



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Синопальников Никита Игоревич

Курсовая работа

**Реконструкция термодинамически-равновесной огранки
эсколаита.**

Eskolaite thermodynamic equilibrium habitus reconstruction.

Заведующий кафедрой:

академик РАН, профессор В.С. Урусов

Научный руководитель:

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук С.М. Аксенов

доктор химических наук, профессор Н.Н. Еремин

Москва

2014

Содержание

Введение	3
Глава 1. Факторы, определяющие огранку кристалла	4
Глава 2. Общие сведения о эсколаите	10
Глава 3. Реконструкция термодинамически-равновесной огранки эсколаита	13
Заключение	15
Литература	16

Введение

В настоящее время достигнуты существенные успехи в области предсказания наиболее энергетически выгодной при заданных термодинамических условиях кристаллической структуры и ее физических свойств, таких как фононный спектр, механические свойства, пьезоэлектрические и т.д.

К сожалению, до последнего времени значительно меньше внимания уделялось проблеме теоретического предсказания морфологии кристаллов на современном уровне.

Огромный интерес для кристаллохимии представляют процессы, происходящие на поверхности кристалла как пограничной области кристалл – внешняя среда. Каким бы богатством граней не обладал кристалл, выросший под влиянием внешней среды, можно выделить грани и комбинации простых форм, которые незаметно проявляются при любых условиях роста. Поэтому особый интерес имеет та форма роста, которая определяется кристаллической структурой. Впервые тезис о связи равновесной формы кристалла с его кристаллической структурой был выдвинут ещё в работах О. Браве в середине 19 в. Он высказал положение о зависимости скорости роста от плотности узлов решетки, введя термин “ретикулярная плотность грани”. Это понятие сохранилось и в наши дни как один из важнейших факторов определяющих конечную форму кристалла.

В настоящей работе мы изучим факторы, определяющие огранку кристалла, изучим программный пакет WinShape и в ней же реконструируем огранку идеального и природного кристалла эсколаита.

Глава 1. Факторы, определяющие огранку кристалла

Следуя Браве, “идеальный габитус” кристалла может быть определен в простейшем случае в соответствии с ретикулярными плотностями R_{hkl} отдельных граней (либо ретикулярной площадью S_{hkl}). Расчет ретикулярной площади, например, для ромбических кристаллов осуществляется по формуле:

$$S_{hkl}^2 = h^2 S_{(100)}^2 + k^2 S_{(010)}^2 + l^2 S_{(001)}^2 \quad (1)$$

Впоследствии правило Браве было поставлено на термодинамическую основу в работах Кюри, Гиббса и Вульфа, которые показали, что минимум поверхностной энергии $E_{пов}$ при данном объеме кристалла достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их поверхностным энергиям (рис. 1.1)

$$h_1 : h_2 : h_3 = E_{пов1} : E_{пов2} : E_{пов3} \quad (2)$$

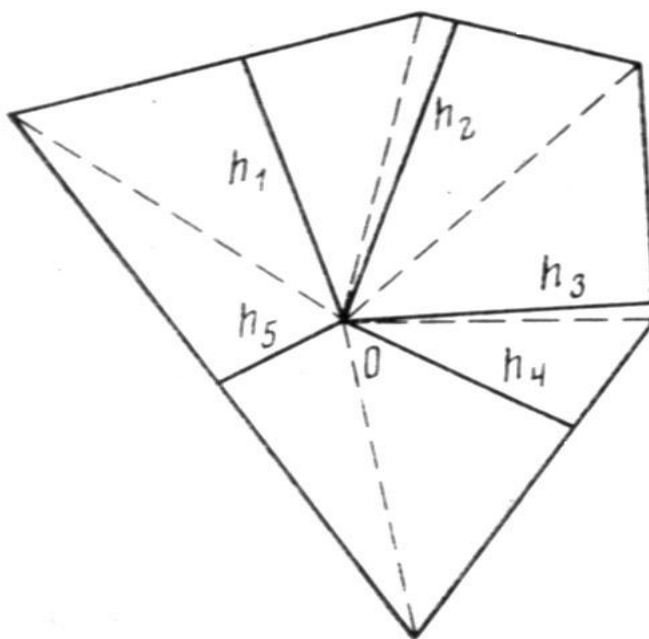


Рис. 1.1. Определение теоретического габитуса согласно Вульфу.

