній ямі

- Теоретично передбачений як наслідок із законів квантової механіки Альбертом Ейнштейном на основі робіт Шатъендраната Бозе в 1925 році.
- Через 70 років, в 1995 році, перший бозе-конденсат був отриманий в Об'єднаному інституті лабораторної астрофізики (JILA) (що відноситься до Університету штату Колорадо в Боулдері і Національного інституту стандартів) Еріком Корнеллом і Карлом Віманом. Вчені використовували газ з атомів рубідію, охолоджений до 170 нанокельвін (нк) ($1,7 \cdot 10^{-7}$ коливаний). За цю роботу їм, спільно з Вольфгангом Кеттерле з Массачусетського технологічного інституту, була присуджена Нобелівська премія з фізики 2001 року.



Тривимірний графік розподілу швидкостей атомів газу рубідію, що підтверджують відкриття нового стану матерії, конденсату Бозе — Ейнштейна.

Ліворуч: якраз перед появою конденсату Бозе-Ейнштейна.

По центру: щойно після появи конденсату.

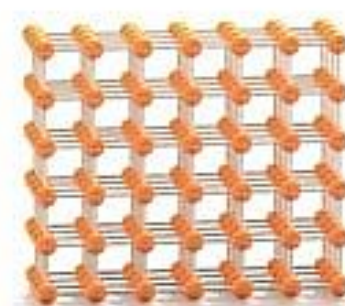
Праворуч: після подальшого випаровування залишається майже чистий конденсат.

Більшість твердих речовин – кристали. Їх поділяють на монокристали та полікристали.

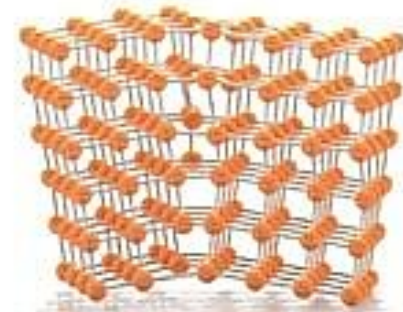
МОНОКРИСТАЛ – тверде тіло, правильної зовнішньої форми, обмежене плоскими гранями, внутрішня структура якого має ближній і дальній порядок.

ПОЛІКРИСТАЛ – це сукупність великої кількості дуже малих, довільно орієнтованих монокристалів, які зрослись в окремі конгломерати.

Монокристали зустрічаються у природі рідко, полікристали – дуже поширені. Це майже всі гірські породи, руди, будівельні матеріали, продукти металургійної та хімічної промисловості тощо.



Crystalline



Polycrystalline

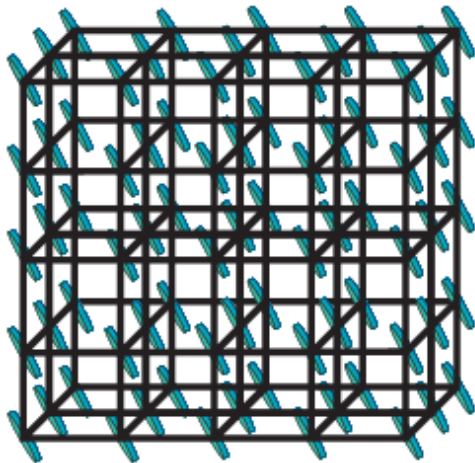
Рідкий кристал — специфічна термодинамічна фаза деяких речовин, якій властиві риси як рідини (текучість), так і кристалу (анізотропія властивостей).

Рідкий кристал - проміжна фаза (мезофаза) між ізотропною рідиною і кристалічним твердим тілом.

Рідкі кристали - це флюїди, молекули яких певним чином впорядковані, тобто існує певна симетрія. Як наслідок, існує анізотропія механічних, електричних, магнітних та оптичних властивостей речовин цього класу.

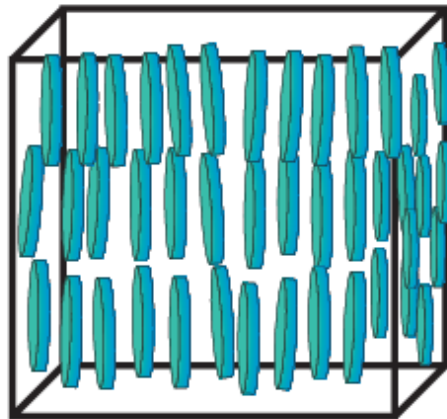
Temperature or Concentration

Crystal

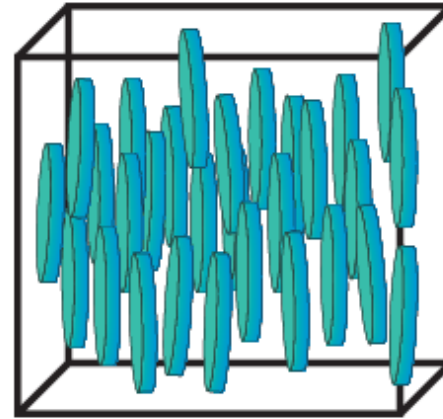


- Anisotropic
- 3D Lattice
- Positional Order
- Orientational Order

Liquid Crystal (Mesophases)

