

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ

**Декан Геологического факультета
академик**

_____/Д.Ю.Пушаровский/
« ____ » _____ 20 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ**

Автор-составитель: академик Д.Ю. Пушаровский

**Уровень высшего образования:
Магистратура**

**Направление подготовки:
05.04.01 Геология**

**Направленность (профиль) ОПОП:
Магистерская программа
Кристаллография и кристаллохимия ИМ**

Форма обучения:
Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методическим Советом Геологического факультета
(протокол № _____, _____)

Москва 2019

На обратной стороне титула:

Рабочая программа дисциплины (модуля) разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Геология» (*программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки*) в редакции приказа МГУ от 30 декабря 2016 г. №1674

Год (годы) приема на обучение – 2019

Цель и задачи дисциплины

получение студентами теоретических знаний и практических навыков, связанных со структурной обусловленностью технологически важных физических свойств кристаллов и особенностями их состава.

Задачи:

- 1) Изучение корреляций между физическими свойствами и структурными особенностями кристаллов.
- 2) Представление о связи симметрии кристаллов и их морфологии. Типы окраски и люминесценции кристаллов и их интерпретация в рамках физических теорий – зонной, кристаллического поля и теории молекулярных орбиталей. Особенности лазерных кристаллов.
- 3) Оптические, магнитные и электрические свойства кристаллов. Представления о симметрии магнитных кристаллов. Структурные типы сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Структурные особенности электридов квазикристаллов.
- 4) Ионная проводимость и современные представления о высокотемпературной сверхпроводимости.
- 5) Минералы как прототипы новых материалов с ионообменными и сорбционными свойствами.
- 6) Минералы и минералоподобные соединения как компоненты термостойких керамик и матриц-иммобилизаторов токсичных и радиоактивных элементов.
- 7) Новые композиционные строительные материалы: минералогический аспект.

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, профессиональный цикл, обязательные дисциплины, курс – I, семестр – 1.

2. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия: освоение дисциплин Высшая математика, Информатика, Физика, Химия общая, Теоретическая кристаллохимия, Рентгенография минералов, Рентгеноструктурный анализ

3. Результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников.

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины (модуля):

Способность применять на практике знания фундаментальных и прикладных разделов дисциплин, определяющих профиль подготовки (ОПК-4.М)

Способность использовать кристаллохимический и рентгеноструктурный анализ для теоретических и экспериментальных исследований в области кристаллографии и кристаллохимии (СПК-1.М)

Способность обобщать и использовать результаты исследований для выявления новых явлений, закономерностей, законов и теоретических положений в области кристаллографии и кристаллохимии (СПК-4.М)

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):

знать: Основные структурные типы минералов и их синтетических аналогов. Физические основы дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, основные используемые методы получения рентгендифракционных данных, их анализ и способы обработки.

уметь: Применять методы рентгенографии и использовать полученные результаты для интерпретации физических свойств кристаллов.

владеть: Основами современной химии и физики твердого тела, представлениями о методах исследования и нанокристаллов в геологии, методами сбора экспериментальных данных с использованием современного рентгеновского оборудования, способами обработки

полученного материала в различных специализированных комплексах и с использованием современных баз данных.

4. Формат обучения – лекционные и семинарские занятия (*отметить, если дисциплина или часть ее реализуется с использованием электронного обучения и (или) дистанционных образовательных технологий*)

5. Объем дисциплины (модуля) составляет **3** з.е., в том числе **108** академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (**8** часов – занятия лекционного типа, **20** часов – занятия семинарского типа), **80** академических часа на самостоятельную работу обучающихся. Форма промежуточной аттестации – экзамен

6. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Курс “Структура и свойства кристаллов” включает следующие основные разделы:

- связь структуры и морфологии; При этом подчеркивается, что влияние на огранку условий кристаллизации во многом обусловлено структурными особенностями кристалла;
- современное представление о природе окраски и люминесценции кристаллов интерпретируется в рамках трех физических теорий – зонной, теории кристаллического поля и теории молекулярных орбиталей;
- показана привязка оптических констант к структурным элементам кристалла и тем самым выявляется корреляция оптических свойств и структуры кристаллов;
- рассмотрены разные типы магнитного упорядочения и с использованием элементов магнитной симметрии дается описание магнитных структур;
- специальный раздел посвящен электрическим свойствам кристаллов диэлектриков, пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, электридов, ионных проводников и высокотемпературных сверхпроводников