Давно известно, что в огранке кристалла принимают участие лишь грани с максимальными межплоскостными расстояниями (небольшими индексами Миллера) [Donnay J.D.H., Harker D., 1937], следовательно число возможных простых форм ограничено. Тогда расстояния от центра кристалла до

поверхности грани будут обратно пропорциональны ретикулярным плотностям R_{hkl} [Wulff G., 1905] (рис. 1). В итоге идеальная огранка кристалла определяется пересечением наиболее близко расположенных к центру кристалла плоскостей. Формулы (1) и (2) дают представление о том, почему кристалл NaCl ограняется почти всегда гексаэдром (рис 2), а не другими простыми формами. Тем не менее огромное число систематических отклонений в развитии форм большого числа кристаллов от “идеальной” указывает на то, что правило Браве нельзя применять только в его первоначальной примитивной форме.



Рис. 2 Кристалл NaCl

Так, у кристаллов кварца максимальная ретикулярная плотность наблюдается у пинакоида (0001), который практически не проявляется в огранке. В 1918г. Ниггли внес поправку в классическую формулировку закона Браве, указав, что морфология кристалла определяется не только трансляциями, но и нетрансляционными элементами симметрии пространственной группы, а в 1937 г. Донней и Харкер [Donnay J.D.H., Harker D., 1937] установили, что морфологическая важность грани зависит от элементов симметрии, перпендикулярных ей: грани, перпендикулярные простым осям и плоскостям симметрии, морфологически важнее, чем грани, перпендикулярные винтовым осям тех же порядков и плоскостям скользящего отражения. Донней и Харкер разработали поправочные таблицы для различных

пространственных групп, учитывающих эффекты центрирования решетки, наличие винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. Уточнение закона Браве учетом элементов симметрии пространственной группы позволило объяснить ряд наблюдаемых отклонений от закона в классической формулировке. Так, отсутствие пинакоида (0001) на кристаллах кварца объясняет этим путем наличие тройных винтовых, а не простых осей симметрии, перпендикулярных граням данной формы.

Все эти поправки не учитывают природу атомов и особенности химической связи в кристаллах. На качественном уровне впервые попытку учесть характер химической связи как фактор, контролирующей огранку кристалла, предприняли Хартман и Пердок в 1955 г. [Hartman P., Perdok W.G., 1955]. Они показали, что важнейшие морфологические законы кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил химической связи в структуре – эти цепочки принято называть символом “PBC” (от английских слов “Periodic Bond Chain”). Важнейшие грани кристалла по теории PBC – это плоскости, параллельные по меньшей мере двум векторам PBC.

С развитием метода атомистического моделирования появилась возможность расчёта поверхностных свойств кристалла, в том числе и поверхностной энергии граней на строгом количественном уровне, что сделало метод исключительно привлекательным для специалистов в области роста кристаллов [Woensdregt C.F., 1992]. Общий подход к расчету кристаллических поверхностей состоит в следующем. На первом этапе конструируются вероятные гипотетические поверхности кристаллические поверхности, а на втором происходят вычисление и оптимизация их структурных свойств. Каждая кристаллическая поверхность описывается двумя своими характеристиками: индексами Миллера (hkl), определяющими пространственную ориентацию плоскости раскола и так называемые сдвигом – смещением этой плоскости относительно начала координат. В простейших высокосимметричных случаях огранка кристалла может определяться одной простой формой с единственным значением смещения, например (100) грань в структуре NaCl. В большинстве случаев ситуация более сложная и огранка определяется взаимоотношением индексов и сдвигов для нескольких отличающихся по своей структуре поверхностей.

Для статической энергетической оценки поверхностей кристалла с различными индексами при 0 К Таскером разработан методический приём,

аналогично модели Мотта-Литтлтона, общая схема которого приведена на рис. 3.