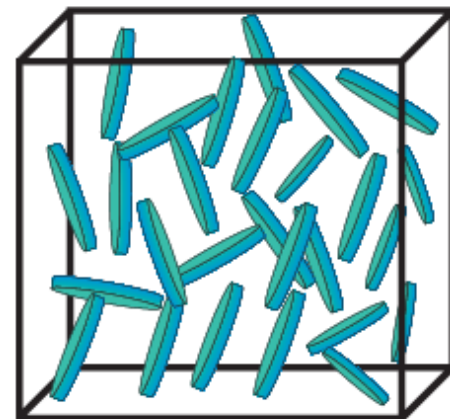


- Anisotropic
- 1 or 2D Lattice
- No Positional Order
- Orientational Order



- Anisotropic
- No Lattice
- No Positional Order
- Orientational Order

Liquid

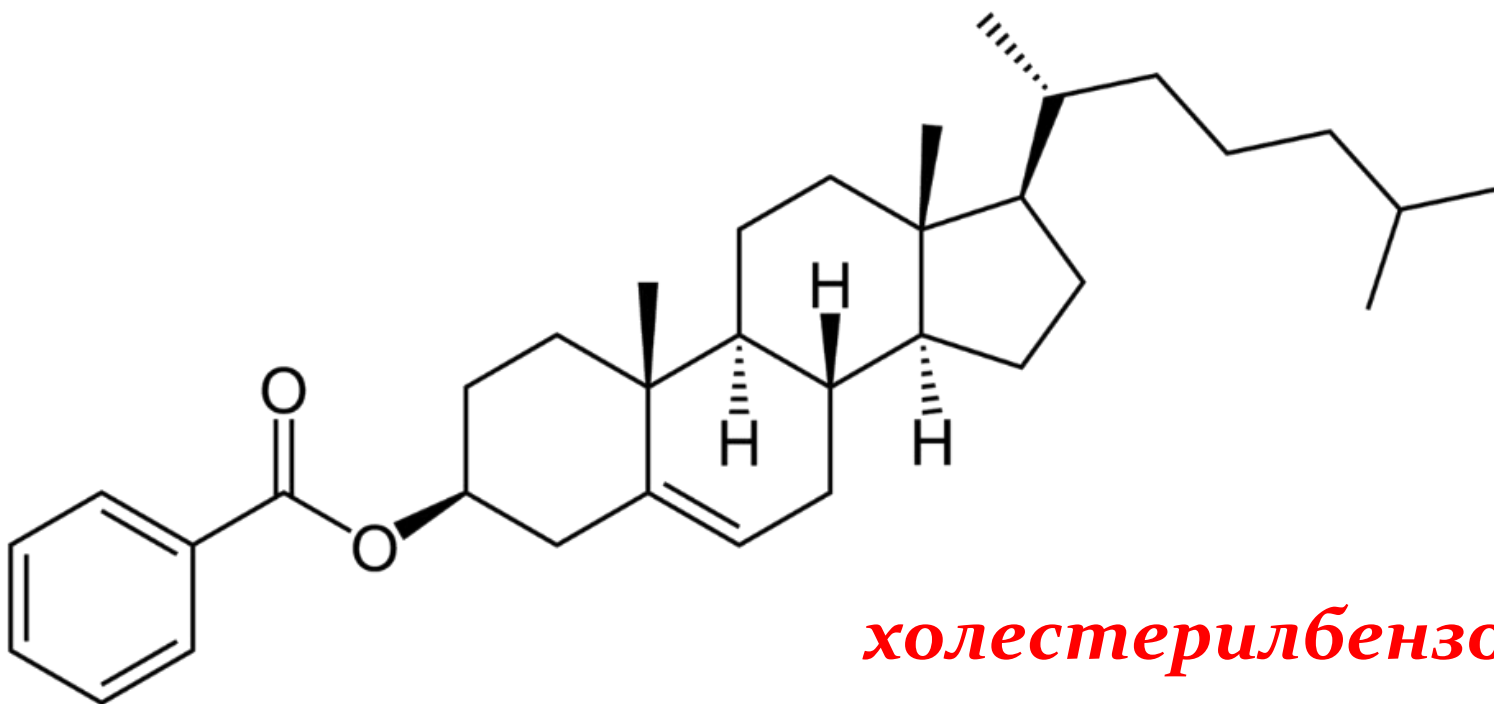


- Isotropic
- No Lattice
- No Positional Order
- No Orientational Order

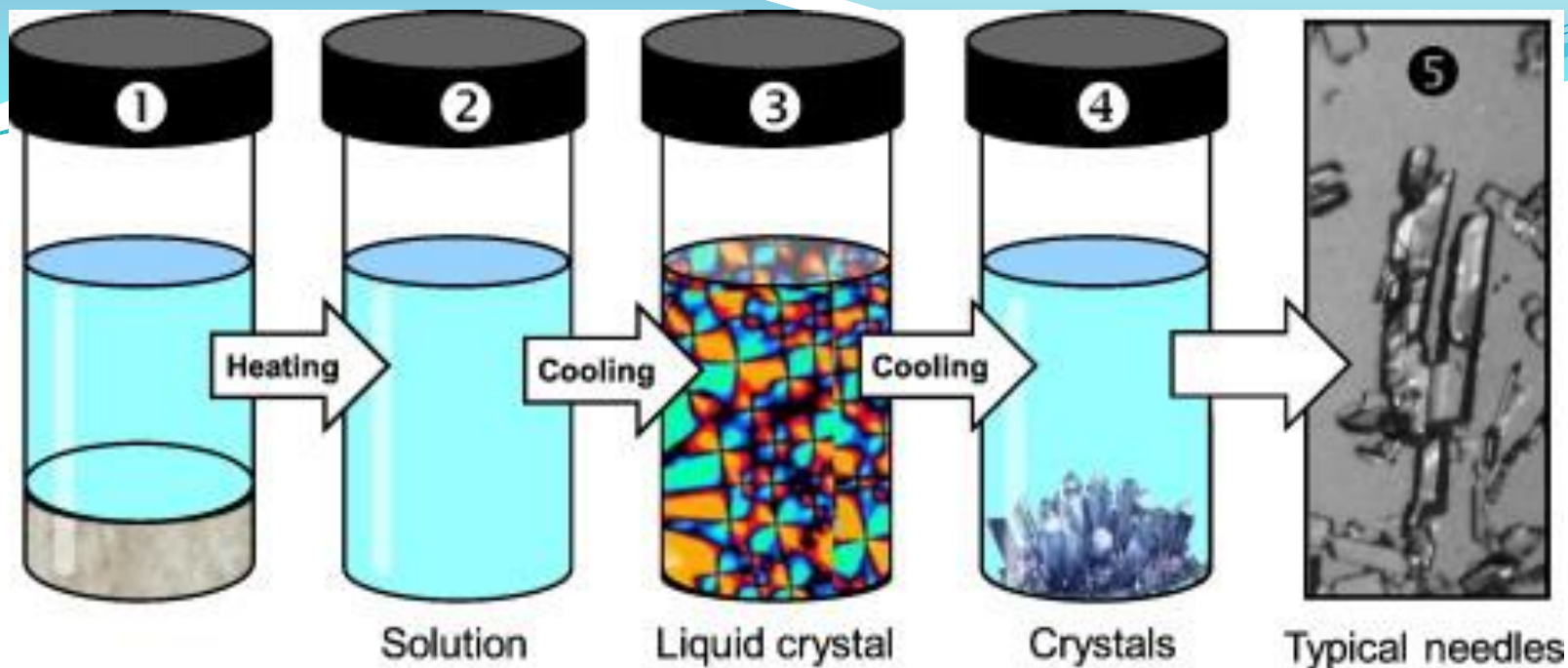
Існування рідких кристалів було встановлене в 1888 році.

Першим виявив рідкі кристали австрійський учений-ботанік Фрідріх Рейнітцер.

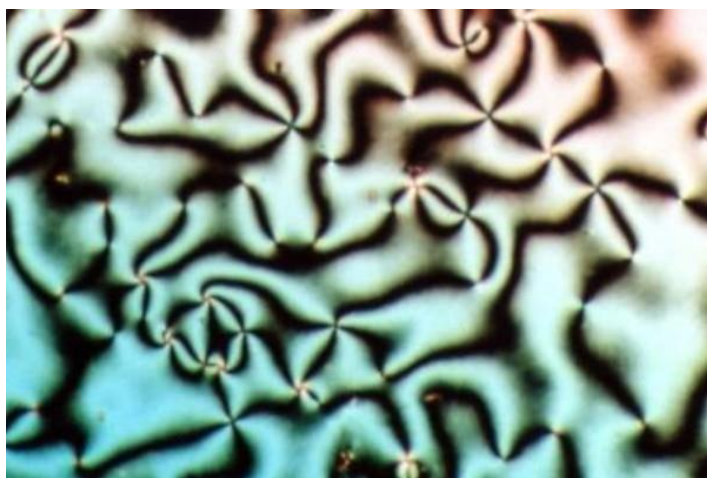
Досліджуючи нову синтезовану ним речовину холестерилбензоат, він виявив, що при температурі 145°C кристали цієї речовини плавляться, утворюючи мутну рідину, що сильно розсіює світло.