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы * (виды самостоятельной работы – эссе, реферат, контрольная работа и пр. – указываются при необходимости)
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Занятия лабораторного типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Введение.		2		2		4
Морфология и структура кристаллов. Теоретические габитусы. Кристалло-морфологическая эволюция минералов				2		4
Основные типы окраски минералов и их интерпретация в рамках физических теорий. Основы физики минералов. Понятие о термах. Интерпретация окраски на основе электронных переходов.		2		4		4
Люминесценция в кристаллах и лазерные свойства кристаллов. Твердотельные, газовые и полупроводниковые лазеры.				2		4
Кристаллооптика. Оптическая индикатрисса и структурные элементы в кристалле.						4
Природа магнитных свойств и типы магнитного упорядочения. Структурные особенности ферромагнетиков. Магнитная симметрия		2		4		4
Полярные направления в структурах кристаллов. Пьезоэлектрики и пирозэлектрики. Симметрия сегнетоэлектриков и их основные структурные типы.				4		20 реферат
Отличие полупроводников от металлов. Электронные и дырочные полупроводники. Полупроводниковые выпрямители электрического тока. Структурные особенности электридов.				2		16
Смешанные каркасы в структурах ионных проводников. Современные представления о высокотемпературной сверхпроводимости и структурах кристаллов, обладающих этим свойством.		2		2		20
ИТОГОВАЯ АТТЕСТАЦИЯ		8		20		экзамен
ВСЕГО	108		6	28		80

Содержание разделов дисциплины:

Введение.

Структурная обусловленность физических свойств кристаллов. Выявление этих зависимостей – одна из задач структурных определений. Математический аппарат, используемый для описания физических свойств. Краткий обзор проблематики этих исследований.

Связь внешней формы кристаллов с их основными структурными элементами. Развитие представлений об этой проблеме в работах О.Браве, Е.С.Федорова, П.Нигли, В.С.Соболева. Иллюстрация этих корреляций на примере силикатов с различными типами кремнекислородных комплексов. Волокнистая форма кристаллов слоистых силикатов. Ленточно-слоистые силикаты и модулярная минералогия. 24 идеальных габитуса кристаллов. Применение метода Вульфа-Делоне для определения идеального габитуса. Связь простых форм и межплоскостных расстояний. Влияние подвижности химических элементов в минералообразующей среде на огранку кристалла. Кристаллохимия минерализаторов. Кристалломорфологическая эволюция минералов. Зональность флюоритовых месторождений. Взаимное соответствие морфологии различных минералов в процессе их кристаллизации (касситерит – анатаз).

Природа и типы окраски кристаллов. Основные периоды в их изучении. Положение световых лучей в спектре электромагнитных волн. Способы построения кривых спектрального поглощения. Электронные переходы в атомах металла и диэлектрика. Современное понимание процессов, связанных с электронными переходами и приводящих к возникновению окраски кристаллов. Зонная теория. Связь поглощения световых лучей с шириной запрещенной зоны. Окраска алмаза, связанная с внедрением примесей азота и бора. Энергия электронов 3d орбиталей у атомов переходных элементов в кристаллическом поле. Окраска, связанная с расщеплением электронных уровней переходных элементов, атомы которых расположены в октаэдрах и тетраэдрах. Понятие о высоко- и низко-спиновых состояниях. Описание электронных переходов с помощью «термов». Окраска, связанная с дефектами кристаллических структур. Электронно-дырочные центры в кристалле. Электронные F-центры в структуре флюорита. Окраска дымчатого кварца (раухтопаза) и аметиста, связанная с образованием дырочных V-центров в их структурах. Способы регенерации окраски. Основы теории молекулярных орбиталей и ее применение для интерпретации окраски сапфира. Энергия связывающих и разрыхляющих орбиталей. Рентгеновская диагностика палыгорскита в краске «Голубая майя», как пример решения задач экологической минералогии.

Люминесценция в кристаллах. Фосфоресценция и флюоресценция. Применение кристаллов-люминофоров. Основные группы люминофоров. Типы люминесценции (фото-, рентгено-, катодо-, электро-, термо-). Правило Дж.Г.Стокса. Визуализация ИК-излучения. Вспышечные и гасящие люминофоры. Интерпретация люминесценции в рамках зонной теории и теории кристаллического поля. Влияние содержаний атомов-активаторов на люминесцентное свечение. Индикаторная роль люминесценции при поисках месторождений минерального сырья. Монокристалльные сцинтилляторы. Вольфрамат свинца со структурой шеелита и его применение в ЛНС (большом субатомном коллаидере ЦЕРНа).