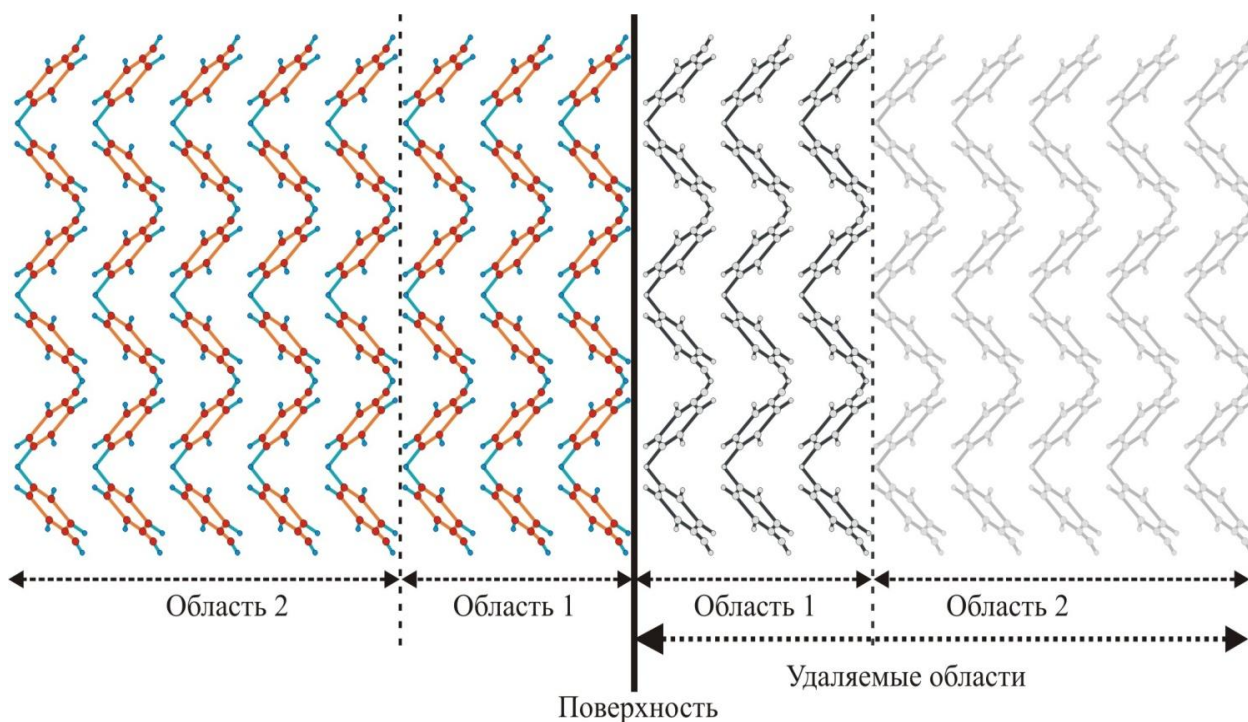


Рис. 3. Общая схема расчета поверхности кристалла с использованием двухслоевой методики.

Объем кристалла разделяется поверхностью грани на два блока, каждый содержащий две области – область 1 и область 2, периодически в направлениях, параллельных исследуемой грани. В области 1, непосредственно примыкающей к поверхности, находится несколько повторяющихся слоев в глубину (около 200 атомов в ячейке повторяемости). Атомам в этой области разрешено смещаться из своих стартовых позиций в процессе оптимизации. В области 2, имитирующей глубинные слои кристалла, содержится на порядок больше повторяющихся слоев, в которых атомы фиксированы в своих позициях. Энергии областей определяются как сумма энергий взаимодействий между всеми атомами в них. Область 2 вводится для того, чтобы полная энергия взаимодействий в области 1 (особенно в ее удаленных от поверхности частях) определялась правильно. При этом объем кристалла моделируется двумя блоками одновременно, в то время как поверхность представлена единственным блоком с границей область 1 – область 1 (удаляемая). Заметим, что оба блока должны быть достаточных размеров для обеспечения сходимости поверхностной энергии до принятой точности 0.001 дж/ .