холестерилбензоат

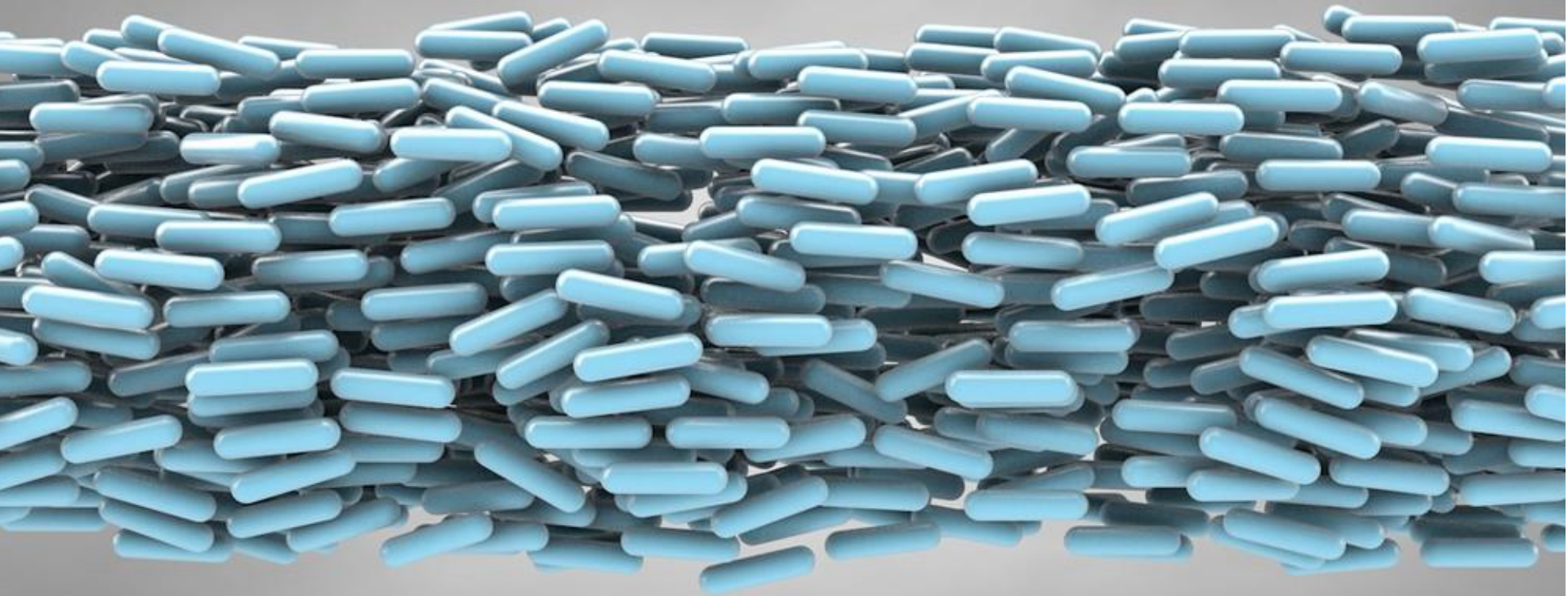


РІДКІ КРИСТАЛИ утворюються довгастими органічними молекулами, що розташовані паралельно в одному напрямі.