История создания источников монохроматического когерентного излучения. Иттро-алюминиевый гранат в первом лазере. Принцип работы твердотельных лазеров. Роль метастабильного энергетического уровня в создании когерентного монохроматического

света. Газовые лазеры и понятие о сенсбилизации. Принцип работы полупроводниковых лазеров. GaAs, GaP в полупроводниковых лазерах. Передача информации с помощью лазерного луча. Материалы в двухслойных световодах и технология их создания. Лазеры и голография. Лазерные источники монохроматического возбуждения световых волн с измененными частотами в рамановской спектроскопии. Кристаллы, управляющие лазерным лучом. Европейский проект создания крупного рентгеновского лазера.

Связь оптических свойств и структурных особенностей кристаллов. Поляризованный свет. Показатель преломления. Закон Снелиуса-Декарта. Двупреломление кристаллов. Волновая поверхность и поверхность показателя преломления. Оптически положительные и оптически отрицательные кристаллы. Оптическая индикатриса. Оптически одноосные и двуосные кристаллы. Оптическая дисперсия. Связь поляризуемости атомов с показателем преломления. Факторы, влияющие на показатель преломления. Анизотропия поляризуемости. Привязка оптических характеристик к структурным элементам в кристалле. Структурные особенности полиморфов SiO_2 , Al_2SiO_5 и CaCO_3 , влияющие на плотность и показатели преломления. Оси оптической индикатрисы в структуре малахита. Оптические свойства твердых растворов. Двупреломление в слоистых силикатах. Плотность и показатель преломления. Формула Глэдстона, модифицированная Мандарино. Удельная рефракция и ее роль в структурном моделировании. Бриллиантовая огранка алмаза, основанная на полном внутреннем отражении.

Магнитные свойства кристаллов. Современное магнитное материаловедение. Возникновение магнитного поля. Направление и величина магнитного момента. Правило правой руки. Магнитный момент изолированного атома и его связь с числом неспаренных электронов. Связь магнитного и механического моментов. Гиромагнитное отношение. Магнитные моменты ионов в зависимости от числа неспаренных электронов. Различные типы упорядочения атомных магнитных моментов в кристалле. Диамагнетики, аномальные диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики (MnO), ферримагнетики. Проявление обменных взаимодействий между электронами в атомах ферромагнетиков на картах деформационной электронной плотности. Магнитные свойства соединений со структурами веберита и пирохлора, зависящие от состава октаэдрических слоев A_3B и AB_3 . Магнитная симметрия и ее дополнительные элементы. Описание магнитных структур с использованием элементов черно-белой симметрии. Магнитные свойства обогащенных кислородом наночастиц Si_7O_{19} с активными формами кислорода, которые определяют их токсичность.

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов. Дипольный момент. Диполи в кристаллах. Поляризация электронного и ионного смещения. Электрострикция и пьезоэффект. Виды симметрии кристаллов, в которых возможен пьезоэффект. Пироэлектрики – кристаллы со спонтанно поляризованным состоянием. Отличие линейных пироэлектриков от сегнетоэлектриков. Виды симметрии, характерные для пироэлектриков. Доменное строение сегнетоэлектриков. Состав и структура линейного пироэлектрика турмалина. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля у диэлектриков, параэлектриков и сегнетоэлектриков. Диэлектрическая проницаемость. Антисегнетоэлектрики – их структурные особенности. Основные типы сегнетоэлектрических кристаллов – дигидрофосфат калия, титанат бария, танталат и ниобат Li , $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{REE}$ со с.т. K , W -бронз и др. Сегнетоэлектрические кристаллы со с.т. веберита.

Основное отличие полупроводников от металлов и диэлектриков. Одноэлементные полупроводники IV группы и сложные двухэлементные $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Основные типы полупроводников. Полупроводники с электронной и дырочной проводимостью. Влияние

примесей внедрения и замещения на характер проводимости. Определение типа проводимости на основе эффекта Холла. Зависимость проводимости Si от концентрации примесей. Применение полупроводников с разной проводимостью для преобразования переменного тока в постоянный.