Полная энергия кристалла содержащего два таких блока должна учитывать энергию взаимодействия в области 1 E_{11} , области 2 E_{22} и энергию взаимодействия E_{12} между областями 1 и 2.

Для дальнейшего расчета поверхностной энергии грани энергия области 2 не существенна, так как характеризует энергию неискаженного объемного кристалла. Отметим, что в расчетах кристаллических поверхностей используют две энергетические характеристики грани – собственную поверхностную энергию $E_{нов}$ и так называемую энергию присоединения $E_{прис}$. Первая является мерой термодинамической стабильности грани кристалла и может быть определена в рамках двухслойной методики следующим образом:

$$\frac{E - E_{кр}}{A} = E_{нов} + E_{прис} \quad (3)$$

где E – полная энергия кристалла, состоящая из двух блоков, $E_{кр}$ – полная энергия кристалла с образованной поверхностью, A – площадь грани. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{нов}$ (не больше нескольких дж/см²). Отрицательные величины поверхностной энергии указывают на активное растворение кристалла.

Энергия присоединения $E_{прис}$ связана с дополнением стехиометрического слоя материала к изучаемой поверхности:

$$E_{прис} = E_{нсл} - E_{исл} \quad (4)$$

Где $E_{нсл}$ – полная внутренняя энергия поверхностного блока, содержащая n слоев, а $E_{исл}$ – полная энергия изолированного одиночного слоя. Из данного определения следует, что для устойчивой грани $E_{нов}$ должна иметь отрицательную величину. Достаточно часто величину $E_{нов}$ связывают с кинетикой роста кристалла в определенных направлениях из-за очевидной связи между относительной энергетической выгодой добавления нарастающего слоя и скоростью роста кристалла в этом направлении. Следовательно, грани с максимальными $E_{нов}$ должны расти наиболее быстро и не будут участвовать в огранке кристалла.

Таким образом, теоретический габитус кристалла может быть определен с помощью величин $E_{нов}$ (моделирование роста в условиях термодинамического равновесия) или $E_{прис}$ (кинетический контроль роста), при этом конечные результаты должны быть схожими. Для определения габитуса необходимо рассчитать энергии всех возможных граней, которые

могут принимать участие в огранке. Уменьшению числа вероятных граней способствует, во-первых, то обстоятельство, что заряженные грани крайне нестабильны, и во-вторых, симметрия кристалла дает эквивалентные значения σ_h для плоскостей с различными индексами Миллера, принадлежащие одной простой форме. Следуя принципам равновесной термодинамики, вклад определенной грани в общую поверхность кристаллического многогранника будет обратно пропорционален его σ_h [Gibbs J.W., 1928]. Если же рассматривать морфологию кристалла с позицией кинетики роста [Hartman P., Vennema P., 1980], то вклад некоторой определенной грани в общую поверхность будет обратно пропорционален отрицательной величине $\ln \sigma_h$ для этой грани.

Глава 2 – Общие сведения о эсколаите

Эсколаит (Eskolaite) назван в честь финского геолога П. Эскола [Kouvo O., Vuorelainen U., 1958],

Мерумит – merumite (Бресуэл, 1953) – смесь эсколаита с кварцем, профиллитом и др. [Milton C., Chao E.C.T. 1958]

Характерные выделения. Кристаллы.

Структура и морфология. Кристалл тригональный. С. – R3c; $a = 4,958$; $c = 13,6$; $a : c = 1 : 2,743$; $Z=6$ [Kouvo O., Vuorelainen U., 1958], соответственно $a = 5,3614$; $a = 55,1$; $Z=2$ [Jay A.H., Wilde W.T., 1944].

Изоструктурен с корундом, гематитом, карелианитом. Расстояния Cr-O равны 2,02 и 1,97; O-O = 2,63-2,99; ближайшие Cr-Cr = 2,65 [Newnham R.E., 1962].

Дитригональный-скаленоэдрический класс – $3m(\bar{3} 2PC)$; $a : c = 1 : 1,3715$ [Tennyson, 1961]

Кристаллы рис. 1.4. призматические, в различной степени удлиненные по оси с (001), частью таблитчатые.