LCD television

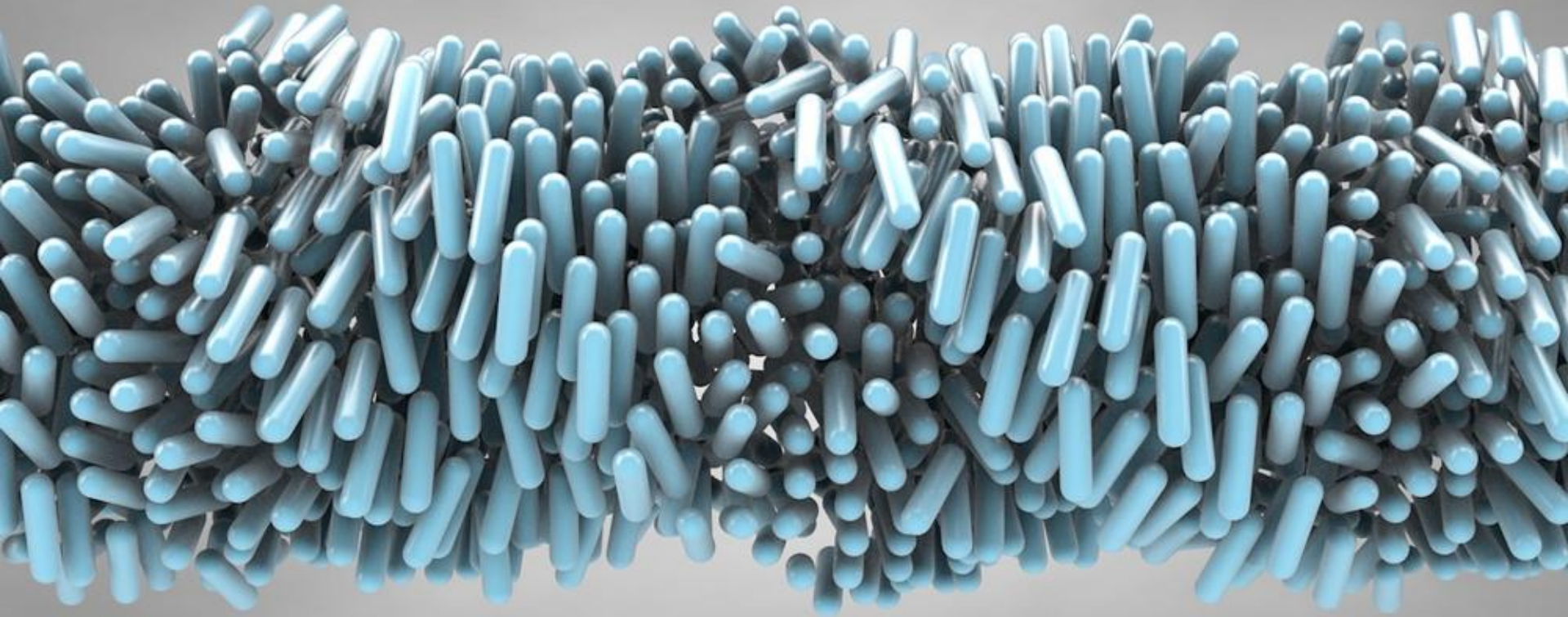
Liquid Crystals



Nematic Liquid Crystal

<https://www.beautifulchemistry.net/liquid-crystals>

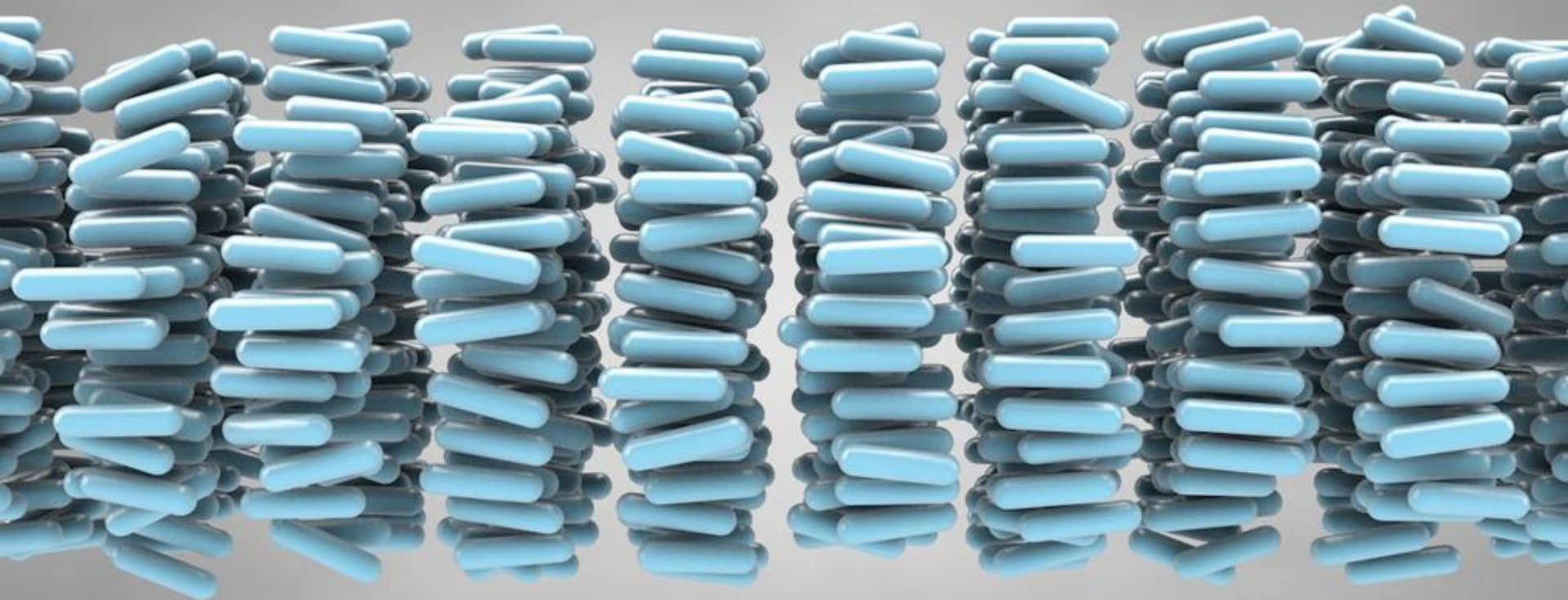
Liquid Crystals



Chiral Nematic Liquid Crystal

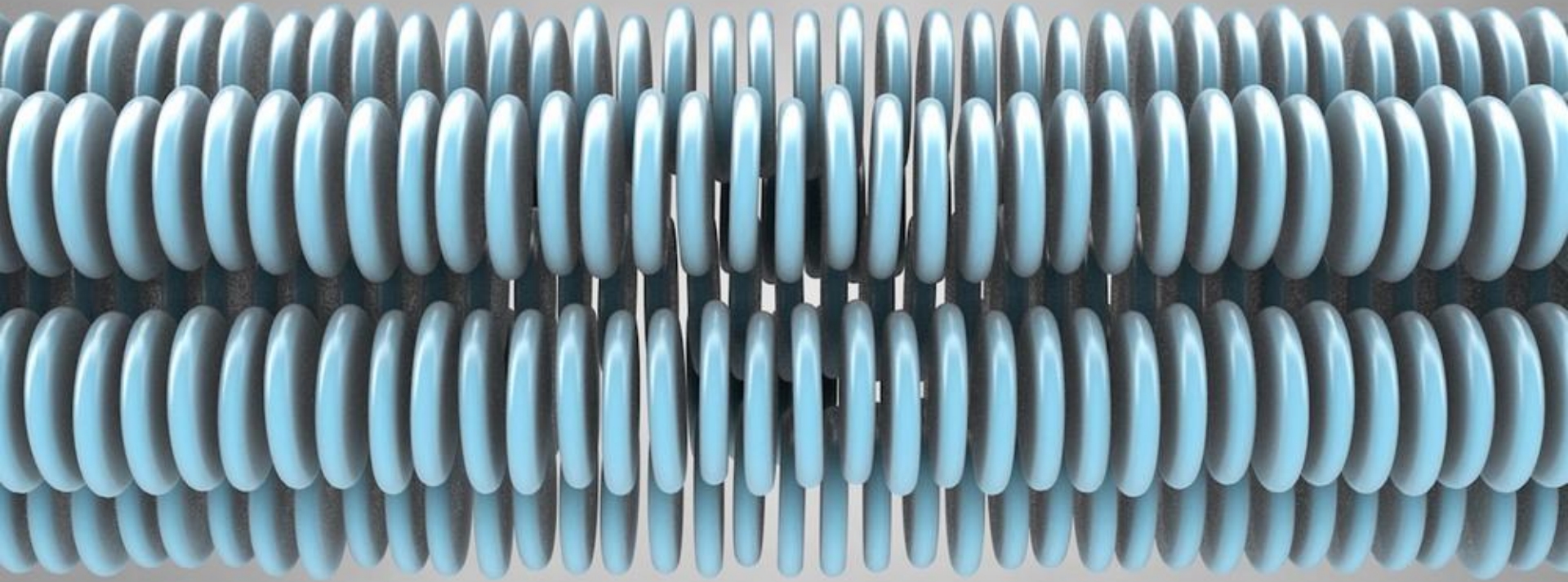
<https://www.beautifulchemistry.net/liquid-crystals>

Liquid Crystals



Smectic Liquid Crystal

Liquid Crystals



Columnar Liquid Crystal

<https://www.beautifulchemistry.net/liquid-crystals>

ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

1. Однорідність (ізотропність) – властивість фізичного тіла бути однаковим у всьому об'ємі.

2. Анізотропність (відмінність властивостей у різних напрямках) – властивості тіла однакові по паралельним напрямкам, але не однакові по непаралельних напрямках:

- кальцит (CaCO_3) в поздовжньому напрямку при нагріванні розширюється, в поперечному стискається;
- гіпс, графіт - розщеплюються на тонкі пластинки, внаслідок шаруватої структури їх ґратки.



кальцит



гіпс



графіт

Монокристали мають анізотропну природу. Вони виявляють залежні від напрямку фізичні властивості.