Электриды – материалы со слабой электронной проводимостью. Получение электридов с использованием краун-эфира. Электриды в качестве прозрачных оксидных проводников (ТСО) – материалов прозрачных для света, проводящих ток. Электриды с локализованными и делокализованными электронами. Их оптические спектры поглощения. Электриды среди минералов – цеолиты, Na_2HeO (He с нулевым зарядом, атомы O, замененные на 2e – в пустых кубах антифлюоритовой структуры). Хлор-майенит первый термически стабильный электрид. Электриды цинкит ZnO с добавками Al, Ga и In, а также (In,Sn)-оксид с добавкой F и их применение в сенсорных батареях, незамерзающих стеклах, фотоэлектронных панелях солнечных батарей.

Ионная проводимость в кристаллах. Электронная структура ионов, способствующая ионному транспорту. Смешанные каркасы в структурах ионных проводников. Насикон и фоскан: особенности состава, влияющие на ионную проводимость. Возрастание проводимости с ростом температуры у Li,Zr,Nb-фосфатов. Анизотропия ионной проводимости как следствие распределения катионных вакансий. Экспериментальное подтверждение структурных изменений при нагреве (Li,P,Ge,Mo) оксидного ионного проводника. Анизотропные тепловые поправки атомов K в структуре $\text{K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}$, как показатель ионной проводимости.

История открытия сверхпроводимости. Кристаллохимические особенности первых сверхпроводников. Связь валентно-электронной концентрации и температуры сверхпроводимости. История открытия высокотемпературной сверхпроводимости. Основные группы высокотемпературных сверхпроводников и особенности их структур и состава. Число Cu,O-слоев в структурах купратов как фактор, влияющий на T_c высокотемпературных оксидных сверхпроводников. Новые сверхпроводники, полученные в системе Fe-As. Эффект Майснера. Движение поездов и скейтбордов, основанное на этом эффекте. Сверхпроводящие свойства H_2S и металлического H_2 при высоком давлении – возможных компонент гигантских газовых планет Юпитера и Сатурна.

Технология постановки цели - предполагает формулировку целей через результаты обучения, выраженные в таких действиях учеников, которые можно реально оценить. Цели ранжируются по уровням: знание, понимание, применение, синтез, анализ, оценка.

Технология обучения как учебного исследования - основные этапы: столкновение с проблемой, сбор данных («верификация»), сбор данных (экспериментирование), построение объяснения, анализ хода исследования, выводы.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Текущий контроль усвоения дисциплины осуществляется при сдаче каждым студентом выполненных лабораторных/практических/расчетных работ (при наличии).

Для текущего контроля студентов в ходе семестра проводятся контрольные работы/опросы.

Примерный перечень вопросов для проведения текущего контроля/ Темы конт рольных работ :

Природа и типы окраски кристаллов
Окраска алмаза, связанная с внедрением примесей азота и бора
Структурная обусловленность оптических свойств кристаллов
Закон Снелиуса-Декарта
Дипольный момент. Диполи в кристаллах
Основное отличие полупроводников от металлов и диэлектриков
Особенности строения и свойства электридов.
Магнитные свойства обогащенных кислородом наночастиц Si_7O_{19}
Смешанные каркасы в структурах ионных проводников
Связь валентно-электронной концентрации и температуры сверхпроводимости

Расчетные домашние задания:

С использованием термов запишите возможные электронные переходы катиона Ti^{3+} ($3d^1$). Кристалл имеет гранецентрированную ячейку. Объяснить, параллельно каким направлениям будут наиболее развитые грани и почему

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов при промез ут очной ат т ест ации:

Причины окраски минералов с переходными элементами, расположенных в кислородных октаэдрах и тетраэдрах.
Сегнетоэлектрики и пирозэлектрики.
Электронно-дырочные центры как причина окраски.
Проводимость металлов и полупроводников.
Электронная и дырочная проводимость полупроводников.
Особенности структуры, влияющие на проводимость полупроводников
Привязка оптической индикатрисы к доминирующим структурным фрагментам.
Ионная проводимость в кристаллах.
Электронные переходы в лазерных кристаллах.
Структурные особенности ВТСП.
Типы магнитного упорядочения.
С использованием термов запишите возможные электронные переходы катиона Ti^{3+} ($3d^1$). Кристалл имеет гранецентрированную ячейку. Параллельно каким направлениям будут наиболее развитые грани? Почему?
Люминесценция в кристаллах.
Особенности строения серпентиновых минералов и их морфология.
Симметрия магнитных свойств.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: Структурной обусловленности физических (морфология, окраска) и технологически важных (лазерных, магнитных,	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематическое знание