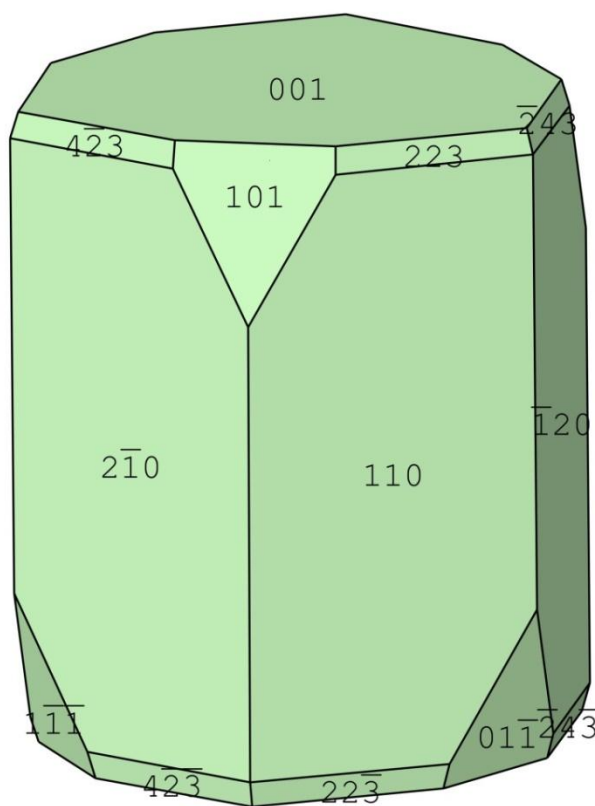


Рис. 1.4. Модель природного кристалла эсколаита, составленная в программном пакете WinShape, при помощи табл.2.

Физические свойства. Микротвердость около 3200 кГ/ (пирамида Вискерса). Уд. в. 5,18 (вычисл. 5,23 у искусств. 5,215). Цв. черный, в мелких осколках зеленый. Черта зеленая. Блестящий.

Микроскопия. В проходящем свете просвечивает лишь по краям зерен. Плеохроизм от изумрудно-зеленого до оливково-зеленого.

В отраженном свете - серый (похож на магнетит, но более голубоватый, особенно в иммерсии). Отражающая способность (в. %): для зеленых лучей - 22, для оранжевых - 21, для красных - 20. Видимый угол вращения плоскости поляризации для волн различной длины: для 470 μ - 0,61; для 520 μ - 0,55; для 589 μ - 0,53; для 650 μ - 0,5 [Carpenter R.H., 1963]. Двуотражение, по Рамдору, в воздухе очень слабое (по Коуву, оно отсутствует), в иммерсии отчетливое по двойниковым пластинам и по границам зерен. Анизотропия сильная [Kouvo O., Vuorelainen U., 1958], по Рамдору - слабая, с цветными эффектами сине - голубого цвета (в иммерсии появляются коричневатые тона). Внутренние рефлексии темно-зеленые, наблюдаются очень редко, по трещинкам - чаще (Рамдор). Иногда - признаки зонального строения.

Химические свойства. Теоретический состав: - 100 (Cr - 68,43); Cr в небольшом количестве изоморфно и .

Анализ эсколаита из Оуткумпу (анал. Кинунен) [Kouvo O., Vuorelainen U., 1958]: - 4,58; - 94,13; - 0,55; O - 0,1; по спектральным данным MgO - 0,03; MnO - 0,02; - 0,19; Si - 0,2; сумма - 99,81. Соответственно формула .

Диагностические испытания. Не травится ни одним из известных реактивов.

Поведение при нагревании. плавится при 2538 К [Справочник химика, 1963].

Нахождение. Наблюдается на руднике Оуткумпу в Финляндии в богатом кальцитом тремолитовом скарне у контакта с рудным телом; также в кварцевой жиле, секущей кварциты, в пирротинсодержащем скарне и пирротиновой жиле, в хлоритовых зонах. Сопровождается Cr-содержащими термолитом, эпидотом, турмалином, шпинелью, а также уваровитом, кальцитом, пирротином, и др. Установлен как главный минерал в составе галек из долины р. Мерум в Гвиане [Newnham R.E., 1962] (Ошибочно был ранее принят за "мерумит") - сопровождается кварцем, пиррофиллитом и др.