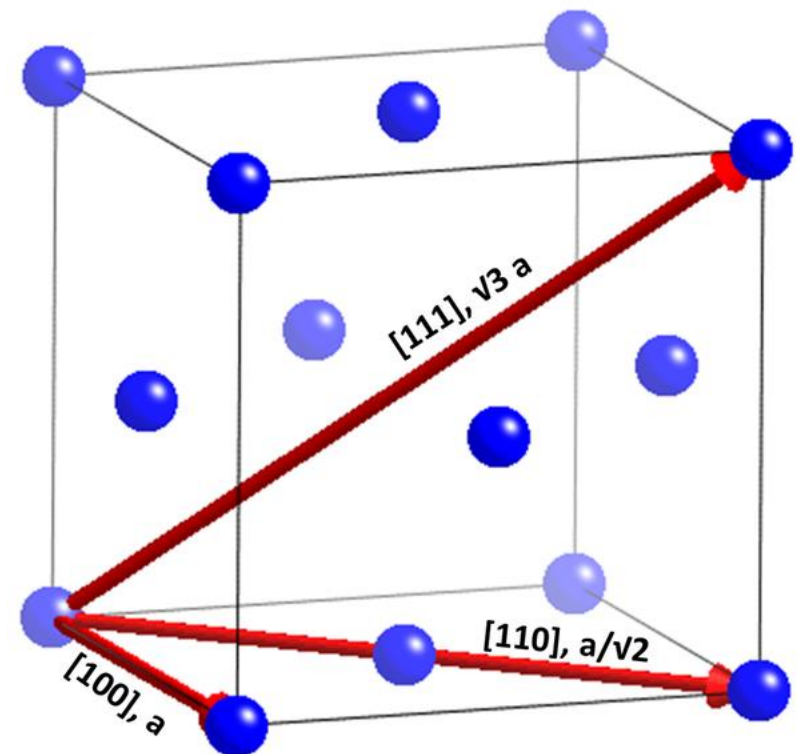
Анізотропність полягає в тому, що лінійна щільність атомів у даному конкретному кристалографічному напрямку не завжди однакова.

Міжатомний інтервал між атомами також змінюється залежно від заданого кристалографічного напрямку.

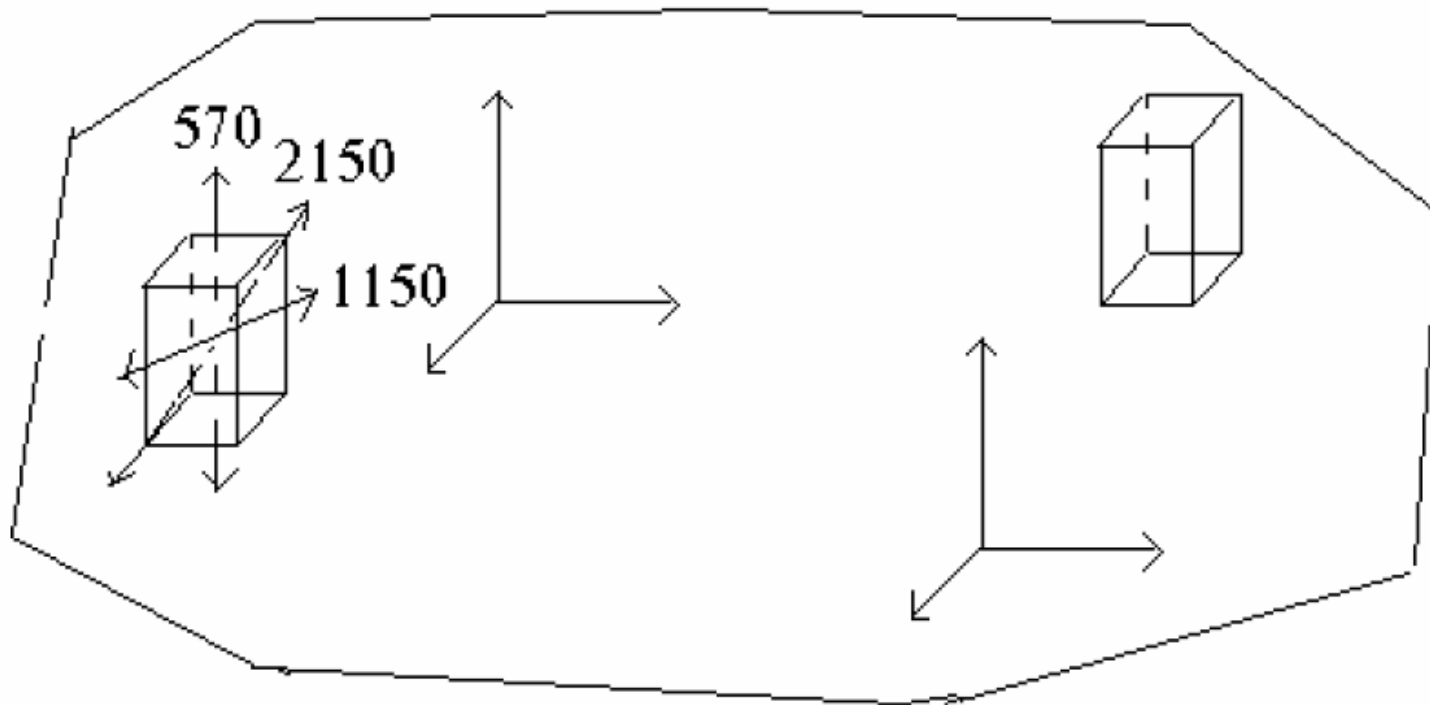
Для прикладу візьмемо наступну гранецентровану кубічну структуру:

Міжатомний інтервал для $[100]$, $[110]$ та $[111]$ неоднаковий.

Якщо виміряти такі фізичні властивості, як електропровідність, модуль пружності, намагніченості тощо, за цими напрямками, то вони будуть різними.



Так, зусилля на розрив монокристалу NaCl у напрямі, перпендикулярному грані, дорівнює 570 г/мм^2 , паралельному діагоналі грані – 1150 г/мм^2 , просторовій діагоналі – 2150 г/мм^2 .

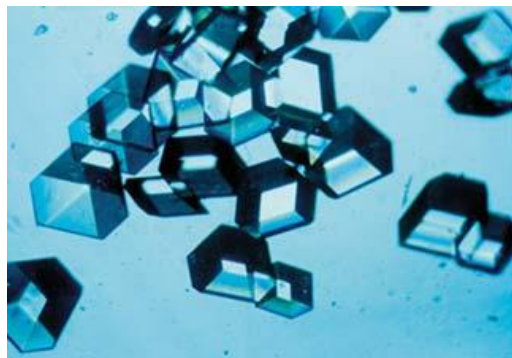


3. **Здатність самоогранятись** – властивість кристалів приймати багатогранну специфічну форму при стаціонарних умовах їх росту.

Багатогранність кристалів визначається неоднаковістю швидкості їх росту в різних напрямках по різних площинах. Характер самоогранки визначається внутрішньою кристалічною структурою речовини.



Кристал галію



Кристали інсуліну

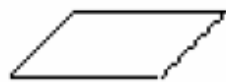


ТЕРМІНОЛОГІЯ КРИСТАЛОХІМІЇ

У кристалохімії використовуються назви, утворені від грецьких слів. Назва **многокутника** складається з чисельника і слова "гон" (гонос – кут). Окрім відомих фігур є ще **дитригон**, **дитетрагон** і **дигексагон**. Дитригон – це шестикутник, у якого всі сторони рівні, а кути рівні через один. Дитетрагон, дигексагон – аналогічні йому восьми- та дванадцятикутники.