нелинейно-оптических и электрических свойств кристаллов				
Умения: Понимать подходы к решению современных проблем материаловедения и физики минералов	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает неточности не принципиального характера	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение связать физические свойства кристаллов с особенностями их структур.	Успешное умение использовать структурные данные для предсказания ряда физических свойств (морфологии, окраски, ионного обмена и проводимости)
Владения: Современной информацией, связанной с установлением как прототипов перспективных материалов и минералообразованием как основы для разработки природоподобных технологий	Отсутствие понимания корреляций между рассмотренным и в курсе физическими свойствами кристаллов и особенностями их состава и структуры	Фрагментарные знания по рассмотренным в курсе проблемам	В целом видна работа студента и освоен материал, связанный с пониманием природы широкого спектра физических свойств, но есть некоторые пробелы.	Очевидна компетентность и грамотное изложение ответов по представленным в курсе проблемам

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

основная литература:

Пуцаровский Д.Ю. «Структура и свойства кристаллов». М.-МГУ, 1982, 105 с.

Костов И. «Минералогия». М.-МИР, 1971,

дополнительная литература

Леонюк Н.И., Мальцева Л.И. Применение метода Вульфа-Делоне при оценке габитусов кристаллов. *Кристаллография*, 1980, т.25, №5, 916-920.

Григорьев Д.П., Евзикова Н.З., Зидарова Б. и др. Кристалломорфологическая эволюция минералов. Сыктывкар, 1981, серия препринтов «Научные доклады» вып. 76, 28с.

Бахтин А.И., Горобец Б.С. «Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах». Казань – КГУ, 1992, 233с.

Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. «Цвета минералов». Труды минерал. Музея АН СССР, 1963, №14.

- Григорьев Д.П., Абакумова Н.Б. «От чего «болеют» цветные камни?». *Природа*, 1975, №1.
- Марфунин Ф.С. «Введение в физику минералов». М., «Недра», 1974.
- Платонов А.Н. «Природа окраски минералов». Киев, «Наукова думка», 1976.
- Файф У. «Введение в геохимию твердого тела». М., «Мир», 1967.
- Bloss D.F. "Crystallography and Crystalchemistry". N-Y., 1971.
- Brown R. "Les Lasers: Instruments de la technique modern. Larousse, Paris, 1969, 192p.
- Голубев А.М., Калинин В.Б., Максимов Б.А. Четыре типа суперионных проводников. *Кристаллография*, 1999, т.44, №6, 1014-1016.
- Таращан А.Н. «Люминесценция минералов». Киев, 1978.
- Бацанов С.С. «Структурная рефрактометрия». М., «Высшая школа», 1976.
- Татарский В.В. «Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов». М., «Недра», 1965.
- Бейзер А. «Основные представления современной физики». М., «Атомиздат», 1973.
- Желудев И.С. «Основы сегнетоэлектричества». М., Атомиздат, 1973.
- Вул Б.М. «К истории открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария». В кн.: «Титанат бария». М., Наука, 1973.
- Шаскольская М.П. «Очерки о свойствах кристаллов». М., Наука, 1978.
- Шафрановский И.И. «Лекции по кристалломорфологии». М.-«Высшая школа», 1968.
- Nassau K. "The origins of color in minerals. Amer. Mineral.", 1978, v.63, N3-4.
- Гафт М.Л., Горобец Б.С. и др., «Связь люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями минералов марганца. 1981, т.3, №2.
- Белов К.П. «Редкоземельные магнитные материалы». *Природа*, 1975, №2.
- Бляссе Ж. «Кристаллохимия феррошпинелей». М., «Металлургия», 1968.
- Bednorz J.G., Muller K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys.*, 1986, B, v.64, N2, 189-194.
- Parthe' E. *Cristallochimie des structures tetraedriques*. N-Y., 1972, 349 p.

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения пакеты программ

Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint (при необходимости)

В) Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем, *базы данных ICSD, ICDD*

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

Д) Материально-технического обеспечения: - компьютерный класс, рассчитанные на группу из 8 учащихся с лицензионным программным обеспечением, включающим современные специализированные программы для обработки рентгендифракционных данных и базы данных;

- уникальная коллекция моделей кристаллов и их структур, окрашенных поделочных и полудрагоценных кристаллов

- мультимедийный проектор

.

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватель (преподаватели) – Д.Ю. Пушаровский

11. Автор (авторы) программы – Д.Ю. Пушаровский