Как продукт распада твердого раствора, возможно, содержится в хромитах; может ассоциироваться с самородной платиной.

Искусственный. Обнаружен в составе оконного стекла как результат содержания в шихте хромита [Trojer F., 1960], а также в шлаках от продувки феррохрома и в служивших хромомагнезитовых огнеупорах.

Отличия. П. микр. от магнетита отличается анизотропностью и большей твердостью, от ильменита – отсутствием бурого оттенка в окраске. В отличие от эсколаита гематит в иммерсии обнаруживает более сильную анизотропию и имеет более светлую окраску с голубоватым оттенком.

Глава 3. Реконструкция термодинамически-равновесной огранки эсколаита

На основании данных поверхностной энергии [Громалова Н.А., 2014]

(табл.1.1) на различных гранях составлена модель идеального кристалла эсколаита.

Символы грани	Поверхностная энергия, Дж/м			
	E_{min}	E_{max}	E_{cp}	$E_{cp}/E\{001\}$
{hkl}				
{101}	1,736	2,181	1,96	1,39
{010}	1,767	1,767	1,77	1,25
{111}	1,905	2,185	2,05	1,45
{110}	1,456	2,19	1,82	1,29
{223}	1,574	2,194	1,88	1,34
{001}	1,405	1,405	1,41	1
{102}	2,129	2,351	2,24	1,59
{212}	1,817	1,95	1,88	1,34
{116}	1,53	1,973	1,76	1,24
{113}	1,736	2,181	1,96	1,39
{214}	1,449	1,712	1,58	1,12
{100}	1,767	1,83	1,8	1,27
{311}	1,776	1,196	1,85	1,31

Табл. 1. Поверхностная энергия для идеального кристалла эсколаита.

Символ грани	Поверхностная энергия, Дж/м
{hkl}	E_{cp}
{110}	1,00
{001}	1,27
{101}	1,28
{223}	1,27

Табл.2 Поверхностная энергия для природного кристалла эсколаита.

При помощи программы WinShare составлена модель идеального кристалла эсколаита рис.5.