У назві **многогранників** – "едр" (едра – грань). Інші назви – похідні від вищеназваних.

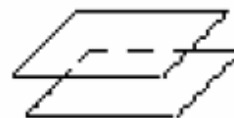
Чисельники	Многокутники	Поліедри
1 – монос		моноедр
2 – ди		діедр
3 – три	тригон, дитригон	
4 – тетра	тетрагон, дитетрагон	тетраедр
5 – пента	пентагон	
6 – гекса	гексагон, дигексагон	гексаедр
8 – окта		октаедр
10 – дека		
12 – додека		додекаедр
Полі – много, багато		поліедр



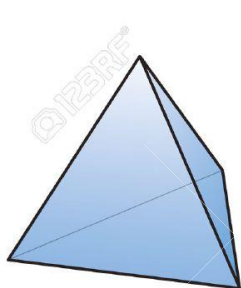
моноедр



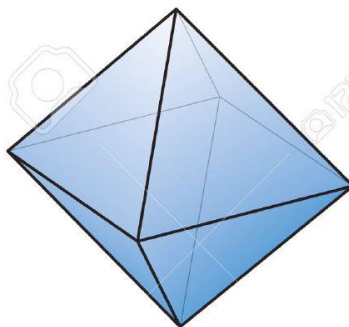
діедр



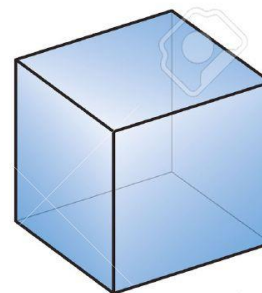
пінакоїд



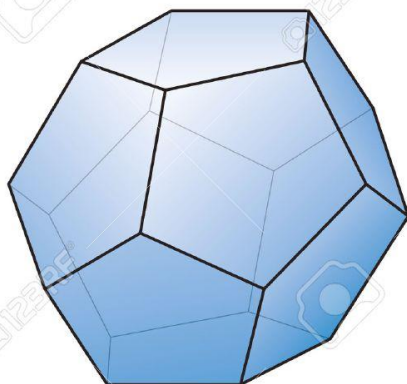
тетраедр



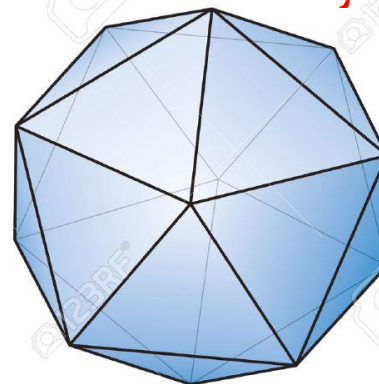
октаедр



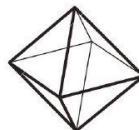
куб



додекаедр



ікосаедр



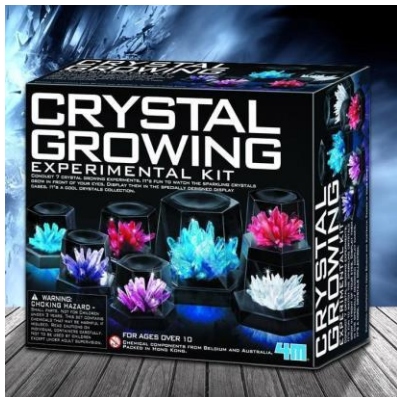
МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

У природі монокристали зустрічаються рідко, тому їх виготовляють штучно: з розчинів, розплавів, газотранспортними реакціями.

1). З РОЗЧИНІВ. Маленький кристал (затравку) підвішують на нитці в кристалізаторі з насиченим розчином цієї речовини. Створюють умови, щоб цей розчин став пересиченим (поступовим зниженням температури). Щоб кристал ріс рівномірно, він обертається. Так вирощують монокристали водорозчинних речовин. Швидкість росту мала (соті частки міліметра за годину), тому кристали вирощують кілька місяців, але вони можуть мати масу десятки кілограмів.

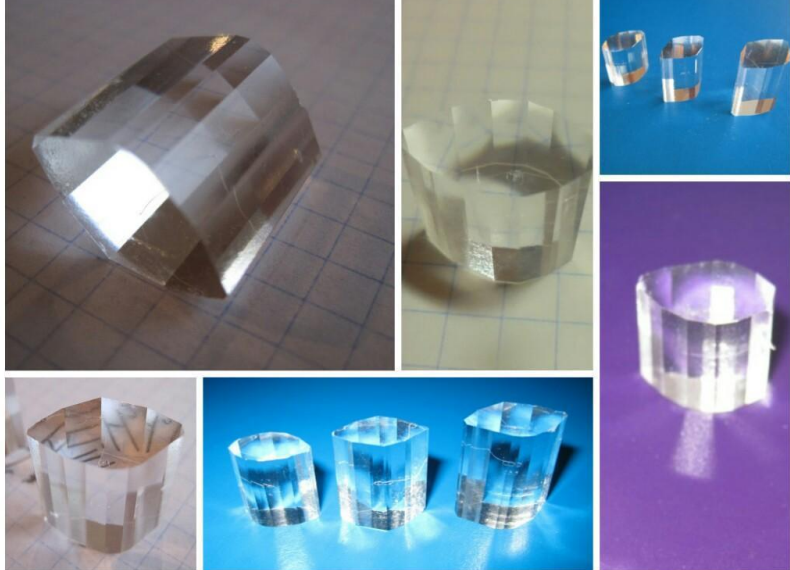
Група водорозчинних кристалів активних діелектриків, які можуть бути вирощені з розчинів:

- кристали сегнетової солі ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$),
- кристали дигідрофосфату амонію ($\text{ADP} - \text{NH}_4\text{PO}_4$),
- кристали дигідрофосфату калію ($\text{KDP} - \text{KH}_2\text{PO}_4$).



EASY TO GROW





**Калій-натрій тартрату тетрагідрат
(сегнетова сіль)**



Калій дигідрогенфосфат



**Калій алюміній-хром дисульфату
додекагідрат (галун)**



**Калій гексаціаноферат(III)
(червона кров'яна сіль)**

МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

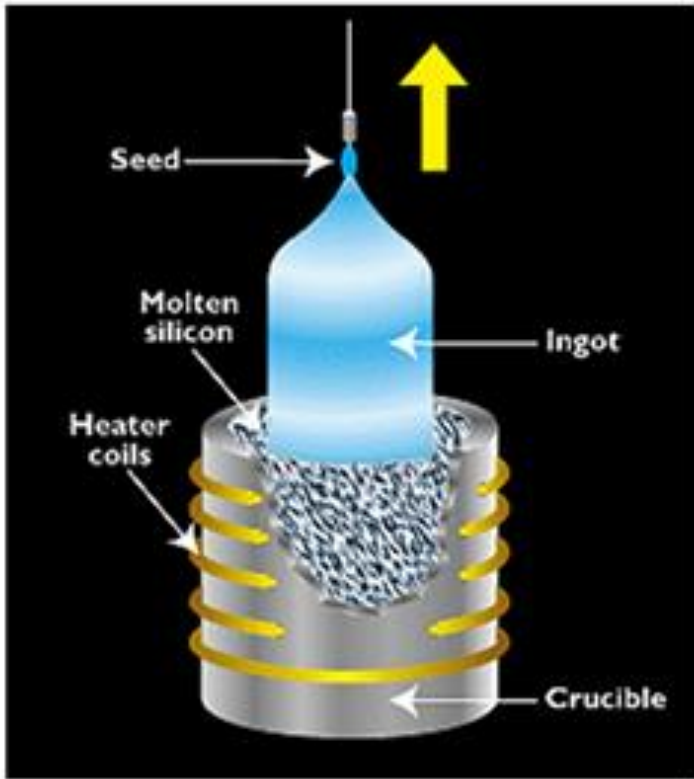
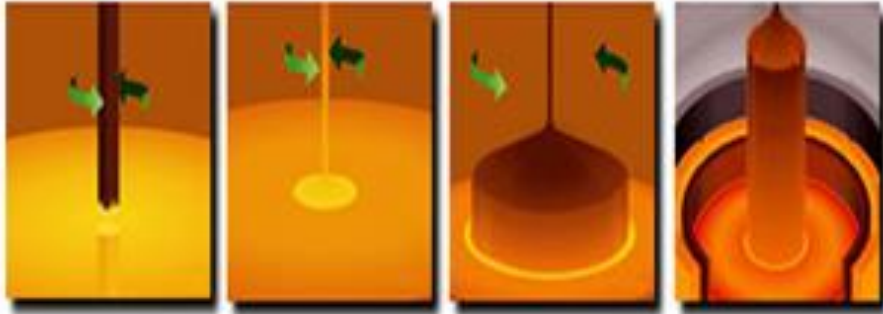
2). З РОЗПЛАВУ. Кристал вирощують з розплаву самої речовини або з розчину у розплаві з іншими сполуками:

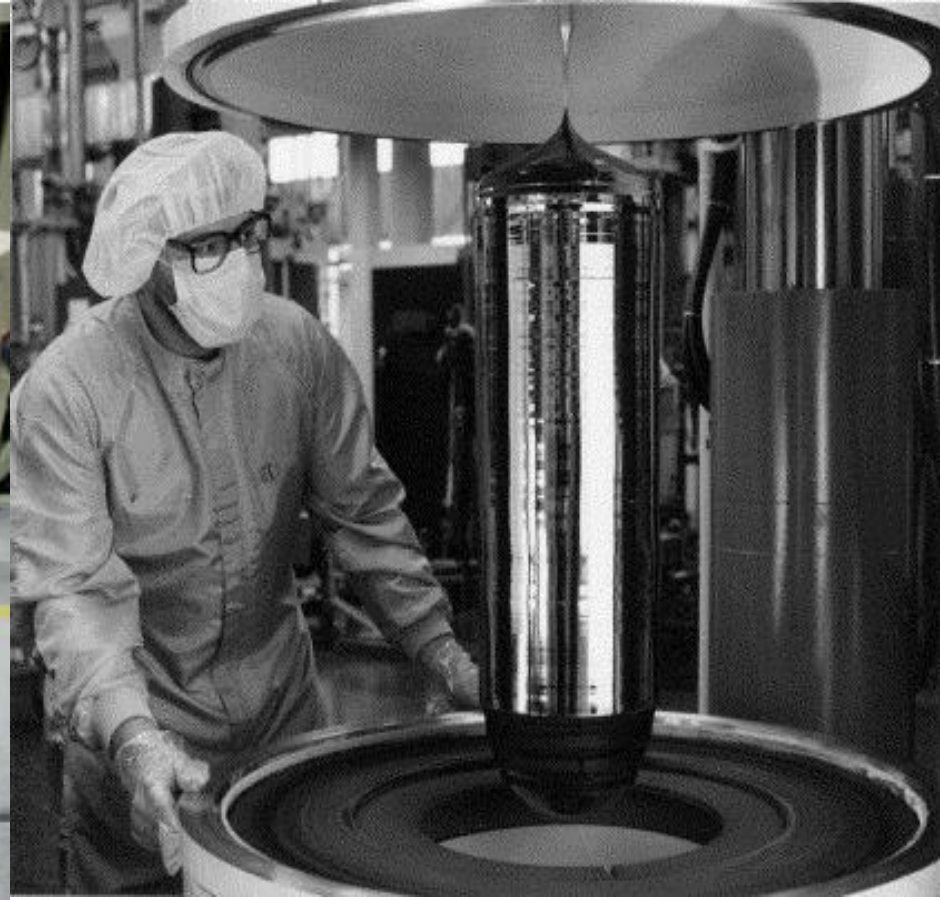
- **Метод ЧОХРАЛЬСЬКОГО** - затравку опускають у розплав, а потім поступово витягують його.

Кристал кремнію вирощується методом Чохральського на Raytheon, 1956 р. Видно індукційну нагрівальну котушку, кінець кристала виходить просто з розплаву. Технік вимірює температуру оптичним пірометром. Одні з найперших кристалів Si становили лише один дюйм у діаметрі.



Метод ЧОХРАЛЬСЬКОГО

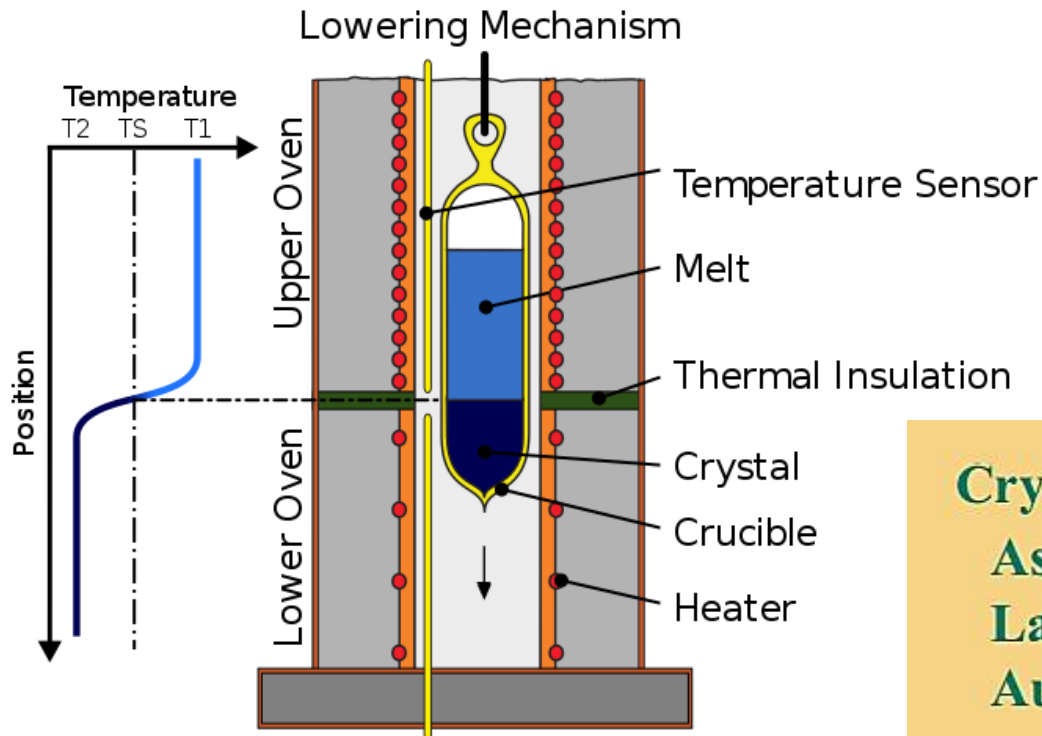




МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

2). **З РОЗПЛАВУ**. Кристал вирощують з розплаву самої речовини або з розчину у розплаві з іншими сполуками:

- **Метод БРІДЖМЕНА** - полікристалічний порошок, розміщений у ампулі, переміщується у вертикальній печі з різною температурою. Коли нижній кінець ампули потрапляє з ділянки з високою температурою у ділянку з більш низькою, починається ріст монокристала, який заповнює з часом всю ампулу. Кристал, що утворився, має форму ампули і називається "буля".

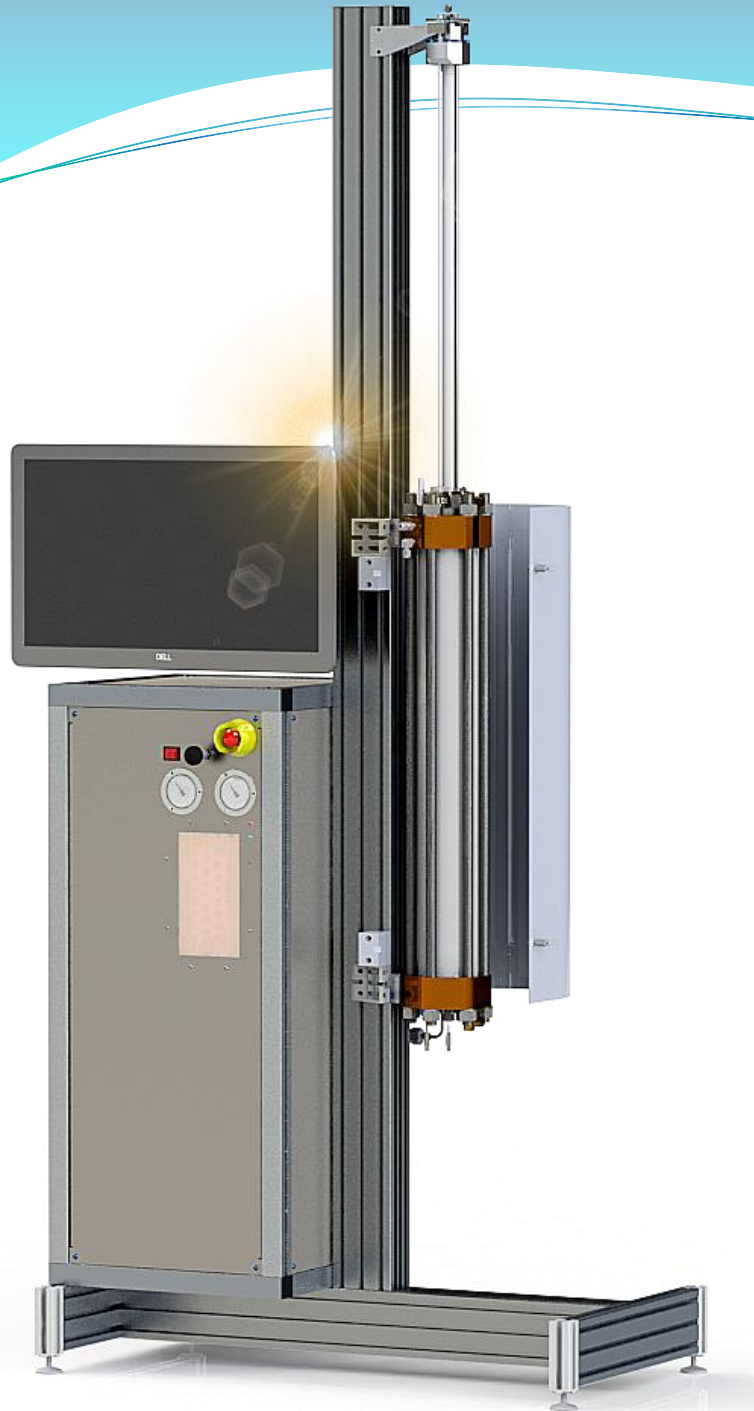


1. Герметизація вихідних матеріалів у ампулі
2. Плавлення
3. Ріст кристалів шляхом пропусканням ампули через зону градієнта температури

Crystals grown:

**As, Ag, LiI, SiAs, SnAs, PrCl₃,
LaCl₃, AgI_{0.3}Br_{0.7}, Ag₆Ge₁₀P₁₂,
AuTe₂, CsMnBr, Cu₁₂Sb₄S₁₃ etc.**

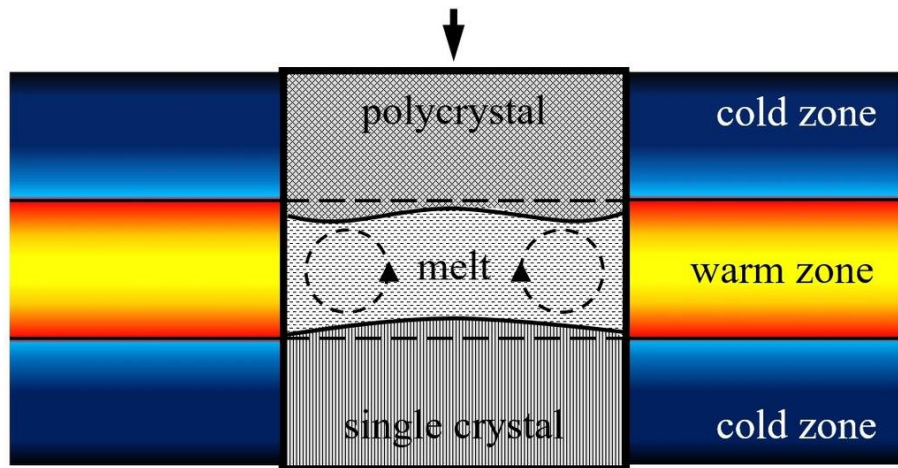
Метод БРИДЖМЕНА



МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

2). **З РОЗПЛАВУ**. Кристал вирощують з розплаву самої речовини або з розчину у розплаві з іншими сполуками:

- **Метод ЗОННОЇ ПЛАВКИ** відрізняється тим, що човник переміщується горизонтально вперед і назад кілька разів, унаслідок чого домішки концентруються на кінцях кристалу, і він очищується.



Метод ЗОННОЇ ПЛАВКИ



Монокристал танталу з високою чистотою (99.999% = 5N), отриманий процесом зонної плавки (циліндричний об'єкт у центрі)