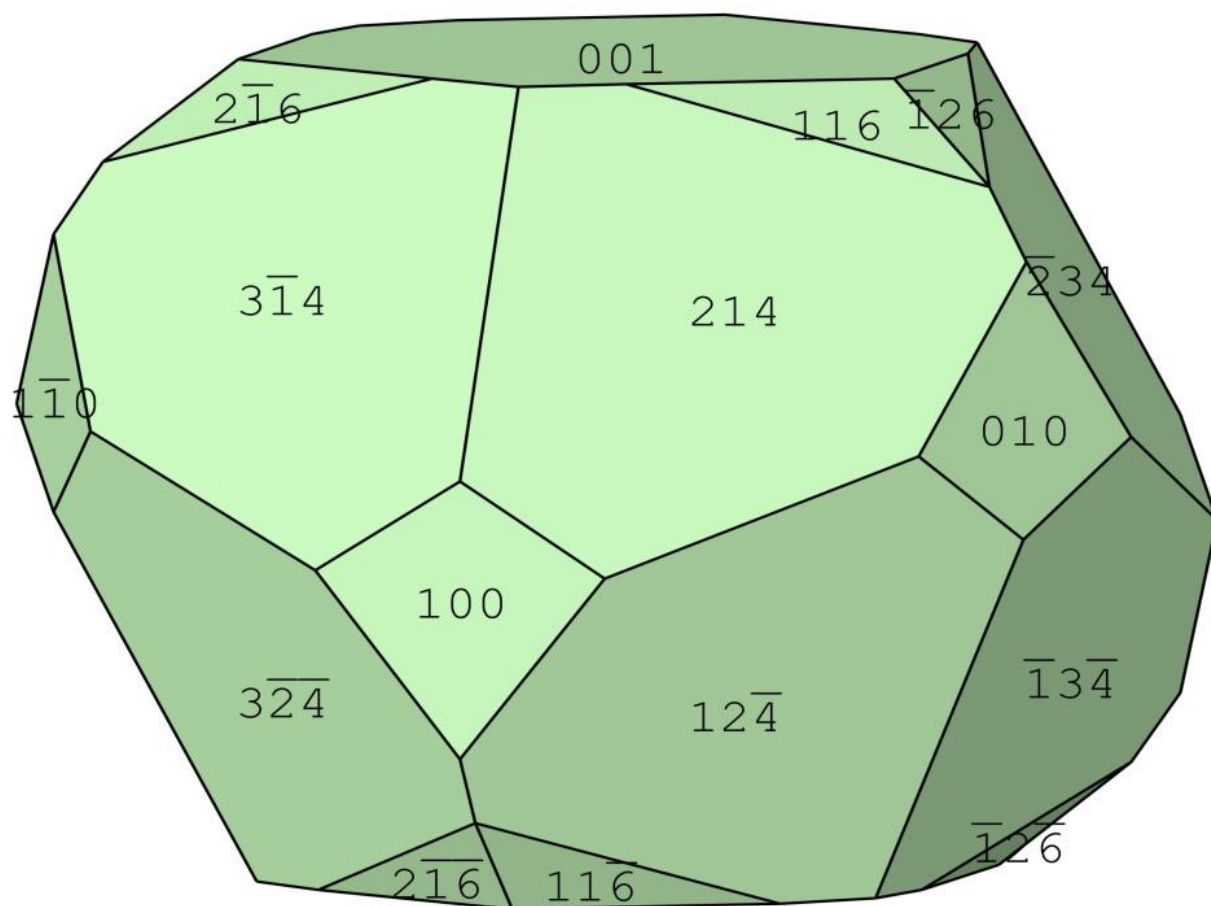


Рис. 5. Эта модель составлена в программном пакете WinShape, на основании табл.1

На основании рис.1 была также решена обратная задача – оценка сравнительных величин поверхностной энергии для природного габитуса (значения h в формуле (2)).

Заключение

- В работе были изучены некоторые факторы, влияющие на огранку кристалла
- Получены практические навыки работы с программным пакетом WinShape
- На основании поверхностных энергии природного и идеального кристалла эсколаита составлены модельные габитусы программном пакете WinShape, природная и идеальная модель реконструированных кристаллов эсколаита были сопоставлены между собой.

Литература

Громалова Н.А., 2014, в печати.

Справочник химика, 2. Госхимиздат, 1963.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов – М.: ГЕОС, 2012. 428 с.

Carpenter R. H., Cameron E. N. Econ. Geol., 1963, 58, No 8, 1310.

Donnay J.D.H., Harker D. (1937) A new law of crystal morphology extending the law of bravais// Amer. Miner. V.22, pp. 446-476.

Gibbs J.W.(1928) Collected works. New York: Longman.

Hartman P., Bennema P. (1980) The attachment energy as a habit controlling factor 1. Theoretical considerations // J. Crystal Growth, V.49, pp. 145-156.

Hartman P., Perdok W.G. (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. 2// Acta Cryst. V.8, № 49, pp. 521-524.

Jay A.H., Wilde W. T. Min. Mag., 1964, 27, No 187, 56.

Kouvo O., Vuorelainen U. Am. Min., 1958, 43, No 11-12, 1098.

Milton C., Chao E. C. T. Am. Min., 1958, 43 No 11-12, 1203.

Newnham R. E., Haan Y. M. Zs. Krist., 1962 117, 235.

Tasker P.W.(1982) Computer simulations of ionic crystal surfaces // J. Phys. C12, pp. 4977-4984.

Tennyson Ch. Am. Min., 1961, 46, No 7-8, 998.

Trojer F. Mikroskopie, 1960, 15, H. 1-2, 12.

Woensdregt C.F.(1992) Calculation of surface energies in an electrostatic point charge model: 1. Theory// Phys. Chem. Miner. V.19, 52-58; 2.Applications to zircon (ZrSiO₄) // Phys. Chem. Miner. V.19, pp. 59-69.

Wulff G. (1901) Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallchen// Z. Kryst. V.34, pp. 449-530.